

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6775577号  
(P6775577)

(45) 発行日 令和2年10月28日(2020.10.28)

(24) 登録日 令和2年10月8日(2020.10.8)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	4/38	(2006.01)	HO 1 M	4/38	Z
HO 1 M	4/48	(2010.01)	HO 1 M	4/48	
HO 1 M	4/36	(2006.01)	HO 1 M	4/36	A
CO 1 B	33/22	(2006.01)	HO 1 M	4/36	B
			HO 1 M	4/36	E

請求項の数 10 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-518402 (P2018-518402)  
 (86) (22) 出願日 平成28年1月15日 (2016.1.15)  
 (65) 公表番号 特表2018-519648 (P2018-519648A)  
 (43) 公表日 平成30年7月19日 (2018.7.19)  
 (86) 國際出願番号 PCT/KR2016/000443  
 (87) 國際公開番号 WO2016/204366  
 (87) 國際公開日 平成28年12月22日 (2016.12.22)  
 審査請求日 平成31年1月7日 (2019.1.7)  
 (31) 優先権主張番号 10-2015-0084515  
 (32) 優先日 平成27年6月15日 (2015.6.15)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 韓国 (KR)

(73) 特許権者 517108310  
 デジュー・エレクトロニック・マテリアルズ  
 ・カンパニー・リミテッド  
 DAE JOO ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.  
 大韓民国 15094 キョンギド、シフンシ  
 、ソヘアンロ 148番  
 (74) 代理人 100100158  
 弁理士 鮫島 瞳  
 (74) 代理人 100145403  
 弁理士 山尾 憲人  
 (72) 発明者 オ・ソンミン  
 大韓民国 15094 キョンギド、シフンシ  
 、ソヘアンロ 148番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非水電解質二次電池用負極材、その製造方法、及びこれを含む非水電解質二次電池

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

i) ケイ素、ii) 一般式  $SiO_x$  (0 < x < 2) で表される酸化ケイ素、およびiii)  $Mg_2SiO_4$  を含むケイ素酸化物複合体において、

上記ケイ素酸化物複合体は、X線回折分析時の回折ピークが27°乃至32°および21°乃至23.5°の範囲でそれぞれ一つ以上現れ、

上記ケイ素酸化物複合体は、X線回折分析時  $Si(111)$  に帰属される回折ピークの強度  $I_{Si(111)}$  と  $Mg_2SiO_4(120)$  に帰属される回折ピークの強度  $I_{Mg_2SiO_4(120)}$  の相対比の範囲が  $0.1 \leq I_{Mg_2SiO_4(120)} / I_{Si(111)} \leq 0.3$  である

ケイ素酸化物複合体を含む非水電解質二次電池用負極材。

10

## 【請求項 2】

第1項において、

X線回折分析時  $Si(111)$  の回折ピークの半値全幅 (FWHM、Full Width at Half Maximum) をもとにシェラーの式 (sherrer equation) により求めた上記ケイ素酸化物複合体に含まれる上記ケイ素結晶の大きさが1nmないし50nmである非水電解質二次電池用負極材。

## 【請求項 3】

第1項において、

上記ケイ素酸化物複合体粉末の平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $0.1 \mu m$  ないし  $20 \mu m$  である非水電解質二次電池用負極材。

## 【請求項 4】

20

第1項において、  
上記ケイ素酸化物複合体の比表面積1m<sup>2</sup>/gないし50m<sup>2</sup>/gである非水電解質二次電池用負極材。

【請求項5】

第1項において、  
上記ケイ素酸化物複合体の表面に炭素系物質を含むコーティング層または蒸着層をさらに含む非水電解質二次電池用負極材。

【請求項6】

第5項において、  
上記ケイ素酸化物複合体100重量部当たり、上記炭素系物質が1ないし20重量部である非水電解質二次電池用負極材。 10

【請求項7】

第1項ないし第6項のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極材を含むリチウムイオン電池。

【請求項8】

ケイ素対二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)のモル比が1:0.5ないし1:1.5となるように混合したケイ素および二酸化ケイ素混合粉末と、前記混合粉末中に含まれるケイ素対Mgのモル比が1:0.01ないし1:1であるMgを反応器に注入する(i)段階；

上記ケイ素および二酸化ケイ素混合粉末とMgを1000ないし1800に加熱した後、500ないし900で冷却してケイ素酸化物複合体を析出する(ii)段階；と 20

上記析出されたケイ素酸化物複合体を平均粒径0.1μmないし20μmで粉碎する(iii)段階を含む、

第1項による非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

【請求項9】

第8項において、

上記ケイ素酸化物複合体を析出する(ii)段階において、上記加熱させる工程は、0.01ないし1 torrの減圧雰囲気で行われるものである非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

【請求項10】

第8項において、

上記ケイ素酸化物複合体を粉碎する(iii)段階の後、上記ケイ素酸化物複合体の炭素系物質原料ガスを注入し、600ないし1200で30分ないし8時間熱処理して

上記ケイ素酸化物複合体の表面に炭素系物質を含むコーティング層または蒸着層を形成する(iv)段階をさらに含む非水電解質二次電池用負極材の製造方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池用負極材、その製造方法、及びこれを含む非水電解質二次電池に関するもので、さらに詳しくはi)ケイ素、ii)一般式SiO<sub>x</sub>(0<x<2)で表示される酸化ケイ素、およびiii)ケイ素およびM(上記MはMg、Li、Na、K、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、B、およびAlからなる群から選択されるいずれか一つの元素)を含めている酸化物を含むケイ素酸化物複合体において、非水電解質二次電池の非可逆特性を低下させて構造の安定性を向上させた上記ケイ素酸化物複合体を含む非水電解質二次電池用負極材、その製造方法、及びこれを含む非水電解質二次電池に関するものである。 40

【背景技術】

【0002】

非水電解質電池の負極材としてリチウムは、高電圧、高エネルギー密度、自己放電が小さい利点により多くの研究者から注目の対象となり、一次電池で幅広く使用されている。しかし、非水電解質二次電池用負極材としてリチウム金属を適用する場合、充放電の時、負極にデンドライト現象が発生したり、非可逆物質が生成され、充放電効率が低下し、サ 50

