

(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  
2016年6月23日(23.06.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/098306 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/485* (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/006051
- (22) 国際出願日: 2015年12月7日(07.12.2015)
- (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 2014-253394 2014年12月15日(15.12.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ (OSAKA TITANIUM TECHNOLOGIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6608533 兵庫県尼崎市東浜町1番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 木崎 信吾(KIZAKI, Shingo); 〒6608533 兵庫県尼崎市東浜町1番地株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ内 Hyogo (JP). 柏谷 悠介(KASHITANI, Yusuke); 〒6608533 兵庫県尼崎市東浜町1番地株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ内 Hyogo (JP). 竹下 浩樹(TAKESHITA, Kohki); 〒6608533 兵庫県尼崎市東浜町1番地株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: アセンド特許業務法人(ASCEND IP LAW FIRM); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島一丁目5番17号 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, 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, ST, 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: POWDER FOR NEGATIVE ELECTRODE OF LITHIUM ION SECONDARY CELL, AND METHOD FOR PRODUCING SUCH POWDER

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池の負極用粉末、およびその製造方法

(57) Abstract: Provided is a powder for the negative electrode of a lithium ion secondary cell, the powder including a silicon oxide powder containing Li. The average composition of the powder overall satisfies the relationships  $0.5 < x < 1.5$  and  $0.1 < y/x < 0.8$  when the molar ratio of Li, Si, and O is  $y:1:x$ . The volume median diameter of the powder for the negative electrode is within a range of 0.5 to 30  $\mu\text{m}$ . When X-ray diffraction measurement of the powder is performed using  $\text{CuK}\alpha$  rays, the relationships  $P2/P1 \leq 1.0$  and  $P3/P1 \leq 1.0$  are satisfied if P1 is the height of the peak attributed to  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , P2 is the height of the peak attributed to crystalline Si, and P3 is the height of the peak attributed to  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . When the powder is used in the negative electrode of a lithium ion secondary cell, the initial efficiency and capacity retention rate of a long-term cycle can be increased.

(57) 要約: Liを含有する珪素酸化物粉末を含む、リチウムイオン二次電池の負極用粉末。当該粉末全体の平均組成として、LiとSiとOとのモル比を $y:1:x$ とすると、 $0.5 < x < 1.5$ 、かつ、 $0.1 < y/x < 0.8$ の関係を満たす。当該負極用粉末の体積メディアン径は、 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内にある。当該粉末について $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折測定を行ったとき、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ に起因するピークの高さをP1とし、結晶性Siに起因するピークの高さをP2とし、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ に起因するピークの高さをP3とすると、 $P2/P1 \leq 1.0$ の関係を満たすとともに、 $P3/P1 \leq 1.0$ の関係を満たす。この粉末は、リチウムイオン二次電池の負極に用いたときに、初期効率、および長期サイクルでの容量維持率を高くすることができる。

WO 2016/098306 A1

## 明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池の負極用粉末、およびその製造方法

### 技術分野

[0001] この発明は、リチウムイオン二次電池の負極用粉末、およびその製造方法に関し、より詳しくは、リチウムを含有する珪素酸化物を含む、負極用粉末、およびその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、携帯型の電子機器、および通信機器等の著しい発展に伴い、経済性と機器の小型化および軽量化との観点から、高エネルギー密度の二次電池の開発が強く要望されている。現在、高エネルギー密度の二次電池として、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン二次電池、およびポリマー電池等がある。このうち、リチウムイオン二次電池は、ニッケルカドミウム電池、およびニッケル水素電池に比べて格段に高寿命かつ高容量であることから、その需要は電源市場において高まっている。

[0003] 図1は、コイン形状のリチウムイオン二次電池の構成例を示す図である。リチウムイオン二次電池は、同図に示すように、正極1、負極2、電解液を含浸させたセパレータ3、および、正極1と負極2との電氣的絶縁性を保つとともに電池内容物を封止するガスケット4を備えている。充放電を行うと、リチウムイオンがセパレータ3の電解液を介して正極1と負極2との間を往復する。

[0004] 正極1は、対極ケース1aと、対極集電体1bと、対極1cとを備えている。対極1cには、主に、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、またはマンガンスピネル ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) が使用される。負極2は、作用極ケース2aと、作用極集電体2bと、作用極2cとを備えている。作用極2cに用いる負極材は、一般に、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な活物質（負極活物質）と、導電助剤およびバインダー（樹脂からなる結着剤）とを含む。こ

これらの材料を、水または有機溶剤とともに混練してスラリーを調製し、このスラリーを、作用極集電体 2 b（たとえば、銅箔からなるもの）の上に塗布、および乾燥することにより、作用極 2 c が形成される。

[0005] 負極活物質としては、従来より、炭素系材料が用いられているが、リチウムイオン二次電池の高容量化を図るために、炭素系材料に比してリチウムイオンの吸蔵および放出量が多い材料を使用することが試みられている。そのような材料として、珪素酸化物が挙げられる。珪素酸化物は、一般式  $SiO_x$  ( $0 < x < 2$ ) で表され、たとえば、二酸化珪素と珪素との混合物を加熱して生成した一酸化珪素蒸気を冷却し、析出させて得られる。このような方法により得られた珪素酸化物は、非晶質の部分を多く含む。

