



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105580171 B

(45)授权公告日 2017.10.03

(21)申请号 201480052497.X

(22)申请日 2014.09.11

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105580171 A

(43)申请公布日 2016.05.11

(30)优先权数据  
2013-196427 2013.09.24 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.03.23

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2014/004693 2014.09.11

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/045316 JA 2015.04.02

(73)专利权人 三洋电机株式会社  
地址 日本大阪府

(72)发明人 南博之 明乐达哉 砂野泰三

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277  
代理人 刘新宇

(51)Int.Cl.  
*H01M 4/48*(2006.01)  
*H01M 4/36*(2006.01)  
*H01M 4/525*(2006.01)  
*H01M 10/052*(2006.01)

(56)对比文件  
CN 1407641 A, 2003.04.02,  
CN 102227835 A, 2011.10.26,  
CN 102110853 A, 2011.06.29,  
JP 特开2004-185991 A, 2004.07.02,  
审查员 廖菊蓉

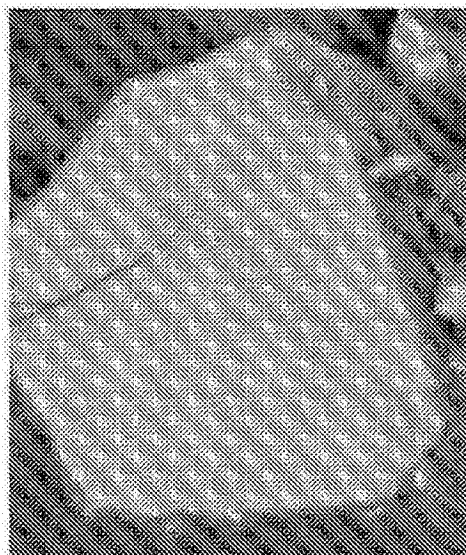
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

### (54)发明名称

非水电解质二次电池用负极活性物质及使用  
了该负极活性物质的非水电解质二次电池

### (57)摘要

使用 $\text{SiO}_x$ 作为负极活性物质的非水电解质二次电池中,初次充放电效率及循环特性提高。本发明提供一种非水电解质二次电池用负极活性物质,其是包含 $\text{SiO}_x$ ( $0.8 \leq x \leq 1.2$ )的颗粒,且在颗粒内部具有裂缝。 $\text{SiO}_x$ 优选包含硅酸锂相、Si-M化合物或M的氧化物(M为选自Al、Ti、Fe及Ni中的至少1种)。裂缝优选从颗粒内部以放射状形成。



1. 一种非水电解质二次电池用负极活性物质,其为具备 $\text{SiO}_x$ 以及Si-M化合物或M的氧化物的颗粒,且在颗粒内部具有裂缝, $\text{SiO}_x$ 中, $0.8 \leq x \leq 1.2$ ,M为选自Al、Ti、Fe及Ni中的至少1种。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池用负极活性物质,其中,所述裂缝从颗粒内部以放射状形成。

3. 根据权利要求2所述的非水电解质二次电池用负极活性物质,其中,所述颗粒的外周部具有所述裂缝。

4. 根据权利要求1~权利要求3中任一项所述的非水电解质二次电池用负极活性物质,其中,所述裂缝的最大宽度相对于粒径的比率为0.2以下。

5. 一种非水电解质二次电池,其具备:包含权利要求1~权利要求4中任一项所述的负极活性物质的负极;

包含正极活性物质的正极;

配置在所述正极与所述负极之间的分隔件;和

非水电解质。

6. 根据权利要求5所述的非水电解质二次电池,其中,所述正极活性物质包含含有锂和金属元素R的氧化物,

所述金属元素R包含选自包含钴、镍的组中的至少一种,

所述正极和所述负极中包含的锂量的总和x与所述氧化物中包含的所述金属元素R的量 $R_c$ 的比率 $x/R_c$ 大于1.01。

## 非水电解质二次电池用负极活性物质及使用了该负极活性物质的非水电解质二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解质二次电池用负极活性物质及使用了该负极活性物质的非水电解质二次电池。

### 背景技术

[0002] 与石墨等碳材料相比,以硅(Si)、及 $\text{SiO}_x$ 表示的硅氧化物的每单位体积的容量高,因此正在研究对负极活性物质的适用。尤其, $\text{SiO}_x$ 在充电时吸藏 $\text{Li}^+$ 时的体积膨胀率比Si小,因此期待早期的实用化。例如,专利文献1提出了将 $\text{SiO}_x$ 与石墨混合作为负极活性物质的非水电解质二次电池。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2010-233245号公报

