

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 8 月 7 日(07.08.2014)

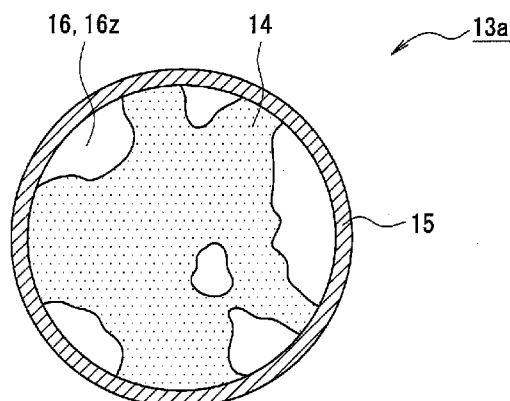


(10) 国際公開番号
WO 2014/119256 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/000327
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 23 日(23.01.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-014279 2013 年 1 月 29 日(29.01.2013) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 南 博之(MINAMI, Hiroshi). 横井 麻衣(YOKOI, Mai). 明楽 達哉(AKIRA, Tatsuya). 井町直希(IMACHI, Naoki).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES USING SAID NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING SAID NEGATIVE ELECTRODE

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用負極活物質、当該負極活物質を用いた非水電解質二次電池用負極、及び当該負極を用いた非水電解質二次電池



(57) Abstract: Initial charge/discharge efficiency and cycle characteristics of a nonaqueous electrolyte secondary battery, which uses silicon or silicon oxide as a negative electrode active material, are improved. Negative electrode active material particles (13a) are particulate negative electrode active materials which are used in a nonaqueous electrolyte secondary battery. Each negative electrode active material particle (13a) comprises a base particle (14) that is configured from silicon or silicon oxide and a conductive coating layer (15) that covers at least a part of the surface of the base particle (14), and pores (16) are formed inside the particle. It is preferable that the pores (16) include an interfacial pore (16z) that is formed between the base particle (14) and the coating layer (15).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/119256 A1



負極活物質としてシリコン又はシリコン酸化物を用いた非水電解質二次電池において、初回充放電効率及びサイクル特性を改善する。負極活物質粒子（１３ a）は、非水電解質二次電池に用いられる粒子状の負極活物質であって、シリコン又はシリコン酸化物から構成される母粒子（１４）と、母粒子（１４）の表面の少なくとも一部を覆う導電性の被覆層（１５）と、を有し、粒子内部に空隙（１６）が形成されている。空隙（１６）は、母粒子（１４）と被覆層（１５）との間に形成された界面空隙（１６ z）を含むことが好ましい。

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用負極活物質、当該負極活物質を用いた非水電解質二次電池用負極、及び当該負極を用いた非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用負極活物質、当該負極活物質を用いた非水電解質二次電池用負極、及び当該負極を用いた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] シリコン（ Si ）、及び SiO_x で表されるシリコン酸化物は、黒鉛などの炭素材料と比べて単位体積当りの容量が高いことから、負極活物質への適用が検討されている。特に、 SiO_x は、充電時に Li^+ を吸蔵した際の体積膨張率が Si に比べて小さいことから早期の実用化が期待される。例えば、特許文献1では、 SiO_x を黒鉛と混合して負極活物質とした非水電解質二次電池が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-233245号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、 SiO_x 等を負極活物質として用いた非水電解質二次電池は、黒鉛を負極活物質として用いた場合と比較すると、初回充放電効率が悪く、サイクル初期における容量の低下が大きいという課題がある。

課題を解決するための手段

[0005] 上記課題が発生する主な要因は、充放電における SiO_x 等の体積変化が黒鉛よりも大きいことにある。活物質の大きな体積変化は、例えば、活物質層

の導電性の低下を招き、初回充放電効率の悪化等につながると考えられる。

[0006] 上記課題を解決すべく、本発明に係る非水電解質二次電池用負極活物質は、非水電解質二次電池に用いられる粒子状の負極活物質であって、シリコン又はシリコン酸化物から構成される母粒子と、母粒子の表面の少なくとも一部を覆う導電性の被覆層と、を有し、粒子内部に空隙が形成されたことを特徴とする。

[0007] 本発明に係る非水電解質二次電池用負極は、上記負極活物質と、導電性炭素材料と、を混合して構成されたものである。

[0008] 本発明に係る非水電解質二次電池は、上記負極活物質を含む負極と、正極と、非水電解質と、を備えたものである。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、負極活物質としてSi又はSiO_xを用いた非水電解質二次電池において、初回充放電効率及びサイクル特性を改善することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の実施形態の一例である負極を示す断面図である。

[図2]本発明の実施形態の一例である負極活物質粒子を示す断面図である。

[図3]本発明の実施形態の他の一例である負極活物質粒子を示す断面図である。

[図4]本発明の実施形態の他の一例である負極活物質粒子を示す断面図である。

[図5]実施例で用いた負極活物質粒子の断面を示す第1の電子顕微鏡像を示す図である。

[図6]実施例で用いた負極活物質粒子の断面を示す第2の電子顕微鏡像を示す図である。

[図7]比較例で用いた負極活物質粒子の断面を示す電子顕微鏡像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

実施形態の説明で参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された構成要素の寸法比率などは、現物と異なる場合がある。具体的な寸法比率等は、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

[0012] 本明細書において「略**」とは、「略同等」を例に挙げて説明すると、全く同一はもとより、実質的に同一と認められるものを含む意図である。

[0013] 本発明の実施形態の一例である非水電解質二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水溶媒を含む非水電解質とを備える。正極と負極との間には、セパレータを設けることが好適である。非水電解質二次電池の一例としては、正極及び負極がセパレータを介して巻回されてなる電極体と、非水電解質とが外装体に収容された構造が挙げられる。

[0014] [正極]

