

(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
2010 年 6 月 24 日(24.06.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/071166 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071024
- (22) 国際出願日: 2009 年 12 月 17 日(17.12.2009)
- (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 2008-323504 2008 年 12 月 19 日(19.12.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): NEC トーキン株式会社(NEC TOKIN CORPORATION) [JP/JP]; 〒9828510 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 入山 次郎 (IRIYAMA, Jiro) [JP/JP]; 〒9828510 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 NEC トーキン株式会社内 Miyagi (JP). 笠原 竜一 (KASAHARA, Ryuichi) [JP/JP]; 〒9828510 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 NEC トーキン株式会社内 Miyagi (JP). 梶田 徹也 (KAJITA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒9828510 宮城県仙台市太白区郡山六丁

目 7 番 1 号 NEC トーキン株式会社内 Miyagi (JP). 沼田 達治 (NUMATA, Tatsuji) [JP/JP]; 〒9828510 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 NEC トーキン株式会社内 Miyagi (JP).

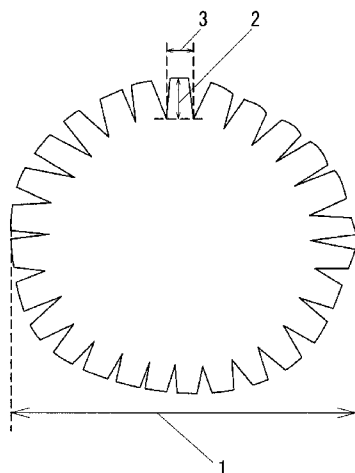
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号 第 1 6 興和ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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 (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,

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION SECONDARY CELL AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION SECONDARY CELL USING THE SAME, AND METHOD FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池用負極、それを用いた非水電解液二次電池、および非水電解液二次電池用負極の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a negative electrode for a nonaqueous electrolyte solution secondary cell, wherein the energy density is high when a cell is configured, and the reduction of the charge-discharge capacity is small even when charge and discharge cycles are repeated. Silicon oxide particles having a predetermined range of diameters are used as a starting material, and are heated to a temperature of 850 to 1050°C, to precipitate microcrystalline silicon on the surfaces of the particles. After that, lithium is doped so that a plurality of protrusions having a predetermined range of heights and section areas are formed on the surfaces of the particles. The ratio of the average height of the protrusions with respect to the average diameter of the silicon oxide particles containing lithium ranges 2 to 19%. The obtained silicon oxide particles containing lithium are used as a negative electrode active material, to produce a negative electrode for a nonaqueous electrolyte solution secondary cell.

(57) 要約:

[続葉有]



CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

電池を構成した場合にエネルギー密度が高く、しかも充放電を繰り返しても充放電容量の低下が小さい非水電解液二次電池用負極を提供する。出発原料として特定範囲の粒径を有するケイ素酸化物粒子を用い、この粒子を 850℃ないし 1050℃の範囲で加熱することにより、粒子の表面に Si の微結晶を析出させる。その後 Li をドーピングさせることによって、その表面に特定範囲の高さと断面積とを有する複数の突起からなる構造を形成させる。前記突起の高さの平均値は、前記リチウム含有ケイ素酸化物粒子の平均粒径に対して 2%ないし 19%である。以上の手段により得られたリチウム含有ケイ素酸化物粒子を負極活物質として用いることで、非水電解液二次電池用負極を作製する。

明 細 書

発明の名称：

非水電解液二次電池用負極、それを用いた非水電解液二次電池、および非水電解液二次電池用負極の製造方法

技術分野

[0001] 本実施形態は非水電解液二次電池、とくにリチウムイオン二次電池に関し、充放電を繰り返しても充放電容量の低下が小さい二次電池用負極に関する。

背景技術

[0002] ノート型パソコン、携帯電話、電気自動車などの急速な市場拡大に伴い、エネルギー密度の高い二次電池が求められている。一般に二次電池のエネルギー密度を高める手段としては、充放電容量の大きな負極活物質を用いる方法が知られている。特許文献 1 には、充放電容量の大きな負極活物質として、リチウムを含有するケイ素酸化物であるメタケイ酸リチウム (Li_2SiO_3) もしくは二酸化ケイ素 (SiO_2) を用い、非水電解質による溶液としてエチレンカーボネートを含有する電解液を用いた非水電解液二次電池の例が記載されている。ここで特許文献 1 には高エネルギー密度の二次電池を得る手段として、メタケイ酸リチウムや二酸化ケイ素などのケイ素酸化物と、リチウムもしくはリチウムを含有する物質とを電気化学的に反応させて、リチウムを含有するケイ素酸化物からなる負極活物質を得る工程が開示されている。

[0003] 一方、特許文献 2 は、集電体の面上に活物質としてケイ素薄膜を形成した二次電池用電極に関するものであり、このケイ素薄膜を、複数の柱状構造からなる構成としたものである。特許文献 2 における前記構成の目的は、二次電池の急速充電や放電の際のケイ素薄膜の体積変化が大きいことが原因で、ケイ素薄膜を有する集電体が充放電を繰り返すことによって生じる、電極へのしわの発生の防止である。特許文献 2 では、前記ケイ素薄膜の形状を複数

の柱状構造が並ぶように形成することにより、充放電によって生じるケイ素薄膜の体積変化をこれら複数の柱状構造の空隙によって吸収し、それによりケイ素薄膜の変形を防止している。

- [0004] このケイ素薄膜を含む二次電池用電極は、集電体である銅箔などの面上にインクを印刷するなどの方法によりパターンを形成するもので、その面上にケイ素薄膜をスパッタリングなどによって製膜した後に、アルカリ溶液に浸漬するなどの方法によって前記パターンを除去する。この方法により、集電体上には前記パターンの形状に応じたケイ素薄膜が形成される。このパターンの形状を円形の穴開きパターンなどとすることにより、集電体の面上に複数の柱状構造からなるケイ素薄膜を形成することが可能である。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平6－325765号公報
特許文献2：特開2003－303586号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 一般に非水電解液二次電池用負極におけるリチウムイオンの吸着量は、負極活物質の表面積が大きいほど大きくなり、よってそれを用いた二次電池のエネルギー密度も向上する。このため非水電解液二次電池では、粒子状としたリチウム含有ケイ素酸化物などの負極活物質を用いて負極を構成することが好適である。
- [0007] しかしながら、このようなりチウム含有ケイ素酸化物粒子を負極活物質として用いた非水電解液二次電池においては、電池の充放電に伴う負極活物質の体積の変動が大きいことが知られている。特許文献1における電池に充放電を繰り返すと負極活物質の粒子が膨張と収縮を繰り返すこととなり、この際に粒子内に生じる応力歪みによって負極活物質の構成粒子が破壊され、粒子の微粉化が進行するという問題があった。負極活物質の微粉化が進行する

と電池の充放電容量が大きく低下することとなって、非水電解液二次電池のサイクル特性が低下する結果となる。

[0008] 一方、特許文献2に記載の二次電池用電極を非水電解液二次電池用負極として用いた場合は、複数の柱状構造が形成されたケイ素薄膜の表面構造により、電池の充放電の繰り返しによるサイクル特性の低下の問題は生じないと考えられる。しかしこの場合には、負極を構成するケイ素薄膜の表面積が小さいために、非水電解液二次電池のエネルギー密度を高くすることができなくなる。

[0009] また、特許文献1のように負極活物質の粒子を用いる場合において、もし特許文献2の場合と同様に、負極活物質の表面に複数の柱状構造を有する領域を形成することが可能であれば、電池の充放電容量の低下の抑止において有効であろうと考えられる。しかしながら、特許文献2に記載されたパターン印刷と負極活物質のスパッタリングとを組み合わせる方法は、薄膜を電極とした場合における表面の形状の制御の場合に特化したものである。従って、この方法を負極活物質の粒子の表面の形状制御に適用しても、粒子と薄膜の表面形状の違いなどが原因で、薄膜の場合のような柱状構造を形成することはできなかった。