イクル寿命が短くなるなどの問題があった。

#### 【0003】

このような問題を解決するために黒鉛(graphite)か有機物を焼成して得られる炭素などの材料を適用して層状の結晶構造のなかでリチウムイオンを吸収および放出しながら酸化-還元反応を起す方法が適用されている。即ち、黒鉛および炭素系負極材は金属系負極に比べて充放電効率が優れ、サイクル寿命が優れているという利点のため金属系負極に比べ広範に実用化されている。

#### 【0004】

しかし、携帯用電子通信機器や電動工具などがますます小型化、軽量化、高性能化されており、電気自動車の実用化のための高容量への要求が強まっているが、炭素系材料は、構造的な特性により、電池容量が低いため、非水電解質二次電池の高容量化を達成するには限界がある。

10

#### 【0005】

従って、最近では、金属負極が持っているいくつかの問題にもかかわらずSi、Snなどの金属に対する研究が再び活発に行われている。殊に、ケイ素系負極は、ケイ素の理論容量が4,200mAh/gと炭素系負極の理論容量である370mAh/gに比べて10倍以上高いため、最も活発に研究されているのが実情である。

#### 【0006】

負極材としてケイ素は、充電時のリチウムとの反応で体積が300%以上の膨張されたが、放電の時、収縮される、急激な膨張や収縮現象によって負極材粒子のクラックが発生して電極が脱落するなどの問題が発生し結局、サイクル寿命が急激に低下する致命的な問題がある。

20

#### 【0007】

このような問題を改善するためにケイ素を炭素と機械的ミーリング工程を遂行するか、化学蒸着法で複合化する方法又は金属ケイ素に比べて体積膨張率が相対的に低いケイ素酸化物を負極材として適用する技術が提案されている。

#### 【0008】

これと関連し、ケイ素の粒子表面を化学蒸着法(CVD)を利用して、炭素層で被覆する方法(特許文献:JP4393610号)が提案された。しかしながら、表面の炭素層による導電性が改善される利点にもかかわらずケイ素系負極の主な問題である充放電に伴う体積変化を抑制し、サイクル寿命が低下することを依然として効果的に抑制することができなかつた。一方、ケイ素酸化物負極は、ケイ素に比べて容量が小さくても、炭素系負極の容量に比べて非常に優れており、金属に比べて体積膨張率が低く、サイクル寿命特性も優れた素材として脚光を浴びている。

30

#### 【0009】

一般式 $\text{SiO}_x$ で表される酸化ケイ素は、一般的にケイ素は酸素の原子数が1:1に近接した組成で、ケイ素の極微細結晶がケイ素酸化物に分散された構造になっており、ケイ素の結晶の大きさが数nm以上になる場合、透過電子顕微鏡とX線回折分析から明確に観察することができる。

#### 【0010】

40

このような酸化ケイ素( $\text{SiO}_x$ )は、1000℃以上の高温で不均化(disproportionation)によってSiと $\text{SiO}_2$ に分解され、数nmのケイ素結晶が酸化ケイ素に均一に分散される構造を形成する。このような酸化ケイ素を二次電池の負極材として適用すると、容量がケイ素負極材の容量の半分水準に過ぎないが、炭素系負極材の容量対比5倍程度大きく、構造的に充放電時の体積変化が小さく、サイクル寿命の特性が優れていることが期待されている。

#### 【0011】

しかし、酸化ケイ素は、初期充電時にリチウムと酸化ケイ素が反応して、リチウムシリサイドとリチウム酸化物(酸化リチウムとケイ酸リチウム)が生成されるが、この中、リチウム酸化物は、その後の電気化学反応に関与しなくなるので、初期充電時に負極に移動されたリチウムの一部が放電時に正極に戻らない非可逆反応が発生することになる。酸化

50

ケイ素の場合、他のケイ素系負極に比べて、このような非可逆容量が大きく、初期効率(初期の充電容量対比放電容量の割合)が70ないし75%と極めて低い。このような低い初期の効率は二次電池を構成する上で正極の容量を過剰に必要となるため負極が持つ単位質量当たりの容量を相殺するようになる問題があった。

【0012】

酸化ケイ素負極の最大の問題である初期充放電効率を解決するために、リチウムを予め負極に添加するか、SiO<sub>x</sub>で酸素の含量を減少させて非可逆容量を補充する方法と、非可逆を発生させるリチウム酸化物の生成反応を減少させる方法に関する研究が活発に進められている。

【0013】

非可逆容量を補充するための方法として負極材の表面にリチウム箔を貼付する方法(特許文献: JP特開平11-86847号)及び負極材の表面にリチウムを蒸着させる方法(特許文献: JP4876531号)など報告されているが、リチウムの原料が高価であり、また製造工程が非常に複雑で取り扱い上の安全性の問題のため実用化に大きな障害となっている。

【0014】

また、酸化ケイ素(SiO<sub>x</sub>)にケイ素粉末を添加してSiO<sub>x</sub>の酸素含有量を減少させる方法(特許文献: JP3892230号)と、SiO<sub>x</sub>の製造段階でケイ素蒸気を同時に発生、析出させることによってケイ素とSiO<sub>x</sub>の混合固体を得る方法(特許文献: 日本特開2007-290919号)が報告されている。しかし、ケイ素はSiO<sub>x</sub>に比べて高い初期充放電効率と容量を持ちますが、充電時に300%以上の体積膨張率を示すのでSiO<sub>x</sub>と炭素材料に添加して使用する場合でもSiO<sub>x</sub>の体積が膨張する程度を制御するのは難しい。また、ケイ素とSiO<sub>x</sub>蒸気を同時に発生させ、混合物を得るために、ケイ素の蒸気圧が低く、2,000以上の高温が必要であるという点で、実用化に問題がある。

【0015】

二次電池の充放電時に初期非可逆の原因となるリチウム酸化物の生成を抑制する方法として、SiO<sub>x</sub>を水酸化リチウムと反応させてSiLi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(0<x<1.0、0<y<1.5)で融合して一部を結晶化させる方法(特許文献: JP4702510)とSiO<sub>x</sub>を金属リチウム粉末と反応させてケイ素-ケイ素酸化物-リチウム系複合体を製造する方法(特許文献: JP4985949)がある。このような方法により、非水電解質二次電池の初期効率が向上した反面、電池容量が減少してポリイミド(PI)をバインダーとした電極を製作する際ペーストの安定性が低下し、リチウム原料を使用することにより、反応熱と反応速度を制御しにくく、原料コストが上昇して、工業的な生産が難しいという問題がある。

