



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101593828 B

(45) 授权公告日 2012.08.29

(21) 申请号 200910138977.9

(22) 申请日 2009.05.21

(30) 优先权数据

2008-138507 2008.05.27 JP

2008-151495 2008.06.10 JP

2008-295202 2008.11.19 JP

2009-034540 2009.02.17 JP

(73) 专利权人 株式会社神户制钢所

地址 日本兵库县

(72) 发明人 桂翔生 久本淳 佐藤俊树

铃木顺 谷藤信一

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 李贵亮

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/36 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1761089 A, 2006.04.19, 权利要求 1-3, 说明书第 4-6 页.

Yong Wang et al..Tin Nanoparticle Loaded Graphite Anodes for Li-Ion Battery Applications. 《J. Electrochem. Soc.》.2004, 第 151 卷 (第 11 期), 摘要、实验部分、表 1.

M. Marcinek et al..Microwave plasma chemical vapor deposition of nano-structured Sn/C composite thin-film anodes for Li-ion batteries. 《Journal of Power Sources》.2007, 第 173 卷 (第 2 期), 摘要、实验部分、图 1-2.

G.X. Wang et al..Graphite - Tin composites as anode materials for lithium-ion batteries. 《Journal of Power Sources》.2001, 第 97-98 卷摘要、实验部分、图 1b、结论部分.

审查员 高天柱

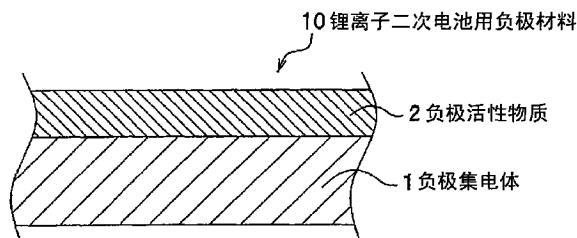
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 7 页

(54) 发明名称

锂离子二次电池用负极材料及其制造方法以及锂离子二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种具有高充放电容量而且可以改善伴随充放电循环的负极活性物质的劣化的锂离子二次电池用负极材料及其制造方法以及使用锂离子二次电池用负极材料的锂离子二次电池。该锂离子二次电池用负极材料是在锂离子二次电池中使用的锂离子二次电池用负极材料 (10), 其特征在于, 锂离子二次电池用负极材料 (10) 是在负极集电体 (1) 上形成在非晶质碳中分散从 30 ~ 70at% 的 Si 及 1 ~ 40at% 的 Sn 中选择的至少一种金属的负极活性物质 (2) 而成的锂离子二次电池用负极材料。



CN 101593828 B

1. 一种锂离子二次电池用负极材料,其是用于锂离子二次电池中的锂离子二次电池用负极材料,其特征在于,

所述锂离子二次电池用负极材料通过在负极集电体上形成成为 Sn 及 / 或 Si 与碳的混合膜的负极活性物质而成,其中所述负极活性物质通过将选自 30 ~ 70at% 的 Si 及 1 ~ 40at% 的 Sn 中的至少一种金属以纳米团簇状分散在具有碳的 sp^2 和 sp^3 键的非晶质碳即碳基质中而成。

2. 一种锂离子二次电池用负极材料的制造方法,其是权利要求 1 所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法,其特征在于,

利用气相生长法,在负极集电体上形成负极活性物质,其中所述负极活性物质通过将选自 30 ~ 70at% 的 Si 及 1 ~ 40at% 的 Sn 中的至少一种金属分散在非晶质碳中而成。

3. 根据权利要求 2 所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法,其特征在于,使用石墨靶,并利用电弧离子镀法进行所述负极活性物质的非晶质碳的形成。

4. 一种锂离子二次电池,其特征在于,

使用权利要求 1 所述的锂离子二次电池用负极材料。

锂离子二次电池用负极材料及其制造方法以及锂离子二次 电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在锂离子二次电池中使用的锂离子二次电池用负极材料及其制造方法以及使用该锂离子二次电池用负极材料的锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,由于携带仪器的小型化或高性能化,对搭载的二次电池的能量密度的要求日益增高。其中,锂离子二次电池与镍-镉二次电池或镍-氢二次电池相比,示出高电压、高充放电容量(能量密度),所以开始被广泛用作所述携带仪器的电源。

[0003] 锂离子二次电池主要由负极材料、正极材料、绝缘这些电极材料的隔板材料、辅助电极材料间的电荷移动的电解液、收容它们的电池箱(case)构成。接着,锂离子二次电池用负极材料由在作为集电材料的铜箔或铜合金箔上涂敷(coating)负极活性物质而成的材料构成,作为负极活性物质,通常使用石墨系碳材料。但是,石墨系碳材料的放电容量已经达到理论容量(372mAh/g),所以需要示出更高放电容量及充电容量的负极活性物质。

[0004] 因此,作为示出高充放电容量的负极活性物质,对Si、Ge、Ag、In、Sn及Pb等可以与锂合金化的金属进行了探讨。例如,在专利文献1中提出了在集电体表面蒸镀了示出石墨系碳材料的大约2.5倍的993mAh/g的理论充放电容量的Sn的负极材料。但是,由于Sn在锂离子的充放电时(与锂的合金化、锂的释放)反复进行体积膨胀和收缩,而Sn从集电体剥离进而电阻增加或者Sn自身裂开进而Sn之间的接触电阻增加,所以结果出现充放电容量极大地降低的问题。

[0005] 作为解决该问题的方案,为了缓和负极活性物质的体积变化,例如在专利文献2、3中提出了在集电体表面形成使没有与锂合金化的金属和Sn进行合金化而成的负极活性物质的负极材料。另外,例如在专利文献4中提出了在负极活性物质与集电体之间形成有缓和体积变化的中间层(扩散阻挡层)的负极材料。

[0006] 专利文献1:特开2002-110151号公报

[0007] 专利文献2:特开2004-079463号公报

[0008] 专利文献3:特开2006-269361号公报

[0009] 专利文献4:特开2006-269362号公报

[0010] 但是,在以往的技术中,存在如下所示的问题。

[0011] 通过使用专利文献2~4中的负极材料,虽然改善了锂离子二次电池中的循环特性(即使反复进行充放电的循环,负极活性物质也不会发生劣化(剥离、脱落等),充放电容量没有降低的性质),但在任意负极材料中,均存在如下问题,即:在每次重复充放电循环时,在负极活性物质中,发生没有与锂合金化的金属与Sn的分相化,最终发生Sn的体积膨胀和收缩,从而充放电容量降低。

发明内容

[0012] 因此,本发明正是鉴于上述课题而提出的,其提供一种具有高充放电容量而且可以改善伴随充放电循环的负极活性物质的劣化的锂离子二次电池用负极材料及其制造方法以及使用锂离子二次电池用负极材料的锂离子二次电池。

[0013] 作为用于解决所述课题的手段,本发明中的锂离子二次电池用负极材料是在锂离子二次电池中使用的锂离子二次电池用负极材料,其特征在于,所述锂离子二次电池用负极材料是在负极集电体上形成在非晶质碳中分散有选自 30 ~ 70at% 的 Si 及 1 ~ 40at% 的 Sn 中的至少一种金属的负极活性物质而成的锂离子二次电池用负极材料。

[0014] 如果利用该构成,则通过使用规定的金属作为在负极活性物质中添加的金属,这些金属不与碳合金化而分散于非晶质碳中。那么,通过非晶质碳中分散规定的金属,在非晶质碳的结晶结构中的 sp^3 键合的作用下,可以抑制负极活性物质中的金属的体积变化。因此,充放电容量(比质量容量或比体积容量)变高,同时循环特性提高。

[0015] 本发明中的锂离子二次电池用负极材料的制造方法是本发明之 1 所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法,其特征在于,利用气相生长法,在负极集电体上形成在非晶质碳中分散有选自 30 ~ 70at% 的 Si 及 1 ~ 40at% 的 Sn 中的至少一种金属的负极活性物质。