正極は、正極集電体と、正極集電体上に形成された正極活物質層とで構成されることが好適である。正極集電体には、例えば、導電性を有する薄膜体、特にアルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属箔や合金箔、アルミニウムなどの金属表層を有するフィルムが用いられる。正極活物質層は、正極活物質の他に、導電材及び結着剤を含むことが好ましい。

[0015] 正極活物質は、特に限定されないが、好ましくはリチウム含有遷移金属酸化物である。リチウム含有遷移金属酸化物は、Mg、Al等の非遷移金属元素を含有するものであってもよい。具体例としては、コバルト酸リチウム、リン酸鉄リチウムに代表されるオリビン型リン酸リチウム、Ni-Co-Mn、Ni-Mn-Al、Ni-Co-Al等のリチウム含有遷移金属酸化物が挙げられる。正極活物質は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

[0016] 導電材には、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料、及びこれらの2種以上の混合物などを用いることができる。結着剤には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアセテート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、

及びこれらの２種以上の混合物などを用いることができる。

[0017] 〔負極〕

図１に例示するように、負極１０は、負極集電体１１と、負極集電体１１上に形成された負極活物質層１２とを備えることが好適である。負極集電体１１には、例えば、導電性を有する薄膜体、特に銅などの負極の電位範囲で安定な金属箔や合金箔、銅などの金属表層を有するフィルムが用いられる。負極活物質層１２は、負極活物質１３の他に、結着剤（図示せず）を含むことが好適である。結着剤としては、正極の場合と同様にポリテトラフルオロエチレン等を用いることもできるが、スチレンーブタジエンゴム（ＳＢＲ）やポリイミド等を用いることが好ましい。結着剤は、カルボキシメチルセルロース等の増粘剤と併用されてもよい。

[0018] 負極活物質１３には、シリコン（Ｓｉ）又はシリコン酸化物（ＳｉＯ_x）から構成される母粒子１４と、母粒子１４の表面の少なくとも一部を覆う導電性の被覆層１５とを有する負極活物質１３aが用いられる。負極活物質１３としては、負極活物質１３aを単独で用いてもよいが、高容量化とサイクル特性向上の両立の観点から、充放電による体積変化が負極活物質１３aよりも小さい他の負極活物質１３bと混合して用いることが好適である。負極活物質１３bは、特に限定されないが、好ましくは黒鉛やハードカーボン等の炭素系活物質である。

[0019] 負極活物質１３aを負極活物質１３bと混合して用いる場合、例えば、負極活物質１３bが黒鉛であれば、負極活物質１３aと黒鉛との割合は、質量比で１：９９～２０：８０が好ましい。質量比が当該範囲内であれば、高容量化とサイクル特性向上を両立し易くなる。一方、負極活物質１３の総質量に対する負極活物質１３aの割合が１質量％よりも低い場合は、負極活物質１３aを添加して高容量化するメリットが小さくなる。

[0020] 以下、図２～図４を参照しながら、負極活物質１３aについて詳説する。
また、図５～図７の電子顕微鏡像を適宜参照する。

[0021] 図２に例示するように、負極活物質１３aは、母粒子１４の表面に被覆層

15が形成された粒子形状（以下、「負極活物質粒子13a」という）を有する。そして、負極活物質粒子13aの内部には、空隙16が形成されている。空隙16は、充放電による母粒子14の体積変化を緩和する役割を果たすものである。詳しくは後述するように、空隙16を形成したことにより、負極活物質粒子13aを用いた非水電解質二次電池において初回充放電効率及びサイクル特性が大きく改善される。

[0022] 負極活物質粒子13aは、例えば、角張ったものが多く、塊状や扁平状、細長い棒状、針状など種々の形状を有する（図5，6参照）。負極活物質粒子13aの粒径は、後述するように被覆層15の厚みが薄いことから、空隙16が形成される前の母粒子14の粒径と略同等となる。

[0023] 母粒子14は、上記のように、Si又はSiO_xから構成される。SiO_x（好ましくは、 $0 < x \leq 1.5$ ）は、例えば、非晶質のSiO₂マトリックス中にSiが分散した構造を有する。透過型電子顕微鏡（TEM）で観察すると、分散したSiの存在が確認できる。Si又はSiO_xは、黒鉛などの炭素材料と比べてより多くのLi⁺を吸蔵することができ単位体積当りの容量が高いことから高容量化に寄与する。一方、Si、SiO_xは、充放電による体積変化が大きく、また電子伝導性が低いといった負極活物質への適用には不向きな特性も有する。負極活物質粒子13aでは、被覆層15及び空隙16により、かかる欠点を改善する。

[0024] 母粒子14を構成するSiO_xは、粒子内にリチウムシリケート（Li₄SiO₄、Li₂SiO₃、Li₂Si₂O₅、Li₈SiO₆等）を含んでいてもよい。

[0025] 母粒子14の平均粒径は、高容量化の観点から、1～30μmが好ましく、2～15μmがより好ましい。本明細書において「平均粒径」とは、レーザー回折散乱法で測定される粒度分布において体積積算値が50%となる粒子径（体積平均粒子径；D_{v50}）を意味する。D_{v50}は、例えばHORI B A製「LA-750」を用いて測定できる。なお、母粒子14の平均粒径が小さくなり過ぎると、粒子表面積が大きくなるため、電解質との反応量が増大して容量が低下する傾向にある。一方、平均粒径が大きくなり過ぎると、充放

電による体積変化量が大きくなるため、空隙 16 の総体積を大きくする必要があり単位体積当りの容量が低下する傾向にある。

[0026] 被覆層 15 は、 Si 及び SiO_x よりも導電性の高い材料から構成される導電層である。被覆層 15 を構成する導電材料としては、電気化学的に安定なものが好ましく、炭素材料、金属、及び金属化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

