

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5601536号
(P5601536)

(45) 発行日 平成26年10月8日(2014.10.8)

(24) 登録日 平成26年8月29日(2014.8.29)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/36 E
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/587
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 1 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-223324 (P2011-223324)	(73) 特許権者	507151526
(22) 出願日	平成23年10月7日(2011.10.7)		株式会社GSユアサ
(62) 分割の表示	特願2002-304654 (P2002-304654) の分割		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地
原出願日	平成14年10月18日(2002.10.18)	(74) 代理人	110001036
(65) 公開番号	特開2012-9457 (P2012-9457A)		特許業務法人暁合同特許事務所
(43) 公開日	平成24年1月12日(2012.1.12)	(72) 発明者	田淵 徹
審査請求日	平成23年10月7日(2011.10.7)		京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内
		(72) 発明者	青木 寿之
			京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内
		(72) 発明者	西江 勝志
			京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解質とからなる非水電解質二次電池において、前記負極活物質が、ケイ素Siからなる粒子と、ケイ素酸化物SiO_x（但し、0 < x ≤ 2）からなる粒子と、炭素材料とから構成される複合粒子を含み、前記ケイ素Siと前記ケイ素酸化物SiO_xとの合計に対する前記ケイ素Siの割合が、20重量%以上80重量%以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【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に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池は、起電力が大きく、エネルギー密度が高いため、携帯用電子機器などの電源として広く利用されている。

従来、非水電解質二次電池においては、リチウムのデンドライト析出を防止できることから負極活物質として炭素材料が広く用いられてきた。しかし、負極活物質として炭素材料を用いた場合、その放電容量を理論容量（372 mA h / g）以上に増大させることはできないため、電池としての放電容量を10%以上増大させることは困難であるという問題点があった。

【 0 0 0 3 】

そこで、放電容量を増大させ、電池の高エネルギー密度化を図るために、リチウムと合金化する金属を活物質として用いる試みがなされている。このような金属としては、ケイ素が挙げられる（例えば、特許文献 1 参照。）。

【 0 0 0 4 】

ケイ素は各原子に 4 個の原子が配位して形成された四面体が連なったダイヤモンド型の結晶構造を有し、極めて多量のリチウムイオンを吸蔵できる。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、ケイ素はリチウムイオンの吸蔵に伴う体積膨張が大きく、充放電の繰り返しにより微粉化しやすい。この微粉化により、導電経路が断絶する部分が発生し、集電効率が低下する。このため、充電 - 放電のサイクルが進むと、急激に容量が低下し、サイクル寿命が短いものとなってしまう。このような理由から、ケイ素を負極活物質として用いた場合、例えば 50 サイクル後の容量保持率を 20 % 以上向上させることは困難であった。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開平 7 - 2 9 6 0 2 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

20

【 0 0 0 7 】

本発明は上記のような事情に基づいて完成されたものであって、高いエネルギー密度を有し、さらにサイクル特性に優れた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 】

【 0 0 0 8 】

上記の目的を達成するための手段として、請求項 1 の発明は、正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解質とからなる非水電解質二次電池において、前記負極活物質が、ケイ素 Si からなる粒子と、ケイ素酸化物 SiO_x （但し、 $0 < x < 2$ ）からなる粒子と、炭素材料とから構成される複合粒子を含み、前記ケイ素 Si と前記ケイ素酸化物 SiO_x との合計に対する前記ケイ素 Si の割合が、20 重量 % 以上 80 重量 % 以下であることを特徴とする。

30

【 0 0 0 9 】

負極活物質が Si からなる粒子と、 SiO_x からなる粒子（但し、 $0 < x < 2$ ）とを含むことにより、高いエネルギー密度の非水電解質二次電池を得ることができる。これは、 Si からなる粒子、及び SiO_x からなる粒子は、リチウムイオンと固溶体や金属間化合物を形成することにより、リチウムイオンを多量に吸蔵することができるからである。

また、 Si は SiO_x に比べて放電容量が大きいので、 Si の割合を 20 重量 % 未満とすると、放電容量が低下するから好ましくない。一方、 SiO_x は Si に比べて、充放電に伴う体積膨張が小さく、サイクル特性に優れているので、 Si の割合が 80 重量 % を超えると、サイクル特性が低下するから好ましくない。したがって、 Si と SiO_x との合計に対する Si の割合は、20 重量 % 以上 80 重量 % 以下が好ましい。

40

【 0 0 1 0 】

参考例として、非水電解質二次電池において、前記ケイ素 Si からなる粒子と前記ケイ素酸化物 SiO_x （但し、 $0 < x < 2$ ）からなる粒子は、ケイ素 Si とケイ素酸化物 SiO_x （但し、 $0 < x < 2$ ）とを含む二次粒子を構成しており、前記二次粒子は前記炭素材料を含まないものであり、前記炭素材料の平均面間隔 $d(002)$ は 0.3354 nm 以上 0.35 nm 以下であることとしてもよい。

【 0 0 1 3 】

負極活物質が、 Si と SiO_x （但し、 $0 < x < 2$ ）とを含む粒子を含むことにより、高いエネルギー密度の非水電解質二次電池を得ることができる。これは、 Si と SiO_x