[0010] 本実施形態は、電池の充放電に伴う体積変動によって生じる応力歪みを緩和できるような表面構造を有する負極活物質の粒子を提案するとともに、そのような粒子の表面構造を形成する方法についても提案するものである。これにより、その粒子を用いることによってエネルギー密度が高く、しかも充放電を繰り返しても充放電容量の低下が小さい非水電解液二次電池用負極を提供するものである。またそれを用いた非水電解液二次電池、およびそのような非水電解液二次電池用負極の製造方法についても提供する。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は鋭意努力した結果、以下の方法により、非水電解液二次電池用負極に用いられる負極活物質として、表面に複数の突起からなる構造を有するリチウム含有ケイ素酸化物粒子を作製できることを見いだした。まず負極

活物質の出発原料としてはケイ素酸化物粒子を用いる。ここでケイ素酸化物粒子とは、一酸化ケイ素 (SiO) を代表とするケイ素の酸化物の粒子である。ケイ素酸化物においてケイ素の酸化量 (含有される O のモル比) が 1 の場合が SiO であるが、出発原料として本実施形態で用いられるケイ素酸化物における O のモル比は、1 の場合に限定されない。

[0012] ここで使用するケイ素酸化物粒子における O のモル比は、ケイ素酸化物粒子の生成に支障がない範囲であれば小さいことが好ましい。これは、 O のモル比が大きくなると、後工程の Li のドーピングの際に酸素にトラップされる Li の量が増加してしまい、これにより充放電反応に寄与する Li の量が減少するからである。試料合成の容易さを考慮した場合の O のモル比の好ましい範囲は 0.8 から 1.0 の間である。ここで O が 0.8 を下回る場合には、本実施形態の出発原料である安定的なケイ素酸化物粒子の作製が困難であることが判明している。

[0013] なお、ケイ素酸化物粒子は微視的にはケイ素単体 (Si) と二酸化ケイ素 (SiO_2) の両者の微結晶の混合物であると考えられており、ケイ素の酸化量の違いは Si と SiO_2 の両者の微結晶の比率の差として捉えることができる。ケイ素の酸化量が多い場合は、 SiO_2 の微結晶の占める割合が相対的に大きな場合であると考えられる。

[0014] 本発明者はこのようなケイ素酸化物粒子を作製し、それを好ましくは 850°C ないし 1050°C の温度範囲に加熱することにより、ケイ素酸化物粒子の表面にケイ素単体 (Si) の凝集を生じさせることができることを見いだした。ここで凝集した Si は、差し渡し寸法が 0.5 nm ないし 3 nm の微結晶としてケイ素酸化物粒子の表面や内部に析出する。この微結晶が析出したケイ素酸化物粒子に対して電気化学的手段によりリチウム (Li) のドーピングおよび脱ドーピングを行うと、析出した Si の微結晶のうち、粒子表面に析出した微結晶が Li と反応して非晶質のリチウムケイ素 (Li-Si) 合金が形成される。ここでさらにリチウムのドーピングを行うと、非晶質のリチウムケイ素合金が最終的に Li_7Si_2 の結晶へと相転移を起こす。なお、この相転

移による Li_7Si_2 の結晶の生成についてはケイ素酸化物粒子に対してX線回折を実施することにより確認することができる。

[0015] ここで前記相転移によって生成した Li_7Si_2 の結晶は、もとの Si と比べると Si のモル数が同じ場合はその体積が非常に大きくなる。したがってこの相転移による体積変化の結果として、ケイ素酸化物粒子の表面に生成した Li_7Si_2 の結晶領域（ドメイン）を起点として、粒子の表面には亀裂が一面に生じることとなる。その後ドーブした Li の一部を脱ドーブすることにより、この亀裂をケイ素酸化物粒子の中心方向へと成長させることができ、これにより粒子の表面には突起が形成される。該突起の形状は柱状、円錐台等の形状である。以上の方法により、最終的にリチウムを含有し、なおかつ表面に複数の突起からなる構造が形成されたケイ素酸化物粒子（リチウム含有ケイ素酸化物粒子）が得られることとなる。なお、リチウム含有ケイ素酸化物粒子の表面に生じたこの突起からなる構造は、走査型電子顕微鏡により粒子表面を観察するなどの方法によって確認することができる。

[0016] 以上の方法により、表面に複数の突起からなる構造が形成された前記リチウム含有ケイ素酸化物粒子においては、充放電を繰り返した場合でも、その繰り返しに伴う体積変化がその表面に形成された突起からなる構造によって緩和されることとなる。具体的には、充電の際の粒子の体積の増加量が複数の突起の間の空間によって吸収されるために、粒子自体の体積の見かけの増加量が小さくなる。これにより、二次電池の充放電を繰り返し行っても粒子の破碎が抑制されてその微粉化がほとんど進行せず、従って充放電の繰り返しに伴う二次電池の容量低下が小さくなる効果を得ることができる。

[0017] なお、ケイ素酸化物粒子の表面にこの突起からなる構造を形成するための最初のステップである、ケイ素酸化物粒子の加熱温度の好ましい範囲は以下の理由により決定されたものである。まずケイ素酸化物の加熱温度が 850°C よりも低い場合は Si の微結晶がほとんど析出せず、また析出した場合にもその差し渡し寸法は 0.5 nm 以下である。従ってこの場合はケイ素酸化物粒子の表面に突起からなる構造を形成させることがほとんどできない。一

方、この加熱温度が 1050°C よりも高い場合には、析出する Si の結晶の差し渡し寸法が 3 nm を越えて成長する。この場合は Si の結晶が大きくなりすぎるため、リチウムのドーピングによってケイ素酸化物粒子には大きく、しかも粗いひびが発生する。これにより、ケイ素酸化物粒子には割れが生じてその破砕が進行することとなるため、充放電の繰り返しによる二次電池の容量低下は大きくなる。

[0018] また、ケイ素酸化物粒子の加熱の際の雰囲気は、 Ar （アルゴン）を含む不活性雰囲気や窒素雰囲気とすることが好適である。しかし真空であってもとくに支障はなく、空気中であっても良好な Si の微結晶の析出が得られることが分かっている。なお、前記加熱温度の範囲内であれば加熱時間が 15 分程度で Si の微結晶の析出が開始されるが、微結晶の差し渡し寸法は加熱時間に左右されるため、得られた微結晶の差し渡し寸法が 0.5 nm ないし 3 nm の範囲となるように、加熱温度に応じて加熱時間を調整することが好ましい。

[0019] ここで、リチウム含有ケイ素酸化物粒子の表面に良好な突起からなる構造が形成される場合の、複数の突起の底部における断面積の平均値は $0.4\text{ }\mu\text{ m}^2$ ないし $5.4\text{ }\mu\text{ m}^2$ の範囲であることが好ましい。この数値はケイ素酸化物粒子の加熱により析出する粒子表面の Si の微結晶の差し渡し寸法と関係があり、実験によると差し渡し寸法が 0.5 nm の場合に断面積が $0.4\text{ }\mu\text{ m}^2$ 程度であり、また差し渡し寸法が 3 nm の場合には断面積が $5.4\text{ }\mu\text{ m}^2$ 程度となることが判明している。

[0020] また、ケイ素酸化物粒子の加熱の後の電気化学的手段による Li のドーピング量は、ケイ素酸化物粒子中のケイ素 1 mol に対して 1.4 mol ないし 3.8 mol の範囲とすることが好適である。ここで Li のドーピング量が 1.4 mol よりも少ない場合は、ケイ素酸化物粒子の表面に析出した Si の微結晶と Li とによる非晶質の Li-Si 合金の形成が十分に進行せず、従って Li_7Si_2 結晶への相転移も不十分である。このため、ケイ素酸化物粒子の表面には複数の突起からなる構造がほとんど形成されない結果となる。一方

、Liのドーピング量が3.8molよりも多い場合はケイ素酸化物粒子の表面への突起からなる構造の形成が促進されることとなり、突起の高さが高くなって、粒子内部にまで割れが進行する場合がある。この場合には粒子の破砕による微粉化が促進される。

