

(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
2014 年 8 月 7 日(07.08.2014)

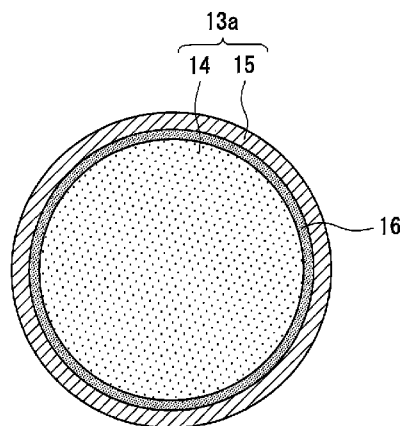


(10) 国際公開番号
WO 2014/119238 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/000210
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 17 日(17.01.2014)
- (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 2013-015321 2013 年 1 月 30 日(30.01.2013) JP
- (71) 出願人: 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: 横井 麻衣(YOKOI, Mai). 南 博之(MINAMI, Hiroshi). 井町 直希(IMACHI, Naoki). 加藤 善雄(KATO, Yoshio).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) **Title:** NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES USING SAID NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING SAID NEGATIVE ELECTRODE

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用負極活物質、当該負極活物質を用いた非水電解質二次電池用負極、及び当該負極を用いた非水電解質二次電池



(57) **Abstract:** To improve cycle characteristics of a nonaqueous electrolyte secondary battery which uses silicon oxide as a negative electrode active material. This negative electrode active material (13a) comprises base particles (14) that are configured from silicon oxide, and at least a part of the surface of each base particle (14) is covered with a coating layer (15) that is configured from a conductive carbon material. The intensity at 900 cm^{-1} is 0.30 or more when the maximum peak intensity of the infrared absorption spectrum from 600 cm^{-1} to $1,400\text{ cm}^{-1}$ as determined by infrared spectroscopy is taken as 1. The full width at half maximum of the peak near $1,360\text{ cm}^{-1}$ of the Raman spectrum as determined by Raman spectroscopy is 100 cm^{-1} or more.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/119238 A1



負極活物質としてシリコン酸化物を用いた非水電解質二次電池において、サイクル特性を改善する。負極活物質（１３a）は、シリコン酸化物から構成される母粒子（１４）と、導電性炭素材料から構成され、母粒子（１４）の表面の少なくとも一部を覆う被覆層（１５）と、を有し、赤外分光測定により得られる $600\text{ cm}^{-1}\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収スペクトルの最大ピーク強度を１としたときの 900 cm^{-1} における強度が 0.30 以上であり、且つラマン分光測定により得られるラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値全幅が 100 cm^{-1} 以上である。

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用負極活物質、当該負極活物質を用いた非水電解質二次電池用負極、及び当該負極を用いた非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用負極活物質、当該負極活物質を用いた非水電解質二次電池用負極、及び当該負極を用いた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 高容量の負極活物質として、リチウムイオン (Li^+) と合金を形成し、単位重量あたりの理論容量が約 2680 mAh/g と大きいシリコン酸化物 (SiO_x) を用いることが検討されている。例えば、特許文献1では、 SiO_x を黒鉛と混合して負極活物質とした非水電解質二次電池が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：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

[0004] ところで、 SiO_x を負極活物質とした場合には、副反応による電極抵抗の増加などが起こり易く、良好なサイクル特性が得られないという課題がある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明に係る非水電解質二次電池用負極活物質は、非水電解質二次電池に用いられる粒子状の負極活物質であって、シリコン酸化物から構成される母粒子と、導電性炭素材料から構成され、母粒子の表面の少なくとも一部を覆う被覆層と、を有し、赤外分光測定により得られる $600 \text{ cm}^{-1} \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の領域に吸収ピークを示す。

m^{-1} の赤外吸収スペクトルの最大ピーク強度を1としたときの 900 cm^{-1} における強度が0.30以上であり、且つラマン分光測定により得られるラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値全幅が 100 cm^{-1} 以上であることを特徴とする。

[0006] 本発明に係る非水電解質二次電池用負極は、負極集電体と、負極集電体上に形成された負極活物質層であって上記負極活物質を含む負極活物質層と、を備えたものである。

[0007] 本発明に係る非水電解質二次電池は、上記負極と、正極と、非水電解質と、を備えたものである。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、負極活物質として SiO_x を用いた非水電解質二次電池において、サイクル特性を改善することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の実施形態の一例である負極を示す断面図である。

[図2]本発明の実施形態の一例である負極活物質粒子を示す断面図である。

[図3]本発明の実施形態の一例である負極活物質粒子の赤外吸収スペクトルである。

[図4]従来の負極活物質粒子の一例を示す断面図である。

[図5]実施例及び比較例で用いた負極活物質粒子の赤外吸収スペクトルである。

[図6]実施例で用いた負極活物質粒子の赤外吸収スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

実施形態の説明で参照する図面（スペクトルを除く）は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された構成要素の寸法比率などは、現物と異なる場合がある。具体的な寸法比率等は、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

[0011] 本明細書において「略**」とは、「略同等」を例に挙げて説明すると、

全く同一はもとより、実質的に同一と認められるものを含む意図である。

[0012] 本発明の実施形態の一例である非水電解質二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水溶媒を含む非水電解質とを備える。正極と負極との間には、セパレータを設けることが好適である。非水電解質二次電池の一例としては、正極及び負極がセパレータを介して巻回されてなる電極体と、非水電解質とが外装体に收容された構造が挙げられる。

[0013] [正極]

正極は、正極集電体と、正極集電体上に形成された正極活物質層とで構成されることが好適である。正極集電体には、例えば、導電性を有する薄膜体、特にアルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属箔や合金箔、アルミニウムなどの金属表層を有するフィルムが用いられる。正極活物質層は、正極活物質の他に、導電材及び結着剤を含むことが好ましい。