50

とを含む粒子は、リチウムイオンと固溶体や金属間化合物を形成することにより、リチウムイオンを多量に貯蔵することができるからである。

【0014】

SiO_x (但し、 $0 < x \leq 2$) は、 x が 2 以下であると高い放電容量を示すから、負極活物質として好ましく使用できる。この理由は以下のように考えられる。ケイ素原子に対する酸素原子の比が 2 以下であるようなケイ素酸化物は、ケイ素原子と酸素原子との結合の他に、ケイ素原子同士の結合を含んだ骨格構造を形成していると考えられる。このような構造中では、リチウムイオンを吸蔵可能なサイトが非常に多いと考えられる。このため、リチウムイオンを容易にしかも多量に吸蔵放出できると考えられるのである。さらに、 SiO_x を含むことにより体積膨張が抑制されるため、 Si のみを負極活物質とする場合よりもサイクル特性が向上すると考えられる。

10

【0015】

さらに、前記の負極活物質と炭素材料とを混合することにより、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。これは、充放電に伴って、 Si からなる粒子や、 SiO_x からなる粒子、 Si と SiO_x とを含む粒子が微粉化したとしても、炭素材料によって導電経路が維持されるので、集電力の低下が抑制されるからである。

【0016】

負極活物質全体に対する、複合粒子を構成する炭素材料 (以下、これを炭素材料 A とする。) の割合が 3 重量 % 未満であると、充放電を繰り返した際に、 Si からなる粒子、 SiO_x からなる粒子、及び Si と SiO_x とを含む粒子の微粉化に伴う導電経路の断絶を防止することができず、サイクル特性が低下するので好ましくない。また、60 重量 % を超えると放電容量が低下するので好ましくない。したがって、負極活物質全体に対する炭素材料の割合は 3 重量 % 以上 60 重量 % 以下が好ましい。

20

【0017】

最も結晶性の高い黒鉛材料の $d(002)$ は 0.3354 nm なので、負極活物質に用いられる炭素材料 A の $d(002)$ は 0.3354 nm 以上が好ましい。他方、 0.35 nm を超えると、炭素材料 A そのものの導電性が低くなるから好ましくない。以上より、平均面間隔 $d(002)$ は、 0.3354 nm 以上 0.35 nm 以下が好ましい。 $d(002)$ は、例えば、理学電機製、X-Ray Diffractometer、RINT 2000 を使用し、 CuK 線を用いて測定できる。

30

【0018】

複合粒子を構成する炭素材料 A を、天然黒鉛、人造黒鉛、アセチレンブラック、気相成長炭素繊維からなる群の中から選択することにより、サイクル特性を向上させることができる。これは、上記炭素材料の導電性が高いため、 Si からなる粒子、 SiO_x からなる粒子、及び Si と SiO_x とを含む粒子の導電経路を維持することが容易となるからである。上記炭素材料は、単独で使用しても良く、また 2 種以上を混合して用いてもよい。

【0019】

複合粒子の表面に炭素材料 (以下、複合粒子の表面を被覆する炭素材料を炭素材料 B とする。) が被覆されることにより、サイクル特性が向上した非水電解質二次電池を得ることができる。この理由は、以下のように考えられる。複合粒子の表面に露出した Si からなる粒子、 SiO_x からなる粒子、及び Si と SiO_x とを含む粒子については、充放電の繰り返しにより発生した微粉が複合粒子から脱落することによりサイクル特性が低下する場合がある。この複合粒子を炭素材料 B で被覆することにより、複合粒子の表面に露出していた Si からなる粒子、 SiO_x からなる粒子、及び Si と SiO_x とを含む粒子についても、導電経路を維持することが可能となるので、サイクル特性が向上すると考えられる。

40

【0020】

また、複合粒子の表面を炭素材料で被覆しない場合、 Si からなる粒子、 SiO_x からなる粒子、及び Si と SiO_x とを含む粒子上には、リチウムイオンとの反応性が他と比べて高い部分が存在し、リチウムイオンの吸蔵・放出反応は、この反応性の高い部分で集

50

中的に進行するという、いわゆる反応ムラが発生することがある。すると、反応性の高い部分では、リチウムイオンの吸蔵により負極活物質の体積が膨張するのに対し、反応性の低い部分では、負極活物質の体積膨張は小さなものとなる。このような体積変動のムラが発生することにより、 Si からなる粒子、 SiO_x からなる粒子、及び Si と SiO_x とを含む粒子の形状が崩れて周囲から孤立した部分が生じ、導電経路が断絶されることもある。

【0021】

複合粒子の表面が導電性を有する炭素材料Bで被覆されていることにより、上記のような反応ムラが緩和され、 Si からなる粒子、 SiO_x からなる粒子、及び Si と SiO_x とを含む粒子とリチウムイオンとは均一に反応するようになる。これにより、 Si からなる粒子、 SiO_x からなる粒子、及び Si と SiO_x とを含む粒子は均一に体積膨張するから、孤立化が防止されて導電経路が維持される結果、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

10

【0022】

負極活物質全体に対する、炭素材料全部（炭素材料Aと炭素材料Bとの合計）の割合が、30重量%未満であると、充放電の繰り返しにより Si からなる粒子、 SiO_x からなる粒子、及び Si と SiO_x とを含む粒子の微粉が発生した場合に、導電経路を維持することができなくなる結果、サイクル特性が低下するから好ましくない。80重量%を超えると、 Si からなる粒子、 SiO_x からなる粒子、及び Si と SiO_x とを含む粒子の割合が低下する結果、放電容量が低下するから好ましくない。したがって、負極活物質全体に対する、炭素材料全部の割合は、30重量%以上80重量%以下が好ましい。

