



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102054983 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201010527952. 0

2-3 段.

(22) 申请日 2010. 10. 28

CN 1855586 A, 2006. 11. 01, 说明书第 3 页第

4-11 段和第 5 页第 4 段.

(30) 优先权数据

2009-247922 2009. 10. 28 JP

审查员 张施露

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 渡边浩一郎 中西铁雄 谷口一行

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

代理人 吴小瑛 吕俊清

(51) Int. Cl.

H01M 4/38(2006. 01)

H01M 4/134(2010. 01)

H01M 4/1395(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

(56) 对比文件

CN 1513922 A, 2004. 07. 21, 说明书第 3 页第

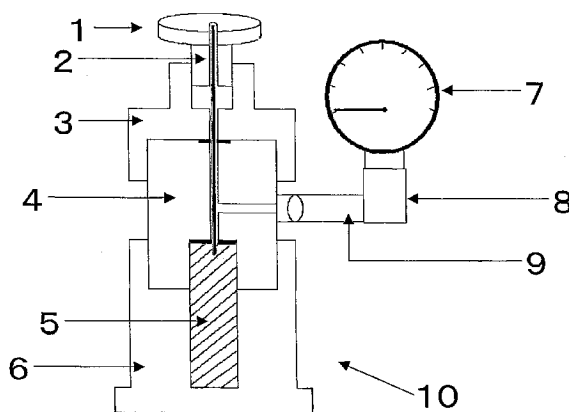
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池用负极材料及制法及锂离子二次电池

(57) 摘要

本发明是涉及一种非水电解质二次电池用负极材料,其是采用非水电解质的二次电池用的负极材料,其中,至少是由具有将硅纳米粒子分散至氧化硅中而成的结构的粒子即氧化硅粒子,以及被覆在该氧化硅粒子的表面上的金属氧化物被膜所构成。由此,提供一种非水电解质二次电池用负极材料及其制造方法以及锂离子二次电池,相较于以前,可制作出一种适合于锂离子二次电池等中的负极,从而,使锂离子二次电池具有更高安全性和循环特性。



1. 一种非水电解质二次电池用负极材料,是采用非水电解质的二次电池用的负极材料,其特征在于,

至少是由具有将硅纳米粒子分散至氧化硅中而成的结构的粒子,即,氧化硅粒子;以及被覆在该氧化硅粒子的表面上的金属氧化物被膜所构成,

并且,进一步在前述金属氧化物被膜的表面,被覆有碳被膜,

并且,前述金属氧化物被膜,是由镁、铝中选出的1种或2种的元素的氧化物来构成。

2. 如权利要求1所述的非水电解质二次电池用负极材料,其中,前述金属氧化物被膜,作为构成元素,进一步包含由锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铁、钇、钴、铈、铟、镍、钡、铈、钨、铟、锆、锡、铋、铊、镉、铜、银所组成的群组中的至少一种。

3. 如权利要求1所述的非水电解质二次电池用负极材料,其中,前述金属氧化物被膜,相对于前述氧化硅粒子,是以0.1质量%以上30质量%以下的比例来进行被覆。

4. 如权利要求2所述的非水电解质二次电池用负极材料,其中,前述金属氧化物被膜,相对于前述氧化硅粒子,是以0.1质量%以上30质量%以下的比例来进行被覆。

5. 一种锂离子二次电池,是至少由正极、负极及锂离子导电性的非水电解质构成的锂离子二次电池,其特征在于,

前述负极,采用权利要求1~4中任一项所述的非水电解质二次电池用负极材料。

6. 一种非水电解质二次电池用负极材料的制造方法,是采用非水电解质的二次电池用的负极材料的制造方法,其特征在于,

至少将金属醇盐加水分解,并以作为由镁、铝中选出的1种或2种的元素的氧化物的金属氧化物被膜来被覆具有将硅纳米粒子分散于氧化硅中而成的结构的粒子即氧化硅粒子的表面,

并且,进一步在前述金属氧化物被膜的表面,被覆碳被膜。

7. 如权利要求6所述的非水电解质二次电池用负极材料的制造方法,其中,前述金属氧化物被膜,作为构成元素,进一步包含由锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铁、钇、钴、铈、铟、镍、钡、铈、钨、铟、锆、锡、铋、铊、镉、铜、银所组成的群组中的至少一种。

8. 如权利要求6或7所述的非水电解质二次电池用负极材料的制造方法,其中,前述金属氧化物被膜,相对于前述氧化硅粒子,是以0.1质量%以上30质量%以下的比例来进行被覆。

非水电解质二次电池用负极材料及制法及锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种非水电解质二次电池用负极材料及制法及锂离子二次电池,该非水电解质二次电池用负极材料,在作为锂离子二次电池用负极活性物质来使用时,具有良好的安全性和循环特性。

背景技术

[0002] 近年来,随着携带型的电子机器、通讯机器等的显著发展,从经济性与机器的小型化、轻量化的观点出发,强烈期望有一种高能量密度的二次电池。

[0003] 作为达成此期望的手段,有在负极材料中采用氧化硅的方法(参照日本特许第2997741号公报)、根据化学蒸镀法将碳层被覆在碳化硅粒子表面上的方法(参照日本特开2002-42806号公报)等。

[0004] 然而,上述以前的方法,虽然充放电容量上升、能量密度变高,但循环性不足,还没有充分满足市场的要求特性,不一定能满足上述期望,因此,期望进一步提高能量密度。

[0005] 特别是在日本特许第2997741号公报所记载的方法中,将氧化硅作为锂离子二次电池用负极材料来使用,可得到高容量的电极,但是就本发明人所知,这种技术的锂离子二次电池在首次充放电时的不可逆容量大、或是循环性尚未达到实用的水平,因而,还有改良的余地。

[0006] 另外,关于对负极材料赋予导电性的技术(参照日本特开2002-42806号公报、特开2000-243396号公报等),也因为是在固体与固体的焊接,因此没有形成均匀的碳覆膜而有导电性不充分这样的问题。而且,在专利文献2、3所记载的方法中,由于碳被覆的结构及与基材的焊接并不充分,即使循环性有提高,一旦反复进行充放电的循环,容量便会渐渐地降低,而在一定次数后便会有快速地降低的现象,这种现象在作为二次电池用的时候,仍然有性能不充分的问题。