[0014] 正極活物質は、特に限定されないが、好ましくはリチウム含有遷移金属酸化物である。リチウム含有遷移金属酸化物は、Mg、Al等の非遷移金属元素を含有するものであってもよい。具体例としては、コバルト酸リチウム、リン酸鉄リチウムに代表されるオリビン型リン酸リチウム、Ni-Co-Mn、Ni-Mn-Al、Ni-Co-Al等のリチウム含有遷移金属酸化物が挙げられる。正極活物質は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

[0015] 導電材には、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、黒鉛等の炭素材料、及びこれらの2種以上の混合物などを用いることができる。結着剤には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアセテート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、及びこれらの2種以上の混合物などを用いることができる。

[0016] [負極]

図1に例示するように、負極10は、負極集電体11と、負極集電体11上に形成された負極活物質層12とを備えることが好適である。負極集電体11には、例えば、導電性を有する薄膜体、特に銅などの負極の電位範囲で

安定な金属箔や合金箔、銅などの金属表層を有するフィルムが用いられる。負極活物質層 1 2 は、負極活物質 1 3 の他に、結着剤（図示せず）を含むことが好適である。結着剤としては、正極の場合と同様にポリテトラフルオロエチレン等を用いることもできるが、スチレンーブタジエンゴム（S B R）やポリイミド等を用いることが好ましい。結着剤は、カルボキシメチルセルロース等の増粘剤と併用されてもよい。

[0017] 負極活物質 1 3 には、シリコン酸化物（ SiO_x ）から構成される母粒子 1 4 と、母粒子 1 4 の表面の少なくとも一部を覆う導電性の被覆層 1 5 とを有する負極活物質 1 3 a が用いられる。負極活物質 1 3 としては、負極活物質 1 3 a を単独で用いてもよいが、高容量化とサイクル特性向上の両立の観点から、充放電による体積変化が負極活物質 1 3 a よりも小さい他の負極活物質 1 3 b と混合して用いることが好適である。負極活物質 1 3 b は、特に限定されないが、好ましくは黒鉛やハードカーボン等の炭素系活物質である。

[0018] 負極活物質 1 3 a を負極活物質 1 3 b と混合して用いる場合、例えば、負極活物質 1 3 b が黒鉛であれば、負極活物質 1 3 a と黒鉛との割合は、質量比で 1 : 99 ~ 20 : 80 が好ましい。質量比が当該範囲内であれば、高容量化とサイクル特性向上を両立し易くなる。一方、負極活物質 1 3 の総質量に対する負極活物質 1 3 a の割合が 1 質量% よりも低い場合は、負極活物質 1 3 a を添加して高容量化するメリットが小さくなる。

[0019] 以下、図 2 及び図 3 を参照しながら、負極活物質 1 3 a について詳説する。図 3 の赤外吸収スペクトルは、後述の実施例 1 で用いた負極活物質粒子 B 1 のスペクトル（図 5 の実線）である。比較として、図 4 に従来の炭素被覆 SiO_x 粒子 1 0 0 を示す。炭素被覆 SiO_x 粒子 1 0 0 は、 SiO_x 粒子 1 0 1 の表面に結晶性の高い導電性炭素材料から構成される被覆層 1 0 2 が形成されたものである。

[0020] 図 2 に例示するように、負極活物質 1 3 a は、母粒子 1 4 の表面に被覆層 1 5 が形成された粒子形状（以下、「負極活物質粒子 1 3 a」という）を有する。被覆層 1 5 は、母粒子 1 4 の表面の略全域を覆って形成されることが

好適である。図2では負極活物質粒子13aを真球状で示しているが、実際には、角張ったものが多く、塊状や扁平状、細長い棒状、針状など種々の形状を有する。負極活物質粒子13aの粒径は、後述するように被覆層15の厚みが薄いことから、母粒子14の粒径と略同等となる。

[0021] 母粒子14は、上記のように、 SiO_x から構成される。 SiO_x （好ましくは、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ ）は、例えば、非晶質の SiO_2 マトリックス中にSiが分散した構造を有する。透過型電子顕微鏡（TEM）で観察すると、分散したSiの存在が確認できる。 SiO_x は、黒鉛などの炭素材料と比べてより多くの Li^+ を吸蔵することができ単位体積当りの容量が高いことから高容量化に寄与する。一方、 SiO_x は、電子伝導性が低く、また副反応による電極抵抗の増加が起こり易いといった負極活物質への適用には不向きな特性も有する。負極活物質粒子13aでは、被覆層15及び後述の表面皮膜16により、かかる欠点を改善する。

[0022] 母粒子14を構成する SiO_x は、粒子内にリチウムシリケート（ Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 Li_8SiO_6 等）を含んでいてもよい。

[0023] 母粒子14の平均粒径は、高容量化の観点から、 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ が好ましく、 $4 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。本明細書において「平均粒径」とは、レーザー回折散乱法で測定される粒度分布において体積積算値が50%となる粒子径（体積平均粒子径； D_{v50} ）を意味する。 D_{v50} は、例えばHORIBA製「LA-750」を用いて測定できる。なお、母粒子14の粒径が小さくなり過ぎると、粒子表面積が大きくなるため、電解質との反応量が増大して容量が低下する傾向にある。一方、粒径が大きくなり過ぎると、 Li^+ が SiO_x の中心付近まで拡散できず、容量が低下し負荷特性が悪くなる傾向にある。

[0024] 被覆層15は、導電性炭素材料（以下、単に「炭素材料」という）から構成される導電層である。被覆層15は、結晶性が低く電解液の浸透性が高い炭素材料から構成されることが好ましい。かかる炭素材料は、例えば、コールタール、タールピッチ、ナフタレン、アントラセン、フェナントロレン等、好ましくは石炭系コールタールや石油系タールピッチを原料として形成さ

れる。炭素材料の比抵抗値は、 $10\text{ k}\Omega\text{ cm}$ 以下が好ましく、 $5\text{ k}\Omega\text{ cm}$ 以下がより好ましい。