20

【0023】

負極活物質全体に対する、複合粒子の表面を覆っている炭素材料Bの割合が、0.5重量%未満であると、上記複合粒子の表面を十分に被覆することができないため、サイクル特性が低下するから好ましくない。40.0重量%を超えると、 Si からなる粒子、 SiO_x からなる粒子、及び Si と SiO_x とを含む粒子の割合が低下する結果、放電容量が低下するから好ましくない。したがって、負極活物質全体に対する、複合粒子の表面を覆っている炭素材料Bの割合は、0.5重量%以上40.0重量%以下が好ましい。

【0024】

負極活物質のBET比表面積が $10.0\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、バインダの結着性が低下する。このため、充放電に伴う負極活物質の膨張、収縮により、負極活物質間に隙間が生じ、負極活物質同士の電氣的接触が断絶する結果、サイクル特性が低下するから好ましくない。したがって、負極活物質のBET比表面積が $10.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。

30

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、高いエネルギー密度を有し、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。すなわち、炭素材料を負極活物質として用いた従来の電池と比べて、放電容量を10%以上増大させることができ、さらに、ケイ素と炭素との複合体を負極活物質として用いた電池と比べて、容量保持率を20%以上も向上させることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】実施例1の発明に係る負極活物質の断面を示す模式図

【図2】実施例2の発明に係る負極活物質の断面を示す模式図

【図3】参考例2に係る負極活物質の断面を示す模式図

【図4】参考例3に係る負極活物質の断面を示す模式図

【図5】本発明の一実施形態の角形非水電解質二次電池の縦断面図

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、本発明の実施形態を添付図面に基づいて説明する。

50

図5は、本発明の一実施形態である角形非水電解質二次電池の概略断面図である。この角形非水電解質二次電池21は、アルミニウム箔からなる正極集電体に正極合剤を塗布してなる正極23と、銅箔からなる負極集電体に負極合剤を塗布してなる負極24とがセパレータ25を介して巻回された扁平巻状電極群22と、非水電解液とを電池ケース26に収納してなる。

【0028】

電池ケース26には、安全弁28を設けた電池蓋27がレーザー溶接によって取り付けられ、負極端子29は負極リード31を介して負極24と接続され、正極23は正極リード30を介して電池蓋27と接続されている。

【0029】

正極活物質としては、リチウムイオンが可逆的に挿入・脱離することができる化合物を使用することができる。このような化合物の例としては以下の物質が挙げられる。無機化合物としては、組成式 Li_xMO_2 （Mは1種又は2種以上の遷移金属、 $0 < x \leq 1$ ）、または組成式 $Li_yM_2O_4$ （Mは1種又は2種以上の遷移金属、 $0 < y \leq 2$ ）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化合物等を用いることができる。これらの具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_2Mn_2O_4$ 、 MnO_2 、 FeO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 等が挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性ポリマーなどが挙げられる。更に、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種正極活物質を混合して用いても良い。

【0030】

上記の正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を金属箔からなる正極集電体に塗工することにより正極板を製造することができる。

【0031】

導電剤の種類は特に制限されず、金属であっても非金属であってもよい。金属の導電剤としては、CuやNiなどの金属元素から構成される材料を挙げることができる。また、非金属の導電剤としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどの炭素材料を挙げることができる。

【0032】

結着剤は、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば特にその種類は制限されない。具体的には、セルロース、カルボキシメチルセルロース、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、プロピレン-オレフィン（炭素数2~12）共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体などを用いることができる。

【0033】

正極集電体には、例えば、Al、Ta、Nb、Ti、Hf、Zr、Zn、W、Bi、およびこれらの金属を含む合金などを例示することができる。これらの金属は、電解液中での陽極酸化によって表面に不動態皮膜を形成するため、正極集電体と電解液との接触部分において非水電解質が酸化分解するのを有効に防止することができる。その結果、非水系二次電池のサイクル特性を有効に高めることができる。

【0034】

図1に、請求項1の発明に係る負極活物質の断面を示す模式図を示す。負極活物質は、Siからなる粒子11と、 SiO_x からなる粒子12（但し、 $0 < x \leq 2$ ）と、炭素材料A13とから構成される複合粒子10を含む。

【0035】

上記の複合粒子10は、Siからなる粒子11と、 SiO_x からなる粒子12と、炭素材料A13とを、ミルを用いてミリングすることにより得ることができる。このとき、大気中でもよいが、アルゴンや窒素などの不活性雰囲気下でミリングするのが好ましい。ミルの種類としては、ボールミル、振動ミル、衛生ボールミル、チューブミル、ジェットミ

10

20

30

40

50

ル、ロッドミル、ハンマーミル、ローラーミル、ディスクミル、アトライタミル、遊星ボールミル、インパクトミルなどが挙げられる。また、メカニカルアロイ法を用いてもよい。ミリング温度は10 ~ 300 の範囲で行うことができる。また、ミリング時間は30秒 ~ 48時間の範囲で行うことができる。

【0036】

また本発明においては、図2に示すように、上記複合粒子10の表面に炭素材料B14が被覆されたものを負極活物質として用いることもできる。

【0037】

図3に、参考例2に係る負極活物質の断面を示す模式図を示す。負極活物質は、Siと SiO_x とを含む粒子15（但し、 $0 < x \leq 2$ ）と、炭素材料A13とから構成される複合粒子16を含む。