### 发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 但是,将 $\text{SiO}_x$ 等用作负极活性物质的非水电解质二次电池与将石墨用作负极活性物质的情况相比时,存在初次充放电效率差、循环初期的容量降低较大这样的问题。

[0008] 用于解决问题的方案

[0009] 上述问题发生的主要原因是充放电时 $\text{SiO}_x$ 等的体积变化比石墨更大。活性物质大的体积变化被认为与例如招致活性物质层的导电性的降低、初次充放电效率的恶化等有关。

[0010] 为了解决上述问题,本发明所述的非水电解质二次电池用负极活性物质的特征在于,其为包含 $\text{SiO}_x$  ( $0.8 \leq X \leq 1.2$ )的颗粒,且在颗粒内部具有裂缝。

[0011] 本发明所述的非水电解质二次电池具备:包含上述负极活性物质的负极、正极、配置在上述正极与上述负极之间的分隔件和非水电解质。

[0012] 发明的效果

[0013] 根据本发明,使用 $\text{SiO}_x$ 作为负极活性物质的非水电解质二次电池能够改善初次充放电效率及循环特性。

### 附图说明

[0014] 图1为示出了实施例中使用的负极活性物质颗粒的截面的第1电子显微镜图像。

### 具体实施方式

[0015] 以下,针对本发明的实施方式详细地进行说明。

[0016] 对于本说明书中的“大致\*\*”,以“大致同等”为例进行说明,完全相同自不必说,且

还包括被认为实质上相同的意思。

[0017] 作为本发明实施方式的一个例子的非水电解质二次电池具备：包含正极活性物质的正极、包含负极活性物质的负极、包含非水溶剂的非水电解质和分隔件。作为非水电解质二次电池的一个例子，可列举出正极与负极介由分隔件卷绕而成的电极体和非水电解质被收纳于外壳体的结构。

[0018] [正极]

[0019] 正极优选由正极集电体和形成在正极集电体上的正极活性物质层构成。对于正极集电体，例如可以使用具有导电性的薄膜体、尤其是铝等的在正极的电位范围内稳定的金属箔和/或合金箔、具有铝等的金属表层的薄膜。正极活性物质层优选在正极活性物质之外包含导电材料及粘结剂。

[0020] 正极活性物质没有特别限定，优选为含锂过渡金属氧化物。含锂过渡金属氧化物可以含有Mg、Al等非过渡金属元素。作为具体例，可列举出钴酸锂、磷酸铁锂为代表的橄榄石型磷酸锂、Ni-Co-Mn、Ni-Mn-Al、Ni-Co-Al等含锂过渡金属氧化物。正极活性物质可以单独使用1种，也可以混合多种使用。

[0021] 对于导电材料，可以使用炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨等碳材料、及它们的2种以上的混合物等。对于粘结剂，可以使用聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇及它们的2种以上的混合物等。

[0022] [负极]

[0023] 负极优选具备负极集电体和形成在负极集电体上的负极活性物质层。对于负极集电体，例如可以使用具有导电性的薄膜体、尤其是铜等的在负极的电位范围内稳定的金属箔和/或合金箔、具有铜等的金属表层的薄膜。负极活性物质层优选在负极活性物质之外包含粘结剂。作为粘结剂，也可以与正极的情况同样地使用聚四氟乙烯等，但优选使用苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、聚酰亚胺等。粘结剂也可以与羧甲基纤维素等增稠剂并用。

[0024] 负极活性物质为包含 $\text{SiO}_x$  ( $0.8 \leq x \leq 1.2$ )的颗粒，且在颗粒内部具有裂缝。通过在颗粒内部具有裂缝，能够缓和在充放电时的 $\text{SiO}_x$ 颗粒的体积变化，使用了上述负极活性物质的非水电解质二次电池中，初次充放电效率及循环特性得以大幅改善。

[0025] 上述裂缝优选从 $\text{SiO}_x$ 颗粒内部以放射状形成。这是因为，将颗粒内部作为起点而形成的裂缝与将颗粒表面作为起点而形成的裂缝相比，缓和体积变化的效果大。从 $\text{SiO}_x$ 颗粒内部以放射状延伸的裂缝，优选其至少一部分到达颗粒的外周。裂缝达到 $\text{SiO}_x$ 颗粒的外周时，能将颗粒内产生的充放电时的体积变化的应力释放到颗粒外。