[0021] さらに、リチウム含有ケイ素酸化物粒子の表面に形成された突起の高さは前記ケイ素酸化物にドーピングするLiの量と関係があり、ドーピングするLiの量が多いほど突起が成長してその高さが高くなる。本実施形態においては、前記突起の高さの平均値はリチウム含有ケイ素酸化物粒子の平均粒径の2%ないし19%である。前記突起の高さの平均値はリチウム含有ケイ素酸化物粒子の平均粒径の5%から16%の範囲にあることが好ましい。前記突起の高さの平均値が平均粒径の2%よりも小さい場合は充放電に伴う粒子の微粉化の抑制効果が十分ではない。また平均粒径の19%よりも大きい場合は粒子の機械的強度が十分とはいえず、この場合には粒子に割れが生じるなどしてその形状を保つことが困難となり、粒子の破砕が進行する。なお、前記突起の高さの平均値は、複数のリチウム含有ケイ素酸化物粒子を集束イオンビームにより切断してその断面を走査型電子顕微鏡にて観察し、突起断面の高さを測定し、該測定値の平均値で示される。また、リチウム含有ケイ素酸化物粒子の平均粒径は、同様に複数のリチウム含有ケイ素酸化物粒子を集束イオンビームにより切断してその断面を走査型電子顕微鏡にて観測し、粒子断面の直径を測定し、該測定値の平均値で示される。

[0022] 一方、出発原料であるケイ素酸化物粒子における、Siの酸化量であるSiに対するOのモル比についてはとくに制限はないが、ケイ素酸化物粒子の生成に支障がない範囲でOのモル比が小さいことが好ましい。これは、Oのモル比が大きくなるとLiのドーピングの際に酸素にトラップされるLiの量が増加し、これにより充放電反応に寄与するLiの量が減少するためである。試料合成の容易さを考慮した場合、好ましい範囲はOのモル比が0.8から1.0の範囲である。Oが0.8を下回る場合には、安定的なケイ素酸化物粒子を作製することが困難であることが判明している。

[0023] さらに出発原料であるケイ素酸化物粒子の平均粒径についてはとくに制限はないが、好ましい範囲は平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ ないし $30\text{ }\mu\text{m}$ の間である。リチウム含有ケイ素酸化物粒子の表面に形成される突起の断面積（複数の突起の底部における断面積の平均値）はその製造方法によって決定され、ケイ素酸化物粒子の粒径にはとくに依存しない。ここで粒子の平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ よりも小さい場合には、粒径に対する突起の断面積が相対的に大きくなるために、突起からなる構造の領域の充放電による変形も相対的に大きくなって、粒子内部にまで割れが進行する可能性がある。こうして粒子内部にまで割れが進行すると粒子の破碎につながり、負極活物質の微粉化が生じる場合がある。一方、粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きい場合には今度は粒子の電気抵抗の影響が大きくなり、電池の内部抵抗が上昇するために良好な非水電解液二次電池を提供することが困難になる。なお、出発原料であるケイ素酸化物粒子の平均粒径は、平均粒形 D_{50} 。（粒子直径が小さい側から積算して重量比が50%となる粒径）で示される。また、ケイ素酸化物粒子の電気抵抗については、粉体抵抗測定装置を用いて粒子の体積抵抗率を4端子法にて測定することにより評価が可能である。

[0024] なお、特許文献2における電極表面の柱状構造と本実施形態のリチウム含有ケイ素化合物粒子の表面に形成された突起からなる構造とは、その形状に関しては類似性があるものの、薄膜と粒子とでは対象が全く異なっており、また実現手法も全く異なっている。特許文献2に記載されている、マスク印刷などの方法によって粒子の表面に、本願発明のような複数の突起からなる構造を形成することも実質的に不可能である。

[0025] 即ち、本実施形態は、リチウム含有ケイ素酸化物粒子を含む非水電解液二次電池用負極であって、前記リチウム含有ケイ素酸化物粒子が、表面に複数の突起からなる構造を有し、前記突起の高さの平均値が、前記リチウム含有ケイ素酸化物粒子の平均粒径に対して2%ないし19%であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極である。

[0026] また、本実施形態は、導電補助剤およびバインダーを含むことを特徴とす

る非水電解液二次電池用負極である。

[0027] さらに、本実施形態は、前記リチウム含有ケイ素酸化物粒子が、ケイ素酸化物粒子を出発原料として、前記ケイ素酸化物粒子を加熱処理し、その後に電気化学的手段によりリチウムのドーピング、脱ドーピングを行うことにより、表面に前記複数の突起からなる構造を形成したものであることを特徴とする非水電解液二次電池用負極である。

[0028] さらに、本実施形態は、前記ケイ素酸化物粒子における酸化量が、ケイ素1原子に対して0.8ないし1.0であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極である。

[0029] さらに、本実施形態は、前記加熱処理における加熱温度が850℃ないし1050℃であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極である。

[0030] さらに、本実施形態は、前記突起の底部における断面積の平均値が0.4 μm^2 ないし5.4 μm^2 であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極である。

[0031] さらに、本実施形態は、電気化学的手段によるリチウムの前記ドーピング量が、前記ケイ素酸化物粒子中のケイ素1molに対して1.4molないし3.8molであることを特徴とする非水電解液二次電池用負極である。

[0032] さらに、本実施形態は、出発原料である前記ケイ素酸化物粒子の平均粒径が5 μm ないし30 μm であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極である。

[0033] さらに、本実施形態は、前記突起の高さの平均値が、前記リチウム含有ケイ素酸化物粒子の平均粒径に対して5%ないし16%であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極である。

[0034] さらに、本実施形態は、前記非水電解液二次電池用負極を用いたことを特徴とする非水電解液二次電池である。

[0035] さらに、本実施形態は、ケイ素酸化物粒子を出発原料として、前記ケイ素酸化物粒子を加熱処理し、その後に電気化学的手段によりリチウムのドーピング、脱ドーピングを行うことにより、表面に複数の突起からなる構造を有するリチ

ウム含有ケイ素酸化物粒子を得る非水電解液二次電池用負極の製造方法であって、前記突起の高さの平均値が前記リチウム含有ケイ素酸化物粒子の平均粒径に対して2%ないし19%であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法である。

[0036] さらに、本実施形態は、前記リチウム含有ケイ素酸化物粒子と導電補助剤およびバインダーを混合してスラリーとなし、集電体の面上に塗布して乾燥させることを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法である。

発明の効果

[0037] 本実施形態によれば、リチウム含有ケイ素酸化物粒子の表面に突起からなる構造を形成し、前記リチウム含有ケイ素酸化物粒子の平均粒径に対する突起の高さの平均値を所定の範囲とすることにより、非水電解液二次電池の充放電の繰り返しの際の負極活物質の体積の増減を、複数の突起の間の空間の体積の変化として前記粒子に吸収させることができる。このため充放電の繰り返しの行った場合の負極活物質の体積の増減を緩和させることが可能であり、従ってリチウム含有ケイ素酸化物粒子の微粉化を抑制することができる。負極活物質として本実施形態に係るリチウム含有ケイ素酸化物粒子を用いることで、電池を構成した場合にそのエネルギー密度が高く、かつ充放電を繰り返しても充放電容量の低下が小さい、非水電解液二次電池用負極を作製することができる。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]本実施形態におけるリチウム含有ケイ素酸化物粒子の模式断面図である。

[図2]本実施形態による、加熱温度が850℃の場合のリチウム含有ケイ素酸化物粒子の外観を模式的に示した図である。

[図3]本実施形態による、加熱温度が1050℃の場合のリチウム含有ケイ素酸化物粒子の外観を模式的に示した図である。

発明を実施するための形態

[0039] 本実施形態の非水電解液二次電池用負極の実施の形態について、図1ない

し図 3 をもとに説明する。

[0040] 図 1 は、本実施形態の非水電解液二次電池用負極を構成する負極活物質である、リチウム含有ケイ素酸化物粒子の模式断面図である。一般にリチウム含有ケイ素酸化物粒子は図 1 のように球形に比較的近い形状の粒子であり、粒子の任意の向きの差し渡し長さを平均した値として粒径 1 が規定される。このリチウム含有ケイ素酸化物粒子は表面に複数の突起からなる構造が形成されており、その突起の高さ 2 の平均値は、粒子の平均粒径に対して 2 % ないし 19 % の範囲である。前記突起の高さの平均値は、粒子の平均粒径に対して 5 % ないし 16 % であることが好ましい。この突起の底部における差し渡し寸法 3 の位置における断面積が突起の底部の断面積として定義されており、本実施形態の非水電解液二次電池用負極では、この断面積の平均値は $0.4 \mu\text{m}^2$ ないし $5.4 \mu\text{m}^2$ の範囲であることが好ましい。