【0016】

このように非可逆を発生させるリチウム酸化物の生成反応を減少させることによって発生する問題を解決するためリチウム原料を使用せず、ケイ素-ケイ素酸化物複合体の表面を炭素で被覆した後、水素化マグネシウム(MgH<sub>2</sub>)または水素化カルシウム(CaH<sub>2</sub>)と反応させることによって反応速度を遅延させながら、マグネシウムまたはカルシウムがドーピングされたケイ素-ケイ素酸化物複合体を製造する方法(特許文献: 日本特開2012-33317)が報告された。この方法によると、電極ペーストが安定して寿命特性が向上され、初期充放電効率も78%程度、SiO<sub>x</sub>に比べて増加したが、初期効率が80%以上を示すようになるためマグネシウムの含有量を増加させると、ケイ素の結晶の大きさが数十nm以上に急激に成長して放電容量と寿命維持率が急激に低下する結果が報告された。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明は、上記のような問題点を解決するためのもので、非水電解質二次電池の初期充放電効率を向上させるため非可逆の原因となるリチウム酸化物の生成を抑制するために、上記の非水電解質二次電池の負極材に金属を添加する場合は、初期効率が向上される一方、放電容量が減少してケイ素結晶のサイズ増加によって、サイクル寿命が低下する問題を解決するための新たな構造のケイ素酸化物複合体を含む非水電解質二次電池用負極材、そ

10

20

30

40

50

の製造方法、及びこれを含む非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決するために、本発明の一側面は、i)ケイ素、ii)一般式 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) で表される酸化ケイ素、およびiii)ケイ素およびMを含む酸化物を含むケイ素酸化物複合体において、

上記ケイ素酸化物複合体は、X線回折分析時の回折ピークが $27^\circ$ ないし $32^\circ$ および $21^\circ$ ないし $23.5^\circ$ の範囲でそれぞれ複数表示され、

上記MはMg、Li、Na、K、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、B、およびAlからなる群から選択されるいずれか一つの元素である上記ケイ素酸化物複合体を含む非水電解質二次電池用負極材を提供する。

10

【0019】

一実施例において、上記Mは、Mgである非水電解質二次電池用負極材を提供する。

【0020】

一実施例において、上記ケイ素及びMを含む酸化物は、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ である非水電解質二次電池用負極材を提供する。

【0021】

一実施例において、上記ケイ素酸化物複合体は、X線回折分析の時、Si (111) に帰属される回折ピークの強度 $I_{\text{Si} (111)}$ と $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (120) に帰属される回折ピークの強度 $I_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4 (120)}$ の相対比の範囲が $0 < I_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4 (120)} / I_{\text{Si} (111)} < 1.0$ である非水電解質二次電池用負極材を提供する。

20

【0022】

一実施例において、X線回折分析時Si (111) の回折ピークの半値全幅 (FWHM、Full Width at Half Maximum) を基にシェラーの式 (sherrer equation) により求めた上記ケイ素酸化物複合体に含まれる上記ケイ素結晶の大きさが $1\text{nm}$ ないし $50\text{nm}$ である非水電解質二次電池用負極材を提供する。

【0023】

一実施例において、上記ケイ素酸化物複合体粉末の平均粒径 ( $D_{50}$ ) が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ないし $20\text{ }\mu\text{m}$ である非水電解質二次電池用負極材を提供する。

30

【0024】

一実施例において、上記ケイ素酸化物複合体の比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ ないし $50\text{m}^2/\text{g}$ である非水電解質二次電池用負極材を提供する。

【0025】

一実施例において、上記ケイ素酸化物複合体の表面に炭素系物質を含むコーティング層または蒸着層をさらに含む非水電解質二次電池用負極材を提供する。

【0026】

一実施例において、上記ケイ素酸化物複合体100重量部当たり、上記炭素系物質が1ないし20重量部である非水電解質二次電池用負極材を提供する。

【0027】

本発明は、また、上記のような従来技術の問題点を解決するために、本発明の一実施例による上記ケイ素酸化物複合体を含む非水電解質二次電池用負極材を含むリチウムイオン電池を提供する。

40

【0028】

本発明は、また、上記のような従来技術の問題点を解決するため、本発明の一側面は、ケイ素に対して二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) 粉末のモル比が $1:0.5$ ないし $1:1.5$ となるように混合した酸化ケイ素粉末と、ケイ素対Mのモル比が $1:0.01$ ないし $1:1$ であるMを同時に反応器に注入する (i) 段階; 上記酸化ケイ素粉末とMを $1000$ ないし $1800$ に加熱した後、 $500$ ないし $900$ で冷却してケイ素酸化物複合体を析出する (ii) 段階; および上記析出したケイ素酸化物複合体を平均粒径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ないし $20\text{ }\mu\text{m}$ で粉碎する (iii) 段階を含み、上記MはMg、Li、Na、K、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、B、およびAlからなる群から選択されるいずれ

50

か一つの元素である上記本発明の一実施例による非水電解質二次電池用負極材の製造方法を提供する。

【0029】

一実施例において、上記ケイ素酸化物複合体を析出する(iii)段階で、上記加熱させる工程は0.01ないし1torrの減圧雰囲気で行われるものである非水電解質二次電池用負極材の製造方法を提供する。

【0030】

一実施例において、上記ケイ素酸化物複合体を粉碎する(iii)段階の後、上記ケイ素酸化物複合体に炭素系物質原料ガスを注入し、600ないし1200で30分ないし8時間熱処理して上記のケイ素酸化物複合体表面に炭素系物質を含むコーティング層または蒸着層を形成する(iv)段階をさらに含む非水電解質二次電池用負極材の製造方法を提供する。  
10

【0031】

一実施例において、上記MはMgである非水電解質二次電池用負極材の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0032】

本発明によるケイ素酸化物複合体を含む非水電解質二次電池用負極材によると、電池容量が高く、サイクル特性および充放電効率が向上された非水電解質二次電池を製造することができる。

【0033】

本発明の効果は、上記した効果に限定されるものではなく、本発明の詳細な説明または特許請求の範囲に記載された発明の構成から推論可能なすべての効果を含むものと理解されるべきである。  
20

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】図1は、本発明の一実施例1によるケイ素酸化物複合体のX線回折パターンを示したものである。