[0026] 对于上述裂缝， $\text{SiO}_x$ 颗粒截面的最大宽度相对于 $\text{SiO}_x$ 颗粒的平均一次粒径( $D_{50}$ )优选为0.2以下。裂缝的最大宽度相对于 $\text{SiO}_x$ 颗粒的粒径变得大于0.2时，一部分的颗粒有可能裂开，或者由于充放电时的 $\text{SiO}_x$ 的体积变化导致颗粒有时裂开。 $\text{SiO}_x$ 颗粒裂开时，颗粒的表面积变大，加速与电解液的副反应，因此初次充放电效率、循环特性降低。上述裂缝的最小宽度相对于粒径优选为0.001以上、0.005以上、进一步优选为0.01以上。需要说明的是，即使是裂缝宽度比上述值小的裂缝，有时在充放电时该裂缝成为核，形成包含在上述范围内的裂缝。

[0027] 为了使 $\text{SiO}_x$ 颗粒内部形成裂缝，例如有如下方法：将溶解有锂化合物的水溶液与 $\text{SiO}_x$ 颗粒混合后，使水蒸发，从 $\text{SiO}_x$ 颗粒表面析出锂化合物，对颗粒表面析出了锂化合物的

SiO<sub>x</sub>颗粒在500℃~1000℃下进行煅烧的方法。煅烧后的SiO<sub>x</sub>颗粒中形成有裂缝,并且包含硅酸锂相。根据上述方法,在SiO<sub>x</sub>颗粒表面均匀地析出了锂化合物,因此在煅烧时SiO<sub>x</sub>颗粒整体均匀地发生反应,从而容易控制裂缝形成,另外,裂缝变得容易从SiO<sub>x</sub>颗粒以放射状形成。需要说明的是,溶解有锂化合物的水溶液显碱性,因此直接投入SiO<sub>x</sub>颗粒时,SiO<sub>x</sub>颗粒内的Si溶出而形成空隙,能量密度降低。因此,优选用HCl等酸进行中和。另外,对于颗粒内部具备裂缝的SiO<sub>x</sub>颗粒,例如有:将包含SiO<sub>x</sub>颗粒和金属元素M的化合物(M为选自Al、Ti、Fe、Ni中的至少1种)混合进行煅烧的方法。煅烧后的SiO<sub>x</sub>颗粒中形成有裂缝,并且包含Si-M化合物或金属元素M的氧化物。

[0028] 对于SiO<sub>x</sub>颗粒,优选用碳包覆其表面。SiO<sub>x</sub>的导电性低,因此通过用碳将其表面包覆,能够提高导电性。另外,以碳包覆的情况下,为了提高SiO<sub>x</sub>的反应均匀性,因此优选将SiO<sub>x</sub>的表面均匀地包覆。碳包覆的厚度优选为1nm以上且200nm以下。不足1nm时,导电性低、另外难以均匀地包覆。另一方面,超过200nm时,碳包覆阻碍锂扩散,锂未充分地到达SiO<sub>x</sub>,容量大幅地降低。进而,碳包覆的情况下,碳相对于SiO<sub>x</sub>的比率优选为10质量%以下。

[0029] SiO<sub>x</sub>颗粒的表面被碳包覆50%以上且100%以下、优选包覆100%是理想的。需要说明的是,本发明中,SiO<sub>x</sub>表面被碳包覆是指,SEM观察颗粒截面时,SiO<sub>x</sub>颗粒表面被至少1nm厚以上的碳覆膜覆盖。本发明中,SiO<sub>x</sub>表面被碳100%包覆是指,SEM观察颗粒截面时,SiO<sub>x</sub>颗粒表面的约100%被至少1nm厚以上的碳覆膜覆盖。

[0030] SiO<sub>x</sub>颗粒包含硅酸锂相时,硅酸锂相相对于SiO<sub>x</sub>总量的比率优选为0.5摩尔%以上且25摩尔%以下。硅酸锂相的比率不足0.5摩尔%的情况下,初次充放电效率的改善效果小。另一方面,硅酸锂相的比率超过25摩尔%的情况下,可逆反应的Si变少,充放电容量降低。随着硅酸锂相相对于SiO<sub>x</sub>总量的比率增加,裂缝的最大宽度变大,因此硅酸锂相相对于SiO<sub>x</sub>总量的比率进一步优选为1.0摩尔%以上且15摩尔%以下。

[0031] SiO<sub>x</sub>颗粒包含Si-M化合物或金属元素M的氧化物(M为选自Al、Ti、Fe、Ni中的至少1种)时,M相对于SiO<sub>x</sub>颗粒的总量的比率优选为0.05质量%以上且15质量%以下。M的比率不足0.05质量%的情况下,颗粒内部基本不产生裂缝,初次充放电效率的改善效果小。另一方面,M的比率超过15质量%的情况下,使用了SiO<sub>x</sub>颗粒的电池的能量密度降低。

