

(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
2011年9月15日(15.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/111709 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/055393
- (22) 国際出願日: 2011年3月8日(08.03.2011)
- (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 2010-052423 2010年3月9日(09.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎1丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井手 仁彦 (IDE, Hitohiko) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 井上 大輔 (INOUE,

Daisuke) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). トドロフ ヤンコ マリノフ (TODOROV, Yanko Marinov) [BG/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 柴村 なつみ (SHIBAMURA, Natsumi) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 田平 泰規 (TABIRA, Yasunori) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP).

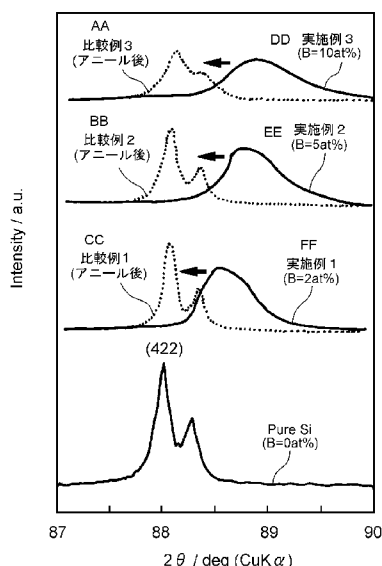
- (74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目8番6号赤坂HKNビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池用負極活物質

[図3]



(57) Abstract: A negative electrode active material for a nonaqueous electrolyte secondary battery, comprising a silicon solid solution in which one or more members selected from among a semimetal element or a metal element of group 3, a semimetal element or a metal element of group 4 (excluding silicon) and a nonmetal or semimetal element of group 5 are solid-solubilized in silicon. Relative to the position of the diffraction peak in XRD assignable to face (422) of silicon, the position of the diffraction peak in XRD of said solid solution, which corresponds to the aforesaid peak, shifts by 0.1-1° toward the low angle or high angle side. The lattice distortion of said solid solution measured by XRD is 0.01-1%.

(57) 要約: 非水電解液二次電池用負極活物質は、ケイ素に、3族の半金属元素若しくは金属元素、4族(ただしケイ素は除く)の半金属元素若しくは金属元素又は5族の非金属若しくは半金属元素が1種又は2種以上固溶しているケイ素固溶体を含む。この固溶体は、ケイ素の(422)面に帰属されるXRDの回折ピークの位置に対して、該ピークに対応する該固溶体のXRDの回折ピークの位置が、低角度又は高角度側に0.1~1度の範囲でシフトしている。かつXRD測定による該固溶体の格子歪みは0.01~1%である。

- AA COMPARATIVE EXAMPLE 3 (AFTER ANNEALING)
- BB COMPARATIVE EXAMPLE 2 (AFTER ANNEALING)
- CC COMPARATIVE EXAMPLE 1 (AFTER ANNEALING)
- DD EXAMPLE 3 (B=10at%)
- EE EXAMPLE 2 (B=5at%)
- FF EXAMPLE 1 (B=2at%)



LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

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：非水電解液二次電池用負極活物質

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池等の非水電解液二次電池の負極に用いられる活物質に関する。また本発明は、該活物質を備えた非水電解液二次電池用負極に関する。更に本発明は、該負極を備えた非水電解液二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解液二次電池の負極活物質としては、従来、炭素質材料を用いることが主流であった。しかし、炭素質材料は理論的放電容量が低いので、小型電気・電子機器の多機能化による消費電力の増大や、車載用電池としての使用への対応は困難である。

[0003] 炭素質材料に代わる負極活物質として、炭素質材料よりも高容量の材料であるケイ素を含む材料が検討されている。例えば特許文献1では、ホウ素を含有するケイ素材料を負極活物質として用いることが提案されている。同文献の記載によれば、適度な粒度を有するケイ素材料粉末に低濃度のホウ素を混合し、ある条件で熱処理することにより、含有するホウ素量から熱力学的に推定されるホウ化ケイ素 (SiB_4) の量よりかなり少ない量のホウ化ケイ素しか存在しない実質的に過冷却状態にあるホウ素含有ケイ素材料粉末を得ることができるとされている。そして、そのようなホウ素含有ケイ素材料粉末を用いることで、ケイ素が本来有する大きな放電容量を保持したまま、容量ロスが大幅に改善され、サイクル特性が良好になるとされている。