[0016] 如果利用这样的制造方法,则通过使用气相生长法,规定的金属在非晶质碳中有效地分散。另外,非晶质碳以及规定的金属的组成的控制或利用负极活性物质的被膜厚度的控制变得容易,可以容易且简便地进行负极活性物质在负极集电体上的形成。

[0017] 另外,本发明中的锂离子二次电池用负极材料的制造方法的特征在于,使用石墨靶(graphite target),并利用电弧离子镀法进行所述负极活性物质的非晶质碳的形成。

[0018] 如果利用这样的制造方法,则成膜速度快,可以实现厚膜化,另外,通过形成石墨结构多的膜,变得容易吸存锂。

[0019] 本发明中的锂离子二次电池的特征在于,使用本发明之 1 所述的锂离子二次电池用负极材料。

[0020] 如果利用这样的构成,则通过使用本发明中的锂离子二次电池用负极材料,成为具有高充放电容量且循环特性出色的锂离子二次电池。

[0021] 如果利用本发明中的锂离子二次电池用负极材料,可以制造具有高充放电容量且通过改善伴随充放电循环的负极活性物质的劣化的性质而使循环特性也出色的锂离子二次电池。

[0022] 如果利用本发明中的锂离子二次电池用负极材料的制造方法,在负极活性物质中,可以使从 30 ~ 70at% 的 Si 及 1 ~ 40at% 的 Sn 中选择的至少一种金属有效地分散于非晶质碳中。另外,可以容易地进行非晶质碳以及这些金属的组成的控制或利用负极活性物质的被膜厚度的控制,可以容易且简便地在负极集电体上形成负极活性物质。

[0023] 进而,通过使用利用石墨靶的电弧离子镀,可以实现厚膜化,同时还可以形成容易吸存锂的膜。

[0024] 本发明中的锂离子二次电池变得具有高充放电容量且循环特性出色。

附图说明

[0025] 图 1 是模式地表示本发明中的锂离子二次电池用负极材料的构成的截面图。

- [0026] 图 2 是用于制造本发明中的锂离子二次电池用负极材料的溅射装置的模式图。
- [0027] 图 3 是用于制造本发明中的锂离子二次电池用负极材料的 AIP- 溅射复合装置的模式图。
- [0028] 图 4 是本发明中的锂离子二次电池用负极材料的 FIB-TEM 观察像。
- [0029] 图 5 是表示在实施例中使用的评价用电池的结构模式图。
- [0030] 图 6 是表示实施例中的 Sn 含量与第 500 个循环的容量维持率的关系的曲线图。
- [0031] 图 7 是表示在实施例中进行 AES 分析的结果的曲线图。
- [0032] 图 8 是表示实施例中的 Si 含量与第 100 个循环的维持容量的关系的曲线图。
- [0033] 图中, 1- 负极集电体、2- 负极活性物质、10- 锂离子二次电池用负极材料 (负极材料) 。

具体实施方式

[0034] 接着, 参照附图详细说明本发明中的锂离子二次电池用负极材料及其制造方法以及锂离子二次电池。

[0035] 《锂离子二次电池用负极材料》

[0036] 如图 1 所示, 本发明中的锂离子二次电池用负极材料 (以下也适当地称为负极材料) 10 具有负极集电体 1 和在负极集电体 1 上形成的负极活性物质 2, 负极活性物质 2 是在非晶质碳中分散从 30 ~ 70at% 的 Si 及 1 ~ 40at% 的 Sn 中选择的至少一种金属 (以下也适当地称为金属) 而成的负极活性物质。

[0037] 以下对各构成进行说明。

[0038] < 负极集电体 >

[0039] 负极集电体 1 的材质必需具有耐得住负极活性物质 2 将要膨胀的应力的机械特性。如果为伸长率大 (容易塑性变形, 耐力小) 的材质, 则会随着负极活性物质 2 的膨胀一起发生伸长 (塑性变形), 进而发生皱纹或折断等。由于这样的原因, 作为负极集电体 1 的材质, 通常使用铜、铜合金、镍、不锈钢等金属, 其中, 从容易加工成薄膜的点和成本的点出发, 优选耐力大、断裂伸长率为 2% 左右以下的铜箔或铜合金箔。另外, 抗拉强度越高越好, 优选为至少 700N/mm² 以上的抗拉强度。从该点出发, 与电解铜箔相比, 优选轧制铜合金箔。作为这样的高强度的铜合金箔, 例如可以举出使用含有 Ni 或 Si 的所谓的科耳生 (Corson) 系铜合金的箔。

[0040] 负极集电体 1 的厚度优选为 1 ~ 50 μm。如果厚度不到 1 μm, 则负极集电体 1 不能耐住在负极集电体 1 表面上形成负极活性物质 2 时的应力, 可能会在负极集电体 1 上发生断裂或龟裂。另一方面, 如果厚度超过 50 μm, 则制造成本增大, 另外, 电池还可能会大型化。此外, 更优选为 5 ~ 20 μm。

[0041] < 负极活性物质 >

[0042] [非晶质碳]

[0043] 非晶质碳是具有碳的 sp² 和 sp³ 键合的碳, 例如示出类金刚石 (diamondlike carbon) 碳之类的结晶结构。所述结构中的碳的 sp³ 键合起到抑制充放电时分散于非晶质碳中的金属的体积变化的作用。另外, 从增大充放电容量的点出发, 非晶质碳优选具有石墨结构等吸存锂的结构。

[0044] [金属]

[0045] 金属由从 30 ~ 70at% 的 Si 及 1 ~ 40at% 的 Sn 中选择的至少一种构成。

[0046] 所述金属是可与锂合金化且熔点低的金属,所以不与熔点高的碳发生合金化地分散于非晶质碳中。

[0047] 通过使从 30 ~ 70at% 的 Si 及 1 ~ 40at% 的 Sn 中选择的至少一种金属分散(分散成纳米团簇(nanocluster)状)于非晶质碳中,与在负极集电体上涂布石墨的负极材料相比,可以成为充放电容量(比质量容量或比体积容量)出色而且没有使循环特性劣化的负极材料 10。此外,作为使比质量容量增加的金属,包括 Si 及 Sn,作为使比体积容量增加的金属,包括 Si、Ag、In、Sn 及 Bi。

[0048] 其中,在选择 Si 作为添加的金属的情况下,负极活性物质 2 中的 Si 含量为 30 ~ 70at%。通过添加 Si,可以提高充放电容量及循环特性,而尤其通过使其含量在该范围内,则充放电容量进一步增大,另外,即使在反复进行充放电之后,也可以利用碳基质(carbon matrix)缓和 Si 的体积变化,所以可以得到良好的循环特性。如果 Si 含量不到 30at%,则增大充放电容量的效果少。此外,为了进一步提高充放电容量,优选为 35at% 以上,更优选为 40at% 以上。另一方面,如果 Si 含量超过 70at%,则不能利用碳基质缓和 Si 的体积变化,尽管初期充放电容量高,但膜结构崩解,循环特性极大地降低。此外,为了进一步提高循环特性,优选为 65at% 以下,更优选为 60at% 以下。

[0049] 另外,在选择 Sn 作为添加的金属的情况下,负极活性物质 2 中的 Sn 含量为 1 ~ 40at%。通过添加 Sn,可以提高充放电容量及循环特性,而尤其通过使其含量在该范围内,则充放电容量进一步增大,另外,即使在反复进行充放电之后,也可以利用碳基质缓和 Sn 的体积变化,所以可以得到良好的循环特性。如果 Sn 含量不到 1at%,则增大充放电容量的效果少。此外,为了进一步提高充放电容量,优选为 5at% 以上,更优选为 10at% 以上。另一方面,如果 Sn 含量超过 40at%,则不能利用碳基质缓和 Sn 的体积变化,尽管初期充放电容量高,但膜结构崩解,循环特性极大地降低。此外,为了进一步提高循环特性,优选为 35at% 以下,更优选为 30at% 以下。