[0032] SiO<sub>x</sub>颗粒的平均一次粒径优选为1μm以上且15μm以下。SiO<sub>x</sub>的平均一次粒径不足1μm的情况下,有时颗粒表面积变得过大、与电解液的反应量变大、容量降低。另外,平均一次粒径不足1μm的情况下,SiO<sub>x</sub>的膨胀收缩量小、对负极合剂层造成的影响小,因此即使SiO<sub>x</sub>中不形成裂缝,负极合剂层与负极集电体之间也难以产生剥离,循环特性并不那么降低。另一方面,SiO<sub>x</sub>的平均一次粒径超过15μm时,硅酸锂相、Si-M化合物或M的氧化物变得难以形成,因此难以形成裂缝。SiO<sub>x</sub>的平均一次粒径进一步优选为4μm以上且10μm以下。需要说明的是,SiO<sub>x</sub>的平均一次粒径(D<sub>50</sub>)是指利用激光衍射散射法测定的粒度分布中累计50体积%直径。

[0033] 对于负极活性物质,将SiO<sub>x</sub>与石墨、硬碳等碳材料混合使用时,SiO<sub>x</sub>与碳材料的质量比优选为1:99~20:80。质量比为该范围内时,变得容易同时实现高容量化和循环特性的提高。另一方面,SiO<sub>x</sub>相对于负极活性物质的总质量的比率低于1质量%时,添加与锂合金化的金属材料、这些金属的氧化物来进行高容量化的优势变小。

[0034] [非水电解质]

[0035] 作为非水电解质的电解质盐,例如可以使用 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低级脂肪族羧酸锂、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、氯硼酸锂(chloroborane lithium)、硼酸盐类、酰亚胺盐类等。其中,从离子传导性与电化学的稳定性的观点出发,优选使用 $\text{LiPF}_6$ 。电解质盐可以单独使用1种、也可以组合使用2种以上。相对于非水电解质1L优选以0.8~1.5mol的比率含有这些电解质盐。

[0036] 作为非水电解质的溶剂,例如可以使用环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯等。作为环状碳酸酯,可列举出碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)等。作为链状碳酸酯,可列举出碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)等。作为环状羧酸酯,可列举出 $\gamma$ -丁内酯(GBL)、 $\gamma$ -戊内酯(GVL)等。非水溶剂可以单独使用1种、也可以组合使用2种以上。

[0037] [分隔件]

[0038] 对于分隔件,可以使用具有离子透过性及绝缘性的多孔性片材。作为多孔性片材的具体例,可列举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为分隔件的材质,聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃是适宜的。

[0039] 正极活性物质包含含有锂和金属元素R的氧化物,前述金属元素R包含选自包含钴、镍的组中的至少一种时,正极和负极中包含的锂量的总和 $x$ 与上述氧化物中包含的金属元素R的量 $R_c$ 的比率 $x/R_c$ 例如优选大于1.01、进一步优选大于1.03。比率 $x/R_c$ 为上述范围时,供给到电池内的锂离子的比率变得非常大。即,从不可逆容量的填补的观点出发是有利的。

[0040] 对于上述比率 $x/R_c$ ,例如,负极活性物质在内部混合有包含硅酸锂相的 $\text{SiO}_x$ 和碳系活性物质时,根据 $\text{SiO}_x$ 相对于负极活性物质的总量的比率等而变化。上述比率 $x/R_c$ 例如也可以通过在负极上贴附锂金属箔等来变化。比率 $x/R_c$ 可以如下算出:对正极和负极中包含的锂量 $x$ 和正极活性物质中包含的金属元素R的量 $R_c$ 分别进行定量,并将 $x$ 的量除以金属元素R的量 $R_c$ 来算出。

[0041] 锂量 $x$ 和金属元素R的量 $R_c$ 可以如下进行定量。

[0042] 首先,将电池完全地放电后,进行分解,去除非水电解质,使用碳酸二甲酯等溶剂对电池内部进行清洗。接着,分别采集规定质量的正极和负极,利用ICP分析对正极和负极中包含的锂量进行定量,由此求出锂量摩尔量 $x$ 。另外,与正极中的锂量的情况同样地操作,利用ICP分析对正极中包含的金属元素R的量 $R_c$ 进行定量。

[0043] 实施例

[0044] 以下,根据实施例进一步说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0045] 〈第1实施例〉

[0046] (实施例1)

[0047] [负极的制作]