[0025] 被覆層15の平均厚みは、導電性の確保と母粒子14である SiO_x への Li^+ の拡散性を考慮して、 $1\sim200\text{ nm}$ が好ましく、 $5\sim100\text{ nm}$ がより好ましい。また、被覆層15は、その全域に亘って略均一な厚みを有することが好適である。被覆層15の平均厚みは、走査型電子顕微鏡（SEM）、TEM等を用いた負極活物質粒子13aの断面観察により計測できる。なお、被覆層15の厚みが薄くなり過ぎると、導電性が低下し、また母粒子14を均一に被覆することが難しくなる。一方、被覆層15の厚みが厚くなり過ぎると、母粒子14への Li^+ の拡散が阻害されて容量が低下する傾向にある。

[0026] 負極活物質粒子13aは、赤外分光測定（以下、「IR測定」という）により得られる $600\text{ cm}^{-1}\sim1400\text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収スペクトル（以下、「所定IRスペクトル」という）の最大ピーク強度 I_{max} を1としたときの 900 cm^{-1} における強度 I_{900} が0.30以上であり、且つラマン分光測定により得られるラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値全幅が 100 cm^{-1} 以上である。一方、炭素被覆 SiO_x 粒子100の所定IRスペクトルは、後述の比較例に示すように I_{900}/I_{max} が0.30未満である。

炭素被覆 SiO_x 粒子100の所定ラマンピークは、後述の比較例に示すように半値全幅が 100 cm^{-1} 未満である。

[0027] 即ち、負極活物質粒子13aは、所定IRスペクトルの最大ピーク強度 I_{max} に対する 900 cm^{-1} における強度 I_{900} の比率である強度比（ I_{900}/I_{max} ）が0.30以上である。負極活物質粒子13aは、図4に示す従来の炭素被覆 SiO_x 粒子100と比べて、強度比（ I_{900}/I_{max} ）が高く、好ましくは所定IRスペクトルの最大ピークの半値全幅が広い。なお、負極活物質粒子13a及び炭素被覆 SiO_x 粒子100の所定IRスペクトルには、例えば、 $950\text{ cm}^{-1}\sim1100\text{ cm}^{-1}$ にピークトップ（ I_{max} ）を有する最大ピークが観測される。

- [0028] 負極活物質粒子 13a の所定 IR スペクトルは、母粒子 14 の Si と O の結合状態を表している。つまり、負極活物質粒子 13a と炭素被覆 SiO_x 粒子 100 とで、所定 IR スペクトルの形状（強度比 (I_{900}/I_{max}) ）が異なるということは、母粒子 14 と SiO_x 粒子 101 とで Si と O の結合状態が異なることを意味している。具体的には、母粒子 14 は、 SiO_x 粒子 101 に比べて Si と O の結合状態があいまい、即ち結合強度のバラつきが大きいものと想定される。
- [0029] 負極活物質粒子 13a は、上記 Si と O の結合状態、及び電解液浸透性が高い被覆層 15 という特徴的な構造を備えることにより、後述の表面皮膜 16 が母粒子 14 の表面に形成され、サイクル特性が向上する。ここで、強度比 (I_{900}/I_{max}) により負極活物質粒子 13a の構成を特定する理由は、強度比 (I_{900}/I_{max}) が被覆層 15 の形成時の熱処理条件等により変動し難いからである。なお、所定 IR スペクトルの最大ピークの半値全幅は、当該熱処理条件等により幾分変動する（図 6 参照）。
- [0030] 負極活物質粒子 13a の所定 IR スペクトルにおいて、強度比 (I_{900}/I_{max}) は、0.3 以上であり、好ましくは 0.35 以上、より好ましくは 0.35～0.45 である。強度比 (I_{900}/I_{max}) が当該範囲内であれば、良好な表面皮膜 16 が形成され易く、サイクル特性の改善を図ることができる。
- [0031] 負極活物質粒子 13a の所定 IR スペクトルは、市販の IR 測定装置を用いて測定できる。好適な IR 測定装置としては、Perkin Elmer 社製「Spectrum One」が例示できる。測定方法としては、ヌジヨール法又は KBr 法を用いることが好ましい。なお、いずれの測定方法によっても得られる結果は同じである。
- [0032] 上記特徴的な所定 IR スペクトルが得られる母粒子 14 は、例えば、Si と SiO_2 を 0.5 : 1.5～1.5 : 0.5 のモル比、好ましくは略 1 : 1 で混合し、減圧下で 750℃～1150℃、好ましくは 800℃～1100℃に加熱処理して作製される。当該加熱処理により多結晶 SiO_x 塊が得られるが、これを粉碎分級することで、例えば平均粒径が 1～15 μm の SiO_x

粒子（母粒子 14）が作製される。

[0033] 負極活物質粒子 13a は、上記のように、ラマン分光測定により得られるラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値全幅が 100 cm^{-1} 以上である。ここで、 1360 cm^{-1} 付近のピークとは、 1360 cm^{-1} にピークが存在する場合は当該ピークを、 1360 cm^{-1} にピークが存在しない場合はピークトップが 1360 cm^{-1} に最も近いピークを意味する。以下、ラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} 付近のピークを「所定ラマンピーク」という。

[0034] 負極活物質粒子 13a の所定ラマンピークにより、被覆層 15 を構成する炭素材料の結晶性を確認することができる。つまり、負極活物質粒子 13a と炭素被覆 SiO_x 粒子 100 とで、所定ラマンピークの形状が異なるということは、被覆層 15 を構成する炭素材料と被覆層 102 を構成する炭素材料とで結晶性が異なることを意味している。具体的には、負極活物質粒子 13a の所定ラマンピークの半値全幅が 100 cm^{-1} 以上と広いことから、被覆層 15 を構成する炭素材料は、被覆層 102 を構成する炭素材料に比べて結晶性が低いものであるといえる。

[0035] なお、被覆層 15 には、充放電における母粒子 14 の体積変化に起因する亀裂が発生し難い。一方、炭素被覆 SiO_x 粒子 100 の被覆層 102 には、母粒子 14 の体積変化によって亀裂 102r が発生し易い。この差は、被覆層を構成する炭素材料の結晶性の相違によるものである。そして、被覆層 15 は、被覆層 102 と比較して電解液の浸透性が高い。炭素被覆 SiO_x 粒子 100 では、亀裂 102r が発生した箇所において局部的に SiO_x 粒子 101 と電解液が直接接触するのに対して、負極活物質粒子 13a では、被覆層 102 を浸透してきた電解液が母粒子 14 の表面全体にまんべんなく触れると考えられる。

