

(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
2013年2月7日(07.02.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/018486 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/066959
- (22) 国際出願日: 2012年7月3日(03.07.2012)
- (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 2011-166172 2011年7月29日(29.07.2011) JP
特願 2011-211013 2011年9月27日(27.09.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社(SANYO Electric Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 加藤 大輔(KATO, Daisuke) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社知的財産本部内 Osaka (JP). 横井 麻衣(YOKOI, Mai) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社知的財産本部内 Osaka (JP). 南 博之(MINAMI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目

5番5号 三洋電機株式会社 知的財産本部内 Osaka (JP). 井町 直希(IMACHI, Naoki) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社 知的財産本部内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町1丁目3番8号 中央大通F Nビル Osaka (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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

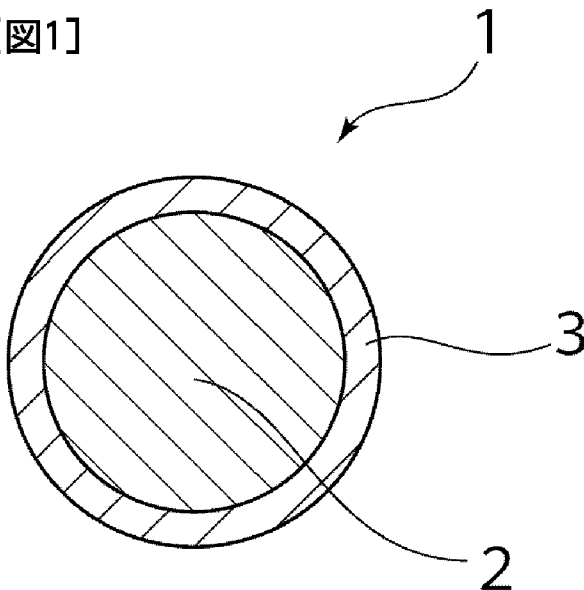
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: ACTIVE SUBSTANCE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND NEGATIVE ELECTRODE USING ACTIVE SUBSTANCE

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用活物質及びその製造方法並びにそれを用いた負極

【図1】



(57) Abstract: Provided are an active substance for a nonaqueous electrolyte secondary cell with which it is possible to control gas generation during high-temperature storage in a case where silicon oxide is used as the active substance, a method for producing the same, and a negative electrode for a nonaqueous electrolyte secondary cell and a nonaqueous electrolyte secondary cell using the same. The present invention is characterized by using the active substance for a nonaqueous electrolyte secondary cell in which the surface of silicon oxide is coated with a heat-treated polyacrylonitrile or modified form thereof.

(57) 要約: 酸化ケイ素を活物質として用いる場合において、高温保存時のガス発生を抑制することができる非水電解質二次電池用活物質及びその製造方法並びに非水電解質二次電池用負極及びそれを用いた非水電解質二次電池を提供する。酸化ケイ素の表面を、熱処理が施されたポリアクリロニトリルまたはその変性体で被覆した非水電解質二次電池用活物質を用いることを特徴としている。

WO 2013/018486 A1



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

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用活物質及びその製造方法並びにそれを用いた負極 技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用活物質及びその製造方法、並びにこれを用いた負極及び該負極を用いた非水電解質二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電子機器や電力貯蔵用等の電源として、非水電解液を用い、リチウムイオンを正極と負極の間で移動させて、充放電を行なうようにした非水電解質二次電池が利用されている。

[0003] このような非水電解質二次電池においては、その負極における負極活物質として黒鉛材料が広く用いられている。

[0004] 黒鉛材料の場合、放電電位が平坦であると共に、リチウムイオンがこの黒鉛結晶層間に挿入・脱離されて充放電されるため、針状の金属リチウムの発生が抑制され、充放電による体積変化も少ないという利点がある。

[0005] 一方、近年においては、携帯電子機器等の多機能化・高性能化に対応させるために、さらに高容量の非水電解質二次電池が要望されている。しかしながら、上記の黒鉛材料の場合、層間化合物の LiC_6 の理論容量は 372 mAh/g と小さく、上記のような要望に十分に対応することができないという問題があった。

[0006] 特許文献1においては、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵・放出することができるケイ素酸化物を用いることが提案されている。

