

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-9550

(P2016-9550A)

(43) 公開日 平成28年1月18日 (2016.1.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48	5 H O 2 9
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E	5 H O 5 0
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 4/62 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 32 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-128479 (P2014-128479)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成26年6月23日 (2014.6.23)		信越化学工業株式会社
			東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(74) 代理人	100102532
			弁理士 好宮 幹夫
		(72) 発明者	廣瀬 貴一
			群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
			越化学工業株式会社 シリコン電子材料
			技術研究所内
		(72) 発明者	吉川 博樹
			群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
			越化学工業株式会社 シリコン電子材料
			技術研究所内
		最終頁に続く	

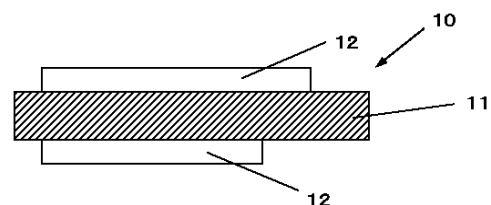
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極材及び非水電解質二次電池並びに負極活物質粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】電池容量の増加、サイクル特性及び初期充放電特性を向上させることが可能な非水電解質二次電池用負極材、及びこの非水電解質二次電池用負極材を用いた負極電極を有する非水電解質二次電池及び負極活物質粒子の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】Li化合物が含まれるケイ素化合物 (SiO_x : $0.5 < x < 1.6$) から成る負極活物質粒子を含む非水電解質二次電池用負極材であって、前記負極活物質粒子は、水酸基を1分子中に2個以上有する物質、フッ化ホスホリル、炭酸リチウム、及びTOF-SIMSで得られる陽イオンスペクトルとして C_yH_z ($1 < y < 3$, $2 < z < 5$) が検出される炭化水素のうち少なくとも2種以上が含まれる被膜で被覆されたものであることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Li 化合物が含まれるケイ素化合物 (SiO_x : $0.5 < x < 1.6$) から成る負極活物質粒子を含む非水電解質二次電池用負極材であって、

前記負極活物質粒子は、水酸基を 1 分子中に 2 個以上有する物質、フッ化ホスホリル、炭酸リチウム、及び TOF - SIMS で得られる陽イオンスペクトルとして C_yH_z ($1 < y < 3$, $2 < z < 5$) が検出される炭化水素のうち少なくとも 2 種以上が含まれる被膜で被覆されたものであることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材。

【請求項 2】

前記負極活物質粒子が、さらに、エチレンカーボネートの重合体、及びプロピレンカーボネートの重合体のうち少なくとも 1 種以上含まれる被膜で被覆されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用負極材。

10

【請求項 3】

前記負極活物質粒子が、さらに、フッ化リチウム、及び酸化リチウムのうち少なくとも 1 種以上が含まれる被膜で被覆されたものであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の非水電解質二次電池用負極材。

【請求項 4】

前記負極活物質粒子が炭素被膜で被覆されたものであることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極材。

【請求項 5】

前記炭素被膜の含有率が、前記負極活物質粒子及び前記炭素被膜の合計に対し、 0.1 質量%以上 15 質量%以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解質二次電池用負極材。

20

【請求項 6】

前記負極活物質粒子は、その表層に、カルボキシル基を有する結着剤を介して炭素粒子が付着していることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極材。

【請求項 7】

前記負極活物質粒子に付着している前記炭素粒子はメディアン径が 20 nm 以上 200 nm 以下のものであることを特徴とする請求項 6 に記載の非水電解質二次電池用負極材。

30

【請求項 8】

前記カルボキシル基を有する結着剤は、カルボキシメチルセルロース及びその金属塩並びに、ポリアクリル酸及びその金属塩のうち少なくとも 1 種以上が含まれるものであることを特徴とする請求項 6 又は請求項 7 に記載の非水電解質二次電池用負極材。

【請求項 9】

前記水酸基を 1 分子中に 2 個以上有する物質は、エチレングリコール、及びプロパンジオールのうち少なくとも 1 種以上が含まれるものであることを特徴とする請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極材。

【請求項 10】

前記ケイ素化合物に含まれる Li 化合物として、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、及び Li_4SiO_4 のうち、少なくとも一つ以上が、前記ケイ素化合物の内部に存在することを特徴とする請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極材。

40

【請求項 11】

前記ケイ素化合物の X 線回折により得られる (111) 結晶面に起因する回折ピークの半値幅 (2θ) が 1.2° 以上であると共に、その結晶面に起因する結晶子サイズが 7.5 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 10 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極材。

【請求項 12】

前記負極活物質粒子のメディアン径は $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴と

50

する請求項 1 から請求項 11 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極材。

【請求項 13】

請求項 1 から請求項 12 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極材を含む非水電解質二次電池用負極であって、前記非水電解質二次電池用負極における負極活物質の総量に対する前記ケイ素化合物の比が、4 質量% 以上のものであることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

【請求項 14】

前記非水電解質二次電池用負極が、カーボンナノチューブを含むものであることを特徴とする請求項 13 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 15】

前記負極活物質層はバインダーとしてカルボキシメチルセルローズまたはその金属塩と、ポリアクリル酸またはその金属塩と、スチレンブタジエンゴムとを含むことを特徴とする請求項 13 又は請求項 14 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 16】

正極活物質を含有する正極と、請求項 13 から請求項 15 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極と、非水溶媒と支持塩と添加剤を有する非水電解質とを備えたものであることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 17】

前記非水電解質は、前記非水溶媒として鎖状カーボネート、環状カーボネート又はその両方を含むことを特徴とする請求項 16 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 18】

非水電解質二次電池用負極材に含まれる負極活物質粒子の製造方法であって、
 SiO_x ($0.5 < x < 1.6$) で表されるケイ素化合物を作製する工程と、
前記ケイ素化合物に Li を挿入することにより、該ケイ素化合物に Li 化合物を生成させて該ケイ素化合物を改質する工程と、
前記ケイ素化合物の表面を、水酸基を 1 分子中に 2 個以上有する物質、フッ化ホスホリル、炭酸リチウム、及び TOF-SIMS で得られる陽イオンスペクトルとして C_yH_z ($1 < y < 3$, $2 < z < 5$) が検出される炭化水素のうち少なくとも 2 種以上が含まれる被膜層で被覆する工程と

により前記負極活物質粒子を製造することを特徴とする負極活物質粒子の製造方法。

【請求項 19】

前記ケイ素化合物を改質する工程及び前記被膜層で被覆する工程を、電気化学的手法により同時に行うことを特徴とする請求項 18 に記載の負極活物質粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池用負極材及び非水電解質二次電池並びに負極活物質粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、モバイル端末などに代表される小型の電子機器が広く普及しており、さらなる小型化、軽量化及び長寿命化が強く求められている。このような市場要求に対し、特に小型かつ軽量で高エネルギー密度を得ることが可能な二次電池の開発が進められている。

この二次電池は、小型の電子機器に限らず、自動車などに代表される大型の電子機器、家屋などに代表される電力貯蔵システムへの適用も検討されている。

【0003】

その中でも、リチウムイオン二次電池は小型かつ高容量化が行いやすく、また、鉛電池、ニッケルカドミウム電池よりも高いエネルギー密度が得られるため、大いに期待されている。

【0004】

10

20

30

40

50

上記のリチウムイオン二次電池は、正極および負極、セパレータと共に電解液を備えており、負極は充放電反応に関わる負極活物質を含んでいる。

【0005】

この負極活物質としては、炭素材料が広く使用されている一方で、最近の市場要求から電池容量のさらなる向上が求められている。

電池容量向上のために、負極活物質材としてケイ素を用いることが検討されている。なぜならば、ケイ素の理論容量(4199 mA h / g)は黒鉛の理論容量(372 mA h / g)よりも10倍以上大きいため、電池容量の大幅な向上を期待できるからである。

負極活物質材としてのケイ素材の開発はケイ素単体だけではなく、合金、酸化物に代表される化合物などについても検討されている。

また、活物質形状は、炭素材では標準的な塗布型から、集電体に直接堆積する一体型まで検討されている。

【0006】

しかしながら、負極活物質としてケイ素を主原料として用いると、充放電時に負極活物質が膨張収縮するため、主に負極活物質表層近傍で割れやすくなる。また、活物質内部にイオン性物質が生成し、負極活物質が割れやすい物質となる。

負極活物質表層が割れると、それによって新表面が生じ、活物質の反応面積が増加する。この時、新表面において電解液の分解反応が生じるとともに、新表面に電解液の分解物である被膜が形成されるため電解液が消費される。このためサイクル特性が低下しやすくなる。

【0007】

これまでに、電池初期効率やサイクル特性を向上させるために、ケイ素材を主材としたリチウムイオン二次電池用負極材料、電極構成についてさまざまな検討がなされている。

【0008】

具体的には、良好なサイクル特性や高い安全性を得る目的で、気相法を用いケイ素及びアモルファス二酸化ケイ素を同時に堆積させている(例えば特許文献1参照)。

また、高い電池容量や安全性を得るために、ケイ素酸化物粒子の表層に炭素材(電子伝導材)を設けている(例えば特許文献2参照)。

さらに、サイクル特性を改善するとともに高入出力特性を得るために、ケイ素及び酸素を含有する活物質を作製し、かつ、集電体近傍での酸素比率が高い活物質層を形成している(例えば特許文献3参照)。

また、サイクル特性を向上させるために、ケイ素活物質中に酸素を含有させ、平均酸素含有量が40 at %以下であり、かつ集電体に近い場所で酸素含有量が多くなるように形成している(例えば特許文献4参照)。

【0009】

また、初回充放電効率を改善するためにSi相、SiO₂、M_yO金属酸化物を含有するナノ複合体を用いている(例えば特許文献5参照)。

また、サイクル特性改善のため、SiO_x(0.8 < x < 1.5、粒径範囲 = 1 μm ~ 50 μm)と炭素材を混合して高温焼成している(例えば特許文献6参照)。

また、サイクル特性改善のために、負極活物質中におけるケイ素に対する酸素のモル比を0.1 ~ 1.2とし、活物質、集電体界面近傍におけるモル比の最大値、最小値との差が0.4以下となる範囲で活物質の制御を行っている(例えば特許文献7参照)。

また、電池負荷特性を向上させるため、リチウムを含有した金属酸化物を用いている(例えば特許文献8参照)。

また、サイクル特性を改善させるために、ケイ素材表層にシラン化合物などの疎水層を形成している(例えば特許文献9参照)。

また、サイクル特性改善のため、酸化ケイ素を用い、その表層に黒鉛被膜を形成することで導電性を付与している(例えば特許文献10参照)。特許文献10において、黒鉛被膜に関するRAMANスペクトルから得られるシフト値に関して、1330 cm⁻¹及び1580 cm⁻¹にブロードなピークが現れるとともに、それらの強度比I₁₃₃₀/I

10

20

30

40

50

I_{1580} が $1.5 < I_{1330} / I_{1580} < 3$ となっている。

また、高い電池容量、サイクル特性の改善のため、二酸化ケイ素中に分散されたケイ素微結晶相を有する粒子を用いている（例えば、特許文献 11 参照）。

また、過充電、過放電特性を向上させるために、ケイ素と酸素の原子数比を $1 : y$ ($0 < y < 2$) に制御したケイ素酸化物を用いている（例えば特許文献 12 参照）。

また、高い電池容量、サイクル特性の改善のため、ケイ素と炭素の混合電極を作成しケイ素比率を 5 質量 % 以上 13 質量 % 以下で設計している（例えば、特許文献 13 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

10

【特許文献 1】特開 2001 - 185127 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 042806 号公報

【特許文献 3】特開 2006 - 164954 号公報

【特許文献 4】特開 2006 - 114454 号公報

【特許文献 5】特開 2009 - 070825 号公報

【特許文献 6】特開 2008 - 282819 号公報

【特許文献 7】特開 2008 - 251369 号公報

【特許文献 8】特開 2008 - 177346 号公報

【特許文献 9】特開 2007 - 234255 号公報

20

【特許文献 10】特開 2009 - 212074 号公報

【特許文献 11】特開 2009 - 205950 号公報

【特許文献 12】特許第 2997741 号明細書

【特許文献 13】特開 2010 - 092830 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上述したように、近年、電子機器に代表される小型のモバイル機器は高性能化、多機能化がすすめられており、その主電源であるリチウムイオン二次電池は電池容量の増加が求められている。