[0036] 負極活物質粒子 13a の所定ラマンピークにおいて、半値全幅は、 100 cm^{-1} 以上であり、好ましくは 120 cm^{-1} 以上、より好ましくは $120\text{ cm}^{-1} \sim 170\text{ cm}^{-1}$ である。所定ラマンピークの半値全幅が当該範囲内であれば、良好な表面皮膜 16 が形成され易く、サイクル特性の改善を図ることができる。

る。

[0037] 負極活物質粒子 13 a のラマンスペクトルは、市販のラマン分光測定装置を用いて測定できる。好適なラマン分光測定装置としては、H O R I B A 製顕微レーザーラマン分光装置「Lab RAM ARAMIS」が例示できる。

[0038] 上記特徴的な所定ラマンピークが得られる被覆層 15 は、例えば、コールタール等の溶液に被覆対象である母粒子 14 を浸漬した後、不活性雰囲気下で高温処理して作製される。このときの熱処理温度は、900℃～1100℃程度が好ましい。

[0039] 上記のように、負極活物質粒子 13 a は、所定 I R スペクトルの強度比 (I_{900}/I_{max}) が 0.30 以上であり、且つ所定ラマンピークの半値全幅が 100 cm^{-1} 以上である。これにより、母粒子 14 の電解液との反応性、及び被覆層 15 の電解液浸透性がいずれも高くなっていると考えられる。そして、かかる特性に起因して、母粒子 14 の表面には、均一な表面皮膜 16 が形成される。

[0040] 表面皮膜 16 の存在は、負極活物質粒子 13 a の断面 SEM 像により確認することができる。表面皮膜 16 は、例えば、初回充電時に電解液が還元分解して母粒子 14 の表面に形成されるリチウムイオン伝導性の所謂 SEI 皮膜であると考えられる。SEI 皮膜は、活物質表面を保護し、その後の充放電における電解液との副反応を抑制する機能を有する。負極活物質粒子 13 a では、電解液との反応性が高い母粒子 14 と、母粒子 14 の表面全体にまんべんなく電解液を浸透させる被覆層 15 とを備えることで、母粒子 14 の表面に均一な表面皮膜 16 が形成される。そして、電解液との副反応が抑制されてサイクル特性が向上するものと考えられる。

[0041] なお、炭素被覆 SiO_x 粒子 100 には、SEI 皮膜が形成されにくい。 SiO_x 粒子 101 は、被覆層 102 の亀裂 102 r が発生した箇所において局部的に電解液と直接接触する。そして、 SiO_x 粒子 101 の電解液と直接接触した部分の SEM 像では、図 4 に示すように、 SiO_x 粒子 101 の部分的

な侵食が確認できる。

[0042] 〔非水電解質〕

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水電解質は、液体電解質（非水電解液）に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。非水溶媒には、例えば、エステル類、エーテル類、ニトリル類（アセトニトリル等）、アミド類（ジメチルホルムアミド等）、及びこれらの2種以上の混合溶媒などを用いることができる。

[0043] 上記エステル類の例としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート、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（DEC）、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のカルボン酸エステル類などが挙げられる。

[0044] 上記エーテル類の例としては、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキサン、フラン、1, 8-シネオール等の環状エーテル、1, 2-ジメトキシエタン、エチルビニルエーテル、エチルフェニルエーテル、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

[0045] 非水溶媒としては、上記例示した溶媒のうち、少なくとも環状カーボネートを用いることが好ましく、環状カーボネートと鎖状カーボネートを併用することがより好ましい。また、非水溶媒には、各種溶媒の水素をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を用いてもよい。

[0046] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}$

${}_2\text{CF}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n は 1 又は 2) などが挙げられる。リチウム塩は、これらを 1 種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。リチウム塩の濃度は、非水溶媒 1 L 当り 0.8 ~ 1.8 mol とすることが好ましい。

[0047] 〔セパレータ〕

セパレータには、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが好適である。

実施例

[0048] 以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0049] <実施例 1>

〔正極の作製〕

コバルト酸リチウム、アセチレンブラック（電気化学工業社製、HS100）、及びポリフッ化ビニリデンを質量比で 95 : 2.5 : 2.5 の割合で混合して NMP を添加した。混合機（プライミクス社製、T.K. ハイビスミックス）を用いて当該混合物を攪拌し、正極活物質層形成用スラリーを調整した。

次に、正極活物質層の 1 m² 当りの質量が 500 g となるように、正極集電体となるアルミニウム箔の両面上に上記スラリーを塗布した。続いて、当該アルミニウム箔を大気中にて 105℃ で乾燥し、圧延することにより正極を作製した。活物質層の充填密度は、3.8 g/mL であった。

[0050] 〔負極活物質粒子 B1 の作製〕

Si と SiO₂ を 1 : 1 のモル比で混合し、減圧下で 800℃ に加熱した。加熱して生じた SiO_x のガスは冷却し析出させて多結晶 SiO_x 塊を作製した。次に、この多結晶 SiO_x 塊を粉碎分級することで、平均粒径が 5.8 μm の SiO_x 粒子（以下、「母粒子 A1」という）を作製した。母粒子 A1 の平

均粒径は、水を分散媒として、H O R I B A 製「L A - 7 5 0」を用いて測定した（以下同様）。

次に、母粒子 A 1 の表面に導電性炭素材料の被覆層を形成した。被覆層は、炭素源として石炭系コールタールを用いて、平均厚み 5 0 n m、5 質量%（被覆層の質量／負極活物質粒子 B 1 の質量）で形成した。石炭系コールタールはテトラヒドロフランの溶液（質量比 2 5 : 7 5）として、当該石炭系コールタール溶液と母粒子 A 1 とを 2 : 5 の質量比で混合した。当該混合物を 5 0 °C で乾燥後、不活性雰囲気下、1 0 0 0 °C で熱処理を行った。こうして、母粒子 A 1 の表面に被覆層が形成された粒子 B 1（以下、「負極活物質粒子 B 1」という）を作製した。