[0007] 特許文献2においては、ケイ素酸化物粒子の表面に、電子伝導性材料層を設けることが提案されている。

[0008] 特許文献3においては、ケイ素酸化物と黒鉛を混合し、粒子間の導電性の確保と体積膨張の緩和を両立させ、サイクル特性を向上させることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開平6－325765号公報
特許文献2：特開2002－42806号公報
特許文献3：特開2010－212228号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] しかしながら、酸化ケイ素においては、高温保存時のガス発生量が多いという問題があった。
- [0011] 本発明の目的は、酸化ケイ素を活物質として用いる場合に、高温保存時のガス発生を抑制することができる非水電解質二次電池用活物質及びその製造方法並びに非水電解質二次電池用負極及びこれを用いた非水電解質二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明の非水電解質二次電池用活物質は、酸化ケイ素の表面を、熱処理が施されたポリアクリロニトリルまたはその変性体で被覆したことを特徴としている。
- [0013] ポリアクリロニトリルまたはその変性体の被覆量は、酸化ケイ素との合計質量に対して、0.5～5質量%の範囲であることが好ましい。
- [0014] 本発明の非水電解質二次電池用活物質の製造方法は、上記本発明の非水電解質二次電池用活物質を製造することができる方法であり、酸化ケイ素の表面を、ポリアクリロニトリルまたはその変性体で被覆する工程と、酸化ケイ素の表面を被覆したポリアクリロニトリルまたはその変性体を熱処理する工程とを備えることを特徴としている。
- [0015] 熱処理の温度は、130～400℃の範囲内であることが好ましい。
- [0016] 本発明の非水電解質二次電池用負極は、上記本発明の非水電解質二次電池用活物質及び黒鉛を負極活物質として含み、結着剤を含むことを特徴として

いる。

[0017] 結着剤は、例えば、カルボキシメチルセルロース及びスチレンーブタジエンラテックスである。

[0018] 上記非水電解質二次電池用活物質の含有量は、黒鉛との合計質量に対して、1～100質量%の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは1～50質量%の範囲内である。

[0019] 本発明の非水電解質二次電池は、上記本発明の負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴としている。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、酸化ケイ素を負極活物質として用いた非水電解質二次電池において、高温保存時のガス発生を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、本発明の非水電解質二次電池用活物質を示す模式図である。

[図2]図2は、本発明に従う非水電解質二次電池用負極内の酸化ケイ素及び黒鉛の状態を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0022] 酸化ケイ素としては、リチウムイオンを吸蔵・放出することができる酸化ケイ素を用いることができる。このような酸化ケイ素としては、例えば、 SiO_2 で表される酸化ケイ素が挙げられる。

[0023] 酸化ケイ素の平均粒子径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満になると、活物質の比表面積が大きくなり、非水電解質と反応しやすくなる場合がある。一方、平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上になると、スラリー中の酸化ケイ素が沈降しやすくなり、塗布を行ないにくくなる場合がある。

[0024] 酸化ケイ素の表面は、熱処理が施されたポリアクリロニトリルまたはその変性体で被覆されている。ここで、「被覆」は、必ずしも全体を被覆している必要はなく、酸化ケイ素の表面を部分的に被覆している状態であってもよい。ポリアクリロニトリルまたはその変性体の含有量の下限值は、酸化ケイ

素との合計質量に対して、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。また、その上限値としては、5質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましい。被覆量が少なすぎると、サイクル特性の向上が十分でない場合がある。被覆量が多すぎると、初期充放電効率が低下する場合がある。

[0025] 熱処理は、不活性雰囲気下で行なうことが好ましい。不活性雰囲気としては、例えば、真空雰囲気下、及び不活性ガス雰囲気下が挙げられる。不活性ガス雰囲気下としては、アルゴンなどの不活性ガスや、窒素などのガス雰囲気下が挙げられる。

[0026] 熱処理温度は、130℃以上が好ましく、より好ましくは150℃以上であり、さらに好ましくは170℃以上である。また、熱処理温度の上限値は、400℃以下であることが好ましく、より好ましくは300℃以下であり、さらに好ましくは250℃以下である。熱処理の温度が130℃未満になると、熱処理が十分に施されない場合がある。熱処理温度が高すぎると、ポリアクリロニトリルまたはその変性体が炭化する場合がある。

[0027] 酸化ケイ素の表面を、ポリアクリロニトリルまたはその変性体で被覆する方法としては、ポリアクリロニトリルまたはその変性体が溶解する溶媒中において、酸化ケイ素とポリアクリロニトリルまたはその変性体とを混合する方法が挙げられる。この場合、酸化ケイ素及びポリアクリロニトリルまたはその変性体の固形分濃度を高くすることが好ましい。固形分濃度は、50質量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは70質量%以上であり、さらに好ましくは85質量%以上である。また、固形分濃度の上限値としては、好ましくは97質量%以下であり、さらに好ましくは95質量%以下である。