[0004] ケイ素とホウ素を含む負極活物質に関しては、特許文献2に記載の技術も知られている。この技術においては、ケイ素とホウ素を含む合金を熔融状態とし、回転水流中に直接導入するか又はガスによって分断して液滴にした後に導入して急冷し、目的とする活物質を得ている。同文献の図3の記載によれば、冷却速度は 10^5K/s のオーダーである。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：US2002/0146623A1

特許文献2：特開2004-47182号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献1及び2に記載されているホウ素含有ケイ素材料粉末を用いても、電池の充放電サイクル特性や充放電のレート特性は未だ十分なものとは言えない。

[0007] したがって本発明の課題は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得る負極活物質を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、ケイ素に、3族の半金属元素若しくは金属元素、4族（ただしケイ素は除く）の半金属元素若しくは金属元素又は5族の非金属若しくは半金属元素が1種又は2種以上固溶しているケイ素固溶体を含み、

前記固溶体は、ケイ素の（422）面に帰属されるXRDの回折ピーク的位置に対して、該ピークに対応する該固溶体のXRDの回折ピーク的位置が、低角度又は高角度側に0.1～1度の範囲でシフトしており、かつXRD測定による該固溶体の格子歪みが0.01～1%であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極活物質を提供するものである。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、充放電によるリチウムイオンの挿入・脱離時における負極活物質の膨張収縮が緩和される。また電池の充放電サイクル特性が向上する。また、負極活物質の電子伝導性が良好になり、充放電のレート特性が向上する。更に、初回充放電の可逆性が高くなる。更に負極活物質の耐酸化性が高くなる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1] 図1は、本発明に用いられるケイ素固溶体とケイ素合金との混合体を示

す模式図である。

[図2] 図2は、実施例1～3で得られたケイ素固溶体及び純ケイ素のXRD回折図である。

[図3] 図3は、図2における $2\theta = 87 \sim 90$ 度の範囲を拡大したXRD回折図である。

[図4] 図4(a)は、実施例4で得られたケイ素固溶体のXRD回折図であり、図4(b)は、図4(a)における $2\theta = 87 \sim 90$ 度の範囲を拡大したXRD回折図である。

[図5] 図5(a)～(c)は、実施例7～9及び比較例4～6で得られた負極を用いて作製したコインセルの初回充放電曲線である。

[図6] 図6(a)～(c)は、実施例7～9及び比較例4～6で得られた負極を用いて作製したコインセルの充放電サイクル特性を示すグラフである。

[図7] 図7は、実施例10及び11並びに比較例7で得られた負極を用いて作製したラミネートセルの充放電回数とセルの厚みとの関係を示すグラフである。

[図8] 図8は、実施例12で得られた負極を用いて作製したラミネートセルの充放電回数とセルの厚みとの関係を示すグラフである。

[図9] 図9(a)は、実施例18ないし20で得られた負極活物質のXRD回折図であり、図9(b)は、実施例21で得られた負極活物質のXRD回折図である。

[図10] 図10は、実施例18～21及び比較例10で得られた負極を用いて作製したコインセルの初回充放電曲線である。

[図11] 図11は、実施例25で得られた負極を用いて作製したラミネートセルの 45°C 下でのサイクル特性を示すグラフである。

[図12] 図12は、実施例26で得られた負極を用いて作製したラミネートセルの充放電に起因する厚みの変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の負極活

物質は、リチウム二次電池等の非水電解液二次電池に用いられるものである。この負極活物質は、ケイ素固溶体をマトリックスとすることによって特徴付けられる。このケイ素固溶体には、3族の半金属元素若しくは金属元素、4族（ただしケイ素は除く）の半金属元素若しくは金属元素又は5族の非金属元素若しくは半金属元素が固溶している（以下、これらの元素を「固溶元素」という。）。固溶元素の具体例としては、3族の半金属元素であるホウ素や、4族の半金属元素であるゲルマニウム及び金属元素であるスズ、5族の非金属元素である窒素及びリン並びに半金属元素であるヒ素、アンチモン及びビスマスが挙げられる。これらの元素のうち、3族の半金属元素であるホウ素や、4族の半金属元素であるゲルマニウム、5族の非金属元素であるリンを用いることが好ましい。これらの固溶元素は、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。2種以上を組み合わせる用いる場合には、同族の固溶元素を用いることが好ましい。