[0050] 在此,分散于非晶质碳中的金属的粒径优选为 0.5 ~ 100nm。通过使从 30 ~ 70at% 的 Si 及 1 ~ 40at% 的 Sn 中选择的至少一种金属分散成粒径为 0.5 ~ 100nm 的纳米团簇状,可以进一步缓和充放电时的金属的体积变化。

[0051] 通过控制负极活性物质 2 中的碳和金属的组成来进行这样的金属的粒径的控制。此外,组成的控制可以利用在负极集电体 1 上形成负极活性物质 2 时的成膜条件来控制。另外,这样的金属的粒径的测定可以基于利用 FIB-TEM 观察或薄膜 X 射线衍射观察的金属的衍射线强度的半辐值来进行。接着,金属的组成的分析可以利用俄歇(Auger)电子分光分析(AES 分析)来进行。

[0052] 《锂离子二次电池用负极材料的制造方法》

[0053] 本发明中的锂离子二次电池用负极材料 10 的制造方法是利用气相生长法,在负极集电体 1 上形成在非晶质碳中分散从 30 ~ 70at% 的 Si 及 1 ~ 40at% 的 Sn 中选择的至少一种金属而成的负极活性物质 2 的方法。

[0054] 负极材料 10 的制造方法包括负极集电体形成工序和负极活性物质形成工序,在利用负极集电体形成工序形成负极集电体 1 之后,利用负极活性物质形成工序,用气相生

长法,在负极集电体 1 上形成在非晶质碳中分散从 30 ~ 70at% 的 Si 及 1 ~ 40at% 的 Sn 中选择的至少一种金属而成的负极活性物质 2。

[0055] 以下对各工序进行说明。

[0056] < 负极集电体形成工序 >

[0057] 负极集电体形成工序是形成负极集电体 1 的工序。即是为了形成负极活性物质 2, 准备负极集电体 1 的工序。作为负极集电体 1, 如上所述, 只要使用公知的负极集电体 1 即可。此外, 也可以利用负极集电体形成工序, 实施负极集电体 1 的变形的矫正或研磨等。

[0058] < 负极活性物质形成工序 >

[0059] 负极活性物质形成工序是利用气相生长法在非晶质碳中分散从 30 ~ 70at% 的 Si 及 1 ~ 40at% 的 Sn 中选择的至少一种金属, 并同时作为利用金属在所述非晶质碳中的分散形成的负极活性物质 2, 使其在负极集电体 1 上形成的工序。

[0060] 通过使用气相生长法, 可以使从 30 ~ 70at% 的 Si 及 1 ~ 40at% 的 Sn 中选择的至少一种金属在非晶质碳中分散成纳米团簇状, 同时在负极集电体 1 上形成负极活性物质 2。另外, 可以以宽范围自由地控制非晶质碳及金属的组成, 同时也可以容易地控制被膜厚度, 可以在负极集电体 1 上容易且简便地形成负极活性物质 2。

[0061] 另外, 在本发明中的制造方法中, 由于使用气相生长法, 所以可以通过利用蒸镀在负极集电体 1 上形成将金属分散于非晶质碳中而成的膜来得到负极材料 10。因此, 可以省略以往的制造方法中的在负极集电体上涂布石墨质碳粉末的工序、使涂布的粉末干燥的工序及将涂布、干燥后的粉末按压到负极集电体上来提高密度的工序。

[0062] 作为气相生长法, 可以使用化学气相生长法 (CVD: Chemical Vapor Deposition 法) 或物理气相生长法 (PVD: Physical Vapor Deposition 法) 等, 作为 CVD 法, 包括等离子 CVD 法, 作为 PVD 法, 包括真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、电弧离子镀 (AIP) 法、激光消融法等。尤其在必需厚膜化时, 必需使用成膜速度快的手法, 而其中 AIP 法是有效的。例如, 如果以石墨为靶进行电弧放电, 则可以使石墨在电弧放电的热的作用下, 作为碳原子或离子蒸发, 从而使非晶质碳在负极集电体表面上堆积。进而, 在使用石墨靶的 AIP 法中, 从已发生电弧放电的靶表面, 除了碳原子或离子以外, 数 μm ~ 数十 μm 的石墨的微粒 (大粒子 (macroparticle)) 也飞出, 进而在负极集电体上堆积, 所以与溅射法或离子镀法相比, 可以形成石墨构造多的膜。因此, 可以形成吸存更多锂的膜。如果与该利用 AIP 法形成非晶质碳膜的同时, 在同一腔室 (chamber) 内利用真空蒸镀法或溅射法, 使 Si 及 / 或 Sn 蒸发, 则可以形成含有 Si 及 / 或 Sn 的非晶质碳膜 (负极活性物质)。另外, 在利用 AIP 法进行放电时, 如果边导入甲烷或乙烯等烃气体边实施, 则在电弧放电的作用下, 这些烃气体分解并作为非晶质碳膜堆积于负极集电体表面, 所以可以进一步提高成膜速度。

[0063] 接着, 参照图 2、3, 对使用溅射法的情况及使用 AIP 法的情况下的锂离子二次电池用负极材料 10 的制造方法的一例进行说明, 但只要使用气相生长法即可, 不限于这些例子。此外, 在此对使用 Sn (锡) 作为金属的情况进行说明。另外, 溅射装置及 AIP- 溅射复合装置的构成不限于图 2、3 所示的构成, 可以使用公知的装置。

[0064] 就使用溅射法的情况而言, 如图 2 所示, 首先, 在溅射装置 20 的腔室 21 内, 设置 $\phi 100\text{mm} \times$ 厚 5mm 的碳靶 22 及锡靶 23, 将纵 50 \times 横 50 \times 厚 0.02mm 的铜箔 24 设置成与碳靶 22 及锡靶 23 对置。接着, 抽真空, 使腔室 21 内的压力成为 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下, 使腔室 21 内

成为真空状态。之后,向腔室 21 内导入 Ar 气体,使腔室 21 内的压力成为 0.26Pa,向碳靶 22 及锡靶 23 外加 DC(直流),使其产生等离子,溅射碳靶 22 及锡靶 23。这样,在铜箔 24 上成膜在非晶质碳中分散有锡的膜(负极活性物质)。这样地进行,可以制造锂离子二次电池用负极材料。

[0065] 就使用 AIP 法的情况而言,如图 3 所示,首先,在 AIP- 溅射复合装置 30 的腔室 31 内,设置 $\phi 100\text{mm} \times$ 厚 16mm 的石墨靶 32 及 $\phi 6$ 英寸 \times 厚 6mm 的锡靶 33,将纵 50 \times 横 50 \times 厚 0.02mm 的铜箔 34 设置在公转的圆筒状的基板台 35 表面。接着,抽真空,使腔室 31 内的压力成为 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下,使腔室 31 内成为真空状态。之后,向腔室 31 内导入 Ar 气体,使腔室 31 内的压力成为 0.26Pa,向石墨靶 32 及锡靶 33 外加 DC(直流),使石墨靶 32 发生电弧放电,使锡靶 33 发生电晕放电,利用电弧放电的热使石墨蒸发,同时利用氩的溅射使锡蒸发。这样,在铜箔 34 上成膜在非晶质碳中分散有锡的膜(负极活性物质)。这样地进行,可以制造锂离子二次电池用负极材料。

[0066] 此外,在进行本发明时,在不给所述各工序带来不良影响的范围内,在所述各工序间或前后,也可以含有例如负极集电体洗涤工序、温度调节工序等以及其他工序。

[0067] 《锂离子二次电池》

[0068] 本发明中的锂离子二次电池是使用上述记载的锂离子二次电池用负极材料的锂离子二次电池。通过使用本发明中的负极材料,可以制造具有高充放电容量且循环特性出色的锂离子二次电池。

