

(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
2019年4月4日(04.04.2019)



(10) 国際公開番号

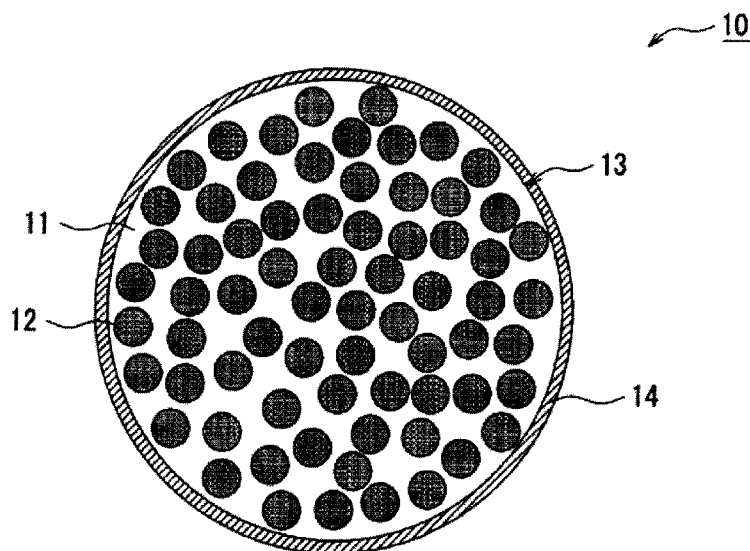
WO 2019/065766 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/035762
- (22) 国際出願日: 2018年9月26日(26.09.2018)
- (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 2017-190855 2017年9月29日(29.09.2017) JP
- (71) 出願人: パナソニック IP マネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山本 格久(YAMAMOTO Norihisa). 内山 洋平(UCHIYAMA Yohei). 明楽 達哉(AKIRA Tatsuya). 林田 和朗(HAYASHIDA Kazuro).
- (74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所(YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用負極活物質及び非水電解質二次電池

[図1]



(57) Abstract: Negative electrode active material particles 10 comprise base particles 13 having: a silicate phase 11 containing Li_2O , SiO_2 , at least one oxide selected from M^1_2O_3 , M^2O_2 , M^3_2O_5 , and M^4O_3 (where M^1 , M^2 , M^3 , and M^4 are elements other than alkali metals, alkali earth metals, and Si), and a discretionary component MO (where M is an alkali earth metal); and silicon particles 12 dispersed in the silicate phase 11. The element contents for the elements contained in the silicate phase 11 are: 3-33 mol% of Li; 40-78 mol% of Si; and 1-40 mol% of M^1 , M^2 , M^3 , and M^4 . If MO is contained, the M content in the silicate phase is 1-10 mol%.

[続葉有]



WO 2019/065766 A1

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))

(57) 要約: 負極活物質粒子10は、 Li_2O と、 SiO_2 と、 M^1_2O_3 、 M^2O_2 、 M^3_2O_5 及び M^4O_3 (M^1 、 M^2 、 M^3 、 M^4 はアルカリ金属、アルカリ土類金属、 Si 以外の元素)のうちの少なくともいずれか1つから選択される酸化物と、任意要素の MO (M はアルカリ土類金属)と、を含むシリケート相11と、シリケート相11中に分散したシリコン粒子12と、を有する母粒子13を備え、シリケート相11における各元素の含有量は、 Li が3~33モル%であり、 S が40~78モル%であり、 M^1 、 M^2 、 M^3 及び M^4 は1~40モル%であり、前記 MO を含む場合、前記シリケート相における M の含有量は、1~10モル%である。

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用負極活物質及び非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池用負極活物質及び非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] シリコン (Si)、 SiO_x で表されるシリコン酸化物などのシリコン材料は、黒鉛などの炭素材料と比べて単位体積当りに多くのリチウムイオンを吸蔵できることが知られている。

[0003] 例えば、特許文献1には、 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開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-233245号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、シリコン粒子を負極活物質として用いた非水電解質二次電池においては、充放電サイクル特性の改善が望まれている。

[0006] そこで、本開示の目的は、シリコン粒子を負極活物質として用いた非水電解質二次電池の充放電サイクル特性の低下を抑制することが可能な非水電解質二次電池用負極活物質および非水電解質二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用負極活物質は、 Li と、 Si と、 $\text{M}^\times$ ($\text{M}^\times$ はアルカリ金属、アルカリ土類金属、 Si 以外の元素)と、を含むシリケート相と、前記シリケート相中に分散したシリコン粒子と、を有す

る母粒子を備え、前記シリケート相における酸素以外の元素の合計に対する各元素の含有量は、 Li が3～45モル%であり、 Si が40～78モル%であり、 $\text{M}^{\times}$ が1～40モル%である。さらに、アルカリ土類金属 M を含む場合、 M の含有量は、1～10モル%である。

発明の効果

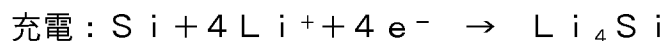
[0008] 本開示の一態様によれば、シリコン粒子を負極活物質として用いた非水電解質二次電池の充放電サイクル特性の低下を抑制することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施形態の一例である負極活物質粒子を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 負極活物質としてシリコン粒子を用いた場合、電池の充放電時には、例えば、下記の反応が起こる。



[0011] 通常、シリコン粒子は、上記の充放電反応に伴う体積変化が大きいため、充放電サイクルを重ねると粒子構造が破壊され、電池の充放電サイクル特性が低下する。そこで、本発明者らは鋭意検討した結果、硬度（例えば、ビッカース硬度）及びイオン伝導性の高いシリケート相にシリコン粒子を分散させることで、充放電反応に伴うシリコン粒子の体積変化を抑え、粒子構造の破壊を抑制することができることを見出し、以下に示す態様の非水電解質二次電池用負極活物質を想到するに至った。

[0012] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用負極活物質は、 Li と、 Si と、 $\text{M}^{\times}$ （ $\text{M}^{\times}$ アルカリ金属、アルカリ土類金属、 Si 以外の元素）と、を含むシリケート相と、前記シリケート相中に分散したシリコン粒子と、を有する母粒子を備え、前記シリケート相における酸素以外の元素の合計に対する各元素の含有量は、 Li が3～45モル%であり、 Si が40～78モル%であり、 $\text{M}^{\times}$ が1～40モル%であり、アルカリ土類金属 M を含む場合、 M の含有量は、1～10モル%である。このシリケート相は、高いビッカース硬度

