

(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
2011年4月7日(07.04.2011)

PCT

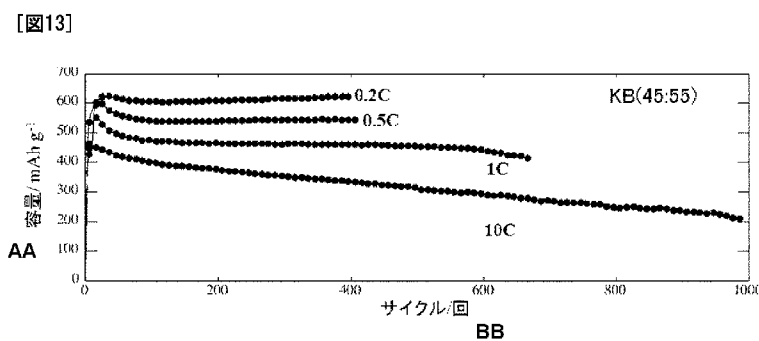
(10) 国際公開番号
WO 2011/040022 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/48 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01G 9/058 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/005875
- (22) 国際出願日: 2010年9月29日(29.09.2010)
- (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 2009-229006 2009年9月30日(30.09.2009) JP
特願 2010-106032 2010年5月1日(01.05.2010) JP
特願 2010-106124 2010年5月6日(06.05.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本ケミコン株式会社(NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目6番4号 Tokyo (JP). 有限会社ケー・アンド・ダブル(K & W LIMITED) [JP/JP]; 〒1860002 東京都国立市東1-3-16 アトランティス国立901号室 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 直井 勝彦 (NAOI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒1860002 東京都国立市東1-3-16 アトランティス国立901号室有限会社ケー・アンド・ダブル内 Tokyo (JP). 直井 和子 (NAOI, Wako) [JP/JP]; 〒1860002 東京都国立市東1-3-16 アトランティス国立901号室有限会社ケー・アンド・ダブル内 Tokyo (JP). 石本 修一 (ISHIMOTO, Shuichi) [JP/JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目6番4号日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP). 玉光 賢次 (TAMAMITSU, Kenji) [JP/JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目6番4号日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 佐竹 和子(SATAKE, Kazuko); 〒2330001 神奈川県横浜市港南区上大岡東一丁目14番11-5号 Kanagawa (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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING THE NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING THE NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 負極活物質、この負極活物質の製造方法、及びこの負極活物質を用いたリチウムイオン二次電池



AA CAPACITY (mAhg⁻¹)
BB NUMBER OF CYCLES

(57) Abstract: Disclosed is a negative electrode active material which has a high capacity and good cycle properties. The negative electrode active material comprises nanosized carbon particles and nanosized tin dioxide particles that are carried on the nanosized carbon particles in a high-dispersion state. This negative electrode active material has a high discharge capacity because of the reversible progress of a conversion reaction of tin dioxide ($\text{SnO}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O} + \text{Sn}$) therein. In a charge-discharge cycle test within a voltage range of 0-2 V vs. an Li/Li⁺ electrode, the aforesaid negative electrode active material shows a discharge capacity retention ratio of about 90% even after repeating the charge-discharge cycles 500 times under rate 1C conditions, which indicates very good cycle properties. Thus, the aforesaid negative electrode active material can be appropriately used in a lithium ion secondary battery and a hybrid capacitor.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/040022 A1



LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

高容量を有する上に良好なサイクル特性を有する負極活物質を提供する。本発明の負極活物質は、ナノサイズの炭素粒子にナノサイズの二酸化スズ粒子が高分散状態で担持されている負極活物質である。この負極活物質は、二酸化スズのコンバージョン反応 ($\text{SnO}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O} + \text{Sn}$) が可逆的に進行するため、高い放電容量を有する。また、この負極活物質について、 Li/Li^+ 電極に対して $0 \sim 2\text{V}$ の電圧範囲で充放電サイクル試験を行うと、レート 1C の条件での 500 回の充放電サイクル経験後でも、放電容量の維持率が約 90% であり、サイクル特性が極めて良好である。したがって、本発明の負極活物質は、リチウムイオン二次電池やハイブリッドキャパシタのために好適に使用することができる。

明 細 書

発明の名称：

負極活物質、この負極活物質の製造方法、及びこの負極活物質を用いたリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、サイクル特性の良好な負極活物質及びその製造方法に関する。本発明はまた、この負極活物質を用いたリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話やノート型パソコンなどの情報機器の電源として、エネルギー密度が高い非水系電解液を使用したリチウムイオン二次電池が広く使用されているが、これらの情報機器の高性能化や取扱う情報量の増大に伴う消費電力の増加に対応するために、リチウムイオン二次電池の放電容量の高容量化が望まれている。また、石油消費量の低減、大気汚染の緩和、地球温暖化の原因となる二酸化炭素の排出量の低減などの観点から、ガソリン車やディーゼル車に代わる電気自動車やハイブリッド自動車などの低公害車に対する期待が高まっており、これらの低公害車のモーター駆動電源として、エネルギー密度や出力密度の高い、したがって容量密度の高い大型のリチウムイオン二次電池の開発が望まれる。

[0003] 現在の非水系電解液を使用したリチウムイオン二次電池は、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) などのリチウム層状化合物を正極活物質とし、リチウムイオンを吸蔵、放出する黒鉛を負極活物質とし、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) などのリチウム塩をエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートなどの非水系溶媒に溶解させた液を電解液としたものが主流である。そして、このようなりチウムイオン二次電池の高容量化のためには、負極活物質に吸蔵、放出されるリチウムイオンの量を増大させることが必要である。しかしながら、最大量のリチウムを吸蔵した LiC_6 から算出される黒鉛の理論容量は 372 mA h g^{-1} であり、現行の二次電池でも既に理論容量に近

い容量が得られているため、さらなる二次電池の高容量化のためには、黒鉛に代わる負極活物質の使用が不可欠である。また、代替物は充放電サイクルの経験に対して安定な特性を示すものでなければならない。

[0004] 黒鉛に代わる高容量を有する代替物として、アルミニウム、亜鉛、スズなどのリチウムと合金を形成する金属が挙げられる。特に、スズは、 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ から算出される理論容量が 994mAh g^{-1} と高いために好適である。しかし、スズのリチウム吸蔵に伴う体積膨張が極めて大きいという問題がある。Snの体積を100%とすると、 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ の体積は358%にも及ぶ。そのため、スズを負極活物質とした電池において充放電サイクルを繰り返すと、リチウムの吸蔵及び放出に伴う大きすぎる体積変化のため、負極にクラックが発生し、充放電反応に不可欠な電子伝導パスが破壊され、わずか数回の充放電サイクルの繰り返しでも急速に放電容量が減少してしまう。

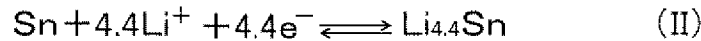
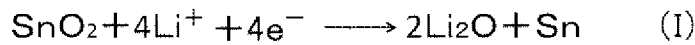
[0005] この問題を解決するために、スズを炭素材料や酸化物のマトリックス中に分散させ、スズの体積変化による応力を緩和する方法が提案されている。マトリックスとしての導電性炭素材料は、スズの体積変化による応力を緩和させるだけでなく、スズの体積変化により負極活物質が機械的な損傷を受けても電子伝導パスを確保するという役割も果たす。

[0006] スズを炭素材料のマトリックス中に分散させた負極活物質として、特許文献1（特開2000-90916号公報）は、スズ源としての二酸化スズと炭素質物源としてのコールタールピッチ熱処理物を混合して粉末化した粉体を 900°C で熱処理し、炭素質物マトリックス中に被覆されたスズ金属微粒子が高分散した負極活物質を示している。しかしながら、この負極活物質を使用し、対極をリチウムとした半電池の放電容量は、わずか4回の充放電サイクル試験後には60%或いは91%まで劣化しており、良好なサイクル特性が得られていない。

[0007] スズを酸化物のマトリックスに分散させる方法のひとつとして、二酸化スズを活物質とする方法がある。二酸化スズは、以下の式（I）（II）の反応によりリチウムを吸蔵する。式（I）の二酸化スズの還元と酸化リチウム

の生成が起こる反応を「コンバージョン反応」といい、式 (I I) のスズとリチウムとの合金が生成する反応を「合金化反応」という。

[化1]



[0008] コンバージョン反応により生じる酸化リチウムがスズのマトリックスとして作用し、合金化反応領域におけるスズの体積変化による応力を緩和するとともに、合金化反応領域におけるスズの凝集を抑制すると考えられている。また、コンバージョン反応の理論容量は 711 mA h g^{-1} であり、合金化反応の理論容量は 783 mA h g^{-1} であり、全体での理論容量は 1494 mA h g^{-1} にも達する。しかし、酸化リチウムが熱力学的に安定であるため、コンバージョン反応は不可逆反応であるといわれ、二酸化スズを負極活物質とした場合には、コンバージョン反応の不可逆性に起因する大きな初期不可逆容量が認められていた。そのため、酸化スズを負極活物質としたリチウムイオン二次電池では、もっぱら可逆反応領域である合金化反応領域 (Li / Li^+ 電極に対して $0 \text{ V} \sim$ 約 1 V の範囲) のみが利用されてきた。

[0009] 非特許文献1 (Journal of Power Sources 159 (2006) 345-348) は、噴霧熱分解法により形成した、 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ の粒径と内部空孔とを有する多孔質の二酸化スズ粒子からなる負極活物質を開示している。この二酸化スズ粒子は、平均約 5 nm の結晶からなる一次粒子を有し、合金化反応領域におけるスズの体積変化による応力は、酸化リチウムマトリックスだけでなく二酸化スズ粒子内部の空孔によっても抑制される。この負極活物質を使用し、対極をリチウムとした半電池について、 100 mA g^{-1} の電流密度で Li / Li^+ 電極に対して $0.05 \sim 1.35 \text{ V}$ の範囲の充放電サイクルを経験させたところ、 328 mA h g^{-1} の初期不可逆容量が認められている。また、充放電サイクルを50回経験した後の放電容量の維持率は、初期放電容量 (601 mA h g^{-1}) の68%に過ぎず、良好なサイクル特性が得られていない。この文献には、上記二酸化スズ

粒子を熱処理して一次粒子を成長させた負極活物質についても報告されているが、一次粒子の平均粒径が増大するにつれ、サイクル特性が悪化している。

- [0010] 非特許文献2 (CARBON 46 (2008) 35-40) は、数十 nm ~ 300 nm の二酸化スズ粒子の表面にリンゴ酸の熱分解による炭素皮膜が形成された負極活物質を開示している。この負極活物質を使用し、対極をリチウムとした半電池について、 100 mA g^{-1} の電流密度で Li / Li^+ 電極に対して $0.05 \sim 1.5 \text{ V}$ の範囲の充放電サイクルを経験させたところ、 732 mA h g^{-1} の初期不可逆容量が認められたが、この値は炭素皮膜が形成されていない平均粒径 100 nm 以下の二酸化スズを負極活物質とした半電池における初期不可逆容量 (1277 mA h g^{-1}) に比較すると改善されていた。また、充放電サイクルを30回経験した際の放電容量の減少率は、炭素皮膜が形成された負極活物質を使用した場合は1サイクルあたり 1.28% であり、炭素皮膜が形成されていない負極活物質を使用した場合の1サイクルあたり 2.48% に比較するとサイクル特性が良好であったが、実用上満足のいく値ではなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開2000-90916号公報

非特許文献

- [0012] 非特許文献1：Journal of Power Sources 159 (2006) 345-348
非特許文献2：CARBON 46 (2008) 35-40

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 実用上は、200回の充放電サイクルの経験後でも安定な負極活物質が望まれる。しかしながら、既存の黒鉛からなる負極活物質より高い放電容量を

有し、少なくとも200サイクルまで高い容量維持率を示すようなサイクル特性が良好な負極活物質は現在までに確認されていない。

[0014] そこで、本発明の目的は、酸化スズと炭素との複合材料を基礎として、高い放電容量を有する上に改善されたサイクル特性を有する負極活物質を提供することである。

課題を解決するための手段

[0015] 発明者らは、鋭意検討した結果、酸化スズと炭素との複合材料において、酸化スズ粒子のサイズをナノ化して高い分散状態で複合化すると、合金化反応領域でのサイクル特性が向上し、炭素粉末のサイズをナノ化して高い分散状態で複合化すると、コンバージョン反応が可逆的に生じるようになり、したがって、 Li/Li^+ 電極に対して0V～約2Vの範囲での充放電サイクルを実現することができ、放電容量を増加させることができることを発見した。また、ナノサイズの酸化スズ粉末とナノサイズの炭素粉末とを高分散状態で複合化することにより、 Li/Li^+ 電極に対して0V～約2Vの範囲で充放電可能である、既存の黒鉛からなる負極活物質より高い放電容量を有する上にサイクル特性に優れた負極活物質が得られる。なお、本発明において、「粉末」とは、形状に限定のない粉末を意味し、球状の粉末に限定されず、針状、管状或いは紐状の粉末も含まれる。このうち、球状のものを特に「粒子」という。そして、「ナノサイズを有する」とは、粉末が粒子である場合には、平均粒径が1～500nm、好ましくは1～50nmであることを意味し、粉末が針状、管状或いは紐状である場合には、直径が1～500nm、好ましくは1～50nmであることを意味する。

[0016] したがって、本発明はまず、導電性炭素粉末にナノサイズを有する酸化スズ粒子が高分散状態で担持されている第一の負極活物質を提供する。この負極活物質は、合金化反応領域において極めて良好なサイクル特性を示す。なお、「高分散状態」とは、酸化スズ粒子の一次粒子の、一般的には30質量%以上、好ましくは85質量%以上、より好ましくは95質量%以上、特に好ましくは98質量%以上が凝集していないことを意味する。ここで、粒子