[0051] [負極の作製]

負極活物質粒子 B 1 と黒鉛とを質量比で 4 . 5 : 9 5 . 5 となるように混合したものを負極活物質として用いた。当該負極活物質と、カルボキシメチルセルロース（CMC、ダイセルファインケム社製、# 1 3 8 0、エーテル化度：1 . 0 ~ 1 . 5）と、S B R とを質量比で 9 7 . 5 : 1 . 0 : 1 . 5 となるように混合し、希釈溶媒として水を添加した。混合機（プライミクス社製、T . K . ハイビスミックス）を用いて当該混合物を攪拌し、負極活物質層形成用スラリーを調整した。

次に、負極活物質層の 1 m²当りの質量が 1 9 0 g となるように、負極集電体となる銅箔の片面上に上記スラリーを塗布した。続いて、当該銅箔を大気中にて 1 0 5 °C で乾燥し、圧延することにより負極を作製した。負極活物質層の充填密度は、1 . 6 0 g / m L であった。

[0052] [非水電解液の調製]

E C : D E C = 3 : 7（容積比）となるように混合した非水溶媒に、L i P F₆を 1 . 0 m o l / L となるように添加して非水電解液を調製した。

[0053] [試験セル C 1 の作製]

上記各電極にタブをそれぞれ取り付け、タブが最外周部に位置するようにセパレータを介して上記正極及び上記負極を渦巻き状に巻回して電極体を作

製した。当該電極体をアルミニウムラミネートシートで構成される外装体に挿入して、105℃で2時間真空乾燥した後、上記非水電解液を注入し、外装体の開口部を封止して試験セルC1を作製した。なお、試験セルC1の設計容量は800mAhである。

[0054] [負極活物質粒子B1及び試験セルC1の評価]

(1) 後述の方法により、負極活物質粒子B1のIRスペクトル(所定IRスペクトル)を取得して、強度比(I_{900}/I_{max})を求めた。図5(実線)に、負極活物質粒子B1の処理済みIRスペクトルを示す。強度比(I_{900}/I_{max})は0.39であった。

(2) 後述の方法により、負極活物質粒子B1のラマンスペクトル(所定ラマンピーク)を取得して、所定ラマンピークの半値全幅を求めた。所定ラマンピークの半値全幅は123cm⁻¹であった。

(3) 後述の方法により、試験セルC1のサイクル試験を行った。

以上の評価結果を表1にまとめて示す。実施例2、3、比較例1、2についても同様の評価を行い、評価結果を表1に示した。

[0055] <実施例2>

母粒子A1と上記石炭系コールタール溶液とを混合し、乾燥した後に行う不活性雰囲気下での熱処理温度を900℃とした以外は、実施例1と同様にして負極活物質粒子B2を作製し、これを用いて試験セルC2を得た。

[0056] <実施例3>

母粒子A1と上記石炭系コールタール溶液とを混合し、乾燥した後に行う不活性雰囲気下での熱処理温度を1100℃とした以外は、実施例1と同様にして負極活物質粒子B3を作製し、これを用いて試験セルC3を得た。

[0057] <比較例1>

下記の方法で負極活物質粒子Y1を作製した以外は、実施例1と同様にして試験セルZ1を得た。図5(鎖線)に、負極活物質粒子Y1の処理済みIRスペクトルを示す。強度比(I_{900}/I_{max})は0.28であった。

[負極活物質粒子Y1の作製]

SiとSiO₂を1：1のモル比で混合し、減圧下で1200℃に加熱した。加熱して生じたSiO_xのガスは冷却して析出させて多結晶SiO_x塊を作製した。次に、この多結晶SiO_x塊を粉碎分級することで、平均粒径が4.8 μmのSiO_x粒子である母粒子X1を作製した。

次に、母粒子X1の表面に導電性炭素材料の被覆層を形成した。被覆層は、炭素源としてアセチレンガスを用いてCVD法800℃で、平均厚み50 nm、5質量%で形成した。こうして、母粒子X1の表面に被覆層が形成された負極活物質粒子Y1を作製した。

[0058] <比較例2>

下記の方法で負極活物質粒子Y2を作製した以外は、実施例1と同様にして試験セルZ2を得た。

[負極活物質粒子Y2の作製]

母粒子X1の表面に、炭素源として石炭系コールタールを用いて、平均厚み50 nm、5質量%（被覆層の質量／負極活物質粒子B1の質量）の被覆層を形成した。石炭系コールタールはテトラヒドロフランの溶液（質量比25：75）として、当該石炭系コールタール溶液と母粒子X1とを2：5の質量比で混合した。当該混合物を50℃で乾燥後、不活性雰囲気下、800℃で熱処理を行った。こうして、母粒子X1の表面に被覆層が形成された負極活物質粒子Y2を作製した。

[0059] <IRスペクトルの測定、評価>

IRスペクトルは、下記方法により測定し、強度比（ I_{900}/I_{max} ）を求めた。

測定装置；Perkin Elmer社製「Spectrum One」

測定方法；KBr法、透過IR測定

スペクトル処理；透過IR測定で得られたスペクトルを吸光度に変換し、530 cm⁻¹と1370 cm⁻¹付近をベースラインポイントに設定してベースラインを差し引いた。

強度比（ I_{900}/I_{max} ）の算出；上記処理済みスペクトルの600 cm⁻¹～1

400 cm⁻¹のスペクトルである所定IRスペクトルの最大ピーク強度 $I_{\max}$ を1として、900 cm⁻¹における強度 I_{900} との強度比 ($I_{900}/I_{\max}$) を算出した。