[0006] 珪素酸化物は、炭素系材料に比してリチウムイオンの吸蔵および放出量が多い。たとえば、グラファイトに比して、珪素酸化物は約 5 倍の放電容量を有する。このため、珪素酸化物を負極活物質として作用極 2 c に用いると、リチウムイオン二次電池として、充放電容量を大きくすることができると期待されている。しかし、珪素酸化物を用いた作用極 2 c の初期効率（初回充電容量に対する初回放電容量の割合）は、70%程度と低いことが知られている。

[0007] 作用極 2 c に珪素酸化物を用いたリチウムイオン二次電池の初期効率を向上させるために、たとえば、下記特許文献 1 では、O（酸素）に対する Si の割合が大きい珪素酸化物を用いることが試みられており、下記特許文献 2 および 3 では、珪素酸化物に Li をドーピングすることが試みられている。Li は、珪素酸化物に対して、特許文献 2 では、熱拡散法によりドーピングされ、特許文献 3 では、メカニカルアロイングによりドーピングされる。

[0008] Li をドーピングすることにより、リチウムイオン二次電池の初期効率が向上する理由は、以下の通りである。Li をドーピングしていない珪素酸化物を負極材として用いた場合、リチウムイオン二次電池の充電時に、珪素酸化物がリチウムイオンを吸蔵して、珪酸リチウムが形成される。このような珪酸リチウムとして、複数種類のものが形成され得る。リチウムイオン二次電池の放

電時には、このような珪酸リチウムのうち、ある種のもの分解してリチウムイオンを放出するが、ある種のもの分解せずリチウムイオンを放出しない。

[0009] リチウムイオンを放出しない珪酸リチウムが形成されることにより、初期放電容量が減少、すなわち、不可逆容量が生ずる。予め珪素酸化物にLiをドーピングして、負極用粉末が珪酸リチウムを含むものとすることにより、リチウムイオン二次電池の充電時に、リチウムイオンを放出しない珪酸リチウムの形成を抑制して、不可逆容量を減少させることができる。

### 先行技術文献

#### 特許文献

- [0010] 特許文献1：特許第4207055号公報  
特許文献2：特許第4702510号公報  
特許文献3：特許第5549982号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0011] しかし、特許文献1～3のいずれの方法による場合でも、珪素酸化物内でSiの結晶（以下、「結晶性Si」という。）が析出する。この結晶性Siは、リチウムイオン二次電池の充電時に、激しく膨張および収縮する。これに伴って、作用極が、作用極集電体から剥離したり、作用極を構成する粒子間の電氣的伝導が失われたりしやすい。このため、リチウムイオン二次電池の長期サイクルでの容量維持率（充放電を繰り返した後の充電容量の初回充電容量に対する割合）が低下する。

[0012] そこで、本発明の目的は、リチウムイオン二次電池の負極用粉末であって、リチウムイオン二次電池の負極に用いたときに、初期効率、および長期サイクルでの容量維持率を高くすることができる粉末、ならびにその製造方法を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、下記（１）の負極用粉末、および下記（２）の負極用粉末の製造方法を要旨とする。

[0014] （１）リチウムイオン二次電池の負極用粉末であって、

Liを含有する珪素酸化物粉末を含み、

当該粉末全体の平均組成として、LiとSiとOとのモル比を $y : 1 : x$ とすると、 $0.5 < x < 1.5$ 、かつ、 $0.1 < y/x < 0.8$ の関係を満たし、

当該負極用粉末の体積メディアン径が、 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、

当該粉末についてCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定を行ったとき、回折角 $2\theta$ が $18.0 \sim 20.0^\circ$ の範囲に現れるLi $_2$ SiO $_3$ に起因するピークの高さをP1とし、回折角 $2\theta$ が $27.4 \sim 29.4^\circ$ の範囲に現れ得る結晶性Siに起因するピークの高さをP2とし、回折角 $2\theta$ が $21.5 \sim 22.5^\circ$ の範囲に現れ得るLi $_4$ SiO $_4$ に起因するピークの高さをP3とすると、 $P2/P1 \leq 1.0$ の関係を満たすとともに、 $P3/P1 \leq 1.0$ の関係を満たす粉末。

[0015] （２）リチウムイオン二次電池の負極用粉末の製造方法であって、

SiとOとのモル比が $1 : x_1$  ( $0.5 < x_1 < 1.5$ )である珪素酸化物粉末とリチウム化合物粉末とを混合して、第1混合粉末を得る第1混合工程と、

前記第1混合粉末を、前記リチウム化合物粉末の分解温度より $30 \sim 200^\circ\text{C}$ 低い温度である予備焼成温度で焼成する第1予備焼成工程と、

前記第1予備焼成工程の後、前記第1混合粉末を、 $450 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度範囲内の主焼成温度で焼成する第1主焼成工程とを含む製造方法。

### 発明の効果

[0016] この負極用粉末は、Liを含有する珪素酸化物を含むので、リチウムイオン二次電池の負極に用いた場合に、そのリチウムイオン二次電池の初期効率

を高くすることができる。また、この負極用粉末の  $P2/P1$  は 1.0 以下であり、結晶性  $Si$  は少ない。このため、この負極用粉末をリチウムイオン二次電池の負極として用いた場合に、そのリチウムイオン二次電池の長期サイクルでの容量維持率は高い。 $P3/P1$  が 1.0 以下、すなわち、 $Li_4SiO_4$  が少ないことは、結晶性  $Si$  が少ないことの指標となる。