10

【0038】

上記複合粒子16は、Siと SiO_x とを含む粒子15と、炭素材料A13とを、図1に示した複合粒子10と同様の方法により得ることができる。

また、参考例3として、図4に示すように、上記複合粒子16の表面に炭素材料B14が被覆されたものを負極活物質として用いることもできる。

【0039】

複合粒子10、16の表面に炭素材料B14を被覆させるには、有機化合物を複合粒子10、16の表面に被覆した後に焼成する方法や、化学気相析出（CVD）法などを用いることができる。

20

【0040】

CVD法においては、反応ガスとしては、メタン、アセチレン、ベンゼン、トルエン等の有機化合物を用いることができる。反応温度は、700 ~ 1300 の範囲で行うことができる。反応時間は30秒 ~ 72時間の範囲で行うことができる。CVD法によると、被覆した有機化合物を焼成する方法に比べて、低い反応温度で炭素材料を被覆できる。このため、Siからなる粒子11、 SiO_x からなる粒子12、及びSiと SiO_x とを含む粒子15の融点以下で被覆処理を行えるので好ましい。

【0041】

炭素材料B14が複合粒子10の表面に被覆されているか否かは、ラマン分光分析を行うことにより確認できる。ラマン分光分析は試料の表面部分の分析を行うから、複合粒子10表面に炭素材料B14が全体に被覆されている場合には、表面に被覆された炭素材料B14の結晶性を示すR値（強度比 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度）が、負極活物質粒子のどこで測定しても一定の値を示すことになる。このラマン分光分析には例えば、JOBIN, YVON製 T64000を使用することができる。

30

【0042】

Siからなる粒子、 SiO_x （但し、 $0 < x \leq 2$ ）からなる粒子、Siと SiO_x （但し、 $0 < x \leq 2$ ）とを含む粒子としては、フッ酸、硫酸などの酸で洗浄されたものや、水素で還元されたものなども使用できる。

【0043】

40

負極活物質全体に対する、炭素材料A13、炭素材料B14の割合は、熱重量分析を行うことにより測定することができる。例えば、 10 ± 2 /分で熱重量測定した場合、炭素材料A13、炭素材料B14の重量減少は30 ~ 1000 の範囲で観測される。そして、580 近辺において、複合粒子10の表面に被覆された、比較的結晶性の低い炭素材料B14の重量減少が観測され、次に、610 近辺に、Siからなる粒子11、 SiO_x からなる粒子12、及びSiと SiO_x とを含む粒子15と共にミリングされた炭素材料A13の重量減少が観測される。Siからなる粒子11、 SiO_x からなる粒子12、及びSiと SiO_x とを含む粒子15の重量減少は、1500 ~ 2000 近辺において観測される。この結果から、それぞれの材料の重量比率を測定することができる。この熱重量分析には、例えばセイコーインスツルメント製 SSC/5200を使用する

50

ことができる。

【0044】

負極活物質の比表面積は、例えば島津製作所製、マイクロメリテックス、ジェニミ2370を使用し、液体窒素を用い、圧力測定範囲0～126.6kPaとする動的定圧法による定温ガス吸着法によって行い、BET法で解析できる。また、データ処理ソフトウェアとしてはGEMINI-PC1を使用できる。

【0045】

負極集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属であるのが好ましく、これらの中では薄膜に加工しやすく安価であることから銅箔を使用するのが好ましい。

【0046】

負極板の製造方法は特に制限されず、上記の正極の製造方法と同様の方法により製造することができる。

【0047】

非水電解液の非水溶媒としては、例えば、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、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジメトキシエタン、ジメトキシメタン、リン酸エチレンメチル、リン酸エチルエチレン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルなどを使用することができる。これらの有機溶媒は、一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0048】

非水電解液の溶質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩や、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の含フッ素有機リチウム塩等を挙げることができる。これらの溶質は、一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0049】

電解質としては、上記電解液以外にも固体状またはゲル状の電解質を用いることができる。このような電解質としては、無機固体電解質のほか、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドまたはこれらの誘導体などが例示できる。

【0050】

セパレータとしては、絶縁性のポリエチレン微多孔膜、ポリプロピレン微多孔膜、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布などに電解液を含浸したものが使用できる。

【0051】

以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではない。

<実施例1>

Si30重量部と、 SiO_2 30重量部と、人造黒鉛40重量部とを窒素雰囲気中、25、30分ボールミルにて処理して複合粒子を調製することにより、負極活物質を調製した。

【0052】

上記の負極活物質95重量%と、SBR3重量%と、CMC2重量%とを水中で混合することにより負極ペーストを作製した。この負極ペーストを厚さ15 μm の銅箔上に、塗布重量1.15 mg/cm^2 、電池内に収納する負極活物質質量が2gとなるように塗布し、つぎに、150℃で乾燥することにより、水を蒸発させた。この作業を銅箔の両面に対して行い、さらに、両面をロールプレスで圧縮成型した。このようにして、両面に負極合剤層を備えた負極板を作製した。