[0041] 図 1 のリチウム含有ケイ素酸化物粒子における突起の高さ 2 は、以下の方法にて測定することができる。まずケイ素酸化物粒子を用意して、加熱により表面に Si の凝集を生じさせる。次いでこのケイ素酸化物粒子に導電補助剤およびバインダーを混合してスラリーとなし、集電体上に塗布して乾燥させて、負極活物質を含む非水電解液二次電池用負極とする。さらにこの負極に電気化学的手段により Li のドーピングを行い、これによってリチウム含有ケイ素酸化物粒子とするとともに、その表面に複数の突起からなる構造を形成する。

[0042] 作製した負極を収束イオンビームにより切断し、その断面を走査型電子顕微鏡により撮影し、電子顕微鏡画像を得る。この画像内において、断面の画像が得られた複数のリチウム含有ケイ素酸化物粒子の差し渡しの直径である粒径、および突起の高さを測定し、各々の平均値から両者の比率を算出する。その方法は、具体的には、電子顕微鏡画像内でその対角方向に 1 本の線を引き、この画像をもとに前記対角線が通過する各粒子の粒径と各粒子における突起の高さを測定する。こうして各粒子における粒径および突起の高さをそれぞれ算出し、各々の平均値を求める。またこれらの平均値から、両者の

比の値（高さ／粒径）を求めることができる。

[0043] 図2および図3は、表面に複数の突起からなる構造が形成された、本実施形態によるリチウム含有ケイ素酸化物粒子の外観をそれぞれ模式的に示した図である。ここで図2は加熱温度が850℃、図3は同じく1050℃の場合である。なお図2および図3はそれぞれ走査型電顕微鏡による画像をもとにしたものであって、両者の図の倍率は同じである。また図2および図3の出発原料としたケイ素酸化物粒子の平均粒径の値も同一であり、それぞれ25μmである。ここで、図2および図3のいずれにおいてもその表面には明瞭な突起からなる構造が形成されているが、両者の突起の底部の断面積は異なっており、図2の場合の方がかなり大きい。発明者の研究によると、ケイ素酸化物粒子の加熱温度が高いほど、その表面に形成される突起の底部の断面積が大きくなる傾向が見いだされている。

[0044] なお突起の底部の断面積の平均値は以下の方法により算出される。まず同一スケールの電子顕微鏡画像に対して同一面積の正方形の領域を設定し、その領域に一部もしくは全部が含まれる突起の本数をそれぞれ数える。次に正方形の領域内に全体が含まれる突起を1本、一部のみが含まれる突起を0.5本として合計の本数を算出し、前記正方形の領域の面積をこの本数で割って、柱状突起1本当たりの面積を算出する。この面積は、粒子表面に形成された突起1本当たりの、その底部における断面積の平均値に相当する。この方法により図2および図3の場合の突起の底部の断面積の平均値を測定したところ、それぞれ0.90μm²および3.8μm²であった。

[0045] 本実施形態の非水電解液二次電池用負極を用いて実際に二次電池を作製するためには、以下に示す方法に基づいて実施することが好適である。

[0046] （正極活物質）

非水電解液二次電池の正極を構成する正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物を用いることが好適である。具体的には、LiMnO₂の組成のマンガン酸リチウム、またはLi_xMn₂O₄（0<x<2）の組成のスピネル構造を有するマンガン酸リチウム、さらにコバルト酸リチウムLiCo

O₂およびニッケル酸リチウムLiNiO₂、もしくはこれらの遷移金属の一部を他の金属で置き換えたものなどが挙げられる。さらにこれらの正極活物質は1種類のみを単独で用いてもよいが、2種類以上を組み合わせ使用しても構わない。

[0047] (非水電解液)

二次電池を構成する非水電解液としては、水分を含有せず、金属リチウムの酸化還元電位において安定な材料であればとくに限定されるものではなく、従来から公知の一般的な非水電解液を用いることができる。このような非水電解液としては、非水溶媒に電解質塩を溶解させた電解液が好適である。ここで非水溶媒としては、金属リチウムの酸化還元電位において安定であるという条件から、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート類、およびγ-ブチロラクトンなどのラクトン類の中から二種類以上を混合したものが好ましい。

[0048] また非水電解液を構成する電解質塩は電極間の荷電担体輸送を担うものであることから、一般的に20℃において10⁻⁵S/cmないし10⁻¹S/cmの範囲のイオン伝導率を有していることが望ましい。このイオン伝導率を実現する電解質塩としては、LiPF₆、LiAsF₆、LiAlCl₄、LiClO₄、LiBF₄、LiSbF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、Li(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂などのリチウム塩が挙げられる。これらの電解質塩は1種類のみを用いることも、2種類以上を混合して用いることもできる。さらにこれ以外も、二次電池の非水電解液としては4級アンモニウムイミド塩などのイオン液体を用いることができる。

[0049] なお非水電解液二次電池の組立において、これらの非水電解液を電池のセルに注入する際には一度に行ってもよいし、初回の電池の充電の前後などに、複数回に分けて電解液を注入してもよい。

[0050] (導電補助剤)

正極および負極の各電極を形成する際にそのインピーダンスを低下させる目的で、正極および負極活物質に対して導電補助剤を混合してもよい。その際に使用する導電補助剤は特定組成のものに限定されることはなく、従来から公知の材料を使用することができる。使用可能な公知の導電補助剤としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラックなどの炭素質微粒子が挙げられる。

[0051] (バインダー)

正極および負極を構成する構成材料間の結合性を強めるために、電極材料にバインダーを混合してもよい。使用可能なバインダーはとくに限定されるものではなく、従来から公知の材料を使用することができる。使用可能な公知のバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミドなどが挙げられる。

[0052] (集電体)

非水電解液二次電池の正極および負極を構成する集電体の構成材料も、導電体であればとくに限定されるものではなく、従来から公知の材料を採用することができる。しかしながら電気化学的な安定性から見地からは、アルミニウム、ニッケル、銅、銀、およびそれらの合金を用いることが好ましい。また集電体の形状としては、これらの金属からなる箔、平板、メッシュの使用が好適である。さらに板状に形成した前記活物質を含む層の面上に、アルミニウムやニッケル、もしくはそれらの合金を蒸着、スパッタなどの方法により薄膜を形成し、集電体と一体とした電極としてもよい。

[0053] (セパレータ)

非水電解液二次電池の正極および負極の間に配置されるセパレータの構成材料もとくに限定されるものではなく、従来から公知のものを採用することができる。セパレータとしてはポリプロピレン、ポリエチレンなどの非導電

性樹脂からなる多孔質フィルムや不織布を用いることができる。

[0054] (電池の形状)

作製する非水電解液二次電池の形状についてもとくに限定されるものではなく、従来から公知の外装材を採用することができる。電池の形状としては、正極および負極集電体およびセパレータよりなる電極積層体もしくはその巻回体を金属ケースや樹脂ケースに挿入して封止した形状や、アルミニウム箔などの金属箔と合成樹脂フィルムとからなるラミネートフィルムにて挟んで封止した形状などが挙げられる。また、このような方法により組立を行った電池の外形としては、円筒型、角型、ボタン型、コイン型、シート型などの形状がある。なお下記の本実施形態の実施例ではボタン型の非水電解液二次電池を作製し、その電気的特性を評価している。

[0055] (評価方法)