(例えば、 648Hv 以上)及び高いイオン伝導性を有している。したがって、このシリケート相に分散したシリコン粒子は、充放電反応に伴う体積変化が低減され、充放電サイクルによる粒子構造の破壊が抑制されるため、電池の充放電サイクル特性の低下が抑制される。

[0013] 以下、実施形態の一例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。

[0014] 実施形態の一例であ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構造の一例としては、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收容された構造が挙げられる。或いは、巻回型の電極体の代わりに、正極及び負極がセパレータを介して積層されてなる積層型の電極体など、他の形態の電極体が適用されてもよい。非水電解質二次電池は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型など、いずれの形態であってもよい。

[0015] [正極]

正極は、例えば金属箔等からなる正極集電体と、当該集電体上に形成された正極合材層とで構成されることが好適である。正極集電体には、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合材層は、正極活物質の他に、導電材及び結着材を含むことが好適である。また、正極活物質の粒子表面は、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 等の酸化物、リン酸化合物、ホウ酸化合物等の無機化合物の微粒子で覆われていてもよい。

[0016] 正極活物質としては、 Co 、 Mn 、 Ni 等の遷移金属元素を含有するリチウム遷移金属酸化物が例示できる。リチウム遷移金属酸化物は、例えば Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 Li_xC

$\text{o}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 LiMPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M ; Na 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Cr 、 Pb 、 Sb 、 B のうち少なくとも1種、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$)である。これらは、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。

[0017] 導電材としては、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、黒鉛等の炭素材料等が例示できる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0018] 結着材としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等が例示できる。また、これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース (CMC) 又はその塩 (CMC-Na、CMC-K、CMC-NH₄等、また部分中和型の塩であってもよい)、ポリエチレンオキシド (PEO) 等が併用されてもよい。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0019] [負極]

負極は、例えば金属箔等からなる負極集電体と、当該集電体上に形成された負極合材層とで構成されることが好適である。負極集電体には、銅などの負極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極合材層は、負極活物質の他に、結着材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フッ素系樹脂、PAN、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等を用いることができる。水系溶媒を用いて合材スラリーを調製する場合は、CMC又はその塩 (CMC-Na、CMC-K、CMC-NH₄等、また部分中和型の塩であってもよい)、スチレンーブタジエンゴム (SBR)、ポリアクリル酸 (PAA) 又はその塩 (PAA-Na、PAA-K等、また部分中和型の塩であってもよい)、ポリビニルアルコール (PVA) 等を用いることが好ま

しい。

[0020] 図1に実施形態の一例である負極活物質粒子の断面図を示す。図1に示す負極活物質粒子10は、シリケート相11と、当該相中に分散したシリコン粒子12と、を有する母粒子13を備える。母粒子13は、例えば、シリケートのマトリックス中に微細なシリコン粒子12が分散した海島構造を有している。図1に示す負極活物質粒子10は、母粒子13の表面に形成された導電層14を有することが好適である。

[0021] シリコン粒子12は、黒鉛等の炭素材料と比べてより多くのリチウムイオンを吸蔵できることから、負極活物質粒子10を負極活物質に適用することで電池の高容量化に寄与する。負極合材層には、負極活物質として負極活物質粒子10のみを単独で用いてもよいし、その他の活物質を併用してもよい。他の活物質としては、例えば黒鉛等の炭素材料が好ましい。炭素材料を併用する場合、負極活物質粒子10と炭素材料との割合は、高容量化及び充放電サイクル特性の向上等の点から、質量比で1:99~30:70が好ましい。

[0022] 母粒子13におけるシリコン粒子12の含有量は、高容量化及びサイクル特性の向上等の観点から、母粒子13の総質量に対して20質量%~95質量%であることが好ましく、35質量%~75質量%がより好ましい。シリコン粒子12の含有量が低すぎると、例えば充放電容量が低下し、またリチウムイオンの拡散不良により負荷特性が低下する場合がある。シリコン粒子12の含有量が高すぎると、例えば、充放電サイクル特性の低下抑制効果が低減する場合がある。

[0023] シリコン粒子12の平均粒径は、例えば初回充電前において500nm以下であり、200nm以下が好ましく、50nm以下がより好ましい。充放電後においては、400nm以下が好ましく、100nm以下がより好ましい。シリコン粒子12を微細化することにより、充放電時の体積変化が小さくなり電極構造の崩壊を抑制し易くなる。シリコン粒子12の平均粒径は、負極活物質粒子10の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）又は透過型電子顕

微鏡（TEM）を用いて観察することにより測定され、具体的には100個のシリコン粒子12の最長径を平均して求められる。

[0024] シリケート相11は、Liと、Siと、M^{*}（M^{*}アルカリ金属、アルカリ土類金属、Si以外の元素）と、を含み、シリケート相11における酸素以外の元素に対する各元素の含有量は、Liが3～45モル%であり、Siが40～78モル%であり、M^{*}が1～40モル%である。なお、Mは、シリケート相11に含まれる場合がある任意要素のMOを構成する元素であり、当該Mはアルカリ土類金属である。シリケート相11は、既述したように、高いビッカース硬度及び高いイオン伝導性を有する。このようなシリケート相11に分散したシリコン粒子12は、充放電反応に伴う体積変化が低減され、充放電サイクルによる粒子構造の破壊が抑制されるため、電池の充放電サイクル特性の低下が抑制される。なお、M^{*}は、M¹、M²、M³及びM⁴のいずれか一つであり、M¹、M²、M³及びM⁴は、それぞれM¹₂O₃、M²O₂、M³₂O₅及びM⁴Oを構成する元素である。つまり、シリケート相11は、Li₂O、SiO₂と、M¹₂O₃、M²O₂、M³₂O₅及びM⁴O等の酸化物等が互いに結合した構造であると考えられる。

[0025] シリケート相11における酸素以外の元素の合計に対する各元素の含有量は、例えば、充放電サイクル特性の低下をより抑制することができる点で、Liが5～23モル%であり、Siが45～78モル%であり、M¹、M²、M³及びM⁴が2～35モル%であることが好ましい。

[0026] シリケート相11は、例えばM¹₂O₃を混合し焼結させて製造することによって、M¹を含むことが好ましい。具体的には、M¹₂O₃は、Al₂O₃、B₂O₃、Bi₂O₃、La₂O₃及びSb₂O₃のうちの少なくともいずれか1つを混合し焼結させることによって、シリケート相11がAl、B、Bi、La及びSbのいずれか一つの元素を含むことが好ましい。上記酸化物を混合し、焼結させることによって、シリケート相11の硬度（例えば、ビッカース硬度）或いはイオン伝導性が上昇し、充放電サイクル特性の低下がより抑制されたり電池の高容量化が図られたりする場合がある。