[0017] また、 $Li_4SiO_4$  は、水に対する溶解性が高い。本発明の負極用粉末は、 $Li_4SiO_4$  が少ないことにより、水に対する耐性が高い。このため、本発明の負極用粉末は、水系バインダーを用いてスラリーにして、負極を形成することができる。

[0018] 本発明の製造方法により、結晶性  $Si$  の形成を抑制し、リチウムイオン二次電池の負極に用いたときに、初期効率、および長期サイクルでの容量維持率を高くすることができる粉末を製造することができる。

### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、コイン形状のリチウムイオン二次電池の構成例を示す図である。

[図2]図2は、本発明の一実施形態に係る製造方法での予備焼成工程および主焼成工程の昇降温パターンを示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0020] 本発明者らは、珪素酸化物粉末への  $Li$  のドーピング量が増加するにしたがって、結晶性  $Si$  が低い温度で析出することを知見し、また、 $Li$  を含有する珪素酸化物粉末であって  $Li_4SiO_4$  を高い割合で含有するものは、結晶性  $Si$  を高い割合で含有する傾向があることを見出した。

[0021]  $Li$  を含有する珪素酸化物粉末は、たとえば、珪素酸化物と、珪素酸化物に対して  $Li$  の供給源となるリチウム化合物粉末とを、混合し、焼成（熱処理）して得られる。このときに、形成され得る珪酸リチウムとして、 $Li_2Si_2O_5$ 、 $Li_2SiO_3$ 、および  $Li_4SiO_4$  が挙げられる。

[0022] 珪素酸化物粉末とリチウム化合物粉末との混合粉末を急激に加熱すると、珪素酸化物粉末を構成する粒子（以下、「珪素酸化物粒子」ともいう。）の

表面近傍で、Liとの急激な反応が生じ、Siに対するLiの割合が高い珪酸リチウム、すなわち、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ が形成される。珪素酸化物粉末の平均組成は、たとえば、 $\text{SiO}_x$  ( $0.5 < x < 1.5$ ) であり、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ が形成される際、Siに比してOが多く消費される。その結果、珪素酸化物中に、Oと結合していない余剰のSiが、結晶性Siとして生じる。結晶性Siは安定であるので、一度形成された結晶性Siは、アモルファスの珪素酸化物を構成するSiには戻り難い。

[0023] また、珪素酸化物粒子の表面が $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ で覆われると、Liは珪素酸化物粒子の内部へは拡散し難くなる。このため、珪素酸化物粒子の表面近傍でのLiの濃化は、助長される。これにより、焼成中、結晶性Siの量は増加していく。

[0024] したがって、Liを含有し、結晶性Siを低い割合で含有する（または、結晶性Siを実質的に含有しない）Liドープ珪素酸化物粉末を得るための方策として、当該粉末の製造時に $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ の形成を抑制することが考えられる。

[0025] 本発明は、以上の知見をもとに完成したものである。

上述のように、本発明の負極用粉末は、リチウムイオン二次電池の負極用粉末であって、Liを含有する珪素酸化物粉末を含む。当該粉末全体の平均組成として、LiとSiとOとのモル比を $y : 1 : x$ とすると、 $0.5 < x < 1.5$ 、かつ、 $0.1 < y/x < 0.8$ の関係を満たす。当該負極用粉末の体積メディアン径は、 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内にある。当該粉末について $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折測定を行ったとき、回折角 $2\theta$ が $18.0 \sim 20.0^\circ$ の範囲に現れる $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ に起因するピークの高さをP1とし、回折角 $2\theta$ が $27.4 \sim 29.4^\circ$ の範囲に現れ得る結晶性Siに起因するピークの高さをP2とし、回折角 $2\theta$ が $21.5 \sim 22.5^\circ$ の範囲に現れ得る $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ に起因するピークの高さをP3とすると、 $P2/P1 \leq 1.0$ の関係を満たすとともに、 $P3/P1 \leq 1.0$ の関係を満たす。

[0026] Siに対するOのモル比xに関して、本発明の粉末を用いた負極を備えた

リチウムイオン二次電池（以下、単に、「電池」ともいう。）の特性として、 $x \leq 0.5$ であると、容量維持率が低下し、 $1.5 \leq x$ であると、容量、および初期効率が低下する。このため、 $0.5 < x < 1.5$ とする。好ましくは、 $0.7 < x < 1.1$ とする。

[0027] Oに対するLiのモル比 $y/x$ に関して、 $y/x \leq 0.1$ であると、Liを含有しない珪素酸化物粉末を用いた場合に対して電池の初期効率を改善する効果が十分に得られず、 $0.8 \leq y/x$ であると、珪素酸化物の量に比して珪酸リチウムの量が多くなりすぎ、負極作製時に、バインダーとの反応が起こり、スラリー作製が困難となる。このため、 $0.1 < y/x < 0.8$ とする。好ましくは、 $0.3 < y/x < 0.7$ とする。