[0027] 上記炭素材料としては、正極活物質層の導電材と同様に、カーボンブラックやアセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、及びこれらの 2 種以上の混合物などを用いることができる。上記金属としては、負極 10 において安定である Cu 、 Ni 、及びこれらの合金などを用いることができる。上記金属化合物としては、 Cu 化合物、 Ni 化合物が例示できる。

[0028] 被覆層 15 は、母粒子 14 の表面の略全域を覆って形成されることが好適である。ここで、「母粒子 14 の表面の略全域を覆う」とは、母粒子 14 上の略全域に被覆層 15 が接して形成されていることを意味せず、負極活物質粒子 13a の表面を観察したときに母粒子 14 の略全体が被覆層 15 で包み込まれていることを意味する。即ち、負極活物質粒子 13a の表面に母粒子 14 が大きく露出した領域が存在しないことが好ましい。後述の界面空隙 16z が形成される場合、被覆層 15 の一部が母粒子 14 上に接して形成されており、他の一部は母粒子 14 の表面から離間して形成されている。なお、負極活物質粒子 13a の表面には、例えば、充放電後において被覆層 15 に筋状の亀裂が多少確認される。

[0029] 被覆層 15 の平均厚みは、導電性の確保と母粒子 14 である SiO_x 等への Li^+ の拡散性を考慮して、1~200nm が好ましく、5~100nm がより好ましい。また、被覆層 15 は、その全域に亘って略均一な厚みを有することが好適である。被覆層 15 の平均厚みは、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) 等を用いた負極活物質粒子 13a の断面観察により計測できる。なお、被覆層 15 の厚みが薄くなり過ぎると、導電性が低下し、また母粒子 14 を均一に被覆することが難しくなる。一方、被覆層

15の厚みが厚くなり過ぎると、母粒子14への Li^+ の拡散が阻害されて容量が低下する傾向にある。

[0030] 被覆層15は、例えば、CVD法やスパッタリング法、メッキ法（電解・無電解メッキ）等の一般的な方法を使用して形成できる。例えば、 SiO_x 粒子の表面に炭素材料からなる被覆層15をCVD法により形成する場合、例えば、 SiO_x 粒子と炭化水素系ガスを気相中にて加熱し、炭化水素系ガスの熱分解により生じた炭素を SiO_x 粒子上に堆積させる。この場合、空隙16の形成前は、 SiO_x 粒子上に接して被覆層15が形成されている。炭化水素系ガスとしては、メタンガスやアセチレンガスを用いることができる。

[0031] 空隙16は、上記のように、負極活物質粒子13aの内部に形成される。即ち、空隙16は、負極活物質粒子13aの殻となる被覆層15で囲まれた粒子内側に存在する。負極活物質粒子13aは、従来の黒鉛被覆 SiO_x 粒子と全く異なり（図7参照）、殻内に SiO_x 粒子が密に詰まっていない（図5，6参照）。負極活物質粒子13aには、1つの大きな空隙16が形成されていてもよいが、充放電による体積変化を効率良く緩和するためには多数の空隙16が形成されていることが好ましい。

[0032] 負極活物質粒子13aの総体積に対する空隙16の総体積の割合（以下、「空隙率」とする）は、1～60%が好ましく、5～50%がより好ましい。空隙率が当該範囲内であれば、充放電による体積変化を効率良く緩和することができる。空隙16が小さくても上記緩和効果を発現するが、サイクル特性等の評価上その効果は現れ難くなる。一方、空隙率が大きくなり過ぎると単位体積当たりの容量が低下するため、高容量化の観点から好ましくない。

[0033] 負極活物質粒子13aの空隙率は、例えば、下記の方法により求めることができる。

（1）密度から求める方法

空隙形成処理の前後で粒子のかさ密度を測定し、次の式により空隙率を算出する。

$$\text{空隙率 (\%)} = 1 - (\text{処理後かさ密度} / \text{処理前かさ密度})$$

粒子表面の状態及び粒径は処理前後において変化しないため、かさ密度の差分比より空隙率を求めることができる。なお、処理前のかさ密度は、粒子を構成する化合物の組成、組成比、及び粒径に基づいて算出することも可能である。

(2) SEMから求める方法

例えば、日立ハイテク社製のイオンミリング装置(ex. IM4000)を用いて、負極活物質粒子13aの断面を露出させ、粒子断面をSEMで観察する(図5等参照)。そして、粒子断面の空隙率を測定し、粒子30点の平均値より空隙率を算出する。

[0034] 空隙16は、母粒子14と被覆層15との間に形成された界面空隙16zを含むことが好適である。即ち、界面空隙16zは、母粒子14の表面と被覆層15の粒子内側を向いた内面との界面を含む領域に形成された空隙であって、その周囲が母粒子14及び被覆層15に囲まれている。空隙16としては、界面空隙16zの他に、周囲が母粒子14のみで囲まれたものがある。但し、SEMによる1つの断面観察で後者の空隙のように見えても、実際には界面空隙16zの場合がある。

[0035] 界面空隙16zは、空隙16の総体積のうち50体積%以上の割合で存在することが特に好適である。母粒子14は、 Li^+ を吸蔵することにより体積膨張するが、当該膨張は母粒子14の外側に向かって起こり易い。このため、母粒子14の外側にある界面空隙15によって効率良く当該膨張を吸収できる。界面空隙16zは、より好ましくは60体積%以上、特に好ましくは70体積%以上の割合で存在する。空隙16の略全てが界面空隙16zであってもよい。

[0036] 図3に例示するように、空隙16は、母粒子14を分割するような形態であってもよい。但し、SEMによる1つの断面観察では空隙16によって母粒子14が2つに分割されているように見えるが(例えば、図5参照)、他の断面を観察した場合には当該断面で分割されている部分がつながっている