の非凝集率は、透過型電子顕微鏡（TEM）写真により粒子状態を観察した結果から算出した値である。

[0017] 本発明の負極活物質では、ナノサイズを有する酸化スズ粒子が炭素粉末に高分散状態で担持されているため、コンバージョン反応後に、酸化リチウムマトリックス中に微細なスズが分散することになり、可逆的に生じる合金化反応におけるリチウム吸蔵放出に伴うスズの大きな体積変化が抑制される。また、酸化スズ粒子の表面積が大きいため反応サイトが増大し、酸化スズ粒子が小さいためにリチウムイオンの酸化スズ粒子内の拡散距離が短縮する。さらに、ナノサイズを有する酸化スズ粒子が高分散状態で導電性炭素粉末に担持されているため、酸化スズ粒子間の距離が確保され、充放電サイクル経験におけるスズの凝集が抑制される。また、導電性炭素粉末により、合金化反応領域におけるリチウム吸蔵放出に伴うスズの体積変化の応力が緩和されるとともに、負極活物質に電子伝導パスが付与される。その結果、この負極活物質は、合金化反応領域における充放電サイクル試験において極めて良好なサイクル特性を示す。

[0018] 本発明の第一の負極活物質において、酸化スズ粒子が1～10 nmの平均粒径を有すると、特に安定なサイクル特性を有する負極活物質が得られるため好ましい。また、炭素粉末と酸化スズ粒子との割合が質量比で20：80～40：60の範囲であると、従来の黒鉛の負極活物質より高い放電容量が得られる上に、合金化反応領域において良好なサイクル特性が得られるため好ましい。

[0019] 本発明の第一の負極活物質において、炭素粉末は導電性を有していれば良いが、ナノサイズを有する炭素粉末、好ましくは炭素粒子を使用すると、炭素粉末の表面積が増大するため、ナノサイズを有する酸化スズ粒子の分散状態がさらに良好になるため好ましい。また、以下に示すが、ナノサイズを有する炭素粉末、好ましくは炭素粒子の使用により、コンバージョン反応が可逆的に生じるようになる。炭素粒子としてケッチェンブラック（中空シェル構造を有しており且つシェルの内面と外面とをつなぐ連続気泡を有する粒状

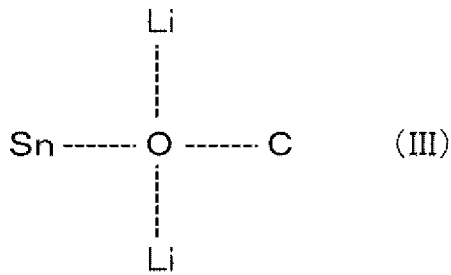
オイルファーネスブラック)を使用すると、酸化スズ粒子が内部空孔内に優先的に担持され、シェルが合金化反応領域のスズの体積膨張を抑制するため、特に好ましい。

[0020] 本発明はまた、酸化スズ粉末とナノサイズを有する導電性炭素粉末とが高分散状態で含まれている第二の負極活物質を提供する。この場合にも、「高分散状態」とは、炭素粉末及び酸化スズ粉末の一次粒子の、一般的には30質量%以上、好ましくは85質量%以上、より好ましくは95質量%以上、特に好ましくは98質量%以上が凝集していないことを意味する。ここでも、粉末の非凝集率は、TEM写真により粉末状態を観察した結果から算出した値である。

[0021] ナノサイズを有する導電性炭素粉末を使用すると、従来は不可逆反応であるとされ、大きな初期不可逆容量の原因であったコンバージョン反応が可逆的に進行するようになり、したがってリチウムの吸蔵及び放出のために合金化反応領域のみでなくコンバージョン反応領域をも利用することができるようになり、その結果、 Li/Li^+ 電極に対して0V~約2Vの範囲での充放電サイクルを実現することができ、放電容量を増加させることができる。

[0022] コンバージョン反応が可逆的に進行するようになった理由は、現時点では明確ではないが、以下のように考えられる。ナノサイズを有する導電性炭素粉末には、酸素原子(カルボニル基、ヒドロキシル基などの表面官能基の酸素、吸着酸素)が豊富に含まれており、本発明の第二の負極活物質では、この豊富な酸素が介在した S_n-O-C 結合が生じやすくなると考えられる。そして、コンバージョン反応で生成する酸化リチウムは、以下の式(III)に示すような準安定状態で存在していると考えられ、この準安定状態の酸化リチウムからリチウムが脱離しやすい状態が形成されるため、リチウムの脱離と共に酸化スズの形成が生じやすくなり、コンバージョン反応が可逆的に生じるものと考えられる。

[化2]



[0023] 酸化スズ粉末もナノサイズを有していると、特に1~10nmの平均粒径を有する微細な酸化スズ粒子を利用すると、酸化スズの表面積が増加するため、Sn-O-C結合が生じやすくなり、したがって式(III)の準安定状態がより多くのサイトで形成されるようになるため好ましい。ナノサイズを有する炭素粉末、好ましくは炭素粒子と、ナノサイズを有する酸化スズ粉末、好ましくは酸化スズ粒子との併用により、既存の黒鉛からなる負極活物質より高い放電容量を有する上に、Li/Li⁺電極に対して0V~約2Vの範囲での充放電サイクル試験においても放電容量の減少が少ない、サイクル特性が極めて良好な負極活物質が得られる。

[0024] 本発明の第二の負極活物質において、上記炭素粉末は、ナノサイズの炭素粉末、好ましくはナノサイズの炭素粒子であり、導電性を有していれば良いが、炭素粉末の表面積が大きい方が好ましく、粒径が小さい方が好ましい。表面積が大きく、粒径が小さい炭素粉末は、豊富に酸素(表面官能基の酸素、吸着酸素)を有し、したがってSn-O-C結合が生じやすく、上記準安定状態が形成されやすいからである。特に、上記炭素粉末が10~50nmの粒径を有する粒子であり、上記炭素粉末の1gあたりの表面積が1000m²以上であり、上記炭素粉末の1gあたりの酸素量が5.0ミリモル以上であるのが好ましい。なお、本発明において、「炭素粉末1gあたりの酸素量」は、負極活物質のために使用する炭素粉末について、窒素雰囲気中、30~1000℃の範囲について1℃/分の昇温速度でTG測定を行い、150~1000℃の範囲の重量減少量を全てCO₂として脱離したと仮定して算出した酸素量を意味する。例えば、炭素粉末1gの150~1000℃の範囲

の重量減少量が22mgであれば、炭素粉末1gあたりの酸素量は1ミリモルと算出される。

[0025] 酸化スズと炭素とを複合化した負極活物質の体積膨張や凝集といった構造変化については、これまで合金化反応領域のみで考察がなされ、コンバージョン反応領域での考察がなされてこなかった。コンバージョン反応が不可逆反応であるとされ、もっぱら可逆反応領域である合金化反応領域のみが利用されてきたからである。しかしながら、本発明の負極活物質の採用により、コンバージョン領域を含む電位範囲での充放電サイクル試験が可能になり、コンバージョン反応領域における考察が可能となった。その結果、酸化スズと炭素との負極活物質において、コンバージョン反応領域を含む電位範囲で良好なサイクル特性を有する負極活物質を得るためには、合金化反応領域における体積変化による応力の抑制ばかりでなく、コンバージョン反応領域で生ずる負極活物質の凝集を抑制することが重要であることが分かった。

[0026] この凝集を抑制するために、表面積の大きいナノサイズの炭素粉末の使用が有効であり、この炭素粉末と酸化スズ粉末とが高分散で存在していることが重要であるが、導電性炭素粉末が空隙を有しており、酸化スズ粉末が実質的に上記空隙内に存在しているのが好ましい。負極活物質の凝集が、特に炭素粉末の外面上に担持された酸化スズ粉末により誘発されることが分かっているからである。なお、「空隙」には、多孔質炭素粉末の孔隙のほか、ケッチェンブラックの内部空孔、カーボンナノファイバやカーボンナノチューブのチューブ内空隙及びチューブ間空隙も含まれる。また、「酸化スズが実質的に空隙内に存在している」の語は、酸化スズ全体の95質量%以上、好ましくは98質量%以上、特に好ましくは99質量%以上が空隙内に存在していることを意味する。

[0027] 本発明の第二の負極活物質においても、上記導電性炭素粉末として、中空シェル構造を有するケッチェンブラックを使用するのが好ましい。ケッチェンブラックは、表面積が大きく、内外面やエッジ面に多くの酸素（表面官能基の酸素、吸着酸素）を有しているため、Sn-O-C結合及び上記準安定

状態が豊富に形成される。また、ケッチェンブラックの内部空孔内にナノサイズの酸化スズ粒子が優先的に担持されるため、コンバージョン反応領域で生ずる負極活物質の凝集が抑制され、さらにシェルが合金化反応領域のスズの体積膨張を抑制するため好ましい。

[0028] 本発明の第一の負極活物質又はナノサイズの酸化スズ粒子を含む第二の負極活物質は、超遠心力場におけるゾルゲル反応と分散とを利用することにより、好適に製造することができる。

[0029] したがって、本発明はまた、本発明の第一の負極活物質又はナノサイズの酸化スズ粒子を含む第二の負極活物質の製造方法であって、旋回可能な反応器内に、スズ塩を溶解させた溶液に導電性炭素粉末を添加した反応液を導入する工程、及び、上記反応器を旋回させて、上記反応液にずり応力と遠心力とを加えながらスズ塩の加水分解反応と重縮合反応とを行うと同時に得られた反応生成物を上記炭素粉末に高分散状態で担持させる工程を含むことを特徴とする負極活物質の製造方法を提供する。スズ塩と導電性炭素粉末とを含む反応液には、加水分解反応及び重縮合反応のための反応促進剤又は反応抑制剤を添加しないのが極めて好ましい。

[0030] 反応液にずり応力と遠心力の双方の機械的エネルギーが同時に加えられることによって、この機械的エネルギーが化学エネルギーに転化することによるものと思われるが、従来にない速度でスズ塩の加水分解反応と重縮合反応とを行うことができ、同時に得られた反応生成物を炭素粉末に高分散状態で担持させることができる。

[0031] 本発明の製造方法において、旋回する上記反応器内で上記スズ塩を含む薄膜を生成させ、該薄膜にずり応力と遠心力とを加えると、薄膜内のスズ塩に大きなずり応力と遠心力が加わり、さらに加水分解反応と重縮合反応を促進することができる。

[0032] 上記反応のために、外筒と内筒の同心円筒からなり、内筒の側面に貫通孔が設けられ、外筒の開口部にせき板が配置されている反応器を好適に使用することができる。そして、内筒の旋回による遠心力によって、内筒内の反応

液を内筒の貫通孔を通じて外筒の内壁面に移動させ、外筒の内壁面にスズ塩を含む薄膜を生成させるとともに該薄膜にずり応力と遠心力を加えながらスズ塩の加水分解と重縮合反応とを促進させる。ここで、薄膜の厚みを5mm以下とすることにより、また、上記反応器の内筒内の反応液に加える遠心力を 1500 kg m s^{-2} 以上に設定することにより、酸化スズ粒子の微粒子化と高分散化の効果を高めることができる。

[0033] 本発明の第一の負極活物質或いは第二の負極活物質は、高い放電容量を有する上にサイクル特性が良好であるため、リチウムイオン二次電池のために適している。したがって、本発明はさらに、これらの負極活物質を含む負極と、正極と、負極と正極との間に配置された非水系電解液を保持したセパレータとを備えたリチウムイオン二次電池を提供する。この他、本発明の負極活物質は、活性炭などの正極活物質と組み合わせてハイブリッドキャパシタを構成するためにも好適に使用することができる。

発明の効果

[0034] 導電性炭素粉末にナノサイズを有する酸化スズ粒子が高分散状態で担持されている本発明の負極活物質は、合金化反応領域において良好なサイクル特性を有する。また、酸化スズ粉末とナノサイズを有する導電性炭素粉末とが高分散状態で含まれている本発明の負極活物質により、従来は不可逆反応であるとされていたコンバージョン反応が可逆的に起こるため、 Li/Li^+ 電極に対して0V～約2Vの範囲での充放電サイクルを実現することができ、放電容量を増加させることができる。さらに、ナノサイズを有する炭素粉末とナノサイズを有する酸化スズ粉末とを高分散状態で複合化することにより、既存の黒鉛からなる負極活物質より高い放電容量を有する上に、 Li/Li^+ 電極に対して0V～約2Vの範囲での充放電サイクル試験においても放電容量の減少が少ない、サイクル特性が極めて良好な負極活物質が得られる。したがって、本発明の負極活物質は、リチウムイオン二次電池の黒鉛に代わる負極活物質として極めて有望である。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]異なる種類の炭素粒子を含む本発明の実施形態の負極活物質についてのX線粉末回折図である。

[図2]異なる種類の炭素粒子を含む本発明の実施形態の負極活物質についてのTEM写真である。

[図3]酸化スズと炭素の組成比が異なる本発明の実施形態の負極活物質についてのTEM写真である。

[図4]酸化スズと炭素の組成比が異なる本発明の実施形態の負極活物質についてのBET表面積を示した図である。

[図5]酸化スズと炭素の組成比が異なる本発明の実施形態の負極活物質についてのBJH細孔分布を示した図である。

[図6]本発明の実施形態の負極活物質を使用した半電池についての、合金化反応領域での充放電サイクル試験の結果を示した図である。

[図7]異なる種類の炭素粒子を含む本発明の実施形態の負極活物質を使用した半電池についての、合金化反応領域での充放電サイクル試験の結果を示した図である。

[図8]酸化スズと炭素の組成比が異なる本発明の実施形態の負極活物質を使用した半電池についての、コンバージョン反応領域を含む電位領域での充放電サイクル試験の結果を示した図である。

[図9]本発明の実施形態の負極活物質についての充電状態と放電状態におけるXPSスペクトルである。

[図10]酸化スズと炭素の組成比が異なる本発明の実施形態の負極活物質についての、コンバージョン反応領域を含む電位領域での充放電サイクル試験前後のSEM写真である。