[0069] < 锂离子二次电池的形态 >

[0070] 作为锂离子二次电池的形态,例如可以举出圆筒型、硬币(coin)型、基板搭载薄膜型、方型、密封(seal)型等,但只要是能够使用本发明中的负极材料的形态,可以为任意形态。

[0071] 锂离子二次电池主要由负极材料、正极材料、绝缘这些电极材料的隔板材料、辅助电极材料间的电荷移动的电解液、收容它们的电池箱构成。

[0072] 以下对各构成进行说明。

[0073] < 负极材料 >

[0074] 负极材料使用上述的本发明中的负极材料,另外,该负极材料利用上述的本发明中的制造方法制造。

[0075] < 正极材料 >

[0076] 对正极材料没有特别限定,可以使用公知的材料,例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等含锂的氧化物。对正极材料的制造方法也没有特别限定,可以为公知的方法,例如可以在粉末状的这些正极材料中添加除了粘合剂以外必要时添加的导电材料、溶剂等,充分地混炼,然后在铝箔等集电体上涂布、干燥、冲压(press),从而制造。

[0077] < 隔板材料 >

[0078] 对隔板材料也没有特别限定,可以使用公知的材料,例如可以使用将聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃作为原料的多孔质体的薄膜或无纺布等的隔板材料。

[0079] < 电解液 >

[0080] 电解液被注入到电池箱中进而被密闭。该电解液可以使在充放电时在负极材料及正极材料中利用电化学反应生成的锂离子移动。

[0081] 作为电解液的电解质用溶剂,可以使用能够溶解锂盐的公知的对质子有惰性的低介电常数的溶剂。例如可以单独或混合多种使用碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙基酯、乙腈、丙腈、四氢呋喃、 γ -丁内酯、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧杂戊环、4-甲基-1,3-二氧杂戊环、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二乙醚、环丁砜、甲基环丁砜、硝基甲烷、N,N-二甲替甲酰胺、二甲亚砜等溶剂。

[0082] 作为用作电解液的电解质的锂盐,例如 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等,这些盐可以单独使用或混合多种使用。

[0083] < 电池箱 >

[0084] 电池箱收容上述的负极材料、正极材料、隔板材料、电解液等。

[0085] 此外,在制造锂固体二次电池、聚合物锂二次电池的情况下,通过与公知的正极材料、聚合物电解质、固体电解质一起使用本发明的锂离子二次电池用负极材料,可以制造安全性高、高容量的二次电池。

[0086] 【实施例】

[0087] 接着,对满足本发明的要件的实施例和不满足本发明的要件的比较例进行比较,具体说明本发明中的锂离子二次电池用负极材料及其制造方法以及锂离子二次电池。

[0088] [第 1 实施例]

[0089] 利用以下方法制作样品 No. 1 ~ 4。

[0090] < 样品 No. 1 >

[0091] 在如图 2 所示的溅射装置的腔室内,设置 $\phi 100\text{mm} \times$ 厚 5mm 的碳靶及锡靶 (Furuchi 化学株式会社),将纵 50 \times 横 50 \times 厚 0.02mm 的铜箔 (Furuchi 化学株式会社) 设置成与碳靶及锡靶对置,抽真空,使腔室内成为 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下,使腔室内成为真空状态。之后,向腔室内导入 Ar 气体,使腔室内的压力成为 0.26Pa,向碳靶及锡靶外加 DC(直流),使其产生等离子,溅射碳靶及锡靶。这样,在铜箔上成膜在非晶质碳中分散有锡的膜,制作锂离子二次电池用负极材料。

[0092] 利用 FIB-TEM 观察,检测该负极材料中的非晶质碳中的金属的分散状态。图 4 是本发明中的锂离子二次电池用负极材料的 FIB-TEM 观察像。

[0093] 如图 4 所示,FIB-TEM 观察时的碳可观察到非晶质的相,在非晶质碳中,可观察到分散有 2 ~ 5nm 的大小的锡粒子的结构。

[0094] < 样品 No. 2 >

[0095] 在腔室内,只设置 $\phi 100\text{mm} \times$ 厚 5mm 的锡靶 (Furuchi 化学株式会社),只向安装有该锡靶的电极外加 DC,使其产生等离子,溅射锡靶。这样,在铜箔上只成膜锡。其他条件与制作样品 No. 1 时相同。

[0096] < 样品 No. 3 >

[0097] 在腔室内,只设置 $\phi 100\text{mm} \times$ 厚 5mm 的氧化锡 (组成式: SnO_2) 靶,将安装有该氧化锡靶的电源换成 RF(高频)电源,只向该电极外加 RF,使其产生等离子,溅射氧化锡靶。这样,在铜箔上只成膜氧化锡。其他条件与制作样品 No. 1 时相同。

[0098] < 样品 No. 4 >

[0099] 在铜箔上,使用粘合剂,涂布石墨,对其进行干燥、冲压,制作石墨负极材料。

[0100] 利用以下方法,对这样地进行制作的样品 No. 1 ~ 4 进行充放电特性评价。

[0101] [充放电特性评价]

[0102] 配置得到的负极材料和作为对电极为正极材料的金属锂,在两电极材料间夹持聚丙烯制的多孔质体的隔板材料。作为电解液,使用以体积比 1 对 1 将 1mol/l 的六氟化磷酸锂盐溶解于碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯的混合有机溶剂中而成的溶液,制作 2 极式电池的评价用电池。此外,将表示使用的评价用电池的结构模式图示于图 5。

[0103] 对该评价用电池,在室温下,使充放电速度为 0.2C,使截止 (cut-off) 电压为充电时 0.005V、放电时 1.2V,作为 1 个循环,将该充放电进行 10 个循环。接着,求得初次的放电容量 (初期放电容量) 及第 10 个循环的容量维持率。其中,利用“第 10 个循环的放电容量 ÷ 初期放电容量 × 100”的式求得容量维持率。

[0104] 将这些结果示于表 1。其中,在样品 No. 1、2 中,锡还存在于负极材料的表面,该表面的锡已被氧化,所以作为构成成分,还含有氧化锡。另外,就样品 No. 1、2 的锡、样品 No. 3 的氧化锡而言,其含量 (组成) 为 35at%,利用后述的俄歇 (Auger) 电子分光分析 (AES 分析) 来求得其含量。

[0105] 【表 1】

[0106]

样品 No.	负极活性物质的构成成分	初期放电容量 (mAh/g)	第 10 个循环的容量维持率 (%)
1	碳、锡、氧化锡	470	85
2	锡、氧化锡	720	30
3	氧化锡	560	65
4	碳	270	85

[0107] 如表 1 所示,作为实施例的样品 No. 1 满足本发明的要件,所以与作为使用粘合剂在铜箔上涂布石墨的比较例的样品 No. 4 相比,示出高初期放电容量。另外,与作为只形成锡或氧化锡的膜的比较例的样品 No. 2、3 相比,示出出色的容量维持率。

[0108] 另一方面,作为比较例的样品 No. 2、3 与作为使用粘合剂在铜箔上涂布石墨的比较例的样品 No. 4 相比,示出高初期放电容量,但容量维持率低。样品 No. 4 示出与作为实施例的样品 No. 1 同等高的容量维持率,但初期放电容量与其他样品相比,低。

[0109] 这样,可知在集电体上形成在非晶质碳中分散有 2 ~ 5nm 的大小的锡的膜而成的负极材料示出比石墨负极材料高的初期放电容量,另外,与在集电体上形成锡或氧化锡的膜而成的负极材料相比,锂离子充放电第 10 个循环的容量维持率高。

[0110] [第 2 实施例]

[0111] 在第 2 实施例中,选择 Sn 作为金属,进而使用已改变其含量 (组成) 的锂离子二次电池用负极材料。

[0112] (成膜方法)