- [0027] シリケート相 1 1 は、例えば M^2O_2 を混合し焼結させて製造することによって、 M^2 を含むことが好ましい。具体的には、 M^2O_2 は、 ZrO_2 、 GeO_2 及び TiO_2 のうちの少なくともいずれか 1 つを混合し焼結させることによって、シリケート相 1 1 が Zr 、 Ge 及び Ti のいずれか一つの元素を含むことが好ましい。上記酸化物を含むことにより、シリケート相 1 1 の硬度（例えば、ビッカース硬度）或いはイオン伝導性が上昇し、充放電サイクル特性の低下がより抑制されたり電池の高容量化が図られたりする場合がある。
- [0028] シリケート相 1 1 は、例えば $M^3_2O_5$ 混合し焼結させて製造することによって、 M^3 を含むことが好ましい。具体的には、 $M^3_2O_5$ は、 P_2O_5 及び V_2O_5 のうちの少なくともいずれか 1 つを混合し焼結させることによって、シリケート相 1 1 が P 及び V のいずれか一つの元素を含むことが好ましい。上記酸化物を含むことにより、シリケート相 1 1 の硬度（例えば、ビッカース硬度）或いはイオン伝導性が上昇し、充放電サイクル特性の低下がより抑制されたり電池の高容量化が図られたりする場合がある。
- [0029] シリケート相 1 1 は、例えば M^4O_3 を混合し焼結させて製造することによって、 M^4 を含むことが好ましい。具体的には、 M^4O_3 は WO_3 混合し焼結させることによって、シリケート相 1 1 が W を含むことが好ましい。上記酸化物を含むことにより、シリケート相 1 1 の硬度（例えば、ビッカース硬度）或いはイオン伝導性が上昇し、充放電サイクル特性の低下がより抑制されたり電池の高容量化が図られたりする場合がある。
- [0030] シリケート相 1 1 は、例えば MO （ M はアルカリ土類金属）を混合し焼結させることによって、アルカリ土類金属 M を含んでもよい。シリケート相 1 1 が M を含む場合、シリケート相 1 1 における酸素を除く元素の合計に対する M の含有量は、1～10 モル%であり、1～5 モル%であることが好ましい。シリケート相 1 1 における M の含有量が 10 モル%を超えると、イオン伝導性が低下し、充放電サイクル特性の低下が十分に抑制されない場合がある。
- [0031] シリケート相 1 1 がアルカリ土類金属 M を含む場合、 M は、 Be 、 Mg 、

Ca、Sr、Ba、Ra、Pb及びCuのうちすくなくとも一つを含む。その場合、例えば、MOとして、BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、RaO、PbO及びCuOのうちのすくなくともいずれか1つを混合し、焼結することによって製造することができる。上記酸化物の含有量を所定の値よりも小さくすることによって、シリケート相11の硬度（例えば、ビッカース硬度）或いはイオン伝導性が上昇し、充放電サイクル特性の低下がより抑制されたり電池の高容量化が図られたりする場合がある。

[0032] シリケート相11に含まれる各元素の含有量は、例えば、以下の手法により求められる。

[0033] まずシリケート相11を加熱した酸溶液（フッ化水素酸と硝酸、硫酸の混合酸）で試料を全溶解し、溶解残渣の炭素をろ過して除去後、得られたる液を誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）にて分析して各金属元素のスペクトル強度を測定する。市販されている金属元素の標準溶液を用いて検量線を作成し、シリケート相11に含まれる各金属元素の含有量を算出する。シリコン、ホウ素については炭酸ナトリウムで融解して、ろ過後に同様に測定する。

[0034] なお、シリケート相11における各金属酸化物の含有量は、例えば、上記測定した各金属元素の含有量から推定することが可能である。例えば、金属元素がAlである場合、全てのAlが Al_2O_3 を形成していると仮定して算出した Al_2O_3 量を推定Al酸化物量とする。また、金属元素がCaである場合、全てのCaがCaOを形成していると仮定して算出したCaO量を推定Ca酸化物量とする。

[0035] シリケート相11のビッカース硬度は以下のように測定することができる。シリケート相11を熱硬化性樹脂に埋め込み、400番の研磨紙で研磨してシリケート相11の断面を表出させる。さらに2000番の研磨紙、バフ研磨で断面を鏡面仕上げする。シリケート相11は水に溶解する可能性があるため、水を用いずに研磨を行う。研磨後の断面をビッカース硬度計を用い、荷重1kg、保持時間15秒でビッカース硬度を測定する。

[0036] 負極活物質粒子10の平均粒径は、高容量化及びサイクル特性の向上等の観点から、1～15 μm が好ましく、4～10 μm がより好ましい。ここで、負極活物質粒子10の平均粒径とは、一次粒子の粒径であって、レーザー回折散乱法（例えば、HORIBA製「LA-750」を用いて）で測定される粒度分布において体積積算値が50%となる粒径（体積平均粒径）を意味する。負極活物質粒子10の平均粒径が小さくなり過ぎると、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、充放電サイクル特性の低下抑制効果が低減する場合がある。なお、負極活物質粒子10（母粒子13）の表面には、導電層14を形成することが好ましいが、導電層14の厚みは薄いため、負極活物質粒子10の平均粒径に影響しない（負極活物質粒子10の粒径 $\div$ 母粒子13の粒径）。

[0037] 母粒子13は、例えば下記の工程1～4を経て作製される。以下の工程は、いずれも不活性雰囲気中で行うことが好ましいが、工程1は大気雰囲気で行うことも可能である。

（1）Li原料と、Si原料と、M¹原料、M²原料、M³原料及M⁴原料の少なくともいずれか1つを含む原料、及びM原料を、所定量混合した混合物を加熱溶融し、融液を金属ロールに通してフレーク化してシリケートを作製する。その後フレーク化したシリケートを大気雰囲気中、ガラス転移点以上融点以下の温度で熱処理により結晶化させる。なおフレーク化したシリケートは結晶化させずに使用することも可能である。また所定量混合した混合物を溶融させずに、結晶融点以下の温度で焼成して固相反応によりシリケートを製造することも可能である。Li原料は、例えば、酸化リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム等が挙げられる。Si原料は、酸化ケイ素等が挙げられる。M¹原料、M²原料、M³原料及M⁴原料は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Si以外の元素の酸化物、水酸化物、炭酸化合物等が挙げられる。M原料は、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸化合物等が挙げられる。リチウム以外のアルカリ金属（ナトリウム、カリウムなど）がシリケート