この問題を解決する 1 つの手法として、ケイ素材を主材として用いた負極からなるリチウムイオン二次電池の開発が望まれている。

30

また、ケイ素材を用いたリチウムイオン二次電池は、炭素材を用いたリチウムイオン二次電池と同等に近いサイクル特性が望まれている。

しかしながら、炭素材を用いたリチウムイオン二次電池と同等のサイクル安定性を示す負極電極を提案するには至っていなかった。

【0012】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、電池容量の増加、サイクル特性及び初期充放電特性を向上させることが可能な非水電解質二次電池用負極材、及びこの非水電解質二次電池用負極材を用いた負極電極を有する非水電解質二次電池及び負極活物質粒子の製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記目的を達成するために、本発明は、Li 化合物が含まれるケイ素化合物 (SiO_x : $0.5 < x < 1.6$) から成る負極活物質粒子を含む非水電解質二次電池用負極材であって、前記負極活物質粒子は、水酸基を 1 分子中に 2 個以上有する物質、フッ化ホスホリル、炭酸リチウム、及び TOF-SIMS で得られる陽イオンスペクトルとして C_yH_z ($1 < y < 3$, $2 < z < 5$) が検出される炭化水素のうち少なくとも 2 種以上が含まれる被膜で被覆されたものであることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材を提供する。

【0014】

このような非水電解質二次電池用負極材は、充放電に伴う電解液との表面反応を抑制す

50

ることが可能であり、ケイ素化合物を使用した場合の課題である初期効率を向上させることができる。また、ケイ素化合物のバルク内部にLi化合物を生成することで正極から挿入される不可逆Li成分を除去できるため、電池容量を向上できるものとなる。

また、本発明の非水電解質二次電池用負極材における、負極活物質粒子は、水酸基を1分子中に2個以上有する物質、フッ化ホスホリル、炭酸リチウム、及び炭化水素のうち2種以上が含まれる被膜によって、その表面が被覆されたものである。特に、水酸基を1分子中に2個以上有する物質は、電池の電解液に含まれる環状カーボネートの分解を抑制し、フッ化ホスホリルは電解液に含まれる支持塩の分解を抑制する。炭酸リチウムは電解液に含まれる鎖状カーボネートの分解を抑制し、炭化水素は電解液に含まれる添加剤、特にビニレンカーボネートの分解抑制に効果的である。このように、負極活物質粒子に被覆した上記の被膜により、電池内での電解液の分解反応を効果的に抑制することができる。

10

この被膜による反応抑制機構、及びケイ素化合物の内部に存在するLi化合物によって、安定した電池サイクル特性を得ることができるとともに、ケイ素化合物を負極活物質として使用する場合の問題であった初期効率を、大幅に改善することが可能なものとなる。

【0015】

このとき、前記負極活物質粒子が、さらに、エチレンカーボネートの重合物、及びプロピレンカーボネートの重合物のうち少なくとも1種以上含まれる被膜で被覆されたものであることが好ましい。

このようなものであれば、特に環状カーボネートの分解をより効果的に抑制できるものとなる。

20

【0016】

またこのとき、前記負極活物質粒子が、さらに、フッ化リチウム、及び酸化リチウムのうち少なくとも1種以上が含まれる被膜で被覆されたものであることが好ましい。

このようなものであれば、特にサイクル維持率を効果的に向上させることができるものとなる。

【0017】

このとき、前記負極活物質粒子が炭素被膜で被覆されたものであることが好ましい。

このようなものであれば、導電性を大きく向上させることができるものとなる。また、この場合、実質的に上記分解抑制機構が、炭素被膜の表面に被覆されたものであることが望ましい

30

【0018】

またこのとき、前記炭素被膜の含有率が、前記負極活物質粒子及び前記炭素被膜の合計に対し、0.1質量%以上15質量%以下であることが好ましい。

炭素被膜の上記含有率が0.1質量%以上であれば、十分な導電性向上効果を得ることができる。また、含有率が15質量%以下であれば、電池容量を十分に確保することができる。

【0019】

このとき、前記負極活物質粒子は、その表層に、カルボキシル基を有する結着剤を介して炭素粒子が付着していることが好ましい。

このようなものであれば、負極活物質粒子間及び負極活物質粒子とその他の活物質粒子（例えば炭素系活物質粒子など）との電子コンタクトをスムーズに得ることができるものとなる。

40

【0020】

またこのとき、前記負極活物質粒子に付着している前記炭素粒子はメディアン径が20nm以上200nm以下のものであることが好ましい。

メディアン径が20nm以上であれば、電子コンタクトを十分に取れるし、炭素粒子が電池特性に悪影響を及ぼすことが無い。また、メディアン径が200nm以下であれば、電子コンタクトを十分に得るために必要な炭素粒子が多くなり過ぎず、電池全体の容量を十分に確保することができる。

【0021】

50

このとき、前記カルボキシル基を有する結着剤は、カルボキシメチルセルロース及びその金属塩並びに、ポリアクリル酸及びその金属塩のうち少なくとも１種以上が含まれるものであることが好ましい。

これらのようなものが、負極活物質粒子と炭素粒子との間に介在する結着剤として好適である。

【００２２】

またこのとき、前記水酸基を１分子中に２個以上有する物質は、エチレングリコール、及びプロパンジオールのうち少なくとも１種以上が含まれるものであることが好ましい。

本発明に用いる水酸基を１分子中に２個以上有する物質としては、これらの物質が特に好適であり、電池の電解液に含まれる環状カーボネートの分解をより一層抑制できる。

10

【００２３】

前記ケイ素化合物に含まれるＬｉ化合物として、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、及び Li_4SiO_4 のうち、少なくとも一つ以上が、前記ケイ素化合物の内部に存在することが好ましい。

このようなものであれば、ケイ素化合物が、リチウムの挿入、脱離時に不安定化する SiO_2 成分部が予め別のＬｉ化合物に改質させたものであるので、充電時に発生する不可逆容量を低減することができる。その結果、高い充放電効率を得られると共に、バルク安定性が向上させることができる。またこのようなものは、例えば電気化学的手法でケイ素化合物を改質することで得ることができる。

20

【００２４】

前記ケイ素化合物のＸ線回折により得られる（１１１）結晶面に起因する回折ピークの半値幅（ 2θ ）が 1.2° 以上であると共に、その結晶面に起因する結晶子サイズが 7.5nm 以下であることが好ましい。

このようなものであれば、 Si 結晶核が少ないため、良好な電池サイクル特性が得られる。

【００２５】

前記負極活物質粒子のメディアン径は $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

メディアン径が $0.5\mu\text{m}$ 以上であれば、負極活物質粒子の表面における副反応量を抑制することができる。また、メディアン径は $20\mu\text{m}$ 以下であれば、充放電に伴う体積変化の影響を受けにくくなり、負極活物質粒子の崩壊が起こり難い。

30

【００２６】

さらに、本発明によれば、上記の本発明の非水電解質二次電池用負極材を含む非水電解質二次電池用負極であって、前記非水電解質二次電池用負極における負極活物質の総量に対する前記ケイ素化合物の比が、４質量％以上のものであることを特徴とする非水電解質二次電池用負極を提供する。

このようなものであれば、電池容量を顕著に増加させることができるものとなる。

【００２７】

このとき、前記非水電解質二次電池用負極が、カーボンナノチューブを含むものであることが好ましい。

40

カーボンナノチューブ（CNT）は膨張率及び収縮率が高いケイ素系活物質と炭素系活物質の電気コンタクトを得ることに適しており、負極に良好な導電性を付与することができる。

【００２８】

またこのとき、前記負極活物質層はバインダーとしてカルボキシメチルセルロースまたはその金属塩と、ポリアクリル酸またはその金属塩と、スチレンブタジエンゴムとを含むことが好ましい。

このようなものをバインダーとして含むものであれば、本発明の非水電解質二次電池用負極材を安定的に使用することができる。

【００２９】

50

さらに、本発明によれば、正極活物質を含有する正極と、上記の本発明の非水電解質二次電池用負極と、非水溶媒と支持塩と添加剤を有する非水電解質とを備えたものであることを特徴とする非水電解質二次電池を提供する。

このようなものであれば、本発明の非水電解質二次電池用負極材により、非水電解質の分解反応が効果的に抑制されるため、高容量であるとともに良好なサイクル特性及び初期充放電特性が得られる非水電解質二次電池となる。

【0030】

このとき、前記非水電解質は、前記非水溶媒として鎖状カーボネート、環状カーボネート又はその両方を含むものとできる。

本発明の非水電解質二次電池における非水電解質においては、特に、鎖状カーボネート、環状カーボネートの分解反応が効果的に抑制されるものとなる。

10

【0031】

さらに、本発明は、非水電解質二次電池用負極材に含まれる負極活物質粒子の製造方法であって、 SiO_x ($0.5 < x < 1.6$) で表されるケイ素化合物を作製する工程と、前記ケイ素化合物に Li を挿入することにより、該ケイ素化合物に Li 化合物を生成させて該ケイ素化合物を改質する工程と、前記ケイ素化合物の表面を、水酸基を1分子中に2個以上有する物質、フッ化ホスホリル、炭酸リチウム、及び TOF-SIMS で得られる陽イオンスペクトルとして C_yH_z ($1 < y < 3$ 、 $2 < z < 5$) が検出される炭化水素のうち少なくとも2種以上が含まれる被膜層で被覆する工程とにより前記負極活物質粒子を製造することを特徴とする負極活物質粒子の製造方法を提供する。

20

【0032】

このような工程を有する負極活物質粒子の製造方法により、上記本発明の非水電解質二次電池用負極材に含まれる、 SiO_2 成分部が予め別の Li 化合物に改質され、且つ、水酸基を1分子中に2個以上有する物質、フッ化ホスホリル、炭酸リチウム、及び TOF-SIMS で得られる陽イオンスペクトルとして C_yH_z ($1 < y < 3$ 、 $2 < z < 5$) が検出される炭化水素のうち少なくとも2種以上が含まれる被膜を有する負極活物質粒子を製造することができる。

【0033】

このとき、前記ケイ素化合物を改質する工程及び前記被膜層で被覆する工程を、電気化学的手法により同時に行うことができる。

30

このように電気化学的手法により、ケイ素化合物を同時に改質及び被覆することにより、安定した Li 化合物及び被膜層を効率よく得ることができる。

【発明の効果】

【0034】

本発明の非水電解質二次電池用負極材の負極活物質粒子におけるケイ素化合物は、リチウムの挿入、脱離時に不安定化する SiO_2 成分部が、予め別の化合物に改質させたものであるため、充電時に発生する不可逆容量を低減する。そして、負極活物質粒子は、水酸基を1分子中に2個以上有する物質やフッ化ホスホリル、炭酸リチウム、及び TOF-SIMS で得られる陽イオンスペクトルとして C_yH_z ($1 < y < 3$ 、 $2 < z < 5$) が検出される炭化水素のうち少なくとも2種以上が含まれる被膜で被覆されていることで、負極材の表面における非水電解質の分解反応を抑制することが可能となり、安定した電池特性及び高い初期効率を得る事ができる。

40

【0035】

そして、非水電解質二次電池用負極及びこの負極を用いた非水電解質二次電池は、上記と同様の理由により、電池容量、サイクル特性、及び初回充放電特性を向上させることができる。また、本発明の非水電解質二次電池を用いた電子機器、電動工具、電気自動車及び電力貯蔵システム等でも同様の効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】本発明の非水電解質二次電池用負極の構成の一例を示す断面図である。

50

【図 2】本発明の非水電解質二次電池用負極に含まれる負極活物質を製造する際に使われるバルク内改質装置である。

【図 3】本発明の非水電解質二次電池用負極を含むリチウム二次電池の構成例（ラミネートフィルム型）を表す図である。

【図 4】負極活物質中の本発明の非水電解質二次電池用負極材の負極活物質粒子の比率を増加させた場合の電池容量の増加率を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0037】

以下、本発明について実施の形態を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

前述のように、リチウムイオン二次電池の電池容量を増加させる 1 つの手法として、ケイ素材を主材として用いた負極をリチウムイオン二次電池の負極として用いることが検討されている。