[0060] <ラマンスペクトルの測定、評価>

ラマンスペクトルは、下記方法により測定し、所定ラマンピークの半値全幅を求めた。

測定装置；HORIBAレーザーラマン分光装置社製「Lab RAM ARAMIS」

スペクトル処理；得られたスペクトルは、1100 cm⁻¹と1700 cm⁻¹付近をベースラインポイントに設定してベースラインを差し引いた。

半値全幅の算出；上記処理済みスペクトルの1360 cm⁻¹付近のピーク（所定ラマンピーク）強度に対する半値全幅を算出した。

[0061] <電池性能評価>

試験セルC1～C3、Z1、Z2について、サイクル特性の評価を行い、各スペクトルデータと共に評価結果を表1に示した。

[0062] [サイクル試験]

下記充放電条件で各試験セルについてサイクル試験を行った。

1サイクル目の放電容量の80%に達するまでのサイクル数を測定し、サイクル寿命とした。なお、サイクル寿命は、試験セルC1のサイクル寿命を100とした指数である。

（充放電条件）

（1）1It（800mA）の電流で電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電を行い、その後4.2Vの定電圧で電流が1/20It（40mA）になるまで定電圧充電を行った。

（2）1It（800mA）の電流で電池電圧が2.75Vになるまで定電流放電を行った。

（3）上記充電と上記放電との間の休止時間は10分とした。

[0063]

[表1]

	所定 I R スペクトル 強度比 (I_{900}/I_{max})	所定ラマンピーク 半値全幅 (cm^{-1})	サイクル寿命
実施例 1	0.39	123	100
実施例 2	0.37	162	109
実施例 3	0.41	125	91
比較例 1	0.28	68	79
比較例 2	0.28	69	75

[0064] 表 1 から明らかなように、所定 I R スペクトルの強度比 (I_{900}/I_{max}) が 0.30 以上と大きく、所定ラマンピークの半値全幅が 100 cm^{-1} と大きい負極活物質粒子 B 1 ~ B 3 を用いることで、電池のサイクル特性が改善した。

[0065] 比較例の負極活物質粒子は、サイクル試験後の粒子断面 SEM 像において、図 4 の模式図のように部分的な表面侵食が観察された。一方、実施例の負極活物質粒子には、粒子表面に SEI 皮膜が形成されており、かかる侵食は観察されなかった。

これは、実施例の SiO_x 粒子の反応性が高いため、粒子表面に SEI 皮膜が形成され易く、また被覆炭素の結晶性が低いため、電解液が浸透され易く、 SiO_x 粒子の表面に均一に SEI 皮膜が形成され、電解液との副反応が抑制されたためと考えられる。

[0066] また、結晶性の低い被覆炭素を適用することによって、充放電での SiO_x 粒子の膨張・収縮による被覆炭素の亀裂が生じ難くなり、 SiO_x 粒子と電解液が部分的に直接触れる部分が減少して、副反応による活物質の劣化を抑制できると考えられる。

[0067] 図 6 に、実施例の負極活物質粒子 B 1 ~ B 3 の I R スペクトルを示す。負極活物質粒子 B 1 ~ B 3 は、被覆炭素の形成時における熱処理温度が順に 1000°C 、 900°C 、 1100°C と異なるものである。 SiO_x 活物質は 800°C 以上の温度で熱処理すると、Si の結晶性が高くなり不均化する事が知られているが、I R スペクトル（強度比 (I_{900}/I_{max})）には大きな違いは見られない。そのため、実施例と比較例の SiO_x 活物質の I R スペクトルの違いは、 SiO_x 活物質への当該熱処理によるものではないと考えられる。

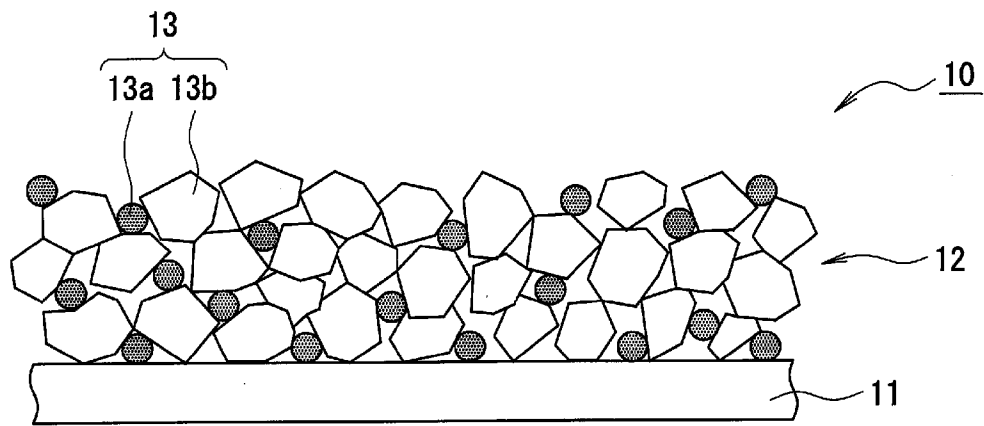
符号の説明

[0068] 10 負極、11 負極集電体、12 負極活物質層、13, 13a, 13b 負極活物質、14 母粒子、15 被覆層、16 表面皮膜、100 炭素被覆 SiO_x 粒子、101 SiO_x 粒子、102r 亀裂、B1, B2, B3 負極活物質粒子