トに共存するとイオン伝導が低下するため、可能な限りリチウム以外のアルカリ金属がシリケートに混入を避けることが好ましい。しかし、不可避の不純物としてリチウム以外のアルカリ金属がシリケートに混入してしまう場合は、およそ3 mol %までは電池の性能に大きく悪影響はしないので許容される。

(2) 上記シリケートを平均粒径が数 μm ～数十 μm 程度に粉砕することにより得られたシリケート粉末と、平均粒径が数 μm ～数十 μm 程度のSi粉末とを、例えば20:80～95:5の重量比で混合して混合物を作製する。

(3) 次に、ボールミルを用いて上記混合物を粉砕し微粒子化する。なお、それぞれの原料粉末を微粒子化してから、混合物を作製することも可能である。粉砕処理時間は粉砕した粉末をXRD測定により得られるXRDパターンのSi(111)面の回折ピークの半値幅からシェラーの式により算出される結晶子サイズが25 nm以下となる時間とした。具体的な結晶子サイズの測定条件等は、下記のとおりである。

測定装置：試料水平型多目的X線回折装置 UltiMax V（株式会社リガク社製）

解析ソフト：統合粉末X線解析ソフトウェアPDXL（株式会社リガク社製）

測定条件：20～90°、Si(111)面の回折ピーク（ $2\theta = 28 \sim 29^\circ$ ）を使用、ピークトップ5000 count以上

対陰極：Cu-K α

管電流／電圧：40 mA／40 kV

計数時間：1.0 s

発散スリット：2／3°

発散縦制限スリット：10 mm

散乱スリット：2／3°

受光スリット：0.3 mm

試料回転：60rpm

(4) 粉碎された混合物を、例えば600～1000℃で熱処理する。当該熱処理では、ホットプレスのように圧力を印加して上記混合物の焼結体を作製してもよい。また、ボールミルを使用せず、Si粉末及びシリケート粉末を混合して熱処理を行うことで母粒子13を作製することも可能である。

[0038] 上記(1)で作製したシリケートは、前述のシリケート相11を構成するものであり、高いビッカース硬度を有する。したがって、上記(3)においては、高い硬度を有するシリケート粉末とSi粉末とが接触するため、Si粉末が微粒子化し易く、規定の粉碎レベルに達するまでの時間を短縮することができる。

[0039] 導電層14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。当該炭素材料には、正極合材層の導電材と同様に、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、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。当該金属には、負極の電位範囲で安定な銅、ニッケル、及びこれらの合金などを用いることができる。当該金属化合物としては、銅化合物、ニッケル化合物等が例示できる(金属又は金属化合物の層は、例えば無電解めっきにより母粒子13の表面に形成できる)。中でも、炭素材料を用いることが特に好ましい。

[0040] 母粒子13の表面を炭素材料で被覆する方法としては、アセチレン、メタン等を用いたCVD法、石炭ピッチ、石油ピッチ、フェノール樹脂等を母粒子13と混合し、熱処理を行う方法などが例示できる。また、カーボンブラック、ケッチェンブラック等を結着材を用いて母粒子13の表面に固着させてもよい。

[0041] 導電層14は、母粒子13の表面の略全域を覆っていることが好適である。導電層14の厚みは、導電性の確保と母粒子13へのリチウムイオン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。導電層14の厚みが薄くなり過ぎると、導電性が低下し、また母粒子1

3を均一に被覆することが難しくなる。一方、導電層14の厚みが厚くなり過ぎると、母粒子13へのリチウムイオンの拡散が阻害されて容量が低下する傾向にある。導電層14の厚みは、SEM又はTEM等を用いた粒子の断面観察により計測できる。

[0042] [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、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、及びこれらの2種以上の混合溶媒等を用いることができる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部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含有していてもよい。

[0043] 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（PC）、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（EMC）、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炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）等の環状カルボン酸エステル、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（MP）、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0044] 上記エーテル類の例としては、1,3-ジオキソラン、4-メチル-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、1,4-ジオキサン、1,3,5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、

ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、*o*-ジメトキシベンゼン、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、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、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、テトラ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。

[0045] 上記ハロゲン置換体としては、フルオロエチレンカーボネート (FEC) 等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル (FMP) 等のフッ素化鎖状カルボン酸エステル等を用いることが好ましい。

[0046] 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、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n は 1 又は 2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等のホウ酸塩類、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_l\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (l, m は 0 以上の整数) 等のイミド塩類などが挙げられる。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。これらのうち、イオン伝導性、電気化学的安定性等の観点から、 LiPF_6 を用いることが好ましい。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。

[0047] [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オレフィン系樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータは、セルロース繊維層及びオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。

実施例

[0048] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0049] <実施例 1>

[負極活物質の作製]

酸化リチウム、二酸化ケイ素、酸化カルシウム、酸化ホウ素、及び酸化アルミニウムをモル比として、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22/72/1/2/3$ となるように混合した。この混合物を、不活性雰囲気中で、 1500°C 、5時間溶解し、融液を金属ローラーを通してフレーク状とし、 750°C 、5時間の熱処理により結晶化しLiと、Siと、Caと、Bと、Alとを含むシリケートを作製した。また、当該シリケートのビッカース硬度は 708Hv であった。

[0050] 上記シリケートを平均粒径が $10\mu\text{m}$ になるまで粉砕し、シリケート粉末を得た。そして、不活性雰囲気中で、Si粉末(3N、 $10\mu\text{m}$ 粉砕品)及び上記シリケート粉末を、42:58の質量比で混合し、遊星ボールミル(フリッチュ製、P-5)のポット(SUS製、容積: 500mL)に充填した。当該ポットにSUS製ボール(直径 20mm)を24個入れてフタを閉め、 200rpm で25時間粉砕処理した。その後、不活性雰囲気中で粉末を取り出し、温度 600°C の条件で、不活性雰囲気・4時間の熱処理を行った。熱処理した粉末(以下、母粒子という)を粉砕し、 $40\mu\text{m}$ のメッシュに通した後、石炭ピッチ(JFEケミカル製、MCP250)と混合して、温度 800°C の条件で、不活性雰囲気・5時間の熱処理を行い、母粒子の表面を炭素で被覆して導電層を形成した。炭素の被覆量は、母粒子、導電層を含む粒子の総質量に対して5質量%である。その後、篩を用いて平均粒径を 5μ

mに調整した負極活物質を得た。

[0051] [負極活物質の分析]