[0048] 准备表面用碳包覆的 $\text{SiO}_x$  ( $X=0.93$ 、平均一次粒径:5.0 $\mu\text{m}$ )。需要说明的是,包覆使用CVD法进行,另外,碳相对于 $\text{SiO}_x$ 的比率设为10质量%、 $\text{SiO}_x$ 表面的碳包覆率设为100%。 $\text{SiO}_x$ 表面的碳包覆率用下面的方法确认。使用Hitachi High-Technologies Corporation制的离子铣削装置(ex. IM4000),使 $\text{SiO}_x$ 颗粒的截面露出,对颗粒截面用SEM及反射电子图像进行确认。颗粒截面的碳包覆层与 $\text{SiO}_x$ 的界面通过反射电子图像来确定。随后,对于各 $\text{SiO}_x$ 颗粒表面的膜厚1nm以上的碳覆膜的比率,通过膜厚1nm以上的碳覆膜与 $\text{SiO}_x$ 的界面长

度的总和相对于颗粒截面中 $\text{SiO}_x$ 外周长之比来算出。算出30个 $\text{SiO}_x$ 颗粒的表面的碳覆膜的比率的平均值作为碳包覆率。

[0049] 将0.2摩尔 $\text{LiOH}$ 溶解于500g的水后,滴加 $\text{HCl}$ ,制作调节至 $\text{pH}=8.0$ 的水溶液。向上述水溶液中添加1摩尔上述 $\text{SiO}_x$ ,进行混合( $\text{LiOH}$ 相对于 $\text{SiO}_x$ 的比率为20摩尔%)。将混合溶液在 $100^\circ\text{C}$ 下干燥,使 $\text{LiOH}$ 附着在 $\text{SiO}_x$ 的表面。随后,在 $\text{Ar}$ 气氛中、在800下进行10小时热处理后,用水对 $\text{SiO}_x$ 进行水洗。将热处理及水洗后的 $\text{SiO}_x$ 颗粒的截面SEM图像示于图1。从该SEM图像可知, $\text{SiO}_x$ 颗粒中,形成了从内部以放射线状延伸的裂缝。图1中的具有最大宽度的裂缝到达了颗粒外周。裂缝的最大宽度为 $0.2\mu\text{m}$ ,以 $\text{SiO}_x$ 颗粒的平均一次粒径( $D_{50}$ )计,裂缝的最大宽度相对于粒径的比率为0.04。

[0050] 上述的裂缝的最大宽度用以下方法测定。使 $\text{SiO}_x$ 颗粒的截面露出,对颗粒截面用SEM及反射电子图像进行确认。由反射电子图像确定裂缝的有无及宽度,将30个颗粒中裂缝的最大值作为裂缝的最大宽度。

[0051] 另外,利用XRD(线源为 $\text{CuK}\alpha$ )对该热处理及水洗后的 $\text{SiO}_x$ 进行分析时,确认了作为硅酸锂的 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 的峰。硅酸锂相的摩尔数相对于 $\text{SiO}_x$ 的总摩尔数(以下,有时称为 $\text{SiO}_x$ 中的硅酸锂相的比率)为5摩尔%。

[0052] 将 $\text{SiO}_x$ 与作为粘结剂的PAN(聚丙烯腈)以质量比为95:5进行混合,进而添加作为稀释溶剂的NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)。使用混合机(PRIMIX Corporation制、Robomix)对其进行搅拌,制备负极合剂浆料。以铜箔的单面上每 $1\text{m}^2$ 负极合剂层的质量成为 $25\text{g}/\text{m}^2$ 的方式涂布上述负极合剂浆料。接着,将其在大气中、 $105^\circ\text{C}$ 下干燥,并进行压延,由此制作负极。需要说明的是,负极合剂层的填充密度设为 $1.50\text{g}/\text{ml}$ 。

[0053] [非水电解液的制备]

[0054] 向碳酸亚乙酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)以体积比为3:7的比例混合而成的混合溶剂中,将六氟化磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )以1.0摩尔/升地进行添加,制备非水电解液。

[0055] [电池的组装]

[0056] 在非活性气氛中,使用在外周安装有Ni薄片的上述负极、锂金属箔、配置在负极与锂金属箔之间的聚乙烯制分隔件,制作电极体。将该电极体装入由铝层压片材形成的电池外壳体内,进而将非水电解液注入电池外壳体内,之后密封电池外壳体制作电池A1。

[0057] (实施例2)

[0058] 使用 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 相对于 $\text{SiO}_x$ 的比率设为10摩尔%)代替 $\text{LiOH}$ ,除此以外与上述实施例1同样地制作电池A2。在热处理及水洗后的 $\text{SiO}_x$ 颗粒存在从内部以放射线状延伸的裂缝,且裂缝到达了颗粒外周。裂缝的最大宽度为 $0.3\mu\text{m}$ ,以 $\text{SiO}_x$ 颗粒的平均一次粒径( $D_{50}$ )计,裂缝的最大宽度相对于粒径的比率为0.06。另外,用XRD对热处理及水洗后的 $\text{SiO}_x$ 进行分析时,确认了作为硅酸锂的 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 的峰。 $\text{SiO}_x$ 中的硅酸锂相的比率为5摩尔%。