[0028] 体積メディアン径 ( $D_{50}$ ) は、体積基準の累積粒度分布の微粒側（または粗粒側）から累積50%の粒径であり、たとえば、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定できる。この粉末の体積メディアン径が $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることにより、この粉末が均一に分散し作用極集電体上に塗布するのに適した粘度を有するスラリーを得ることができる。また、体積メディアン径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上であることにより、この粉末をリチウムイオン二次電池の負極に用いたときに、電解液が負極を構成する粒子の表面と反応して電池寿命が短くなることを抑制できる。

[0029] この粉末の体積メディアン径は、 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、この場合、BET比表面積は、 $0.5 \sim 15 \text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この場合、スラリーの分散性および塗布性を、より良好なものとすることができる。

[0030] 本発明において、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ に起因するピークの高さP1は、そのピークの強度から、ベース強度を差し引いたものである。 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ に起因するピークの強度は、回折角 $2\theta$ が $18.0 \sim 20.0^\circ$ の範囲における回折強度の最大値とする。 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ に起因するピークの強度から差し引くべきベース強度は、回折角 $2\theta$ が $17.4^\circ$ における回折強度と回折角 $2\theta$ が $20.4^\circ$ における回折強度とを結ぶ直線上で、 $2\theta = 19.0^\circ$ における

強度とする。

[0031] 本発明において、結晶性Siに起因するピークの高さP2は、そのピークの強度から、ベース強度を差し引いたものである。結晶性Siに起因するピークの強度は、回折角 $2\theta$ が $27.4 \sim 29.4^\circ$ の範囲における回折強度の最大値とする。結晶性Siに起因するピークの強度から差し引くべきベース強度は、回折角 $2\theta$ が $27.1^\circ$ における回折強度と回折角 $2\theta$ が $29.5^\circ$ における回折強度とを結ぶ直線上で、 $2\theta = 28.4^\circ$ における強度とする。

[0032] 本発明において、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ に起因するピークの高さP3は、そのピークの強度から、ベース強度を差し引いたものである。 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ に起因するピークの強度は、回折角 $2\theta$ が $21.5 \sim 22.5^\circ$ の範囲における回折強度の最大値とする。 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ に起因するピークの強度から差し引くべきベース強度は、回折角 $2\theta$ が $21.4^\circ$ における回折強度と回折角 $2\theta$ が $22.6^\circ$ における回折強度とを結ぶ直線上で、 $21.5^\circ \sim 22.5^\circ$ にある $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ に起因するピークの回折角における強度とする。

[0033] この粉末では、 $P2/P1 \leq 1.0$ であり、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ の量に対する結晶性Siの割合は少ない。したがって、この粉末を負極に用いた電池の長期サイクル（たとえば、500サイクル）での容量維持率は高い。このような効果を得るため、 $P2/P1 \leq 0.5$ であることが好ましく、 $P2/P1 \leq 0.1$ であることが、さらに好ましい。

[0034] この粉末では、 $P3/P1 \leq 1.0$ であり、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ の量に対する $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ の割合は少ない。後述のように、 $P3/P1 \leq 1.0$ となる条件でこの粉末を製造することにより、結晶性Siの含有割合を小さくすることができる。

[0035] この粉末を構成する粒子の表面の少なくとも一部には、導電性炭素皮膜が形成されていてもよい。この場合、この粉末を用いた負極（作用極）において、負極を構成する粒子同士の間、および作用極集電体と負極を構成する粒子との間に、電氣的導通が得られやすくなり、電池の長期サイクルでの容量

維持率を向上させることができる。

- [0036] 上述のように、本発明の負極用粉末の製造方法は、第1混合工程と、第1予備焼成工程と、第1主焼成工程とを含む。第1混合工程では、SiとOとのモル比が $1 : x_1$  ( $0.5 < x_1 < 1.5$ )である珪素酸化物粉末とリチウム化合物粉末とを混合して、第1混合粉末を得る。第1予備焼成工程では、第1混合粉末を、リチウム化合物粉末の分解温度より $30 \sim 200^\circ\text{C}$ 低い温度である予備焼成温度で焼成する。第1主焼成工程では、第1予備焼成工程の後、第1混合粉末を、 $450 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度範囲内の主焼成温度で焼成する。
- [0037] この製造方法により、珪素酸化物粉末にLiをドーピングして、本発明の、負極用粉末を製造することができる。
- [0038] リチウム化合物としては、水素化リチウム(LiH)、酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)、水酸化リチウム(LiOH)、炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)等を用いることができる。これらのうち、水素化リチウムを用いると、副生成物が少なく、電池特性として、容量の低下を少なくすることができるので、好ましい。
- [0039] リチウム化合物粉末の分解温度は、示唆熱分析(DTA; Differential Thermal Analysis)で評価した分解温度であり、具体的には、発熱または吸熱の開始温度とする。
- [0040] 第1予備焼成工程では、珪素酸化物粉末とリチウム化合物粉末とを混合して得られる第1混合粉末が、当該リチウム化合物粉末の分解温度より $30 \sim 200^\circ\text{C}$ 低い予備焼成温度で焼成される。予備焼成温度では、リチウム化合物は、徐々に分解し、リチウム化合物を構成するLiと珪素酸化物粉末とは、徐々に反応する。このため、珪素酸化物粒子の表面にLiを濃化させず、珪素酸化物粉末の内部までLiを拡散させ易い。これにより、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>の形成を抑制し、したがって、結晶性Siの形成を抑制することができる。リチウム化合物の分解温度が高い(たとえば、 $600^\circ\text{C}$ 以上)ときは、上述の効果を得るために、予備焼成温度を、リチウム化合物の分解温度より50