負極活物質の粒子断面をSEMで観察した結果、Si粒子の平均粒径は100nm未満であった。また、ICP発光分光分析法により、シリケート相における各元素の含有量を算出した。なお、シリケート相におけるSi元素の含有量は、Si粒子が含まれないように、これと区別して算出する必要がある。具体的には、以下のようにして算出した。まず、ICP発光分光分析法により、負極活物質全体に含まれるSi量を測定した。そして、リチウムシリケート相に分散したSi粒子を、真空雰囲気中において930℃×10時間加熱して結晶化させ、その粉末のXRD分析におけるSiピーク積分値よりSi含有量を算出した。測定結果から、演算によってリチウムシリケート相中のSi元素の量を測定した。シリケート相における各元素の含有量は、Liが34.6モル%であり、Siが56.7モル%であり、Caが0.8モル%、Bが3.1モル%であり、Alが4.7モル%であった。

[0052] [負極の作製]

次に、上記負極活物質及びポリアクリロニトリル(PAN)を、95:5の質量比で混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を添加した後、混合機(シンキー製、あわとり練太郎)を用いて攪拌して、負極合材スラリーを調製した。そして、銅箔の片面に負極合材層の1m²当りの質量が25gとなるように当該スラリーを塗布し、大気中、105℃で塗膜を乾燥した後、圧延することにより負極を作製した。負極合材層の充填密度は、1.50g/cm³とした。

[0053] [非水電解液の調製]

エチレンカーボネート(EC)と、ジエチルカーボネート(DEC)とを、3:7の体積比で混合した混合溶媒に、LiPF₆を濃度が1.0mol/Lとなるように添加して非水電解液を調製した。

[0054] [非水電解質二次電池の作製]

不活性雰囲気中で、Niタブを取り付けた上記負極及びリチウム金属箔を

、ポリエチレン製セパレータを介して対向配置させることにより電極体とした。当該電極体をアルミニウムラミネートフィルムで構成される電池外装体内に入れ、非水電解液を電池外装体内に注入し、電池外装体を封止して非水電解質二次電池を作製した。

[0055] <実施例 2>

酸化リチウム、二酸化ケイ素、酸化ホウ素、及び酸化アルミニウムをモル比として、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=22/68/10/10$ となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様の条件とし、Li と、Si と、B と、Al とを含むシリケートを作製した。当該シリケートのビッカース硬度は 742 Hv であった。

[0056] 上記シリケートを用いたこと、ボールミルによる粉碎処理時間を 19 時間としたこと以外は、実施例 1 と同様の条件で、負極活物質及び非水電解質二次電池を作製した。負極活物質の粒子断面を SEM で観察した結果、Si 粒子の平均粒径は 100 nm 未満であった。また、ICP 発光分光分析法により、シリケート相における各元素の含有量を測定した結果、Li が 28.9 モル%であり、Si が 44.7 モル%であり、B が 13.2 モル%であり、Al が 13.2 モル%であった。

[0057] <実施例 3>

酸化リチウム、二酸化ケイ素、酸化ホウ素、及び酸化アルミニウムをモル比として、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=22/48/15/15$ となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様の条件とし、Li と、Si と、B と、Al とを含むシリケートを作製した。当該シリケートのビッカース硬度は 753 Hv であった。

[0058] 上記シリケートを用いたこと、ボールミルによる粉碎処理時間を 18 時間としたこと以外は、実施例 1 と同様の条件で、負極活物質及び非水電解質二次電池を作製した。負極活物質の粒子断面を SEM で観察した結果、Si 粒子の平均粒径は 100 nm 未満であった。また、ICP 発光分光分析法により、シリケート相における各元素の含有量を測定した結果、Li が 28.9

モル％であり、S i が 3 1. 6 モル％であり、B が 1 9. 7 モル％であり、A が 1 9. 7 モル％であった。

[0059] <実施例 4>

酸化リチウム、二酸化ケイ素、酸化ホウ素をモル比として、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 22/73/5$ となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様の条件とし、L i と、S i と、M g とを含むシリケートを作製した。当該シリケートのビッカース硬度は 7 1 0 H v であった。

[0060] 上記シリケートを用いたこと、ボールミルによる粉砕処理時間を 2 6 時間としたこと以外は、実施例 1 と同様の条件で、負極活物質及び非水電解質二次電池を作製した。負極活物質の粒子断面を S E M で観察した結果、S i 粒子の平均粒径は 1 0 0 n m 未満であった。また、I C P 発光分光分析法により、シリケート相における各元素の含有量を測定した結果、L i が 3 6. 1 モル％であり、S i が 5 9. 8 モル％であり、M g は 4. 1 モル％であった。

[0061] <実施例 5>

酸化リチウム、二酸化ケイ素、酸化ジルコニウムをモル比として、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2 = 22/73/5$ となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様の条件とし、L i と、S i と、Z r とを含むシリケートを作製した。当該シリケートのビッカース硬度は 7 4 0 H v であった。

[0062] 上記シリケートを用いたこと、ボールミルによる粉砕処理時間を 2 0 時間としたこと以外は、実施例 1 と同様の条件で、負極活物質及び非水電解質二次電池を作製した。負極活物質の粒子断面を S E M で観察した結果、S i 粒子の平均粒径は 1 0 0 n m 未満であった。また、I C P 発光分光分析法により、シリケート相における各元素の含有量を測定した結果、L i が 3 6. 1 モル％であり、S i が 5 9. 8 モル％であり、Z r が 4. 1 モル％であった。

[0063] <実施例 6>

酸化リチウム、二酸化ケイ素、酸化チタンをモル比として、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Si}$

$O_2/TiO_2 = 22/73/5$ となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様の条件とし、 Li と、 Si と、 Ti とを含むシリケートを作製した。当該シリケートのビッカース硬度は 680 Hv であった。

[0064] 上記シリケートを用いたこと、ボールミルによる粉砕処理時間を 32 時間としたこと以外は、実施例 1 と同様の条件で、負極活物質及び非水電解質二次電池を作製した。負極活物質の粒子断面を SEM で観察した結果、 Si 粒子の平均粒径は 100 nm 未満であった。また、ICP 発光分光分析法により、シリケート相における各元素の含有量を測定した結果、 Li が 36.1 モル%であり、 Si が 59.8 モル%であり、 Ti が 4.1 モル%であった。

[0065] <実施例 7>

酸化リチウム、二酸化ケイ素、五酸化リンをモル比として、 $Li_2O/SiO_2/P_2O_5 = 22/73/5$ となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様の条件とし、 Li と、 Si と、 P とを含むシリケートを作製した。当該シリケートのビッカース硬度は 600 Hv であった。