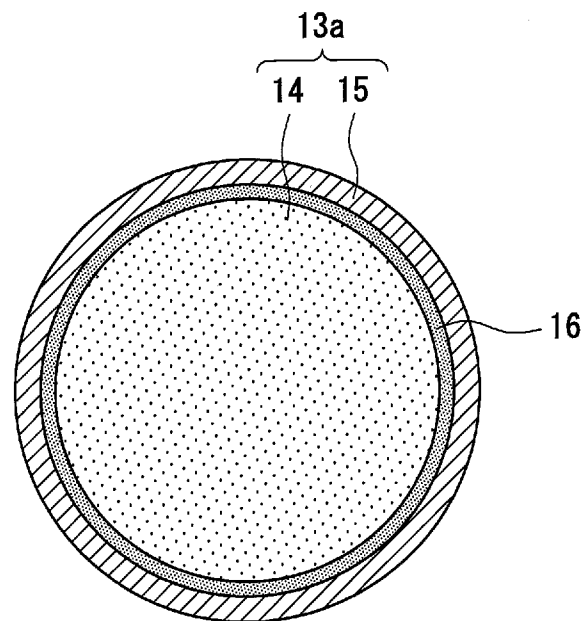
請求の範囲

- [請求項1] 非水電解質二次電池に用いられる粒子状の負極活物質であって、シリコン酸化物から構成される母粒子と、導電性炭素材料から構成され、前記母粒子の表面の少なくとも一部を覆う被覆層と、を有し、赤外分光測定により得られる $600\text{ cm}^{-1} \sim 1400\text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収スペクトルの最大ピーク強度を1としたときの 900 cm^{-1} における強度が0.30以上であり、且つラマン分光測定により得られるラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値全幅が 100 cm^{-1} 以上である非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項2] 請求項1に記載の負極活物質であって、前記赤外吸収スペクトルの 900 cm^{-1} における前記強度が、0.35～0.45である負極活物質。
- [請求項3] 負極集電体と、前記負極集電体上に形成された負極活物質層であって請求項1又は2に記載の前記負極活物質を含む負極活物質層と、を備えた非水電解質二次電池用負極。
- [請求項4] 請求項3に記載の負極であって、前記負極活物質層は、炭素系負極活物質をさらに含む非水電解質二次電池用負極。
- [請求項5] 請求項3又は4に記載の前記負極と、正極と、非水電解質と、を備えた非水電解質二次電池。
- [請求項6] 請求項5に記載の非水電解質二次電池であって、前記負極活物質は、前記母粒子の表面に形成されたりチウムイオン伝導性の表面皮膜を有する非水電解質二次電池。

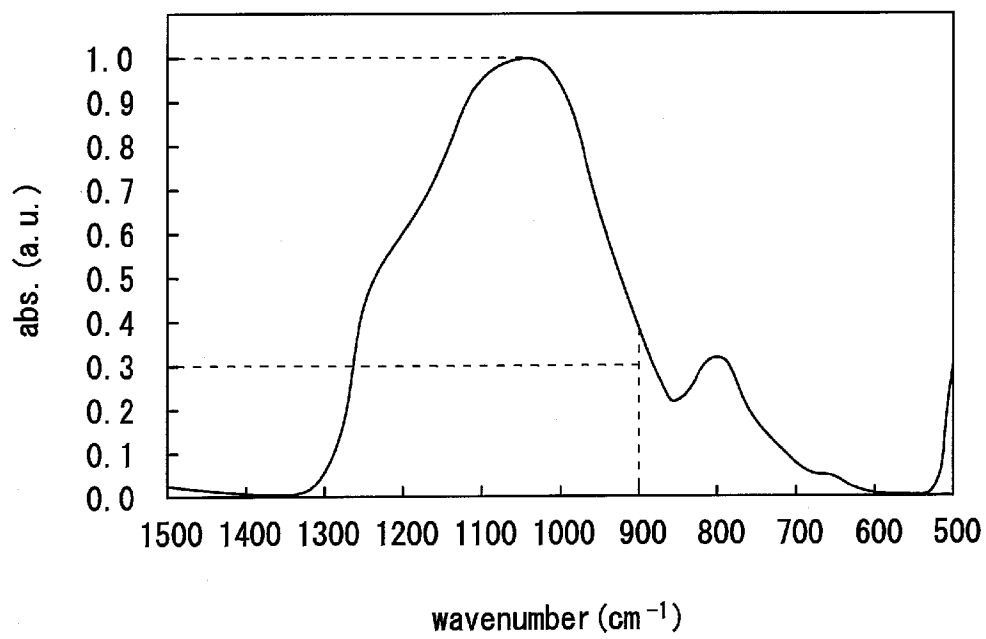
[図1]



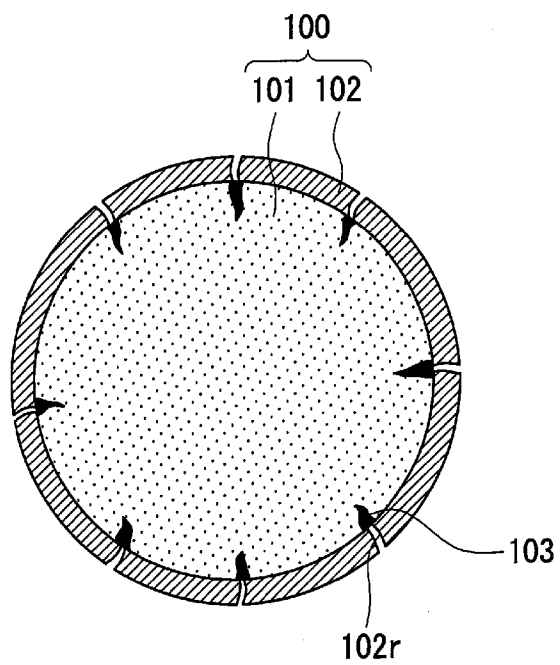
[図2]