[0012] ケイ素に前記の固溶元素が固溶してなる本発明の負極活物質によれば、充放電によるリチウムイオンの挿入・脱離時における負極活物質の膨張収縮が緩和される。このことによって、充放電を繰り返した後の負極活物質の劣化が効果的に防止され、電池の充放電サイクル特性が向上する。また、本発明の負極活物質によれば、負極活物質の電子伝導性が良好になり、充放電のレート特性が向上する。更に、初回充放電の可逆性が高くなる。更に本発明の負極活物質によれば、負極活物質の耐酸化性が高くなる。耐酸化性が高くなることは、電池を高温環境下で保存する場合に電池の劣化を効果的に防止できる点で有利である。また高温環境下で電池を繰り返し充放電する場合に、放電容量の低下が防止できる点で有利である。本発明において高温とは、当該技術分野において一般的に認識されている温度範囲である45～80℃のことである。

[0013] 特に本発明の負極活物質が、ケイ素にホウ素が固溶しているものである場合は、充放電のサイクル特性やレート特性の向上効果に加え、純ケイ素や、他のケイ素合金を負極活物質として使用した場合に比べて、充放電時に生じ

る電解液分解などの副反応の程度が小さいという有利な効果が奏される。副反応物の発生は電極膨張の原因になるだけではなく、電極反応に活性なリチウムを消費するなどの不具合が生じる。ケイ素にホウ素が固溶してなる活物質における、副反応物の低減効果に関するメカニズムはまだ明確ではないが、本発明者らは次のような推測をしている。すなわち、ケイ素にホウ素が固溶していることに起因して、固溶体中に多くの正孔が導入されていると考えられる。負極活物質上での電解液の副反応は主に求電子反応であるため、負極活物質に多くの正孔が存在することで、その副反応が低減するものと考えられる。

[0014] 前記のケイ素固溶体は、ケイ素合金と明確に区別されるべきものである。ケイ素固溶体は、これをXRD測定すると、ケイ素の回折ピークに対応した回折ピークを示す。一方、ケイ素合金は、これをXRD測定すると、該ケイ素合金に特有の回折ピークを示し、ケイ素に由来する回折ピークは示さない。ケイ素固溶体は、それのみから構成されていることが好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲で、ケイ素と固溶元素との合金ないし金属間化合物を少量含むことは許容される。

[0015] 上述のとおり、前記のケイ素固溶体は、これをXRD測定すると、マトリックスの元素であるケイ素の回折ピークに対応する回折ピークを有するが、その回折ピークの位置は、ケイ素の回折ピークの位置に対して、低角度又は高角度側にシフトしている。ピーク位置のシフトは、結晶格子の変化に起因して生じる。本発明者らの検討の結果、このピーク位置のシフトの程度が、負極活物質の特性に影響することが判明した。詳細には、ケイ素固溶体は、ダイヤモンド型構造を有するケイ素の(422)面に帰属される回折ピークの位置に対して、該ピークに対応する該ケイ素固溶体の回折ピークの位置が、低角度又は高角度側に0.1~1度の範囲でシフトしていることが必要である。ピーク位置のシフトの程度がこの範囲であることによって、該ケイ素固溶体を含む負極活物質を用いた非水電解液二次電池においては、充放電サイクル特性が良好になり、また充放電のレート特性が良好になるという有利

な効果が奏される。更に、初回充放電の可逆性が高まり、かつ耐酸化性が高まるという有利な効果も奏される。これらの有利な効果を一層顕著なものとする観点から、ピーク位置のシフトの程度は、 $0.1 \sim 0.8$ 度の範囲とすることが好ましく、 $0.2 \sim 0.8$ 度の範囲とすることが更に好ましく、 $0.4 \sim 0.7$ 度の範囲とすることが一層好ましい。