[0066] 上記シリケートを用いたこと、ボールミルによる粉砕処理時間を 40 時間としたこと以外は、実施例 1 と同様の条件で、負極活物質及び非水電解質二次電池を作製した。負極活物質の粒子断面を SEM で観察した結果、 Si 粒子の平均粒径は 100 nm 未満であった。また、ICP 発光分光分析法により、シリケート相における各元素の含有量を測定した結果、 Li が 34.6 モル%であり、 Si が 57.5 モル%であり、 P が 7.9 モル%であった。

[0067] <実施例 8>

酸化リチウム、二酸化ケイ素、酸化タングステンをモル比として、 $Li_2O/SiO_2/WO_3 = 22/73/5$ となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様の条件とし、 Li と、 Si と、 W とを含むシリケートを作製した。当該シリケートのビッカース硬度は 650 Hv であった。

[0068] 上記シリケートを用いたこと、ボールミルによる粉砕処理時間を 35 時間としたこと以外は、実施例 1 と同様の条件で、負極活物質及び非水電解質二

次電池を作製した。負極活物質の粒子断面をSEMで観察した結果、Si粒子の平均粒径は100nm未満であった。また、ICP発光分光分析法により、シリケート相における各元素の含有量を測定した結果、Liが36.1モル%であり、Siが59.8モル%であり、Wが4.1モル%であった。

[0069] <実施例9>

酸化リチウム、二酸化ケイ素、酸化ランタンをモル比として、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3=22/73/5$ となるように混合したこと以外は、実施例1と同様の条件とし、Liと、Siと、Laとを含むシリケートを作製した。当該シリケートのビッカース硬度は720Hvであった。

[0070] 上記シリケートを用いたこと、ボールミルによる粉砕処理時間を20時間としたこと以外は、実施例1と同様の条件で、負極活物質及び非水電解質二次電池を作製した。負極活物質の粒子断面をSEMで観察した結果、Si粒子の平均粒径は100nm未満であった。また、ICP発光分光分析法により、シリケート相における各元素の含有量を測定した結果、Liが34.6モル%であり、Siが57.5モル%であり、Laが7.9モル%であった。

[0071] <実施例10>

酸化リチウム、二酸化ケイ素、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アルミニウム、酸化ランタンをモル比として、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3=21/70/1/2/3/3$ となるように混合したこと以外は、実施例1と同様の条件とし、Liと、Siと、Caと、Bと、Al、Laとを含むシリケートを作製した。当該シリケートのビッカース硬度は735Hvであった。

[0072] 上記シリケートを用いたこと、ボールミルによる粉砕処理時間を20時間としたこと以外は、実施例1と同様の条件で、負極活物質及び非水電解質二次電池を作製した。負極活物質の粒子断面をSEMで観察した結果、Si粒子の平均粒径は100nm未満であった。また、ICP発光分光分析法により、シリケート相における各元素の含有量を測定した結果、Liが32.6

モル％であり、S i が54.3モル％であり、C a が0.8モル％であり、B が3.1モル％であり、A l が4.7モル％であり、L a が4.7モル％であった。

[0073] <実施例11>

酸化リチウム、二酸化ケイ素、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ホウ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、五酸化リン、酸化タングステンをモル比として、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{CaO}/\text{MgO}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5/\text{WO}_3=22/55/2/3/5/5/1/1/5/1$ となるように混合したこと以外は、実施例1と同様の条件とし、L i と、S i と、C a と、M g と、B と、A l と、Z r と、T i と、P と、W を含むシリケートを作製した。当該シリケートのビッカース硬度は733Hvであった。

[0074] 上記シリケートを用いたこと、ボールミルによる粉砕処理時間を23時間としたこと以外は、実施例1と同様の条件で、負極活物質及び非水電解質二次電池を作製した。負極活物質の粒子断面をSEMで観察した結果、S i 粒子の平均粒径は100nm未満であった。また、ICP発光分光分析法により、シリケート相における各元素の含有量を測定した結果、L i が32.1モル％であり、S i が40.1モル％であり、C a が1.5モル％であり、M g が2.2モル％であり、B が7.3モル％であり、A l は7.3モル％であり、Z r が0.7モル％であり、T i が0.7モル％であり、P は7.3モル％であり、W が0.7モル％であった。

[0075] <実施例12>

酸化リチウム、二酸化ケイ素、酸化ホウ素、酸化アルミニウムをモル比として、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=15/65/10/10$ となるように混合したこと以外は、実施例1と同様の条件とし、L i と、S i と、B と、A l を含むシリケートを作製した。当該シリケートのビッカース硬度は750Hvであった。

[0076] 上記シリケートを用いたこと、ボールミルによる粉砕処理時間を17時間

としたこと以外は、実施例1と同様の条件で、負極活物質及び非水電解質二次電池を作製した。負極活物質の粒子断面をSEMで観察した結果、Si粒子の平均粒径は100nm未満であった。また、ICP発光分光分析法により、シリケート相における各元素の含有量を測定した結果、Liが22.2モル%であり、Siが48.1モル%であり、Bが14.8モル%であり、Alが14.8モル%であった。

[0077] <実施例13>

酸化リチウム、二酸化ケイ素、酸化ホウ素、酸化アルミニウムをモル比として、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=8/72/10/10$ となるように混合したこと以外は、実施例1と同様の条件で、Liと、Siと、Bと、Alを含むシリケートを作製した。当該シリケートのビッカース硬度は763HVであった。

[0078] 上記シリケートを用いたこと、ボールミルによる粉砕処理時間を16時間としたこと以外は、実施例1と同様の条件で、負極活物質及び非水電解質二次電池を作製した。負極活物質の粒子断面をSEMで観察した結果、Si粒子の平均粒径は100nm未満であった。また、ICP発光分光分析法により、シリケート相における各元素の含有量を測定した結果、Liが12.5モル%であり、Siが56.3モル%であり、Bが15.6モル%であり、Alが15.6モル%であった。

[0079] <実施例14>

酸化リチウム、二酸化ケイ素、酸化ホウ素、酸化アルミニウムをモル比として、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=3/77/10/10$ となるように混合したこと以外は、実施例1と同様の条件とし、Liと、Siと、Bと、Alを含むシリケートを作製した。当該シリケートのビッカース硬度は770HVであった。

[0080] 上記シリケートを用いたこと、ボールミルによる粉砕処理時間を15時間としたこと以外は、実施例1と同様の条件で、負極活物質及び非水電解質二次電池を作製した。負極活物質の粒子断面をSEMで観察した結果、Si粒

子の平均粒径は100nm未満であった。また、ICP発光分光分析法により、シリケート相における各元素の含有量を測定した結果、Liが4.9モル%であり、Siが62.6モル%であり、Bが16.3モル%であり、Alが16.3モル%であった。

