



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108463909 B

(45) 授权公告日 2021.03.23

---

(21) 申请号 201780006742.7	(72) 发明人 田原知之
(22) 申请日 2017.01.06	(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 108463909 A	代理人 王利波
(43) 申请公布日 2018.08.28	(51) Int.Cl. H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/48 (2006.01)
(30) 优先权数据 2016-010323 2016.01.22 JP	(56) 对比文件 WO 2016010056 A1, 2016.01.21 CN 102842734 A, 2012.12.26 WO 2016010056 A1, 2016.01.21 US 2010143804 A1, 2010.06.10
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2018.07.13	审查员 季小丹
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/JP2017/000228 2017.01.06	权利要求书1页 说明书11页 附图1页
(87) PCT国际申请的公布数据 W02017/126337 JA 2017.07.27	
(73) 专利权人 杰富意化学株式会社 地址 日本东京都	

---

(54) 发明名称

Li离子二次电池用负极材料及其制造方法、  
Li离子二次电池用负极、以及Li离子二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种Li离子二次电池用负极材料,其能够充分抑制充电时因活性物质所导致的电解液的还原分解,且显示出超过石墨的理论容量的高放电容量和优异的初期充放电效率及循环特性。本发明的Li离子二次电池用负极材料在 $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ )的粒子表面具有含Li氧化物的被膜,所述含Li氧化物由含有Li和选自Si、Al、Ti及Zr中的至少一种金属元素M、且以mol比计 $\text{M/Li} > 5$ 的组成所形成。

1. 一种Li离子二次电池用负极材料,其在 $\text{SiO}_x$ 的粒子表面具有含Li氧化物的被膜,其中 $0 \leq x < 2$ ,所述含Li氧化物由含有Li和选自Al、Ti及Zr中的至少一种金属元素M、且以mol比计 $6 \leq M/\text{Li} < 100$ 的组成所形成。

2. 如权利要求1所述的Li离子二次电池用负极材料,其中,所述含Li氧化物的含量为2~10质量%。

3. 一种Li离子二次电池用负极,其含有权利要求1或2所述的负极材料。

4. 一种Li离子二次电池,其具有权利要求3所述的Li离子二次电池用负极。

5. 一种Li离子二次电池用负极材料的制造方法,该方法包括:

使 $\text{SiO}_x$ 粒子分散于含有Li和选自Al、Ti及Zr中的至少一种金属元素M的氧化物前体溶液,其中 $0 \leq x < 2$ ,在干燥后,于 $200 \sim 1200^\circ\text{C}$ 的温度范围进行热处理,得到权利要求1或2所述的负极材料。

## Li离子二次电池用负极材料及其制造方法、Li离子二次电池用负极、以及Li离子二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及在可与Li合金化的Si或SiO的粒子表面包覆Li离子传导性的金属氧化物而成的Li离子二次电池用负极材料及其制造方法。

### 现有技术

[0002] Li离子二次电池由于具有高电压、高能量密度的优异特性,因此作为电子设备的电源而得到广泛普及。近年来,电子设备的小型化及高性能化发展,对于Li离子二次电池的进一步高能量密度化的要求正在提高。

[0003] 现在的Li离子二次电池的主流为正极使用LiCoO<sub>2</sub>,负极使用石墨。负极的石墨虽然充放电(charge and discharge)的可逆性优异,但其放电容量已经达到了与相当于层间化合物(intercalation compound)LiC<sub>6</sub>的理论值372mAh/g接近的值。因此,为了实现进一步高能量密度化,需要开发比石墨的放电容量更大的负极材料。

[0004] 因此,作为代替石墨的负极材料,作为与具有远远凌驾于石墨的放电容量的锂形成合金的活性物质,Si、SiO备受瞩目。Si系负极由于随充电时的合金化而体积膨胀大,因此容易劣化,作为减少膨胀的对策,将粒子微粒化是有效的。然而,由于活性物质表面因微粒化而活性化,在充电时促进电解液的还原分解,因此无法获得实用水平的循环特性。

[0005] 在专利文献1中,通过在Si、SiO等高电容活性物质的表面包覆通式Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O(M为金属或S,y/x=0.5~2)的硬质膜,可使活性物质因充放电而导致的体积变化减少,循环的容量保持率变得优异。然而,该包覆物质的Li离子传导性尚不能说优异,因包覆而引起电容及快速充放电的降低。另外,即使在添加了添加剂氟代碳酸亚乙酯(FEC)的情况下也无法发挥改善效果,所述添加剂氟代碳酸亚乙酯添加于Si系活性物质时,对于循环特性等的提高是有效的。

[0006] 在专利文献2中,通过由中值粒径为100nm以下的陶瓷纳米粒子和有机固体电解质界面(SEI)所形成的复合被膜包覆活性物质,提高了离子扩散性。然而,由于氧化物未致密包覆,因此电解液在充电时与活性物质接触而进行还原分解。

[0007] 在专利文献3中,通过在Si粒子表面包覆作为人工SEI的TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>,增加了循环寿命。然而,不含Li的TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>的Li离子传导差,引起电容及快速充放电的降低。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本专利第5385111号说明书

[0011] 专利文献2:日本特开2008-041465号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2006-190642号公报