[図11]酸化スズと炭素の組成比が異なる本発明の実施形態の負極活物質についての、コンバージョン反応領域を含む電位領域での充放電サイクル試験前後のTEM写真である。

[図12]酸化スズと炭素の組成比が異なる本発明の実施形態の負極活物質についての、コンバージョン反応のみが生ずる電位領域での充放電サイクル試験

前後のSEM写真である。

[図13]本発明の実施形態の負極活物質を使用した半電池についてのレート特性を示す図である。

[図14]本発明の実施形態の負極活物質を使用した全電池と従来の全電池についてのエネルギー密度とパワー密度の関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0036] 本発明は、まず、導電性炭素粉末にナノサイズを有する酸化スズ粒子が高分散状態で担持されている第一の負極活物質を提供する。この負極活物質は、合金化反応領域での充放電サイクル試験において極めて良好なサイクル特性を示す。

[0037] 導電性炭素粉末としては、公知の導電性炭素粉末を特に限定なく使用することができる。例としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラックなどのカーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、無定形炭素、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化ケッチェンブラック、活性炭、メソポーラス炭素などを挙げることができる。また、気相法炭素繊維を使用することもできる。これらの炭素粉末は、単独で使用しても良く、2種以上を混合して使用しても良い。

[0038] 上述の導電性炭素粉末は、ナノサイズを有している必要はないが、ナノサイズを有する炭素粉末を使用すると、炭素粉末の表面積が増大するため、ナノサイズを有する酸化スズ粒子の分散状態がさらに向上するため好ましい。好ましくは平均粒径が10～50nmの炭素粒子を使用すると、ナノサイズを有する酸化スズ粒子の分散状態を高度に且つ安定に保つことができるため好ましく、また、表面が比較的平坦である炭素粒子を使用すると、担持されるナノサイズを有する酸化スズ粒子の凝集を抑制することができるため好ましい。好ましい炭素粒子としては、ナノサイズを有するカーボンブラックが挙げられ、特に、ケッチェンブラックを使用すると、以下の実施例に示すが、内部空孔内に特に微細な酸化スズ粒子を担持することができ、シェルが合金化反応領域のスズの体積膨張を抑制するため好ましい。

- [0039] 上記導電性炭素粉末には、ナノサイズを有する酸化スズ粒子が高分散に担持されている。酸化スズ粒子としては、二酸化スズ粒子、或いは、二酸化スズ粒子と一酸化スズ粒子との混合物を使用することができる。酸化スズ粒子の平均粒径（一次粒子径）が小さいほど、コンバージョン反応後に酸化リチウムマトリックス中に微細なスズが分散することになり、可逆的に生じる合金化反応におけるリチウム吸蔵放出に伴うスズの大きな体積変化が抑制され、また酸化スズ粒子の反応サイトが増大し、酸化スズ粒子内の拡散距離が短縮し、したがって安定なサイクル特性を有する負極活物質が得られる。酸化スズ粒子の平均粒径は、1～20 nmの範囲であるのが好ましく、1～10 nmであるのが特に好ましい。
- [0040] 導電性炭素粉末、好ましくはケッチェンブラック、とナノサイズを有する酸化スズ粒子との割合は、質量比で、20：80～40：60であるのが好ましく、30：70～40：60であるのが特に好ましい。酸化スズの割合が大きいほど、酸化スズ粒子が炭素粉末に高分散状態で担持されにくくなり、酸化スズの割合が少なくなるほど負極活物質の放電容量が小さくなるが、この範囲であれば、従来の黒鉛の負極活物質より高い放電容量と良好なサイクル特性とが好適に確保される。
- [0041] 導電性炭素粉末、好ましくはナノサイズを有する導電性炭素粒子、特に好ましくはケッチェンブラック、にナノサイズを有する酸化スズ粒子を高分散で担持させる方法としては、高分散物が得られる方法であれば特に限定がないが、超遠心力場においてゾルゲル法と分散とを同時に行う方法が極めて好ましい。
- [0042] 超遠心力場においてゾルゲル法と分散とを同時に行う方法は、旋回可能な反応器内にスズ塩を溶解させた溶液に導電性炭素粉末を添加した反応液を導入する工程と、上記反応器を旋回させて上記反応液にずり応力と遠心力とを加えながらスズ塩の加水分解反応と重縮合反応とを行うと同時に得られた反応生成物を上記炭素粉末に高分散状態で担持させる工程とを含む。この方法により、反応液にずり応力と遠心力の双方の機械的エネルギーを同時に加え

ることができ、この機械的エネルギーが化学エネルギーに転化することによるものと思われるが、従来にない速度でスズ塩の加水分解反応と重縮合反応とを行うことができ、同時に得られた反応生成物を炭素粉末に高分散状態で担持させることができる。この超遠心力場においてゾルゲル法と分散とを同時に行う方法は、出願人による特開2007-160151号公報において、酸化チタンと酸化ルテニウムを炭素粉末上に高分散で担持した例により開示されているが、この公報における巡回可能な反応器に関する記載及びこの反応器を使用したゾルゲル反応に関する記述は、そのまま本明細書に参考として組み入れられる。スズ塩と導電性炭素粉末とを含む反応液には、加水分解反応及び重縮合反応のための反応促進剤又は反応抑制剤を添加しないのが極めて好ましい。

- [0043] 超遠心力場においてゾルゲル法と分散とを同時に行う方法は、特開2007-160151号公報の図1に示されている、外筒と内筒の同心円筒からなり、内筒の側面に貫通孔が設けられ、外筒の開口部にせき板が配置されている反応器を用いて行うことができる。
- [0044] この反応において、スズ塩としては、二塩化スズ、四塩化スズ、硝酸スズ、炭酸スズなどの無機塩、テトラメトキシスズ、テトラエトキシスズ、テトライソプロポキシスズなどの有機塩、或いはこれらの混合物を使用することができる。これらの塩を溶解するための溶媒には、これらの塩を溶解可能であり且つ反応に悪影響を及ぼさない液であれば特に限定がなく、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどを好適に使用することができる。また、加水分解のために、 NaOH 、 KOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NH_4OH などを上述の溶媒に溶解させた液を使用することができる。水をスズ塩の加水分解のために使用することもできる。
- [0045] そして、上記反応器の内筒に、スズ塩を溶解した溶液と、上述した導電性炭素粉末を導入し、内筒を巡回させてスズ塩と炭素粉末とを混合して分散させる。さらに、スズ塩の加水分解のためのアルカリ溶液等を添加し、再度内筒を巡回させる。内筒の巡回による遠心力によって、内筒内の反応液が内筒

の貫通孔を通じて外筒の内壁面に移動し、外筒の内壁面にスズ塩を含む薄膜が生成し、この薄膜が外筒内壁上部にずり上がる。その結果、この薄膜にずり応力と遠心力が加わり、この機械的なエネルギーが反応に必要な化学エネルギー、いわゆる活性化エネルギーに転化するものと思われるが、スズ塩の加水分解と重縮合反応とが短時間で進行する。

[0046] 上記反応において、薄膜の厚さが薄いほど加えられる機械的エネルギーが大きなものとなる。薄膜の厚みは、一般には5 mm以下であり、2.5 mm以下であるのが好ましく、1.0 mm以下であるのが特に好ましい。薄膜の厚みは、反応器のせき板の幅及び反応器に導入される反応液の量によって設定することができる。

[0047] また、上記反応は反応液に加えられるずり応力と遠心力の機械的エネルギーによって実現され则认为られるが、このずり応力と遠心力は内筒の旋回により反応液に加えられる遠心力によって生じる。内筒の反応液に加えられる遠心力は、一般には 1500 kg m s^{-2} 以上、好ましくは $70000 \text{ kg m s}^{-2}$ 以上、特に好ましくは $270000 \text{ kg m s}^{-2}$ 以上である。

[0048] 反応終了後に、内筒の旋回を停止し、炭素粉末を回収し、 200°C 以下の温度で乾燥することにより、ナノサイズを有する酸化スズ粒子が炭素粉末に高分散状態で担持された負極活物質を得ることができる。

[0049] この反応器を用いた超遠心力場におけるゾルゲル法では、以下の実施例に示すが、使用する炭素粉末の種類によって、炭素粉末に担持されるナノサイズを有する二酸化スズ粒子と一酸化スズ粒子との割合が変化する。表面積が大きく且つ酸素原子（カルボニル基、ヒドロキシル基などの表面官能基の酸素、吸着酸素）が豊富に含まれるナノサイズを有する炭素粒子を使用すると、二酸化スズ粒子の割合が増加する。炭素粒子として好適なケッチェンブラックを使用した場合には、価数が2価のスズ塩を原料として使用しても、X線粉末回折パターンから判断する限りにおいて、ナノサイズを有する酸化スズ粒子は二酸化スズ粒子のみからなり、二酸化スズ粒子は主にケッチェンブラックの内部空孔内に担持される。

- [0050] 本発明は、また、酸化スズ粉末とナノサイズを有する導電性炭素粉末とが高分散状態で含まれている第二の負極活物質を提供する。この負極活物質では、従来は不可逆反応であるとされ、大きな初期不可逆容量の原因であったコンバージョン反応が可逆的に進行するようになる。その結果、リチウムの吸蔵及び放出のために合金化反応領域のみでなくコンバージョン反応領域をも利用することができるようになり、 Li/Li^+ 電極に対して0V～約2Vの範囲での充放電サイクルを実現することができ、放電容量を増加させることができる。
- [0051] ナノサイズを有する導電性炭素粉末には、酸素原子（カルボニル基、ヒドロキシル基などの表面官能基の酸素、吸着酸素）が豊富に含まれており、本発明の第二の負極活物質では、この豊富な酸素が介在して $Sn-O-C$ 結合が生じやすくなると考えられる。そして、コンバージョン反応で生成する酸化リチウムは、上述の式（I I I）に示すような準安定状態で存在していると考えられ、この準安定状態の酸化リチウムからリチウムが脱離しやすい状態が形成されるため、リチウムの脱離と共に酸化スズの形成が生じやすくなり、コンバージョン反応が可逆的に生じるものと考えられる。
- [0052] 第二の負極活物質における酸化スズ粉末は、二酸化スズ或いは二酸化スズと一酸化スズとの混合物であることができる。酸化スズ粉末は、ナノサイズを有している必要はないが、第二の負極活物質においても、酸化スズ粉末がナノサイズを有していると、酸化スズの表面積が増加し、ナノサイズを有する炭素粉末との接触点が増加するため、 $Sn-O-C$ 結合がより多くのサイトで形成されるようになり、したがって上記準安定状態が形成されやすくなるため好ましい。また、酸化スズ粒子の平均粒径が小さいと、コンバージョン反応後に、酸化リチウムマトリックス中に微細なスズが分散することになり、可逆的に生じる合金化反応におけるリチウム吸蔵放出に伴うスズの大きな体積変化が抑制され、酸化スズ粒子の反応サイトが増大し、酸化スズ粒子内の拡散距離が短縮する。ナノサイズの酸化スズとしては、ナノ粒子のほか、ナノワイヤ、ナノチューブも使用することができるが、ナノ粒子を使用す

るのが好ましい。ナノサイズの炭素粒子とナノサイズの酸化スズ粒子の併用により、既存の黒鉛からなる負極活物質より高い放電容量を有する上に、 Li/Li^+ 電極に対して0V～約2Vの範囲での充放電サイクル試験において、500サイクル以上の経験によっても放電容量の減少が少なく、サイクル特性が極めて良好な負極活物質が得られている。

[0053] 第二の負極活物質において、ナノサイズを有する導電性炭素粉末としては、ナノサイズを有するケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラックなどのカーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、無定形炭素、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化ケッチェンブラック、活性炭、メソポーラス炭素などを挙げることができる。また、気相法炭素繊維を使用することもできる。これらの炭素粉末は、単独で使用しても良く、2種以上を混合して使用しても良い。

[0054] コンバージョン反応が可逆的に進行するのは、炭素粉末の酸素を介して $Sn-O-C$ 結合が形成されることに起因すると考えられるため、使用するナノサイズを有する導電性炭素粉末に酸素原子が豊富に含まれているのが好ましい。したがって、表面積が大きい炭素粉末が好ましく、炭素粉末の1gあたりの表面積が 1000m^2 以上であるのが好ましい。また、上記炭素粉末の酸素量で表わすと、炭素粉末1gあたりの酸素量が5.0ミリモル以上であるのが好ましい。さらに、微細な粒子状の炭素粉末、好ましくは $10\sim 50\text{nm}$ の粒径を有する粒子を使用するのが好ましい。このような炭素粉末としては、粒子状のナノサイズを有するカーボンブラック、好ましくはケッチェンブラックが挙げられる。

[0055] また、実施例を用いて詳述するが、導電性炭素粉末と酸化スズ粉末とを高分散状態で含む負極活物質において、コンバージョン反応領域を含む電位範囲で良好なサイクル特性を有する負極活物質を得るためには、合金化反応領域における体積変化による応力の抑制ばかりでなく、コンバージョン反応領域で生ずる負極活物質の凝集を抑制することが重要であることが分かっている。そして、この凝集を抑制するために、表面積の大きいナノサイズの炭素

粉末の使用が有効であり、この炭素粉末と酸化スズとが高分散で存在していることが重要であるが、特に、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、及び多孔質カーボンのように導電性炭素粉末が空隙を有しており、酸化スズが実質的に上記空隙内に存在しているのが好ましい。負極活物質の凝集は、特に炭素粉末の外面上に担持された酸化スズにより誘発されることが分かっているからである。