以上説明したそれぞれの構成素子を用いて作製した非水電解液二次電池の評価方法は以下の通りである。まず作製したそれぞれの電池に対して3.0 Vないし4.2 Vの電圧範囲で充放電を繰り返し行い、その放電容量の維持率を算出する。ここで維持率とは C_{100}/C_1 (%)で表される量であり、初期の放電容量に対して100サイクルの充放電後にも維持される放電容量の比率である。ここで C_1 とは、3.0 Vないし4.2 Vの前記電圧範囲における、1 Cレート（電池の充電および放電をそれぞれ1時間で行う速さの充放電）の充放電をそれぞれ最初に1回ずつ行う（1サイクル）際の放電容量である。また C_{100} とは100サイクル後の放電容量である。従って C_{100}/C_1 は作製した電池の1回目の放電容量に対する100回目の放電容量の比率(%)であって、この数値が100%に近いほど維持率が高く、従って充放電を繰り返しても充放電容量の低下が小さい非水電解液二次電池ということができる。

[0056] ここで本実施形態において作製した非水電解液二次電池用負極においては、前記電池の放電容量の維持率以外に、さらに以下の3種類の値を測定する。第1の測定値は、作製したリチウム含有ケイ素酸化物粒子の表面に形成さ

れた、複数の突起からなる構造の突起の高さの平均値の、前記粒子の平均粒径に対する比率である。前述したように、突起の高さの平均値及び前記粒子の平均粒径は、非水電解液二次電池作製用の負極の他に用意した測定用の負極を収束イオンビームにより切断し、走査型電子顕微鏡によりその断面の画像を得てそれをもとに算出したものである。

[0057] また第2の測定値は、作製したリチウム含有ケイ素酸化物粒子の表面に形成された複数の突起からなる構造の底部における断面積の平均値である。その測定方法は前記の通りであり、前記測定用の負極の粒子表面の走査型電子顕微鏡による画像を得て、それをもとに一定面積内の突起の本数を数えることにより算出したものである。

[0058] さらに第3の測定値は、出発原料であるケイ素酸化物粒子を加熱し、降温した後での粉体の体積抵抗率の値である。この測定は4端子法の粉体抵抗測定装置を用いて実施し、日本工業規格のJIS-K7194「導電性プラスチックの4探針法による抵抗率試験方法」に準じて測定を行っている。なお、測定の際にケイ素酸化物粒子の体積抵抗率の測定時に加える圧力は、集電体の面上に塗布して非水電解液二次電池用負極を作製する工程にて粒子を混合したスラリーに加える圧力と同程度となるように調整している。

実施例

[0059] 以下、本実施形態を実施例により具体的に説明する。

[0060] (実施例1)

ケイ素酸化物粒子として、株式会社高純度化学研究所製の平均粒径 D_{50} が $25\mu\text{m}$ である一酸化ケイ素粒子（Si 1原子に対する酸化量が1）を用意し、アルゴン雰囲気中で 950°C の条件において1時間加熱した後に室温まで降温し、前記方法により一酸化ケイ素粒子の体積抵抗率の測定を行った。次いで導電補助剤としてカーボンブラック、バインダーとして宇部興産株式会社製のポリイミドワニス（商品名：U-ワニス-A）をそれぞれ用意し、一酸化ケイ素：導電補助剤：バインダーの重量比がそれぞれ83：2：15の割合となるように計量した。さらに溶剤としてn-メチルピロリドンを用

意して、ケイ素酸化物粒子、導電補助剤、バインダーの三者を混合してスラリーとした。この混合物を集電体である厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の面上に塗布し、乾燥させて負極材料とした。

[0061] 次に金属 Li からなる対向電極を用意するとともに、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの $7:3$ 混合溶媒に 1.0 mol/l の LiPF_6 電解質塩を溶解させた電解液を用意した。さらに容器内に電解液を満たしてそこに対向電極と前記負極材料を浸漬して通電し、この電気化学的手段により負極材料に対してリチウムイオンをドーピングした。この際に、負極材料の塗布物に含まれる一酸化ケイ素粒子に対するリチウムイオンのドーピング量が、一酸化ケイ素粒子中のケイ素 1 mol に対して 3.8 mol となるまでドーピングを行った。このドーピング工程の終了後に負極の一部に X 線回折による分析を行った。この分析により、一酸化ケイ素粒子の表面に Li_7Si_2 の結晶相が生成されていることを確認した。

[0062] 次に、ドーピング後の負極材料に対して今度はドーピング時とは逆向きの通電を行ってリチウムイオンの脱ドーピングを実施して、非水電解液二次電池用負極を得た。このときの脱ドーピング量は負極材料のリチウムを含有した一酸化ケイ素粒子中のケイ素 1 mol に対して 1.9 mol であり、従って負極材料には一酸化ケイ素粒子中のケイ素 1 mol に対してドーピング量の半分の 1.9 mol のリチウムが残留している。こうして作製した負極は 6 個であり、これらの負極を走査型電子顕微鏡により観察した。その結果、いずれの負極においてもリチウム含有ケイ素酸化物（リチウムを含有した一酸化ケイ素）粒子の表面に、複数の突起からなる構造がそれぞれ形成されていることを確認した。突起の形状は主に柱状であった。このうち 1 個の負極について観察されたリチウム含有ケイ素酸化物粒子 1 つの表面の突起底部の断面積の平均値を測定したところ、その値は $1.7\text{ }\mu\text{m}^2$ であった。さらに、この 1 個の負極を収束イオンビームにより切断し、その断面に現れたリチウム含有ケイ素酸化物粒子の切断面を走査型電子顕微鏡にて観察した。その結果、リチウム含有ケイ素酸化物粒子の粒径（粒子直径）に対する突起の高さの比（高さ／粒径）

の値は平均で14%であった。

[0063] さらに、作製した残り5個の非水電解液二次電池用負極をそれぞれ用いて、アルミニウム箔にコバルト酸リチウムを正極活物質として塗布して乾燥させた電極を正極として組み合わせて、5個のボタン型電池を作製した。ここで電池を構成するセパレータにはポリプロピレンフィルムを用い、また電解液として、LiPF₆電解質塩を1.0mol/lの比率で含む、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの7:3混合溶媒を用いた。以上の方法により作製したボタン型電池の個数は5個であり、形状は全てR44型（外径11.6mm、厚さ5.4mm）とした。作製した5個のボタン型電池に対して1Cレートの前記条件による100サイクルの充放電を実施して、それぞれ放電容量の維持率の値を測定した。この5個の電池の測定量の平均値を非水電解液二次電池の放電容量の維持率C100/C1（%）の値とした。実施例1における非水電解液二次電池用負極の作製条件、およびその測定結果を表1に示す。

[0064] （実施例2-5、比較例1、2）

前記実施例1の場合と同様の方法により、平均粒径D₅₀が25μmである一酸化ケイ素粒子を出発原料として各条件における非水電解液二次電池用負極をそれぞれ作製した。この際に一酸化ケイ素粒子の最初のアルゴン雰囲気中での1時間の加熱温度を実施例1の場合とは変更し、それぞれ比較例1が800℃、実施例2が850℃、実施例3が900℃、実施例4が1000℃、実施例5が1050℃、比較例2が1100℃となるようにした。従って前記実施例1の場合を合わせると、800℃-1100℃の間で50℃ごとに加熱温度を変えて作製した実施例および比較例が得られることとなる。

[0065] なお各実施例および比較例において、加熱温度以外の負極および非水電解液二次電池の作製条件はいずれも実施例1の場合と同じであり、一酸化ケイ素に対するリチウムイオンのドーピング量は一酸化ケイ素粒子中のケイ素1molに対してそれぞれ3.8molである。これらの各々の実施例、比較例の場合に対して、粒子表面の突起の底部の断面積の平均値、および高さ/粒径

の平均値をそれぞれ測定した。またボタン型電池を各条件あたり5個ずつ作製し、各々の測定値を平均して初期の放電容量、および100サイクルでの放電容量を得て、100サイクルでの維持率の値を算出した。実施例2-5、比較例1、2における各々の作製条件、およびその測定結果を表1に示す。

[0066] (実施例6-11)