### 发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供一种可充分抑制在充电时因活性物质所导致的电解液的还原分解、且显示出超过石墨的理论容量的高放电容量和优异的初期充放电效率及循环特性的Li离子二次电池用负极材料。

[0015] 用于解决课题的方法

[0016] 本发明发现,通过以特定mol比含有Li离子传导性高且稳定的Li及其它特定金属元素的含Li氧化物薄膜包覆作为活性物质的Si粒子或SiO粒子的表面,可防止活性物质与电解液的接触,抑制电解液的还原分解,且不阻碍伴随Li离子传导的充放电反应,可获得高放电容量和良好的循环特性。

[0017] 可以认为,如上所述获得高放电容量和良好的循环特性的原因在于,通过以Li离子传导性高且稳定的上述含Li氧化物的薄膜包覆作为活性物质的Si粒子或SiO粒子的表面,可限制活性物质与电解液的接触,抑制充电时因活性物质导致的电解液的还原分解,且不会阻碍伴随Li离子传导的充放电反应。但是,本发明并不限定于上述机理。

[0018] 即,本发明提供以下内容。

[0019] (1) 一种Li离子二次电池用负极材料,其在SiO<sub>x</sub> (0≤x<2) 的粒子表面具有含Li氧化物的被膜,所述含Li氧化物由含有Li和选自Si、Al、Ti及Zr中的至少一种金属元素M、且以mol比计M/Li>5的组成所形成。

[0020] (2) 如上述(1)所述的Li离子二次电池用负极材料,其中,所述M/Li为5<M/Li<100。

[0021] (3) 如上述(1)或(2)所述的Li离子二次电池用负极材料,其中,所述含Li氧化物的含量为2~10质量%。

[0022] (4) 一种Li离子二次电池用负极,其含有上述(1)~(3)中任一项所述的负极材料。

[0023] (5) 一种Li离子二次电池,其具有上述(4)所述的Li离子二次电池用负极。

[0024] (6) 一种Li离子二次电池用负极材料的制造方法,该方法包括:

[0025] 使SiO<sub>x</sub> (0≤x<2) 粒子分散于含有Li和选自Si、Al、Ti及Zr中的至少一种金属元素M的氧化物前体溶液,在干燥后,于200~1200℃的温度范围进行热处理,得到上述(1)~(3)中任一项所述的负极材料。

[0026] 发明的效果

[0027] 本发明的Li离子二次电池用负极材料可充分抑制充电时因活性物质导致的电解液的过度还原分解,且显示出超过石墨的理论充电容量的高放电容量、优异的循环特性。

## 附图说明

[0028] 图1是单极评价用的钮扣型二次电池的剖面图。

[0029] 图2是示出具有含Li氧化物的被膜的Si粒子表层部的TEM照片。

[0030] 符号说明

[0031] 1:外装盖

[0032] 2:负极合剂

[0033] 3:外装罐

[0034] 4:对电极

[0035] 5:隔板

[0036] 6:绝缘垫

[0037] 7a、7b:集电体

[0038] 实施方式

[0039] 以下,对本发明的具体实施方式进行说明。

[0040] [本发明的Li离子二次电池用负极材料]

[0041] 本发明的Li离子二次电池用负极材料通过在活性物质的 $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ) 粒子的表面形成稳定且高Li离子传导性的含Li氧化物的被膜,能够限制活性物质与电解液的接触,抑制充电时因活性物质导致的电解液的还原分解,且不阻碍伴随Li离子传导的充放电反应,因此放电容量不降低而在高电流的充放电反应中也显示出良好的特性。被膜的膜厚优选为0.5~10nm,更优选为1~3nm。当薄于0.5nm时,存在有时无法充分防止活性物质与电解液接触的隐患。当超过10nm时,存在有时Li离子传导及电子传导的电阻增大而使电极反应的响应性变差的隐患。含Li氧化物的包覆量、即本发明的Li离子二次电池用负极材料中的含Li氧化物的含量受到作为活性物质的 $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ) 粒子的比表面积的影响。被膜的膜厚为上述范围时,含Li氧化物的包覆量、即本发明的Li离子二次电池用负极材料中的含Li氧化物的含量优选为2~10质量%。本发明的Li离子二次电池用负极材料中的含Li氧化物的含量少于2质量%时,存在有时无法充分防止活性物质与电解液接触的隐患。本发明的Li离子二次电池用负极材料中的含Li氧化物的含量多于10质量%时,存在有时Li离子传导及电子传导的电阻增大而使电极反应的响应性变差的隐患。

[0042] 图2是后述的实施例1的包覆Si粒子的TEM像。对于图2所示的包覆Si粒子而言,通过以mol比计 $M/\text{Li} = 10$  ( $M:\text{Al}$ ) 的组成所形成的厚度2~3nm的含Li氧化物薄膜对作为活性物质的Si粒子的表面进行了包覆。

[0043] 在本发明的Li离子二次电池用负极材料中,在作为活性物质的 $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ) 粒子的表面的至少一部分所形成的被膜是由稳定且具有高Li离子传导性的含Li氧化物所形成的。含有Li的基体金属氧化物为选自 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 及 $\text{ZrO}_2$ 中的1种以上。

[0044] 本发明中的含Li氧化物是由Li及金属元素M以mol比计 $M/\text{Li} > 5$ 的组成所形成的。在以mol比计 $M/\text{Li} \leq 5$ 的组成的情况下,由于Li离子传导性变小,因此放电容量降低、电极反应的响应变差。