[0059] (实施例3)

[0060] 使用 $\text{Al}$ 粉末(粒径为 $5\mu\text{m}$ )代替 $\text{LiOH}$ , $\text{Al}$ 相对于 $\text{SiO}_x$ 的比率设为1质量%,以粉末态进行混合,使 $\text{Al}$ 附着在 $\text{SiO}_x$ 的表面,除此以外,与上述实施例1同样地制作电池A3。热处理及水洗后的 $\text{SiO}_x$ 颗粒中存在裂缝。裂缝的最大宽度为 $0.1\mu\text{m}$ ,以 $\text{SiO}_x$ 颗粒的平均一次粒径( $D_{50}$ )计,裂缝的最大宽度相对于粒径的比率为0.02。另外,用XRD对热处理及水洗后的 $\text{SiO}_x$ 进行分析时,确认了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的峰。

[0061] (比较例1)

[0062] 不混合LiOH与SiO<sub>x</sub>,并且不进行热处理(即,使用未处理的SiO<sub>x</sub>作为负极活性物质的SiO<sub>x</sub>),除此以外与上述实施例1同样地制作电池Z。

[0063] (实验)

[0064] 将上述电池A1~A3及Z在以下的条件下进行充放电,考察下述(1)式所示的初次充放电效率和下述(2)式所示的第10次循环的容量维持率,并将其结果示于表1。

[0065] [充放电条件]

[0066] 以0.2It(4mA)的电流进行恒流充电直至电压变为0V,然后,以0.05It(1mA)的电流进行恒流充电直至电压变为0V。接着,停顿10分钟后,以0.2It(4mA)的电流进行恒流放电直至电压变为1.0V。

[0067] [初次充放电效率的计算式]

[0068] 初次充放电效率(%)

[0069] = (第1次循环的放电容量/第1次循环的充电容量) × 100 · · · (1)

[0070] [第10次循环的容量维持率的计算式]

[0071] 第10次循环的容量维持率(%)

[0072] = (第10次循环的放电容量/第1次循环的放电容量) × 100 · · · (2)

[0073] [表1]

[0074]

电池	裂缝的有无	最大裂缝宽度/ 粒径	初次充放电 效率(%)	第10次循环的容量维 持率(%)
A1	有	0.04	74	52
A2	有	0.06	75	55
A3	有	0.02	71	42
Z	无	-	67	7

[0075] 使用颗粒内部形成有裂缝的SiO<sub>x</sub>颗粒的电池A1~A3与使用未形成裂缝的SiO<sub>x</sub>颗粒的电池Z相比,初次充放电效率及循环特性提高。充放电前的SiO<sub>x</sub>颗粒内部形成裂缝时,充放电时的颗粒的体积膨胀得以缓和,能够抑制负极合剂层的剥离、负极颗粒间的导电性降低。

[0076] (第2实施例)

[0077] (实施例4)

[0078] 将LiOH的添加量设为0.05摩尔,除此以外,与上述实施例1同样地制作电池A4。热处理及水洗后的SiO<sub>x</sub>颗粒中存在从内部以放射线状延伸的裂缝,裂缝未达到颗粒外周。裂缝的最大宽度为0.05μm,以SiO<sub>x</sub>颗粒的平均一次粒径(D<sub>50</sub>)计,裂缝的最大宽度相对于粒径的比率为0.01。另外,用XRD对热处理及水洗后的SiO<sub>x</sub>进行分析时,确认了作为硅酸锂的Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>的峰。SiO<sub>x</sub>中的硅酸锂相的比率为1摩尔%。

[0079] (实施例5)



[0080] 将LiOH的添加量设为1.0摩尔,除此以外,与上述实施例1同样地制作电池A5。热处理及水洗后的SiO<sub>x</sub>颗粒中存在从内部以放射线状延伸的裂缝,裂缝到达颗粒外周。裂缝的最大宽度为1.0μm,以SiO<sub>x</sub>颗粒的平均一次粒径(D<sub>50</sub>)计,裂缝的最大宽度相对于粒径的比率为0.2。另外,用XRD对热处理及水洗后的SiO<sub>x</sub>进行分析时,确认了作为硅酸锂的Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>和Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>的峰。SiO<sub>x</sub>中的硅酸锂相的比率为1摩尔%。热处理后的SiO<sub>x</sub>中的硅酸锂相的比率为8摩尔%。

[0081] (实施例6)