[0016] ピーク位置のシフトの方向（すなわち低角度側か、それとも高角度側か）は、ケイ素固溶体の格子定数で決定される。ケイ素固溶体の格子定数が、ケイ素の格子定数よりも大きい場合には、ケイ素固溶体のピーク位置は、そのピークに対応するケイ素のピーク位置よりも低角度側にシフトする。逆に、ケイ素固溶体の格子定数がケイ素の格子定数よりも小さい場合には、ケイ素固溶体のピーク位置は、そのピークに対応するケイ素のピーク位置よりも高角度側にシフトする。ピーク位置のシフトの方向は本発明において臨界的ではなく、シフトの程度の方が本発明の効果に影響を及ぼす。

[0017] ピーク位置のシフトの程度を、ケイ素の（4 2 2）面に帰属される回折ピークを基準とした理由は、シフトの程度の再現性が良好であるという本発明者らの経験則によるものである。したがって、ケイ素の（4 2 2）面に帰属される回折ピークを、シフトの程度の基準とすることは、本発明において本質的なことではない。

[0018] ケイ素の（4 2 2）面に帰属される回折ピークの位置及びそのシフト量を測定する場合には、X線源としてCuK α 線を用い、得られる回折をCuK α 1線とCuK α 2線とに分離し、CuK α 1線に基づく回折X線について解析を行う。

[0019] 本発明の負極活物質においては、前記のケイ素固溶体が格子歪みを有していることも特徴の一つである。格子歪みは、ケイ素固溶体を構成する各結晶子の格子定数が、場所によって様々に変化していることによって生じる。製造のしかたによっては、格子歪みを有さないケイ素固溶体を得ることも可能であるが、このようなケイ素固溶体を含む負極活物質は、本発明の効果を奏さないことが本発明者らの検討の結果判明している。先に述べた本発明の種

々の効果が奏されるためには、格子歪みを有するケイ素固溶体を用いることが必要である。

[0020] ケイ素固溶体が格子歪みを有しているか否かは、定性的にはXRDの回折ピークの幅で判断できる。ケイ素の回折ピークと比較して、そのピークに対応するケイ素固溶体の回折ピークの幅が同程度であれば、該ケイ素固溶体には格子歪みが存在していないと判断できる。一方、ケイ素固溶体の回折ピークの幅が、ケイ素の回折ピークの幅と比較してブロードであれば、該ケイ素固溶体は格子歪みを有していると判断できる。

[0021] 格子歪みを定量的に評価するためには、X線結晶学の分野で良く知られている以下の式(1)で表されるHallの方法を用いることが有利である(Hall, W. H., J. Inst. Met., 75, 1127 (1950); idem, Proc. Phys. Soc., A 62, 741 (1949))。

[0022] [数1]

$$\beta \cos \theta / \lambda = 2\eta(\sin \theta / \lambda) + (1/\varepsilon) \quad (1)$$

式中、 η は格子歪み(無次元数)を表し、 β は、結晶子の大きさによる回折線の拡がり(ラジアン)を表し、 λ は測定X線の波長(Å)を示し、 θ は回折線のブラッグ角(ラジアン)を表し、 ε は定数を表す。

[0023] 本発明におけるケイ素固溶体は、前記の式(1)から算出される格子歪みが0.01~1%であり、好ましくは0.2~0.8%であり、更に好ましくは0.3~0.8%であり、一層好ましくは0.4~0.8%である。ケイ素固溶体の格子歪みがこの範囲内であることで、該ケイ素固溶体を含む負極活物質を用いた非水電解液二次電池においては、充放電サイクル特性が良好になり、また充放電のレート特性が良好になり更に、初回充放電の可逆性が高くなるという有利な効果が奏される。なお、前記の式(1)における η は無次元数であるが、本発明において格子歪みという場合には、 η に100を乗じて%表示した値を意味する。

[0024] 本発明においては、ケイ素固溶体の格子歪みを以下の方法で測定する。X線源としてCuK α 線を用いる。粉末法XRDによってケイ素固溶体の回折ピークを測定する。そして回折角 $2\theta = 120$ 度以下に現れるすべての回折

ピークの積分幅を実測する。この実測値に、上述したHallの方法を適用して格子歪みを算出する。積分幅を算出するときの装置関数を見積もるためには、X線回折用標準試料であるLaB₆を用いる。なお、120度以下の回折角に現れる代表的な回折ピークとしては、(111)面、(220)面、(311)面、(400)面、(331)面、(422)面、(333)面、(440)面、(531)面などが挙げられる。