場合が多い。

[0037] 図4に例示するように、空隙16は、母粒子14の内部に入ったクラックのような形態であってもよい。クラック状の空隙16は、例えば、母粒子14に多数形成されていてもよい。また、クラック状の空隙16は、母粒子14の表面まで延びた界面空隙16zであってもよい。

[0038] 空隙16の形成方法としては、下記の方法が例示できる。

(1) 母粒子14上に被覆層15を形成した後、母粒子14を溶解可能で被覆層15を侵さない薬剤を用いて母粒子14の一部を溶出する方法。

薬剤；アルカリ性溶液等（例えば、LiOH、KOH、NaOH水溶液）

処理条件；上記薬剤に処理物を浸漬。例えば、60℃×1時間の条件で浸漬処理。

薬剤の濃度や処理時間、処理温度を変更することにより、空隙率を調整することが可能である。例えば、処理時間を長くすると、通常空隙率が高くなる。

(2) 母粒子14上に選択的に除去可能な材料（以下、「空隙形成材」という）を付着又は形成した後、被覆層15を形成して空隙形成材のみを除去する方法。この場合、空隙形成材の種類に応じて除去方法を適宜変更できる。例えば、空隙形成材が樹脂である場合は、有機溶剤を用いて樹脂を溶出除去する方法、高温に加熱して樹脂を分解除去する方法が挙げられる。

[0039] 〔非水電解質〕

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水電解質は、液体電解質（非水電解液）に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。非水溶媒には、例えば、エステル類、エーテル類、ニトリル類（アセトニトリル等）、アミド類（ジメチルホルムアミド等）、及びこれらの2種以上の混合溶媒などを用いることができる。

[0040] 上記エステル類の例としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカ

ーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のカルボン酸エステル類などが挙げられる。

[0041] 上記エーテル類の例としては、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキサン、フラン、1, 8-シネオール等の環状エーテル、1, 2-ジメトキシエタン、エチルビニルエーテル、エチルフェニルエーテル、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

[0042] 非水溶媒としては、上記例示した溶媒のうち、少なくとも環状カーボネートを用いることが好ましく、環状カーボネートと鎖状カーボネートを併用することがより好ましい。また、非水溶媒には、各種溶媒の水素をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を用いてもよい。

[0043] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ （ $1 < x < 6$ ， n は1又は2）などが挙げられる。リチウム塩は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。リチウム塩の濃度は、非水溶媒1 L当り0.8～1.8 molとすることが好ましい。

[0044] [セパレータ]

セパレータには、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが好適である。

実施例

[0045] 以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0046] <実施例 1>

[負極活物質粒子 B 1 の作製]

母粒子である SiO_x 粒子 ($x = 0.93$, $D_{v50}; 5.0 \mu\text{m}$) の表面全体に、CVD 法により平均厚み 50 nm 、 10 質量% (被覆層の質量/被覆粒子 A 1 の質量) の被覆層を形成して、被覆層が形成された SiO_x 粒子 A 1 (以下、「被覆粒子 A 1」という) を作製した。被覆層は、導電性炭素材料から構成され、原料ガスにアセチレンガスを用いて 800°C の条件で形成した。

[0047] 被覆粒子 A 1 を 1 M の LiOH 水溶液に 60°C 、 1 時間の条件で浸漬処理して粒子内部に空隙を形成した。その後、ろ過して処理済み粒子を回収し、回収した粒子を乾燥させて負極活物質粒子 B 1 を作製した。

負極活物質粒子 B 1 の空隙率は 30% であった。空隙率は、処理前後のかさ密度の差分比により算出した (以下同様)。

負極活物質粒子 B 1 の断面 SEM 像を図 5, 6 に示す。当該 SEM 像から明らかなように、負極活物質粒子 B 1 には多数の空隙が形成されている。空隙の半数以上ないし略全てが、母粒子と被覆層との間に存在している。

[0048] [負極の作製]

負極活物質粒子 B 1 及び結着剤であるポリイミドを質量比で $95:5$ となるように混合し、さらに希釈溶媒として N-メチルピロリドン (NMP) を添加した。混合機 (プライミクス社製、ロボミックス) を用いて当該混合物を攪拌し、負極活物質層形成用スラリーを調整した。

次に、負極活物質層の 1 m^2 当りの質量が 25 g となるように、負極集電体となる銅箔の片面上に上記スラリーを塗布した。続いて、当該銅箔を大気中にて 105°C で乾燥し、圧延することにより負極を作製した。負極活物質層の充填密度は、 1.50 g/mL であった。

[0049] [非水電解液の調製]

EC : DEC = 3 : 7 (容積比) となるように混合した非水溶媒に、LiPF₆を1.0 mol/Lとなるように添加して非水電解液を調製した。

[0050] [試験セルT1の作製]

不活性雰囲気中で、外周部にNiタブを取り付けた上記負極と、Li金属箔と、ポリエチレン製セパレータとを用いて、セパレータを介して負極とLi金属箔とが対向配置した電極体を作製した。当該電極体をアルミニウムラミネートシートで構成される外装体に挿入してから非水電解液を注入し、外装体の開口部を封止して試験セルT1を作製した。

[0051] <実施例2>

被覆粒子A1を1MのLiOH水溶液に25℃、10分の条件で浸漬した以外は、実施例1と同様にして負極活物質粒子B2を作製し、これを用いて試験セルT2を得た。負極活物質粒子B2の空隙率は1%であった。

[0052] <実施例3>

被覆粒子A1を1MのLiOH水溶液に60℃、4時間の条件で浸漬した以外は、実施例1と同様にして負極活物質粒子B3を作製し、これを用いて試験セルT3を得た。負極活物質粒子B3の空隙率は58%であった。