このケイ素材を用いたリチウムイオン二次電池は、炭素材を用いたリチウムイオン二次電池と同等に近いサイクル特性が望まれているが、炭素材を用いたリチウムイオン二次電池と同等のサイクル安定性を示す負極電極を提案するには至っていなかった。

【0038】

そこで、本発明者らは、リチウムイオン二次電池の負極として、良好なサイクル特性が得られる負極活物質について鋭意検討を重ね、本発明に至った。

本発明の非水電解質二次電池用負極材は、 Li_x 化合物が含まれるケイ素化合物（ SiO_x ： $0.5 < x < 1.6$ ）から成る負極活物質粒子を含む。そして、負極活物質粒子は、水酸基を 1 分子中に 2 個以上有する物質、フッ化ホスホリル、炭酸リチウム、及び TOF-SIMS で得られる陽イオンスペクトルとして C_yH_z （ $1 < y < 3$ 、 $2 < z < 5$ ）が検出される炭化水素のうち少なくとも 2 種以上が含まれる被膜で被覆されているものである。尚、TOF-SIMS とは、飛行時間型二次イオン質量分析法（Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry）の略である。

【0039】

< 1. 非水電解質二次電池用負極 >

本発明の非水電解質二次電池用負極材を用いた非水電解質二次電池用負極について説明する。図 1 は、本発明の一実施形態における非水電解質二次電池用負極（以下、単に「負極」と称することがある。）の断面構成を表している。

【0040】

[負極の構成]

図 1 に示すように、負極 10 は、負極集電体 11 の上に負極活物質層 12 を有する構成になっている。この負極活物質層 12 は負極集電体 11 の両面、又は、片面だけに設けられていても良い。さらに、本発明の非水電解質二次電池用負極においては、負極集電体 11 はなくてもよい。

【0041】

[負極集電体]

負極集電体 11 は、優れた導電性材料であり、かつ、機械的な強度に長けた物で構成される。負極集電体 11 に用いることができる導電性材料として、例えば銅（Cu）やニッケル（Ni）があげられる。この導電性材料は、リチウム（Li）と金属間化合物を形成しない材料であることが好ましい。

【0042】

負極集電体 11 は、主元素以外に炭素（C）や硫黄（S）を含んでいることが好ましい。負極集電体の物理的強度が向上するためである。特に、充電時に膨張する活物質層を有する場合、集電体が上記の元素を含んでいれば、集電体を含む電極の変形を抑制する効果があるからである。上記の含有元素の含有量は、特に限定されないが、中でも、100 ppm 以下であることが好ましい。より高い変形抑制効果が得られるからである。

10

20

30

40

50

【0043】

負極集電体11の表面は、粗化されていても、粗化されていなくても良い。粗化されている負極集電体は、例えば、電解処理、エンボス処理、又は化学エッチングされた金属箔などである。粗化されていない負極集電体は例えば、圧延金属箔などである。

【0044】

[負極活物質層]

負極活物質層12は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な複数の粒子状の負極活物質とバインダー（負極結着剤）を含んでおり、電池設計上、さらに導電助剤等の他の材料を含んでいても良い。

【0045】

本発明の負極材に含まれる負極活物質粒子は、水酸基を1分子中に2個以上有する物質、フッ化ホスホリル、炭酸リチウム、及びTOF-SIMSで得られる陽イオンスペクトルとして C_yH_z （ $1 \leq y \leq 3$ 、 $2 \leq z \leq 5$ ）が検出される炭化水素のうち2種以上が含まれる被膜で、少なくとも一部が被覆されたケイ素化合物（ SiO_x ： $0.5 \leq x \leq 1.6$ を満たす）からなると共に、そのケイ素化合物がLi化合物を含む。

【0046】

本発明において、水酸基を1分子中に2個以上有する物質が、エチレングリコール、及びプロパンジオールのうち少なくとも1種以上が含まれるものであることが好ましい。本発明では、水酸基を1分子中に2個以上有する物質として、これらのような物質を用いることが特に好適であり、電池の非水電解質に含まれる環状カーボネートの分解をより一層抑制できる。

【0047】

また、少なくともケイ素化合物と、その表面に被覆された被膜からなる負極活物質粒子の構造としては、負極活物質粒子に、導電性を有する炭素被膜を被覆し、更にその炭素被膜の表層に水酸基を1分子中に2個以上有する物質、フッ化ホスホリル、炭酸リチウム、及びTOF-SIMSで得られる陽イオンスペクトルとして C_yH_z （ $1 \leq y \leq 3$ 、 $2 \leq z \leq 5$ ）が検出される炭化水素のうち2種以上が含まれる被膜を被覆する構造が好ましい。

【0048】

またこのとき、前記炭素被膜の含有率が、前記負極活物質粒子及び前記炭素被膜の合計に対し、0.1質量%以上15質量%以下であることが好ましい。炭素被膜の上記含有率が0.1質量%以上であれば、十分な導電性向上効果を得ることができる。また、含有率が15質量%以下であれば、電池容量を十分に確保することができる。

【0049】

このように、本発明の負極活物質粒子は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能なものであり、かつ、その表層に、導電性が得られる炭素被膜を有し、及び、非水電解質の分解反応抑制効果がある水酸基を1分子中に2個以上有する物質やフッ化ホスホリル、炭酸リチウム、及びTOF-SIMSで得られる陽イオンスペクトルとして C_yH_z （ $1 \leq y \leq 3$ 、 $2 \leq z \leq 5$ ）が検出される炭化水素のうち2種以上が含まれる被膜（以下、「分解反応抑制被膜」とも称する）を有するものとすることができる。この場合、炭素被膜の少なくとも一部でリチウムイオンの吸蔵放出が行われても良い。また、炭素被膜、分解反応抑制被膜は島状、膜状のどちらでも効果が得られる。炭素被膜の被覆手法は特に限定されないが、糖炭化法、炭化水素ガスの熱分解法が好ましい。これらの方法であれば、炭素被膜の被覆率を向上させることができるからである。

【0050】

また、本発明の負極に用いられるケイ素化合物は酸化ケイ素材（ SiO_x ： $0.5 \leq x \leq 1.6$ ）であり、その組成としてはxが1に近い方が好ましい。これは、高いサイクル特性が得られるからである。本発明におけるケイ素材組成は必ずしも純度100%を意味しているわけではなく、微量の不純物元素を含んでいても良い。

【0051】

このとき、負極活物質粒子が、さらに、エチレンカーボネートの重合物、及びプロピレンカーボネートの重合物のうち少なくとも１種以上含まれる被膜で被覆されたものであることが好ましい。この被膜は、例えば、電気化学的手法により、電位、電流の規制、放電過程を制御することで得ることができる。負極活物質粒子が、分解反応抑制被膜として、さらに、このような被膜が被覆されたものであれば、特に環状カーボネートの分解をより効果的に抑制できるものとなる。

【００５２】

負極活物質粒子が、さらに、フッ化リチウム、及び酸化リチウムのうち少なくとも１種以上が含まれる被膜で被覆されたものであることが好ましい。このようなものであれば、より安定したサイクル特性及び電池特性を得ることができるものとなる。

以上のような分解反応抑制被膜は、実質的に、炭素被膜の上に被覆されていることが好ましい。

【００５３】

更に、負極活物質粒子は、その表層に、カルボキシル基を有する結着剤を介して炭素粒子が付着していることが好ましい。特に、本発明の負極材は負極活物質粒子を覆っている炭素被膜上部に炭素粒子を付着させるとよく、カルボキシル基を有する結着剤を介して、強固に付着させることが好ましい。これは、粒子間で電子コンタクトを取りやすくなり、安定した電池特性が得られるからである。

【００５４】

更に、炭素粒子のメディアン径は２０ｎｍ以上２００ｎｍ以下の範囲であることが好ましい。メディアン径が２０ｎｍ以上であれば、電子コンタクトを十分に取れるし、炭素粒子が電池特性に悪影響を及ぼすことが無い。また、メディアン径が２００ｎｍ以下であれば、電子コンタクトを十分に得るために必要な炭素粒子が多くなり過ぎず、電池全体の容量を十分に確保することができる。

【００５５】

また、負極活物質粒子に炭素粒子を付着させるための、カルボキシル基を有する結着剤は、カルボキシメチルセルロース及びその金属塩並びに、ポリアクリル酸及びその金属塩のうち少なくとも１種以上が含まれるものであることが好ましい。これらのようなものが、負極活物質粒子と炭素粒子との間に介在すれば、炭素粒子を負極活物質粒子の表層に、強固に付着させることができる。

【００５６】

本発明の負極材に用いられる負極活物質粒子は、ケイ素化合物にＬｉ化合物が含まれる。このようなケイ素化合物は、内部に生成するＳｉＯ_２成分の一部をＬｉ化合物へ選択的に変更することにより得ることができる。なかでもＬｉ_４ＳｉＯ_４、Ｌｉ_２ＳｉＯ_３、Ｌｉ_６Ｓｉ_２Ｏ_７は特に良い特性を示す。これはリチウム対極に対する電位規制や電流規制などを行い、条件を変更することで選択的化合物の作製が可能となる。

Ｌｉ化合物はＮＭＲ（核磁気共鳴）とＸＰＳ（Ｘ線光電子分光）で定量可能である。ＸＰＳとＮＭＲの測定は、例えば、以下の条件により行うことができる。

ＸＰＳ

- ・装置： Ｘ線光電子分光装置、
- ・Ｘ線源： 単色化Ａｌ Ｋα線、
- ・Ｘ線スポット径： １００μｍ、
- ・Ａｒイオン銃スパッタ条件： ０．５ｋＶ ２ｍｍ×２ｍｍ。

²⁹Ｓｉ ＭＡＳ ＮＭＲ（マジック角回転核磁気共鳴）

- ・装置： Ｂｒｕｋｅｒ社製７００ＮＭＲ分光器、
- ・プローブ： ４ｍｍＨＲ－ＭＡＳローター ５０μＬ、
- ・試料回転速度： １０ｋＨｚ、
- ・測定環境温度： ２５℃。

【００５７】

選択的化合物の作製方法、すなわち、ケイ素化合物の改質は、電気化学的手法により行

10

20

30

40

50

うことが好ましい。

【0058】

電気化学的手法のような改質（バルク内改質）方法を用いて負極活物質粒子を製造することで、Si領域のLi化合物化を低減、又は避けることが可能であり、大気中、又は水系スラリー中、溶剤スラリー中で安定した物質となる。また、電気化学的手法により改質を行うことにより、ランダムに化合物化する熱改質（熱ドーブ法）に対し、より安定した物質を作ることが可能である。

【0059】

ケイ素系活物質のバルク内部に生成した Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ は少なくとも1種以上存在することで特性向上となるが、より特性向上となるのはこれら2種以上のLi化合物の共存状態である。

10

【0060】

また、本発明のように負極活物質粒子に分解反応抑制被膜を被覆することで、粉末の保存特性が飛躍的に向上する。分解反応抑制被膜を被覆する手法は特に限定しないが、電気化学法が最も好ましい。

【0061】

本発明の負極材に含まれるケイ素化合物の結晶性は低いほどよい。具体的には、ケイ素化合物のX線回折により得られる（111）結晶面に起因する回折ピークの半値幅（ 2θ ）が 1.2° 以上であるとともに、その結晶面に起因する結晶子サイズが 7.5nm 以下であることが望ましい。このように、特に結晶性が低くSi結晶の存在量が少ないことにより、電池特性を向上させるだけでなく、安定的なLi化合物の生成をすることができる。

20

【0062】

また、本発明の非水電解質二次電池用負極には、本発明の負極材に加え、その用途に応じて、炭素活物質を混合して使用すると良い。

本発明では、非水電解質二次電池用負極における負極活物質の総量に対するケイ素化合物の比が、4質量%以上であることが望ましい。尚、この比は実質的に100%であっても十分な電池容量を得られる。これは、放電カーブ、負極容量、初期効率、及び厚み膨張を考慮した場合、電池容量を向上させることができるからである。

【0063】

30

負極活物質粒子のメディアン径は特に限定されないが、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この範囲であれば、充放電時においてリチウムイオンの吸蔵放出がされやすくなるとともに、粒子が割れにくくなるからである。このメディアン径が $0.5\mu\text{m}$ 以上であれば表面積が大きすぎないため、電池不可逆容量を低減することができる。一方、メディアン径が $20\mu\text{m}$ 以下であれば、負極活物質粒子が割れにくくなり、電解質の分解反応を抑制できるため好ましい。