～200℃低くすることが好ましい。

第1主焼成工程では、珪素酸化物粒子内にLiが均一に拡散される。

[0041] この製造方法は、第2混合工程と、第2予備焼成工程と、第2主焼成工程とをさらに含むことが好ましい。第2混合工程では、第1主焼成工程の後、第1混合粉末にリチウム化合物粉末を追加して混合し、第2混合粉末を得る。第2予備焼成工程では、第2混合粉末を、予備焼成温度で焼成する。第2主焼成工程では、第2予備焼成工程の後、第2混合粉末を、主焼成温度で焼成する。

[0042] この場合、最終的に珪素酸化物粉末にドーパすべき量のLiは、第1混合工程と第2混合工程とに分けて添加される。これにより、珪素酸化物粒子の表面で、Liの濃化の程度を、より低くすることができ、 $Li_4SiO_4$ 、および結晶性Siの形成を、より少なくすることができる。

[0043] この製造方法が、第2混合工程、第2予備焼成工程、および第2主焼成工程を含む場合、第1混合工程で混合する珪素酸化物粉末のOとリチウム化合物粉末のLiとのモル比を $x_1 : y_1$ とし、第2混合工程で混合する第1混合粉末のOとリチウム化合物粉末のLiとのモル比を $x_2 : y_2$ とすると、 $0.5 \geq y_1 / x_1 > y_2 / x_2$ の関係を満たすことが好ましい。

[0044] すなわち、リチウム化合物を2回に分けて添加する場合、1回目の添加時には、リチウム化合物のLiの珪素酸化物のOに対するモル比 $y_1 / x_1$ が0.5以下となる量で、リチウム化合物を添加する。2回目の添加時には、1回目に添加するリチウム化合物より、Oに対する割合が少ない量でリチウム化合物を添加する。これにより、珪素酸化物粒子の表面で、Liの濃化の程度を、さらに低くすることができ、 $Li_4SiO_4$ 、および結晶性Siの形成を、さらに少なく抑制することができる。

[0045] リチウム化合物粉末は、 $n$  ( $3 \leq n$ ) 回以上に分けて添加してもよく、この場合は、この製造方法は、

前記第( $i-1$ )主焼成工程の後、第( $i-1$ )混合粉末にリチウム化合物粉末を追加して混合し、第*i*混合粉末を得る第*i*混合工程と、

前記第  $i$  混合粉末を、前記予備焼成温度で焼成する第  $i$  予備焼成工程と、  
前記第  $i$  予備焼成工程の後、前記第  $i$  混合粉末を、前記主焼成温度で焼成  
する第  $i$  主焼成工程と  
をさらに含むことが好ましい。

[0046] ただし、 $i$  は、 $3 \leq i \leq n$  の整数であり、 $n > 3$  のときは、 $i$  が 3 から  $n$  までのすべての整数をとるように、第  $i$  混合工程と、第  $i$  予備焼成工程と、第  $i$  主焼成工程とを実施する。

[0047] この場合、第  $(i-1)$  混合工程で混合する第  $(i-1)$  混合粉末の  $O$  とリチウム化合物粉末の  $Li$  とのモル比を  $x_{i-1} : y_{i-1}$  とし、第  $i$  混合工程で混合する第  $i$  混合粉末の  $O$  とリチウム化合物粉末の  $Li$  とのモル比を  $x_i : y_i$  とすると、 $y_{i-1} / x_{i-1} > y_i / x_i$  の関係を満たすことが好ましい。

[0048]  $n$  の値を大きくすれば、 $Li$  を珪素酸化物に均一にドーピングして、 $Li_4SiO_4$  および結晶性  $Si$  の生成を抑制する効果は高くなるが、製造コストが高くなる。これらを考慮して、混合工程、予備焼成工程、および主焼成工程は、たとえば、2回、または3回実施することが好ましい。

[0049] 図 2 は、本発明の一実施形態に係る製造方法での予備焼成工程および主焼成工程の昇降温パターンを示す図である。予備焼成工程および主焼成工程は、たとえば、ロータリーキルン等の抵抗加熱炉を用いて実施することができる。炉内は、不活性ガス（たとえば、 $Ar$ ）雰囲気にして、加熱することが好ましい。これは、加熱対象の粉末が酸化してその  $O$  と  $Si$  との比が所定の値からずれることを抑制するためである。

[0050] 予備焼成温度  $T_1$  では、リチウム化合物が十分に分解するのに必要な時間保持する。主焼成温度  $T_2$ （ $450 \sim 700^\circ C$  の範囲内の温度）では、 $Li$  が珪素酸化物粉末中に十分均一に拡散するのに必要な時間保持する。製造コストを低減するため、予備焼成工程の後、降温せずに、主焼成温度まで昇温して、主焼成工程を実施することが好ましい。炉の内容物の酸化を避けるため、炉内が、 $200^\circ C$  以下になってから、炉の内容物を取り出すことが好ましい。