[0113] 利用与第 1 实施例的样品 No. 1 相同的方法,制作作为锡与碳的混合膜的样品 No. 5 ~ 8。通过调节成膜时的输出功率来进行 Sn 含量 (Sn 组成) 的调节。

[0114] (组成分析)

[0115] 在 Sn 组成的分析中,实施俄歇电子分光分析(AES 分析),得到膜中的元素浓度。在此,AES 分析是使用珀金埃尔默公司制 PHI650 扫描型俄歇电子分光装置,对直径 10 μm 的区域进行分析。

[0116] 利用以下方法,对这样地进行制作的样品 No. 5 ~ 8 进行充放电特性评价。

[0117] [充放电特性评价]

[0118] 利用与第 1 实施例相同的方法,制作 2 极式电池的评价用电池。

[0119] 对该评价用电池,在室温下,使充放电速度为 1C,使截止电压为充电时 0.005V、放电时 1.2V,作为 1 个循环,将该充放电进行 500 个循环。接着,求得第 500 个循环的容量维持率。其中,利用“第 500 个循环的放电容量 ÷ 初期放电容量 × 100”的式求得容量维持率,容量维持率为 75% 以上为合格。

[0120] 将这些结果示于表 2。另外,将表示 Sn 含量与第 500 个循环的容量维持率的关系示于图 6。

[0121] 【表 2】

样品 No.	负极活性物质的构成成分	Sn 含量 (at%)	第 500 个循环的容量维持率 (%)
[0122] 5	碳、锡、氧化锡	5	85
6		35	80
7		50	10
8		75	5

[0123] 如表 2 及图 6 所示,作为实施例的样品 No. 5、6 的 Sn 含量满足本发明的范围,所以即使是在第 500 个循环之后,也示出高容量维持率。另一方面,作为比较例的样品 No. 7、8 的 Sn 含量没有满足本发明的范围,所以第 500 个循环的容量维持率极大地降低。

[0124] [第 3 实施例]

[0125] 在第 3 实施例中,选择 Si 作为金属,进而使用已改变其含量(组成)的锂离子二次电池用负极材料。

[0126] (成膜方法)

[0127] 利用与第 1 实施例相同的溅射装置,将设置于腔室内的靶作为 φ 101.6mm × 厚 5mm 的碳靶(Furuchi 化学株式会社)及硅靶(株式会社高纯度化学研究所),制作作为硅与碳的混合膜的样品 No. 9 ~ 15。通过调节成膜时的输出功率来进行 Si 含量(Si 组成)的调节。此外,作为比较例,也使用上述样品 No. 4。

[0128] (组成分析)

[0129] 在 Si 及 C 组成的分析中,实施俄歇电子分光分析(AES 分析),得到膜中的元素浓度。在此,AES 分析是使用珀金埃尔默公司制 PHI650 扫描型俄歇电子分光装置,对直径 10 μm 的区域进行分析。在膜中存在 10at% 以下的在成膜时不可避免地混入的来源于基板的铜及氧等杂质,除此以外,将 (Si 的原子分率)/(Si 的原子分率 + C 的原子分率) 作为膜中的 Si 组成,同样地将 (C 的原子分率)/(Si 的原子分率 + C 的原子分率) 作为膜中的 C 组成,进行计算。在这些样品中,将对样品 No. 10 进行 AES 分析的结果示于图 7。

[0130] 利用以下方法,对这样地进行制作的样品 No. 9 ~ 15 及样品 No. 4 进行充放电特性

评价。

[0131] [充放电特性评价]

[0132] 利用与第 1 实施例相同的方法,制作 2 极式电池的评价用电池。

[0133] 对该评价用电池,在室温下,使充放电速度为 1C,使截止电压为充电时 0.01V、放电时 2V,作为 1 个循环,将该充放电进行 100 个循环。接着,求得第 100 个循环的容量维持率及第 100 个循环的容量(维持容量)。其中,利用示出充放电循环数与维持容量的关系的曲线图的斜率求得容量维持率,容量维持率为 75%以上而且维持容量为 270mAh/g 以上为合格。

[0134] 将这些结果示于表 3。另外,将表示 Si 含量与第 100 个循环的维持容量的关系示于图 8。

[0135] 【表 3】

[0136]

样品 No.	负极活性物质的构成成分	Si 含量 (at%)	C 含量 (at%)	第 100 个循环的容量维持率 (%)	第 100 个循环的容量 (mAh/g)
9	碳、硅	40	60	80	330
10		60	40	> 100	420
11		65	35	75	370
12		0	100	85	75
13		20	80	80	200
14		80	20	< 5	< 20
15		100	0	< 5	< 20
4	碳	0	100	75	250

[0137] 如表 3 及图 8 所示,作为实施例的样品 No. 9 ~ 11 的 Si 含量满足本发明的范围,所以与作为只形成石墨膜的比较例的样品 No. 4 相比,即使在第 100 个循环之后,也示出高容量。另一方面,作为比较例的样品 No. 12、13 的 Si 含量不到下限值,所以第 100 个循环的容量低。另外,作为比较例的 No. 14、15 的 Si 含量超过上限值,所以第 100 个循环的容量维持率及第 100 个循环的容量的任意一种均低。

[0138] [第 4 实施例]

[0139] 在第 4 实施例中,作为成膜方法,同时利用 AIP 法成膜非晶质碳、利用溅射法成膜 Sn,制作锂离子电池用负极材料。

[0140] 在如图 3 所示的 AIP-溅射复合装置的腔室内,设置 $\phi 100\text{mm} \times$ 厚 16mm 的石墨靶及 $\phi 6$ 英寸 \times 厚 6mm 的锡靶(株式会社高纯度化学研究所制,纯度 99.99 质量%),将纵 50 \times 横 50 \times 厚 0.02mm 的铜箔(Furuchi 化学株式会社)设置在公转的圆筒状的基板台表面,抽真空,使腔室内的压力成为 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下,使腔室内成为真空状态。之后,向腔室内导入 Ar 气体,使腔室内的压力成为 0.26Pa,向石墨靶及锡靶外加 DC(直流),使石墨靶发生电弧放电,使锡靶发生电晕放电,利用电弧放电的热使石墨蒸发,同时利用氩的溅射使锡蒸发。这样,在铜箔上成膜在非晶质碳中分散有锡的膜(负极活性物质),制作锂离子二次电池用负极材料。此时的电弧放电电流为 60A,溅射功率为 500W,作为向基板外加的偏压(bias)为 0V,进行 1 小时的成膜。

[0141] 利用 FIB-TEM 观察,检测该负极材料中的非晶质碳中的锡的分散状态,结果碳的结构为在非晶质结构中含有乱层结构的石墨,且在碳相中可观察到分散有粒径为 5 ~ 10nm 的锡粒子的结构。另外,用 SEM 观察截面,结果负极材料的膜厚为 5 μ m。在 Sn 组成的分析中,与第 2 实施例同样地实施俄歇电子分光分析(AES 分析),得到 3at%。

[0142] 对这样地进行制作的样品,利用与第 2 实施例同样的方法,进行充放电特性评价,求得初期放电容量的测定和充放电 500 个循环时的容量维持率。结果,初期放电容量为 425mAh/g,容量维持率为 88%。这样,就同时进行利用 AIP 法的非晶质碳膜的形成和利用溅射法的 Sn 膜的形成而得到的负极材料而言,与作为只形成石墨膜的比较例的样品 No. 4 相比,示出高的初期放电容量,容量维持率示出 75%以上。

[0143] 从以上结果可知,如果利用本发明中的锂离子二次电池用负极材料,则可以得到兼具充足的充放电容量和出色的循环特性的锂离子二次电池。

[0144] 以下对本发明的优选实施方式、实施例进行了说明,但本发明不限于上述实施方式、实施例,在能够符合本发明的主旨的范围内,也可以宽泛地进行变更、改变进而实施,均被包括在本发明的技术范围内。