【0064】

また、本発明の非水電解質二次電池用負極は、その負極活物質層に、バインダー（負極結着剤）として、カルボキシメチルセルロースまたはその金属塩と、ポリアクリル酸またはその金属塩と、スチレンブタジエンゴムとを含む。カルボキシメチルセルロースの金属塩は、例えば、カルボキシメチルセルロースの一部がナトリウム塩となっているものでも良い。ポリアクリル酸の金属塩の好適な例としては、例えば、ポリアクリル酸リチウム、ポリアクリル酸ナトリウムなどが挙げられる。

40

【0065】

負極導電助剤としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛、ケチエンブラック、カーボンナノチューブ（CNT）、カーボンナノファイバーなどの炭素材料のいずれか1種以上があげられる。

特に、負極導電助剤としてカーボンナノチューブが含まれていることが好ましい。カーボンナノチューブは、膨張収縮率が高いケイ素材と炭素材の電気コンタクトを得ることに向いている。

50

【 0 0 6 6 】

負極活物質層は、例えば塗布法で形成される。塗布法とは負極活物質粒子と上記した結着剤など、また必要に応じて導電助剤、炭素材料を混合したのち、有機溶剤や水などに分散させ塗布する方法である。

【 0 0 6 7 】

[負極の製造方法]

最初に本発明の非水電解質二次電池用負極材に含まれる負極活物質粒子の製造方法を説明する。まず、 SiO_x ($0.5 < x < 1.6$) で表されるケイ素化合物を作製する。次に、ケイ素化合物に Li を挿入することにより、ケイ素化合物の内部に Li 化合物を生成させることができる。このとき、ケイ素化合物を、水酸基を 1 分子中に 2 個以上有する物質やフッ化ホスホリル、炭酸リチウム、及び TOF-SIMS で得られる陽イオンスペクトルとして C_yH_z ($1 < y < 3$ 、 $2 < z < 5$) が検出される炭化水素のうち少なくとも 2 種以上が含まれる被膜で被覆する。尚、炭化水素はその材料の作り方によって変化するが、 Li 挿入時、または炭素被膜生成時のどちらでも制御が可能である。

10

【 0 0 6 8 】

より具体的には、負極活物質粒子は、例えば、以下の手順により製造される。

【 0 0 6 9 】

まず、酸化珪素ガスを発生する原料を不活性ガスの存在下もしくは減圧下 $900 \sim 1600$ の温度範囲で加熱し、酸化ケイ素ガスを発生させる。この場合、原料は金属珪素粉末と二酸化珪素粉末との混合であり、金属珪素粉末の表面酸素及び反応炉中の微量酸素の存在を考慮すると、混合モル比が、 $0.8 < \text{金属珪素粉末} / \text{二酸化珪素粉末} < 1.3$ の範囲であることが望ましい。粒子中の Si 結晶子は仕込み範囲や気化温度の変更、また生成後の熱処理で制御される。発生したガスは吸着板に堆積される。反応炉内温度を 100

20

以下に下げた状態で堆積物を取り出し、ボールミル、ジェットミルなどを用いて粉碎、粉末化を行う。

【 0 0 7 0 】

次に、得られた粉末材料（酸化ケイ素粉末）の表層に炭素被膜を被覆することができるが、この工程は必須ではない。しかしながら、より電池特性を向上させるには効果的である。

【 0 0 7 1 】

得られた粉末材料の表層に炭素被膜を被覆する手法としては、熱分解 CVD が望ましい。熱分解 CVD は、炉内にケイ素化合物をセットし、炭化水素ガスを充填させた後、炉内温度を昇温し、炭化水素ガスを熱分解することで粉末材料の表面に炭素被膜を生成する。分解温度は特に限定しないが特に 1200 以下が望ましい。より望ましいのは 950 以下であり、活物質粒子の不均化を抑制することが可能である。炭化水素ガスは特に限定することはないが、 C_nH_m 組成のうち $3 < n$ が望ましい。低製造コスト及び分解生成物の物性が良いからである。

30

【 0 0 7 2 】

バルク内改質は電気化学的に Li を挿入・脱離し得ることが望ましい。特に装置構造を限定することはないが、例えば図 2 に示すバルク内改質装置 20 を用いて、バルク内改質を行うことができる。バルク内改質装置 20 は、有機溶媒 23 で満たされた浴槽 27 と、浴槽 27 内に配置され、電源 26 の一方に接続された陽電極（リチウム源、改質源）21 と、浴槽 27 内に配置され、電源 26 の他方に接続された粉末格納容器 25 と、陽電極 21 と粉末格納容器 25 との間に設けられたセパレータ 24 とを有している。粉末格納容器 25 には、酸化ケイ素の粉末 22 が格納される。

40

【 0 0 7 3 】

このとき、バルク内改質装置 20 内で、酸化ケイ素の粉末 22 を改質すると同時に、水酸基を 1 分子中に 2 個以上有する物質やフッ化ホスホリル、炭酸リチウム、及び TOF-SIMS で得られる陽イオンスペクトルとして C_yH_z ($1 < y < 3$ 、 $2 < z < 5$) が検出される炭化水素のうち少なくとも 2 種以上が含まれる被膜で被覆することができる。

50

【 0 0 7 4 】

上記のように、得られた改質粒子（負極活物質粒子）は、炭素被膜を含んでいなくても良い。ただし、バルク内改質処理において、より均一な制御を求める場合、電位分布の低減などが必要であり、炭素被膜が存在することが望ましい。

【 0 0 7 5 】

浴槽 2 7 内の有機溶媒 2 3 として、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ジフルオロメチルメチルなどを用いることができる。また、有機溶媒 2 3 に含まれる電解質塩として、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）などを用いることができる。

10

【 0 0 7 6 】

陽電極 2 1 は Li 箔を用いてもよく、また、 Li 含有化合物を用いてもよい。 Li 含有化合物として、炭酸リチウム、酸化リチウム、コバルト酸リチウム、オリビン鉄リチウム、ニッケル酸リチウム、リン酸バナジウムリチウムなどがあげられる。

【 0 0 7 7 】

続いて、上記ケイ素系活物質と必要に応じて炭素系活物質を混合するとともに、これらの負極活物質粒子とバインダー（負極結着剤）、導電助剤など他の材料とを混合し負極合剤としたのち、有機溶剤又は水などを加えてスラリーとする。

【 0 0 7 8 】

このとき、本発明ではバインダーとしてカルボキシメチルセルロース又はその金属塩と、ポリアクリル酸又はその金属塩を、スチレンブタジエンゴムに添加した計 3 種の物質から成るバインダーを使用することができる。

20

【 0 0 7 9 】

次に、負極集電体 1 1 の表面に、この負極合剤のスラリーを塗布し、乾燥させて図 1 に示す負極活物質層 1 2 を形成する。この時、必要に応じて加熱プレスなどを行っても良い。

【 0 0 8 0 】

< 2 . リチウムイオン二次電池 >

次に、上記した本発明の負極を用いた非水電解質二次電池の具体例として、リチウムイオン二次電池について説明する。

30

【 0 0 8 1 】

[ラミネートフィルム型二次電池の構成]

図 3 に示すラミネートフィルム型二次電池 3 0 は、主にシート状の外装部材 3 5 の内部に巻回電極体 3 1 が収納されたものである。この巻回電極体 3 1 は正極、負極間にセパレータを有し、巻回されたものである。また正極、負極間にセパレータを有し積層体を収納した場合も存在する。どちらの電極体においても、正極に正極リード 3 2 が取り付けられ、負極に負極リード 3 3 が取り付けられている。電極体の最外周部は保護テープにより保護されている。

【 0 0 8 2 】

正負極リード 3 2、3 3 は、例えば、外装部材 3 5 の内部から外部に向かって一方向で導出されている。正極リード 3 2 は、例えば、アルミニウムなどの導電性材料により形成され、負極リード 3 3 は、例えば、ニッケル、銅などの導電性材料により形成される。

40

【 0 0 8 3 】

外装部材 3 5 は、例えば、融着層、金属層、表面保護層がこの順に積層されたラミネートフィルムであり、このラミネートフィルムは融着層が電極体 3 1 と対向するように、2 枚のフィルムの融着層における外周縁部同士が融着、又は、接着剤などで張り合わされている。融着部は、例えばポリエチレンやポリプロピレンなどのフィルムであり、金属部はアルミ箔などである。保護層は例えば、ナイロンなどである。

【 0 0 8 4 】

外装部材 3 5 と正負極リードとの間には、外気侵入防止のため密着フィルム 3 4 が挿入

50

されている。この材料は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン樹脂である。

【0085】

[正極]

正極は、例えば、図1の負極10と同様に、正極集電体の両面又は片面に正極活物質層を有している。

【0086】

正極集電体は、例えば、アルミニウムなどの導電性材により形成されている。

【0087】

正極活物質層は、リチウムイオンの吸蔵放出可能な正極材のいずれか1種又は2種以上を含んでおり、設計に応じて正極結着剤、正極導電助剤、分散剤などの他の材料を含んでも良い。この場合、正極結着剤、正極導電助剤に関する詳細は、例えば既に記述した負極結着剤、負極導電助剤と同様である。

10

【0088】

正極材料としては、リチウム含有化合物が望ましい。このリチウム含有化合物は、例えばリチウムと遷移金属元素からなる複合酸化物、又はリチウムと遷移金属元素を有するリン酸化合物があげられる。これら記述される正極材の中でもニッケル、鉄、マンガン、コバルトの少なくとも1種以上を有する化合物が好ましい。これらの化学式として、例えば、 $Li_x M_1 O_2$ あるいは $Li_y M_2 PO_4$ で表される。式中、 M_1 、 M_2 は少なくとも1種以上の遷移金属元素を示す。 x 、 y の値は電池充放電状態によって異なる値を示すが、一般的に $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ で示される。

20

【0089】

リチウムと遷移金属元素とを有する複合酸化物としては、例えば、リチウムコバルト複合酸化物 ($Li_x CoO_2$)、リチウムニッケル複合酸化物 ($Li_x NiO_2$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物などが挙げられる。リチウムニッケルコバルト複合酸化物としては、例えばリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物 (NCA) やリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 (NCM) などが挙げられる。

リチウムと遷移金属元素とを有するリン酸化合物としては、例えば、リチウム鉄リン酸化合物 ($LiFePO_4$) あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物 ($LiFe_{1-u}Mn_uPO_4$ ($0 < u < 1$)) などが挙げられる。これらの正極材を用いれば、高い電池容量を得ることができるとともに、優れたサイクル特性も得ることができる。

30

【0090】

[負極]

負極は、上記した図1のリチウムイオン二次電池用負極10と同様の構成を有し、例えば、集電体の両面に負極活物質層を有している。この負極は、正極活物質剤から得られる電気容量 (電池としての充電容量) に対して、負極充電容量が大きくなることが好ましい。これにより、負極上でのリチウム金属の析出を抑制することができる。

【0091】

正極活物質層は、正極集電体の両面の一部に設けられており、同様に負極活物質層も負極集電体の両面の一部に設けられている。この場合、例えば、負極集電体上に設けられた負極活物質層は対向する正極活物質層が存在しない領域が設けられている。これは、安定した電池設計を行うためである。

40

【0092】

非対向領域、すなわち、上記の負極活物質層と正極活物質層とが対向しない領域では、充放電の影響をほとんど受けることが無い。そのため、負極活物質層の状態が形成直後のまま維持され、これによって負極活物質の組成など、充放電の有無に依存せずに再現性良く組成などを正確に調べることができる。

【0093】

[セパレータ]

セパレータは正極、負極を隔離し、両極接触に伴う電流短絡を防止しつつ、リチウムイ

50

オンを通過させるものである。このセパレータは、例えば合成樹脂、あるいはセラミックからなる多孔質膜により形成されており、2種以上の多孔質膜が積層された積層構造を有しても良い。合成樹脂として例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。

【0094】

[電解液]

活物質層の少なくとも一部、又は、セパレータには、液状の電解質（電解液）が含浸されている。この電解液は、溶媒中に電解質塩（支持塩）が溶解されており、添加剤など他の材料を含んでいても良い。