[0025] ケイ素固溶体の格子歪みは、該ケイ素固溶体をアニールすることで消失させることができる。しかし、アニールを行っても固溶体の構造は失われず、ケイ素合金相の析出は観察されない。このように、本発明におけるケイ素固溶体は、これまでに全く知られていない極めて特異なものと言える。

[0026] 前記のケイ素固溶体における固溶元素の量は、ケイ素原子に対して好ましくは0.01~10原子%、更に好ましくは1~6原子%、一層好ましくは1~3原子%である。固溶元素の量がこの範囲内であることによって、充放電サイクル特性、充放電レート特性、初回充放電の可逆性等が一層向上する。固溶元素の量は、例えばICPによって測定することができる。

[0027] 本発明における負極活物質は、上述したケイ素固溶体のみから構成されていてもよく、あるいはケイ素固溶体とケイ素合金との混合体から構成されていてもよい。図1に模式的に示すように、この混合体1は、ケイ素固溶体をマトリックス2とし、該マトリックス2中にケイ素合金相3が析出している状態になっている。したがって、ケイ素固溶体とケイ素合金との単純な混合物は、ここで言う混合体には包含されない。ケイ素固溶体とケイ素合金との混合体からなる負極活物質は、ケイ素固溶体のみからなる負極活物質に比較して導電性が高くなるという利点がある。特にケイ素合金相3が、ケイ素固溶体の粒界に析出していると、上述した各種の有利な効果が一層顕著なものとなるので好ましい。ケイ素固溶体のマトリックス中に、ケイ素合金相が析出しているか否かは、前記の混合体のXRD測定や、負極活物質の断面を対象とし、エネルギー分散型X線分析装置(EDX)を用いた微小領域での元素分布から判断できる。ケイ素合金相が析出している場合には、ケイ素固溶

体に由来する回折ピークに、ケイ素合金相に由来する回折ピークが重畳して観察される。

[0028] ケイ素合金としては、例えばケイ素と遷移金属との合金が挙げられる。遷移金属としては例えば鉄、ニッケル、チタン、コバルト、銅などが挙げられる。また、ケイ素とニオブとの合金を用いることもできる。特に、ケイ素とともに前記のケイ素合金を構成する金属Mとして、該ケイ素合金の共晶点での該ケイ素合金の組成における該金属の割合（金属Mの原子数 / (Siの原子数 + 金属Mの原子数) × 100）が、1～50原子%のものを用いることが好ましい。そのような金属Mとしては例えば鉄（共晶点における鉄の割合：26.5原子%）、ニッケル（共晶点におけるニッケルの割合：42原子%）、チタン（共晶点におけるチタンの割合：16原子%）、ニオブ（共晶点におけるニオブの割合：2原子%）、コバルト（共晶点におけるコバルトの割合：22.5原子%）などが挙げられる。前記の混合体における遷移金属の割合は、該混合体中のSiの原子数に対して0.001～10原子%であることが好ましく、0.001～5原子%であることが更に好ましく、0.01～3原子%であることが一層好ましい。

[0029] 格子歪みを有するケイ素固溶体は種々の方法で製造することができる。粒子状の該固溶体を製造する場合には、例えばいわゆる水蒸気爆発アトマイズ法（別名CANOPUS法）が好適に用いられる。水蒸気爆発アトマイズ法の詳細な内容については、例えば国際公開01/081032号パンフレット及び国際公開01/081033号パンフレット並びに電力中央研究所報告、研究報告T01024（平成14年4月）等に記載されており公知であるので、ここではその概要について説明するにとどめる。水蒸気爆発アトマイズ法においては、ケイ素及び固溶元素並びに必要な応じケイ素と合金を形成する元素の混合溶液を用意し、該混合溶液を液状の冷媒中に供給し、該冷媒中で混合溶液を覆う蒸気膜を形成する。そしてこの蒸気膜を崩壊させて該混合溶液と冷媒とを直接接触させ、自発核生成による沸騰を起こさせる。この沸騰によって生じた圧力波を利用して、混合溶液を引きちぎり