[0007] 另外,在锂离子二次电池中,大多采用链状碳酸酯或环状碳酸酯来作为电解液,已知这些物质特别容易在电极附近被电解,而成为发生气体的原因。这种气体发生的现象,由于会引起电池变形和电池特性降低等,所以需要加以解决,并且,相较于以前的碳系材料,对于高容量的氧化硅,要求更安全的对策。

[0008] 作为此种抑制气体发生的方法,在日本特开2000-138075号公报中,报告一种在正极活性物质中采用以 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($0.00001 \leq x \leq 0.05$) 所示的复合氧化物的方法。另外,在日本特许第4056123号公报中,报告一种将 $\text{Li}_n(\text{CnF}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ (n 是2、3或4)添加于电解液中的方法,而在日本特开2009-054319号公报中,报告一种将包含异氰酸酯基的有机化合物作为添加剂而加入电解液中的方法等,对于各构成材料,报告了许多对策。

[0009] 然而,对于负极活性材料,降低气体发生的对策,还不够充分。

发明内容

[0010] 本发明是鉴于上述问题而发明出来,其目的在于,提供一种非水电解质二次电池

用负极材料及其制造方法以及锂离子二次电池,该非水电解质二次电池用负极材料,相较于以前,可制作出一种适合用于锂离子二次电池等中的负极,而使锂离子二次电池具有更高安全性和循环特性。

[0011] 为了解决上述问题,在本发明中,提供一种非水电解质二次电池用负极材料,是采用非水电解质的二次电池用的负极材料,其特征在于,至少是由具有将硅纳米粒子分散至氧化硅中而成的结构的粒子(氧化硅粒子)以及被覆在该氧化硅粒子的表面上的金属氧化物被膜所构成。

[0012] 如此,若是在表面上被覆有金属氧化膜被膜而成的粒子,该粒子具有将硅纳米粒子分散至氧化硅中而成的结构,则由于在表面上被覆有金属氧化物被膜,负极材料的表面处的表面活性降低,电解液的分解会被抑制,因此能达成气体发生量的降低和循环特性的提高等。另外,相较于以前的情况,可更有效地防止电池发生起火、破裂等,而成为一种更安全的非水电解质二次电池用负极材料。

[0013] 另外,负极材料几乎都是具有将硅纳米粒子分散至氧化硅中而成的结构的粒子,相较于以前的石墨材料等,容量大,适于制造高容量的非水电解质二次电池。

[0014] 此处,前述金属氧化物被膜,优选是由镁(Mg)、铝(Al)、钛(Ti)、硅(Si)中选出的1种或2种以上的元素的氧化物来构成。

[0015] 金属氧化物被膜,通过设为由上述元素中选出的1种或2种以上的元素的氧化物来构成,则能更有效地降低表面活性,且能更抑制电解液的分解。

[0016] 另外,前述金属氧化物被膜,作为构成元素,优选是进一步包含由锆(Zr)、铪(Hf)、钒(V)、铌(Nb)、钽(Ta)、铬(Cr)、钼(Mo)、钨(W)、锰(Mn)、铁(Fe)、钌(Ru)、钴(Co)、铑(Rh)、铱(Ir)、镍(Ni)、钯(Pd)、铈(Ce)、镧(La)、铈(Ge)、锡(Sn)、铋(Bi)、锑(Sb)、镉(Cd)、铜(Cu)、银(Ag)所组成的群组中的至少一种。

[0017] 若是一种非水电解质二次电池用负极材料,其形成有进一步包含上述元素的金属氧化物被膜,则可更抑制充放电中的电解液的分解。由此,能防止循环特性的劣化,且能更降低气体发生量,因而能更抑制电池的膨胀和破裂的危险性。

[0018] 而且,前述金属氧化物被膜,相对于氧化硅粒子,优选是以0.1质量%以上30质量%以下的比例来进行被覆。

[0019] 金属氧化物被膜的被覆量,若是0.1质量%以上,则被膜的厚度是适当的,且成为均匀的被膜,而能作成一种安全性更高的非水电解质二次电池用负极材料。另外,若是30质量%以下,非活性物质即金属氧化物的比例不会过多,而成为一种可抑制电池容量降低的负极材料。

[0020] 进一步地,前述非水电解质二次电池用负极材料,优选是进一步在所述金属氧化物被膜的表面,被覆有碳被膜。

[0021] 如此,在金属氧化物被膜的表面进一步被覆有碳被膜而成的氧化硅粒子,在其表面处的电解液的分解会被抑制,且表面的导电性良好,因此成为一种负极材料,适于作成非水电解质二次电池的负极,而使循环特性更优异。

[0022] 另外,本发明中,提供一种锂离子二次电池,是至少由正极、负极及锂离子导电性的非水电解质所构成的锂离子二次电池,其特征在于,前述负极,采用本发明所述的非水电解质二次电池用负极材料。

[0023] 如上所述,本发明的非水电解质二次电池用负极材料,在作为负极来使用的情况,相较于以前,能改善安全性和循环特性等。因此,将此种本发明的非水电解质二次电池用负极材料,用于负极而构成的锂离子二次电池,相较于以前,是一种改善了安全性和循环特性的二次电池。

[0024] 进一步地,在本发明中,提供一种非水电解质二次电池用负极材料的制造方法,是采用非水电解质的二次电池用的负极材料的制造方法,其特征在于,至少将金属醇盐加水分解,并以金属氧化物被膜来被覆具有将硅纳米粒子分散于氧化硅中而成的结构的粒子(氧化硅粒子)的表面。

[0025] 如此,相较于以前的石墨材料等,根据将金属氧化物被膜,被覆在高容量的氧化硅粒子(具有将硅纳米粒子分散于氧化硅中而成的结构的粒子)上,在用于负极的时候,能抑制在充放电时的表面处的电解液的分解。另外,能尽可能地降低电池发生起火和破裂等的危险性。因此,若根据本发明,能提供一种采用高容量的非水电解质的二次电池用的负极材料的制造方法,相较于以前的情况,其安全性更高且循环特性优异。

[0026] 而且,只要是金属醇盐的加水分解,便能容易地将均匀厚度的金属氧化物被膜,被覆在氧化硅粒子的表面上,制造成本不会变高,而能作为一种廉价的负极材料的制造方法。