[0053] <実施例4>

母粒子としてSi粒子(Dv₅₀; 5.0 μm)を用いて、その表面全体にCVD法により平均厚み50 nm、10質量%の被覆層を形成して、被覆層が形成されたSi粒子A4を作製した。その他、実施例1と同様にして負極活物質粒子B4を作製し、これを用いて試験セルT4を得た。負極活物質粒子B4の空隙率は42%であった。

[0054] <実施例5>

母粒子としてSiO_x粒子(x = 0.93, Dv₅₀; 1.0 μm)を用いた以外は、実施例1と同様にして負極活物質粒子B5を作製し、これを用いて試験セルT5を得た。負極活物質粒子B5の空隙率は45%であった。

[0055] <実施例6>

母粒子として SiO_x 粒子 ($x = 0.93$, $D_{v50}; 30.0 \mu\text{m}$) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして負極活物質粒子 B 6 を作製し、これを用いて試験セル T 6 を得た。負極活物質粒子 B 6 の空隙率は 23% であった。

[0056] <実施例 7>

被覆層として平均厚み 100 nm、5 質量%の Cu 金属層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして負極活物質粒子 B 7 を作製し、これを用いて試験セル T 7 を得た。負極活物質粒子 B 7 の空隙率は 15% であった。Cu 金属層は、無電解メッキ法を用いて形成した。

[0057] <比較例 1>

被覆粒子 A 1 を LiOH 水溶液に浸漬処理しなかった以外は、実施例 1 と同様にして負極活物質粒子 C 1 を作製し、これを用いて試験セル R 1 を得た。負極活物質粒子 C 1 の空隙率は 0% であった。負極活物質粒子 C 1 の断面 SEM 像を図 7 に示す。当該 SEM 像から明らかなように、負極活物質粒子 C 1 には空隙が全く存在しない。

[0058] <比較例 2>

被覆層が形成された Si 粒子 A 4 を LiOH 水溶液に浸漬処理しなかった以外は、実施例 4 と同様にして負極活物質粒子 C 2 を作製し、これを用いて試験セル R 2 を得た。負極活物質粒子 C 2 の空隙率は 0% であった。

[0059] <電池性能評価>

試験セル T 1 ~ T 7、R 1、R 2 について、初回充放電効率及びサイクル特性の評価を行い、構成材料等と共に評価結果を表 1 ~ 表 4 に示した。表 2 ~ 表 4 は、それぞれ空隙率、母粒子の平均粒径、及び被覆層の構成材料と、評価結果との関係を分かり易くするためにまとめたものである。

[0060] [初回充放電効率]

(1) 充電; 0.2 A の電流で電圧が 0 V になるまで定電流充電を行い、その後 0.05 A の電流で電圧が 0 V になるまで定電流充電を行った。

(2) 放電; 0.2 A の電流で電圧が 1.0 V になるまで定電流放電を行

った。

(3) 休止；上記充電と上記放電との間の休止時間は10分とした。

1サイクル目の充電容量に対する1サイクル目の放電容量の割合を、初回充放電効率とした。初回充放電効率(%) = (1サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の充電容量) × 100

[0061] [サイクル試験]

上記充放電条件で各試験セルについてサイクル試験を行った。

1サイクル目の放電容量に対する10サイクル目の放電容量の割合を、サイクル特性とした。サイクル特性(%) = (10サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

[0062] [表1]

	母粒子 (平均粒径)	被覆層	空隙率	初回 充放電効率	サイクル特性
T 1	SiO _x (5.0 μm)	炭素	30%	73%	37%
T 2	SiO _x (5.0 μm)	炭素	1%	70%	15%
T 3	SiO _x (5.0 μm)	炭素	58%	73%	45%
T 4	Si (5.0 μm)	炭素	42%	96%	46%
T 5	SiO _x (1.0 μm)	炭素	45%	69%	26%
T 6	SiO _x (30.0 μm)	炭素	23%	72%	39%
T 7	SiO _x (5.0 μm)	銅	15%	69%	24%
R 1	SiO _x (5.0 μm)	炭素	0%	67%	7%
R 2	Si (5.0 μm)	炭素	0%	92%	3%

[0063] [表2]

	母粒子	空隙率	初回充放電効率	サイクル特性
T 1	SiO _x	30%	73%	37%
T 2		1%	70%	15%
T 3		58%	73%	45%
R 1		0%	67%	7%
T 4	Si	42%	96%	46%
R 2		0%	92%	3%

[0064]

[表3]

	母粒子平均粒径	空隙率	初回充放電効率	サイクル特性
T 5	1.0 μm	45%	69%	26%
T 1	5.0 μm	30%	73%	37%
T 6	30.0 μm	23%	72%	39%
R 1	5.0 μm	0%	67%	7%

[0065] [表4]

	被覆層	空隙率	初回充放電効率	サイクル特性
T 1	炭素	30%	73%	37%
T 7	銅	15%	69%	24%
R 1	炭素	0%	67%	7%

[0066] 表2から解るように、 SiO_x 又は Si 母粒子を含む上記負極活物質粒子に空隙を設けることにより、初回充放電効率及びサイクル特性が改善される。 SiO_x 、 Si の何れについても空隙の導入で当該特性が向上する。 SiO_x の場合、空隙率が30～60%程度で両特性とも特に良好な値を示す。高容量化との両立を考慮すると、例えば30%前後（20～40%程度）の空隙率が好ましい。空隙、特に界面空隙は、充放電による SiO_x 等の体積膨張を吸収することができ、負極活物質層の大きな体積変化による導電性の低下等を抑制する役割を果たしている。つまり、実施例の負極活物質粒子は、空隙のない比較例の負極活物質粒子と比べて粒子全体の体積膨張が抑えられている。