[0028] ポリアクリロニトリルまたはその変性体は、非水電解質との膨潤量が少ないが、熱処理することで、非水電解質との膨潤量をさらに低下させることができる。このため、熱処理を施したポリアクリロニトリルまたはその変性体で被覆することにより、酸化ケイ素と非水電解質との接触量をさらに制御す

ることができ、非水電解質との副反応を抑制することができる。このため、充放電サイクル特性を向上させ、高温保存時のガス発生を抑制することができるものと考えられる。

[0029] 図1は、非水電解質二次電池用活物質を示す模式図である。図1に示すように、非水電解質二次電池用活物質1は、酸化ケイ素2の表面に、熱処理が施されたポリアクリロニトリルまたはその変性体3が被覆されることにより構成されている。上述のように、ポリアクリロニトリルまたはその変性体3は、酸化ケイ素2の表面を部分的に被覆するだけであってもよい。

[0030] また、ポリアクリロニトリルまたはその変性体3は、酸化ケイ素2の表面を直接被覆してもよいし、他の物質を介して間接的に被覆してもよい。例えば、酸化ケイ素2の表面上を炭素材料で被覆し、炭素材料の表面をポリアクリロニトリルまたはその変性体3が被覆していてもよい。

[0031] 非水電解質二次電池用負極は、上記本発明の活物質及び黒鉛を負極活物質として含み、結着剤を含むものである。上記活物質と黒鉛の合計量に対する上記活物質の含有割合の下限値として、好ましくは1質量%以上であり、より好ましくは3質量%以上である。また、上記活物質と黒鉛の合計量に対する上記活物質の含有割合の上限値として、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは15質量%以下であり、さらに好ましくは10質量%以下である。

[0032] 上記活物質の含有量が少なくすぎると、単位体積当たりの理論容量が大きい酸化ケイ素を負極活物質層に含むことによる効果を、得難い場合があるためである。

[0033] また、上記活物質は酸化ケイ素を含んでいる。酸化ケイ素の体積は、非水電解質二次電池が充放電する際に、大きく膨張・収縮する。酸化ケイ素の体積が膨張・収縮すると、負極集電体と負極活物質層との境界に、この膨張・収縮に起因する応力がかかる。負極活物質層において酸化ケイ素の含有率が高くなるほど、この応力も大きくなる。そして、この応力が大きすぎると、負極集電体と負極活物質層との密着性が低下する。この密着性の低下を抑制

するために、多量のバインダーを添加することも考えられるが、バインダー量を多量にすることにより活物質量を減らさなければならない場合があり、非水電解質二次電池の容量が低下する。したがって、負極集電体に対する負極活物質層の密着性の低下を抑制しながら、非水電解質二次電池が所望の電気化学特性を満たすような上記活物質の含有量の上限値として、好ましい値は20質量%であり、より好ましい値は15質量%であり、さらに好ましい値は10質量%である。

[0034] 負極に用いる結着剤としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）及びスチレンーブタジエンラテックス（SBR）を用いることが好ましい。負極中に含まれる総CMC量は0.7質量%～1.5質量%であることが好ましく、SBRの量は0.5質量%～1.5質量%であることが好ましい。

[0035] 図2は、非水電解質二次電池用負極における酸化ケイ素、黒鉛、及び結着剤の状態を示す模式図である。非水電解質二次電池用活物質1と黒鉛4の混合物の表面に、結着剤5が付着することにより、非水電解質二次電池用負極の負極活物質層が構成されている。

[0036] 非水電解質二次電池は、負極と、正極と、非水電解質とを備えている。

[0037] 正極活物質は、リチウムを吸蔵・放出でき、その電位が貴な材料であれば特に制限なく用いることができ、例えば、層状構造やスピネル型構造、オリビン型構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を使用することができる。中でも、高エネルギー密度の観点から、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物が好ましく、このようなリチウム遷移金属複合酸化物としては、リチウム－ニッケルの複合酸化物、リチウム－ニッケル－コバルトの複合酸化物、リチウム－ニッケル－コバルト－アルミニウムの複合酸化物、リチウム－ニッケル－コバルト－マンガンの複合酸化物、リチウム－コバルトの複合酸化物等が挙げられる。

[0038] 正極に用いる結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）やPVdFの変性体等、フッ化ビニリデン単位を有するフッ素樹脂などが挙げられる。