[0045] 本发明中的含Li氧化物优选为以mol比计 $100 > M/\text{Li} > 5$ 的组成。在以mol比计 $M/\text{Li} \geq 100$ 的组成的情况下,Li离子传导性变小,存在放电容量降低、电极反应的响应变差的隐患。

[0046] 本发明中的含Li氧化物更优选为以mol比计 $20 \geq M/\text{Li} \geq 6$ 的组成。

[0047] 本发明中的含Li氧化物的结晶相受到热处理温度的影响。通常,热处理温度为200~600℃时,未进行结晶化而非晶质,在600℃以上时开始生成结晶。具体而言,在含Li氧化物含有Si作为金属元素M的情况下,形成非晶质、或结晶相的 $\text{SiO}_2$  (鳞石英型) 与 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的混合相。在含Li氧化物含有Al作为金属元素M的情况下,形成非晶质、或结晶相的 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma$ 型) 与 $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ 的混合相。在含Li氧化物含有Ti作为金属元素M的情况下,形成非晶质、或结晶相的 $\text{TiO}_2$  (锐钛矿型、金红石型) 与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的混合相。在含Li氧化物含有Zr作为金属元素M的情况下,形成非晶质、或结晶相的 $\text{ZrO}_2$  (单斜晶、正方晶) 与 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 的混合相。

[0048] [本发明的Li离子二次电池用负极材料的原料]

[0049] <活性物质>

[0050] 在本发明的Li离子二次电池用负极材料中,使用与Li形成合金的 $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ) 粒

子作为活性物质。 $\text{SiO}_x$ 的结晶相可以是非晶质或结晶质中的任一种,没有特别限制。

[0051]  $x=0$ 时, $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ) 粒子为Si粒子。在该情况下,平均粒径 $D_{50}$ 优选为 $1\mu\text{m}$ 以下。在平均粒径 $D_{50}$ 超过 $1\mu\text{m}$ 时,充电膨胀的影响局部变大而促进电极的劣化。平均粒径 $D_{50}$ 优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上。在平均粒径 $D_{50}$ 低于 $0.1\mu\text{m}$ 时,作为活性物质的Si粒子表面的活性增高,难以在充电时通过被膜抑制电解液的还原分解。平均粒径 $D_{50}$ 更优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ 的范围。对于粒子形状,可以由气相法合成的球状、薄片状或纤维状、通过块状的粉碎而得到的破碎状中的任何一者,没有特别限定。

[0052]  $0 < x < 2$ 时,全部成为非晶质、或者处于在非晶质 $\text{SiO}_2$ 基质中均匀分散有数nm的Si的结晶粒子的不均匀状态。需要说明的是,可以认为约 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 时 $\text{SiO}_x$ 为单一相,处于稳定。此时, $\text{SiO}_x$ 的平均粒径 $D_{50}$ 优选为 $10\mu\text{m}$ 以下。平均粒径 $D_{50}$ 超过 $10\mu\text{m}$ 时,充电膨胀的影响局部变大,促进电极劣化。平均粒径 $D_{50}$ 优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上。平均粒径 $D_{50}$ 低于 $0.1\mu\text{m}$ 时,活性物质表面的活性增高,难以在充电时通过被膜抑制电解液的还原分解。平均粒径 $D_{50}$ 更优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 的范围。对于粒子形状,可以由气相法合成的球状、薄片状或纤维状、通过块状的粉碎而得到的破碎状中的任何一者,没有特别限定。

[0053] <含Li氧化物前体溶液>

[0054] 在分散有作为含Li氧化物的前体的、Li化合物和选自Si、Al、Ti及Zr中的至少一种金属元素M的化合物的溶液(含Li氧化物前体溶液)中,溶剂为有机溶剂时,成为Li源的Li化合物优选为溶解于有机溶剂的乙酸Li、硝酸Li、氯化Li等,成为金属元素M源的金属元素M的化合物优选为溶解于有机溶剂的醇盐、硝酸盐、氯化物等。在醇盐中,金属元素M为Al、Ti及Zr的醇盐易于水解而不稳定,因此优选用螯合剂使其稳定化。螯合剂有乙酰乙酸乙酯、乙酰丙酮、三乙醇胺等,但并不限于此。有机溶剂可以使用乙醇、异丙醇、乙酸乙酯、甲苯等。在溶剂为水时,成为Li源的化合物优选为溶解于水的乙酸Li、硝酸Li、氯化Li等,成为金属元素M源的金属元素M的化合物优选为溶解于水的硝酸盐、氯化物、含氧酸盐、过氧酸等。金属元素M为Si时,也可以使用硅酸Li水溶液。

[0055] [本发明的Li离子二次电池用负极材料的制造方法]

[0056] 在本发明的Li离子二次电池用负极材料的制造方法中,通过在分散有作为含Li氧化物的前体的Li化合物和选自Si、Al、Ti及Zr中至少一种金属元素M的化合物的溶液(含Li氧化物前体溶液)中,添加能够与Li合金化的 $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ) 粒子,并在干燥后于 $200 \sim 1200^\circ\text{C}$ 的温度范围进行热处理而得到。在热处理后的Li离子二次电池用负极材料凝聚的情况下,可以用不对含Li氧化物的被膜造成损伤程度的力进行破碎来使用。