ながら微粒化するとともに冷却固化する。

[0030] 水蒸気爆発アトマイズ法を実施するための装置としては例えば国際公開01/081032号パンフレットの図2及び図3並びに国際公開01/081033号パンフレットの図2及び図3に記載のものを用いることができる。この装置は、前記の混合溶融液を貯留する坩堝を備える。坩堝の底面には、混合溶融液を滴下するための、開閉可能な注出部を有している。注出部の下方には、滴下された混合溶融液と冷媒とを混合するための混合ノズルが配置されている。混合ノズルは円筒状とすることができ、滴下された混合溶融液は、円筒内を落下するようになされている。また円筒の内壁には螺旋状のガイドワイヤが配置されており、冷媒が該ガイドワイヤに沿って円筒内を、上方から下方に向けて旋回するようになされている。冷媒を旋回させる理由は、円筒内において、滴下された混合溶融液と冷媒との速度差を可能な限り作らずに、かつ円筒内での滞留時間をかせぐためである。これによって、混合溶融液と冷媒との接触時間を長くして、混合溶融液が冷えて蒸気膜崩壊とそれに続く自発核生成による沸騰までの時間を確保するようにしている。円筒状の混合ノズルの内径は混合溶融液の液滴径よりも十分に大きく、かつ緩やかに流れる旋回流を形成できる程度に小さくされている。例えば約2~8mm程度以上でかつ25mm程度以下の内径とされている。

[0031] 坩堝内において混合溶融液は、冷媒に直接接触した場合に、混合溶融液と冷媒との界面温度が自発核生成温度以上になる温度、好ましくは自発核生成温度よりも十分高い温度となるように加熱されている。また、混合溶融液の温度は、例えば冷媒に直接接触した場合に蒸気膜が崩壊する温度、すなわち膜沸騰下限温度以下となっている。この膜沸騰下限温度は、外力が全くない場合の混合溶融液と冷媒との温度で規定されるものである。

[0032] 冷媒としては、混合溶融液と接触して自発核生成による沸騰を起こし得る液体を用いればよい。例えば水や液体窒素、並びにメタノールやエタノール等の有機溶媒やその他の液体が好ましく、一般的には経済性及び安全性に優れる冷媒である水が使用される。

- [0033] 坩堝から滴下された混合溶融液は、混合ノズル内で冷媒と衝突した際に、衝突の勢いで冷媒中に分散し、次いで、混合溶融液の温度が高いため膜沸騰で発生した蒸気の膜で覆われた粗混合状態になる。
- [0034] そこで、分散したどこかの粒子で蒸気膜が破れると、そこで発生した圧力波が他の粒子に及んで次々に自発核生成による沸騰を引き起こさせる。そしてこの混合溶融液の微粒化は、その比表面積を大きくして冷却を速めることから、それが更に冷媒からの蒸発を増やして更なる圧力波を生み出すという正のフィードバックがかかり、微粒化が促進されると同時に急速に冷却される。したがって、大きな固まりを残すことなく、効率的に微粒化できる。
- [0035] 蒸気膜は、混合溶融液の熱を受けて冷媒が蒸発することによって混合溶融液の周りに発生する。この蒸気膜は、混合溶融液からの熱を受けて進行する蒸発と冷媒による冷却との熱収支がバランスすることによって定在し、やがて混合溶融液の温度が下がってくると、熱収支が崩れて凝縮する。すなわち、蒸気膜の崩壊が起こる。そして、この凝縮は、概ね同時に全面で起こる。したがって、混合溶融液の全面で同時に冷媒と接触して、その界面温度が自発核生成温度以上となることから、混合溶融液の粒子の周りの低温側の液体である冷媒中に自発核生成による沸騰が起こる。自発核生成による沸騰は急速な蒸発を生じ、蒸気泡を急膨張させて高い圧力波を発生させる。この圧力波は極めて高速で伝播し、混合溶融液の粒子の全体に一様に作用することから、粒子は圧力波で引きちぎられるように砕かれて微粒化する。同時に、微粒化によって比表面積が大きくなり、冷却速度が更に高まる。そのことは、冷媒からの蒸発を更に増やして、蒸気膜形成、蒸気膜崩壊、自発核生成による沸騰と発展して更なる圧力波を生み出す。
- [0036] 混合溶融液は、数 nm の自発核生成気泡から発生する圧力波を利用して微粒化するので、サブ μm オーダーから $100\ \mu\text{m}$ オーダーまでの粒子を容易に製造できる。しかも、従来の微粒子製造方法並びに装置では実現困難であった数 μm 、特に $3\ \mu\text{m}$ 程度の従来方法では得られなかった大きさの微粒子の製造を実現できる。しかも、全体が同時に微粒化することによって大きな