- [0039] 非水電解質の溶媒としては、例えば、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒を用いることができる。
- [0040] 環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、フルオロ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、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等が挙げられる。
- [0041] また、フルオロエチレンカーボネート（FEC）を非水電解質に添加することにより、酸化ケイ素活物質の表面に被膜を形成することができ、さらに副反応を抑制することができる。FECの添加量としては、溶媒中において、1～30質量%の範囲内であることが好ましい。
- [0042] 非水電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 LiClO_4 等及びそれらの混合物が例示される。
- [0043] また、電解質として、ポリエチレンオキシドやポリアクリロニトリル等のポリマーに、電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質を用いてもよい。

実施例

- [0044] 以下、本発明を具体的な実施例により詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

[0045] <実験1>

（実施例1）

〔酸化ケイ素の被覆〕

平均粒子径が $5.3\mu\text{m}$ の酸化ケイ素 SiO を用いた。この酸化ケイ素とポリアクリロニトリル（PAN）を質量比（ $\text{SiO}:\text{PAN}$ ）が97：3となるようにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）中で混合した。 SiO 及びPANのNMP中の固形分濃度は75質量%とした。

[0046] 攪拌混合後、溶媒であるNMPを濾過した。これにより、表面をPANで被覆した酸化ケイ素が得られた。

[0047] 次に、PANで被覆した酸化ケイ素を真空雰囲気下で、190℃で10時間熱処理した。これにより、酸化ケイ素の表面を架橋構造を有するPANで被覆した。

[0048] [負極の作製]

上記PANで被覆した酸化ケイ素活物質と、黒鉛とを、質量比（黒鉛：酸化ケイ素活物質）が96：4となるように混合して、この混合物を負極活物質として用いた。この負極活物質と、カルボキシメチルセルロース（CMC）と、スチレンーブタジエンラテックス（SBR）とを、質量比（負極活物質：CMC：SBR）が97.5：1：1.5となるように水中で混合し、負極合剤スラリーを調製した。

[0049] 上記負極合剤スラリーを、銅箔の両面上に塗布し、大気中105℃で乾燥させた後、圧延することにより負極を作製した。なお、負極合剤層の充填密度は1.60 g/cm³とした。

[0050] [正極の作製]

正極活物質としてコバルト酸リチウム、炭素導電剤としてアセチレンブラック、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を用いた。溶媒としてのNMP中で、これらを、質量比（コバルト酸リチウム：アセチレンブラック：PVdF）で95：2.5：2.5となるように混合し、正極合剤スラリーを調製した。なお、混合機としては、プライミクス社製コンビミックスを用いた。

[0051] 得られた正極合剤スラリーを、アルミニウム箔の両面上に塗布し、乾燥後圧延して正極を作製した。正極合剤層の充填密度は、3.6 g/cm³とした。

[0052] [非水電解液の調製]

エチレンカーボネート（EC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、及びメチルエチルカーボネート（MEC）を、容積比（EC：FEC：

M E C) で 2 9 : 1 : 7 0 となるように混合し、混合溶媒として用いた。この混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1. 0 モル／リットルとなるように溶解して、非水電解液を調製した。

[0053] 〔リチウムイオン二次電池の作製〕

上記正極と、上記負極との間に、ポリエチレンからなるセパレータを介して対向させ、対向させたものを渦巻き状に捲回して電極体とした。正極タブ及び負極タブは、各電極内における最外周部に位置するように配置した。この渦巻状の電極体押し潰して、扁平型の電極体を作製した。

[0054] 電極体を電池外装体のアルミニウムラミネート内に入れ、105℃で2時間真空乾燥した後、上記非水電解液を注入した後封止し、試験用のリチウム二次電池を作製した。なお、電池の設計容量は800mAhである。

[0055] (実施例2)

酸化ケイ素とPANを質量比 ($\text{SiO} : \text{PAN}$) が98 : 2となるように混合した混合物を負極活物質として用いる以外は、実施例1と同様にして試験用電池を作製した。

[0056] (実施例3)

酸化ケイ素とPANを質量比 ($\text{SiO} : \text{PAN}$) が99 : 1となるように混合した混合物を負極活物質として用いる以外は、実施例1と同様にして試験用電池を作製した。

[0057] (実施例4)

NMP中で酸化ケイ素とPANを攪拌混合する際の固形分濃度を90質量%とする以外は、実施例1と同様にして酸化ケイ素活物質を作製し、この酸化ケイ素活物質を用いて実施例1と同様にして試験用電池を作製した。

[0058] (比較例1)