前記実施例1の場合と同様の方法により、平均粒径 D_{50} が $25\mu\text{m}$ である一酸化ケイ素粒子を出発原料として各条件における非水電解液二次電池用負極をそれぞれ作製した。この際に一酸化ケイ素に対するリチウムイオンのドーピング量の条件を実施例1の場合とは変更し、それぞれのドーピング量を実施例6が一酸化ケイ素粒子中のケイ素 1mol に対して 0.8mol 、実施例7が同じく 1.4mol 、実施例8が同じく 2.0mol 、実施例9が同じく 2.6mol 、実施例10が同じく 3.2mol 、実施例11が同じく 4.4mol となるようにした。なおリチウムイオンドーピング後の脱ドーピング量は前記各ドーピング量に対してそれぞれ半分となるようにしており、従ってそれぞれの脱ドーピング量は実施例6が一酸化ケイ素粒子中のケイ素 1mol に対して 0.4mol 、実施例7が同じく 0.7mol 、実施例8が同じく 1.0mol 、実施例9が同じく 1.3mol 、実施例10が同じく 1.6mol 、実施例11が同じく 2.2mol である。

[0067] 従って前記実施例1の場合を合わせると、一酸化ケイ素粒子中のケイ素 1mol に対するリチウムイオンのドーピング量を、 0.8mol ないし 4.4mol の間で 0.6mol ごとに変化させて作製した実施例が得られることとなる。なお各実施例において、リチウムイオンのドーピング量、脱ドーピング量以外の負極および非水電解液二次電池の作製条件はいずれも実施例1の場合と同じであり、一酸化ケイ素粒子の最初のアルゴン雰囲気中での加熱温度はいずれも 950°C 、加熱時間は1時間である。これらの各々の実施例の場合に対して、粒子表面の突起の底部の断面積の平均値、および高さ／粒径の平均値をそれぞれ測定した。またボタン型電池を各条件あたり5個ずつ作製し、各

々の測定値を平均して初期の放電容量、および１００サイクルでの放電容量を得て、１００サイクルでの維持率の値を算出した。実施例６－１１における各々の作製条件、およびその測定結果を表１に示す。

[0068] (実施例１２－１７、比較例３)

前記実施例１の場合と同様の方法により、一酸化ケイ素粒子を出発原料として各条件における非水電解液二次電池用負極をそれぞれ作製した。この際に出発原料である一酸化ケイ素の平均粒径 D_{50} の条件を実施例１の場合とは変更し、出発原料のそれぞれの平均粒径の値を比較例３が $3\mu\text{m}$ 、実施例１２が $5\mu\text{m}$ 、実施例１３が $10\mu\text{m}$ 、実施例１４が $15\mu\text{m}$ 、実施例１５が $20\mu\text{m}$ 、実施例１６が $30\mu\text{m}$ 、実施例１７が $35\mu\text{m}$ となるようにした。従って前記実施例１の場合を合わせると、平均粒径が $3\mu\text{m}$ である比較例３の場合を除き、一酸化ケイ素の平均粒径 D_{50} の値を、 $5\mu\text{m}$ ないし $35\mu\text{m}$ の間で $5\mu\text{m}$ ごとに変化させて作製した実施例が得られることとなる。

[0069] なお各実施例および比較例において、一酸化ケイ素粒子の平均粒径 D_{50} の値以外の負極および非水電解液二次電池の作製条件は、いずれも実施例１の場合と同じである。即ち一酸化ケイ素粒子の最初のアルゴン雰囲気中での加熱温度はいずれも 950°C 、加熱時間は１時間である。また一酸化ケイ素粒子に対するリチウムイオンのドーピング量はいずれも一酸化ケイ素粒子中のケイ素 1mol に対して 3.8mol である。これらの各々の実施例、比較例の場合に対して、粒子表面の突起の底部の断面積の平均値、および高さ／粒径の平均値をそれぞれ測定した。またボタン型電池を各条件あたり５個ずつ作製し、各々の測定値を平均して初期の放電容量、および１００サイクルでの放電容量を得て、１００サイクルでの維持率の値を算出した。実施例１２－１７、比較例３における各々の作製条件、およびその測定結果を表１に示す。

[0070] (実施例１８－２１)

前記実施例１の場合と同様の方法により、ケイ素酸化物粒子を出発原料として各条件における非水電解液二次電池用負極をそれぞれ作製した。この際

に出発原料であるケイ素酸化物の酸化量を実施例 1 の場合とは変更した複数種類の粒子を用意し、それらをもとに前記負極の作製を行った。ここで出発原料であるケイ素酸化物の酸化量を、実施例 18 が 0.8、実施例 19 が 0.9、実施例 20 が 1.1、実施例 21 が 1.2 となるようにした。なお実施例 1 は酸化量が 1.0 の場合に相当する。ここで実施例 18 の場合よりも酸化量がさらに小さいケイ素酸化物粒子を作製することは実際には困難であり、低酸化量の好適な試料を用意することができなかった。

[0071] なお各実施例において、出発原料であるケイ素酸化物の酸化量以外の負極および非水電解液二次電池の作製条件は、いずれも実施例 1 の場合と同じである。即ちケイ素酸化物粒子の平均粒径 D_{50} はいずれも $25\ \mu\text{m}$ であり、また最初のアルゴン雰囲気中での加熱温度はいずれも 950°C 、加熱時間は 1 時間、ケイ素酸化物粒子に対するリチウムイオンのドーピング量はいずれもケイ素酸化物粒子中のケイ素 $1\ \text{mol}$ に対して $3.8\ \text{mol}$ である。これらの各々の実施例の場合に対して、粒子表面の突起の底部の断面積の平均値、および高さ／粒径の平均値をそれぞれ測定した。またボタン型電池を各条件あたり 5 個ずつ作製し、各々の測定値を平均して初期の放電容量、および 100 サイクルでの放電容量を得て、100 サイクルでの維持率の値を算出した。実施例 18－21 における各々の作製条件、およびその測定結果を表 1 に示す。

[0072] ここで表 1 において、粒径 D_{50} (μm) は出発原料である一酸化ケイ素粒子の平均粒径 D_{50} の値であるが、この粒径はその後の工程においてもほとんど変化しないため、最終的に負極を構成するリチウム含有ケイ素酸化物粒子の粒径とも実質的に同じである。また加熱温度 ($^\circ\text{C}$) は一酸化ケイ素粒子のアルゴン雰囲気中での加熱温度である。さらに Li ドーピング量 (mol) は負極材料に対してリチウムイオンをドーピングした際のドーピング量であるが、各々のドーピング量のうちの半分の Li は、その後に脱ドーピングされている。

[0073] また評価結果のうちの断面積範囲 (μm^2) は、各条件における観察用の 1 個の非水電解液二次電池用負極の突起の底部における断面積の平均値を測定

し、その範囲を示したものである。測定の際には画像内で各々5個のリチウム含有ケイ素酸化物粒子を選定し、それぞれの突起の断面積の平均値を算出してその最小値と最大値を範囲として記載している。また高さ／粒径（％）は、各条件の負極の粒子断面の画像内で見いだされた5個の粒子の平均粒径に対する突起からなる構造の高さの平均値の比を算出したものであり、5個の粒子の高さ／粒径の値の平均値である。さらにC100／C1（％）の値は、各条件にてそれぞれ作製した5個のボタン型電池における初期の放電容量、および100サイクル後の放電容量をもとに、100サイクル後の放電容量の維持率の平均値を算出したものである。最後に抵抗率（ $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ）の値は、出発原料であるケイ素酸化物粒子を加熱し、降温した後での粉体の体積抵抗率を4端子法にて測定した値である。

[0074]

[表1]