[0056] したがって、本発明の第二の負極活物質においても、導電性炭素粉末として、中空シェル構造を有するケッチェンブラックを使用するのが好ましい。ケッチェンブラックは、表面積が大きく、内外面やエッジ面に多くの酸素を有しているため、 S_n-O-C 結合が豊富に形成され、したがってまた式 (I I I) に示す準安定状態が豊富に形成される。また、ケッチェンブラックの内部空孔内にナノサイズの酸化スズ粒子が優先的に担持されるため、コンバージョン反応領域で生ずる負極活物質の凝集が抑制され、さらにシェルが合金化反応領域のスズの体積膨張を抑制するため好ましい。

[0057] ナノサイズを有する導電性炭素粉末と酸化スズ粉末とが高分散状態で含まれている第二の負極活物質の製造方法としては、高分散状態が実現される方法であれば特に限定がないが、上述した超遠心力場におけるゾルゲル反応を第二の負極活物質の製造のために好適に利用することができる。この反応により、ナノサイズを有する炭素粉末、好ましくは $10\sim 50\text{ nm}$ の粒径を有する炭素粒子、特に好ましくはケッチェンブラック、にナノサイズを有する酸化スズ粒子、好適には $1\sim 10\text{ nm}$ の平均粒径を有する酸化スズ粒子を高分散状態で担持することができ、 S_n-O-C 結合をより多くのサイトで形成することができる。

[0058] 本発明の第一の負極活物質及び第二の負極活物質は、リチウムイオン二次電池のために好適である。したがって、本発明はまた、本発明の第一の負極活物質又は第二の負極活物質を含む負極と、正極と、負極と正極との間に配置された非水系電解液を保持したセパレータとを備えたリチウムイオン二次電池を提供する。

- [0059] 本発明のリチウムイオン二次電池における負極は、本発明の第一の負極活物質又は第二の負極活物質を含有する活物質層を集電体上に設けることにより形成することができる。
- [0060] 集電体としては、白金、金、ニッケル、アルミニウム、チタン、鋼、カーボンなどの導電材料を使用することができる。集電体の形状は、膜状、箔状、板状、網状、エキスパンドメタル状、円筒状などの任意の形状を採用することができる。
- [0061] 活物質層は、本発明の第一の負極活物質又は第二の負極活物質に、必要に応じてバインダ、導電材などを添加した混合材料を用いて形成する。
- [0062] バインダとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニル、カルボキシメチルセルロースなどの公知のバインダが使用される。バインダの含有量は、混合材料の総量に対して1～30質量%であるのが好ましい。1質量%以下であると活物質層の強度が十分でなく、30質量%以上であると、負極の放電容量が低下する、内部抵抗が過大になるなどの不都合が生じる。導電材としては、カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛などの炭素粉末を使用することができる。
- [0063] 上記混合材料を用いた負極は、バインダを溶解した溶媒に本発明の電極活物質及び必要に応じて他の添加物を分散させ、得られた分散液をドクターブレード法などによって集電体上に塗工し、乾燥することにより作成することができる。また、得られた混合材料に必要に応じて溶媒を添加して所定形状に成形し、集電体上に圧着しても良い。
- [0064] セパレータとしては、例えばポリオレフィン繊維不織布、ガラス繊維不織布などが好適に使用される。セパレータに保持される電解液は、非水系溶媒に電解質を溶解させた電解液が使用され、公知の非水系電解液を特に制限なく使用することができる。
- [0065] 非水系電解液の溶媒としては、電気化学的に安定なエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート

、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、3-メチルスルホラン、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル及びジメトキシエタン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド又はこれらの混合物を好適に使用することができる。

[0066] 非水系電解液の溶質としては、有機電解液に溶解したときにリチウムイオンを生成する塩を、特に限定なく使用することができる。例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、又はこれらの混合物を好適に使用することができる。非水系電解液の溶質としてさらに、第4級アンモニウムカチオン又は第4級ホスホニウムカチオンを有する第4級アンモニウム塩又は第4級ホスホニウム塩を使用することができる。例えば、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 又は $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+$ で表されるカチオン（ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は炭素数1~6のアルキル基を表す）と、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 AsF_6^- 又は SbF_6^- からなるアニオンとからなる塩、又はこれらの混合物を好適に使用することができる。

[0067] 正極を構成するための正極活物質として、公知の正極活物質を特に限定なく使用することができる。例えば、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiV_3O_5 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 などのリチウムと遷移金属との複合酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 などの硫化物、 NbSe_3 などのセレン化物、 Cr_3O_8 、 V_2O_5 、 V_5O_{13} 、 VO_2 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 などの遷移金属の酸化物、ポリフルオレン、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリパラフェニレンなどの導電性高分子を使用することができる。

[0068] 正極のための活物質層は、上記正極活物質に必要なに応じて負極に関して例示したバインダ、導電材などを加えた混合材料を用いて形成することができる。この混合材料を用いた正極は、バインダを溶解した溶媒に正極活物質及び必要なに応じて他の添加物を分散させ、得られた分散液をドクターブレード法などによって負極に関して例示した集電体上に塗工し、乾燥することによ

り作成することができる。また、得られた混合材料に必要な応じて溶媒を添加して所定形状に成形し、集電体上に圧着しても良い。

[0069] 本発明の第一の負極活物質及び第二の負極活物質は、リチウムイオン二次電池のほか、ハイブリッドキャパシタのための負極活物質としても好適である。ハイブリッドキャパシタにおいては、正極活物質として、活性炭、カーボンナノチューブ、メソポーラス炭素などが使用され、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの非水系溶媒に LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 などのリチウム塩を溶解した電解液が使用される。

実施例

[0070] 本発明を以下の実施例を用いて説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

[0071] 1. 負極活物質の製造

実施例 1 :

特開 2007-160151 号公報の図 1 に示されている、外筒と内筒の同心円筒からなり、内筒の側面に貫通孔が設けられ、外筒の開口部にせき板が配置されている反応器の内筒に、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の 1.9 g を水 30 mL に溶解させた液とケッチェンブラック（商品名ケッチェンブラック EC 600 J、ケッチェンブラック・インターナショナル社製、一次粒子径 34 nm、細孔径 4 nm）の 1.3 g とを導入し、 70000 kgms^{-2} の遠心力が反応液に印加されるように内筒を 300 秒間回転させ、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とケッチェンブラックとを分散させた。一旦内筒の回転を停止し、内筒内に 1 M の NaOH 水溶液 16.8 mL を添加し、再び 70000 kgms^{-2} の遠心力が反応液に印加されるように内筒を 120 秒間回転させた。この間に、外筒の内壁に薄膜が形成され、この薄膜にずり応力と遠心力が印加され、 SnCl_2 の加水分解と重縮合反応が進行した。内筒の回転停止後に、ケッチェンブラックをろ過して回収し、 180°C で 12 時間真空乾燥した。以後、ケッチェンブラックを KB と略記するが、図においてもこの略号が使用さ

れている。また、炭素粉末としてKBが使用され、酸化スズとKBとがa : bの質量比で含まれている負極活物質は、図において「KB (a : b)」と表されている。

[0072] 得られた酸化スズ粒子が担持されたKBについて、X線粉末回折により、二酸化スズが生成していることが確認された。また、TG-DTA測定を空気雰囲気中で昇温速度1°C/分の条件で行い、200°C以上の重量減少量を炭素分として二酸化スズと炭素との組成比を計算したところ、質量比でSnO₂ : KB = 45 : 55であり、反応時における仕込み量 (SnO₂ : KB = 50 : 50) と略一致した値が得られた。さらに、TEM写真により、二酸化スズ粒子の粒径が1~2 nmであり、一次粒子の98質量%が非凝集状態で存在していることが確認された。

[0073] 実施例2 :

KB (商品名ケッチェンブラックEC600J、ケッチェンブラック・インターナショナル社製、一次粒子径34 nm、細孔径4 nm) を0.54 g 使用した点を除いて、実施例1の手順を繰り返した。

[0074] 得られた酸化スズが担持されたKBについて、二酸化スズが生成していることが確認された。また、二酸化スズとKBとの組成比は、質量比でSnO₂ : KB = 64 : 36であり、反応時における仕込み量 (SnO₂ : KB = 70 : 30) と略一致した値が得られた。さらに、TEM写真により、二酸化スズ粒子の粒径が1~2 nmであり、一次粒子の95質量%が非凝集状態で存在していることが確認された。

[0075] 実施例3 :

KB (商品名ケッチェンブラックEC600J、ケッチェンブラック・インターナショナル社製、一次粒子径34 nm、細孔径4 nm) を0.33 g 使用した点を除いて、実施例1の手順を繰り返した。

[0076] 得られた酸化スズが担持されたKBについて、二酸化スズが生成していることが確認された。また、二酸化スズとKBとの組成比は、質量比でSnO₂ : KB = 75 : 25であり、反応時における仕込み量 (SnO₂ : KB = 80

: 20) と略一致した値が得られた。さらに、TEM写真により、二酸化スズ粒子の粒径が1~2 nmであり、一次粒子の85質量%が非凝集状態で存在していることが確認された。

[0077] 実施例4 :

親水性カーボンブラック (商品名TOKABLACK#A700F、東海カーボン社製、一次粒子径40 nm) を0.33 g使用した点を除いて、実施例1の手順を繰り返した。以後、親水性カーボンブラックをTBと略記するが、図においてもこの略号が使用されている。また、炭素粉末としてTBが使用され、酸化スズとTBとがa : bの質量比で含まれている負極活物質は、図において「TB (a : b)」と表されている。

[0078] 得られた酸化スズ粒子が担持されたTBについて、二酸化スズと正方晶及び斜方晶の一酸化スズとの混合物が生成していることが確認された。また、酸化スズとTBとの組成比は、質量比で $\text{SnO}_2 : \text{TB} = 76 : 24$ であり、反応時における仕込み量 ($\text{SnO}_2 : \text{TB} = 80 : 20$) と略一致した値が得られた。さらに、TEM写真より、酸化スズ粒子の粒径は~10 nmであり、一次粒子の30質量%が非凝集の状態が存在していることが確認された。また、反応に用いたTBの炭素1 gあたりの表面積が $46.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であるのに対し、得られた酸化スズ粒子が担持されたTBの炭素1 gあたりの表面積は $106 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、酸化スズ粒子はTBの外面上に担持されていた。

[0079] 実施例5 :

黒鉛化ケッチェンブラック (商品名ケッチェンブラック黒鉛化品、東海カーボン社製、一次粒子径40 nm) を0.33 g使用した点を除いて、実施例1の手順を繰り返した。以後、黒鉛化ケッチェンブラックをKBgと略記するが、図においてもこの略号が使用されている。また、炭素粉末としてKBgが使用され、酸化スズとKBgとがa : bの質量比で含まれている負極活物質は、図において「KBg (a : b)」と表されている。

[0080] 得られた酸化スズ粒子が担持されたKBgについて、二酸化スズと正方晶及び斜方晶の一酸化スズとの混合物が生成していることが確認された。また

、酸化スズとKBgとの組成比は、質量比で $\text{SnO}_2 : \text{KBg} = 75 : 25$ であり、反応時における仕込み量（ $\text{SnO}_2 : \text{KBg} = 80 : 20$ ）と略一致した値が得られた。さらに、TEM写真より、酸化スズ粒子の粒径は $\sim 5 \text{ nm}$ であり、一次粒子の30質量%が非凝集の状態が存在していることが確認された。また、反応に用いたKBgの炭素1gあたりの表面積が $177 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であるのに対し、得られた酸化スズ粒子が担持されたKBgの炭素1gあたりの表面積は $295 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、酸化スズ粒子はKBgの外面上に担持されていた。

[0081] 図1は、実施例3、実施例4及び実施例5の負極活物質のX線粉末回折図を示した図であり、図2には、実施例3、実施例4及び実施例5の負極活物質のTEM写真を示している。図2中、a) b) は実施例3の負極活物質のTEM写真であり、c) d) は実施例4の負極活物質のTEM写真であり、e) f) は実施例5の負極活物質のTEM写真である。b) d) f) は、それぞれa) c) e) の高倍率写真である。図1及び図2より、使用するカーボンブラックの種類によって、酸化スズ粒子のスズの酸化数や粒径などの担持形態が大きく影響されることが分かる。実施例3において二酸化スズ粒子が生成し、実施例4及び実施例5において二酸化スズ粒子と一酸化スズ粒子との混合物が形成されているのは、KBにおける酸素量（1gあたり6.1ミリモル）がTB（1gあたり3.0ミリモル）及びKBg（1gあたり1.0ミリモル）に比較して多いからであると考えられる。

[0082] 図3は、実施例1、実施例2及び実施例3の負極活物質についてのTEM写真を示している。a) は実施例1の負極活物質のTEM写真であり、b) は実施例2の負極活物質のTEM写真であり、c) は実施例3の負極活物質のTEM写真である。実施例1及び実施例2の負極活物質においては、それぞれ7.4nm及び5.5nmのグラフェン層に二酸化スズ粒子が囲まれているが、実施例3の負極活物質においては、グラフェン層が3.8nmに薄くなっており、c) において矢印で示したように、KBの外面上に担持された二酸化スズ粒子も確認された。

[0083] KBに対する二酸化スズ粒子の担持形態をさらに明らかにするために、使用するKB量を変更しながら実施例1の手順を繰り返し、得られた負極活物質について窒素吸着法により炭素1gあたりのBET表面積とBJH細孔分布とを測定した。図4には負極活物質における二酸化スズ含有量とBET表面積との関係を示し、図5には二酸化スズ含有量とBJH細孔分布との関係を示した。図4及び図5には、反応に用いたKBと、KBのみを上記反応器中で遠心処理した後の粒子（KBucと表記）のBET表面積及びBJH細孔分布も示されている。