酸化ケイ素活物質として、PANを被覆せずにそのまま酸化ケイ素を用いた以外は、実施例1と同様にして負極を作製し、この負極を用いて試験用電池を作製した。

[0059] (比較例2)

酸化ケイ素の表面をPANで被覆した後、熱処理を行わなかったものを、酸化ケイ素活物質として用いた以外は、実施例1と同様にして負極を作製し、この負極を用いて試験用電池を作製した。

[0060] 〔電池性能の評価〕

以下の充放電条件で、各試験用電池を充放電させ、各試験用電池の初期充放電効率及び300サイクル時の容量維持率を測定した。

[0061] ・充電条件

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

・放電条件

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

・休止

充電と放電の間隔を10分間とした。

[0062] 初期充放電効率及び300サイクル時の容量維持率は、以下のようにして求めた。

[0063] 初期充放電効率 (%) = [(1サイクル目の放電容量) / (1サイクル目の充電容量)] × 100

300サイクル時の容量維持率 (%) = [(300サイクル目の放電容量) / (1サイクル目の放電容量)] × 100

[0064] また、60℃での保存試験を以下のようにして行なった。

[0065] 1サイクル充放電した後、再び4.2 Vになるまで充電した電池を60℃の雰囲気下で20日間保存した。そして、保存前と保存後の電池の厚みを測定し、それらの差を「60℃保存膨れ増加量 (mm)」とした。これにより、高温保存時のガス発生量を評価した。

[0066] 実施例1～4及び比較例1～2の負極における酸化ケイ素活物質のPAN被覆処理量 (質量%)、初期充放電効率、300サイクル時の容量維持率、及び60℃保存膨れ増加量を、表1に示す。

[0067]

[表1]

	PAN 被覆処理量 (%)	初期充放電効率 (%)	300サイクル時 の容量維持率 (%)	60℃保存 膨れ増加量 (mm)
実施例1	3	88.6	79.2	0.831
実施例2	2	88.8	77.9	0.814
実施例3	1	89.0	76.0	0.917
実施例4	3	88.4	82.1	0.698
比較例1	0	87.9	74.0	1.259
比較例2	3	87.7	72.1	1.299

[0068] 表1に示すように、実施例1～4においては、比較例1及び2に比べ、60℃保存膨れ増加量が著しく低減している。これは、酸化ケイ素の表面を熱処理したPANで被覆することにより、酸化ケイ素と電解液との反応を抑制することができ、高温保存時のガス発生を大幅に低減できたことによるものと思われる。

[0069] また、実施例1～4と比較例1及び2とを比較すると、300サイクル時の容量維持率が著しく改善されている。また、実施例1～3における比較から、PANの添加量が多いほど、300サイクル時の容量維持率が改善されていることがわかる。これは、酸化ケイ素粒子表面の被覆量に比例して、電解液との反応が抑制されているためであると考えられる。

[0070] 実施例1と実施例4を比較すると、実施例4の方が、300サイクル時の容量維持率が増加しており、60℃保存膨れ増加量が少なくなっている。これは、酸化ケイ素の表面にPANを被覆処理する際、固形分濃度を高くして被覆処理した方が、ガス発生量の抑制効果やサイクル特性の改善効果が得られやすくなるからであると思われる。この理由としては、酸化ケイ素粒子の表面への吸着は、溶媒とPANが競争して行なわれるため、PANの濃度の高い方が、より酸化ケイ素粒子の表面にPANが吸着されやすいからであると考えられる。

[0071] また、実施例1～4と比較例1及び2とを比較すると、実施例1～4においては、初期充放電効率が改善されている。これも、酸化ケイ素粒子の表面

に、熱処理したPANを被覆することにより、初期サイクル時における酸化ケイ素と電解液との反応を抑制することができるためであると考えられる。

[0072] 実施例1と比較例2との比較から明らかなように、酸化ケイ素粒子の表面を被覆しているPANは、熱処理が施されていることが必要であることがわかる。これは、熱処理を施すことにより、電解液との膨潤量が十分に制御され、電解液との反応性が抑制されるためであると考えられる。

[0073] <実験2>

(実施例5)

上記PANで被覆した酸化ケイ素活物質と、黒鉛とを、質量比（黒鉛：酸化ケイ素活物質）が99：1となるように混合したこと以外は、実施例1と同様にして負極を作製した。

[0074] [リチウムイオン二次電池の作製]

対極であるリチウム金属箔と、上記負極との間に、ポリエチレンからなるセパレータを介して対向させ、対向させたものを渦巻き状に捲回して電極体とした。対極タブ及び負極タブは、各電極内における最外周部に位置するように配置した。