[0051] 以下、リチウム化合物として、LiHを用いる場合について、昇降温パターンを例示する。下記の温度、昇温速度、保持時間、および降温速度は、一例であり、本発明の製造方法では、これらの温度、昇温速度、保持時間、および降温速度に限定されない。LiHの分解温度は、380℃であり、この場合、予備焼成温度T1は、たとえば、330～350℃とすることができる。昇温開始から予備焼成温度T1までは、たとえば、0.1～5℃/分の昇温速度で昇温する。予備焼成温度T1では、たとえば、1～5時間保持する。予備焼成温度T1から主焼成温度T2へは、たとえば、0.1～5℃/分の昇温速度で昇温する。主焼成温度T2では、たとえば、1～200時間保持する。主焼成工程が終了した後は、たとえば、0.5～5℃/分の降温速度で降温する。

### 実施例

[0052] 本発明の効果を確認するため、Liを含有する珪素酸化物粉末を作製し、この珪素酸化物を負極に用いたリチウムイオン二次電池（フルセル）を作製して、この電池の特性を評価した。表1に、珪素酸化物粉末の製造条件を示す。

[0053]

[表1]

表1

区分	第1混合工程 $y_1/x_1$	第1予備焼成工程 予備焼成温度 (°C)	第1主焼成工程 主焼成温度 (°C)	第2混合工程 $y_2/x_2$	第2予備焼成工程 予備焼成温度 (°C)	第2主焼成工程 主焼成温度 (°C)	第3混合工程 $y_3/x_3$	第3予備焼成工程 予備焼成温度 (°C)	第3主焼成工程 主焼成温度 (°C)
実施例1	0.5	350	700	—	—	—	—	—	—
実施例2	0.3	350	700	0.25	350	600	0.2	350	600
実施例3	0.2	350	700	0.1	350	600	0.2	350	600
実施例4	0.3	350	700	0.2	350	600	—	—	—
比較例1	0.5	—	700	—	—	—	—	—	—
比較例2	0.8	—	900	—	—	—	—	—	—

[0054] リチウム化合物粉末として、水素化リチウムの粉末を用いた。予備焼成工程、および主焼成工程は、ロータリーキルンを用いて、Ar雰囲気中で行った。混合工程、予備焼成工程、および主焼成工程は、実施例1では1回のみ実施し、実施例2および3では3回実施し、実施例4では2回実施した。比較例1および2では、いずれも、1回的主焼成工程のみを実施し、予備焼成工程は実施しなかった。予備焼成温度での保持温度は、いずれも6時間とした。主焼成温度での保持時間は、比較例2を除き、12時間とし、比較例2では、4時間とした。

[0055] 各実施例および比較例の珪素酸化物粉末について、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定を行い、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>に起因するピークの高さP1、結晶性Siに起因するピークの高さをP2、およびLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>に起因するピークの高さP3を求めた。P1、P2およびP3を求める際、上述の方法により、ピークの強度からベース強度を差し引いた。

[0056] また、化学分析により、各粉末のLiおよびOの含有率を測定し、Oに対するLiのモル比y/xを求めた。O含有率は、不活性ガス融解-赤外線吸収法(inert gas fusion infrared absorption method; GFA)により測定した。Li含有率は、ICP(Inductively Coupled Plasma)-発光分光分析により測定した。

表2に、y/x、P2/P1、およびP3/P1の値を示す。

[0057] [表2]

区分	y/x	P2/P1	P3/P1	初期放電容量 (mAh/g)	初期効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例1	0.48	0.73	0.1	1650	79.3	76.1
実施例2	0.72	0	0.2	1650	88.2	85.5
実施例3	0.51	0.5	0.0	1685	81.7	77.8
実施例4	0.49	0	0.0	1720	80.5	82.0
比較例1	0.45	1.0	0.6	1664	80.4	62.3
比較例2	0.78	10.1	1.0	1620	88.7	40.2

[0058] 各実施例および比較例の粉末を用いて、以下の方法で、電池(フルセル)を作製した。各粉末を含有するスラリーを、作用極集電体としての厚さ10

$\mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、大気雰囲気下において、 $80^\circ\text{C}$ で15分、続いて、 $120^\circ\text{C}$ で2時間、乾燥して作用極を得た。スラリーは、スチレンブタジエンゴム、およびカルボキシメチルセルロースに適量のイオン交換水を加えて水溶液を作製し、各負極用粉末、アセチレンブラック、スチレンブタジエンゴム（SBR）、およびカルボキシメチルセルロースを、質量比で、 $96.5 : 1 : 1.5 : 1.5$ の割合となるように、この水溶液に混合して作製した。その後、作用極集電体、および作用極を、 $1\text{cm}^2$  ( $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ )の大きさに打ち抜いて、負極を得た。

[0059] 電池は、上記負極と、対極としてコバルト酸リチウムからなる箔とを用い、負極と対極との間に、厚さ $30\mu\text{m}$ のポリエチレン製多孔質フィルムのセパレータであって、電解液を含浸させたものを配置して作製した。電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを $1 : 1$ の体積比で混合して得た液に、六フッ化リンリチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を、 $1\text{mol/L}$ の割合になるように溶解させたものとした。

[0060] 得られた電池について、初期充電容量、および初期放電容量を測定して、初期効率を求め、また、 $500$ サイクルの充放電試験を行った後の充電容量を測定し、容量維持率を求めた。表2に、初期放電容量、初期効率、および容量維持率の値を示す。