[0084] 二酸化スズ粒子とKBとを含む負極活物質の表面積は、負極活物質における二酸化スズ含有量が増加するにつれて一旦減少するが、二酸化スズの含有量が69%以上になると、二酸化スズの含有量が増加するにつれて増加する傾向を示した。負極活物質の細孔容積は、図4においてBET表面積が減少傾向を示す領域では、二酸化スズの含有量が増加するにつれて減少するが、二酸化スズの含有量が69%以上になると、二酸化スズの含有量が増加するにつれて、メソ孔の容積は減少するもののミクロ孔の容積は増加する傾向が認められた。図4と図5の結果から、負極活物質における二酸化スズの含有量が増加するにつれて、粒径が1~2nmの微細な二酸化スズ粒子がまずKBの内部空孔内に優先的に担持され、次いで内部空孔内に収容しきれなくなった二酸化スズ粒子がKBの外面上に担持されると考えられる。そして、この結果は図3のTEM写真による観察結果とも良く一致した。

[0085] 2. 半電池の作成

実施例1~5の各負極活物質0.7mgにポリフッ化ビニリデンを全体の30質量%加えて成形したものを負極とし、1MのLiPF₄のエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート1:1溶液を電解液とし、対極をリチウムとした半電池を作成した。

[0086] 3. 合金化反応領域での特性評価

実施例1, 3~5の負極活物質を使用した半電池について、レート0.2C(298mA g⁻¹)の定電流条件で0~1Vの電位範囲(可逆的な合金化

反応のみが生じる範囲)で充放電サイクル試験を行った。この評価は半電池としての評価であるが、正極を用いた全電池においても同様の効果が期待できる。

[0087] 図6は、実施例1の負極活物質を使用した半電池についての充放電サイクル試験における放電容量変化を示した図である。200回の充放電サイクルの経過後でも、容量維持率は98%であり、良好なサイクル特性を示した。

[0088] 図7は、実施例3~5の負極活物質を使用した半電池についての、50回の充放電サイクル経験における放電容量の変化を示した図である。以下の表1には、50回の充放電サイクル経験後の容量維持率と1サイクルあたりの容量減少率をまとめた。

[表1]

負極活物質	容量維持率	容量減少率
実施例3	96%	0.08%
実施例4	84%	0.32%
実施例5	87%	0.31%

[0089] 図7より、実施例3~5の負極活物質を用いた半電池は、いずれも現行の黒鉛の理論容量 (372 mA h g^{-1}) よりも高い放電容量を示し、また、50回の充放電サイクル経験後でも80%以上の高い容量維持率を示すことがわかる。特に、炭素粒子としてKBを使用した実施例3の負極活物質は、極めて安定なサイクル特性をもたらした。これは、1~2 nmの特に微細な二酸化スズ粒子が、KBの内部空孔内に、85質量%の粒子が非凝集の状態に担持されているためであると考えられる。すなわち、充電時は酸化リチウムマトリックス中に特に微細なスズが分散することになり、合金化反応におけるリチウム吸蔵放出に伴うスズの大きな体積変化が抑制され、しかもKBのシェルが合金化反応領域のスズの体積膨張を好適に抑制していると考えられる。また、特に微細な二酸化スズ粒子が高分散状態でKBに担持されているため、二酸化スズ粒子間の距離が確保され、充放電サイクル経験における二酸化スズ粒子の凝集が抑制されているためであると考えられる。さらに、二酸化スズ粒子が特に微細であるため、反応サイトが多く、リチウムイオンの

酸化スズ粒子内の拡散距離が短縮している点も好適に作用しているものと考えられる。

[0090] 4. コンバージョン反応を含む電位領域での特性評価

実施例 1～3 の負極活物質を使用した半電池について、レート 0.2C (298mA g^{-1}) の定電流条件で $0\sim 2\text{V}$ の電位範囲 (コンバージョン反応領域を含む範囲) で充放電サイクル試験を行った。この評価は半電池としての評価であるが、正極を用いた全電池においても同様の効果が期待できる。

[0091] 図 8 は、実施例 1 及び実施例 3 の負極活物質を使用した半電池についての、50 回の充放電サイクル経験における放電容量の変化を示した図である。実施例 3 の $\text{SnO}_2 : \text{KB} = 75 : 25$ (非凝集率 85 質量%、二酸化スズが KB の内部空孔内と外面上の両方に担持 (図 3 c) 参照)) である負極活物質は、初期には大きな放電容量を示したものの、充放電サイクルを経験するにつれ、放電容量が徐々に減少した。これに対し、実施例 1 の $\text{SnO}_2 : \text{KB} = 45 : 55$ (非凝集率 98 質量%、二酸化スズが KB の内部空孔内に担持 (図 3 a) 参照)) である負極活物質は、50 回の充放電サイクル経験においても、極めて安定した放電容量を示している。

[0092] 実施例 1 の負極活物質を使用した半電池について、10 回の充放電サイクル経験後と 50 回の充放電経験後のそれぞれにおける 0V (リチウム吸蔵状態) で終止した負極活物質と 2V (リチウム放出状態) で終始した負極活物質についての X 線光電子分光 (XPS) スペクトルを測定した。図 9 に得られた結果を示す。 0V から 2V への充電に伴い、 $\text{Sn}(1\text{V})$ を示すピークの強度が増大しており、リチウムの放出に伴い二酸化スズが再生していることが分かる。したがって、従来は不可逆反応であるとされていたコンバージョン反応が、ナノサイズの KB とナノサイズの二酸化スズ粒子とを含む本発明の負極活物質においては、50 回の充放電サイクル経験後も可逆的に進行することが確認された。

[0093] 図 10 は、図 8 に示した充放電サイクル試験前後の負極活物質の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。a) b) は実施例 3 の負極活物質について

のSEM写真であり、c) d) は実施例1の負極活物質についてのSEM写真である。a) c) は充放電サイクル経験前、b) d) は充放電サイクル経験後の写真である。充放電サイクル試験において放電容量の減少が認められた実施例3の負極活物質では、二酸化スズ/KB複合体の構造が顕著に変化していたが、充放電サイクル試験において放電容量が安定していた実施例1の負極活物質では、二酸化スズ/KB複合体の構造の変化はわずかであった。

[0094] 図11は、図8に示した充放電サイクル試験前後の負極活物質のTEM写真である。a) b) は実施例3の負極活物質についてのTEM写真であり、c) d) は実施例1の負極活物質についてのTEM写真である。a) c) は充放電サイクル経験前、b) d) は充放電サイクル経験後の写真である。充放電サイクル試験において放電容量の減少が認められた実施例3の負極活物質では、100nm以上の凝集体が認められ、また二酸化スズ/KB複合体の構造が破壊されていた。しかしながら、充放電サイクル試験において放電容量が安定していた実施例1の負極活物質では、凝集体が認められず、また二酸化スズ/KB複合体の構造も維持されていた。

[0095] コンバージョン反応領域における負極活物質の変化と合金化反応領域における負極活物質の変化を分離するために、実施例1及び実施例3の負極活物質を使用した半電池について、レート0.2Cの定電流条件、0.7~2Vの電位範囲で5回の充放電サイクル試験を行った。図12は、充放電サイクル試験前後の負極活物質のSEM写真である。a) b) は実施例3の負極活物質についてのSEM写真であり、c) d) は実施例1の負極活物質についてのSEM写真である。a) c) は充放電サイクル経験前、b) d) は充放電サイクル経験後の写真である。充放電サイクル試験において放電容量の減少が認められた実施例3の負極活物質では、二酸化スズ/KB複合体の顕著な体積膨張と凝集が認められたが、充放電サイクル試験において放電容量が安定していた実施例1の負極活物質では、二酸化スズ/KB複合体の構造変化がほとんど認められなかった。

- [0096] 0. 7 ~ 2 V の電位範囲では合金化反応がほとんど進行しないことから、実施例 3 の負極活物質における二酸化スズ / KB 複合体の体積膨張と凝集は、KB の外面上でコンバージョン反応により生成した酸化リチウムによるものと考えられる。また、実施例 1 の負極活物質においては二酸化スズ / KB 複合体の構造変化がほとんど認められなかったことから、二酸化スズが KB の内部空孔内に存在していれば、コンバージョン反応における二酸化スズ / KB 複合体の体積膨張と凝集が抑制されると考えられる。
- [0097] 以上の結果から、実施例 3 の負極活物質を使用した半電池についての図 8 に示す充放電サイクル試験における放電容量の減少は、KB の外面上に担持された二酸化スズに起因するものと考えられる。すなわち、KB の外面上に担持された二酸化スズからコンバージョン反応後に生成した酸化リチウムが凝集し、負極活物質の導電性が低下して電子伝導パスが破壊され、さらにコンバージョン反応に続く合金化反応により負極活物質の体積膨張が顕著になり、その結果、負極活物質が微粉化して放電容量が減少したものと考えられる。
- [0098] また、コンバージョン反応領域を含む電位範囲でも良好なサイクル特性を有する負極活物質を得るためには、負極活物質の凝集を抑制することが重要であるが、この凝集を抑制するためには炭素粉末と酸化スズとが高分散で存在していることが重要である。図 8 に示した充放電サイクル試験の結果は、酸化スズ粒子の凝集状態の差（実施例 1 では非凝集率 98 質量%、実施例 3 では非凝集率 85 質量%）を反映した結果でもある。
- [0099] 図 13 は、実施例 1 の負極活物質を使用した半電池についてのレート特性を示した図である。コンバージョン反応領域を含む電位範囲において、レート 0.2 C 及び 0.5 C の条件では、放電容量が安定してからはほとんど減少が見られず、優れたサイクル性を示した。レート 1 C においても 600 回の充放電サイクル経験までは容量維持率が安定していた。レート 10 C では穏やかな放電容量の減少が認められた。レート 10 C は、使用した半電池における限界レートであると考えられる。しかし、この 10 C の値は、現行の

黒鉛の負極活物質に換算すると40Cにあたり、極めて高い値である。

[0100] 以下の表2に、実施例1及び実施例2の負極活物質を使用した半電池について、レート0.2Cにおける充放電サイクル試験における初期放電容量（安定化後）及び100回の充放電サイクル経過後の容量維持率をまとめた。表2からわかるように、これらの負極活物質は、いずれも現行の黒鉛の理論容量（ 372mAh g^{-1} ）よりも高い放電容量を示す上に、コンバージョン反応領域を含む電位範囲において良好なサイクル特性を示す。

[表2]

負極活物質	初期放電容量	容量維持率
実施例1	623mAhg^{-1}	99%
実施例2	676mAhg^{-1}	93%

[0101] 5. 全電池の評価

a) 電池セルの作成

実施例6:

実施例1の負極活物質にポリフッ化ビニリデンを全体の15質量%加えてN-メチルー2-ピロリドン中に分散させ、Cu箔上に塗布・乾燥したものを負極とし、コバルト酸リチウムにポリフッ化ビニリデンを全体の4質量%を加えてN-メチルー2-ピロリドン中に分散させ、Al箔上に塗布・乾燥したものを正極とし、1Mの LiPF_4 のエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート1:1溶液を電解液とし、電池セルを作製した。

[0102] 比較例

負極活物質としてハードカーボンを用いた点を除いて、実施例6の手順を繰り返した。

[0103] b) 電池セルの評価

実施例6及び比較例の電池セルについて、電圧範囲4.5-1.0Vにおいて0.2、0.4、0.8、1.6、3.2mA/cm²の電流密度で充放電測定を行い、電極体積1L当たりのエネルギー密度とパワー密度を算出した。結果を図14に示す。実施例6の高エネルギーデバイスは、比較例に比

べて高いエネルギー密度とパワー密度を有している。

産業上の利用可能性

[0104] 本発明の負極活物質は、高容量を有する上にサイクル特性が極めて良好であるため、黒鉛に代わる負極活物質として有望であり、次世代のリチウムイオン二次電池のために好適に使用することができ、ハイブリッドキャパシタのための負極活物質としても好適である。

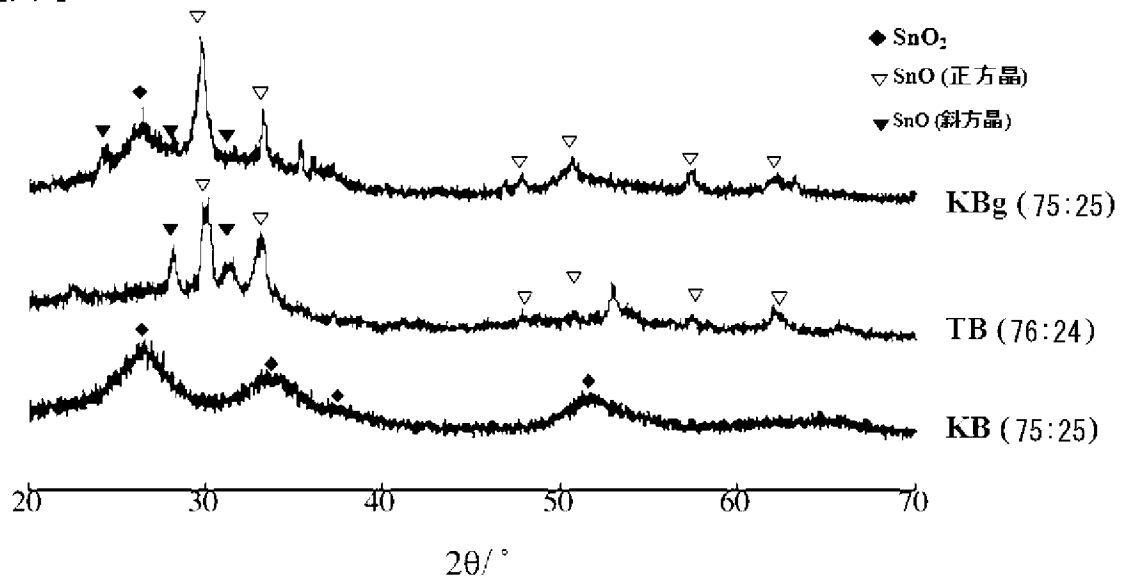
請求の範囲

- [請求項1] 導電性炭素粉末にナノサイズを有する酸化スズ粒子が高分散状態で担持されている負極活物質。
- [請求項2] 酸化スズの一次粒子の30質量%以上が凝集していない、請求項1に記載の負極活物質。
- [請求項3] 前記酸化スズ粒子が1～10nmの平均粒径を有する、請求項1又は2に記載の負極活物質。
- [請求項4] 前記炭素粉末がナノサイズを有する粒子である、請求項1～3のいずれか1項に記載の負極活物質。
- [請求項5] 前記炭素粉末がケッチェンブラックである、請求項1～4のいずれか1項に記載の負極活物質。
- [請求項6] 前記炭素粉末と前記酸化スズ粒子との割合が、質量比で、20：80～40：60の範囲である、請求項1～5のいずれか1項に記載の負極活物質。
- [請求項7] ナノサイズを有する導電性炭素粉末と、酸化スズ粉末とが、高分散状態で含まれている負極活物質。
- [請求項8] 前記炭素粉末及び前記酸化スズ粉末の一次粒子の30質量%以上が凝集していない、請求項7に記載の負極活物質。
- [請求項9] 前記酸化スズ粉末がナノサイズを有する粒子である、請求項7又は8に記載の負極活物質。
- [請求項10] 前記酸化スズ粉末が1～10nmの平均粒径を有する粒子である、請求項7～9のいずれか1項に記載の負極活物質。
- [請求項11] 前記炭素粉末が空隙を有しており、前記酸化スズ粉末が実質的に前記空隙内に存在している、請求項9又は10に記載の負極活物質。
- [請求項12] 前記炭素粉末がケッチェンブラックである、請求項7～11のいずれか1項に記載の負極活物質。
- [請求項13] 前記炭素粉末が10～50nmの平均粒径を有する粒子である、請求項7～12のいずれか1項に記載の負極活物質。