[0057] 对于分散有作为含Li氧化物的前体物质的Li化合物和选自Si、Al、Ti及Zr中的至少一种金属元素M的化合物的溶液(含Li氧化物前体溶液)而言,在金属元素M为Al、Ti、Zr的情况下,优选通过在醇溶剂中将这些元素的醇盐与螯合剂:乙酰乙酸乙酯、乙酰丙酮、三乙醇胺等螯合化而使其稳定化,可抑制快速水解反应,提高成膜性。以mol比计,螯合剂的配合比优选为螯合剂/醇盐=1~2。以mol比计小于1时,由于残留未螯合化的醇盐,因此稳定性差,以mol比计超过2时,过量残留未螯合化的不需要的螯合剂。对于螯合化的醇盐溶液而言,为了进一步提高成膜性,更优选添加水适当促进水解。以mol比计,水的添加量优选为水/醇盐=1~2。以mol比计低于1时,水解进行不足,成膜时易残留有机成分,以mol比计超过2时,水解过度进行,有时在溶液中产生沉淀。接着,可以通过将Li化合物溶解于溶剂中并

混合于上述溶液,制备分散有含Li氧化物的前体物质的溶液。另外,在金属元素M为Si时,由于醇盐稳定,因此不需要螯合剂,可以通过在添加水及酸催化剂来促进水解后,将Li化合物溶解于溶剂并混合于上述溶液中,从而制备分散有含Li氧化物的前体物质的溶液。

[0058] 接下来,在上述溶液中添加能够与Li形成合金的 $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ) 粒子。 $\text{SiO}_x$ 可以是干燥粉或分散浆料中的任意形态。干燥粉可以通过将原料的 $\text{SiO}_x$ 进行干式粉碎或湿式粉碎后去除溶剂而得到。分散浆料可以通过湿式粉碎而得。含Li氧化物的前体物质的分散溶液与 $\text{SiO}_x$ 粒子的混合浆料去除溶剂而在 $\text{SiO}_x$ 粒子表面形成含Li氧化物的前体物质的被膜。为了促进硬化,优选使含Li氧化物的前体物质的被膜在 $200 \sim 1200^\circ\text{C}$ 进行热处理。低于 $200^\circ\text{C}$ 时,被膜硬度及与 $\text{SiO}_x$ 粒子的粘合差,超过 $1200^\circ\text{C}$ 时,进行被膜与 $\text{SiO}_x$ 的反应而使放电容量降低。热处理时的气体氛围优选为非氧化性气体氛围,更优选以Ar等非反应性气体或 $\text{N}_2$ 等低反应性气体作为主成分,且 $\text{O}_2$ 浓度为1000ppm以下。

[0059] 为了调整待制作的电极的容量、密度、效率等电池特性,本发明的Li离子二次电池用负极材料也可以与不同种的石墨材料、碳黑等碳质材料混合使用。

[0060] [负极]

[0061] 本发明的Li离子二次电池用负极是含有上述Li离子二次电池用负极材料的锂离子二次电池用负极。

[0062] 本发明的锂离子二次电池用负极可按照通常的负极的成型方法来制作。负极的制作优选将在本发明的Li离子二次电池用负极材料中添加粘结剂及溶剂而制备成的负极合剂涂布于集电体上。粘结剂优选为对电解质显示出化学及电化学稳定性的物质,可使用例如聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等氟树脂粉末、聚乙烯、聚乙烯醇等树脂粉末、羧甲基纤维素等。也可以组合使用这些物质。粘结剂通常在负极合剂总量中为1~20质量%的比例。

[0063] 更具体而言,首先,通过将本发明的Li离子二次电池用负极材料进行分级等而调整为希望的粒度,并与粘结剂及溶剂混合来制备浆料状的负极合剂。即,使用公知的搅拌机、混合机、混炼机、捏合机等将本发明的Li离子二次电池用负极材料与粘结剂及水、异丙醇、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺等溶剂进行搅拌混合,制备浆料。将该浆料涂布在集电体的单面或双面,进行干燥,由此可以得到均匀且牢固地粘接有负极合剂层的负极。负极合剂层的膜厚为 $10 \sim 200\mu\text{m}$ ,优选为 $20 \sim 100\mu\text{m}$ 。

[0064] 负极的制作所使用的集电体形状没有特别限制,可以为箔状、网眼状、金属网等网状等。集电体的材质优选为铜、不锈钢、镍等,该集电体的厚度通常为 $5 \sim 20\mu\text{m}$ 。

[0065] 需要说明的是,本发明的Li离子二次电池用负极在不损害本发明目的范围内,可以混合石墨材料、碳黑等碳质材料、CNT等导电材料。

[0066] [锂离子二次电池]

[0067] 本发明的Li离子二次电池是通过将上述的Li离子二次电池用负极及正极、非水电解质按照例如负极、非水电解质、正极的顺序进行层叠,并收纳在电池的外包装材料内而构成的。在将非水电解质溶解于溶剂的情况下,在负极与正极之间配置隔板。本发明的Li离子二次电池的结构、形状、形态没有特别限定,可根据用途从圆筒型、方型、硬币型、钮扣型、层压型等中任意选择。为了获得安全性更高的密闭型非水电解液电池,优选使用具备能够在过度充电等异常时检测电池内压上升并阻断电流的装置的电池。