[0061]  $y/x$ の値が大きいほど、初期効率が高くなる傾向がある。すなわち、粉末の $\text{Li}$ 含有率を大きくすることにより、初期効率を向上できることがわかる。

[0062] 予備焼成を行わなかった粉末（比較例1および2）は、予備焼成を行った粉末（実施例1～4）に比して、 $P2/P1$ 、および $P3/P1$ が大きく、結晶性 $\text{Si}$ 、および $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ が多く形成されていることがわかる。 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ の形成が抑制された粉末では、結晶性 $\text{Si}$ が、形成されないか、形成されてもわずかである。予備焼成を行った粉末は、予備焼成を行わなかった粉末に比して、容量維持率が大幅に向上した。

[0063] 実施例では、混合、予備焼成、および主焼成の回数が多いほど、容量維持

率が高くなる傾向がある。ただし、実施例3では、実施例2および4に比して、容量維持率が低くなっている。これは、実施例3で、 $y_2/x_2$ に比して $y_3/x_3$ が大きかったことに起因しているものと考えられる。

## 請求の範囲

- [請求項1] リチウムイオン二次電池の負極用粉末であって、  
Li を含有する珪素酸化物粉末を含み、  
当該粉末全体の平均組成として、Li とSi とO とのモル比を  $y : 1 : x$  とすると、 $0.5 < x < 1.5$ 、かつ、 $0.1 < y/x < 0.8$  の関係を満たし、  
当該負極用粉末の体積メディアン径が、 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$  の範囲内にあり、  
当該粉末について  $\text{CuK}\alpha$  線を用いたX線回折測定を行ったとき、  
回折角  $2\theta$  が  $18.0 \sim 20.0^\circ$  の範囲に現れる  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  に起因するピークの高さを  $P1$  とし、回折角  $2\theta$  が  $27.4 \sim 29.4^\circ$  の範囲に現れ得る結晶性Si に起因するピークの高さを  $P2$  とし、  
回折角  $2\theta$  が  $21.5 \sim 22.5^\circ$  の範囲に現れ得る  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  に起因するピークの高さを  $P3$  とすると、 $P2/P1 \leq 1.0$  の関係を満たすとともに、 $P3/P1 \leq 1.0$  の関係を満たす粉末。
- [請求項2] 請求項1 に記載の粉末であって、  
 $P2/P1 \leq 0.5$  を満たす粉末。
- [請求項3] 請求項1 に記載の粉末であって、  
 $P2/P1 \leq 0.1$  を満たす粉末。
- [請求項4] 請求項1～3 のいずれかに記載の負極用粉末であって、  
当該粉末を構成する粒子の表面の少なくとも一部に、導電性炭素皮膜が形成されている粉末。
- [請求項5] 請求項1～4 のいずれかに記載の負極用粉末であって、  
当該粉末の体積メディアン径が、 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$  の範囲内にあり、  
当該粉末のBET比表面積が、 $0.5 \sim 15 \text{m}^2/\text{g}$  の範囲内にある粉末。
- [請求項6] リチウムイオン二次電池の負極用粉末の製造方法であって、

S i と O とのモル比が  $1 : x_1$  ( $0.5 < x_1 < 1.5$ ) である珪素酸化物粉末とリチウム化合物粉末とを混合して、第 1 混合粉末を得る第 1 混合工程と、

前記第 1 混合粉末を、前記リチウム化合物粉末の分解温度より  $30 \sim 200^\circ\text{C}$  低い温度である予備焼成温度で焼成する第 1 予備焼成工程と、

前記第 1 予備焼成工程の後、前記第 1 混合粉末を、 $450 \sim 700^\circ\text{C}$  の温度範囲内の主焼成温度で焼成する第 1 主焼成工程とを含む製造方法。

[請求項7]

請求項 6 に記載の製造方法であって、

前記第 1 主焼成工程の後、前記第 1 混合粉末にリチウム化合物粉末を追加して混合し、第 2 混合粉末を得る第 2 混合工程と、

前記第 2 混合粉末を、前記予備焼成温度で焼成する第 2 予備焼成工程と、

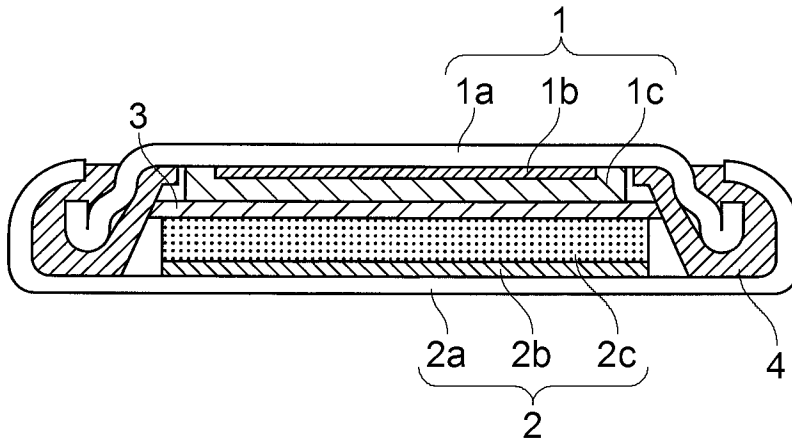
前記第 2 予備焼成工程の後、前記第 2 混合粉末を、前記主焼成温度で焼成する第 2 主焼成工程とをさらに含む製造方法。