【0053】

正極活物質としてコバルト酸リチウム90重量%と、導電剤としてアセチレンブラック5重量%と、結着剤としてPVDF5重量%とをNMP中で分散させることにより、正極

10

20

30

40

50

ペーストを作製した。この正極ペーストを厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に、塗布重量 2.5 mg/cm^2 、電池内に収納する正極活物質量が 5.3 g となるように塗布し、つぎに、 150°C で乾燥することにより、NMP を蒸発させた。以上の操作をアルミニウム箔の両面に行い、さらに、両面をロールプレスで圧縮成型した。このようにして、両面に正極合剤層を備えた正極板を作製した。

【0054】

このようにして作製した正極板及び負極板を、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ 、多孔度 40% の連通多孔体であるポリエチレンセパレータを間に挟んで重ねて巻き、巻回型発電要素を作製した。この発電要素を高さ 48 mm 、幅 30 mm 、厚さ 4.2 mm の容器内に挿入した後、この電池の内部に非水電解液を注入することによって、角形非水電解質二次電池を作製した。この非水電解液には、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) との体積比 $1:1$ の混合溶媒に 1 mol/l の LiPF_6 を溶解したものをを用いた。

10

【0055】

<実施例2>

実施例2については、負極活物質として、 Si 20 重量部と、 SiO_2 20 重量部と、人造黒鉛 40 重量部とを窒素雰囲気中、 25°C 、 30 分ボールミルにて処理して複合粒子を調製した後、メタンを 900°C で熱分解する方法 (CVD) によって、その複合粒子の表面に炭素材料を被覆したものをを用いた以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0056】

20

<実施例3>

実施例3については、 SiO_2 の代わりに SiO をを用いた以外は実施例2と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0057】

<比較例1ないし4>

表1に示した原料を使用した以外は、実施例2と同様にして負極活物質を調製し、これを用いて非水電解質二次電池を作製した。

【0058】

<測定>

(ラマン分光分析)

30

上記のように調製した負極活物質について、上述の方法によりラマン分光分析を行い、 R 値を測定した。 R 値は、負極活物質粒子のどの部分で測定しても約 0.8 を示した。この R 値は、試料の結晶性が高い場合には 0 を示し、結晶性が低くなるにつれて大きな値を示すものである。 R 値が約 0.8 であることから、この粒子は、CVD法に析出した比較的結晶性の低い炭素材料により、均一に被覆されていることが確認された。

【0059】

(熱重量分析)

上記のように調製した負極活物質について、上述の方法により熱重量分析を行い、それぞれの材料の重量比率を測定した。

【0060】

40

(XRD)

上記のように調製した負極活物質について、上述の方法によりX線回折を行い、Cu K線のX線回折パターンの回折角 (2θ) から、炭素材料の平均面間隔 $d(002)$ を測定した。

【0061】

(BET比表面積)

上記のように調製した負極活物質について、上述の方法によりBET比表面積測定を行った。

【0062】

(充放電特性)

50

上記のように作製した非水電解質二次電池を、25において、1 C m Aの電流で4.2 Vまで充電し、続いて4.2 Vの定電圧で2時間充電した後、1 C m Aの電流で2.0 Vまで放電した。この充放電過程を1サイクルとし、500サイクルの充放電試験を行った。そして、1サイクル目の放電容量に対する500サイクル目の放電容量の割合（百分率表示）を、サイクル容量保持率とした。

【0063】

【表1】

	複合粒子部分					被覆部分	d(002) (nm)	比表面積 (m ² /g)	放電容量 (mAh)	容量保持率 (%)
	Si量 (重量%)	SiO ₂ 量 (重量%)	SiO量 (重量%)	炭素量 (重量%)	炭素量 (重量%)					
実施例 1	30	30	0	40	0		0.34	5	815	71
実施例 2	20	20	0	40	20		0.34	5	774	82
実施例 3	20	0	20	40	20		0.34	5	780	76
比較例 1	40	0	0	40	20		0.34	5	812	49
比較例 2	0	40	0	40	20		0.34	5	520	59
比較例 3	40	40	0	0	20		0.345	5	820	43
比較例 4	0	0	0	80	20		0.34	5	601	72

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

< 結果 >

上記実施例及び比較例に関する種々の測定結果を表 1 にまとめた。

実施例 1 ないし 3 は、 SiO_x を含まない比較例 1 と比べて容量保持率が高く、また、 Si を含まない比較例 2 と比べて放電容量が大きい。そして、複合粒子中に炭素材料を含まない比較例 3 と比べて容量保持率が高い。さらに、 Si 及び SiO_x を含まない比較例 4 と比べて放電容量が大きい。

実施例 1 と、炭素材料により複合粒子が被覆された実施例 2、3 とを比較すると、実施例 2 は容量保持率が優れている。

【 0 0 6 5 】

10

< 実施例 4 ないし 7 及び参考例 1 >

Si と SiO_2 との合計量に対する Si の割合を、表 2 に示すものとした以外は、実施例 2 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 6 6 】

【表 2】

	SiとSiO ₂ との合計 に対する割合	負極活物質全体に対する割合					d(002) (nm)	比表面積 (m ² /g)	放電容量 (mAh)	容量保持率 (%)
		複合粒子部分				被覆部分				
		Si量 (重量%)	SiO ₂ 量 (重量%)	Si量 (重量%)	炭素量 (重量%)					
比較例 2	0	100	0	40	40	20	0.34	5	520	59
参考例 1	10	90	4	36	40	20	0.34	5	672	61
実施例 4	20	80	8	32	40	20	0.34	5	740	73
実施例 5	40	60	16	24	40	20	0.34	5	768	76
実施例 2	50	50	20	20	40	20	0.34	5	774	82
実施例 6	60	40	24	16	40	20	0.34	5	782	77
実施例 7	80	20	32	8	40	20	0.34	5	798	72
比較例 1	100	0	40	0	40	20	0.34	5	812	49