【0095】

10

溶媒は、例えば、非水溶媒を用いることができる。非水溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、1, 2 - ジメトキシエタン、又はテトラヒドロフランなどが挙げられる。この中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルのうちの少なくとも1種以上を用いることが望ましい。より良い特性が得られるからである。またこの場合、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどの高粘度溶媒と、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒を組み合わせることにより、より優れた特性を得ることができる。これは、電解質塩の解離性やイオン移動度が向上するためである。

【0096】

20

合金系負極を用いる場合、特に溶媒としてハロゲン化鎖状炭酸エステル又はハロゲン化環状炭酸エステルのうち少なくとも1種を含んでいることが望ましい。これにより、充放電時、特に充電時において負極活物質表面に安定な被膜が形成されるからである。ハロゲン化鎖状炭酸エステルは、ハロゲンを構成元素として有する（少なくとも1つの水素がハロゲンにより置換された）鎖状炭酸エステルである。ハロゲン化環状炭酸エステルは、ハロゲンを構成元素として有する（少なくとも1つの水素がハロゲンにより置換された）環状炭酸エステルである。

【0097】

ハロゲンの種類は特に限定されないが、フッ素がより好ましい。他のハロゲンよりも良質な被膜を形成するからである。また、ハロゲン数は、多いほど望ましい。得られる被膜がより安定的であり、電解液の分解反応が低減されるからである。

30

【0098】

ハロゲン化鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ジフルオロメチルメチルなどがあげられる。ハロゲン化環状炭酸エステルとしては、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンあるいは4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンなどが挙げられる。

【0099】

溶媒添加物として、不飽和炭素結合環状炭酸エステルを含んでいることが好ましい。充放電時に負極表面に安定な被膜が形成され、電解液の分解反応が抑制できるからである。不飽和炭素結合環状炭酸エステルとして、例えば炭酸ビニレン又は炭酸ビニルエチレンなどが挙げられる。

40

【0100】

また溶媒添加物として、スルトン（環状スルホン酸エステル）を含んでいることが好ましい。電池の化学的安定性が向上するからである。スルトンとしては、例えばプロパンスルトン、プロベンスルトンが挙げられる。

【0101】

さらに、溶媒は、酸無水物を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性が向上するからである。酸無水物としては、例えば、プロパンジスルホン酸無水物が挙げられる。

【0102】

50

支持塩（電解質塩）は、例えば、リチウム塩などの軽金属塩のいずれか１種類以上含むことができる。リチウム塩として、例えば、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）などが挙げられる。

【０１０３】

支持塩の含有量は、溶媒に対して 0.5 mol/kg 以上 2.5 mol/kg 以下であることが好ましい。これは、高いイオン伝導性が得られるからである。

【０１０４】

〔ラミネートフィルム型二次電池の製造方法〕

【０１０５】

最初に上記した正極材を用い正極電極を作製する。まず、正極活物質と、必要に応じて正極結着剤、正極導電助剤などを混合し正極合剤としたのち、有機溶剤に分散させ正極合剤スラリーとする。続いて、ナイフロール又はダイヘッドを有するダイコーターなどのコーティング装置で正極集電体に合剤スラリーを塗布し、熱風乾燥させて正極活物質層を得る。最後に、ロールプレス機などで正極活物質層を圧縮成型する。この時、加熱しても良く、また圧縮を複数回繰り返しても良い。

【０１０６】

次に、上記したリチウムイオン二次電池用負極１０の作製と同様の作業手順を用い、負極集電体に負極活物質層を形成し負極を作製する。

【０１０７】

正極及び負極を作製する際に、正極及び負極集電体の両面にそれぞれの活物質層を形成する。この時、どちらの電極においても両面部の活物質塗布長がずれていても良い（図１を参照）。

【０１０８】

続いて、電解液を調整する。続いて、超音波溶接などにより、正極集電体に正極リード３２を取り付けると共に、負極集電体に負極リード３３を取り付ける。続いて、正極と負極とをセパレータを介して積層、又は巻回させて巻回電極体３１を作製し、その最外周部に保護テープを接着させる。次に、扁平な形状となるように巻回体を成型する。続いて、折りたたんだフィルム状の外装部材３５の間に巻回電極体を挟み込んだ後、熱融着法により外装部材の絶縁部同士を接着させ、一方向のみ解放状態にて、巻回電極体を封入する。続いて、正極リード、及び負極リードと外装部材の間に密着フィルムを挿入する。続いて、解放部から上記調整した電解液を所定量投入し、真空含浸を行う。含浸後、解放部を真空熱融着法により接着させる。

以上のようにして、ラミネートフィルム型二次電池３０を製造することができる。

【０１０９】

上記作製したラミネートフィルム型二次電池３０等の本発明の非水電解質二次電池において、充放電時の負極利用率が９３％以上９９％以下であることが好ましい。

負極利用率を９３％以上の範囲とすれば、初回充電効率が低下せず、電池容量の向上を大きくできる。また、負極利用率を９９％以下の範囲とすれば、 Li が析出してしまうことがなく安全性を確保できる。

【実施例】

【０１１０】

以下、本発明の実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【０１１１】

（実施例１－１）

以下の手順により、図３に示したラミネートフィルム型の二次電池３０を作製した。

【０１１２】

最初に正極を作製した。正極活物質はコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）を９５質量部と、正極導電助剤２．５質量部と、正極結着剤（ポリフッ化ビニリデン、 PVDF ）２．５質量部とを混合し正極合剤とした。続いて、正極合剤を有機溶剤（ N -メチル-２-

10

20

30

40

50

ピロリドン、NMP)に分散させてペースト状のスラリーとした。続いて、ダイヘッドを有するコーティング装置で正極集電体の両面にスラリーを塗布し、熱風式乾燥装置で乾燥した。この時正極集電体は厚み $15\mu\text{m}$ のものをを用いた。最後に、ロールプレスで圧縮成型を行った。

【0113】

次に、以下に説明するように負極を作製した。

まず、本発明の負極材に含まれる負極活物質粒子は以下のように作製した。

初めに、金属ケイ素と二酸化ケイ素を混合した原料を反応炉へ設置し、 10Pa の真空度の雰囲気中で気化させたものを吸着板上に堆積させ、十分に冷却した後、堆積物を取り出しボールミルで粉碎した。粒径を調整した後、必要に応じて熱分解CVDを行うことで炭素被膜を被覆した。作製した粉末はエチレンカーボネート及びジメチルカーボネートの体積比が3:7の混合溶媒(電解質塩として LiPF_6 を 1.3mol/kg の濃度で含んでいる。)中で電気化学法を用い、バルク改質を行うことで、負極活物質粒子を作製した。

10

20

【0114】

このとき、負極活物質粒子は、内部に Li_2SiO_3 及び Li_4SiO_4 が含まれているものであった。また、負極活物質粒子を被覆している被膜には、水酸基を1分子中に2個以上有する物質としてエチレングリコール、フッ化ホスホリル、炭酸リチウム、及びTOF-SIMSで得られる陽イオンスペクトルとして CH_2 、 C_2H_3 、 C_3H_5 (いずれも C_yH_z ($1 \leq y \leq 3$ 、 $2 \leq z \leq 5$)を満たす)が検出される炭化水素が含まれていた。

続いて、この負極活物質粒子と、必要に応じて炭素系活物質として天然黒鉛(必要に応じて人造黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボンを一部配合)を所定の重量比で配合し、負極材を作製した。

【0115】

次に、作製した負極材、導電助剤1(カーボンナノチューブ、CNT)、導電助剤2、スチレンブタジエンゴム(スチレンブタジエンコポリマー、以下、SBRと称する)、カルボメチルセルロース(以下、CMCと称する)、ポリアクリル酸(以下、PAAと称する)を90:1.25:1.25:2.5:4:1の乾燥重量比で混合した後、純水で希釈し負極合剤スラリーとした。尚、上記のSBR、CMC、及びPAAは負極バインダー(負極結着剤)である。

30

【0116】

また、負極集電体としては、電解銅箔(厚さ $15\mu\text{m}$)を用いた。最後に、負極合剤のスラリーを負極集電体に塗布し真空雰囲気中で 100×1 時間の乾燥を行った。乾燥後の、負極の片面における単位面積あたりの負極活物質層の堆積量は 5mg/cm^2 であった。

本実験で用いるポリアクリル酸は特に限定する事はないが、25万~125万の分子量範囲が望ましく、より望ましいのは100万である(例えば、和光純薬工業株式会社製品を使用できる)。

40

【0117】

次に、溶媒(4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC))、エチレンカーボネート(EC)及びジメチルカーボネート(DMC)を混合したのち、電解質塩(六フッ化リン酸リチウム: LiPF_6)を溶解させて電解液を調製した。この場合には、溶媒の組成を堆積比で $\text{FEC}:\text{EC}:\text{DMC}=10:20:70$ とし、電解質塩の含有量を溶媒に対して 1.3mol/kg とした。

【0118】

次に、以下のようにして二次電池を組み立てた。最初に、正極集電体の一端にアルミリードを超音波溶接し、負極集電体にはニッケルリードを溶接した。続いて、正極、セパレータ、負極、セパレータをこの順に積層し、長手方向に巻回させ巻回電極体を得た。その巻き終わり部分をPET保護テープで固定した。セパレータは多孔性ポリプロピレンを主

50

成分とするフィルムにより多孔性ポリエチレンを主成分とするフィルムに挟まれた積層フィルム 12 μm を用いた。続いて、外装部材間に電極体を挟んだのち、一辺を除く外周縁部同士を熱融着し、内部に電極体を収納した。外装部材はナイロンフィルム、アルミ箔及び、ポリプロピレンフィルムが積層されたアルミラミネートフィルムを用いた。続いて、開口部から調整した電解液を注入し、真空雰囲気下で含浸した後、熱融着し封止した。

【0119】

(実施例 1 - 2、実施例 1 - 3、比較例 1 - 1、比較例 1 - 2)

負極材を製造する際のケイ素化合物のバルク内酸素量を調整したことを除き、実施例 1 - 1 と同様に、二次電池の製造を行った。この場合、気化出発材の比率や温度を変化させ堆積される酸素量を調整した。実施例 1 - 1 ~ 1 - 3、後述する比較例 1 - 1、1 - 2 における、 SiO_x で表されるケイ素化合物の x の値を表 1 中に示した。

10

【0120】

実施例 1 - 1 ~ 1 - 3、比較例 1 - 1、1 - 2 における負極活物質粒子はいずれも以下の物性を有していた。負極活物質粒子のメディアン径 D_{50} は 4 μm であった。X 線回折により得られる (111) 結晶面に起因する回折ピークの半値幅 (2θ) は 2.593° であり、その結晶面 (111) に起因する結晶子サイズは 3.29 nm であった。負極活物質粒子は、内部に Li_2SiO_3 及び Li_4SiO_4 が含まれているものであった。また、炭素被膜の含有率が負極活物質粒子及び炭素被膜の合計に対し、5 質量% であった。

【0121】

また、負極活物質粒子を被覆している被膜には、水酸基を 1 分子中に 2 個以上有する物質としてエチレングリコール、炭酸リチウム、フッ化ホスホリル、及び TOF - SIMS で得られる陽イオンスペクトルとして CH_2 、 C_2H_3 、 C_3H_5 が検出される炭化水素が含まれていた。

20

【0122】

実施例 1 - 1 ~ 1 - 3、比較例 1 - 1、1 - 2 の二次電池のサイクル特性及び初回充放電特性を調べたところ、表 1 に示した結果が得られた。

【0123】

【表 1】

$D_{50}=4\mu\text{m}$ 、半値幅 $2\theta=2.593$ 、 $\text{Si}(111)$ 結晶子 3.29nm、
SBR/CMC/PAA

30

FEC:EC:DMC(1:2:7vol%), LIPF6 1.3mol/kg、正極 LiCoO_2

CNT1wt%, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , C 被覆 5wt%

エチレングリコール、炭酸リチウム、フッ化ホスホリル, CH_2 , C_2H_3 , C_3H_5

表 1	SiO_x X=	容量維持率 (%)	初期効率 (%)
比較例 1-1	0.3	46	88.3
実施例 1-1	0.5	80	87.9
実施例 1-2	1	88	87.5
実施例 1-3	1.6	87	87.5
比較例 1-2	1.8	充放電せず	