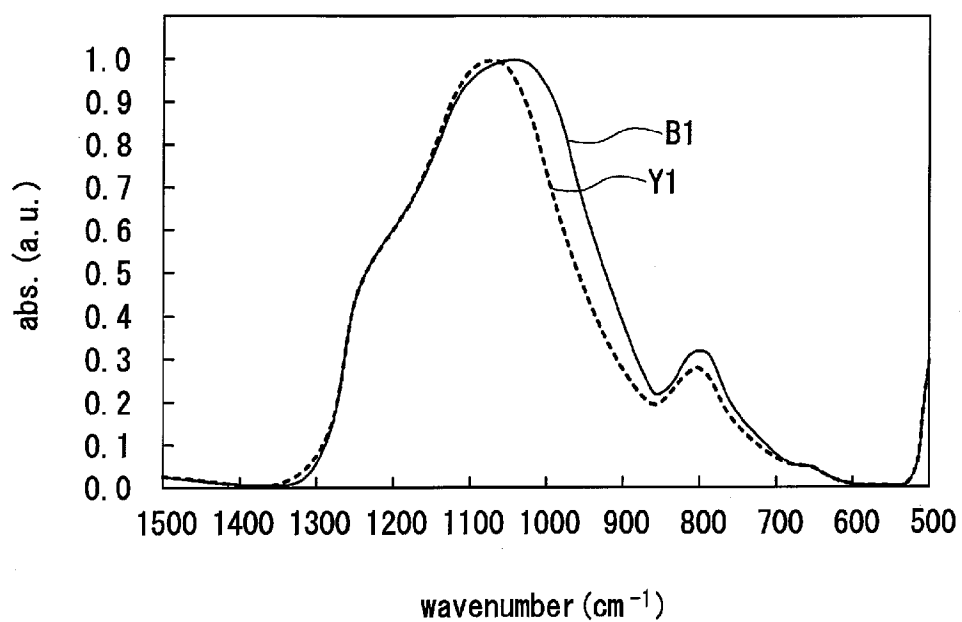
[図3]



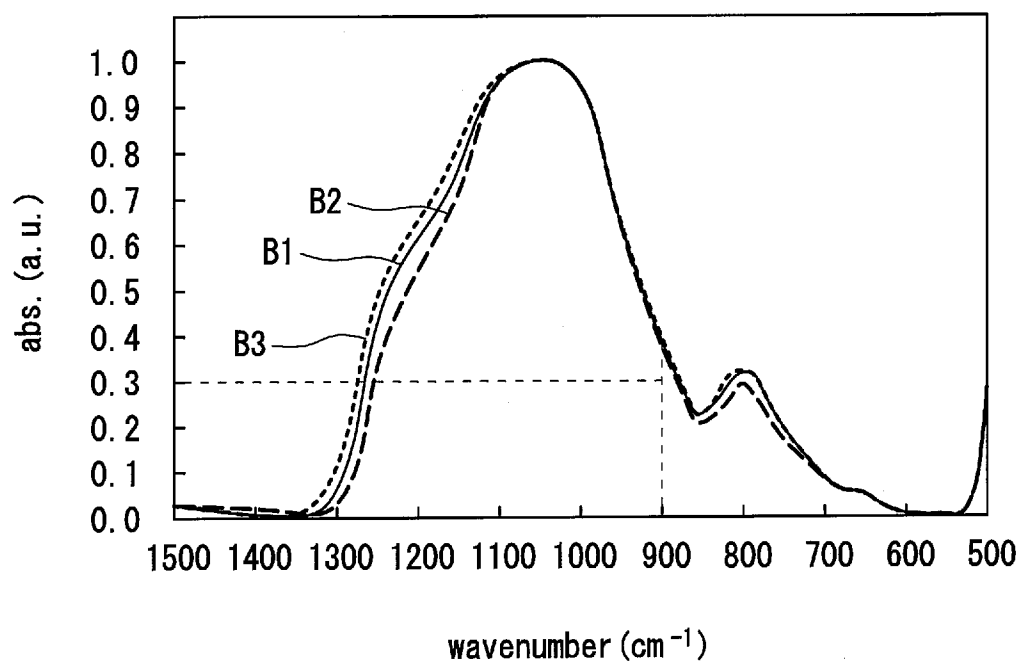
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/000210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/36(2006.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/00-4/62, H01M10/05-10/0587, H01M10/36-10/39

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2011-003432 A (Osaka Titanium Technologies Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), entire text; all drawings & US 2012/0085974 A1 & EP 2445038 A1 & WO 2010/146759 A1	1-6
A	JP 2004-047404 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 February 2004 (12.02.2004), entire text; all drawings & US 2003/0215711 A1 & EP 1363341 A2	1-6
A	JP 2005-108774 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 21 April 2005 (21.04.2005), entire text; all drawings & US 2005/0074672 A1	1-6

☒ 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
14 March, 2014 (14.03.14)

Date of mailing of the international search report
25 March, 2014 (25.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/000210

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 2012-227154 A (Hitachi Maxell Energy, Ltd.), 15 November 2012 (15.11.2012), entire text; all drawings & US 2012/0288742 A1 & EP 2618406 A1 & WO 2012/036127 A1	1-6
A	JP 2003-077461 A (NEC Corp.), 14 March 2003 (14.03.2003), entire text; all drawings & US 2003/0129497 A1	1-6
A	JP 2009-301935 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 December 2009 (24.12.2009), entire text; all drawings & US 2009/0311606 A1	1-6
A	JP 2004-146292 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 20 May 2004 (20.05.2004), entire text; all drawings & US 2006/0166098 A1 & WO 2003/096449 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/36(2006.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i,
H01M10/052(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/00-4/62, H01M10/05-10/0587, H01M10/36-10/39

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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 2011-003432 A（株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ） 2011.01.06, 全文、全図 & US 2012/0085974 A1 & EP 2445038 A1 & WO 2010/146759 A1	1-6
A	JP 2004-047404 A（信越化学工業株式会社）2004.02.12, 全文、全 図 & US 2003/0215711 A1 & EP 1363341 A2	1-6
A	JP 2005-108774 A（三星エスディアイ株式会社）2005.04.21, 全文、 全図 & US 2005/0074672 A1	1-6

☒ 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

14.03.2014

国際調査報告の発送日

25.03.2014

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100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

太田 一平

4 X

3 8 4 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 2012-227154 A (日立マクセルエナジー株式会社) 2012. 11. 15, 全文、全図 & US 2012/0288742 A1 & EP 2618406 A1 & WO 2012/036127 A1	1 - 6
A	JP 2003-077461 A (日本電気株式会社) 2003. 03. 14, 全文、全図 & US 2003/0129497 A1	1 - 6
A	JP 2009-301935 A (信越化学工業株式会社) 2009. 12. 24, 全文、全図 & US 2009/0311606 A1	1 - 6
A	JP 2004-146292 A (日本電池株式会社) 2004. 05. 20, 全文、全図 & US 2006/0166098 A1 & WO 2003/096449 A1	1 - 6