[0068] <正极>

[0069] 正极是通过例如将由正极材料与结合剂及溶剂所制成的正极合剂涂布在集电体表面而形成的。正极活性物质优选选择能够吸留/解吸足够量的锂的含锂过渡金属氧化物。含锂过渡金属氧化物是锂与过渡金属的复合氧化物,可包含4种以上的元素。复合氧化物可单独使用,也可组合2种以上使用。具体而言,有 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 等。

[0070] 正极活性物质可以单独使用上述化合物,也可以组合使用2种以上。在形成正极时,可适当使用以往公知的导电剂、粘合剂等各种添加剂。

[0071] 集电体的形状没有特别限制,可以使用箔状或网眼状、金属网等网状等的集电体。集电体的材质为铝、不锈钢、镍等,其厚度通常为 $10\sim 40\mu\text{m}$ 。

[0072] <非水电解质>

[0073] 作为用于本发明的Li离子二次电池的非水电解质,是通常的非水电解液中使用的电解质盐,可以使用 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}[\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}]_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSiF}_6$ 等锂盐。从氧化稳定性的观点考虑,特别优选为 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 。电解液中的电解质盐浓度优选为 $0.1\sim 5\text{mol/L}$ ,更优选为 $0.5\sim 3.0\text{mol/L}$ 。

[0074] 非水电解质可以是液态的非水电解质,也可以是固体电解质或凝胶电解质等高分子电解质。在前者的情况下,非水电解质电池以所谓的Li离子二次电池的形式构成,在后者的情况下,非水电解质电池以高分子固体电解质、高分子凝胶电解质电池等高分子电解质电池的形式构成。

[0075] 作为用于制备非水电解质液的电解液,可使用:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸酯,1,1-或1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、 $\gamma$ -丁内酯、1,3-二氧杂环戊烷、4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷、苯甲醚、二乙醚等醚,环丁砜、甲基环丁砜等硫醚,乙腈、氯代腈、丙腈等腈,硼酸三甲酯、硅酸四甲酯、硝基甲烷、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙酸乙酯、原甲酸三甲酯、硝基苯、苯甲酰氯、苯甲酰溴、四氢噻吩、二甲基亚砜、3-甲基-2-噁唑烷酮、乙二醇、二甲基硫醚等非质子性有机溶剂等。此外,为了防止充电时电解液还原分解使电池劣化,可加入添加剂。作为公知的添加剂,有氟代碳酸亚乙酯(FEC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、亚硫酸乙烯酯(ES)等,但并不限于此。添加量通常为 $0.5\sim 10$ 质量%左右。

[0076] <隔板>

[0077] 在本发明的Li离子二次电池中,将非水电解质溶解于溶剂时,在负极与正极之间配置隔板。隔板的材质没有特别限定,可使用例如织布、无纺布、合成树脂制微多孔膜等。作为上述的隔板的材质,优选为合成树脂制微多孔膜,其中从厚度、膜强度、膜电阻的特性考虑,优选为聚烯烃类微多孔膜。具体而言,优选为聚乙烯及聚丙烯制微多孔膜、或者将它们复合而成的微多孔膜等。

## 实施例

[0078] 接下来,通过实施例对本发明进行具体说明,但本发明不限于这些实施例。另外,在以下的实施例及比较例中,如图1所示,制作单极评价用的钮扣型二次电池进行了评

价,所述单极评价用的钮扣型二次电池由至少在表面的一部分附着有具有本发明的负极材料的负极合剂2的集电体(负极)7b和由锂箔形成的对电极(正极)4所构成。实际电池可基于本发明的概念按照共知的方法来制作。

[0079] 实施例所用的测定方法如下所述。

[0080] [测定方法]

[0081] (1) 平均粒径的测定

[0082] 平均粒径是用激光衍射式粒度计测定的累计频数(cumulative frequency)以体积百分率计为50%的粒径。

[0083] (2) 含Li氧化物中Li与选自Si、Al、Ti及Zr中的至少一种金属元素M的含有比例

[0084] 金属元素M的含量通过添加量进行限定。进行定量测定时,可利用ICP发光分析、原子吸收光谱分析等进行。

[0085] (3) 被膜观察

[0086] 被膜的观察通过透射电子显微镜(TEM)照片进行。

[0087] (4) 电池特性

[0088] 对于以下所述结构制作的评价电池,在25°C的温度下进行以下所示的充放电试验,计算了初期充放电特性、快速充电率、快速放电率及循环特性。

[0089] <初期充放电特性>

[0090] 进行0.2C(0.9mA)的恒定电流充电至电路电压达到0mV后,在电路电压达到0mV的时刻切换为恒定电压充电,进一步继续充电至电流值为20 $\mu$ A。根据这期间的通电量求出单位质量的充电容量(单位:mAh/g)。然后,保持120分钟。接着,以0.2C的电流值进行恒定电流放电至电路电压达到1.5V,根据这期间的通电量求出单位质量的放电容量(单位:mAh/g)。初期充放电效率利用下述式(1)计算。

[0091] 作为快速充电率的1C充电率是在上述的以0.2C的电流值进行恒定电流放电至电路电压达到1.5V后,以1C充电至电路电压达到0mV,利用下述式(2)计算。