固まりが残らないので、収率が大きく、歩留りが良い。更に、粒径分布が集中するので、所望とする径の微粒子が大量に得られる。そして、この場合、単位質量当たりの微粒化効率（微粒化割合）を良くできる。しかも、微粒化が進むと比表面積が大きくなって更に冷却速度も高まる。

[0037] 上述の水蒸気爆発アトマイズ法の操作条件としては、例えば、数gずつ混合熔融液を滴下させるとともに、混合ノズル内で旋回している冷媒の量を100ml程度にすることができる。

[0038] 以上の操作によって目的とする負極活物質を得ることができる。混合熔融液として、ケイ素及び固溶元素のみを用いた場合には、該固溶元素が固溶したケイ素固溶体を得られる。このケイ素固溶体は格子歪みを有するものである。混合熔融液として、ケイ素及び固溶元素並びにケイ素と合金を形成する元素を用いた場合には、該固溶元素が固溶したケイ素固溶体中にケイ素合金相が析出した混合体を得られる。この混合体におけるケイ素固溶体は格子歪みを有するものである。混合熔融液の組成は、目的とするケイ素固溶体の組成又は混合体の組成と一致させる。

[0039] 水蒸気爆発アトマイズ法によって得られた負極活物質は粒子状のものとなる。その粒径は、レーザ回折散乱法による D_{50} で表して $2 \sim 10 \mu m$ 、特に $2 \sim 3 \mu m$ であることが好ましい。負極活物質としての好ましい粒径を得るために、水蒸気爆発アトマイズ法の後に、乾湿式法及び／又は湿式法による粉碎を行ってもよい。また分級を行い、粒度分布を調整してもよい。

[0040] 格子歪みを有するケイ素固溶体を含む薄膜状の負極活物質を得る場合には、例えばガスデポジション法のように、活物質粒子を音速に近い速度で、銅箔等からなる集電体基板に、エアロゾルを衝突させるような製造方法を採用すればよい。

[0041] なお、背景技術の項で述べた特許文献2に記載のSiとBを含む負極活物質も、本発明の負極活物質と同様に、熔融材料を急冷することで製造される。しかし、本発明の負極活物質は、熔融材料を液状の冷媒中に供給し、該冷媒中で該熔融材料を覆う蒸気膜を形成し、該蒸気膜を崩壊させて該熔融材料

と該冷媒とを直接接触させて自発核生成による沸騰を起こさせその圧力波を利用して該溶融材料を引きちぎりながら微粒化するとともに冷却固化しているのに対し、特許文献2に記載の技術は、そのような蒸気膜の形成及びその崩壊を行っていない。そのうえ、本発明で採用している水蒸気爆発アトマイズ法による溶融材料の冷却速度は、好ましくは $10^6 \sim 10^8 \text{K/s}$ 、更に好ましくは $10^7 \sim 10^8 \text{K/s}$ であり、この冷却速度は特許文献2に記載されている製造方法における冷却速度よりも1桁以上速いものである。しかも、同文献に記載の技術では溶融材料の急冷の前にその粒状化を行っている。これらの違いに起因して、同文献に記載の負極活物質は、本発明の負極活物質とその構造が相違する。

[0042] 前記の冷却速度は、次のようにして推定できる。同様の製造方法により、冷却速度推定標準物質である $\text{Al}_{89}\text{Si}_{11}$ の粉末を作製し、粉末中心部の $\text{Al}_{89}\text{Si}_{11}$ デンドライトアーム間隔を観察・測定する。この間隔から、既知の相関式に基づき冷却速度を推定する。