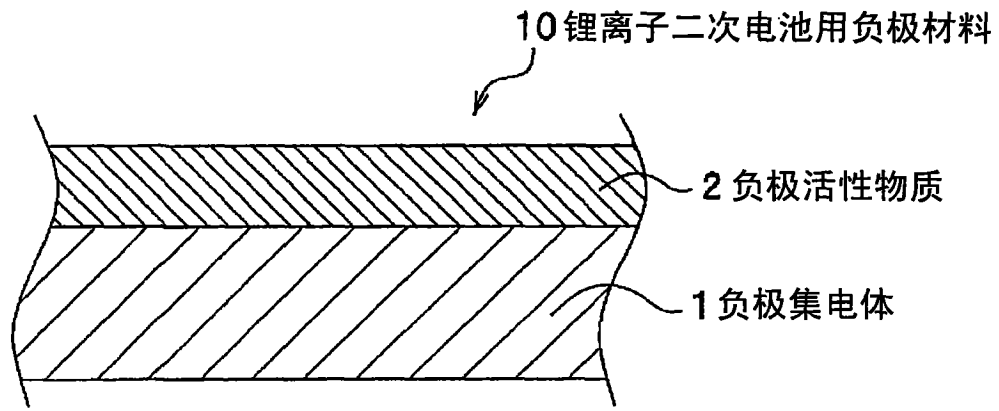


图 1

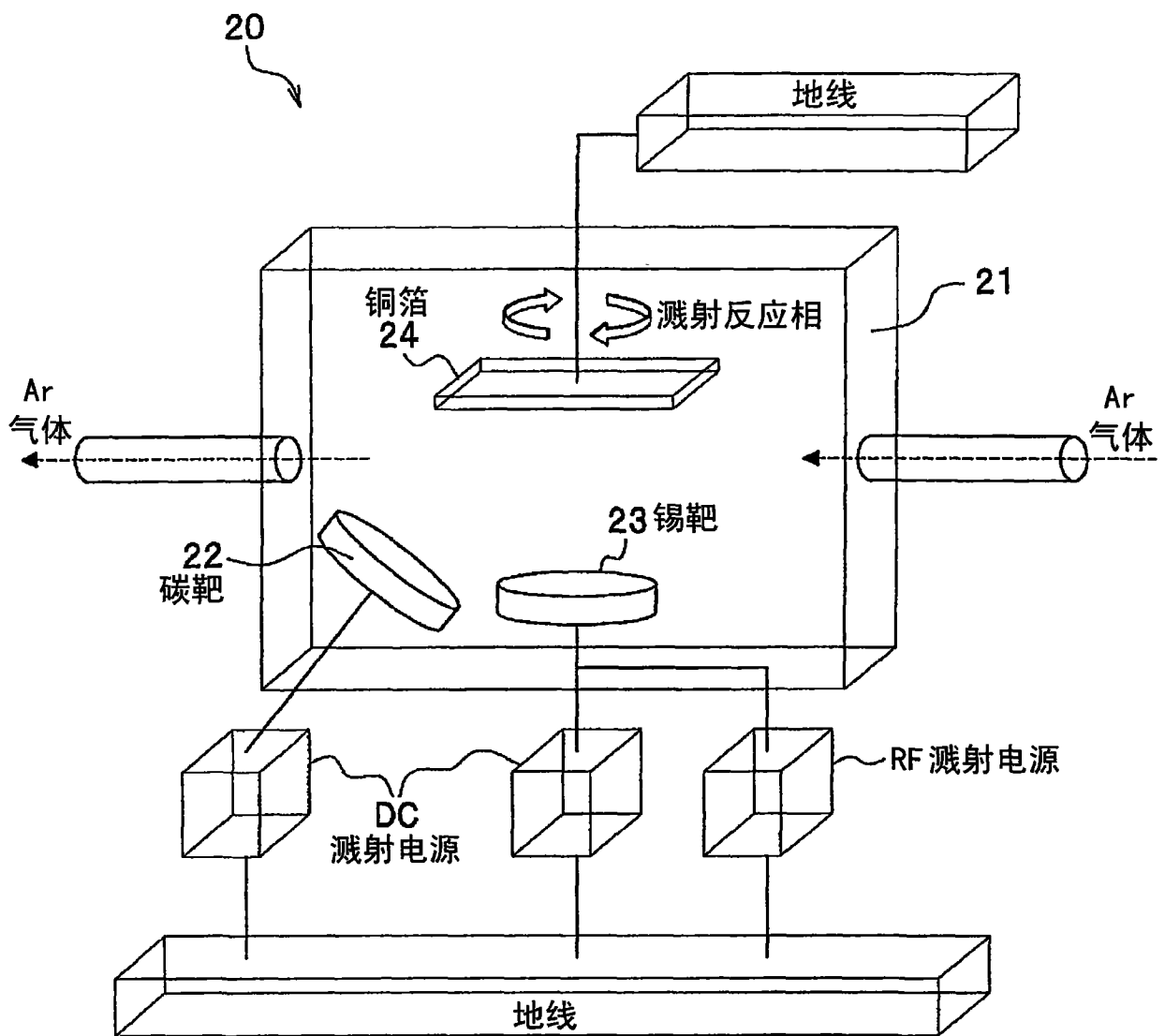


图 2

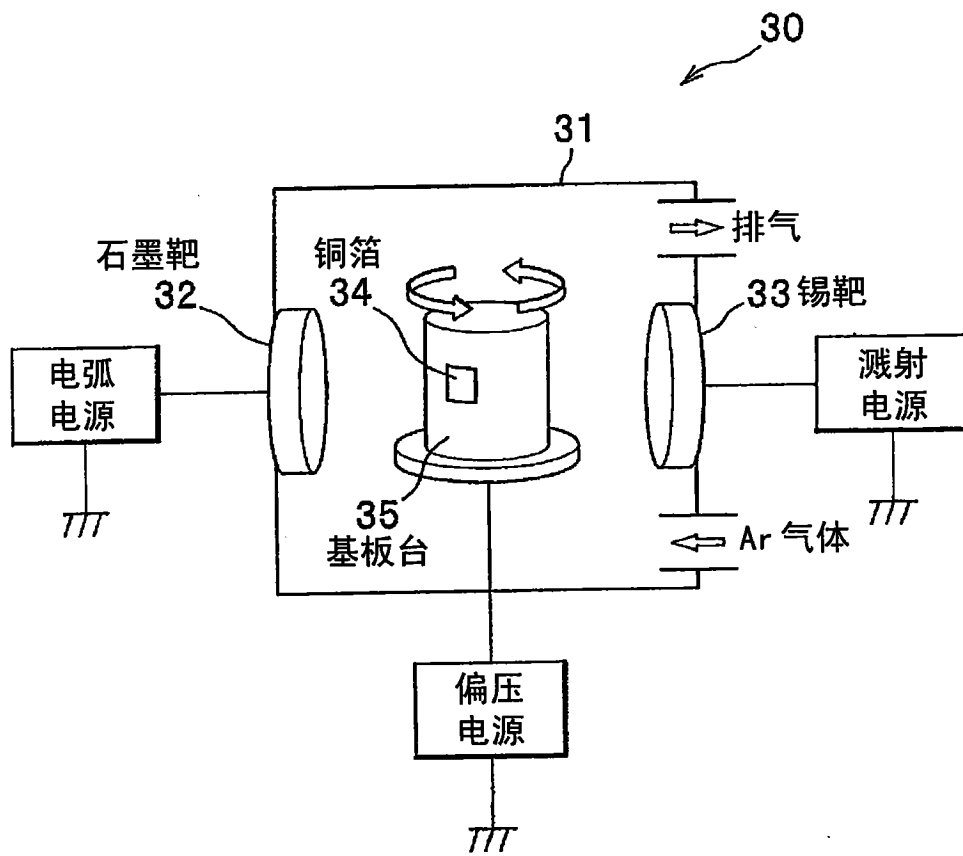