[0027] 此处,前述金属氧化物被膜,优选是设为由镁(Mg)、铝(Al)、钛(Ti)、硅(Si)中选出的1种或2种以上的元素的氧化物。

[0028] 如此,通过将由镁、铝、钛、硅选出的1种或2种以上的元素的氧化物,作为金属氧化物被膜而被覆在氧化硅粒子的表面上,能制造出一种负极材料,可更抑制在充放电时的电解液的分解。

[0029] 另外,优选是将前述金属氧化物被膜,作为构成元素,进一步包含由锆(Zr)、铪(Hf)、钒(V)、铌(Nb)、钽(Ta)、铬(Cr)、钼(Mo)、钨(W)、锰(Mn)、铁(Fe)、钌(Ru)、钴(Co)、铑(Rh)、铱(Ir)、镍(Ni)、钯(Pd)、铈(Ce)、镧(La)、铈(Ge)、锡(Sn)、铋(Bi)、锑(Sb)、镉(Cd)、铜(Cu)、银(Ag)所组成的群组中的至少一种。

[0030] 如此,进一步使上述元素包含于金属氧化物被膜中,由此,能更抑制充放电中的电解液的分解,能更防止循环特性的劣化。另外,能更降低气体发生量,因而能更抑制电池的膨胀和破裂的危险性。

[0031] 而且,前述金属氧化物被膜,相对于前述氧化硅粒子,优选是以0.1质量%以上30质量%以下的比例来进行被覆。

[0032] 根据将金属氧化物被膜的被覆量设为0.1质量%以上,则被膜的厚度是适当的,且成为均匀的被膜,而能作成一种安全性更高的非水电解质二次电池用负极材料。另外,根据设为30质量%以下,能防止非活性物质即金属氧化物的比例不会过多,而能防止电池容量降低。

[0033] 进一步地,优选是在前述金属氧化物被膜的表面,被覆碳被膜。

[0034] 如此,进一步在金属氧化物被膜的表面上被覆碳被膜,由此,便能抑制在充放电时的表面处的电解液的分解,同时成为一种表面的导电性良好的负极材料,进而能制造出一种负极材料,适于作成非水电解质二次电池的负极,而使循环特性更优异。

[0035] 根据上述说明,如本发明所述,根据利用金属氧化物来被覆粒子的表面而成的非水电解质二次电池用负极材料,该粒子具有将硅纳米粒子分散至氧化硅中而成的结构,则

能得到一种负极材料, 适合用于锂离子二次电池等的采用非水电解质的二次电池的负极, 而使安全性和循环特性优异。另外, 本发明的非水电解质二次电池用负极材料的制造方法是简单的, 也非常适合工业上的大规模的生产, 对于廉价的非水电解质二次电池的制造, 有很大的贡献。

附图说明

[0036] 图 1 是表示在实施例和比较例中所采用的圆筒型电池 (实际电池) 用气体采取箱的概要图。

具体实施方式

[0037] 以下, 更具体地说明本发明。

[0038] 如前述, 相较于以前, 期待开发出一种非水电解质二次电池用负极材料及其制造方法, 利用此负极材料及其制造方法, 可制造出一种适合用于锂离子二次电池等中的负极, 而使锂离子二次电池具有更高安全性和循环特性。

[0039] 因此, 本发明经过深入研究后的结果, 发现了若是一种非水电解质二次电池用负极材料, 其粒子表面以金属氧化物加以被覆, 而该粒子具有将硅纳米粒子分散至氧化硅中而成的结构, 则根据金属氧化物被膜的存在, 可有效地防止电池发生起火、破裂等。另外, 发现能降低表面活性, 能抑制电解液的分解, 并可谋求提高循环特性, 由此而完成本发明。

[0040] 以下, 更具体地说明本发明。但本发明并未限定于这些说明。

[0041] 本发明的非水电解质二次电池用负极材料, 至少是由具有将硅纳米粒子分散至氧化硅中而成的结构的粒子 (氧化硅粒子) 以及被覆在该氧化硅粒子的表面上的金属氧化物被膜所构成。

[0042] 如此, 在粒子表面有金属氧化物被膜来加以被覆而成的负极材料, 根据被覆在表面上的金属氧化物被膜, 表面活性降低而可抑制电解液的分解, 其中该粒子具有将高容量的硅纳米粒子分散至氧化硅中而成的结构。由此, 能降低气体发生量, 且能提高循环特性。而且, 相较于以前的情况, 可更有效地防止电池发生起火、破裂等, 而成为一种安全且高容量的非水电解质二次电池用负极材料。

[0043] 此处, 能从镁、铝、钛、硅选出 1 种或 2 种以上的元素的氧化物, 来形成金属氧化物被膜。进一步地, 在上述元素之外, 作为构成元素, 能包含由锆 (Zr)、铪 (Hf)、钒 (V)、铌 (Nb)、钽 (Ta)、铬 (Cr)、钼 (Mo)、钨 (W)、锰 (Mn)、铁 (Fe)、钌 (Ru)、钴 (Co)、铑 (Rh)、铱 (Ir)、镍 (Ni)、钯 (Pd)、铈 (Ce)、镧 (In)、锗 (Ge)、锡 (Sn)、铋 (Bi)、锑 (Sb)、镉 (Cd)、铜 (Cu)、银 (Ag) 所组成的群组中的至少一种。

[0044] 由此, 相较于以前, 能更有效地降低表面活性, 可更抑制充放电中的电解液的分解, 而作成能更减少气体发生量。因此, 成为一种非水电解质二次电池用负极材料, 可更抑制循环特性的劣化、电池的膨胀和破裂的危险性等。

[0045] 而且, 金属氧化物被膜, 相对于氧化硅粒子, 能以 0.1 质量% 以上 30 质量% 以下的比例来进行被覆。

[0046] 金属氧化物被膜的被覆量, 相对于氧化硅粒子, 作成 0.1 质量% 以上, 由此, 被膜的厚度充分的厚, 且成为均匀的被膜, 而成为一种对于电解液的安全性更高的非水电解质

二次电池用负极材料。另外,根据作成 30 质量%以下,非活性物质即金属氧化物的比例不会过多,而成为一种可抑制电池容量降低的负极材料。

[0047] 进一步地,能作成在金属氧化物被膜的表面,被覆有碳被膜。

[0048] 由此,能作成一种非水电解质二次电池用负极材料,可一边抑制在表面处的电解液的分解,一边使表面的导电性良好,进而使循环特性优异。

[0049] 进一步地,说明有关本发明的非水电解质二次电池用负极材料的制造方法,但本发明并未限定于此制造方法。

[0050] 本发明的非水电解质二次电池用负极材料,例如是将金属醇盐加水分解,并以金属氧化物来被覆粒子(氧化硅粒子)而得到。该粒子(氧化硅粒子),具有将硅纳米粒子分散于氧化硅中而成的结构。