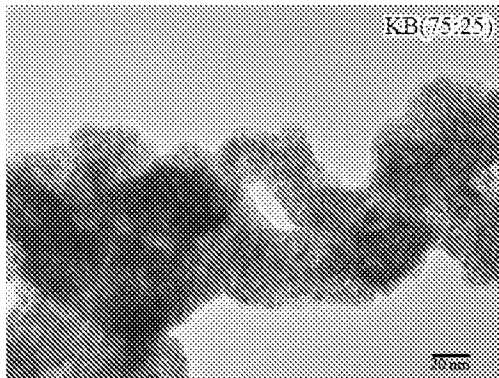
- [請求項14] 前記炭素粉末の1 gあたりの表面積が1000 m²以上である、請求項7～13のいずれか1項に記載の負極活物質。
- [請求項15] 前記炭素粉末の1 gあたりの酸素量が5.0ミリモル以上である、請求項7～14のいずれか1項に記載の負極活物質。
- [請求項16] 請求項1～6及び請求項9～15のいずれか1項に記載の負極活物質の製造方法であって、
旋回可能な反応器内に、スズ塩を溶解させた溶液に前記炭素粉末を添加した反応液を導入する工程、及び、
前記反応器を旋回させて、前記反応液にずり応力と遠心力とを加えながらスズ塩の加水分解反応と重縮合反応とを行うと同時に、得られた反応生成物を前記炭素粉末に高分散状態で担持させる工程
を含むことを特徴とする負極活物質の製造方法。
- [請求項17] 旋回する前記反応器内でスズ塩を含む薄膜を生成させ、該薄膜にずり応力と遠心力とを加えながらスズ塩の加水分解反応と重縮合反応とを促進させる、請求項16に記載の負極活物質の製造方法。
- [請求項18] 前記反応器が外筒と内筒の同心円筒からなり、内筒の側面に貫通孔が設けられ、外筒の開口部にせき板が配置されており、
内筒の旋回による遠心力によって、内筒内の前記反応液を前記貫通孔を通じて外筒の内壁面に移動させ、外筒の内壁面にスズ塩を含む薄膜を生成させるとともに該薄膜にずり応力と遠心力を加えながらスズ塩の加水分解と重縮合反応とを促進させる、請求項16又は17に記載の負極活物質の製造方法。
- [請求項19] 前記薄膜の厚さが5 mm以下である、請求項17又は18に記載の負極活物質の製造方法。
- [請求項20] 前記反応器の内筒内の反応液に加えられる遠心力が1500 kg m s⁻²以上である、請求項18又は19に記載の負極活物質の製造方法。
- [請求項21] 請求項1～15のいずれか1項に記載の負極活物質を含む負極と、

正極と、負極と正極との間に配置された非水系電解液を保持したセパレータとを備えたりチウムイオン二次電池。

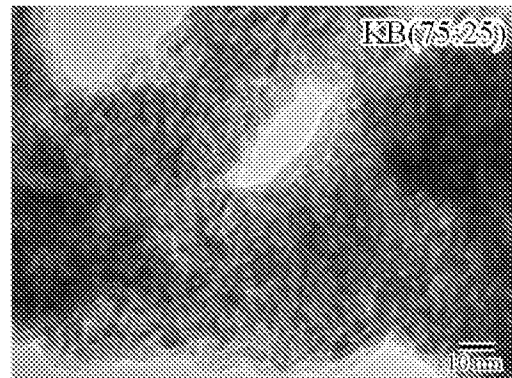
[図1]



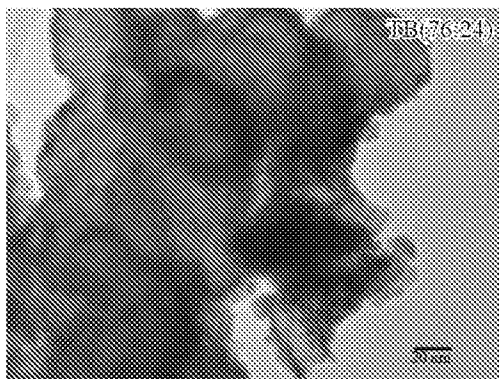
[図2]



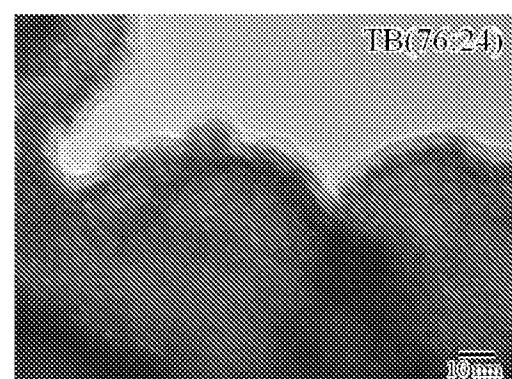
a)



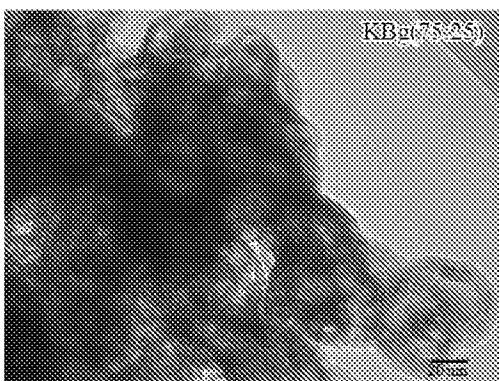
b)



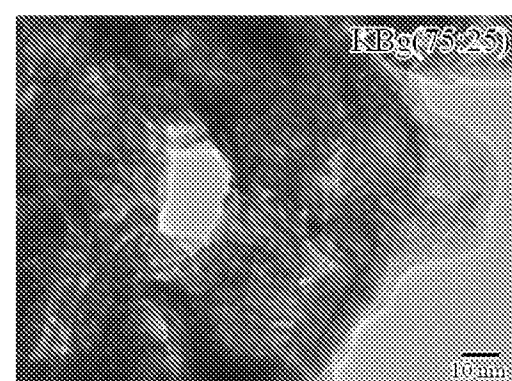
c)



d)

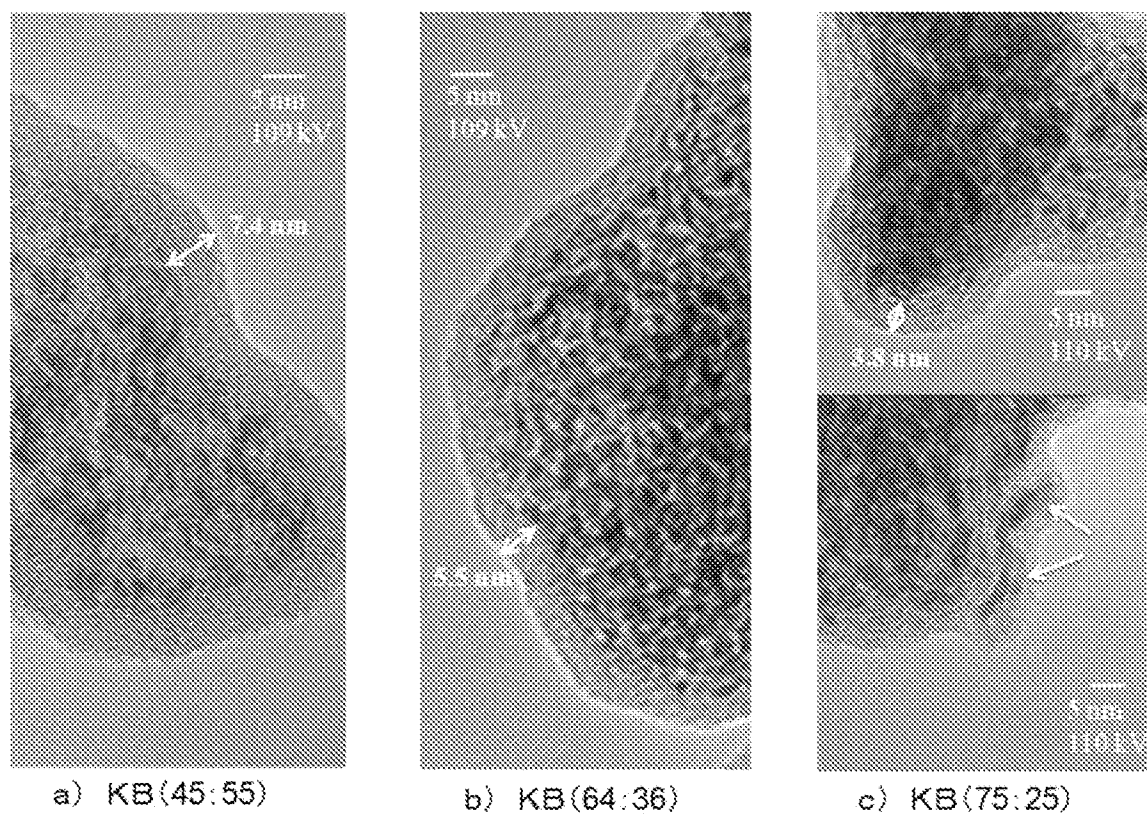


e)

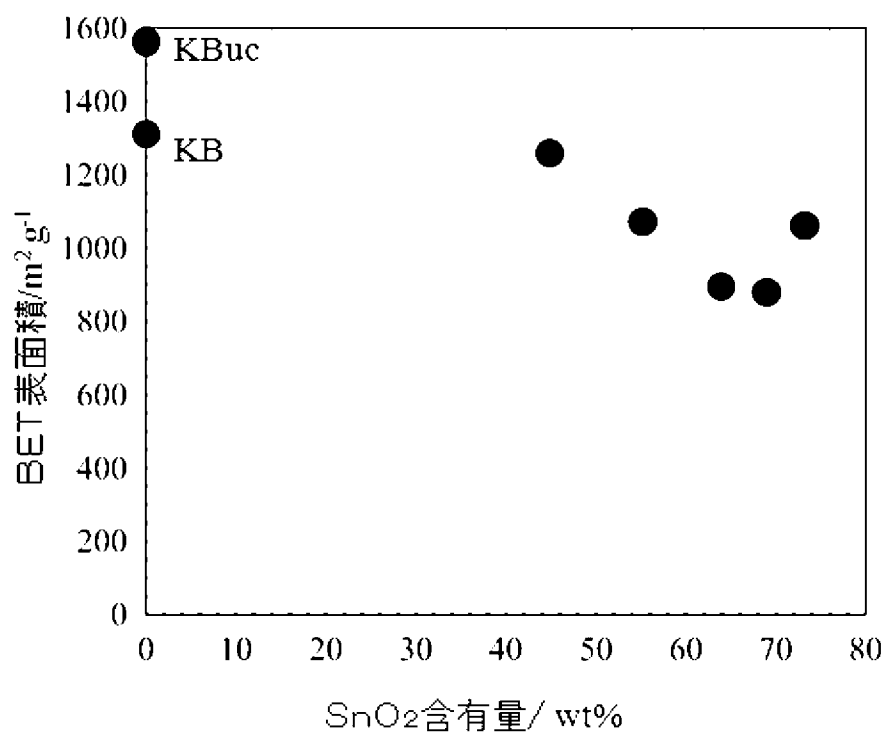


f)