[0092] 作为快速放电率的2.5C放电率是在进行0.2C的恒定电流充电至电路电压达到0mV后,以2.5C的电流值进行恒定电流放电至电路电压达到1.5V,利用下述式(3)计算。

[0093] 在该试验中,将锂离子吸留于负极材料的过程称为充电,将从负极材料脱离的过程称为放电,结果示于表1。

[0094] 需要说明的是,充放电速率的1C是指,充放电时的电流相对于电池容量的相对比率的指标,是使具有标称容量值的容量的电池进行恒定电流充放电,并以正好1小时结束充放电的电流值。

[0095] 式(1) . . . 初期充放电效率(%) = (放电容量/充电容量)  $\times$  100

[0096] 式(2) . . . 1C充电率(%) = (1C充电容量/0.2C放电容量)  $\times$  100

[0097] 式(3) . . . 2.5C放电率(%) = (2.5C放电容量/0.2C充电容量)  $\times$  100

[0098] <循环特性>

[0099] 制作与评价了单位质量的放电容量、快速充电率、快速放电率的评价电池不同的评价用电池,进行如下所述的评价。

[0100] 在进行了1C的恒定电流充电至电路电压达到0mV后,切换为恒定电压充电,继续充电至电流值为20 $\mu$ A,然后停止120分钟。接着,重复30次以1C的电流值进行恒定电流放电至

电路电压达到1.5V的操作。根据得到的单位质量的放电容量,使用下述式(4)计算容量保持率,对循环特性进行了评价。根据各循环中的充电容量和放电容量,使用下述式(5)进行并评价了各次效率。需要说明的是,对于各次效率而言,由于以活性物质的充电量与电解液的还原分解所使用的电荷消耗量的总和作为分母,因此值越大表示电解液越不容易分解。

[0101] 式(4) · · · 容量保持率(%) = (30次循环中的放电容量/第1次循环中的放电容量) × 100

[0102] 式(5) · · · 各次效率(%) = (30次循环中的放电容量/30次循环中的充电容量) × 100

[0103] [负极材料的制作]

[0104] (实施例1)

[0105] 将仲丁醇铝0.02mol与乙酰乙酸乙酯0.02mol溶解在异丙醇溶剂中,制作第一溶液,接着,将溶解有乙酸锂二水合物0.002mol的乙醇溶液添加于第一溶液中,制作第二溶液。接下来,在第二溶液中加入平均粒径0.15 $\mu$ m的Si粒子29g,在去除溶剂后,在氮气的非氧化性气体氛围下于1000 $^{\circ}$ C进行烧成,得到了具有含有Li及作为金属元素M的Al的含Li氧化物的被膜的Si粒子。

[0106] (实施例2)

[0107] 将异丙醇钛0.02mol与乙酰乙酸乙酯0.04mol溶解在异丙醇溶剂中,制作第一溶液,接着,将溶解有乙酸锂二水合物0.002mol的乙醇溶液添加于第一溶液中,制作第二溶液。接下来,在第二溶液中加入平均粒径0.15 $\mu$ m的Si粒子45g,在去除溶剂后,在氮气的非氧化性气体氛围下于1000 $^{\circ}$ C进行烧成,得到了具有含有Li及作为金属元素M的Ti的含Li氧化物的被膜的Si粒子。

[0108] (实施例3)

[0109] 将丙醇锆0.02mol与乙酰乙酸乙酯0.04mol溶解在异丙醇溶剂中,制作第一溶液,接着,将溶解有乙酸锂二水合物0.002mol的乙醇溶液添加于第一溶液中,制作第二溶液。接下来,在第二溶液中加入平均粒径0.15 $\mu$ m的Si粒子69g,在去除溶剂后,在氮气的非氧化性气体氛围下于1000 $^{\circ}$ C进行烧成,得到了具有含有Li及作为金属元素M的Zr的含Li氧化物的被膜的Si粒子。

[0110] (实施例4)

[0111] 在以mol比计Si/Li=3.9的4.6质量%的硅酸锂溶液50g中添加平均粒径0.15 $\mu$ m的Si粒子63g,在去除溶剂后,在氮气的非氧化性气体氛围下于1000 $^{\circ}$ C进行烧成,得到了具有含有Li及作为金属元素M的Si的含Li氧化物的被膜的Si粒子。

[0112] (实施例5)

[0113] 将仲丁醇铝0.02mol与乙酰乙酸乙酯0.02mol溶解在异丙醇溶剂中,制作第一溶液,接着,将溶解有乙酸锂二水合物0.002mol的乙醇溶液添加于第一溶液中,制作第二溶液。接下来,在第二溶液中加入平均粒径5 $\mu$ m的SiO粒子29g,在去除溶剂后,在氮气的非氧化性气体氛围下于600 $^{\circ}$ C进行烧成,得到了具有含有Li及作为金属元素M的Al的含Li氧化物的被膜的SiO粒子。

[0114] (实施例7)

[0115] 改变Si粒子的添加量,使得包覆量为5.0质量%,除此以外,按照与实施例1同样的

步骤得到了具有含有Li及作为金属元素M的Al的含Li氧化物的被膜的Si粒子。

[0116] (实施例8)