【図2】図2は、本発明の一実施例2によるケイ素酸化物複合体のX線回折パターンを示したものである。

【図3】図3は、本発明の比較例2によるケイ素酸化物複合体のX線回折パターンを示したものである。  
30

【発明を実施するための形態】

【0035】

以下では、実施例により本発明を詳細に説明することにする。しかし、本発明は、様々な異なる形で具現されることもあり、したがって、ここで説明する実施例に限定されるものではない。

【0036】

上述のように、従来製造されたケイ素酸化物複合体の表面が炭素でコーティングされた非水電解質二次電池用負極材の場合は、リチウムと酸化ケイ素(SiO<sub>x</sub>)が電気化学的に反応して、酸化リチウム(LiO<sub>2</sub>)およびケイ酸リチウム(Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)のような非可逆物質が生成され、これを防止するため酸化ケイ素を還元させることができる金属(Li、Na、Mg、Al、Caなど)を反応させて還元された酸化ケイ素を負極材として使用して非水電解質二次電池の非可逆容量を減少させ、効率を向上させることができた。  
40

【0037】

しかし、従来のように酸化ケイ素(SiO<sub>x</sub>O)粉末と固相のMg、Al、Caなどの金属粉末を反応させる場合、酸化ケイ素(SiO<sub>x</sub>)が上記金属粉末によって還元され、酸化リチウム(LiO<sub>2</sub>)およびケイ酸リチウム(Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)のような非可逆物質の生成が抑制され、初期充放電効率が向上した反面、上記酸化ケイ素(SiO<sub>x</sub>)と上記金属粉末が速い速度で反応してSiO<sub>x</sub>がSiとSiO<sub>2</sub>に分解される不均化反応(disproportionation)が急激に進行してケイ素結晶の大きさが数十nmに成長するようになることで、充放電時の体積変化が過度  
50

に大きくなることにより、サイクル寿命特性が低下する問題が発生した。

【0038】

したがって、本発明の発明者らは、酸化ケイ素(SiO<sub>x</sub>)粉末と金属粉末を反応させて容量特性が改善されると同時に、サイクル特性も向上した負極材を製造するために関連する実験を繰り返した。その結果、酸化ケイ素(SiO<sub>x</sub>)蒸気と酸化ケイ素(SiO<sub>x</sub>)蒸気を還元させることができる金属の蒸気を同時に発生させ、気相で反応させることによりケイ素の結晶が数nmレベルで制御され、添加された金属が最小の含有量で効率的に反応するようして電池容量も維持されるケイ素酸化物複合体を製造することができた。

【0039】

上記の目的を達成するために、本発明は、ケイ素i)ケイ素、ii)一般式SiO<sub>x</sub>(0<x<2)で表される酸化ケイ素、およびiii)ケイ素およびMを含む酸化物を含むケイ素酸化物複合体において、上記ケイ素酸化物複合体は、X線回折分析時の回折ピークが27°ないし32°および21°ないし23.5°の範囲でそれぞれ一つ以上現れ、上記MはMg、Li、Na、K、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、B、およびAlからなる群から選択されるいずれか一つの元素である上記ケイ素酸化物複合体を含む非水電解質二次電池用負極材を提供することができる。

【0040】

本明細書で使用される用語「酸化ケイ素」はSiO<sub>x</sub>に表示される一般的な化合物を指し、上記の酸化ケイ素は非晶質であるか、ケイ素結晶がケイ素酸化物に分散された構造であることもでき、望ましくはケイ素結晶がケイ素酸化物に分散された構造であることである。

10

20

【0041】

本発明によるケイ素酸化物複合体において、上記Mは、上記の酸化ケイ素を還元させることができるものであれば特に制限されないが、周期律表上のIa、IIa、VIA、およびIIIB族に属する元素を使用することができ、望ましくはMg、Li、Na、K、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、B、およびAlからなる群から選択されるいずれか一つの元素であることもあり、より好ましくはMg、Ca、またはAlであることができ、より好ましくは、Mgを使用することができ、上記ケイ素およびMを含む酸化物はMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>である場合もある。

【0042】

本発明によるケイ素酸化物複合体は、X線回折分析時、Si(111)に帰属される回折ピークの強度I<sub>Si(111)</sub>とMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(120)に帰属される回折ピークの強度I<sub>Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(120)</sub>の相対比の範囲が0<I<sub>Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(120)</sub>/I<sub>Si(111)</sub><1.0であることもできる。Si(111)に帰属される回折ピークの強度I<sub>Si(111)</sub>とMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(120)に帰属される回折ピークの強度I<sub>Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(120)</sub>の相対比が0である場合、Mgの添加量が過度に小さくMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(120)に帰属される回折ピークが観察されない場合であってMgの添加効果も表示されない。また、Si(111)に帰属される回折ピークの強度I<sub>Si(111)</sub>とMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(120)に帰属される回折ピークの強度I<sub>Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(120)</sub>の相対比が1以上の場合Si結晶の大きさが1nm未満の場合として、上記ケイ素酸化物複合体が非晶質であるか、Siの含有量が過度に小さく効率が低下することもあり、容量も減少することができる。

30

【0043】

本発明によるケイ素酸化物複合体において、X線回折分析時Si(111)の回折ピークの半值全幅(FWHM、Full Width at Half Maximum)を基にシェラーの式(sherrer equation)により求めた上記ケイ素酸化物複合体に含まれる上記ケイ素結晶の大きさが1nmないし50nmであることもでき、望ましくは3nmないし30nmこともできる。

40

【0044】

上記ケイ素結晶の大きさはMgの濃度と反応物の析出温度に応じて異なるように表示されることがあり、上記ケイ素結晶の大きさ(CS、Crystal Size)は、X線回折分析時Si(111)の回折ピークの半値幅(FWHM、Full Width at Half Maximum)を基礎とする一般式(1)で表されるシェラーの式(sherrer equation)によって求めることができる。

【0045】

$$C.S. [nm] = K \cdot \frac{1}{B \cdot \cos \theta} \quad - \text{一般式 (1)}$$

50

(上記一般式(1)で、 $K = 0.9$ 、 $\lambda = 0.154\text{nm}$ 、 $B = \text{半値全幅 (FWHM, rad)}$ 、 $\theta = \text{ピーク位置 (角度)}$ )