[0051] 此处,为了将金属醇盐加水分解,并以金属氧化物进行被覆,首先,准备一种粒子(氧化硅粒子),其具有将作为原料的硅纳米粒子分散于氧化硅中而成的结构。

[0052] 具有将作为原料的硅纳米粒子分散于氧化硅中而成的结构的粒子,例如,能利用以下的方式来制造。也即:将硅的微粒子与硅系化合物混合后的混合物加以焙烧的方法;或是将以通式 SiO 来表示的歧化(disproportionation)前的氧化硅粒子,在氩等的惰性的非氧化性环境中,以 400°C 以上,优选是 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ 的温度,进行热处理来实行歧化反应的方法。

[0053] 特别是以后面的方法而得到的材料,由于硅的微结晶均匀地分散,所以是优选的。而且,通过此种歧化反应,能将硅纳米粒子的尺寸做成 $1 \sim 100$ 纳米。

[0054] 另外,本发明中的氧化硅,是表示非晶质的硅氧化物的总称,有关具有将硅纳米粒子分散于氧化硅中而成的结构的粒子中的氧化硅,期望是二氧化硅。此歧化反应前的氧化硅,是以通式 SiO 来表示。此种氧化硅,能将二氧化硅与金属硅的混合物加热而生成的一氧化硅气体,加以冷却析出而得到。而且,根据透过型电子显微镜,能确认硅的纳米粒子(结晶)是分散于非晶质的氧化硅中的状态。

[0055] 另外,歧化反应前的氧化硅的粒子和具有将硅纳米粒子分散于氧化硅中而成的结构的粒子(氧化硅粒子)等的物性,能根据作为目标的复合粒子,来作适当的选择,其一般的物性并没有特别限定。

[0056] 但是,平均粒径优选是 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$,期望是其下限为 $0.2 \mu\text{m}$ 以上,特别优选是 $0.5 \mu\text{m}$ 以上。另外,上限是 $30 \mu\text{m}$ 以下,特别优选是 $20 \mu\text{m}$ 以下。另外,本发明中的所谓的平均粒径,是根据激光衍射散射式粒度分布测定法,当将粒子的全部体积设为 100% 而求出累积曲线时,该累积曲线成为 50% 的点的粒子直径 D_{50} (中间直径) 的意思。

[0057] 另外,BET 比表面积(根据 Brunauer-Emmett-Teller 法而得到的比表面积),优选是 $0.5 \sim 100\text{m}^2/\text{g}$,更优选是 $1 \sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0058] 而且,准备金属醇盐溶液,使先前准备的氧化硅粒子悬浮,然后添加水来进行加水分解,由此来使金属氧化物的被膜,被覆于氧化硅粒子的表面上。此处,此金属氧化物被膜,对于不会损害作为二次电池的功能这方面的作用,是必要的。

[0059] 该金属氧化物被膜的组成,并没有特别地限定,只要不会损害作为二次电池的功能便可以,例如能设为从镁、铝、钛及硅选出的 1 种或 2 种以上的元素的氧化物,这些元素的氧化物,可单独使用或是作成复合氧化物来使用。

[0060] 进一步地,作为构成元素,也可以包含由锆(Zr)、铪(Hf)、钒(V)、铌(Nb)、钽(Ta)、铬(Cr)、钼(Mo)、钨(W)、锰(Mn)、铁(Fe)、钌(Ru)、钴(Co)、铑(Rh)、铱(Ir)、镍(Ni)、钯(Pd)、铈(Ce)、铟(In)、锗(Ge)、锡(Sn)、铋(Bi)、锑(Sb)、镉(Cd)、铜(Cu)、银(Ag)所组成的群组中的至少一种。

[0061] 利用由上述元素所构成的金属氧化物被膜来进行被覆,由此,能更抑制充放电中的电解液的分解,而能同时达成抑制循环特性的劣化与气体发生量的降低。由此,能更抑制电池的膨胀和破裂的危险性。

[0062] 另外,表面中的金属氧化物的比例,相对于具有将硅纳米粒子分散于氧化硅中而成的结构的粒子,能设为0.1质量%以上30质量%以下。更优选是1质量%以上20质量%以下,特别优选是1质量%以上10质量%以下。

[0063] 根据作成0.1质量%以上,能更进一步地减少在安全方面会产生问题的危险性,此安全方面的危险性是由于被膜的厚度薄容易变成不均匀而产生。而且,根据作成30质量%以下,能防止非活性物质的比例过多而导致电池容量降低的情况,这种情况对于作为高容量电池是不利的。

[0064] 进一步地,在被覆金属氧化物被膜然后,为了对该粒子表面赋予导电性,能被覆碳被膜。但是,用以赋予此导电性的方法,能根据混合具有导电性的碳等的粒子、蒸镀碳、或是组合这些方法来实行。

[0065] 作为此种利用此碳被膜来进行被覆的方法,在有机物气体中,对被覆有金属氧化物被膜的氧化硅粒子,进行化学气相蒸镀(CVD)的方法是适合的,在热处理时,将有机物气体导入反应器内,便可有效率地实行。

[0066] 具体来说,将在上述所得到的被覆有金属氧化物被膜的氧化硅粒子,在有机物气体中,于50Pa~30000Pa的减压环境下,以700~1200℃,进行化学蒸镀处理,由此便能得到。此处,上述压力,优选是50Pa~10000Pa,更优选是50Pa~2000Pa。另外,化学蒸镀温度是800~1200℃,更优选是期望为900~1100℃。

[0067] 另外,处理时间,可根据作为目标的碳被覆量、处理温度、有机物气体的浓度(流速)和导入量等,作适当的选择,通常是1~10小时,特别是设为2~7小时左右时,经济性佳且有效率。

[0068] 而且,根据将化学蒸镀时的压力设为30000Pa以下,能尽可能地避免发生:具有石墨结构的石墨材料的比例过大,在作为非水电解质二次电池用负极材料来使用的情况,不但电池容量降低而且循环性低的可能性。