40

【0124】

表 1 からわかるように、酸素が十分でない場合 (比較例 1 - 1、 $x = 0.3$)、初期効率は向上するものの容量維持率が著しく悪化する。また、酸素量が多すぎる場合 (比較例 1 - 2、 $x = 1.8$)、導電性の低下が生じ SiO_x 材の容量が発現しなかった。以降の実施例では、 SiO_x の x の値が 1.0 のものを用いた。

【0125】

(実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 5)

実施例 1 - 2 ($x = 1.0$) と同様に、二次電池を作製したが、負極材中のケイ素化合物の粉末表面を被覆する被膜に含まれる物質を変更した。実施例 2 - 1 ではエチレングリコールと炭酸リチウムを、実施例 2 - 2 ではプロパンジオールと炭酸リチウムを、実施例

50

2 - 3 ではエチレングリコール、炭酸リチウム、及びフッ化ホスホリルを、実施例 2 - 4 では炭酸リチウムとフッ化ホスホリルを、実施例 2 - 5 ではエチレングリコール、炭酸リチウム、及び T O F - S I M S で得られる陽イオンスペクトルとして $C H_2$ 、 $C_2 H_3$ 、 $C_3 H_5$ が検出される炭化水素を含んだ被膜を被覆した。

【 0 1 2 6 】

(比較例 2 - 1)

実施例 1 - 2 ($x = 1.0$) と同様に、二次電池を作製したが、負極材中のケイ素化合物の粉末表面を被覆する被膜に含まれる物質を炭酸リチウムの 1 種類とした。

【 0 1 2 7 】

実施例 2 - 1 ~ 2 - 5、比較例 2 - 1 における負極活物質粒子はいずれも以下の物性を有していた。

負極活物質粒子のメディアン径 D_{50} は $4 \mu m$ であった。X 線回折により得られる (1 1 1) 結晶面に起因する回折ピークの半値幅 (2θ) は 2.593° であり、その結晶面 (1 1 1) に起因する結晶子サイズは $3.29 nm$ であった。負極活物質粒子は、内部に $Li_2 SiO_3$ 及び $Li_4 SiO_4$ が含まれているものであった。また、炭素被膜の含有率が負極活物質粒子及び炭素被膜の合計に対し、5 質量% であった。

【 0 1 2 8 】

実施例 2 - 1 ~ 2 - 5、比較例 2 - 1 の二次電池のサイクル特性及び初回充放電特性を調べたところ、表 2 に示した結果が得られた。

【 0 1 2 9 】

【表 2】

D50=4um, 半値幅 $2 \theta = 2.593$, Si(111)結晶子 3.29nm, SBR/CMC/PAA

FEC:EC:DMC(1:2:7vol%), LIPF6 1.3mol/kg, 正極 LiCoO2

CNT1wt%, Li2SiO3,Li4SiO4,C 被覆 5wt%

表 2	分解反応抑制被膜1	容量維持率(%)	初期効率(%)
比較例 2-1	炭酸リチウム	73	69.0
実施例 2-1	エチレングリコール, 炭酸リチウム	80.1	78.0
実施例 2-2	プロパンジオール, 炭酸リチウム	80	77.0
実施例 2-3	エチレングリコール, 炭酸リチウム, フッ化ホスホリル	80.3	79.0
実施例 2-4	炭酸リチウム, フッ化ホスホリル	80.2	76.0
実施例 2-5	エチレングリコール, 炭酸リチウム, CH_2, C_2H_3, C_3H_5	80	79.0

【 0 1 3 0 】

比較例 2 - 1 のように、炭酸リチウムのみ被覆する場合、電気化学手法でバルク改質する際に用いる溶媒を D M C とし、電解質塩として $LiBF_4$ 塩や $LiPF_6$ 塩を用いることで、炭酸リチウムを負極活物質粒子の表面に付着させる。その後、残渣となった塩をプロピレンカーボネートなどで除去し得る事ができるが、表面状態が十分ではなく、電池の非水電解質の分解反応の抑制効果が十分に得られなかった。これは、炭酸リチウムにより鎖状カーボネートの分解反応は抑制できるが、実質的な電池の非水電解質 (電解液) として環状カーボネートも使用しており、炭酸リチウムのみ含まれる被膜では環状カーボネートの分解反応を抑制する物質になりえなかったためと考えられる。

【 0 1 3 1 】

エチレングリコールは、特にエチレンカーボネートの電気化学手法による改質で容易に得ることができる。エチレングリコールは電池の非水電解質内の環状カーボネートの分解を抑制し、炭酸リチウムは鎖状カーボネートの分解を抑制する。また、プロパンジオールもエチレングリコールと同様の効果が得られる。そのため、実施例 2 - 1、実施例 2 - 2 では、鎖状カーボネートのみならず、環状カーボネートの分解も抑制することができ、比較例 2 - 1 に比べ、非水電解質の分解を顕著に抑制することができ、大幅に電池特性を向上させることができている。

【0132】

フッ化ホスホリルは、電気化学手法でバルク改質する際に用いる電解質塩 LiPF_6 の分解で得ることができる。フッ化ホスホリルは、非水電解質中に添加した電解質塩（支持塩）の分解を抑制することができる。そのため、特に生成後除去する必要は無い。

表2から分かるように、実施例2-3では、エチレングリコール、炭酸リチウムに加え、フッ化ホスホリルも被膜に含まれているため、電解質塩（支持塩）の分解も抑制することができ実施例2-1、2-2よりも、更に良好な電池特性を得ることができた。

【0133】

TOF-SIMSで得られる陽イオンスペクトルとして C_yH_z ($1 \leq y \leq 3$ 、 $2 \leq z \leq 5$) が検出される炭化水素は、熱分解CVDによる炭素被膜の形成の際に、熱分解温度やガス種を変更することで所望の上記炭化水素を得ることができる。また、電気化学手法において、溶媒として用いるビニレンカーボネート等を分解することでも作成可能であり、良質な反応抑制被膜となる。そのため、実施例2-5に示すように、良好な電池特性を得ることができた。尚、TOF-SIMSの測定条件は以下のようなものとするこ

装置：ION-TOF社製 飛行時間型二次イオン質量分析装置 (TOF-SIMS)

1次イオン： Bi^{3+} 、

イオン銃加速電圧：25 kV、

操作範囲：250 μm $\times$ 250 μm

【0134】

(実施例3-1～実施例3-3)

基本的に実施例1-2と同様に二次電池の製造を行ったが、負極活物質粒子を、さらに、エチレンカーボネートの重合物、及びプロピレンカーボネートの重合物のうち少なくとも1種以上が含まれる被膜で被覆した。実施例3-1ではエチレンカーボネートの重合物を、実施例3-2ではプロピレンカーボネートの重合物を、実施例3-3ではエチレンカーボネートの重合物とプロピレンカーボネートの重合物の両方を含む被膜をさらに被覆した。これらの被膜は、電気化学手法において、電位や電流の規制、放電過程を制御する手法を用いることで生成する。

【0135】

実施例3-1～3-3における負極活物質粒子はいずれも以下の物性を有していた。

負極活物質粒子のメディアン径 D_{50} は4 μm であった。X線回折により得られる(111)結晶面に起因する回折ピークの半値幅(2θ)は2.593°であり、その結晶面(111)に起因する結晶子サイズは3.29 nmであった。負極活物質粒子は、内部に Li_2SiO_3 及び Li_4SiO_4 が含まれているものであった。また、炭素被膜の含有率が負極活物質粒子及び炭素被膜の合計に対し、5質量%であった。

【0136】

また、負極活物質粒子を被覆している被膜には、水酸基を1分子中に2個以上有する物質としてエチレングリコール、フッ化ホスホリル、炭酸リチウム、及びTOF-SIMSで得られる陽イオンスペクトルとして CH_2 、 C_2H_3 、 C_3H_5 が検出される炭化水素が含まれていた。

【0137】

実施例3-1～3-3の二次電池のサイクル特性及び初回充放電特性を調べたところ、表3に示した結果が得られた。

【0138】

【表 3】

D50=4 μ m, 半値幅 $2\theta=2.593$, Si(111)結晶子 3.29nm, SBR/CMC/PAA

FEC:EC:DMC(1:2:7vol%), LIPF6 1.3mol/kg, 正極 LiCoO₂

CNT1wt%, Li₂SiO₃,Li₄SiO₄,C 被覆 5wt%

エチレングリコール, 炭酸リチウム, フッ化ホスホリル, CH₂,C₂H₃,C₃H₅

表 3	分解反応抑制被膜 2	容量維持率(%)	初期効率(%)
実施例 3-1	EC 重合物	81.0	81.5
実施例 3-2	PC 重合物	81.3	81.3
実施例 3-3	EC重合物,PC重合物	81.2	81.2

10

【0139】

表 3 から分かるように、負極活物質粒子を、さらに、エチレンカーボネートの重合物、及びプロピレンカーボネートの重合物のうち少なくとも 1 種以上が含まれる被膜で被覆すれば、より良好な電池特性が得られることが分かった。これは、これらのような被膜が、環状カーボネートの分解反応を、さらに抑制するためであると考えられる。

【0140】

(実施例 4 - 1 ~ 実施例 4 - 3)

基本的に実施例 1 - 2 と同様に二次電池の製造を行ったが、負極活物質粒子を、さらに、フッ化リチウム、及び酸化リチウムのうち少なくとも 1 種以上が含まれる被膜で被覆した。実施例 4 - 1 ではフッ化リチウムを、実施例 4 - 2 では酸化リチウムを、実施例 4 - 3 ではフッ化リチウムと酸化リチウムの両方を含む被膜をさらに被覆した。

20

【0141】

実施例 4 - 1 ~ 4 - 3 における負極活物質粒子はいずれも以下の物性を有していた。

負極活物質粒子のメディア径 D_{50} は 4 μ m であった。X 線回折により得られる (111) 結晶面に起因する回折ピークの半値幅 (2θ) は 2.593° であり、その結晶面 (111) に起因する結晶子サイズは 3.29 nm であった。負極活物質粒子は、内部に Li₂SiO₃ 及び Li₄SiO₄ が含まれているものであった。また、炭素被膜の含有率が負極活物質粒子及び炭素被膜の合計に対し、5 質量% であった。

【0142】

また、負極活物質粒子を被覆している被膜には、水酸基を 1 分子中に 2 個以上有する物質としてエチレングリコール、フッ化ホスホリル、炭酸リチウム、及び TOF-SIMS で得られる陽イオンスペクトルとして CH₂、C₂H₃、C₃H₅ が検出される炭化水素が含まれていた。

30

【0143】

実施例 4 - 1 ~ 4 - 3 の二次電池のサイクル特性及び初回充放電特性を調べたところ、表 4 に示した結果が得られた。

【0144】

【表 4】

D50=4 μ m, 半値幅 $2\theta=2.593$, Si(111)結晶子 3.29nm, SBR/CMC/PAA

FEC:EC:DMC(1:2:7vol%), LIPF6 1.3mol/kg, 正極 LiCoO₂

CNT1wt%, Li₂SiO₃,Li₄SiO₄,C 被覆 5wt%, EC 重合物

エチレングリコール, 炭酸リチウム, フッ化ホスホリル, CH₂,C₂H₃,C₃H₅

表 4	分解反応抑制被膜 3	容量維持率(%)	初期効率(%)
実施例 4-1	LiF	83.2	82.0
実施例 4-2	Li ₂ O	82.6	81.9
実施例 4-3	LiF,Li ₂ O	83.1	81.8

40

【0145】

表 4 から分かるように、負極活物質粒子を、さらに、エチレンカーボネートの重合物、及びプロピレンカーボネートの重合物のうち少なくとも 1 種以上が含まれる被膜で被覆すれば、特にサイクル維持率を向上させることができ、より良好な電池特性が得られること

50

が分かった。

【0146】

(実施例5-1～実施例5-10)

基本的に実施例1-2と同様に二次電池の製造を行ったが、負極活物質粒子の表層に、カルボキシル基を有する結着剤を介して、以下の表5に示すようなメディアン径の炭素粒子を付着させた。