【0067】

上記実施例に関する種々の測定結果を、実施例 2 及び比較例 1、2 の結果と併せて表 2 にまとめた。

10

20

30

40

50

Si からなる粒子と SiO_x からなる粒子との合計に対する、Si からなる粒子の割合が、20重量%以上80重量%以下である実施例2、及び4ないし7は、Si からなる粒子の割合が10重量%である参考例1と比べて、放電容量が大きい。

【0068】

<実施例8ないし13>

Si、及び SiO_2 と共に混合する人造黒鉛の添加量を、表3に示す割合とした以外は、実施例2と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0069】

【表 3】

	複合粒子部分			被覆部分	d(002) (nm)	比表面積 (m^2/g)	放電容量 (mAh)	容量保持率 (%)
	Si量 (重量%)	SiO ₂ 量 (重量%)	炭素量 (重量%)	炭素量 (重量%)				
実施例 8	39.5	39.5	1	20	0.34	5	807	52
実施例 9	38.5	38.5	3	20	0.34	5	802	69
実施例10	30	30	20	20	0.34	5	805	79
実施例11	20	20	40	20	0.34	5	774	82
実施例12	10	10	60	20	0.34	5	772	78
実施例13	5	5	70	20	0.34	5	682	68

【0070】

上記実施例に関する種々の測定結果を表3にまとめた。

負極活物質全体に対する人造黒鉛の割合が、3重量%以上60重量%以下である実施例9ないし12は、人造黒鉛の割合が1重量%である実施例8と比べて容量保持率が高い。他方、人造黒鉛の割合が70重量%である実施例13と比べると、実施例9ないし12は

10

20

30

40

50

放電容量が大きい。

【 0 0 7 1 】

また、負極活物質全体に対する炭素材料全部の割合が30重量%以上80重量%以下である実施例10ないし12は、炭素材料全部の割合がそれぞれ21重量%、23重量%である実施例8、9と比べて、容量保持率が高い。炭素材料全部の割合が90重量%である実施例13と比べると、実施例10ないし12は、放電容量が大きく、容量保持率も高い。

【 0 0 7 2 】

<実施例14ないし16>

S i、及びS i O₂と共に混合する炭素材料として、人造黒鉛に代えて、実施例14では天然黒鉛を、実施例15ではアセチレンブラックを、実施例16では、気相成長炭素繊維を用いた以外は、実施例2と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 7 3 】

【表 4】

	複合粒子部分			被覆部分	d(002) (nm)	比表面積 (m^2/g)	放電容量 (mAh)	容量保持率 (%)
	Si量 (重量%)	SiO ₂ 量 (重量%)	炭素量 (重量%)	炭素量 (重量%)				
実施例14	20	20	40	20	0.3354	5	780	73
実施例 2	20	20	40	20	0.34	5	774	82
実施例15	20	20	40	20	0.37	5	709	65
実施例16	20	20	40	20	0.35	5	789	81

【0074】

上記実施例に関する種々の測定結果を実施例2の結果と併せて表4にまとめた。

平均面間隔d(002)が0.3354nm以上0.35nm以下である実施例2、14、16は、d(002)が0.37nmである実施例15と比べて放電容量が大きく、また容量保持率も優れている。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 5 】

< 実施例 1 7 ないし 1 9 >

CVD法によって炭素材料を被覆する際、反応条件を、適宜変更することにより、複合粒子の表面に被覆される炭素量として表5に示される値を有する負極活物質を調製した。この負極活物質を用いた以外は、実施例2と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 7 6 】

【表 5】

	複合粒子部分				被覆部分	d(002) (nm)	比表面積 (m^2/g)	放電容量 (mAh)	容量保持率 (%)
	Si量 (重量%)	SiO ₂ 量 (重量%)	炭素量 (重量%)	炭素量 (重量%)	炭素量 (重量%)				
実施例17	29.75	29.75	40	40	0.5	0.34	5	811	80
実施例 2	20	20	40	40	20	0.34	5	774	82
実施例18	10	10	40	40	40	0.34	5	752	83
実施例19	5	5	40	40	50	0.34	5	702	70

【0077】

上記実施例に関する種々の測定結果を実施例2の結果と併せて表5にまとめた。

負極活物質全体に対する、複合粒子の表面を覆っている炭素材料の割合が、0.5重量%以上40.0重量%以下である実施例2、17、18は、炭素材料の割合が60重量%である実施例19と比べて、放電容量が大きく、容量保持率も高い。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 8 】

< 実施例 2 0 ないし 2 2 >

S i、S i O₂、及び人造黒鉛として、所定の比表面積を有するものを用いて、表 6 に示される B E T 比表面積を有する負極活物質を調製した。この負極活物質を用いた以外は、実施例 2 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 7 9 】