[0069] 另外,根据将处理温度设为800℃以上,不需要长时间的处理,而使生产性提高。而且,根据设为1200℃以下,能确实地抑制由于化学蒸镀处理而使粒子之间发生融接、凝集的可能性,在凝集面不会形成导电性被膜,当作为非水电解质二次电池用负极材料来使用的情况,能确实地防止循环性能没有提高的情况发生。

[0070] 而且,在本发明中作为用以发生有机物气体而使用的有机物,特别是在非氧化性环境下,选择在上述热处理温度下可进行热分解而生成碳(石墨)的有机物。

[0071] 例如,可举出:甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丁烷、丁烯、戊烷、异丁烷、己烷等的链状碳氢化合物;环己烷等的环状碳氢化合物的单独一种或混合物;苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、乙苯、二苯基甲烷、萘、苯酚、甲酚、硝基苯、氯苯、茚、苯并呋喃、吡啶、葱、菲

(phenanthrene) 等的 1 环~3 环的芳香族碳氢化合物、或是这些物质的混合物。

[0072] 另外,也能单独或混合使用在焦油蒸馏工序中所得到的气体轻油、染酚油、葱油、石脑油裂解焦油等。

[0073] 该碳被膜的被覆量,并没有特别地限定,相对于碳被覆后的粒子全体,优选是 0.3~40 质量%,进一步优选是期望为 0.5~20 质量%。

[0074] 根据将碳被膜的被覆量设为 0.3 质量%以上,能维持充分的导电性,在作为非水电解质二次电池用负极材料时,能提高循环特性。另外,根据将碳被膜的被覆量设为 40 质量%以下,能防止负极材料中碳所占的比例过大,因而能更确实地防止充放电容量降低。

[0075] 此处,被覆有金属氧化物被膜的氧化硅粒子和在该氧化硅粒子的表面上被覆有碳被膜而成的粒子等的物性,并没有特别地限定,但是平均粒径优选是设为 0.1~50 μm 。下限设为 0.2 μm 以上,特别期望是 0.5 μm 以上。上限设为 30 μm 以下,特别更期望是 20 μm 以下。

[0076] 平均粒径若是 0.1 μm 以上,则比表面积变大,于是粒子表面的二氧化硅的比例变大,在作为非水电解质二次电池用负极材料来使用时,能作成可尽可能地降低电池容量下降的可能性。另外,根据设为 50 μm 以下,能降低:在涂布于电极上时成为异物而使电池特性下降的可能性。

[0077] 另外,这些粒子的 BET 比表面积,优选是设在 0.5~100 m^2/g 的范围内,更优选是设在 1~20 m^2/g 的范围内。

[0078] 根据将 BET 比表面积设为 0.5 m^2/g 以上,能防止在涂布于电极上时的黏着性降低,而能更降低电池特性下降的可能性。另外,根据设为 100 m^2/g 以下,能防止发生:粒子表面的二氧化硅的比例变大,在作为非水电解质二次电池用负极材料来使用时,电池容量下降的可能性。

[0079] 如此,若根据本发明,能制造出一种采用高容量的非水电解质的二次电池用的负极材料,此负极材料,是在用于负极时,其表面活性小,且能抑制在充放电时的表面处的电解液发生分解,也就是说,相较于以前的情况,更不易发生电池的膨胀等的情况,且循环特性优异。

[0080] 而且,以金属氧化物被覆上述氧化硅粒子的表面而成为复合粒子,将此复合粒子作为活性物质使用,来制作出负极,而能制作出锂离子二次电池。

[0081] 另外,制作负极的情况,能更添加碳、石墨等的导电剂。此导电剂的种类并没有特别地限定,只要是在所构成的电池中,不会发生分解或变质的具有电子传导性的材料便可以。具体来说,能采用铝、钛、铁、镍、铜、锌、银、锡、硅等的金属粒子、金属纤维或天然石墨、人造石墨、各种焦炭粒子、中间相碳、气相成长碳纤维、沥青系碳纤维、聚丙烯腈(PAN)系碳纤维、各种树脂焙烧体的石墨。

[0082] 另外,作为负极(成形体)的调制方法,例如可举出以下的方法。

[0083] 对以前制造出来的负极材料、因需要而添加的导电剂、及黏着剂等其它添加剂,加入 N-甲基吡咯烷酮,加以混合搅拌而作成糊状的混合剂,然后将此混合剂涂布在集电体的薄片上,然后,通过实行干燥、冲压等的工序,能将负极形成于集电体上。

[0084] 此集电体,只要是铜箔、镍箔等的通常作为负极的集电体来使用的材料,则不用对厚度、表面处理作特别的限制便能加以使用。

[0085] 另外,将混合剂形成薄片状的成形方法,并没有特别地限定,能采用先前通常的方法。

[0086] 而且,上述锂离子二次电池,具有采用本发明的非水电解质二次电池用负极材料的特征,其它的正极、负极、电解质(电解液)、分离器等材料和电池形状等,能使用先前通常的材料或形状,并没有特别地限定。

[0087] 例如,作为正极活性物质,可采用:LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、V₂O₅、MnO₂、TiS₂、MoS₂等的过渡金属的氧化物;锂和硫属化合物等。

[0088] 作为电解质,例如可采用包含六氟化磷酸锂、过氯酸锂等的锂盐的非水溶液;作为非水溶剂,可采用碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、二甲氧基乙烷、 γ -丁内酯、2-甲基四氢呋喃等的一种或组合二种以上。另外,也能使用其它以外的各种非水系电解质或固体电解质等。

[0089] 如上所述,根据本发明的制造方法,能制造出一种非水电解质二次电池用负极材料,相较于以前,能改善安全性和循环特性等。

[0090] 因此,根据本发明的制造方法而得到的非水电解质二次电池用负极材料,将其用于负极而构成的锂离子二次电池,相较于以前,能改善安全性和循环特性等。

[0091] 实施例

[0092] 以下,表示实施例和比较例,更具体地说明本发明,但本发明并不限于这些例子。

[0093] 实施例 1

[0094] 准备一种硅纳米粒子分散于氧化硅中而得到的粉末,该粉末的平均粒径为 5 μ m、BET 比表面积为 3.5m²/g。然后,将此粉末在通有氮气的电干燥炉中,以 120℃干燥 6 小时,作成原料粉末 [A]。