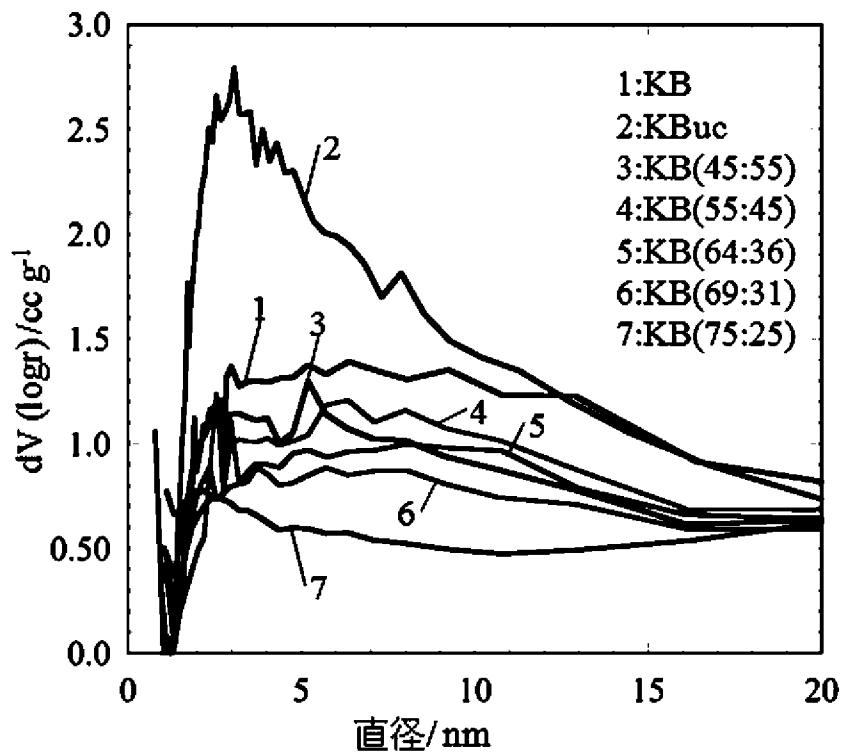
[図3]



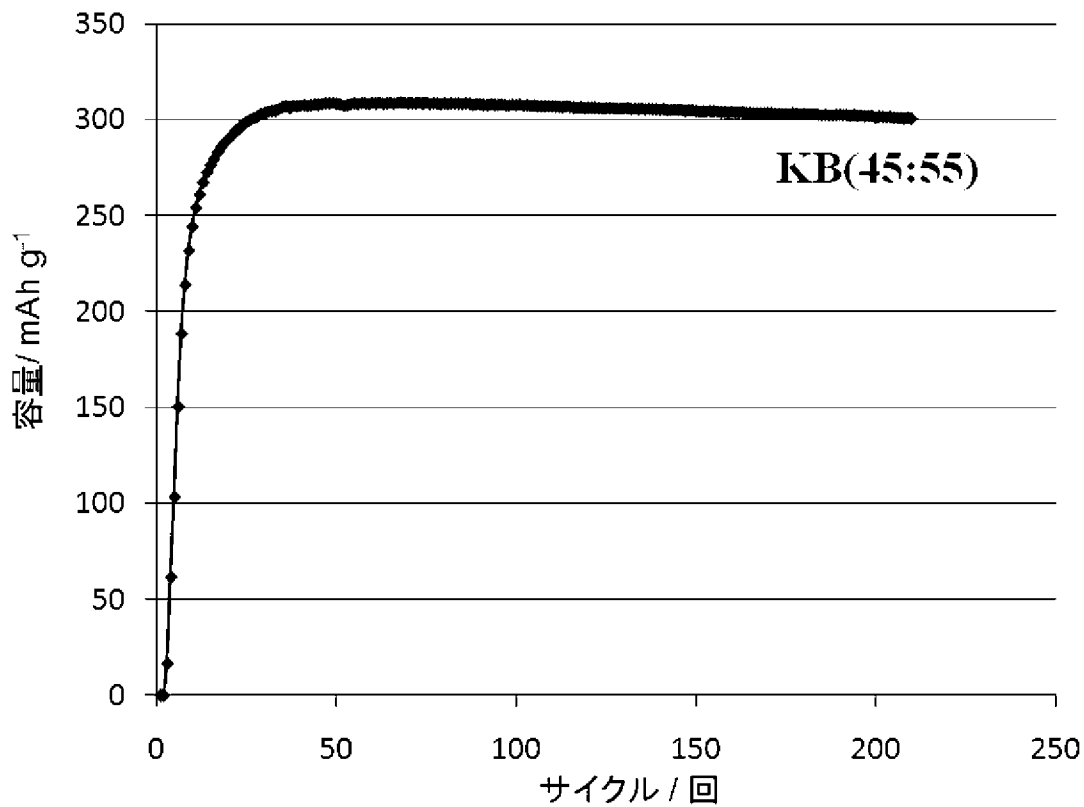
[図4]



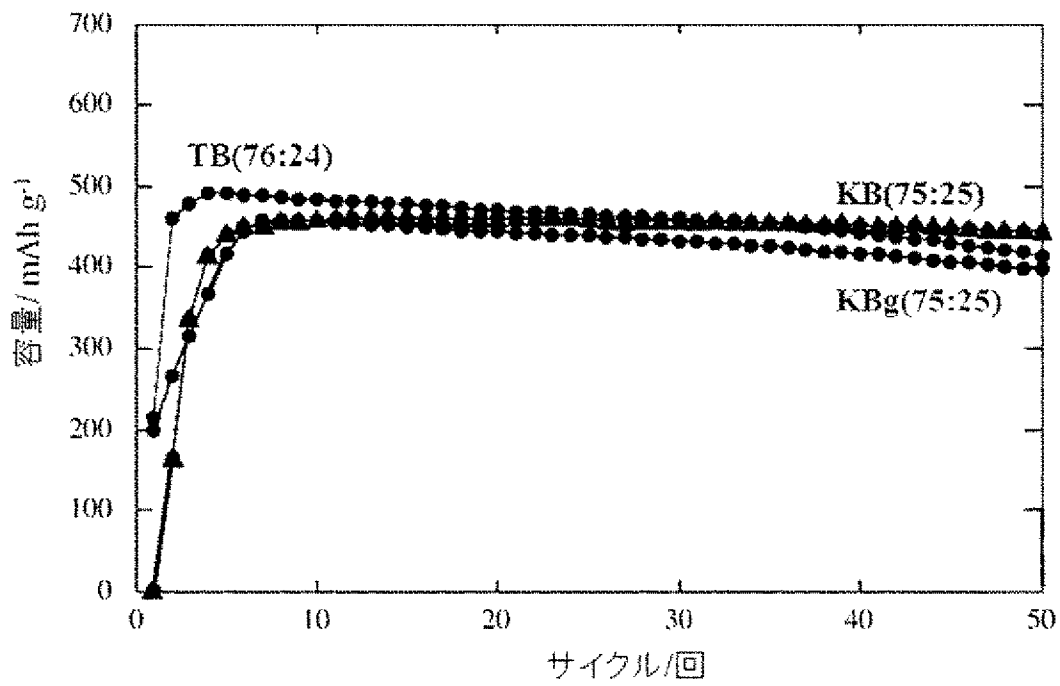
[図5]



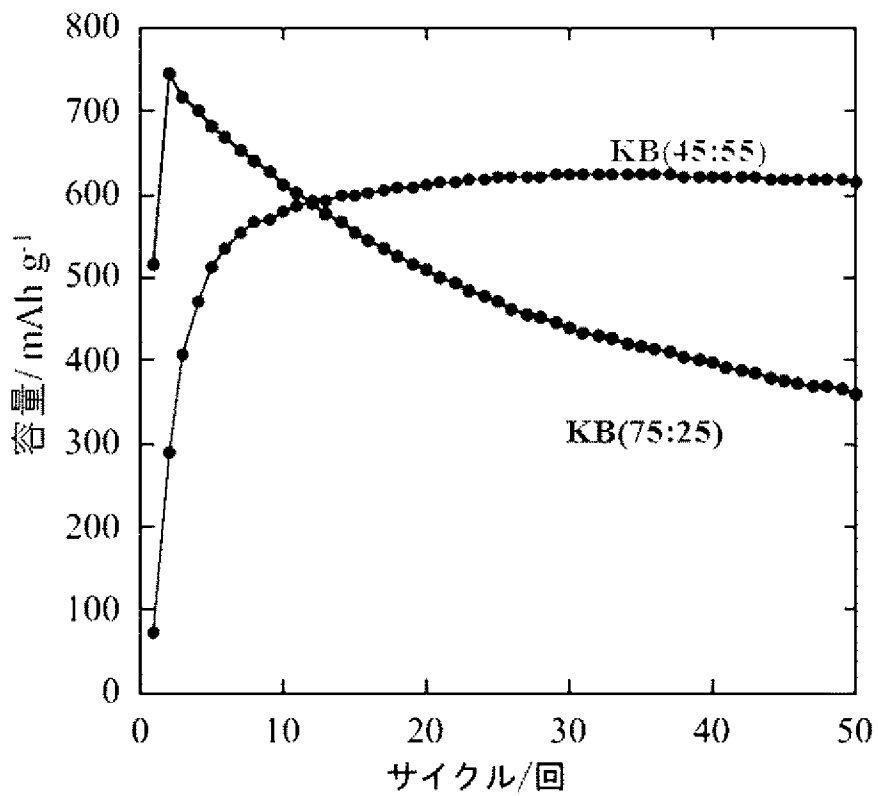
[図6]



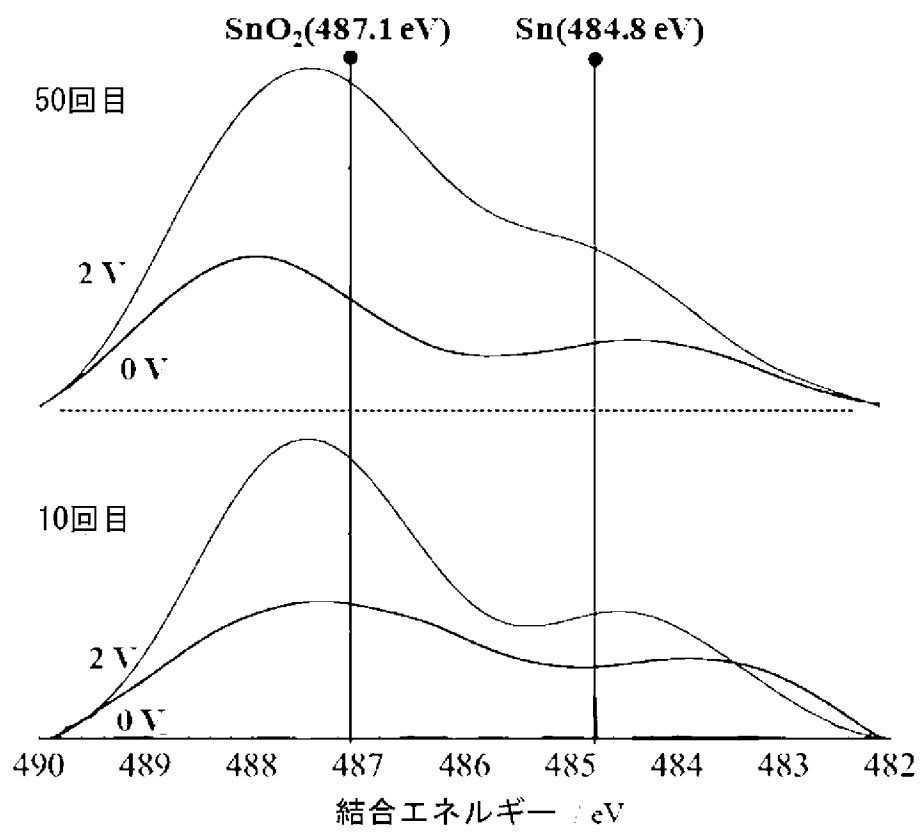
[図7]



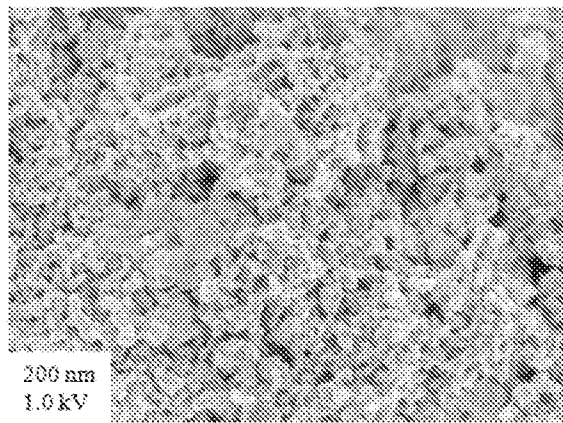
[図8]



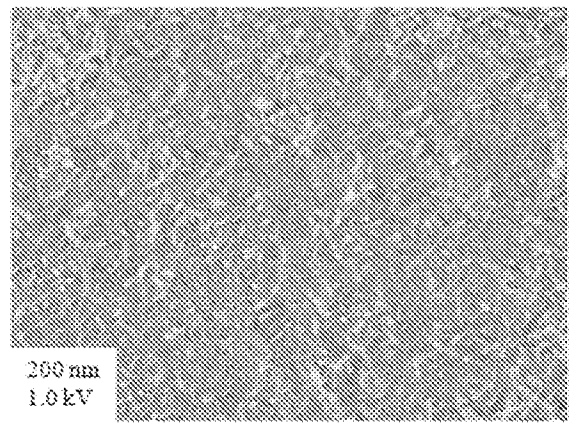
[図9]



[図10]

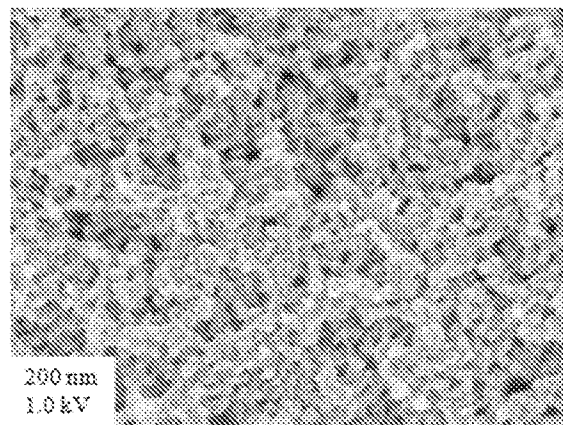


a)