【表 1】

項目 試料	加熱温度 (°C)	Liドープ量 (mol)	粒径D ₅₀ (μm)	酸化量	断面積範囲 (μm ²)	高さ／粒径 (%)	C100／C1 (%)	抵抗率 (10 ⁻³ Ωcm)
実施例1	950	3.8	25	1.0	0.9-3.8	14	86.8	12
比較例1	800	3.8	25	1.0	なし	—	24.8	14
実施例2	850	3.8	25	1.0	0.4-2.0	10	79.1	13
実施例3	900	3.8	25	1.0	1.1-3.3	12	82.7	12
実施例4	1000	3.8	25	1.0	1.3-4.4	15	79.7	11
実施例5	1050	3.8	25	1.0	2.0-5.4	16	76.1	10
比較例2	1100	3.8	25	1.0	4.5-8.2	22	19.9	10
実施例6	950	0.8	25	1.0	0.6-3.2	2	33.7	12
実施例7	950	1.4	25	1.0	0.6-3.2	5	77.0	12
実施例8	950	2.0	25	1.0	0.7-3.4	7	80.6	12
実施例9	950	2.6	25	1.0	1.0-4.1	10	80.1	12
実施例10	950	3.2	25	1.0	0.9-3.6	12	86.9	12
実施例11	950	4.4	25	1.0	0.8-3.7	19	35.8	12
比較例3	950	3.8	3	1.0	なし	—	24.0	5
実施例12	950	3.8	5	1.0	0.8-2.6	12	76.3	6
実施例13	950	3.8	10	1.0	0.9-3.3	13	81.1	8
実施例14	950	3.8	15	1.0	1.0-3.5	14	84.1	9
実施例15	950	3.8	20	1.0	0.8-3.6	15	85.1	11
実施例16	950	3.8	30	1.0	1.1-4.0	14	78.6	16
実施例17	950	3.8	35	1.0	1.2-4.3	15	72.3	24
実施例18	950	3.8	25	0.8	1.0-3.7	15	90.1	8
実施例19	950	3.8	25	0.9	1.2-4.0	14	88.9	10
実施例20	950	3.8	25	1.1	0.9-3.8	14	84.0	15
実施例21	950	3.8	25	1.2	0.9-3.8	14	78.2	18

表 1 において、比較例 1、3 の条件の場合は複数の突起からなる顕著な構造が形成されなかった。このため表 1 の断面積の範囲の項目には「なし」、また高さ／粒径の項目には「—」をそれぞれ記した。

[0075] ここで負極を構成するケイ素酸化物粒子の体積抵抗率の条件は、当該サイズの非水電解液二次電池を作製した場合に必要な条件として期待される値である。一般に電極の構成粒子の体積抵抗率が $20 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ を上回る場合には二次電池の内部での発熱が大きくなり、安全な範囲での使用を考慮すると電池から取り出すことのできる電流密度が制約されてしまう場合がある。また、放電容量の維持率が 50 % 以下となった場合には、使用者が二次電

池に要求する信頼性を十分に満たすことができない場合がある。

[0076] 表 1 の実施例 1－5、比較例 1、2 によると、一酸化ケイ素粒子の加熱温度を 800℃もしくは 1100℃とした場合には、いずれも放電容量の維持率が極端に低くなってしまい、良好な非水電解液二次電池を得ることができなかった。以上より、非水電解液二次電池用負極の作成の際のケイ素酸化物粒子の加熱温度は 850℃ないし 1050℃の範囲とすることが好適であることが確認された。またこの充放電特性が良好な温度範囲の場合にリチウム含有ケイ素酸化物粒子の表面に形成される、突起の底部における断面積の範囲は、表 1 の実施例 1－5 の結果より、 $0.4 \mu\text{m}^2$ ないし $5.4 \mu\text{m}^2$ の範囲である。即ち、突起の底部の断面積がこの範囲の場合には、初期の放電容量および放電容量の維持率の双方において、非水電解液二次電池が良好な充放電特性を示すこととなる。

[0077] なお表 1 には記載していないが、実施例 1 における 5 個の非水電解液二次電池の初期の放電容量 C_1 の平均値は 152mAh、100 サイクル後の放電容量 C_{100} の平均値は 132mAh であった。この初期の放電容量はボタン型電池の容積を勘案すると十分に大きな値であり、本実施形態の方法により作製した非水電解液二次電池が十分に高いエネルギー密度を有していることが分かる。なお表 1 における実施例 2－19 の場合においても初期の放電容量の値は実施例 1 と同様に大きく、これらの電池はいずれも十分に高いエネルギー密度を有している。

[0078] また表 1 の実施例 1、6－11 によると、一酸化ケイ素粒子にドーピングするリチウムイオンのドーピング量を一酸化ケイ素粒子中のケイ素 1mol に対して 0.8mol とした場合には、粒子表面には突起が形成されるものの、その突起の高さは低くなっている。またリチウムイオンのドーピング量を 4.4mol とした場合には、突起の高さが逆に高くなって、高さ／粒径の値が増大している。いずれの場合にも放電容量の維持率は他の実施例と比較するとやや低い。以上より、非水電解液二次電池用負極の作成の際のリチウムイオンのドーピング量は 1.4mol ないし 3.8mol の範囲とすることが好適である

ことが確認された。

[0079] さらに表 1 の実施例 1、12-17、比較例 3 によると、出発原料である一酸化ケイ素粒子の平均粒径 D_{50} の値を $3\ \mu\text{m}$ とした場合には、放電容量の維持率が極端に低くなって良好な非水電解液二次電池を得ることができなかった。またこの値を $35\ \mu\text{m}$ とした場合は、電極の構成粒子の体積抵抗率が $24 \times 10^{-3}\ \Omega \cdot \text{cm}$ と大きくなった。以上より、非水電解液二次電池用負極の作成の際の出発原料である、一酸化ケイ素粒子の平均粒径 D_{50} の値は $5\ \mu\text{m}$ ないし $30\ \mu\text{m}$ の範囲とすることが好適であることが確認された。

[0080] さらに表 1 の実施例 1、18-21 によると、出発原料であるケイ素化合物粒子の酸化量を変更して 1.1 もしくは 1.2 とした場合には、他の実施例に比べ初期の放電容量が低くなった。一方で、実施例 18、19 のようにケイ素化合物粒子の酸化量を 1.0 よりも小さくした場合には、電池の体積抵抗率、放電容量の維持率のいずれにおいても良好な結果が得られているが、酸化量が 0.8 よりも小さなケイ素化合物粒子を有する試料を用意することができなかった。以上より、非水電解液二次電池用負極の作成の際の出発原料であるケイ素化合物粒子の酸化量の値を、0.8 ないし 1.0 の範囲とすることが好適であることが確認された。

[0081] 上記したように、表面に複数の突起からなる構造を有し、前記突起の高さの平均値が、リチウム含有ケイ素酸化物粒子の平均粒径に対して 2% ないし 19% であるリチウム含有ケイ素酸化物粒子を作製し、これを負極活物質として用いることにより、電池を構成した場合にそのエネルギー密度が高く、それでいて充放電を繰り返しても充放電容量の低下が小さい非水電解液二次電池用負極を作製することができる。また、上記説明は、本実施形態の実施の形態に係る場合の効果について説明するためのものであって、これによって特許請求の範囲に記載の発明を限定し、あるいは請求の範囲を減縮するものではない。また、本実施形態の各部構成は上記実施の形態に限らず、特許請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能である。

符号の説明

- [0082] 1 粒径
- 2 突起の高さ
- 3 差し渡し寸法

請求の範囲

- [請求項1] リチウム含有ケイ素酸化物粒子を含む非水電解液二次電池用負極であって、前記リチウム含有ケイ素酸化物粒子が、表面に複数の突起からなる構造を有し、前記突起の高さの平均値が、前記リチウム含有ケイ素酸化物粒子の平均粒径に対して2%ないし19%であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極。
- [請求項2] 導電補助剤およびバインダーを含むことを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池用負極。
- [請求項3] 前記リチウム含有ケイ素酸化物粒子が、ケイ素酸化物粒子を出発原料として、前記ケイ素酸化物粒子を加熱処理し、その後に電気化学的手段によりリチウムのドーピング、脱ドーピングを行うことにより、表面に前記複数の突起からなる構造を形成したものであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の非水電解液二次電池用負極。
- [請求項4] 前記ケイ素酸化物粒子における酸化量が、ケイ素1原子に対して0.8ないし1.0であることを特徴とする請求項3に記載の非水電解液二次電池用負極。
- [請求項5] 前記加熱処理における加熱温度が850℃ないし1050℃であることを特徴とする請求項3または請求項4に記載の非水電解液二次電池用負極。
- [請求項6] 前記突起の底部における断面積の平均値が0.4 μm^2 ないし5.4 μm^2 であることを特徴とする請求項3ないし5のいずれか1項に記載の非水電解液二次電池用負極。
- [請求項7] 電気化学的手段によるリチウムの前記ドーピング量が、前記ケイ素酸化物粒子中のケイ素1molに対して1.4molないし3.8molであることを特徴とする請求項3ないし6のいずれか1項に記載の非水電解液二次電池用負極。
- [請求項8] 出発原料である前記ケイ素酸化物粒子の平均粒径が5 μm ないし30 μm であることを特徴とする請求項3ないし7のいずれか1項に記