【0147】

実施例5-1～5-10における負極活物質粒子はいずれも以下の物性を有していた。

負極活物質粒子のメディアン径 D_{50} は4 μm であった。X線回折により得られる(111)結晶面に起因する回折ピークの半値幅(2θ)は2.593°であり、その結晶面(111)に起因する結晶子サイズは3.29nmであった。負極活物質粒子は、内部に Li_2SiO_3 及び Li_4SiO_4 が含まれているものであった。また、炭素被膜の含有率が負極活物質粒子及び炭素被膜の合計に対し、5質量%であった。

【0148】

また、負極活物質粒子を被覆している被膜には、水酸基を1分子中に2個以上有する物質としてエチレングリコール、フッ化ホスホリル、炭酸リチウム、及びTOF-SIMSで得られる陽イオンスペクトルとして CH_2 、 C_2H_3 、 C_3H_5 が検出される炭化水素が含まれていた。さらに、負極活物質粒子は、エチレンカーボネート重合物が含まれる被膜で被覆されていた。また、さらに、負極活物質粒子は、フッ化リチウムが含まれる被膜で被覆されていた。

【0149】

実施例5-1～5-10の二次電池のサイクル特性及び初回充放電特性を調べたところ、表5に示した結果が得られた。

【0150】

【表5】

FEC:EC:DMC(1:2:7vol%), LIPF6 1.3mol/kg, 正極 LiCoO_2

CNT1wt%, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , C被覆 5wt%, EC重合物, LiF

エチレングリコール, 炭酸リチウム, フッ化ホスホリル, CH_2 , C_2H_3 , C_3H_5

表5	炭素粒子	炭素粒子結着剤	容量維持率(%)	初期効率(%)
実施例5-1	15nm	PAA	84.0	78.0
実施例5-2	20nm	PAA	84.5	80.0
実施例5-3	35nm	PAA	84.6	83.0
実施例5-4	50nm	PAA	84.6	83.2
実施例5-5	100nm	PAA	84.5	83.3
実施例5-6	200nm	PAA	83.8	83.2
実施例5-7	300nm	PAA	81.2	83.3
実施例5-8	35nm	CMC	83.9	82.8
実施例5-9	35nm	PAA-Na	83.8	83.1
実施例5-10	35nm	CMC-Na	83.6	83.0

【0151】

表層部に炭素粒子を付着させることで、粒子間コンタクトを十分にとることが可能となり電池特性が向上した。炭素粒子は負極活物質粒子に付着する必要性があり、特にポリアクリル酸などの結着剤を用いるとより担持性が向上する。特に、実施例5-2～5-6、5-8～5-10のように、炭素粒子のメディアン径が20nm以上200nm以下であれば、より一層良好な電池特性が得られた。メディアン径が20nm以上であれば、電子コンタクトを十分に取れるし、炭素粒子の表面積が大きくなり過ぎないため、炭素粒子が電池特性に悪影響を及ぼすことが無い。また、メディアン径が200nm以下であれば、電子コンタクトに寄与しない炭素粒子が減るため、電子コンタクトを十分に得るために必要な炭素粒子が多くなり過ぎず、電池全体の容量を十分に確保することができる。

【0152】

(実施例 6 - 1)

基本的に実施例 5 - 3 と同様に二次電池の製造を行ったが、負極活物質粒子を被覆している被膜には、水酸基を 1 分子中に 2 個以上有する物質としてプロパンジオール、炭酸リチウム、フッ化ホスホリル、及び T O F - S I M S で得られる陽イオンスペクトルとして CH_2 、 C_2H_3 、 C_3H_5 が検出される炭化水素が含まれていた。

【0153】

そして、実施例 6 - 1 における負極活物質粒子は以下の物性を有していた。

負極活物質粒子のメディア径 D_{50} は $4\ \mu\text{m}$ であった。X 線回折により得られる (111) 結晶面に起因する回折ピークの半値幅 (2θ) は 2.593° であり、その結晶面 (111) に起因する結晶子サイズは $3.29\ \text{nm}$ であった。負極活物質粒子は、内部に Li_2SiO_3 及び Li_4SiO_4 が含まれているものであった。また、炭素被膜の含有率が負極活物質粒子及び炭素被膜の合計に対し、5 質量% であった。

10

【0154】

実施例 6 - 1 の二次電池のサイクル特性及び初回充放電特性を調べたところ、表 6 に示した結果が得られた。

【0155】

【表 6】

$D_{50}=4\ \mu\text{m}$ 、半値幅 $2\theta=2.593$ 、Si(111)結晶子 $3.29\ \text{nm}$ 、SBR/CMC/PAA

FEC:EC:DMC(1:2:7vol%), LIPF6 1.3mol/kg、正極 LiCoO_2

CNT1wt%, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , C 被覆 5wt%, EC 重合体, LiF, 炭素粒子 $35\ \text{nm}+\text{PAA}$

20

表 6	分解反応抑制被膜 1	容量維持率(%)	初期効率(%)
実施例 6-1	プロパンジオール, 炭酸リチウム, フッ化ホスホリル, CH_2 , C_2H_3 , C_3H_5	84.5	82.9

【0156】

表 6 に示すように、実施例 5 - 3 のエチレングリコールを、プロパンジオールに変更した場合も実施例 5 - 3 と同様に、良好な電池特性が得られた。

【0157】

(実施例 7 - 1 ~ 7 - 3)

基本的に実施例 5 - 3 と同様に二次電池の製造を行ったが、ケイ素化合物のバルク改質時の、 Li 化合物作製時の電位、電流量、 Li の挿入離脱手法を制御し、ケイ素化合物に生成される含有物の状態を変化させた。電気化学的に改質すると、内部に Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Li_4SiO_4 が生成する。これにより、実施例 7 - 1 では、ケイ素化合物内部に Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Li_4SiO_4 が生成した状態とした。実施例 7 - 2 では、ケイ素化合物内部に Li_2SiO_3 が、実施例 7 - 3 ではケイ素化合物内部に Li_4SiO_4 が存在する状態とした。

30

【0158】

得られた Li 化合物は NMR (核磁気共鳴) と XPS (X 線光電子分光) で定量可能である。XPS と NMR の測定は、例えば、以下の条件により行うことができる。

XPS

- ・装置： X 線光電子分光装置
- ・X 線源： 単色化 Al $K\alpha$ 線
- ・X 線スポット径： $100\ \mu\text{m}$
- ・Ar イオン銃スリット条件： $0.5\ \text{kV}$ $2\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$
- ^{29}Si MAS NMR (マジック角回転核磁気共鳴)
- ・装置： Bruker 社製 700 NMR 分光器
- ・プローブ： $4\ \text{mmHR-MAS}$ ローター $50\ \mu\text{L}$
- ・試料回転速度： $10\ \text{kHz}$
- ・測定環境温度： 25

40

【0159】

実施例 7 - 1 ~ 7 - 3 における負極活物質粒子はいずれも以下の物性を有していた。

50

負極活物質粒子のメディアン径 D_{50} は $4\ \mu\text{m}$ であった。X線回折により得られる (111) 結晶面に起因する回折ピークの半値幅 (2θ) は 2.593° であり、その結晶面 (111) に起因する結晶子サイズは 3.29nm であった。また、炭素被膜の含有率が負極活物質粒子及び炭素被膜の合計に対し、5質量%であった。

【0160】

実施例 7 - 1 ~ 7 - 3 の二次電池のサイクル特性及び初回充放電特性を調べたところ、表 7 に示した結果が得られた。

【0161】

【表 7】

D50=4 μm , 半値幅 $2\theta=2.593$, Si(111)結晶子 3.29nm, SBR/CMC/PAA
FEC:EC:DMC(1:2:7vol%), LIPF6 1.3mol/kg, 正極 LiCoO2
CNT1wt%, C被覆 5wt%, EC重合物, LiF, 炭素粒子 35nm+PAA
エチレングリコール, 炭酸リチウム, フッ化ホスホリル, CH2, C2H3, C3H5

10

表 7	Li化合物	容量維持率(%)	初期効率(%)
実施例 7-1	Li2SiO3, Li6Si2O7, Li4SiO4	88.0	87.5
実施例 7-2	Li2SiO3	88.1	86.1
実施例 7-3	Li4SiO4	88.0	85.8

【0162】

表 7 から分かるように、実施例 7 - 2、7 - 3 のように、ケイ素化合物の内部に含まれる Li 化合物は、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、及び Li_4SiO_4 のうち 1 種類でも良好な電池特性が得られるが、実施例 7 - 1 のように、これら 2 種以上の共存状態では特に良好な電池特性を得ることができる。

20

【0163】

(実施例 8 - 1 ~ 8 - 6)

基本的に実施例 5 - 3 と同様に二次電池の製造を行ったが、負極活物質粒子を覆う炭素被膜の量を変化させることで、負極活物質粒子及び炭素被膜の合計に対する炭素被膜の含有率を表 8 に示すように変化させた。炭素被膜の量は、ケイ素化合物を熱分解 CVD 処理する際の、温度、処理時間を変化させることで調整している。

【0164】

実施例 8 - 1 ~ 8 - 6 における負極活物質粒子はいずれも以下の物性を有していた。

30

負極活物質粒子のメディアン径 D_{50} は $4\ \mu\text{m}$ であった。X線回折により得られる (111) 結晶面に起因する回折ピークの半値幅 (2θ) は 2.593° であり、その結晶面 (111) に起因する結晶子サイズは 3.29nm であった。

【0165】

実施例 8 - 1 ~ 8 - 6 の二次電池のサイクル特性及び初回充放電特性を調べたところ、表 8 に示した結果が得られた。

【0166】

【表 8】

D50=4 μ m, 半値幅 $2\theta=2.593$, Si(111)結晶子 3.29nm, SBR/CMC/PAA
 FEC:EC:DMC(1:2:7vol%), LIPF6 1.3mol/kg, 正極 LiCoO₂
 CNT1wt%, EC 重合物, LiF, 炭素粒子 35nm+PAA, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄
 エチレングリコール, 炭酸リチウム, フッ化ホスホリル, CH₂, C₂H₃, C₃H₅

表 8	炭素被膜の 含有率(質量%)	容量維持率(%)	初期効率(%)
実施例 8-1	—	76.0	78.0
実施例 8-2	0.1	80.3	80.0
実施例 8-3	3	82.0	81.5
実施例 5-3	5	84.6	83.0
実施例 8-4	10	84.5	83.3
実施例 8-5	15	84.6	83.6
実施例 8-6	20	84.5(容量ダウン)	83.7

10

【0167】

表 8 から分かるように、少量でも炭素被膜が被覆されると導電性の向上が見られ、電池特性が向上した。また、炭素被膜の含有率が 0.1 質量% ~ 15 質量% では、電池容量の悪化を防止することができる。実施例 8 - 6 では、実施例 8 - 2 ~ 8 - 5 に比べて、電池容量が低下していた。

【0168】

20

(実施例 9 - 1 ~ 実施例 9 - 9)

ケイ素化合物の結晶性を变化させた他は、実施例 5 - 3 と同様に二次電池の製造を行った。結晶性の变化は Li の挿入、脱離後の非大気雰囲気下の熱処理で制御可能である。実施例 9 - 1 ~ 9 - 9 のケイ素化合物の半値幅を表 9 中に示した。実施例 9 - 9 では半値幅を 20°以上と算出しているが、解析ソフトを用いフィッティングした結果であり、実質的にピークは得られていない。よって実施例 9 - 9 のケイ素系活物質は、実質的に非晶質であると言える。

【0169】

実施例 9 - 1 ~ 9 - 9 における負極活物質粒子はいずれもメディアン径 D₅₀ が 4 μ m であった。

30

【0170】

実施例 9 - 1 ~ 9 - 9 の二次電池のサイクル特性及び初回充放電特性を調べたところ、表 9 に示した結果が得られた。

【0171】

【表 9】

D50=4 μ m, 炭素被覆 5wt% SBR/CMC/PAAFEC:EC:DMC(1:2:7vol%), LIPF6 1.3mol/kg, 正極 LiCoO₂CNT1wt%, EC 重合物, LiF, 炭素粒子 35nm+PAA, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄エチレングリコール, 炭酸リチウム, フッ化ホスホリル, CH₂, C₂H₃, C₃H₅