[0095] 然后,在室温下,先制作出将 30g 乙醇镁 (Magnesium diethoxide) 粉末溶解于 400g 脱水乙醇中而得到的溶液,然后将先前进行干燥后的原料粉末 [A]100g,慢慢地放入该溶液中,而制作出浆液。为了防止大气中的水分扩散到烧杯内,这些作业是一边将干燥氮气通气至烧杯内一边进行。

[0096] 然后,一边搅拌一边将 5 克 (g) 纯水以 10 分钟的时间滴加,接着在此状态下,持续搅拌 3 小时。然后,舍弃上层澄清液,并利用吸滤器进行减压过滤而得到滤饼 (cake),然后将此滤饼在减压下,以 100℃干燥 3 小时。所得到的粉末有 104 克。另外,利用电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP) 来分析此粉末而得的结果,判定镁 (Mg) 含量为 2.3 质量%。

[0097] 继而,将此粉末放入批次式加热炉内。然后一边利用油旋转式真空泵将炉内减压一边将炉内升温至 1000℃。

[0098] 然后,以 1.0NL/min(标准升/分钟)的流量,使甲烷气体流入,实行 5 小时的碳被覆处理。另外,此时的减压度是设为 200Pa。处理后降温而得到 109 克的黑色粉末。

[0099] 所得到的黑色粉末,其平均粒径为 5.2 μ m、BET 比表面积为 4.5m²/g。当利用堀场制作所(公司名称)的 EMIA-110 碳分析装置来实行碳量测定后的结果,此黑色粉末是一种导电性粉末,其相对于黑色粒子的碳被覆量为 5.2 质量%。另外,依据 X 射线衍射 (XRD) 中的波峰 (peak),确认镁是以氧化镁的形式存在。由此,判断出此导电性粉末中的氧化镁含量为 3.6 质量%。

[0100] < 初期评价 >

[0101] 接下来,以下述的方法,将所得到的粉末作为负极活性材料,来实行电池评价(初期评价)。

[0102] 混合所得到的粉末(占 85 质量%)与聚酰亚胺(宇部兴产股份有限公司制造的 U-varnish)(占 15 质量%),进一步地,加入 N-甲基吡咯烷酮而作成浆液。

[0103] 继而,将此浆液涂布在厚度 12 μm 的铜箔上,以 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 1 小时后,根据辊压机来将电极加压成形。将此电极以 350 $^{\circ}\text{C}$ 进行 1 小时的真空干燥后,冲压成 2 cm^2 的尺寸而作成负极。

[0104] 然后,以下述方式来制作出评价用锂离子二次电池。首先,相反侧的电极是使用铝箔,然后将六氟化磷酸锂以 1 摩尔/升的浓度溶解于碳酸乙烯酯(Ethylene carbonate)与碳酸二乙酯(Diethyl carbonate)的 1:1(体积比)的混合液中而得到非水电解质溶液,将此非水电解质溶液作为非水电解质,且分离器(separator)是采用厚度 30 μm 的聚乙烯制造的多微孔质薄膜。

[0105] 将制作出来的锂离子二次电池,在室温下放置一晚后,通过二次电池充放电试验装置(长野股份有限公司制造)来实行充放电试验。

[0106] 具体来说,以 0.5 mA/cm^2 的定电流来实行充电,直到测试电池(test cell)的电压达到 0V(零伏特)为止,而在达到零伏特后,以可将电池(cell)电压保持在零伏特的方式,使电流减少,来实行充电。而且,在电流值下降至 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时,结束充电。放电则是以 0.5 mA/cm^2 的定电流来实行,在电池电压达到 1.3V 时,结束放电,并求出放电容量。将其结果表示于表 1 中。

[0107] < 电池评价 >

[0108] 进一步地,正极是采用钴酸锂,实行实际电池评价。

[0109] 混合制作出来的粉末是 9 质量%、人造石墨(平均粒径 10 μm)是 81 质量%及聚酰亚胺是 10 质量%,然后,加入 N-甲基吡咯烷酮而作成浆液。

[0110] 而且,将此浆液涂布在厚度 12 μm 的铜箔的双面上,以 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 30 分钟后,根据辊压机来将电极加压成形为厚度 120 μm 。将此电极以 400 $^{\circ}\text{C}$ 进行 2 小时的真空干燥,然后,切割成长度 5.8cm、宽度 65cm 而作成负极。

[0111] 进一步地,混合钴酸锂 94 质量%、乙炔碳黑 3 质量%及聚偏氟乙烯 3 质量%,然后,加入 N-甲基吡咯烷酮而作成浆液,并将此浆液涂布在厚度 16 μm 的铝箔的双面上。然后,以 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 1 小时,然后,根据辊压机来将电极加压成形为厚度 140 μm ,将此电极以 120 $^{\circ}\text{C}$ 进行 5 小时的真空干燥后,切割成长度 5.7cm、宽度 59cm 而作成正极。

[0112] 采用前述所制作出来的负极和正极、非水电解质溶液(作为非水电解质)、以及厚度 20 μm 的聚丙烯制造的多微孔质薄膜的分离器,来制作出评价用圆筒型锂离子二次电池。其中该非水电解质溶液,是将六氟化磷酸锂以 1 摩尔/升的浓度溶解于碳酸乙烯酯(Ethylene carbonate)与碳酸二乙酯(Diethyl carbonate)的 1:1(体积比)的混合液中而得到。

[0113] 将制作出来的圆筒型锂离子二次电池,在室温下放置一晚后,使用二次电池充放电试验装置(ASKA 电子股份有限公司制造)来实行充放电。

[0114] 首先,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的温度,以 500mAh 的定电流来实行充电,直到测试电池(test cell)

的电压达到 4.2 伏特 (V) 为止,而在达到 4.2 伏特后,以可将电池 (cell) 电压保持在 4.2 伏特的方式,使电流减少,来实行充电,且在电流值下降至 50mAh 时,结束充电。放电则是以 500mAh 的定电流来实行,在电池电压达到 2.5 伏特时,结束放电,并求出充电容量和放电容量。将其结果表示于表 1 中。

[0115] 进一步地,对在充放电试验后的圆筒型锂离子二次电池内部所发生的气体量,实行分析。

[0116] 气体发生量的分析,是在将充放电试验后的电池以 60°C /1 小时的条件加以保持后,封入图 1 所示的配备有压力计气体采取箱,然后测定当用针刺向安全阀而使电池内部开放时的压力上升值,以此方式来进行评价,其中该气体采取箱是参考日本电力中央研究所狛江研究所的报告 No. T99040(2000) 而制作出来的。