載の非水電解液二次電池用負極。

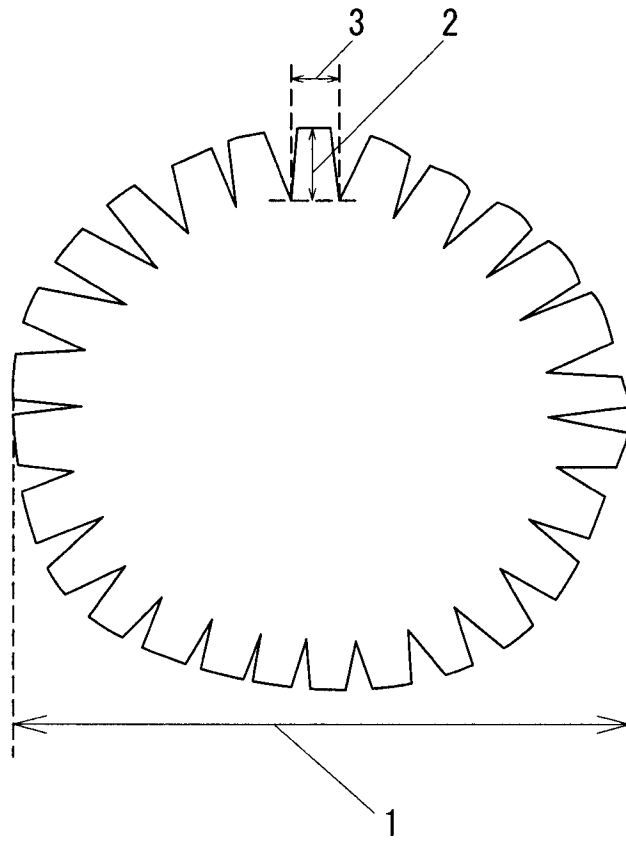
[請求項9] 前記突起の高さの平均値が、前記リチウム含有ケイ素酸化物粒子の平均粒径に対して5%ないし16%であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載の非水電解液二次電池用負極。

[請求項10] 請求項1ないし9のいずれか1項に記載の非水電解液二次電池用負極を用いたことを特徴とする非水電解液二次電池。

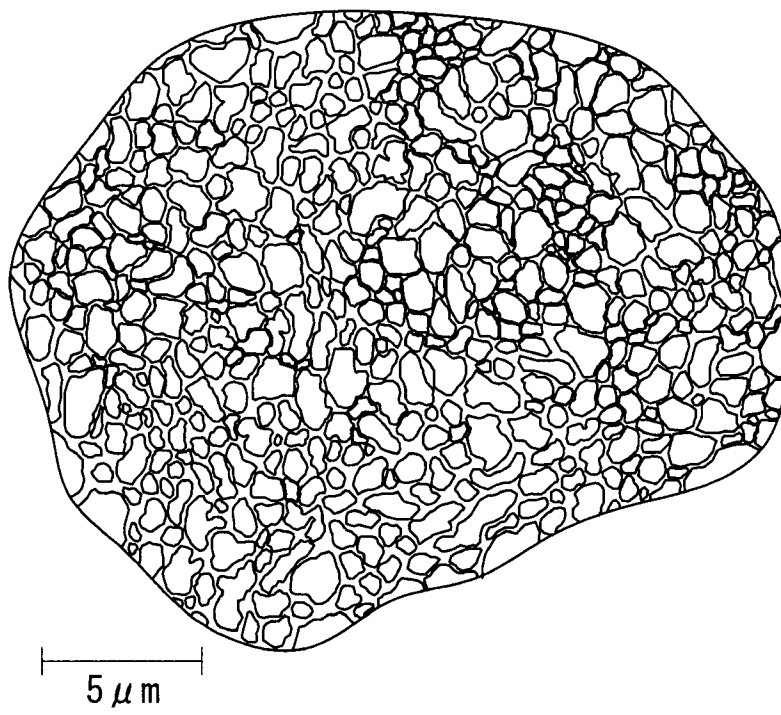
[請求項11] ケイ素酸化物粒子を出発原料として、前記ケイ素酸化物粒子を加熱処理し、その後に電気化学的手段によりリチウムのドーピング、脱ドーピングを行うことにより、表面に複数の突起からなる構造を有するリチウム含有ケイ素酸化物粒子を得る非水電解液二次電池用負極の製造方法であって、前記突起の高さの平均値が前記リチウム含有ケイ素酸化物粒子の平均粒径に対して2%ないし19%であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法。

[請求項12] 前記リチウム含有ケイ素酸化物粒子と導電補助剤およびバインダーを混合してスラリーとなし、集電体の面上に塗布して乾燥させることを特徴とする請求項11に記載の非水電解液二次電池用負極の製造方法。

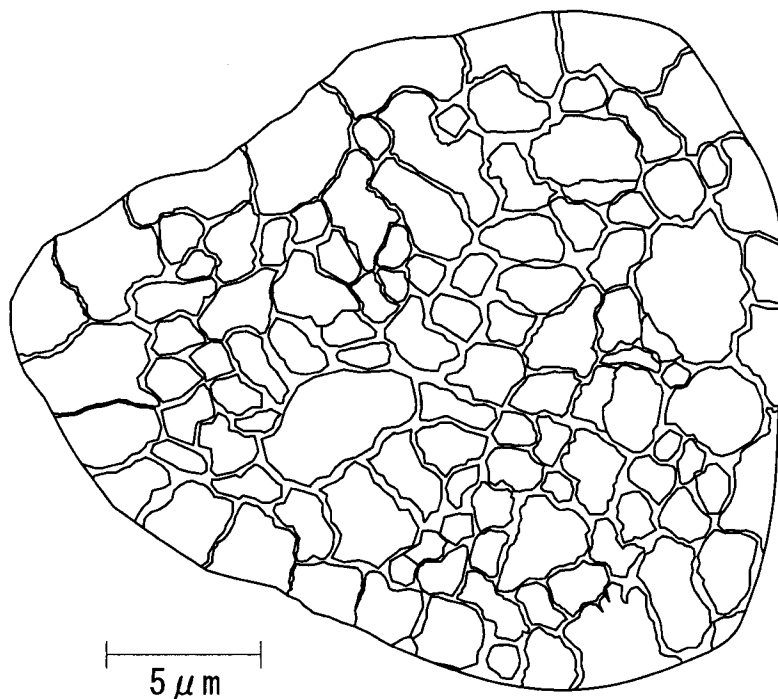
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/485(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/1391(2010.01)i, H01M4/1395(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, H01M4/131, H01M4/134, H01M4/1391, H01M4/1395, 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	1996-2010
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)

JSTPlus (JDreamII), JMEDPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII),
JAPICDOC (JDreamII), JCHEMA (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-294423 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 November 2007 (08.11.2007), paragraphs [0012] to [0025] & US 2007/0224508 A1	1-12
A	JP 2006-269216 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), paragraphs [0002] to [0012] & WO 2006/100794 A1	1-12

☐ 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
04 March, 2010 (04.03.10)

Date of mailing of the international search report
16 March, 2010 (16.03.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/485(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/1391(2010.01)i,
H01M4/1395(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 (I P C))

Int.Cl. H01M4/485, H01M4/131, H01M4/134, H01M4/1391, H01M4/1395, 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

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

JSTPlus(JDreamII), JMEDPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII), JAPICDOC(JDreamII), JCHEM(JDreamII)

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 2007-294423 A (信越化学工業株式会社) 2007. 11. 08, 【0012】 - 【0025】等 & US 2007/0224508 A1	1 - 1 2
A	JP 2006-269216 A (三井金属鉱業株式会社) 2006. 10. 05, 【0002】 - 【0012】等 & WO 2006/100794 A1	1 - 1 2

☐ 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

0 4 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

守安 太郎

4 X

4 4 9 3

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