[0081] <実施例15>

酸化リチウム、二酸化ケイ素、酸化ホウ素をモル比として、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=33/47/20$ となるように混合したこと以外は、実施例1と同様の条件で、Liと、Siと、Bを含むシリケートを作製した。当該シリケートのビッカース硬度は658Hvであった。

[0082] 上記シリケートを用いたこと、ボールミルによる粉砕処理時間を35時間としたこと以外は、実施例1と同様の条件で、負極活物質及び非水電解質二次電池を作製した。負極活物質の粒子断面をSEMで観察した結果、Si粒子の平均粒径は100nm未満であった。また、ICP発光分光分析法により、シリケート相における各元素の含有量を測定した結果、Liが43.1モル%であり、Siが30.7モル%であり、Bが26.1モル%であった。

[0083] <比較例1>

酸化リチウム、二酸化ケイ素をモル比として、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2=50/50$ となるように混合したこと以外は、実施例1と同様の条件とし、Liと、Siと、を含むシリケートを作製した。当該シリケートのビッカース硬度は481Hvであった。

[0084] 上記シリケートを用いたこと、ボールミルによる粉砕処理時間を50時間としたこと以外は、実施例1と同様の条件で、負極活物質及び非水電解質二次電池を作製した。負極活物質の粒子断面をSEMで観察した結果、Si粒子の平均粒径は100nm未満であった。また、ICP発光分光分析法により、シリケート相における各元素の含有量を測定した結果、Liが66.7モル%であり、Siが33.3モル%であった。

[0085] <比較例2>

酸化リチウム、二酸化ケイ素をモル比として、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2=33/67$ となるように混合したこと以外は、実施例1と同様の条件とし、 Li と、 Si と、を含むシリケートを作製した。当該シリケートのビッカース硬度は544 Hvであった。

[0086] 上記シリケートを用いたこと、ボールミルによる粉砕処理時間を65時間としたこと以外は、実施例1と同様の条件で、負極活物質及び非水電解質二次電池を作製した。負極活物質の粒子断面をSEMで観察した結果、 Si 粒子の平均粒径は100nm未満であった。また、ICP発光分光分析法により、シリケート相における各元素の含有量を測定した結果、 Li が50モル%であり、 Si が50モル%であった。

[0087] [充放電サイクル試験]

各実施例及び各比較例の電池について、以下の方法で充放電サイクル試験を行った。

・充電

1It (800mA) の電流で電圧が4.2Vになるまで定電流充電を行い、その後4.2Vの定電圧で電流が1/20It (40mA) になるまで定電圧充電した。

・放電

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

・休止

上記充電と上記放電との間の休止期間は10分とした。

・充放電サイクル

上記充放電を100サイクル行った。

[0088] 表1、2に、シリケート相に関する事項、及び以下の式により算出した容量維持率の結果をまとめた。なお、容量維持率が高いほど充放電サイクル特性の低下が抑制されたことを示している。

容量維持率(%) = (100サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電

容量) × 100

[0089] [表1]

	シリケート相における各成分の含有量 (モル%)										
	Li ₂ O	SiO ₂	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	WO ₃	La ₂ O ₃
実施例 1	22	72	1	0	2	3	0	0	0	0	0
実施例 2	22	68	0	0	10	10	0	0	0	0	0
実施例 3	22	48	0	0	15	15	0	0	0	0	0
実施例 4	22	73	0	5	0	0	0	0	0	0	0
実施例 5	22	73	0	0	0	0	5	0	0	0	0
実施例 6	22	73	0	0	0	0	0	5	0	0	0
実施例 7	22	73	0	0	0	0	0	0	5	0	0
実施例 8	22	73	0	0	0	0	0	0	0	5	0
実施例 9	22	73	0	0	0	0	0	0	0	0	5
実施例 10	21	70	1	0	2	3	0	0	0	0	3
実施例 11	22	55	2	3	5	5	1	1	5	1	0
実施例 12	15	65	0	0	10	10	0	0	0	0	0
実施例 13	8	72	0	0	10	10	0	0	0	0	0
実施例 14	3	77	0	0	10	10	0	0	0	0	0
実施例 15	33	47	0	0	20	0	0	0	0	0	0
比較例 1	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
比較例 2	33	67	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0090]

[表2]

	シリケート相における各元素の含有量 (モル%)											シリケート相 ビッカース硬度	粉碎処理時間 h	容量維持率 %
	Li	Si	Ca	Mg	B	Al	Zr	Ti	P	W	La			
実施例 1	34.6	56.7	0.8	0.0	3.1	4.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	708	25	86
実施例 2	28.9	44.7	0.0	0.0	13.2	13.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	742	19	87
実施例 3	28.9	31.6	0.0	0.0	19.7	19.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	753	18	87
実施例 4	36.1	59.8	0.0	4.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	710	26	86
実施例 5	36.1	59.8	0.0	0.0	0.0	0.0	4.1	0.0	0.0	0.0	0.0	740	20	89
実施例 6	36.1	59.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.1	0.0	0.0	0.0	680	32	87
実施例 7	34.6	57.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.9	0.0	0.0	600	40	88
実施例 8	36.1	59.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.1	0.0	650	35	88
実施例 9	34.6	57.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.9	720	20	88
実施例 10	32.6	54.3	0.8	0.0	3.1	4.7	0.0	0.0	0.0	0.0	4.7	735	19	87
実施例 11	32.1	40.1	1.5	2.2	7.3	7.3	0.7	0.7	7.3	0.7	0.0	733	23	86
実施例 12	22.2	48.1	0.0	0.0	14.8	14.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	750	17	84
実施例 13	12.5	56.3	0.0	0.0	15.6	15.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	763	16	82
実施例 14	4.9	62.6	0.0	0.0	16.3	16.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	770	15	80
実施例 15	43.1	30.7	0.0	0.0	26.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	658	35	83
比較例 1	66.7	33.3	0.0	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	481	50	73
比較例 2	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	544	50	76

[0091] 表 2 に示すように、実施例 1 ～ 1 5 の電池はいずれも、比較例 1 ～ 2 の電池と比べて、充放電サイクル特性の低下が抑制された。なお、各実施例及び各比較例いずれも、S i 粒子の平均粒径は 1 0 0 n m 未満となっているが、実施例のボールミルによる粉碎処理時間は、比較例のボールミルによる粉碎処理時間より短い時間である。これは、実施例で作製したシリケートを用いて負極活物質を製造した方が、比較例で作製したシリケートを用いて負極活物質を製造するより、短時間で規定の粉碎レベルに達することを示している。