[0117] 改变乙酸锂二水合物的添加量,使得M/Li mol比为6,除此以外,按照与实施例1同样的步骤得到了具有含有Li及作为金属元素M的Al的含Li氧化物的被膜的Si粒子。

[0118] (比较例1)

[0119] 使用了未包覆的平均粒径 $0.15\mu\text{m}$ 的Si粒子。

[0120] (比较例2)

[0121] 将仲丁醇铝 $0.02\text{mol}$ 与乙酰乙酸乙酯 $0.02\text{mol}$ 溶解在异丙醇溶剂中,制作第一溶液,接着,将溶解有水 $0.04\text{mol}$ 的乙醇溶液添加于第一溶液中,制作第二溶液。接下来,在第二溶液中加入平均粒径 $0.15\mu\text{m}$ 的Si粒子 $28\text{g}$ ,在去除溶剂后,在氮气的非氧化性气体氛围下于 $1000^\circ\text{C}$ 进行烧成,得到了具有不含Li而含有作为金属元素M的Al的氧化物的被膜的Si粒子。

[0122] (比较例3)

[0123] 将仲丁醇铝 $0.01\text{mol}$ 与乙酰乙酸乙酯 $0.01\text{mol}$ 溶解在异丙醇溶剂中,制作第一溶液,接着,将溶解有乙酸锂二水合物 $0.01\text{mol}$ 的乙醇溶液添加于第一溶液中,制作第二溶液。接下来,在第二溶液中加入平均粒径 $0.15\mu\text{m}$ 的Si粒子 $18\text{g}$ ,在去除溶剂后,在氮气的非氧化性气体氛围下于 $1000^\circ\text{C}$ 进行烧成,得到了具有含有Li及作为金属元素M的Al的含Li氧化物的被膜的Si粒子。

[0124] (比较例5)

[0125] 改变乙酸锂二水合物的添加量,使得M/Li mol比为4,除此以外,按照与实施例1同样的步骤得到了具有含有Li及作为金属元素M的Al的含Li氧化物的被膜的Si粒子。

[0126] [工作电极(负极)的制作]

[0127] 将具有上述含Li氧化物被膜的Si粒子3质量份与球状天然石墨粒子94质量份的负极材料、具有上述不含锂的氧化物被膜的Si粒子3质量份与球状天然石墨粒子94质量份的负极材料、或者具有上述含Li氧化物被膜的SiO粒子7质量份与球状天然石墨粒子90质量份的负极材料、以及作为粘结剂的羧甲基纤维素1.5质量份、苯乙烯-丁二烯橡胶1.5质量份加入水中,进行搅拌,制备了负极合剂浆料。将上述负极合剂浆料以均匀厚度涂布在厚度 $15\mu\text{m}$ 的铜箔上,进一步在真空中于 $100^\circ\text{C}$ 使分散介质水蒸发而干燥。接着,通过手动压力机对涂布于该铜箔上的负极合剂层进行加压。进而,将铜箔与负极合剂层冲裁成直径 $15.5\text{mm}$ 的圆柱状,进行压制,制作了具有在铜箔上密合有负极合剂层的工作电极(负极)。负极合剂层的密度为 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0128] 对于电解液而言,将 $\text{LiPF}_6$ 以 $1\text{mol}/\text{L}$ 的浓度溶解在碳酸亚乙酯(EC) 33体积%与碳酸甲乙酯(MEC) 67体积%的混合溶剂中,制备成非水电解液。另外,对于用实施例1及比较例3的负极材料制作的负极,也准备在上述混合溶剂中加入5质量%的氟代碳酸亚乙酯(FEC)而成的混合溶剂,作为实施例6及比较例4。另外,将制备的非水电解液含浸于厚度 $20\mu\text{m}$ 的聚丙烯多孔质体的隔板中,制作了含浸有电解液的隔板。需要说明的是,关于实际电池,可以基于本发明的概念,按照公知的方法来制作。

[0129] [评价电池的制作]

[0130] 在图1中示出了钮扣型二次电池作为评价电池的结构。

[0131] 使绝缘垫6夹在外装盖1与外装罐3的边缘部,将两边缘部铆接进行密封。在其内部从外装罐3的内面起依次层叠由镍网形成的集电体7a、由锂箔形成的圆筒状对电极(正极)4、含浸有电解液的隔板5、由附着有负极合剂2的铜箔形成的集电体7b,从而制成电池。

[0132] 上述的评价电池通过以下方式制作:将含浸有电解液的隔板5夹在由集电体7b和负极合剂2形成的工作电极(负极)与密合于集电体7a的对电极4之间,进行层叠,然后将集电体7b容纳于外装盖1内,将对电极4容纳于外装罐3内,将外装盖1与外装罐3接合,进而使绝缘垫6插入外装盖1与外装罐3的边缘部,将两边缘部铆接进行密封。

[0133] 将上述的评价结果示于表1。根据实施例1~8可知,使用了本发明的Li离子二次电池用负极材料的Li离子二次电池的被膜具有高Li离子传导性,因此没有SiO<sub>x</sub>的容量减少,快速充电率、快速放电率优异,而且电解液及添加剂的还原分解受到抑制,因此循环后的容量保持率高。比较例1的无包覆的Si粒子因电解液的分解严重,因此循环特性差。比较例2、3、5因被膜的Li导电性低,因此SiO<sub>x</sub>的容量减少增加,快速充电率、快速放电率低。特别是比较例2的具有不含Li的含铝氧化物被膜的Si粒子,循环时充电性变差,无法测定。比较例4中发现,无法发挥添加剂的效果,循环后的容量保持率降低。