[0082] 将SiO<sub>x</sub>与LiOH的热处理温度设为900℃,除此以外,与上述的实施例1同样地制作电池A6。确认了热处理及水洗后的SiO<sub>x</sub>颗粒中存在从内部以放射线状延伸的裂缝,但由于裂缝造成一部分颗粒裂开。与裂开不相关的裂缝的最大宽度为1.2μm,以SiO<sub>x</sub>颗粒的平均一次粒径(D<sub>50</sub>)计,裂缝的最大宽度相对于粒径的比率为0.24。另外,用XRD对热处理及水洗后的SiO<sub>x</sub>进行分析时,确认了作为硅酸锂的Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>和Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>的峰。SiO<sub>x</sub>中的硅酸锂相的比率为20摩尔%。

[0083] (实施例7)

[0084] 使用平均一次粒径为10.0μm的SiO<sub>x</sub>,除此以外,与上述实施例1同样地制作电池A7。热处理及水洗后的SiO<sub>x</sub>颗粒中存在从内部以放射线状延伸的裂缝,裂缝到达颗粒外周。裂缝的最大宽度为0.2μm,以SiO<sub>x</sub>颗粒的平均一次粒径(D<sub>50</sub>)计,裂缝的最大宽度相对于粒径的比率为0.02。另外,用XRD对热处理及水洗后的SiO<sub>x</sub>进行分析时,确认了作为硅酸锂的Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>和Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>的峰。SiO<sub>x</sub>中的硅酸锂相的比率为1摩尔%。热处理后的SiO<sub>x</sub>中的硅酸锂相的比率为3摩尔%。

[0085] (实验)

[0086] 将上述电池A4~A7在与上述第1实施例的实施所示的条件相同的条件下进行充放电,考察上述(1)式所示的初次充放电效率、上述(2)式所示的第10次循环的容量维持率,并将其结果示于表2。表2中也记载了电池A1的结果。

[0087] [表2]

[0088]

电池	SiO <sub>x</sub> 粒径 (μm)	硅酸Li量 (摩尔%)	裂缝的有无	最大裂缝 宽度/粒径	初次充放电 效率(%)	第10次循环的 容量维持率(%)
A4	5	1	有	0.01	69	36
A7	10	3	有	0.02	72	48
A1	5	5	有	0.04	74	52
A5	5	8	有	0.2	73	42
A6	5	18	有	0.24	69	32

[0089] 随着SiO<sub>x</sub>颗粒内部形成的裂缝的最大裂缝宽度相对于粒径变大,初次充放电效率及循环特性提高。但是,最大裂缝宽度相对于粒径变得大于0.2时,显示出一部分颗粒发生

裂开、副反应量增大,初次充放电效率、循环特性降低的倾向。

[0090] 〈第3实施例〉

[0091] (实施例8)

[0092] [正极的制作]

[0093] 将作为正极活性物质的钴酸锂、作为导电剂的乙炔黑(电气化学工业株式会社制、HS100)和作为粘结剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)以质量比为95.0:2.5:2.5的比率进行称量、混合,添加作为分散介质的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。接着,使用混合机(PRIMIX Corporation制、T.K.HIVIS MIX)对其进行搅拌,制备正极浆料。接着,将该正极浆料涂布于包含铝箔的正极集电体的两面并干燥后,使用压延辊进行压延,制作正极集电体的两面形成有正极合剂层。需要说明的是,正极合剂层的填充密度设为3.60g/ml。

[0094] [负极的制作]

[0095] 使用上述实施例1中使用的内部包含裂缝的 $\text{SiO}_x$ 与石墨的混合物作为负极活性物质。需要说明的是,热处理后的 $\text{SiO}_x$ 相对于负极活性物质的总量的比率设为5质量%。将上述负极活性物质、作为增稠剂的羧甲基纤维素(CMC、DAICEL FINECHEM LTD.制#1380、醚化度:1.0~1.5)和作为粘结剂的SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)以质量比97.5:1.0:1.5进行混合,添加作为稀释溶剂的水。使用混合机(PRIMIX Corporation制、T.K.HIVIS MIX)对其进行搅拌,制备负极浆料。接着,以每 $1\text{m}^2$ 上的负极合剂层的质量成为190g的方式将上述负极浆料均匀地涂布于包含铜箔的负极集电体的两面。接着,将其在大气中以 $105^\circ\text{C}$ 进行干燥后,利用压延辊进行压延,制作在负极集电体的两面形成有负极合剂层的负极。需要说明的是,负极合剂层的填充密度设为1.60g/ml。

[0096] [电池的制作]