[0117] 此处,针对图 1,简单地说明。

[0118] 图 1 所示的气体采取箱 10,是由箱盖 1、箱上部 3、箱中部 4 及箱底部 6 所构成,使不锈钢针 2 刺入设在箱底部 6 上的圆筒型电池 5 中,并根据经由管 9、接头 8 而连接至箱中部 4 上的压力计 7,来评价由于圆筒型电池 5 所发生的气体而造成的箱内部的压力上升。

[0119] 实施例 2

[0120] 在已放入 300g 脱水异丙醇 (IPA) 后的 2 公升烧杯中,在室温下,将 100g 在实施例 1 中所使用的原料粉末 [A],慢慢地放入而制作出浆液。

[0121] 而且,加入在别的容器内制作出来的 100g 脱水异丙醇与 50g 仲丁醇铝 (Aluminium tri-sec-butoxide) 的混合溶液,并进行搅拌。为了防止大气中的水分扩散到烧杯内,这些作业是一边将干燥氮气通气至烧杯内一边进行。

[0122] 此处,一边搅拌一边将 10g 纯水以 10 分钟的时间滴加,接着在此状态下,持续搅拌 3 小时。然后,舍弃上层澄清液,并利用吸滤器进行减压过滤而得到滤饼 (cake),然后将此滤饼在减压下,以 100°C 干燥 3 小时。所得到的粉末有 105 克。另外,利用电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP) 来分析此粉末而得的结果,判定铝 (Al) 含量为 2.5 质量%。

[0123] 对此粉末,以与实施例 1 同样的条件,实行碳被膜 (碳覆膜) 的被覆处理。

[0124] 所得到的黑色粉末是一种导电性粉末,重量为 109g,其平均粒径为 5.3 μm 、BET 比表面积为 4.7 m^2/g 、相对于黑色粒子的碳被覆量为 4.5 质量%。又,依据 X 射线衍射 (XRD) 中的波峰 (peak),确认铝是以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形式存在。由此,判断出粒子的氧化铝含量为 4.5 质量%。

[0125] 使用此粉末,实行与实施例 1 同样的初期评价、实际电池评价、气体发生量的评价。将结果表示于表 1 中。

[0126] 实施例 3

[0127] 在已放入 300g 脱水异丙醇 (IPA) 后的 2 公升烧杯中,在室温下,将 100g 在实施例 1 中所使用的原料粉末 [A],慢慢地放入而制作出浆液。

[0128] 而且,加入在别的容器内制作出来的 100g 脱水异丙醇与 50g 四异丙烷氧化钛 (TTIP) 的混合溶液,并进行搅拌。为了防止大气中的水分扩散到烧杯内,这些作业是一边将干燥氮气通气至烧杯内一边进行。

[0129] 此处,一边搅拌一边将 10g 纯水以 10 分钟的时间滴加,接着在此状态下,持续搅拌 3 小时。然后,舍弃上层澄清液,并利用吸滤器进行减压过滤而得到滤饼 (cake),然后将此

滤饼在减压下,以 100°C 干燥 3 小时。所得到的粉末有 106 克。另外,利用电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP) 来分析此粉末而得到的结果,判定钛 (Ti) 含量为 3.4 质量%。

[0130] 对此粉末,以与实施例 1 同样的条件,实行碳被膜的被覆处理。

[0131] 其结果,得到 111g 的黑色粉末。所得到的黑色粉末是一种导电性粉末,其平均粒径为 5.2 μm 、BET 比表面积为 4.5 m^2/g 、相对于黑色粉末的碳被覆量为 5.4 质量%。另外,依据 X 射线衍射 (XRD) 中的波峰 (peak),确认钛是以 TiO_2 的形式存在。由此,判断出此粒子的二氧化钛含量为 5.4 质量%。

[0132] 使用此粉末,实行与实施例 1 同样的初期评价、实际电池评价、气体发生量的评价。将结果表示于表 1 中。

[0133] 实施例 4

[0134] 在已放入 300g 脱水异丙醇 (IPA) 后的 2 公升烧杯中,将 100g 在实施例 1 中所使用的原料粉末 [A],慢慢地放入而制作出浆液。

[0135] 而且,加入在别的容器内制作出来的 100g 脱水异丙醇、38g 四异丙烷氧化钛 (TTIP) 及 5g 四乙氧基硅烷 (Tetraethyl Orthosilicate) 的混合溶液,并进行搅拌。另外,进一步加入在别的容器内制作出来的将 2g 乙醇镁 (Magnesium diethoxide) 溶解于 50g 脱水乙醇中而得到的溶液,并进行搅拌。为了防止大气中的水分扩散到烧杯内,这些作业是一边将干燥氮气通气至烧杯内一边进行。

[0136] 此处,一边搅拌一边将 10g 纯水以 10 分钟的时间滴加,接着在此状态下,持续搅拌 3 小时。然后,舍弃上层澄清液,并利用吸滤器进行减压过滤而得到滤饼 (cake),然后将此滤饼在减压下,以 100°C 干燥 3 小时。所得到的粉末有 107 克。又,利用电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP) 来分析此粉末而得的结果,判定:硅以外的元素,钛、镁的含量分别为 2.5 质量%、0.2 质量%。

[0137] 对此粉末,以与实施例 1 同样的条件,实行碳被膜的被覆处理。

[0138] 其结果,得到 113g 的黑色粉末。所得到的黑色粉末是一种导电性粉末,其平均粒径为 5.2 μm 、BET 比表面积为 4.5 m^2/g 、相对于黑色粉末的碳被覆量为 5.3 质量%。另外,依据 X 射线衍射中的波峰,确认 $\text{Ti}_{16}\text{Si}_3\text{Mg}_2\text{O}_n$ 的含量为 6.5 质量%。

[0139] 使用此粉末,实行与实施例 1 同样的初期评价、实际电池评价、气体发生量的评价。将结果表示于表 1 中。

[0140] 比较例 1

[0141] 对于在实施例 1 中所使用的 100g 原料粉末 [A],省略根据金属醇盐所实行的金属氧化物被膜的被覆工序,其它则以与实施例 1 同样的条件来实行碳被覆处理。