符号の説明

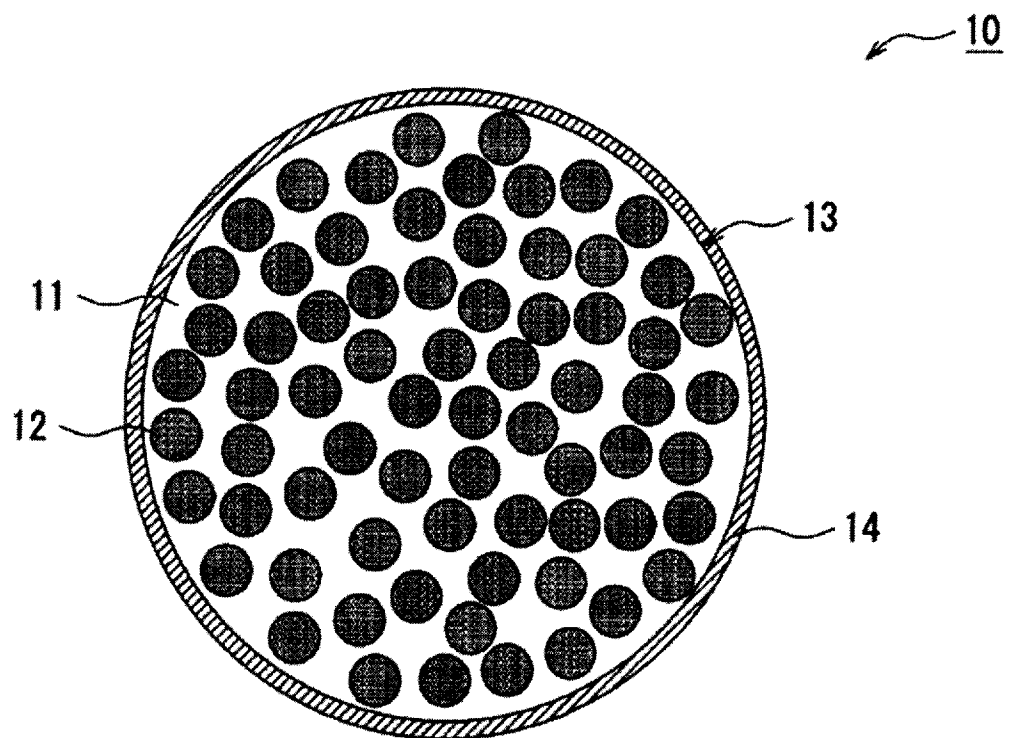
[0092] 1 0 負極活物質粒子、1 1 リチウムシリケート相、1 2 シリコン粒子、1 3 母粒子、1 4 導電層。

請求の範囲

- [請求項1] Liと、Siと、M^{*}(M^{*}: アルカリ金属、アルカリ土類金属、Si以外の元素)と、を含むシリケート相と、
前記シリケート相中に分散したシリコン粒子と、を有する母粒子を備え、
前記シリケート相における酸素以外の元素の合計に対する各元素の含有量は、Liが3～45モル%であり、Siが40～78モル%であり、M^{*}が1～40モル%である、非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項2] 前記シリケート相は、アルカリ土類金属Mを含み、
前記シリケート相における酸素以外の元素の合計に対するMの含有量は、1～5モル%である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項3] 前記シリケート相における酸素以外の元素の合計に対する各元素の含有量は、Liが5～23モル%であり、Siが45～78モル%であり、M^{*}が2～35モル%である、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項4] 前記M^{*}は、Al、B、Bi、Sb、Ge、Zr、Ti、P、V、W、及びLaのうちの少なくとも一つを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項5] 前記M^{*}は、Al、B、Zr、Ti、P、La及びWのうちの少なくとも一つを含む請求項4に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
。
- [請求項6] 前記M^{*}は、Al、B、Z及びTiのうちの少なくとも一つを含む請求項5に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項7] 前記母粒子の表面には、導電層が形成されている、請求項1～6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活

物質を有する負極と、正極と、非水電解質と、を備えた非水電解質二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/035762

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/38 (2006.01) i, H01M4/36 (2006.01) i, H01M4/48 (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)

Int.Cl. H01M4/38, H01M4/36, H01M4/48

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
Y	WO 2016/136180 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 01 September 2016, claims 1-13, paragraphs [0036]-[0039] & US 2017/0309950 A1, claims 1-13, paragraphs [0045]-[0047] & CN 107408682 A	1-8
Y	JP 2014-187005 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 02 October 2014, claim 1, paragraphs [0015]-[0022], [0024] (Family: none)	1-8
A	JP 2007-500421 A (LG CHEM, LTD.) 11 January 2007 & US 2007/0190413 A1 & EP 1652248 A1 & KR 10-0595896 B1 & CN 1830105 A	1-8
A	WO 2016/121320 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 04 August 2016 & US 2018/0287148 A1 & CN 107210442 A	1-8
A	JP 2015-125815 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 06 July 2015 & US 2016/0322637 A1 & EP 3089245 A1 & KR 10-2016-0101932 A & CN 105849953 A	1-8
A	JP 2015-170438 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 28 September 2015 (Family: none)	1-8

☐ 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

"I" 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
07 December 2018 (07.12.2018)

Date of mailing of the international search report
18 December 2018 (18.12.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/38(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(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（IPC））

Int.Cl. H01M4/38, H01M4/36, H01M4/48

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
Y	WO 2016/136180 A1（三洋電機株式会社）2016.09.01, 請求項 1-13、 段落 0036-0039 & US 2017/0309950 A1, 請求項 1-13, [0045]-[0047] & CN 107408682 A	1-8
Y	JP 2014-187005 A（日本電気硝子株式会社）2014.10.02, 請求項 1、 段落 0015-0022, 0024（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

07.12.2018

国際調査報告の発送日

18.12.2018

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）

宮田 透

4 X

1148

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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	JP 2007-500421 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2007.01.11, & US 2007/0190413 A1 & EP 1652248 A1 & KR 10-0595896 B1 & CN 1830105 A	1-8
A	WO 2016/121320 A1 (三洋電機株式会社) 2016.08.04, & US 2018/0287148 A1 & CN 107210442 A	1-8
A	JP 2015-125815 A (信越化学工業株式会社) 2015.07.06, & US 2016/0322637 A1 & EP 3089245 A1 & KR 10-2016-0101932 A & CN 105849953 A	1-8
A	JP 2015-170438 A (株式会社豊田自動織機) 2015.09.28, (ファミリーなし)	1-8