【0046】

上記ケイ素結晶の大きさが1nm未満の場合、電池の充放電効率が急激に減少することもでき、50nmを超える場合は、電池の容量特性およびサイクル特性が急激に減少することもできる。

【0047】

本発明によるケイ素酸化物複合体において、上記ケイ素酸化物複合体粉末の平均粒径( $D_{50}$ )が $0.1\mu\text{m}$ ないし $20\mu\text{m}$ であることもでき、望ましくは $0.5\mu\text{m}$ ないし $15\mu\text{m}$ であることもできる。

10

【0048】

上記ケイ素酸化物複合体粉末の平均粒径(粒子径)は、レーザー光回折法による粒度分布測定における重量平均値 $D_{50}$ (累積重量が全重量の50%になるときの粒子径やメジアン直径)で測定した値ですることができる。上記ケイ素酸化物複合体の平均粒径( $D_{50}$ )が $0.1\mu\text{m}$ 未満の場合、比表面積が増加して二次電池電極用スラリーの製造時に均一な混合がしにくくなつて負極材の分布が不均一に形成されることがあり、電極製造時に必要なバインダーの量の消耗が多くなつて負極の製造工程の効率が減少することもあり、単位体積あたり、充、放電容量が低下することもある。一方、上記ケイ素酸化物複合体の平均粒径( $D_{50}$ )が $20\mu\text{m}$ 超過の場合、電極膜の作製が困難になることもあり、充放電時、上記ケイ素の体積膨張現象で粉末が集電体から容易に剥離され得る。

20

【0049】

本発明によるケイ素酸化物複合体は、比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ ないし $50\text{m}^2/\text{g}$ であることができる。上記ケイ素酸化物複合体の比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合、スラリー作製後、コーティング工程で不均一な電極膜が形成されることがあり、 $50\text{m}^2/\text{g}$ を超える場合、電池の充放電時、電池内の副反応が多く発生して電池の特性が低下され得る。

【0050】

本発明によるケイ素酸化物複合体の表面に炭素系物質を含むコーティング層または蒸着層をさらに含むことができる。非水電解質二次電池用電極材としてケイ素系素材を適用する場合、電気抵抗が大きくなる問題点があるため、上記ケイ素系素材の表面を炭素で被覆して導電性を向上させることができる。

30

【0051】

上記炭素系物質の種類は特に限定されないが、混合物の形態の炭素系物質は、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッテンブラックなどの炭素ブラック類、および炭素繊維類を使用し得るか、上記ケイ素酸化物複合体の表面にコーティング層または蒸着層の形態の炭素系物質はメタン、エタン、エチレン、プロパン、ブタン、アセチレン、一酸化炭素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素系物質を使用することができ、望ましくは、負極材の導電性を向上させることができるという点で、炭素系物質が、上記ケイ素酸化物複合体の表面に形成されたコーティング層または蒸着層の形態であることができる。

【0052】

40

本発明によるケイ素酸化物複合体100重量部当たり、上記炭素系物質が1ないし20重量部であることができるし、望ましくは1ないし10重量部であることができる。

【0053】

上記炭素系物質の含量が、上記ケイ素酸化物複合体100質量部当たり1質量部未満の場合、電極の導電性、電池の充放電特性、およびサイクル特性の向上の効果を得ることができない可能性があり、20質量部を超える場合、電極の導電性、電池の充放電の特性、およびサイクル特性の観点からは問題がないこともありえるが、電極の比表面積が増加し、電極スラリー作製に困難があるか、電池容量が小さくなることもありえる。

【0054】

上記目的を達成するために、本発明は、ケイ素粉末対二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )粉末の比が

50

1:0.5ないし1:1.5のモル比となるように混合した酸化ケイ素粉末と、ケイ素対Mのモル比が1:0.01ないし1:1であるMを同時に反応器に注入する(i)段階；

上記酸化ケイ素粉末とMを1000ないし1800に加熱した後、500ないし900で冷却して析出する(ii)段階；および上記析出したケイ素酸化物複合体を平均粒径0.1μmないし20μmに粉碎する(iii)段階を含み、上記MはMg、Li、Na、K、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、B、およびAlからなる群から選択されるいずれか一つの元素である非水電解質二次電池用負極材の製造方法を提供することができる。

#### 【0055】

上記ケイ素酸化物の混合粉末を製造する(i)段階で、上記Mは上記酸化ケイ素を還元させることができるものであれば特に制限されないが、Mg、Li、Na、K、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、B、およびAlからなる群から選択されるいずれか一つの元素であることができ、望ましくはMg、Ca、またはAlであることができ、より望ましくはMgを使用することができる。10

#### 【0056】

上記ケイ素酸化物複合体を析出する(ii)段階で、ガス状の酸化ケイ素(SiO<sub>x</sub>)とガス状のM、望ましくはMgを反応させ、冷却、および析出する方法で獲得することができる。

#### 【0057】

上記ケイ素酸化物の混合粉末を加熱させる温度が1000未満である場合、熱処理による初期効率の向上が困難になることがある、1800を超える場合、ケイ素結晶が過度に成長して、リチウムイオンの吸蔵によるケイ素結晶の体積膨張および収縮により上記のケイ素酸化物複合体の構造に亀裂が発生し、サイクル特性が低下されうる。20

#### 【0058】

本発明による上記ガス状の酸化ケイ素(SiO<sub>x</sub>)とガス上のMは、それぞれ0.01ないし1torrの減圧雰囲気の中で加熱工程によって形成されることができる。

#### 【0059】

上記ケイ素酸化物の混合粉末を加熱した後、冷却してケイ素酸化物複合体を析出する温度は500ないし900であることができる。上記冷却してケイ素酸化物複合体を析出する温度が500未満である場合、上記酸化ケイ素と上記Mが気相で反応した後、急速に冷却され、ナノ粉末が生成されることにより、上記ケイ素酸化物複合体の比表面積が急激に増加して電池の特性が低下することがあり、900を超える場合、ケイ素結晶の大きさが数十nm以上に大きくなることにより、電池の寿命特性が急激に低下されうる。30

#### 【0060】

本発明による上記ケイ素酸化物複合体を粉碎する(iii)段階の後、上記ケイ素酸化物複合体の炭素系原料ガスを注入し、600ないし1200で30分ないし8時間熱処理して上記ケイ素酸化物複合体の表面に炭素系物質を含むコーティング層または蒸着層を形成する(iii)段階をさらに含む非水電解質二次電池用負極材の製造方法を提供することができる。