[0142] 所得到的黑色粉末是一种导电性粉末,重量为 106g,其平均粒径为 5.0 μm 、BET 比表面积为 4.3 m^2/g 、相对于黑色粉末的碳被覆量为 5.5 质量%。

[0143] 使用此粉末,实行与实施例 1 同样的初期评价、实际电池评价、气体发生量的评价。将结果表示于表 1 中。

[0144] 表 1

[0145]

	被覆金属氧化物的种类	被覆金属	被覆碳	初期评价电池		实际电池		实际电池试验中的发生气体压力
		氧化物的含量	的比例	初次充电容量	初次放电容量	初次充电容量	初次放电容量	
		质量%	质量%	mAh/g		mAh/g		
实施例1	MgO	3.6	5.2	1643	1150	2350	1590	90
实施例2	Al ₂ O ₃	4.5	4.5	1670	1169	2300	1600	84
实施例3	TiO ₂	5.4	5.4	1645	1135	2321	1601	78
实施例4	Ti ₁₆ Si ₃ Mg ₂ O _n	6.5	5.3	1687	1164	2315	1600	74
比较例1	无	无	5.5	1710	1180	2315	1574	120

[0146] 如表1所示,在初期评价电池中,实施例1~4、比较例1,其初次充电容量全部在1643~1710mAh/g的范围内,其初次放电容量全部在1135~1180mAh/g的范围内,其初次的充放电效率全部在69~70的范围内。

[0147] 另外,即使是在实际电池的情况中,实施例1~4、比较例1,其初次充电容量全部在2300~2350mAh/g的范围内,其初次放电容量全部在1574~1601mAh/g的范围内,因而判断出初次的充放电效率全部在68~70的范围内。

[0148] 如此,初期评价用的电池和实际电池中的初次的充放电特性,在实施例1~4与比较例1中,没有看到大的差异。

[0149] 但是,在实际电池试验中的由于电解液的分解而发生的气体的发生气体压力,在实施例1中是90kPa,在实施例2中是84kPa,在实施例3中是78kPa,在实施例4中是74kPa。相对于此,在比较例1中是120kPa,相较于采用了实施例1~4的负极材料(被覆有金属氧化物被膜)而构成的实际电池,判断出在电池内部会发生较多的气体。

[0150] 依据以上的结果,判断出:即使被覆有金属氧化物被膜,充电容量、放电容量也几乎不会减少,而且能减少气体发生量(抑制电解液的分解),进一步地,也能改善循环特性。根据此结果,判断能制造出一种适合于二次电池中的负极材料,该二次电池采用了安全性高的高容量非水电解质。

[0151] 另外,本发明并未限定于上述实施形态。上述实施形态只是例示,凡是具有与被记载于本发明的权利要求中的技术思想实质上相同的构成,能得到同样的作用效果,不论是何种形态,皆被包含在本发明的技术范围内。

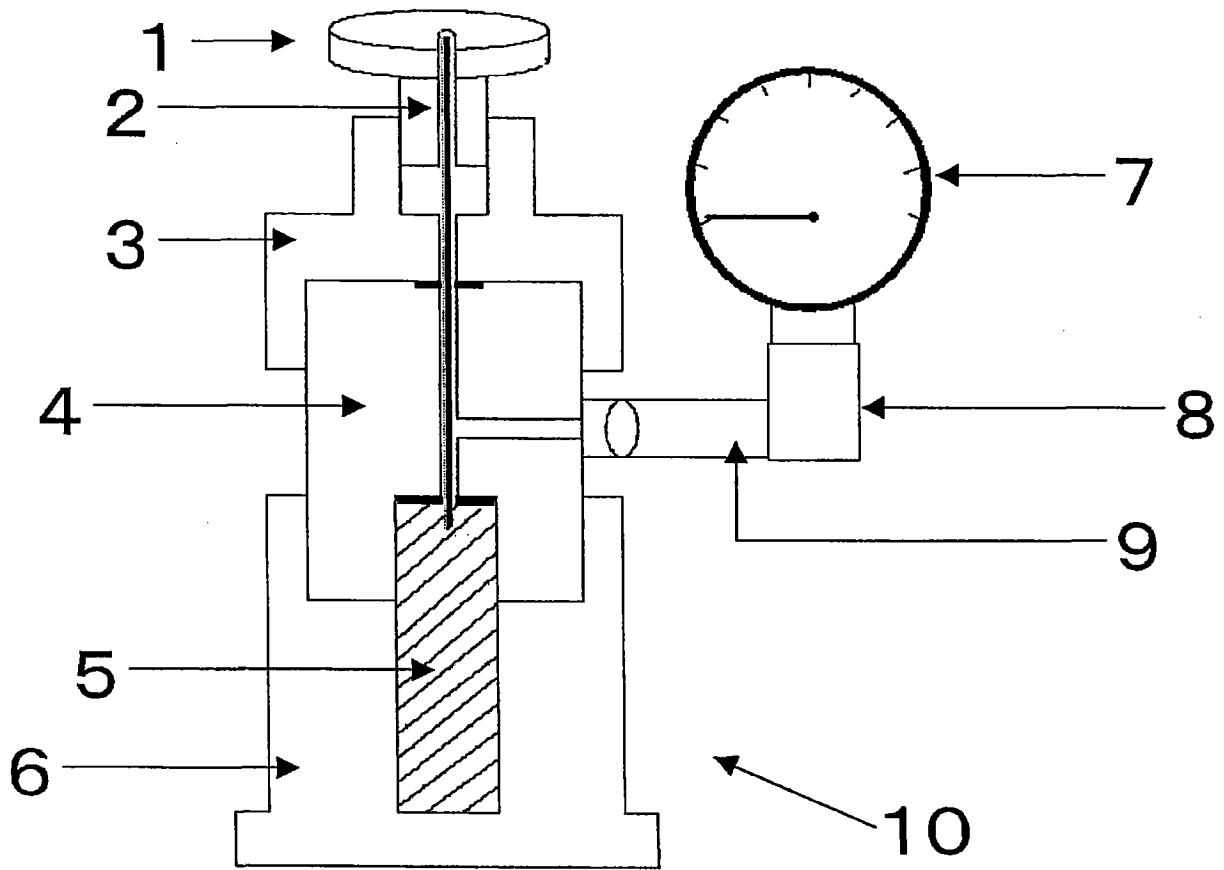


图 1