[0067] 表3から解るように、母粒子の平均粒径、また負極活物質粒子の平均粒径によらず、初回充放電効率及びサイクル特性が改善される。但し、粒径が小さい場合は、電解液との反応量増大により改善率が小さくなる傾向が見られる。高容量化との両立を考慮すると、例えば、5 μm 前後（3～10 μm 程度）の平均粒径が好ましい。

[0068] 表4から解るように、被覆層の構成材料によらず、初回充放電効率及びサイクル特性が改善される。

[0069] <実施例8>

[正極の作製]

コバルト酸リチウム、アセチレンブラック（電気化学工業社製、HS10

0)、及びポリフッ化ビニリデンを質量比で95:2.5:2.5の割合で混合してNMPを添加した。混合機（プライミクス社製、T. K. ハイビスミックス）を用いて当該混合物を攪拌し、正極活物質層形成用スラリーを調整した。

次に、正極活物質層の1 m²当りの質量が42 gとなるように、正極集電体となるアルミニウム箔の両面上に上記スラリーを塗布した。続いて、当該アルミニウム箔を大気中にて105℃で乾燥し、圧延することにより正極を作製した。活物質層の充填密度は、3.6 g/mLであった。

[0070] [負極の作製]

負極活物質粒子B1と黒鉛とを質量比で5:95となるように混合したものを負極活物質として用いた。当該負極活物質と、カルボキシメチルセルロース（CMC、ダイセルファインケム社製、#1380、エーテル化度:1.0~1.5）と、SBRとを質量比で97.5:1.0:1.5となるように混合し、希釈溶媒として水を添加した。混合機（プライミクス社製、T. K. ハイビスミックス）を用いて当該混合物を攪拌し、負極活物質層形成用スラリーを調整した。

次に、負極活物質層の1 m²当りの質量が190 gとなるように、負極集電体となる銅箔の片面上に上記スラリーを塗布した。続いて、当該銅箔を大気中にて105℃で乾燥し、圧延することにより負極を作製した。負極活物質層の充填密度は、1.60 g/mLであった。

[0071] [試験セルT8の作製]

上記各電極にタブをそれぞれ取り付け、タブが最外周部に位置するようにセパレータを介して上記正極及び上記負極を渦巻き状に巻回して電極体を作製した。当該電極体をアルミニウムラミネートシートで構成される外装体に挿入して、105℃で2時間真空乾燥した後、上記非水電解液を注入し、外装体の開口部を封止して試験セルT8を作製した。なお、試験セルT8の設計容量は800 mAhである。

[0072] <実施例8>

負極活物質粒子B 1と黒鉛とを質量比で20：80となるように混合した以外は、実施例9と同様にして試験セルT 9を作製した。

[0073] <比較例3>

負極活物質粒子B 1に代えて負極活物質粒子C 1を用いた以外は、実施例8と同様にして負極を作製し、これを用いて試験セルR 3を得た。

[0074] <比較例4>

負極活物質粒子B 1に代えて負極活物質粒子C 1を用いた以外は、実施例9と同様にして負極を作製し、これを用いて試験セルR 4を得た。

[0075] <電池性能評価>

試験セルT 8, T 9, R 3, R 4について、初回充放電効率及びサイクル寿命の評価を行い、SiO_xの混合率と共に評価結果を表5に示した。

[0076] [初回充放電効率]

(1) 1 l t (800 mA)の電流で電池電圧が4.2 Vになるまで定電流充電を行い、その後4.2 Vの定電圧で電流が1 / 20 l t (40 mA)になるまで定電圧充電を行った。

(2) 1 l t (800 mA)の電流で電池電圧が2.75 Vになるまで定電流放電を行った。

(3) 上記充電と上記放電との間の休止時間は10分とした。

1サイクル目の充電容量に対する1サイクル目の放電容量の割合を、初回充放電効率とした。初回充放電効率(%) = (1サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の充電容量) × 100

[0077] [サイクル試験]

上記充放電条件で各試験セルについてサイクル試験を行った。

1サイクル目の放電容量の80%に達するまでのサイクル数を測定し、サイクル寿命とした。なお、サイクル寿命は、試験セルR 3のサイクル寿命を100とした指数である。

[0078]

[表5]

	S i O _x の混合率	初回充放電効率	サイクル寿命
T 8	5%	89%	124
R 3		87%	100
R 9	20%	83%	54
R 4		80%	32

[0079] 表5から解るように、上記負極活物質粒子と黒鉛とを混合して用いた場合も、粒子内部への空隙の導入により初回充放電効率及びサイクル寿命が改善されている。特に、S i O_xの混合率が高い方が、当該特性の改善率は大きい傾向になる。

符号の説明

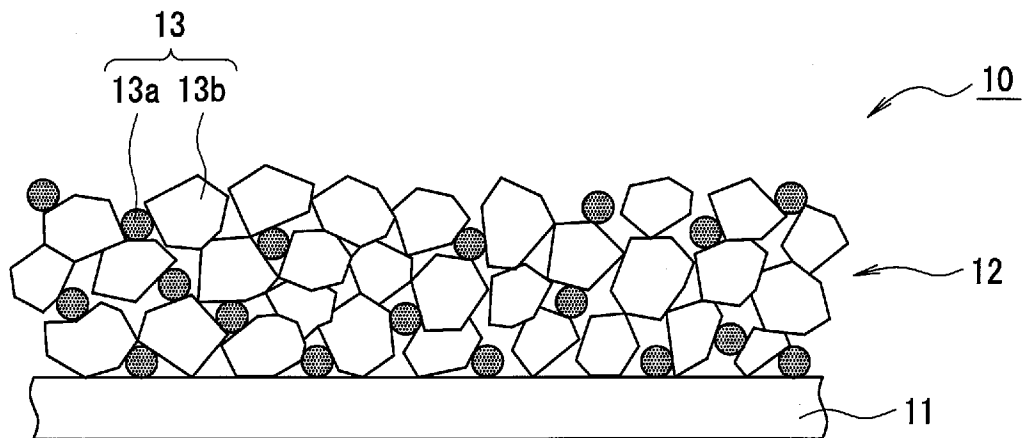
[0080] 1 0 負極、1 1 負極集電体、1 2 負極活物質層、1 3, 1 3 a, 1 3 b 負極活物質、1 4 母粒子、1 5 被覆層、1 6 空隙、1 6 z 界面空隙。