#### 【0061】

上記ケイ素酸化物複合体の表面に炭素系物質を含むコーティング層または蒸着層を形成する方法は、特に限定されるものではないが、上記ケイ素酸化物複合体の表面に有機高分子被膜を形成させた後、不活性雰囲気の中で熱分解させることができ、または炭化水素または有機物ガスを熱処理して、化学蒸着(chemical vapor deposition)方法で炭素系物質を含むコーティング層または蒸着層を形成することができ、望ましくは化学蒸着方法を使用することができる。40

#### 【0062】

上記化学蒸着方法による場合、温度が600未満であれば、上記炭素系物質が形成されないか、または過度に遅く生産されうるため、生産性が低下することがあり、1,200を超えると、原料ガスの分解が促進され、炭素系物質がよく形成されないことがある。

#### 【0063】

上記炭素系原料ガスは、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタン、エタン、エチレン、プロパン、ブタン、アセチレン、および一酸化炭素などの炭化水素系物質を利用すること50

ができ、より安価な液化石油ガス（LPG）または液化天然ガス（LNG）などのガスを使用することができる。

【0064】

上記ケイ素酸化物複合体の表面に形成された炭素系物質は、結晶質炭素、非晶質炭素、炭素繊維、炭素ウィスカ、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、グラフェン、酸化グラフェン、および還元された酸化グラフェンの中から選択されるいずれか、またはこれらの組み合わせを含むことができる。

【0065】

また、本発明は、上述の非水電解質二次電池用負極材を含む非水電解質二次電池用負極及びこれを含む非水電解質二次電池を提供することができる。

10

【0066】

上記負極が負極合剤だけで構成されることができ、負極集電体とその上に担持された負極合剤層で構成されることもできる。同様に、正極が正極合剤だけで構成されることができ、正極集電体とその上に担持された正極合剤層で構成されることもできる。また、上記負極合剤と上記正極合剤は導電剤、結着剤などをさらに含むことができる。

【0067】

上記負極集電体を構成する材料および上記正極集電体を構成する材料として該当分野で公知の材料を用いることができ、上記負極及び上記正極に添加される結着剤、導電剤などで当該分野で公知の材料を利用することができる。

【0068】

上記負極が集電体とその上に担持された活物質層で構成されている場合、上記負極は、上記第2段階で製造されたケイ素複合体および炭素材料などを含む合剤ペースト（material mixture paste）を集電体の表面に塗布して、乾燥することにより、製造することができる。

20

【0069】

非水電解液は、非水溶媒と、その非水溶媒に溶解されたリチウム塩を含むことができる。上記非水溶媒としては、当該分野で一般的に利用されている溶媒を使用することができ、望ましくは、非プロトン性有機溶媒（aprotic organic solvent）を用いることができる。上記非プロトン性有機溶媒としては、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などの環状カーボネート、プラノン（furanone）などの環状カルボン酸エステル、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、1,2-メトキシエタン、1,2-エトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの鎖状エーテル、およびテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテルを使用することができ、これを単独または2種以上混合して使用することができる。

30

【実施例】

【0070】

以下、本発明の実施例について詳細に説明することにする。

【0071】

<実施例1>マグネシウムが含まれているケイ素酸化物複合体の製造

40

ケイ素粉末と二酸化ケイ素（SiO<sub>2</sub>）粉末を1:1のモル比で均一に混合した粉末15kgとマグネシウム1.5kgを0.01ないし1 torrの減圧雰囲気で1400°Cで熱処理して、上記ケイ素酸化物の混合粉末に含まれている酸化ケイ素蒸気とマグネシウム蒸気を同時に発生させることで、気相で反応させた後、800°Cで冷却させて析出した後、ジェットミルで粉碎し、平均粒径（D<sub>50</sub>）が4 μmのマグネシウムが含まれているケイ素酸化物複合体粉末を回収した。

【0072】

回収されたケイ素酸化物複合体粉末をチューブの形の電気炉を用いて1000°C、2時間の条件でアルゴン（Ar）とメタン（CH<sub>4</sub>）の混合ガスの下でCVD処理をして、炭素含有量が5wt%である炭素コーティング層が形成されたマグネシウムが含まれているケイ素酸化物複

50

合体（試料1）を製造した。

【0073】

上記マグネシウムが含まれているケイ素酸化物複合体（試料1）に対してICP-AES（誘導結合プラズマ原子発光分光分析法）の分析結果、マグネシウム濃度が9wt%であることを確認し、X線回折分析（CuK $\alpha$ ）した結果、ケイ素結晶の大きさが9nmであることを確認した。

【0074】

<実施例2>マグネシウムが含まれているケイ素酸化物複合体の製造

上記実施例1でマグネシウムの注入量を2.5kgに増加させたことを除いては、上記実施例1と同様の方法でマグネシウムが含まれているケイ素酸化物複合体（試料2）を製造した。

10

【0075】

上記マグネシウムが含まれているケイ素酸化物複合体（試料2）についてICP-AES（誘導結合プラズマ原子発光分光分析法）の分析結果、マグネシウム濃度が14.6wt%であることを確認し、X線回折分析（CuK $\alpha$ ）した結果、ケイ素結晶の大きさが15nmであることを確認した。

【0076】

<比較例1>ケイ素酸化物の製造

ケイ素粉末と二酸化ケイ素（SiO<sub>2</sub>）粉末を1:1のモル比で均一に混合した後、0.01ないし1 torrの減圧雰囲気で1400 $^{\circ}$ Cで熱処理して酸化ケイ素蒸気を発生させることで、気相で反応させた後、800 $^{\circ}$ Cで冷却させて析出した後、ジェットミルで粉碎し、平均粒径（D<sub>50</sub>）が4 $\mu$ mのケイ素酸化物粉末（試料3）を回収した。

20

【0077】

回収されたケイ素酸化物粉末をチューブの形の電気炉を用いて1000 $^{\circ}$ C、2時間の条件でアルゴン（Ar）とメタン（CH<sub>4</sub>）の混合ガスの下でCVD処理をして、炭素含量が5wt%である炭素コーティング層が形成されたケイ素酸化物（試料3-1）を製造した。