[請求項8]

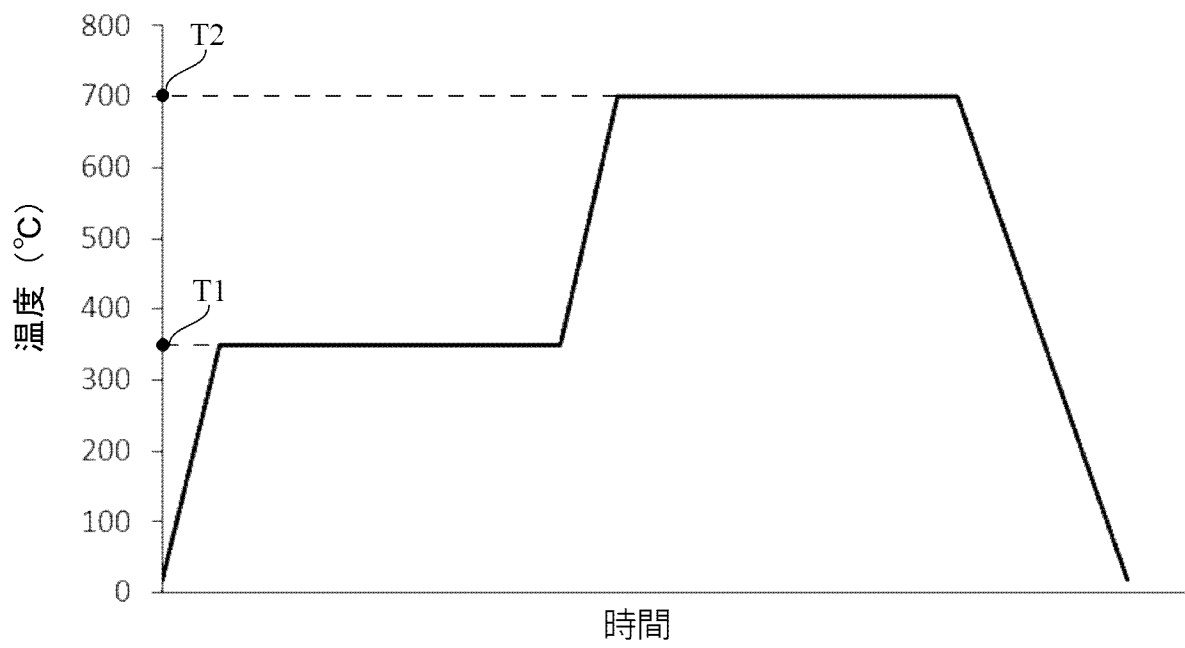
請求項 7 に記載の製造方法であって、

前記第 1 混合工程で混合する前記珪素酸化物粉末の O と前記リチウム化合物粉末の L i とのモル比を  $x_1 : y_1$  とし、前記第 2 混合工程で混合する前記第 1 混合粉末の O と前記リチウム化合物粉末の L i とのモル比を  $x_2 : y_2$  とすると、 $0.5 \geq y_1 / x_1 > y_2 / x_2$  の関係を満たす製造方法。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/006051

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01M4/485(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)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)  
H01M4/485, H01M4/36

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
Japio-GPG/FX, JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-071948 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 21 April 2014 (21.04.2014), (Family: none)	1-8
A	JP 2007-294423 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 November 2007 (08.11.2007), & US 2007/0224508 A1 & CN 101047234 A & KR 10-2007-0096933 A & TW I392133 B	1-8
A	JP 2013-114820 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 10 June 2013 (10.06.2013), (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 29 February 2016 (29.02.16)	Date of mailing of the international search report 08 March 2016 (08.03.16)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2015/006051

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/049826 A1 (Osaka Titanium Technologies Co., Ltd.), 19 April 2012 (19.04.2012), & JP 5600354 B2 & US 2013/0224600 A1 & EP 2618407 A1 & CN 103168380 A & KR 10-2013-0076886 A	1-8
P,A	JP 2015-153520 A (Osaka Titanium Technologies Co., Ltd.), 24 August 2015 (24.08.2015), (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/485(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)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 (IPC)) Int.Cl. H01M4/485, H01M4/36											
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 <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2016年										
日本国実用新案登録公報	1996-2016年										
日本国登録実用新案公報	1994-2016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) Japio-GPG/FX JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)											
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									
A	JP 2014-071948 A (三洋電機株式会社) 2014.04.21 (ファミリーなし)	1-8									
A	JP 2007-294423 A (信越化学工業株式会社) 2007.11.08 & US 2007/0224508 A1 & CN 101047234 A & KR 10-2007-0096933 A & TW I392133 B	1-8									
A	JP 2013-114820 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2013.06.10 (ファミリーなし)	1-8									
☑ 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 29.02.2016		国際調査報告の発送日 08.03.2016									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 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) 市川 篤	4K 9544								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3435								

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
A	WO 2012/049826 A1 (株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ) 2012.04.19 & JP 5600354 B2 & US 2013/0224600 A1 & EP 2618407 A1 & CN 103168380 A & KR 10-2013-0076886 A	1 - 8
P, A	JP 2015-153520 A (株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ) 2015.08.24, (ファミリーなし)	1 - 8