請求の範囲

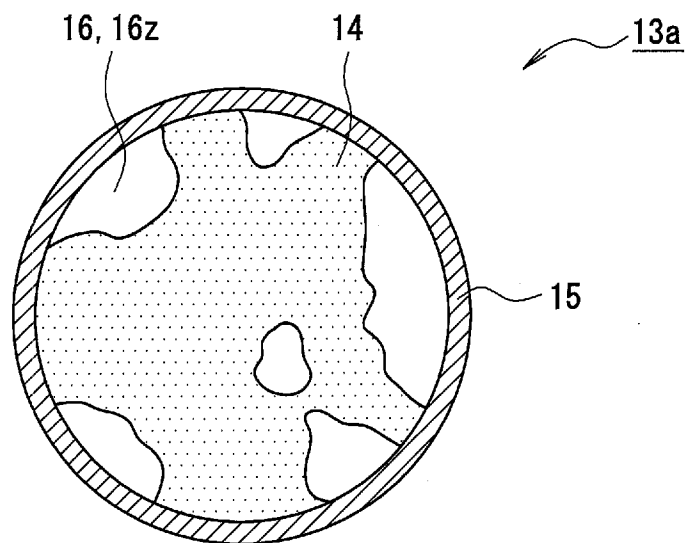
- [請求項1] 非水電解質二次電池に用いられる粒子状の負極活物質であって、シリコン又はシリコン酸化物から構成される母粒子と、前記母粒子の表面の少なくとも一部を覆う導電性の被覆層と、を有し、粒子内部に空隙が形成された非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項2] 請求項1に記載の負極活物質であって、前記空隙は、前記母粒子と前記被覆層との間に形成された界面空隙を含む負極活物質。
- [請求項3] 請求項2に記載の負極活物質であって、前記空隙の総体積のうち50体積%以上が、前記界面空隙である負極活物質。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の負極活物質であって、前記母粒子の平均粒径が、1～30 μ mである負極活物質。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の負極活物質であって、粒子体積に対する前記空隙の体積の割合が、1～60%である負極活物質。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の負極活物質であって、前記被覆層は、炭素材料、金属、及び金属化合物からなる群より選択される少なくとも1種から構成される負極活物質。
- [請求項7] 負極集電体と、前記負極集電体上に形成された負極活物質層であって請求項1～6のいずれか1項に記載の前記負極活物質を含む負極活物質層と、を備えた非水電解質二次電池用負極。
- [請求項8] 請求項7に記載の負極であって、前記負極活物質層は、炭素系負極活物質をさらに含む非水電解質二次電池用負極。
- [請求項9] 請求項7又は8に記載の前記負極と、正極と、非水電解質と、を備

えた非水電解質二次電池。

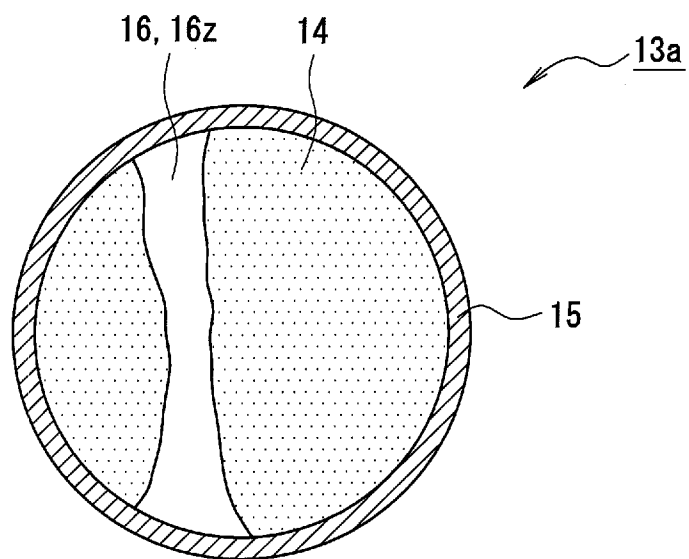
[図1]



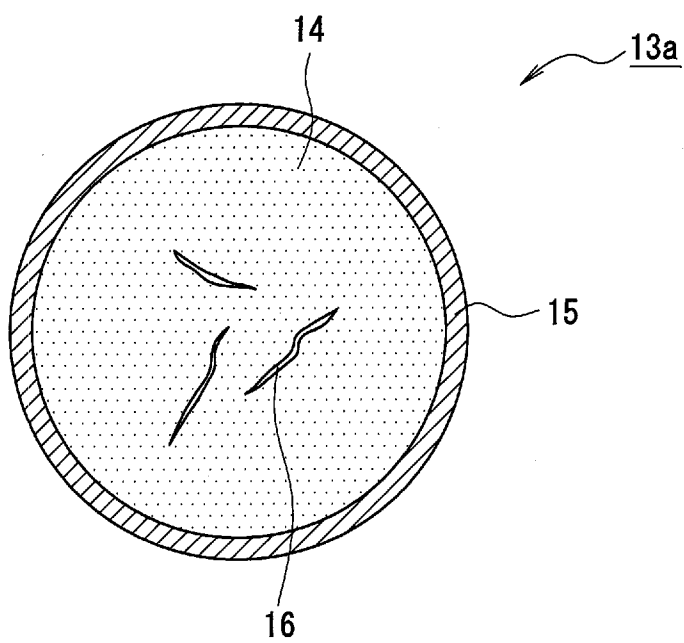
[図2]