[0134] 表1

	活性物质粒子		含Li氧化物			电解液	电池特性					
	种类	平均粒径(μm)	元素M	M/Li mol比	包覆量(质量%)		种类	初期容量(mAh/g)	初期效率(%)	1C充电率(%)	2.5C放电率(%)	30循环各次效率(%)
实施例1	Si	0.15	Al	10	3.5	EC/MEC	452	90.8	62.3	91.5	99.1	74.4
实施例2	Si	0.15	Ti	10	3.5	EC/MEC	452	91.0	60.0	91.0	99.0	75.0
实施例3	Si	0.15	Zr	10	3.5	EC/MEC	450	91.0	59.0	90.0	99.1	75.2
实施例4	Si	0.15	Si	10	3.5	EC/MEC	449	90.0	58.0	90.0	99.0	74.2
实施例5	SiO	5	Al	10	3.5	EC/MEC	447	86.7	50.7	83.5	99.7	90.3
实施例6	Si	0.15	Al	10	3.5	EC/MEC 5%FEC	454	90.0	74.0	92.0	99.7	88.1
实施例7	Si	0.15	Al	10	5.0	EC/MEC	445	90.5	61.6	90.5	99.2	75.0
实施例8	Si	0.15	Al	6	3.5	EC/MEC	448	89.9	60.2	89.8	99.0	74.8
比较例1	Si	0.15	无	0	无	EC/MEC	456	89.6	40.6	71.5	96.0	35.8
比较例2	Si	0.15	Al	无Li	3.5	EC/MEC	445	89.6	49.1	83.4	98.4	67.1
比较例3	Si	0.15	Al	0.5	3.5	EC/MEC	436	90.6	40.9	80.6	98.9	74.3
比较例4	Si	0.15	Al	0.5	3.5	EC/MEC 5%FEC	439	90.8	48.8	85.0	98.4	56.4
比较例5	Si	0.15	Al	4	3.5	EC/MEC	440	90.0	50.1	84.0	98.8	73.8

[0135] 工业实用性

[0137] 在本发明中,作为Li离子二次电池用负极材料,通过使用在作为活性物质的SiO<sub>x</sub> (0≤x<2)的粒子表面的至少一部分具有含Li氧化物的被膜的材料,提供可充分抑制充电时因活性物质所导致的电解液过度还原分解、且显示出超过石墨的理论充电容量的高放电容量、优异的循环特性的负极材料,所述含Li氧化物由含有Li和选自Si、Al、Ti及Zr中的至少一种金属元素M、且以mol比计M/Li>5的组成所形成。因此,使用本发明的Li离子二次电池用负极材料的Li离子二次电池满足近年对于电池高能量密度化的期望,对于所搭载的机器的小型化及高性能化是有用的。本发明的Li离子二次电池用负极材料可充分发挥其特性,用

于小型至大型的高性能Li离子二次电池。

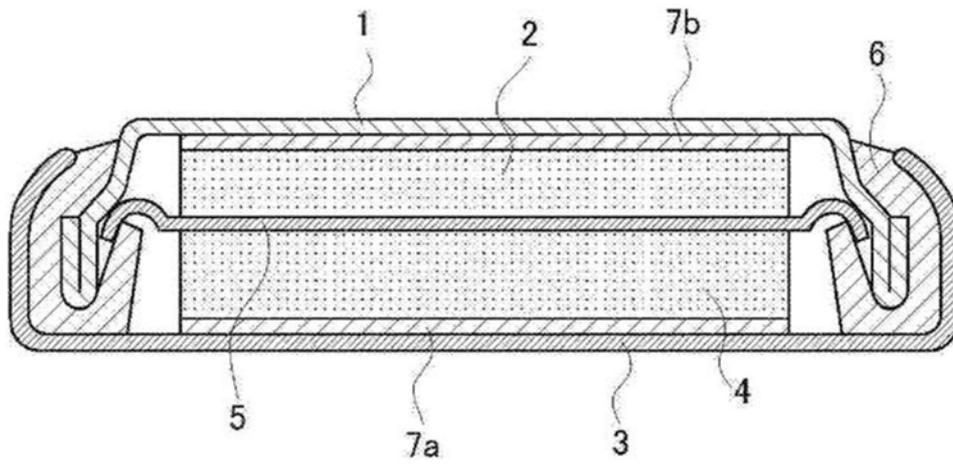


图1

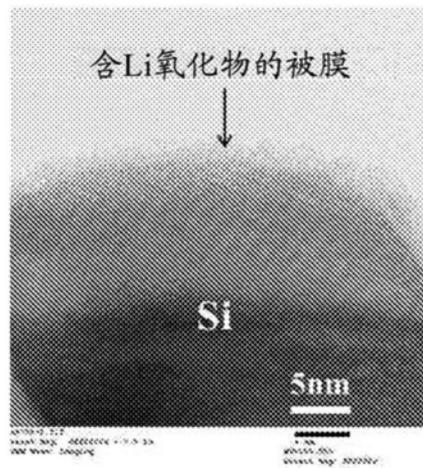


图2