[0075] 電極体を電池外装体のアルミニウムラミネート内に入れ、上記非水電解液を注入した後封止し、試験用のリチウム二次電池を作製した。なお、電池の設計容量は70mAhである。

[0076] (実施例6)

上記PANで被覆した酸化ケイ素と、黒鉛とを、質量比（黒鉛：酸化ケイ素活物質）が96：4となるように混合して負極を作製する以外は、実施例5と同様にして試験用電池を作製した。

[0077] (実施例7)

上記PANで被覆した酸化ケイ素と、黒鉛とを、質量比（黒鉛：酸化ケイ素活物質）が90：10となるように混合して負極を作製する以外は、実施例5と同様にして試験用電池を作製した。

[0078] (実施例8)

上記PANで被覆した酸化ケイ素と、黒鉛とを、質量比（黒鉛：酸化ケイ素活物質）が80：20となるように混合して負極を作製する以外は、実施例5と同様にして試験用電池を作製した。

[0079] （実施例9）

上記PANで被覆した酸化ケイ素と、黒鉛とを、質量比（黒鉛：酸化ケイ素活物質）が50：50となるように混合して負極を作製する以外は、実施例5と同様にして試験用電池を作製した。

[0080] （実施例10）

上記PANで被覆した酸化ケイ素と、黒鉛とを、質量比（黒鉛：酸化ケイ素活物質）が0：100となるように混合して負極を作製する以外は、実施例5と同様にして試験用電池を作製した。

[0081] （比較例3）

酸化ケイ素活物質として、PANを被覆せずにそのまま酸化ケイ素を用いた以外は、実施例5と同様にして試験用電池を作製した。

[0082] （比較例4）

酸化ケイ素活物質として、PANを被覆せずにそのまま酸化ケイ素を用いた以外は、実施例6と同様にして試験用電池を作製した。

[0083] （比較例5）

酸化ケイ素活物質として、PANを被覆せずにそのまま酸化ケイ素を用いた以外は、実施例7と同様にして試験用電池を作製した。

[0084] （比較例6）

酸化ケイ素活物質として、PANを被覆せずにそのまま酸化ケイ素を用いた以外は、実施例8と同様にして試験用電池を作製した。

[0085] （比較例7）

酸化ケイ素活物質として、PANを被覆せずにそのまま酸化ケイ素を用いた以外は、実施例9と同様にして試験用電池を作製した。

[0086] （比較例8）

酸化ケイ素活物質として、PANを被覆せずにそのまま酸化ケイ素を用い

た以外は、実施例 10 と同様にして試験用電池を作製した。

[0087] 〔電池性能の評価〕

以下の充放電条件で、各試験用電池を充放電させ、各試験用電池の初期充放電効率及び 10 サイクル時の容量維持率を測定した。

[0088] ・充電条件

0.1 It (7 mA) の電流で 0 V になるまで定電流充電を行った。

・放電条件

0.1 It (7 mA) の電流で 1 V になるまで定電流放電を行った。

・休止

充電と放電の間隔を 10 分間とした。

[0089] 初期充放電効率及び 10 サイクル時の容量維持率は、以下のようにして求めた。

[0090] 初期充放電効率 (%) = [(1 サイクル目の放電容量) / (1 サイクル目の充電容量)] × 100

10 サイクル時の容量維持率 (%) = [(10 サイクル目の放電容量) / (1 サイクル目の放電容量)] × 100

[0091] 実施例 5 ~ 10 及び比較例 3 ~ 8 の負極における酸化ケイ素活物質の PAN 被覆処理量 (質量%)、初期充放電効率、及び 10 サイクル時の容量維持率を、表 2 に示す。

[0092]

[表2]

	PAN 被覆処理量 (%)	酸化ケイ素活物質含有比率 (%)	初期充放電効率 (%)	10サイクル時 の容量維持率 (%)
実施例5	3	1	93.8	99.3
実施例6	3	4	90.5	97.5
実施例7	3	10	85.9	92.5
実施例8	3	20	81.1	86.1
実施例9	3	50	74.9	83.9
実施例10	3	100	67.3	64.5
比較例3	0	1	92.6	98.7
比較例4	0	4	87.6	95.8
比較例5	0	10	82.1	88.0
比較例6	0	20	78.1	73.6
比較例7	0	50	72.1	45.8
比較例8	0	100	63.5	26.7