【表 6】

	複合粒子部分				被覆部分	d(002) (nm)	比表面積 (m^2/g)	放電容量 (mAh)	容量保持率 (%)
	Si量 (重量%)	SiO ₂ 量 (重量%)	炭素量 (重量%)	炭素量 (重量%)	炭素量 (重量%)				
実施例20	20	20	40	20	20	0.34	1	782	79
実施例 2	20	20	40	20	20	0.34	5	774	82
実施例21	20	20	40	20	20	0.34	10	776	70
実施例22	20	20	40	20	20	0.34	20	721	61

【0080】

上記実施例に関する種々の測定結果を実施例2の結果と併せて表6にまとめた。

負極活物質のBET比表面積が $10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である実施例2、20、21は、BET比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ である実施例22と比べて放電容量が大きく、容量保持率も高い。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 1 】

< 参考例 2 >

重量比 1 : 1 で Si と SiO_2 とを含む粒子 60 重量部と、人造黒鉛 40 重量部とを窒素雰囲気中、25、30 分ボールミルにて処理して複合粒子を調製することにより、負極活物質を調製した。負極活物質以外はすべて実施例 1 と同様にして、参考例 2 の非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 8 2 】

< 参考例 3 >

負極活物質として、重量比 1 : 1 で Si と SiO_2 とを含む粒子 40 重量部と、人造黒鉛 40 重量部とを窒素雰囲気中、25、30 分ボールミルにて処理して複合粒子を調製した後、メタンを 900 で熱分解する方法 (CVD) によって、その複合粒子の表面に炭素材料を被覆したものを用いた以外は、参考例 2 と同様にして、参考例 3 の非水電解質二次電池を作製した。

10

【 0 0 8 3 】

< 参考例 4 >

SiO_2 の代わりに SiO を用いた以外は参考例 3 と同様にして、参考例 4 の非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 8 4 】

参考例 2 ないし 4 の負極活物質について、実施例 1 と同様にして、ラマン分光分析、熱重量分析、XRD、BET 比表面積を測定した。また、参考例 2 ないし 4 の非水電解質二次電池について、実施例 1 と同様にして、充放電特性を測定した。その結果を表 7 に示した。なお、表 7 には比較のため、表 1 に示した比較例 1 ないし 4 のデータも併せて示した。

20

【 0 0 8 5 】

【表 7】

	複合粒子部分				被覆部分	d(002) (nm)	比表面積 (m^2/g)	放電容量 (mAh)	容量保持率 (%)
	Si量 (重量%)	SiO ₂ 量 (重量%)	SiO量 (重量%)	炭素量 (重量%)	炭素量 (重量%)				
参考例 2	30	30	0	40	0	0.34	5	819	79
参考例 3	20	20	0	40	20	0.34	5	782	84
参考例 4	20	0	20	40	20	0.34	5	795	83
比較例 1	40	0	0	40	20	0.34	5	812	49
比較例 2	0	40	0	40	20	0.34	5	520	59
比較例 3	40	40	0	0	20	0.345	5	820	43
比較例 4	0	0	0	80	20	0.34	5	601	72

【0086】

< 結果 >

参考例 2 ないし 4 は、SiO_x を含まない比較例 1 と比べて容量保持率が高く、また、Si を含まない比較例 2 と比べて放電容量が大きい。そして、複合粒子中に炭素材料を含

10

20

30

40

50

まない比較例 3 と比べて容量保持率が高い。さらに、 Si 及び SiO_x を含まない比較例 4 と比べて放電容量が大きい。

参考例 2 と、炭素材料により複合粒子が被覆された参考例 3、4 とを比較すると、参考例 3、4 は容量保持率が優れている。

【0087】

< 参考例 5 ないし 9 >

Si と SiO_2 とを含む粒子中における Si の割合を、表 8 に示すものとした以外は、参考例 3 と同様にして、参考例 5 ないし 9 の非水電解質二次電池を作製した。

参考例 5 ないし 9 に関する種々の測定結果を、参考例 3 及び比較例 1、2 の結果と併せて表 8 にまとめた。

【0088】

【表 8】

	SiとSiO ₂ とを含む 粒子中の割合	負極活物質全体に対する割合					d(002) (nm)	比表面積 (m ² /g)	放電容量 (mAh)	容量保持率 (%)
		複合粒子部分			被覆部分					
		Si量 (重量%)	SiO ₂ 量 (重量%)	炭素量 (重量%)						
比較例 2	0	100	0	40	40	20	0.34	5	520	69
参考例 5	10	90	4	36	40	20	0.34	5	675	75
参考例 6	20	80	8	32	40	20	0.34	5	749	79
参考例 7	40	60	16	24	40	20	0.34	5	773	83
参考例 3	50	50	20	20	40	20	0.34	5	782	84
参考例 8	60	40	24	16	40	20	0.34	5	795	81
参考例 9	80	20	32	8	40	20	0.34	5	803	77
比較例 1	100	0	40	0	40	20	0.34	5	812	49

【0089】

SiとSiO₂とを含む粒子中におけるSiの割合が20重量%以上80重量%以下である参考例3、及び6ないし9は、Siの割合が10重量%である参考例5と比べて、放電容量が大きい。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 0 】

< 参考例 1 0 ないし 1 5 >

Si と SiO₂ とを含む粒子と混合する人造黒鉛の添加量を、表 9 に示す割合とした以外は、参考例 3 と同様にして、参考例 1 0 ないし 1 5 の非水電解質二次電池を作製した。