[0097] 使上述正极和负极介由由聚乙烯微多孔膜形成的分隔件对置。接着,将正极片和负极片以位于各电极中的最外周部的方式安装于正极及负极后,将正极、负极及分隔件卷绕成漩涡状,制作电极体。接着,将该电极体配置于由铝层压片材形成的电池外壳体内,在 $105^\circ\text{C}$ 下进行2小时真空干燥。之后,将与上述第1实施例的实施例1中示出的非水电解液相同的非水电解液注入上述电池外壳体内,进而通过密封电池外壳体的开口部制作非水电解质二次电池E1。该非水电解质二次电池的设计容量为800mAh。

[0098] (实施例9)

[0099] 上述负极的制作中,热处理后的 $\text{SiO}_x$ 相对于负极活性物质的总量的比率设为10质量%,除此以外与上述的实施例8同样地制作电池E2。

[0100] (比较例2、3)

[0101] 使用未处理的 $\text{SiO}_x$ (内部不含裂缝的 $\text{SiO}_x$ )作为 $\text{SiO}_x$ ,除此以外分别与上述的实施例8、实施例9同样地制作电池Y1、Y2。

[0102] (实施)

[0103] 将上述电池E1、E2、Y1、Y2在以下的条件下进行充放电,考察上述(1)式所示的初次充放电效率、循环寿命,并将这些结果示于表3。需要说明的是,将达到第1次循环的放电容量的80%时的循环数设为循环寿命。另外,各电池的循环寿命以将电池Y1的循环寿命设为100时的指数来表示。

[0104] 进而,初次充放电效率和循环寿命的提高率是 $\text{SiO}_x$ 的混合率相同的电池之间进行

比较时的结果,例如,电池E1的情况下,为相对于电池Y1的提高率。

[0105] [充放电条件]

[0106] 以1.0It (800mA) 电流进行恒流充电直至电池电压变为4.2V,然后,以4.2V的电压进行恒定电压充电直至电流值变为0.05It (40mA)。停顿10分钟后,以1.0It (800mA) 电流进行恒流放电直至电池电压变为2.75V。

[0107] [正极及负极中的锂量x与正极活性物质中包含的金属元素R的量R<sub>c</sub>之比x/R]

[0108] 这些电池中的正极和负极中包含的锂量x和正极材料中包含的金属元素R的量R<sub>c</sub>如前所述地进行定量,将计算得出的x/R<sub>c</sub>比的结果示于表3。

[0109] [表3]

[0110]

电池	x/R <sub>c</sub> 比	SiO <sub>x</sub> 的比率(质量%)	初次充放电效率		循环特性	
			效率(%)	提高率(%)	循环寿命	提高率(%)
E1	1.03	5	90	3.4	145	45
Y1	1.01		87		100	
E2	1.05	10	88	4.8	106	152
Y2	1.01		84		42	

[0111] 从上述表3显然可以确认,电池E1、E2与电池Y1、Y2相比,初次充放电效率和循环特性提高。因此可知,即使在使用混合了SiO<sub>x</sub>和石墨的负极活性物质的情况下,也优选使用内部具有裂缝的SiO<sub>x</sub>作为SiO<sub>x</sub>。

[0112] 另外可以确认,SiO<sub>x</sub>的比率越高,初次充放电效率的提高率和循环特性的提高率变得越高。但是,SiO<sub>x</sub>的比率变得过高时,有时显著地发生负极合剂层的剥离。因此,SiO<sub>x</sub>的比率优选为20质量%以下。需要说明的是,SiO<sub>x</sub>的比率过少时,SiO<sub>x</sub>的添加效果不能充分地发挥,因此SiO<sub>x</sub>的比率优选为1质量%以上。

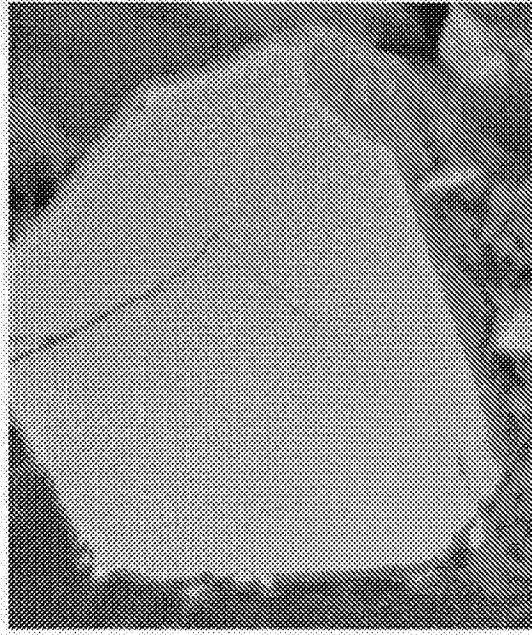


图1