[0093] 表2に示す結果から明らかなように、酸化ケイ素活物質の含有比率が増加するに従って、初期充放電効率の低下が認められた。しかしながら、PANで被覆した酸化ケイ素活物質を用いた実施例5～10においては、PANで被覆していない酸化ケイ素活物質を用いた比較例3～8と比較して、サイクルの容量維持率が改善することがわかる。

[0094] 表2に示す結果から、本発明において、酸化ケイ素活物質の含有量は、黒鉛との合計質量に対し1～100質量%の範囲とすることが好ましく、より好ましくは1～50質量%の範囲であることがわかる。

[0095] <参考実験>

(参考例1)

上記実施例において用いたポリアクリロニトリル(PAN)をシート状に成型し、室温で乾燥した後、2cm×5cmの大きさに切り抜いた。切り抜いたシートを、真空雰囲気下で105℃で2時間乾燥した後、重量を測定した。

[0096] その後、シートを上記電解液に60℃で、2日間含浸した。含浸後、シートを電解液から取り出し、質量を測定した。以下の式により、含液率を測定し、測定結果を表3に示す。

[0097] 含液率 (%) = (含浸後の質量 - 乾燥後の質量) / 含浸後の質量

[0098] (参考例 2)

105℃で2時間の乾燥に代えて、真空雰囲気下で150℃で10時間熱処理したこと以外は、参考例1と同様にして、含液率を測定した。

[0099] (参考例 3)

105℃で2時間の乾燥に代えて、真空雰囲気下で190℃で10時間熱処理したこと以外は、参考例1と同様にして、含液率を測定した。

[0100] 測定結果を表3に示す。

[0101] [表3]

	熱処理温度	含液率
参考例 1	無し	15.8%
参考例 2	150℃	1.4%
参考例 3	190℃	0.7%

[0102] 表3に示す結果から明らかなように、ポリアクリロニトリルに熱処理を施すことにより、含液率が低くなっていることがわかる。従って、酸化ケイ素を被覆したポリアクリロニトリルの吸液性、すなわち電解液との膨潤量も、熱処理することで低くなると考えられる。このため、本発明に従いポリアクリロニトリルを熱処理することにより、非水電解液と酸化ケイ素との接触が制限され、非水電解液と負極活物質との間の副反応が抑制されるものと考えられる。

[0103] なお、ポリアクリロニトリル及びその変性体の熱処理により、脱CN化が生じているものと思われる。このような脱CN化により、非水電解液の含液率が低下するものと思われる。