[図3]



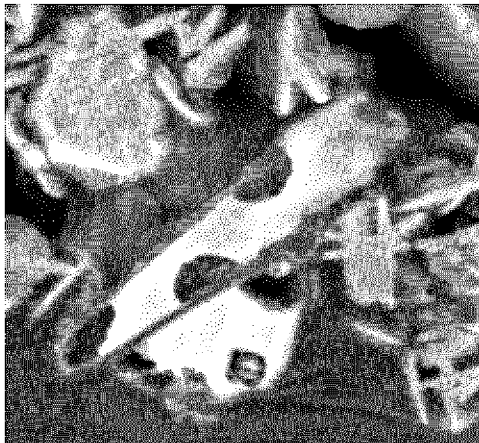
[図4]



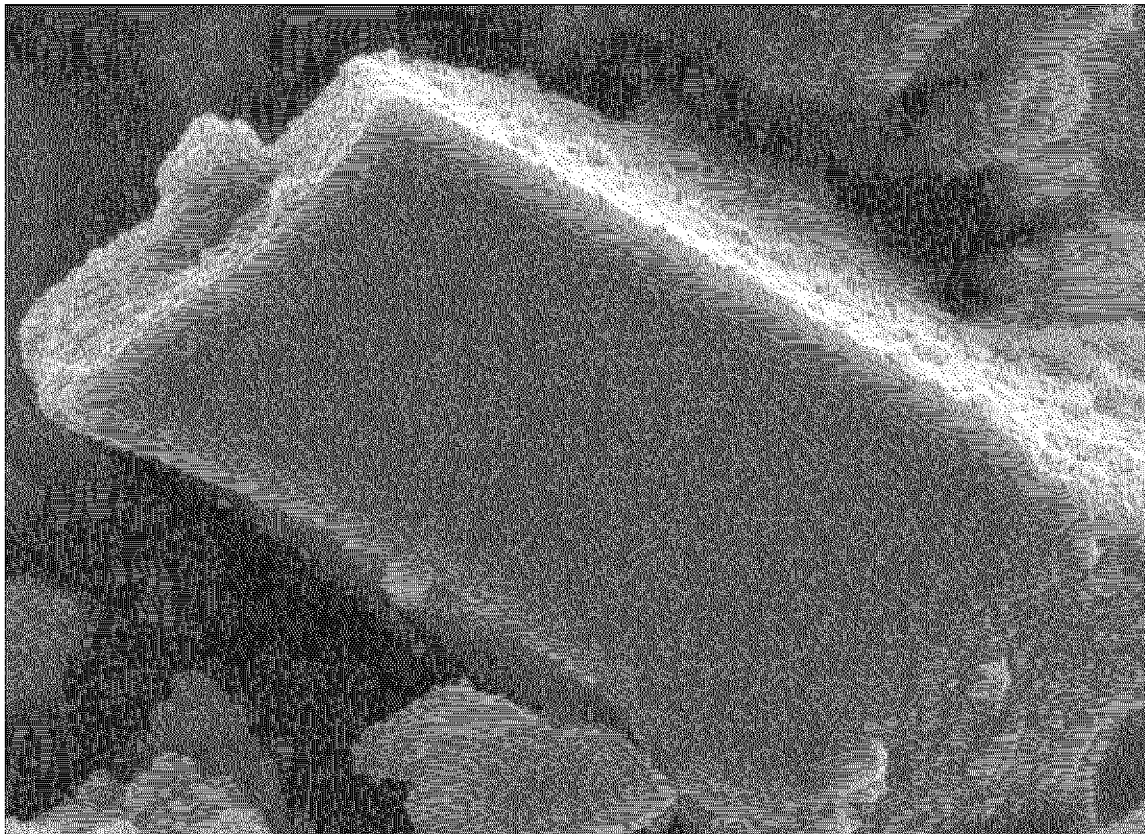
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/000327

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/48(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/48, H01M4/13, H01M4/133, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/587

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-164616 A (NEC Corp.), 30 August 2012 (30.08.2012), claims 1, 2; paragraphs [0013] to [0030], [0037] to [0047] (Family: none)	1-9 8
X A	JP 2010-003675 A (Toyota Motor Engineering & Manufacturing North America, Inc.), 07 January 2010 (07.01.2010), claims 1, 6, 10, 11; paragraphs [0008] to [0014] & US 2009/0317637 A1	1-4, 5-7, 9 8
Y	JP 2005-228565 A (Sony Corp.), 25 August 2005 (25.08.2005), paragraph [0028] & US 2005/0196670 A1 & EP 1564833 A2	8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 March, 2014 (27.03.14)

Date of mailing of the international search report
08 April, 2014 (08.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/000327

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-216374 A (Sony Corp.), 17 August 2006 (17.08.2006), claims 1 to 3; paragraphs [0008] to [0018] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/48(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i,
H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/48, H01M4/13, H01M4/133, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/587

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2012-164616 A (日本電気株式会社) 2012.08.30, 請求項 1、2、段落【0013】 - 【0030】、【0037】 - 【0047】 (ファミリーなし)	1-9 8
X A	JP 2010-003675 A (トヨタ モーター エンジニアリング アンド マニュファクチャリング ノース アメリカ, インコーポレイテ ィド) 2010.01.07, 請求項 1、6、10、11、段落【0008】 - 【0014】 & US 2009/0317637 A1	1-4, 5-7, 9 8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川村 裕二

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 3 4 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-228565 A (ソニー株式会社) 2005. 08. 25, 段落【0028】 & US 2005/0196670 A1 & EP 1564833 A2	8
A	JP 2006-216374 A (ソニー株式会社) 2006. 08. 17, 請求項1-3、段落【0008】-【0018】 (ファミリーなし)	1-9