表 9	半値幅 $2\theta(^{\circ})$	Si(111)結晶子サイズ(nm)	容量維持率(%)	初期効率(%)
実施例 9-1	0.756	11.42	75.0	84.0
実施例 9-2	0.796	10.84	76.0	83.6
実施例 9-3	1.025	8.55	77.0	83.2
実施例 9-4	1.218	7.21	80.0	83.0
実施例 9-5	1.271	6.63	81.0	83.0
実施例 9-6	1.845	4.62	82.0	83.0
実施例 9-7	2.257	3.77	83.0	83.0
実施例 5-3	2.593	3.29	84.6	83.0
実施例 9-8	10.123	1.524	85.0	83.0
実施例 9-9	20.221	0	85.5	83.0

10

【0172】

表 9 からわかるように、ケイ素化合物の結晶性を变化させたところ、それらの結晶性に
 応じて容量維持率及び初回効率が变化した。特に半値幅が 1.2° 以上、Si(111)
 面に起因する結晶子サイズ 7.5 nm 以下の低結晶性材料で高い維持率、初期効率が可能
 となる。特に非結晶領域では最も良い特性が得られる。

20

【0173】

(実施例 10-1 ~ 実施例 10-7)

ケイ素化合物のメディアン径を变化させた他は、実施例 5-3 と同様に二次電池の製造
 を行った。実施例 10-1 ~ 10-7 のケイ素化合物のメディアン径を表 10 中に示した
 。

【0174】

実施例 10-1 ~ 10-7 における負極活物質粒子はいずれも以下の物性を有していた
 。

30

X 線回折により得られる (111) 結晶面に起因する回折ピークの半値幅 (2θ) は 2.593°
 であり、その結晶面 (111) に起因する結晶子サイズは 3.29 nm であっ
 た。

【0175】

実施例 10-1 ~ 10-7 の二次電池のサイクル特性及び初回充放電特性を調べたところ、
 表 10 に示した結果が得られた。

【0176】

【表 10】

炭素被覆 5wt%, 半値幅 $2\theta = 2.593$, Si(111)結晶子 3.29nm, SBR/CMC/PAA
 FEC:EC:DMC(1:2:7vol%), LIPF6 1.3mol/kg, 正極 LiCoO₂
 CNT1wt%, EC 重合物, LiF, 炭素粒子 35nm+PAA, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄
 エチレングリコール, 炭酸リチウム, フッ化ホスホリル, CH₂, C₂H₃, C₃H₅

表 10	メディアン径(μm)	容量維持率(%)	初期効率(%)
実施例 10-1	0.3	79.0	78.0
実施例 10-2	0.5	80.0	81.0
実施例 10-3	1	82.6	82.0
実施例 5-3	4	84.6	83.0
実施例 10-4	8	84.5	83.0
実施例 10-5	10	83.2	83.0
実施例 10-6	20	81.0	82.0
実施例 10-7	30	77.0	79.0

10

【0177】

表 10 からわかるように、ケイ素化合物粒子のメディアン径が $0.5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ であると、容量維持率及び初回効率を高く保つことができる。

【0178】

(実施例 11-1 ~ 実施例 11-8)

基本的に実施例 5-3 と同様に二次電池の製造を行ったが、本発明の負極材と混合する炭素系活物質の割合を変化させて負極電極の作製を行った。

表 11 に、負極における負極活物質の総量に対する、ケイ素化合物の比を示す。

20

【0179】

実施例 11-1 ~ 11-8 における負極活物質粒子はいずれも以下の物性を有していた。

負極活物質粒子のメディアン径 D_{50} は $4\mu\text{m}$ であった。X線回折により得られる(111)結晶面に起因する回折ピークの半値幅(2θ)は 2.593° であり、その結晶面(111)に起因する結晶子サイズは 3.29nm であった。

30

【0180】

実施例 11-1 ~ 11-8 の二次電池のサイクル特性及び初回充放電特性を調べたところ、表 11 に示した結果が得られた。

【0181】

【表 11】

FEC:EC:DMC(1:2:7vol%), LIPF6 1.3mol/kg, 正極 LiCoO₂
 CNT1wt%, EC 重合物, LiF, 炭素粒子 35nm+PAA, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄
 エチレングリコール, 炭酸リチウム, フッ化ホスホリル, CH₂, C₂H₃, C₃H₅

表 11	ケイ素化合物比率(質量%)	容量維持率(%)	初期効率(%)
実施例 11-1	3	92.0	91.5
実施例 11-2	4	91.5	91.0
実施例 11-3	5	91.0	89.0
実施例 11-4	6	90.0	87.5
実施例 11-5	10	88.1	87.0
実施例 11-6	15	87.6	86.0
実施例 11-7	30	86.9	84.6
実施例 11-8	50	86.0	84.0
実施例 5-3	100	84.6	83.0

40

【0182】

ケイ素化合物の割合が小さくなり、炭素系活物質の割合が大きくなるほど、炭素系活物質の特性が得られやすくなり電池特性が良好になる。

50

しかしながら一般的な炭素材の可逆容量が 330 mAh/g 程度であり、 1500 mAh/g ($0 \text{ V} - 1.2 \text{ V}$) で得られるケイ素材は十分に容量が高く、実質的な使用方法として、ケイ素材を添加する事で電池容量維持率は低下するが、電池容量が大幅に向上する。特にケイ素材は炭素材に対して放電電位が高く、電池容量を考慮した場合、実質的な容量向上に繋がりがいい。

そこで実際に得られたケイ素材をもって容量向上がどの領域から得られるか算出したところ、4質量%程度添加すれば容量向上となることがわかった。

【0183】

図4に、負極活物質の総量に対する本発明の負極材の比率と二次電池の電池容量の増加率との関係を表すグラフを示す。

図4中のaで示すグラフは、負極活物質中において本発明の負極材の比率を増加させた場合の電池容量の増加率を示している。一方、図4中のbで示すグラフは、Liをドーピングしていないケイ素系活物質の比率を増加させた場合の電池容量の増加率を示している。図4から分かるように、負極活物質中での本発明の負極活物質粒子の比率が4質量%以上となると、電池容量の増加率は従来に比べて大きくなり、体積エネルギー密度が、特に顕著に増加する。

【0184】

(実施例12-1)

基本的に実施例5-3と同様に二次電池の製造を行ったが、実施例12-1では、負極合剤スラリーの作製の際、導電助剤としてカーボンナノチューブ(CNT)を添加しなかった。

【0185】

実施例12-1における負極活物質粒子は以下の物性を有していた。

負極活物質粒子のメディアン径 D_{50} は $4 \mu\text{m}$ であった。X線回折により得られる(111)結晶面に起因する回折ピークの半値幅(2θ)は 2.593° であり、その結晶面(111)に起因する結晶子サイズは 3.29 nm であった。

【0186】

実施例12-1の二次電池のサイクル特性及び初回充放電特性を調べたところ、表12に示した結果が得られた。

【0187】

【表12】

$D_{50}=4\mu\text{m}$, 炭素被覆 5wt%, 半値幅 $2\theta=2.593$, Si(111)結晶子 3.29nm , SBR/CMC/PAA

FEC:EC:DMC(1:2:7vol%), LIPF6 1.3mol/kg , 正極 LiCoO_2

EC 重合体, LiF, 炭素粒子 $35\text{nm}+\text{PAA}$, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4

エチレングリコール, 炭酸リチウム, フッ化ホスホリル, CH_2 , C_2H_3 , C_3H_5

表 12	CNT	容量維持率(%)	初期効率(%)
実施例 12-1	無	80.3	83.1
実施例 5-3	有 1wt%	84.6	83.0

【0188】

表12から分かるように、CNTを添加した方が容量維持率、初期効率が共に向上することが確認された。このように、負極中にCNTを添加すれば、ケイ素系活物質(SiO材)及び炭素系活物質間の電子コンタクトを得られるため、電池特性が向上することが分かった。

【0189】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【符号の説明】

【0190】

10

20

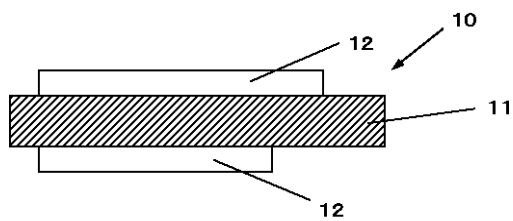
30

40

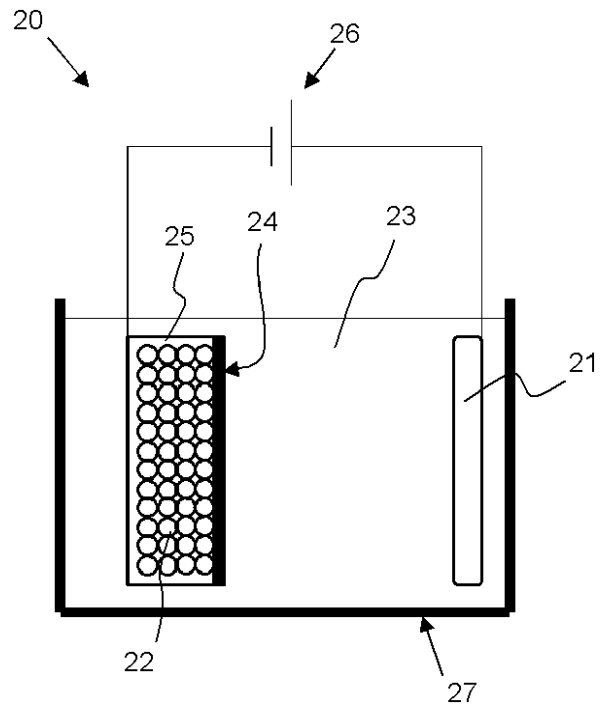
50

10 ... 負極、 11 ... 負極集電体、 12 ... 負極活物質層、
 20 ... パルク内改質装置、 21 ... 陽電極（リチウム源、改質源）、
 22 ... 酸化ケイ素の粉末、 23 ... 有機溶媒、 24 ... セパレータ、
 25 ... 粉末格納容器、 26 ... 電源、 27 ... 浴槽、
 30 ... リチウム二次電池（ラミネートフィルム型）、 31 ... 巻回電極体、
 32 ... 正極リード、 33 ... 負極リード、 34 ... 密着フィルム、
 35 ... 外装部材。

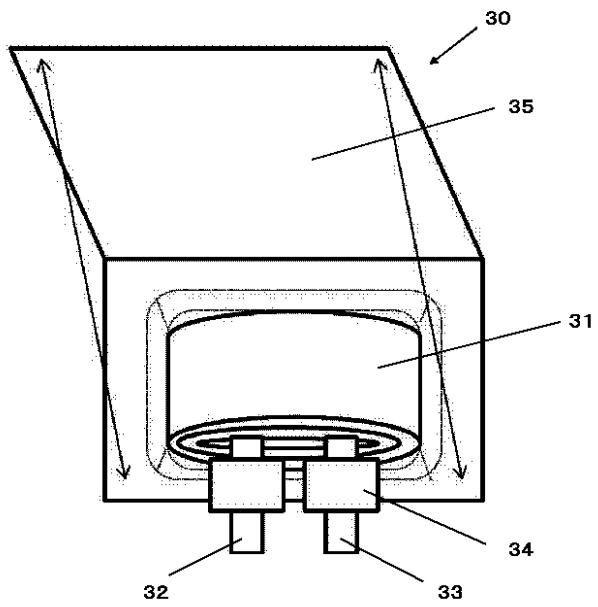
【図 1】



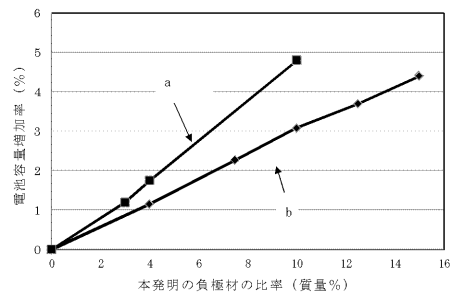
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 10/0569

(72)発明者 加茂 博道

群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK01 AK03 AL01 AL02 AL18 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ04 BJ14 CJ16 DJ08 EJ04 EJ12 HJ01 HJ02
HJ05 HJ13
5H050 AA02 AA07 AA08 BA17 CA01 CA08 CB01 CB02 CB29 DA10
DA11 EA08 EA09 EA10 EA23 EA28 FA05 FA18 GA18 HA01
HA02 HA05 HA13