符号の説明

[0104] 1…非水電解質二次電池用活物質

2…酸化ケイ素

3…熱処理したポリアクリロニトリルまたはその変性体

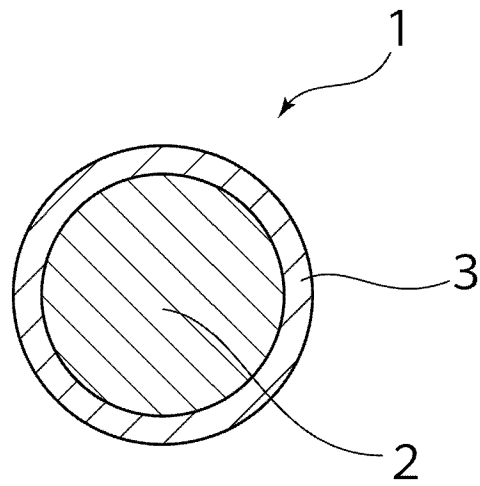
4…黒鉛

5…結着剤

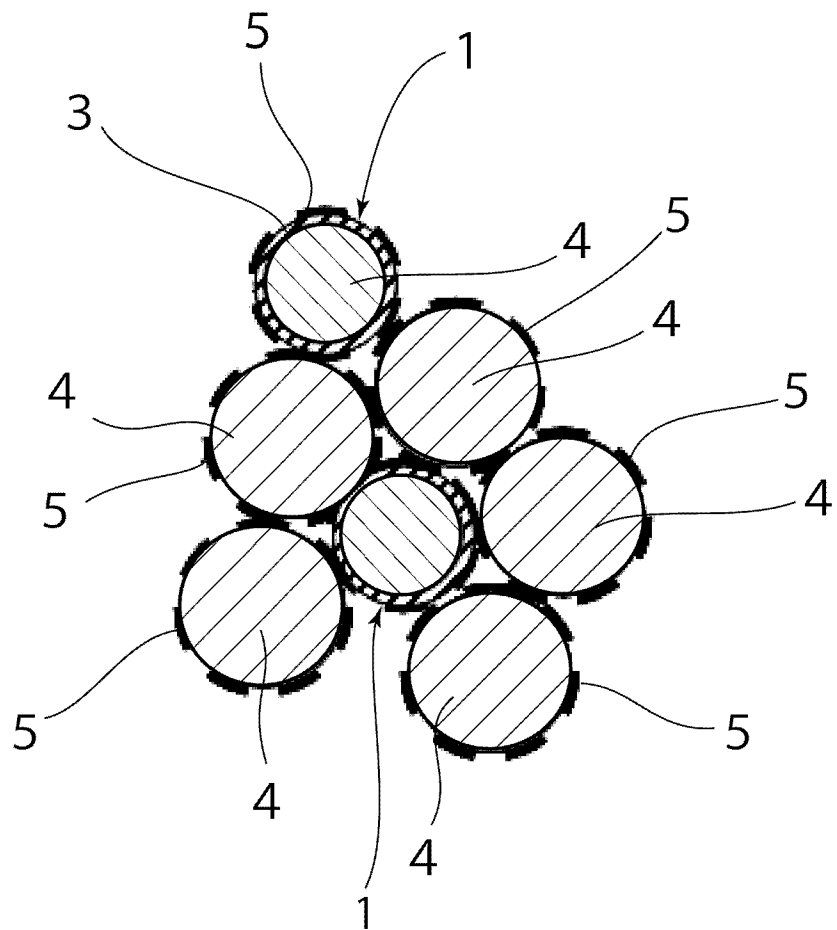
請求の範囲

- [請求項1] 酸化ケイ素の表面を、熱処理が施されたポリアクリロニトリルまたはその変性体で被覆した非水電解質二次電池用活物質。
- [請求項2] 前記ポリアクリロニトリルまたはその変性体の被覆量が、前記酸化ケイ素との合計質量に対して、0.5～5.0質量%の範囲である請求項1に記載の非水電解質二次電池用活物質。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の非水電解質二次電池用活物質を製造する方法であって、
前記酸化ケイ素の表面を、前記ポリアクリロニトリルまたはその変性体で被覆する工程と、
前記酸化ケイ素の表面を被覆したポリアクリロニトリルまたはその変性体を熱処理する工程とを備える非水電解質二次電池用活物質の製造方法。
- [請求項4] 前記熱処理の温度が、130～400℃の範囲内である請求項3に記載の非水電解質二次電池用活物質の製造方法。
- [請求項5] 請求項1または2に記載の非水電解質二次電池用活物質及び黒鉛を負極活物質として含み、結着剤を含む非水電解質二次電池用負極。
- [請求項6] 前記結着剤が、カルボキシメチルセルロース及びスチレンーブタジエンラテックスである請求項5に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [請求項7] 前記非水電解質二次電池用活物質の含有量が、前記黒鉛との合計質量に対して、1～100質量%の範囲内である請求項5または6に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [請求項8] 前記非水電解質二次電池用活物質の含有量が、前記黒鉛との合計質量に対して、1～50質量%の範囲内である請求項5または6に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [請求項9] 請求項5～8のいずれか1項に記載の負極と、正極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/48(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(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)

H01M4/48, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/62

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2011-090869 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 06 May 2011 (06.05.2011), claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2010-212228 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 24 September 2010 (24.09.2010), claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2002-042806 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 08 February 2002 (08.02.2002), claims; paragraph [0019]; examples (Family: none)	1-9

☒ 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
02 October, 2012 (02.10.12)

Date of mailing of the international search report
16 October, 2012 (16.10.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066959

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 6-325765 A (Seiko Instruments Inc.), 25 November 1994 (25.11.1994), claims; examples & US 5395711 A & US 5401599 A & US 35818 E & EP 582173 A1 & DE 69318897 C & DE 69318897 D & KR 10-0237580 B	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/48(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(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. H01M4/48, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/62

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
A	JP 2011-090869 A (信越化学工業株式会社) 2011.05.06, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2010-212228 A (日立マクセル株式会社) 2010.09.24, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2002-042806 A (日本電池株式会社) 2002.02.08, 特許請求の範囲、【0019】、実施例等 (ファミリーなし)	1 - 9

☒ 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 2 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 0 . 2 0 1 2

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)

井上 能宏

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

4 X

3 1 2 2

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 6-325765 A (セイコー電子工業株式会社) 1994. 11. 25, 特許請求の範囲、実施例等 & US 5395711 A & US 5401599 A & US 35818 E & EP 582173 A1 & DE 69318897 C & DE 69318897 D & KR 10-0237580 B	1 - 9