【0078】

上記ケイ素酸化物（試料3-1）について、X線回折分析（CuK $\alpha$ ）した結果、ケイ素結晶の大きさが5nmであることを確認した。

【0079】

<比較例2>ケイ素酸化物の製造

30

上記比較例1で回収されたケイ素酸化物粉末（試料3g）をチューブ形の電気炉を用いて1000 $^{\circ}$ C、2時間の条件でアルゴン（Ar）とメタン（CH<sub>4</sub>）の混合ガスの下でCVD処理をして、炭素の含量が5wt%である炭素コーティング層が形成されたケイ素酸化物（試料4）を製造した。

【0080】

上記ケイ素酸化物（試料4）について、X線回折分析（CuK $\alpha$ ）した結果、ケイ素結晶の大きさが7nmであることを確認した。

【0081】

<比較例3>アルミニウムが含まれているケイ素酸化物複合体の製造

40

上記比較例1で製造したケイ素酸化物（試料3-1）と、平均粒径が2 $\mu$ mのアルミニウム粉末を混合した後、700 $^{\circ}$ Cで熱処理してアルミニウムが含まれているケイ素酸化物複合体（試料5）を製造した。

【0082】

上記アルミニウムが含まれているケイ素酸化物複合体（試料5）についてICP-AES（誘導結合プラズマ原子発光分光分析法）分析の結果、アルミニウム濃度が10wt%であることを確認し、X線回折分析（CuK $\alpha$ ）した結果、ケイ素結晶の大きさが45nmであることを確認した。

【0083】

<実験例1> X線回折分析による回折ピーク強度比の分析

上記実施例1及び実施例2で製造された試料についてX線回折分析の結果を図1および図2

50

に示した。

【0084】

また、 $28.5^\circ$ でSi (111)に帰属される回折ピークの強度 $I_{Si(111)}$ と $22.9^\circ$ で表示される $Mg_2SiO_4$  (120)に帰属される回折ピークの強度 $I_{Mg_2SiO_4(120)}$ の相対比を計算し、これを下記表1に示した。

【0085】

【表1】

	実施例1(試料1)	実施例2(試料2)
XRD強度比		
$I_{Mg_2SiO_4(120)}/I_{Si(111)}$	0.1	0.3

10

【0086】

<製造例>コインセル製作

上記実施例1と実施例2および比較例1ないし比較例3で製造した試料1ないし5を負極材として、導電材としてSuper-P black、バインダーとしてPAA (Poly Acrylic acid) を質量比が80:10:10になるようにN-メチルピロリドンと混合してスラリー状態の組成物を製造した。

【0087】

上記組成物を厚さ $18\mu m$ の銅箔に塗布して乾燥させることにより、上記銅箔の片面に厚さ $30\mu m$ の活物質層を形成し、直径14 $\phi$ の円形にパンチング試験用電極を製造し、反対極に厚さ0.3mmの金属リチウム箔を使用した。

20

【0088】

分離膜として厚さ0.1mmの多孔質ポリエチレンシートを使用し、電解液としてエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の体積比1:1の混合溶媒に、リチウム塩として、 $LiPF_6$ を約1モル/Lの濃度で溶解させたものを用いた。これらの構成要素をステンレス製容器に内蔵して、厚さmm、直径32mm(いわゆる2032型)の一般的形状の評価用コインセルを製造した。

【0089】

<実験例2>電池特性の評価

30

上記製造例でサンプルごとに製作したコインセルを0.05Cの定電流で電圧が0.01Vになるまで充電し、0.05Cの定電流で電圧が1.5Vになるまで放電して放電容量および初期効率を求めた。

【0090】

また、上記製造例でサンプルごとに製作したコインセルを0.2Cの定電流で電圧が0.01Vになるまで充電し、0.2Cの定電流で電圧が1.5Vになるまで放電して1回の充電/放電の後のサイクル特性を求めた。

【0091】

上記放電容量、初期効率、およびサイクル特性を下記のように計算し、その結果を下記表2に示した。

40

【0092】

初期放電容量：1<sup>th</sup>サイクルでの放電容量

初期効率： $100 \times (1^{th} \text{サイクルでの放電容量}) / (1^{th} \text{サイクルでの充電容量})$

容量維持率： $100 \times (30^{th} \text{サイクルでの放電容量}) / (1^{th} \text{サイクルでの放電容量})$

【0093】

【表2】

	Mg含量 (wt%)	Al含量 (wt%)	Si結晶の 大きさ (nm)	XRD強度比 $I_{Mg_2SiO_4(120)}/I_{Si(111)}$	放電容量 (mAh/g)	初期効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例1 (試料1)	9.0	0	9	0.1	1346	80.7	87
実施例2 (試料2)	14.6	0	15	0.3	1333	83.4	83
比較例1 (試料3-1)	-	0	5	-	1480	72.1	88
比較例2 (試料4)	-	0	7	-	1559	74.3	85
比較例3 (試料5)	-	10	45	-	1309	80.8	64

## 【0094】

上記表2に示すように、マグネシウムを含むケイ素酸化物複合体を負極材として使用した試料1及び試料2を含むコインセル電池の場合、初期充放電効率が向上されており、容量維持率も高く表示されるのが確認できた。

## 【0095】

また、試料1及び試料2対比試料3-1と試料4のケイ素酸化物(SiO<sub>x</sub>)を負極材として使用したコインセル電池の場合、容量維持率が高いが、初期充放電効率は75%未満で表示されるのが確認できた。

## 【0096】

一方、試料5で製造したアルミニウムを含むケイ素酸化物複合体を負極材として使用したコインセル電池の場合、初期効率が向上したが、充放電時の不均一な反応が進行されてケイ素結晶の大きさが急激に成長して構造が不安定られた結果、容量維持率が著しく低く表示されるのが確認できた。

## 【0097】

前述した本発明の説明は、例示のためのものであり、本発明が属する技術分野の通常の知識を有する者は、本発明の技術的思想や必須の特徴を変更しなくて他の具体的な形で容易に変形が可能であることを理解することができる。したがって、以上で記述した実施例は、すべての面で例示的なものであり限定的ではないと理解しなければならない。例えば、単一型で説明されている各構成要素は、分散されて実施されることもあり、同様に分散されたものと説明されている構成要素も結合された形で実施することができる。