参考例 1 0 ないし 1 5 に関する種々の測定結果を表 9 にまとめた。

【 0 0 9 1 】

【表 9】

	複合粒子部分			被覆部分	d(002) (nm)	比表面積 (m ² /g)	放電容量 (mAh)	容量保持率 (%)
	Si量 (重量%)	SiO ₂ 量 (重量%)	炭素量 (重量%)	炭素量 (重量%)				
参考例10	39.5	39.5	1	20	0.34	5	815	67
参考例11	38.5	38.5	3	20	0.34	5	807	76
参考例12	30	30	20	20	0.34	5	802	79
参考例13	20	20	40	20	0.34	5	782	84
参考例14	10	10	60	20	0.34	5	776	81
参考例15	5	5	70	20	0.34	5	701	78

10

20

30

40

50

【0092】

負極活物質全体に対する人造黒鉛の割合が、3重量%以上60重量%以下である参考例11ないし14は、人造黒鉛の割合が1重量%である参考例10と比べて容量保持率が高い。他方、人造黒鉛の割合が70重量%である参考例15に比べると、参考例11ないし14は放電容量が大きい。

【0093】

また、負極活物質全体に対する炭素材料全部の割合が30重量%以上60重量%以下である参考例12ないし14は、炭素材料全部の割合がそれぞれ21重量%、23重量%である参考例10、11と比べて、容量保持率が高い。炭素材料全部の割合が90重量%である参考例15と比べると、参考例12ないし14は、放電容量が大きく、容量保持率も高い。

10

【0094】

<他の実施形態>

本発明は上記記述及び図面によって説明した実施形態に限定されるものではなく、例えば次のような実施形態も本発明の技術的範囲に含まれ、さらに、下記以外にも要旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することができる。

【0095】

上記した実施形態では、角形非水電解質二次電池21として説明したが、電池構造は特に限定されず、円筒形、袋状、リチウムポリマー電池等としてもよいことは勿論である。

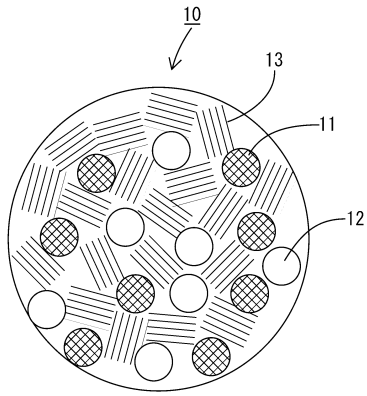
【符号の説明】

20

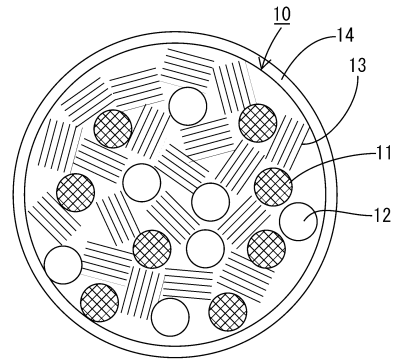
【0096】

- 10、16...複合粒子
- 11...Siからなる粒子
- 12...SiO_xからなる粒子
- 13...炭素材料A
- 14...炭素材料B
- 15...SiとSiO_xを含む粒子

【図 1】

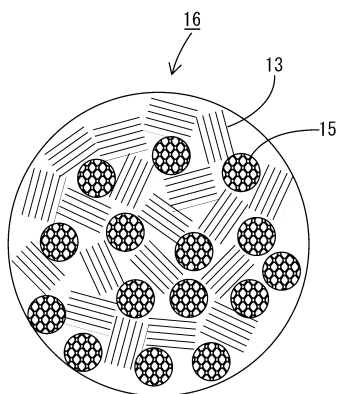


【図 2】

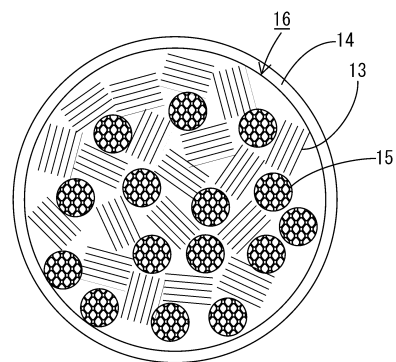


- 10、16…複合粒子
 11…Si からの粒子
 12…SiO_x からの粒子
 13…炭素材料A
 14…炭素材料B
 15…Si と SiO_x とを含む粒子

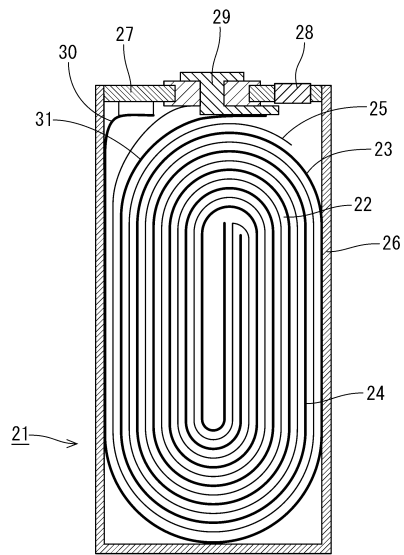
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 M 4/48

審査官 赤樫 祐樹

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 2 4 3 3 9 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 7 0 5 6 1 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 0 3 7 3 0 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 0 9 5 3 0 6 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 1 9 1 7 6 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 0 4 7 4 0 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2