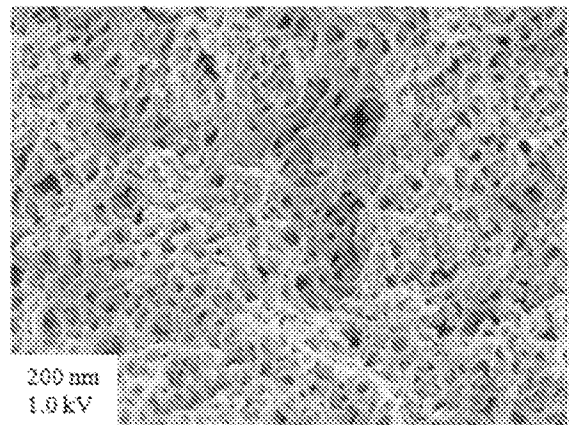


b)

KB(75:25)



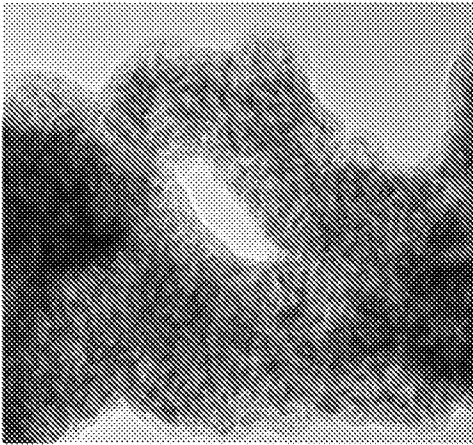
c)



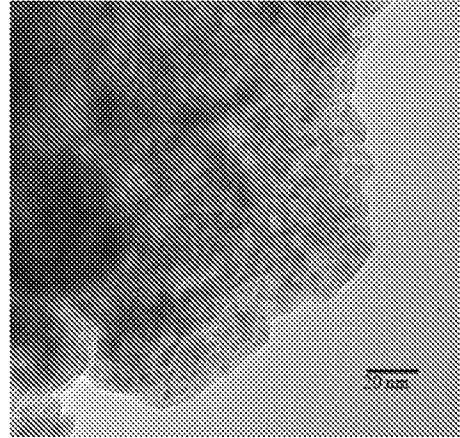
d)

KB(45:55)

[図11]

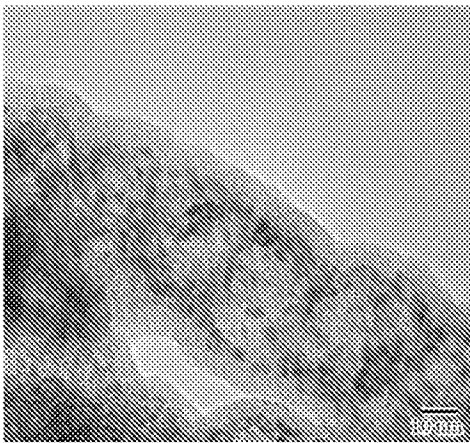


a)

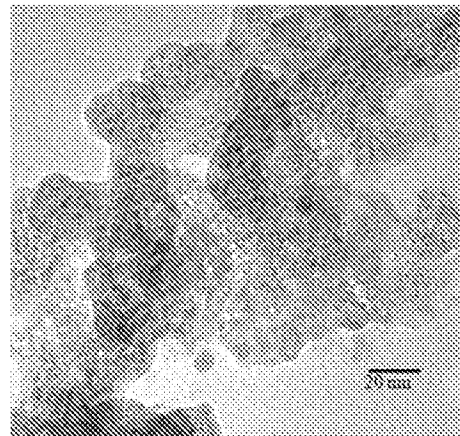


b)

KB(75:25)



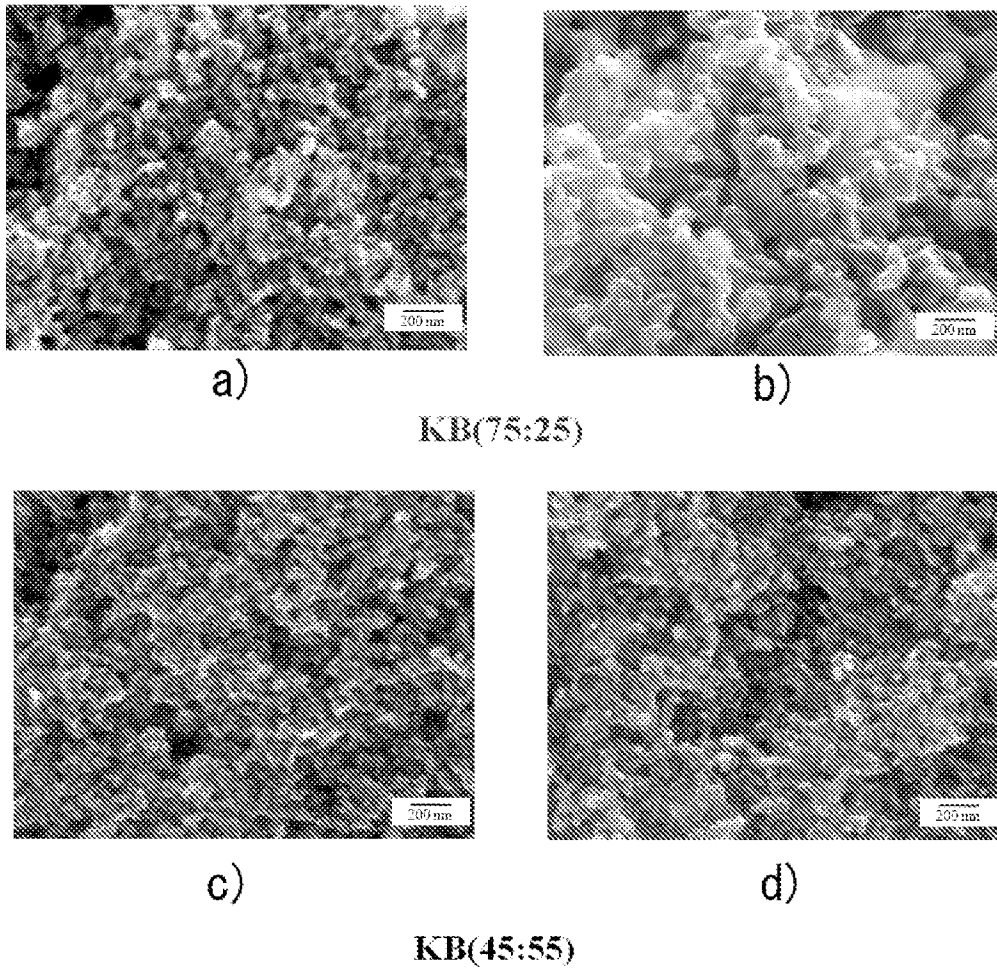
c)



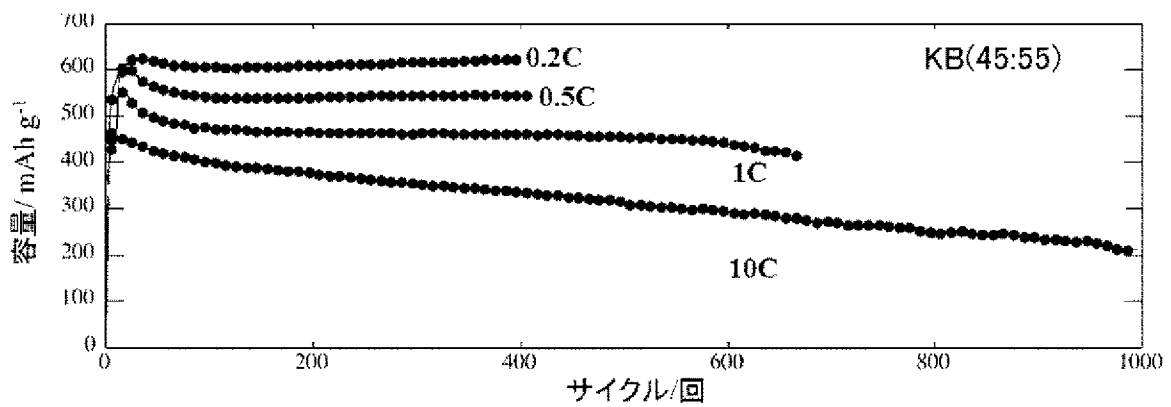
d)

KB(45:55)

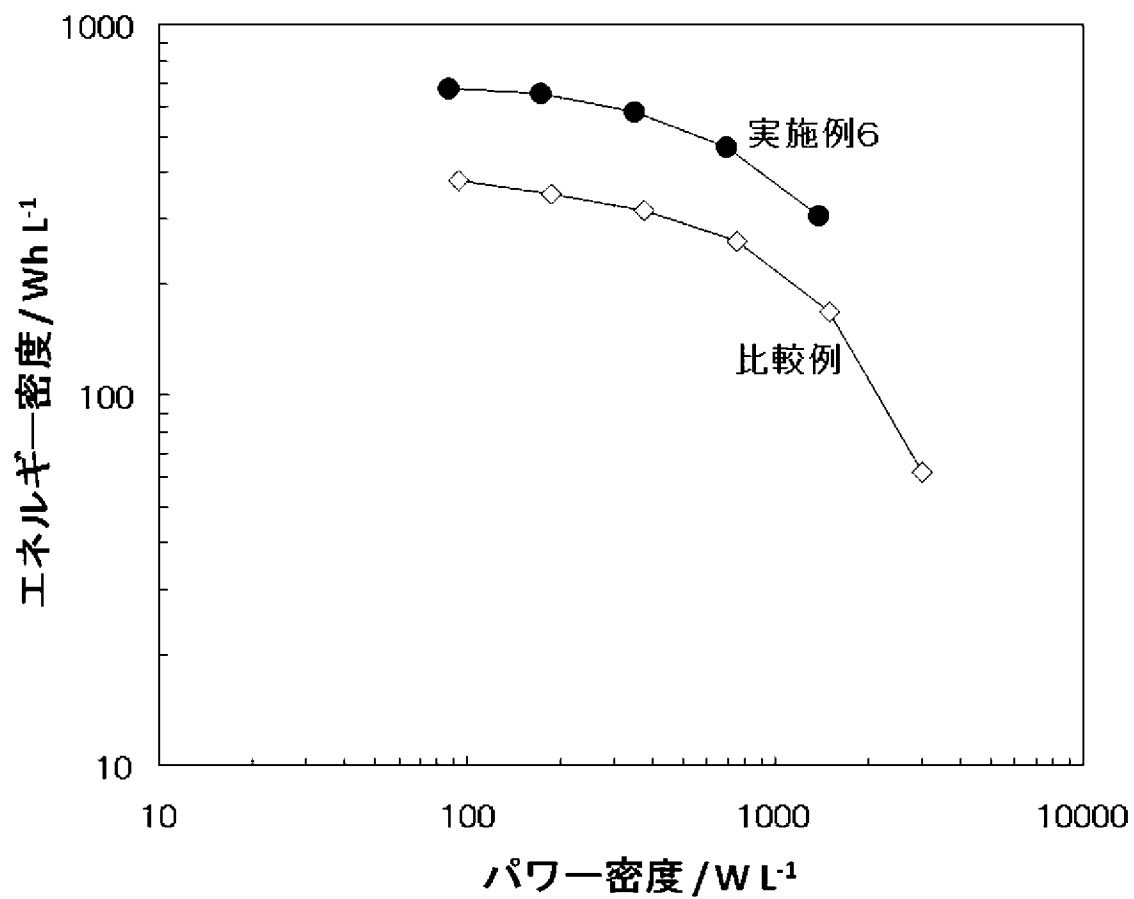
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/005875

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/48(2010.01) i, H01G9/058(2006.01) i, H01M4/36(2006.01) i, H01M10/052
(2010.01) i, H01M10/0566(2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/48, H01G9/058, H01M4/36, H01M10/052, H01M10/0566

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-349253 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 09 December 2004 (09.12.2004), claims 1, 4, 8, 9; paragraphs [0034], [0049]; examples & US 2004/0234859 A1 & KR 10-2004-0100058 A & CN 1574428 A	1, 2, 6, 21 3-5, 7-20
A	JP 2007-160151 A (K&W Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), entire text & US 2010/0025627 A & EP 2027916 A1 & WO 2007/066581 A1	1-21
A	JP 2000-90916 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 March 2000 (31.03.2000), entire text (Family: none)	1-21

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 December, 2010 (03.12.10)

Date of mailing of the international search report
14 December, 2010 (14.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/005875

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-526664 A (Sodiff Advanced Materials Co., Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), entire text & WO 2006/071076 A1 & KR 10-2006-0077359 A & CN 101094806 A	1-21
A	JP 10-233211 A (Tokuyama Corp.), 02 September 1998 (02.09.1998), entire text (Family: none)	1-21
A	JP 2005-71938 A (NEC Corp.), 17 March 2005 (17.03.2005), entire text (Family: none)	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/48(2010.01)i, H01G9/058(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(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. H01M4/48, H01G9/058, H01M4/36, H01M10/052, H01M10/0566

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2004-349253 A (三星エスディアイ株式会社) 2004.12.09, 請求項 1, 4, 8, 9、【0034】、【0049】、実施例 & US 2004/0234859 A1 & KR 10-2004-0100058 A & CN 1574428 A	1, 2, 6, 21 3-5, 7-20
A	JP 2007-160151 A (有限会社ケー・アンド・ダブル) 2007.06.28, 全文 & US 2010/0025627 A & EP 2027916 A1 & WO 2007/066581 A1	1-21
A	JP 2000-90916 A (三菱化学株式会社) 2000.03.31, 全文 (ファミリーなし)	1-21

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

03.12.2010

国際調査報告の発送日

14.12.2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 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)

結城 佐織

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

3132

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 2008-526664 A (ソディフ・アドバンスド・マテリアルズ・カンパニー・リミテッド) 2008.07.24, 全文 & WO 2006/071076 A1 & KR 10-2006-0077359 A & CN 101094806 A	1-21
A	JP 10-233211 A (株式会社トクヤマ) 1998.09.02, 全文 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2005-71938 A (日本電気株式会社) 2005.03.17, 全文 (ファミリーなし)	1-21