图 3

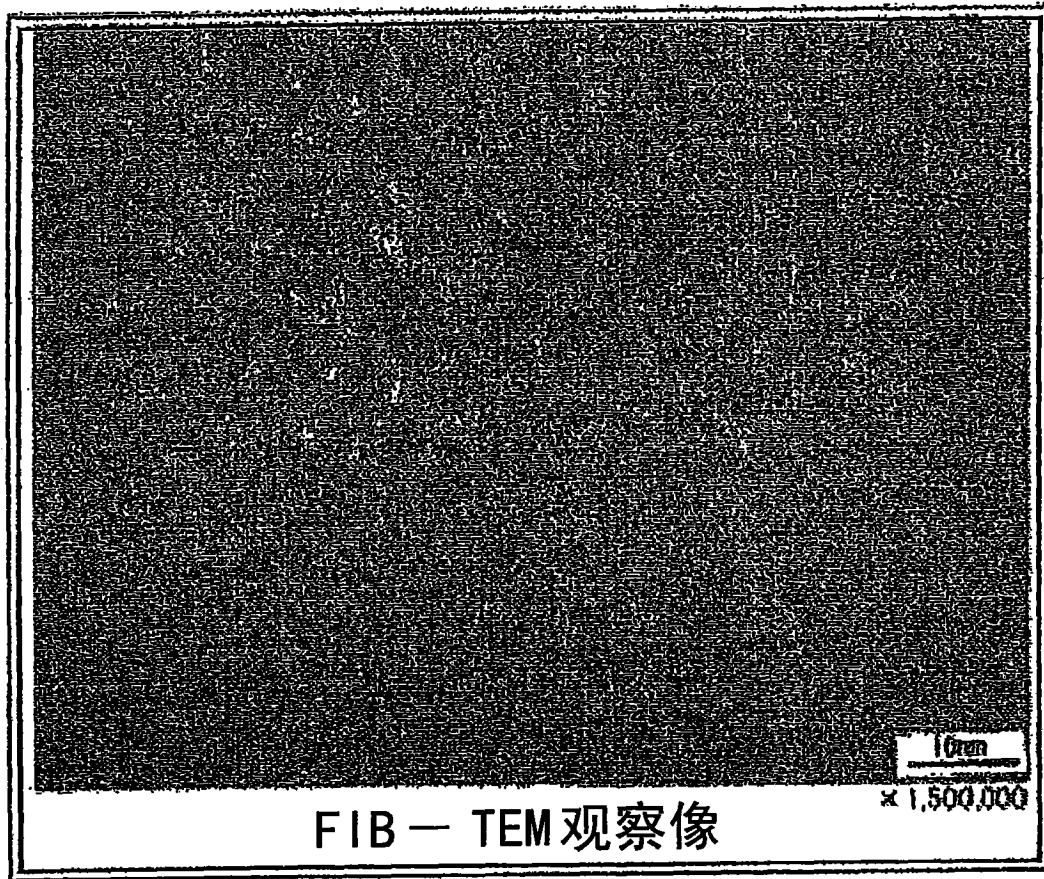


图 4

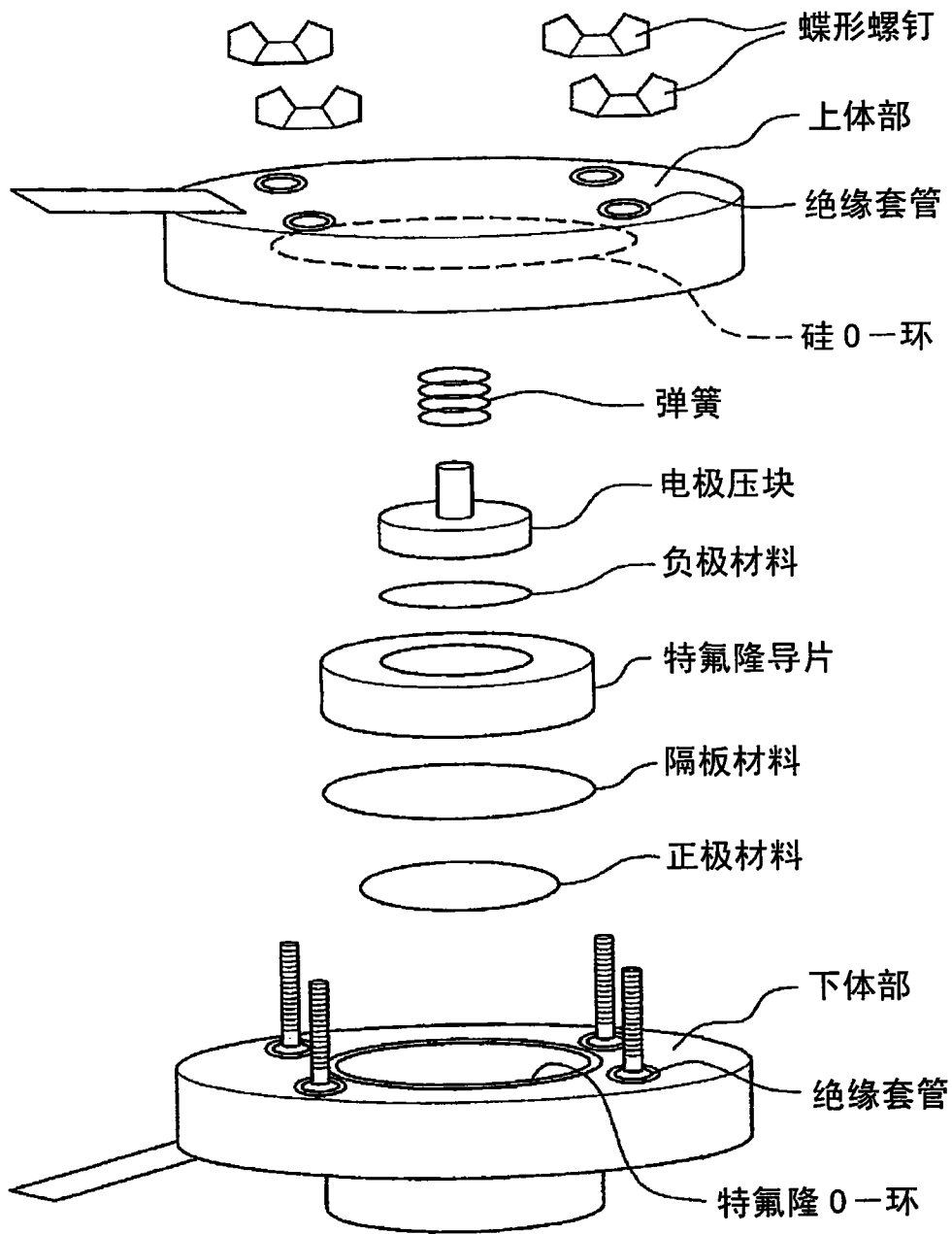


图 5