## 【0098】

本発明の範囲は後述する特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲の意味および範囲、そしてその均等概念から導き出されるすべての変更または変形された形態が本発明の範囲に含まれるものと解釈されるべきである。

本明細書の開示内容は、以下の態様を含み得る。

## (態様1)

i) ケイ素、ii) 一般式 SiO<sub>x</sub>(0<x<2)で表される酸化ケイ素、およびiii) ケイ素およびMを含む酸化物を含むケイ素酸化物複合体において、

上記ケイ素酸化物複合体は、X線回折分析時の回折ピークが27°乃至32°および21°乃至23.5°の範囲でそれぞれ一つ以上現れ、

上記MはMg、Li、Na、K、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、B、およびAlからなる群から選択されるいずれか一つの元素である

10

20

30

40

50

ケイ素酸化物複合体を含む非水電解質二次電池用負極材。

( 態 様 2 )

第1項において、

上記MはMgである非水電解質二次電池用負極材。

( 態 様 3 )

第1項において、

上記ケイ素およびMを含む酸化物は、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>である非水電解質二次電池用負極材。

( 態 様 4 )

第1項において、

上記ケイ素酸化物複合体は、X線回折分析時Si (111) に帰属される回折ピークの強度I<sub>Si (111)</sub> とMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (120) に帰属される回折ピークの強度I<sub>Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (120)</sub> の相対比の範囲が0<I<sub>Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (120)</sub> / I<sub>Si (111)</sub> <1.0である非水電解質二次電池用負極材。

10

( 態 様 5 )

第1項において、

X線回折分析時Si (111) の回折ピークの半値全幅 (FWHM、Full Width at Half Maximum) をもとにシェラーの式 (sherrer equation) により求めた上記ケイ素酸化物複合体に含まれる上記ケイ素結晶の大きさが1nmないし50nmである非水電解質二次電池用負極材。

( 態 様 6 )

第1項において、

上記ケイ素酸化物複合体粉末の平均粒径 (D<sub>50</sub>) が0.1 μmないし20 μmである非水電解質二次電池用負極材。

20

( 態 様 7 )

第1項において、

上記ケイ素酸化物複合体の比表面積1m<sup>2</sup>/gないし50m<sup>2</sup>/gである非水電解質二次電池用負極材。

( 態 様 8 )

第1項において、

上記ケイ素酸化物複合体の表面に炭素系物質を含むコーティング層または蒸着層をさらに含む非水電解質二次電池用負極材。

( 態 様 9 )

30

第8項において、

上記ケイ素酸化物複合体100重量部当たり、上記炭素系物質が1ないし20重量部である非水電解質二次電池用負極材。

( 態 様 10 )

第1項ないし第9項のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材を含むリチウムイオン電池。

( 態 様 11 )

ケイ素対二酸化ケイ素 (SiO<sub>2</sub>) 粉末のモル比が1:0.5ないし1:1.5となるように混合した酸化ケイ素粉末と、ケイ素対Mのモル比が1:0.01ないし1:1であるMを同時に反応器に注入する (i) 段階；

40

上記酸化ケイ素粉末とMを1000ないし1800に加熱した後、500ないし900で冷却してケイ素酸化物複合体を析出する (ii) 段階；と

上記析出されたケイ素酸化物複合体を平均粒径0.1 μmないし20 μmで粉碎する (iii) 段階を含み、上記MはMg、Li、Na、K、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、B、およびAlからなる群から選択されるいずれか一つの元素である

第1項による非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

( 態 様 12 )

第11項において、

上記ケイ素酸化物複合体を析出する (ii) 段階において、上記加熱させる工程は、0.01ないし1 torrの減圧雰囲気で行われるものである非水電解質二次電池用負極材の製造方法

50

## (態様 13)

## 第11項において、

上記ケイ素酸化物複合体を粉碎する(iii)段階の後、上記ケイ素酸化物複合体の炭素系物質原料ガスを注入し、600ないし1200で30分ないし8時間熱処理して

上記ケイ素酸化物複合体の表面に炭素系物質を含むコーティング層または蒸着層を形成する(iv)段階をさらに含む非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

## (態様 14)

## 第11項において、

上記MはMgである非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

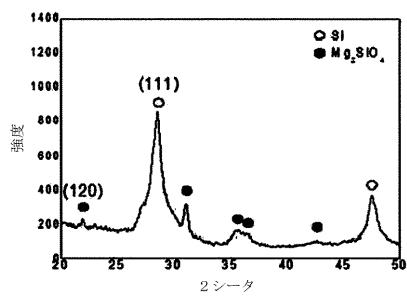
10

## 【産業上の利用可能性】

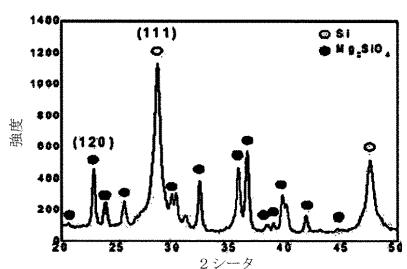
## 【0099】

本発明によるケイ素酸化物複合体を含む非水電解質二次電池用負極材によれば、電池容量が高く、サイクル特性および充放電効率が改善された非水電解質二次電池を製造して二次電池の産業分野で利用可能である。

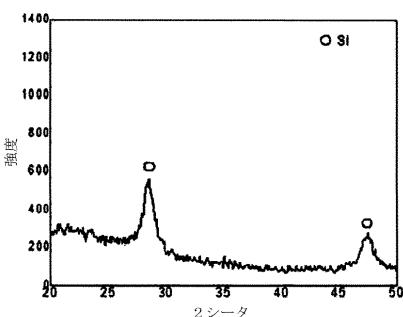
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(51)Int.CI.

F I

H 0 1 M 4/36  
C 0 1 B 33/22

C

(72)発明者 キム・キヨン

大韓民国15094キヨンギド、シフンシ、ソヘアンロ148番

審査官 鈴木 雅雄

(56)参考文献 特開2012-033317 (JP, A)

特開2010-170943 (JP, A)

特開2014-220216 (JP, A)

国際公開第2011/077654 (WO, A1)

米国特許出願公開第2014/0377653 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

H 0 1 M 4 / 3 8

C 0 1 B 3 3 / 2 2

H 0 1 M 4 / 3 6

H 0 1 M 4 / 4 8