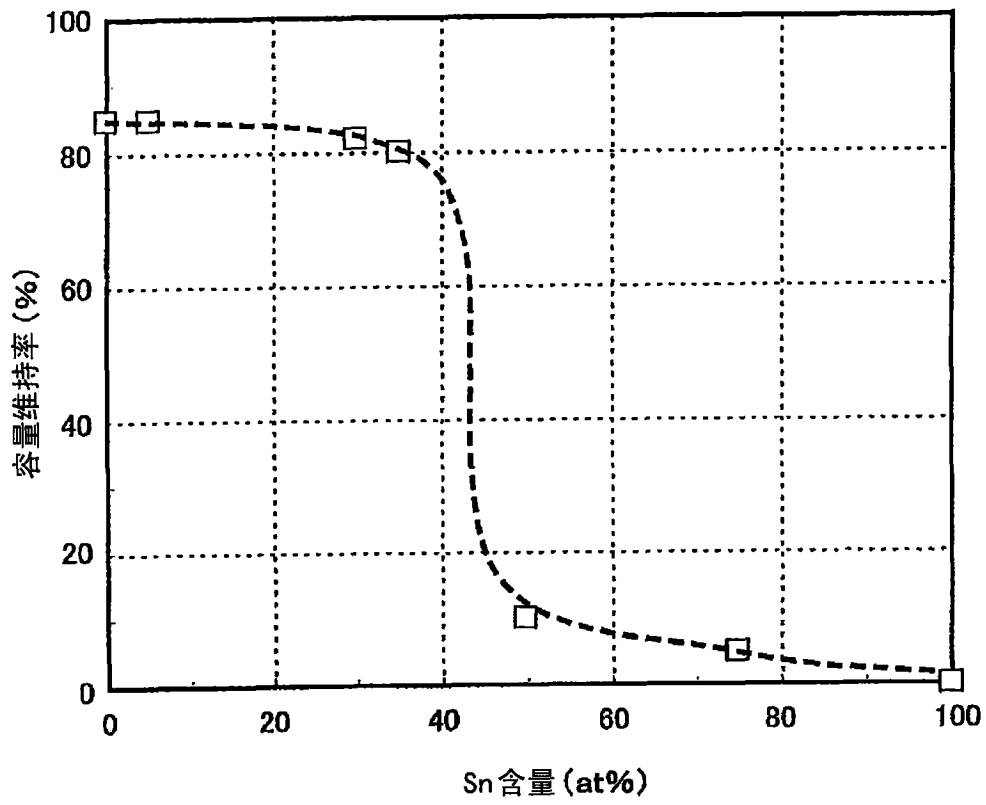


图 6

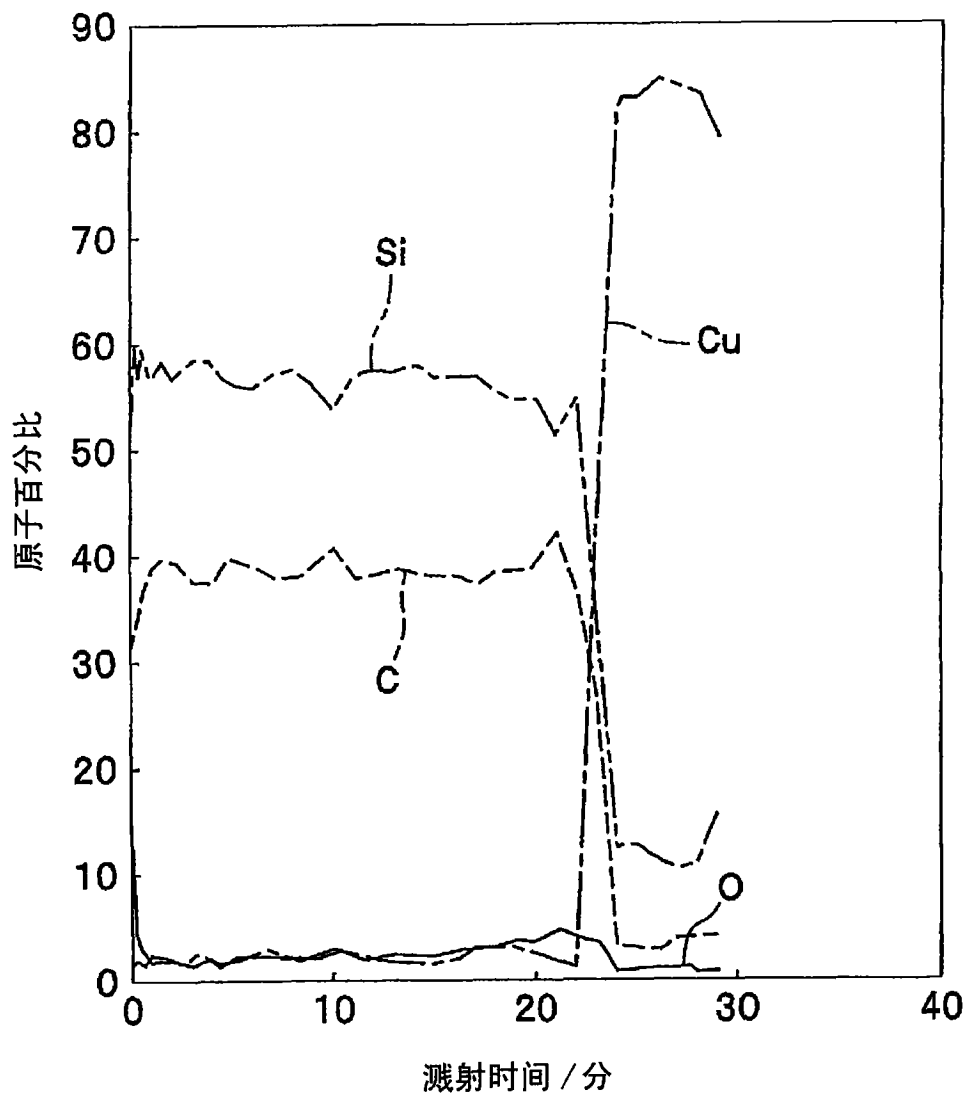


图 7

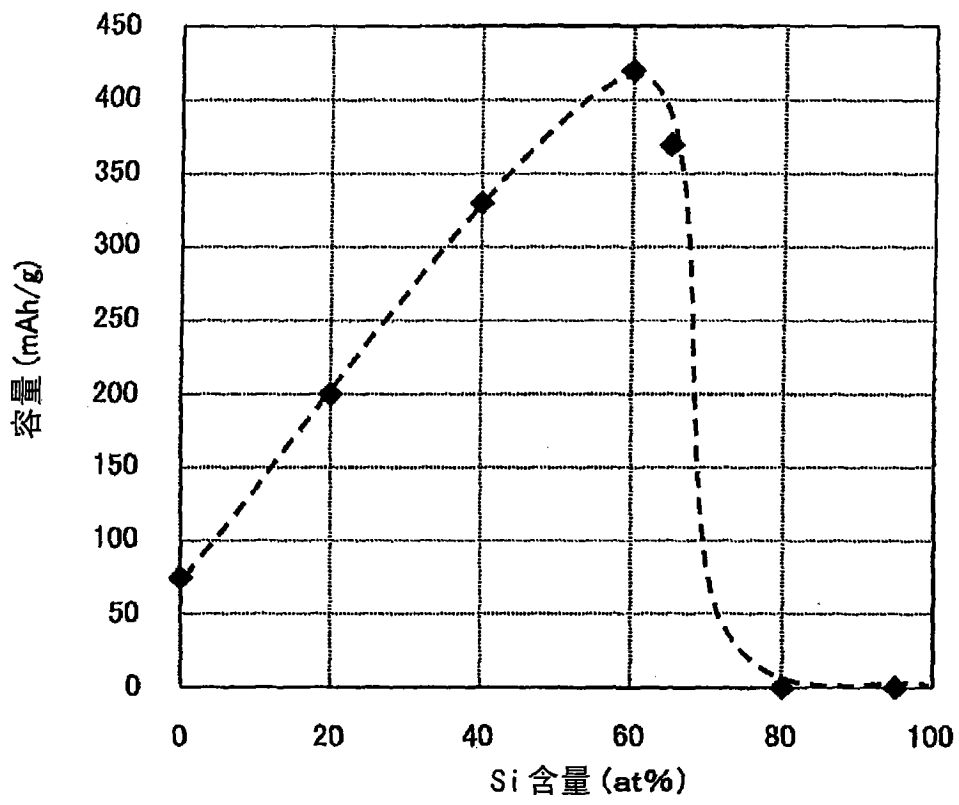


图 8