[0043] 負極活物質が粒子状の場合、該活物質は、常法にしたがい、結着剤、導電材及び溶媒とともに混合されて合剤となされる。これをCu等からなる集電体の表面に塗布し乾燥させることで、負極活物質層が形成される。必要に応じ、乾燥後の活物質層をプレスすることもできる。更に、塗布後の活物質層をめっき液中に浸漬して、負極活物質の粒子間にめっき液を浸透させた状態で電解めっき又は無電解めっきを行い、該活物質層内にめっき金属を析出させ、該めっき金属による連続した三次元のネットワーク構造を活物質層の全域にわたって形成してもよい。負極活物質の粒子は、その表面の少なくとも一部がめっき金属によって被覆されており、かつめっき金属の三次元ネットワーク構造内に保持されている。また、活物質層中にはその全域にわたり、非水電解液の流通が可能な三次元のネットワーク構造の空隙が形成されている。めっき金属としては、充電時にリチウムと化合物を形成しない金属が好適に用いられる。そのような金属としては、例えばCu、Ni、Fe、Coなどが挙げられる。このような構造の負極活物質を有する負極の詳細は、例

例えば国際公開08/001540に記載されている。

[0044] このようにして製造された負極は、正極、セパレータ、非水電解液等とともに用いられて非水電解液二次電池を構成する。正極は、例えば集電体の少なくとも一面に正極活物質層が形成されてなるものである。正極活物質層には活物質が含まれている。正極活物質としては、当該技術分野において従来知られているものを特に制限なく用いることができる。例えば各種のリチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。そのような物質としては、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Mn}_{2x}\text{Co}_{1-3x})\text{O}_2$ （式中、 $0 < x < 1/3$ である）、 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_4$ （式中、 $0 < z \leq 0.1$ であり、MはCo、Ni、Fe、Mg、Zn及びCuからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素である。）などが挙げられる。

[0045] 負極及び正極とともに用いられるセパレータとしては、合成樹脂製不織布、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、又はポリテトラフルオロエチレンの多孔質フィルム等が好ましく用いられる。

[0046] 非水電解液は、支持電解質であるリチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液からなる。有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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の1種又は2種以上の組み合わせが用いられる。リチウム塩としては、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等が例示される。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

実施例

[0047] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。

[0048] [実施例1～3]

国際公開01/081033号パンフレットの図2に記載の装置を用いて水蒸気爆発アトマイズ法を行い、ホウ素が固溶したケイ素固溶体を製造した。ホウ素の固溶量は、以下の表1に示すとおりとした。同図に記載の装置において、円筒状の混合ノズル2の内径は2.0mmとした。混合ノズル内で回転している冷媒の量は100L/minとした。冷媒には室温の水を用いた。ケイ素とホウ素との混合熔融液は1600℃に加熱しておき、13gずつ混合ノズル2内に滴下（自由落下）させた。このときの冷却速度は、先に述べた推定方法に従うと $10^6 \sim 10^8 \text{K/s}$ と推定された。このようにして得られたケイ素固溶体からなる負極活物質のXRD回折図（線源：CuK α ）を図2に示す。同図には、純ケイ素のXRD回折図も併せて記載してある。また、図2における $2\theta = 87 \sim 90$ 度の範囲を拡大したXRD回折図を図3に示す。得られたケイ素固溶体において、ダイヤモンド型構造を有するケイ素の（422）面に帰属されるXRDピークの位置に対して、該ピークに対応する該固溶体のXRDピークの位置のシフトの程度を、前記のXRD回折図から求めた。その結果を表1に示す。また、前記のXRD回折図をもとに、Hallの方法を用いてケイ素固溶体の格子歪みを求めた。格子歪みは、（111）面、（220）面、（311）面、（400）面、（331）面、（422）面、（333）面、（440）面、（531）面の9個のピークを用いて算出した。その結果も表1に示す。なお、表1には、レーザ回折散乱法によって測定されたケイ素固溶体の粒径 D_{50} も併せて記載されている。平均粒径 D_{50} は、日機装（株）製のマイクロトラック粒度分布測定装置（No. 9320-X100）を使用して測定した。

[0049] [比較例1～3]

活物質粒子の格子歪みを緩和させるために、実施例1～3で得られたケイ素固溶体を、窒素雰囲気下において1000℃で24時間アニールして負極活物質を得た。負極活物質のXRD回折図を、 $2\theta = 87 \sim 90$ 度の範囲を拡大したものを図3に示す。同図から明らかなように、アニールを行っても、（422）面に帰属されるピークが依然として観察され、固溶体の状態が

保持されていることが判る。ただし、ピーク位置は、ケイ素のピーク位置から高角度側にシフトした位置にあることが判る。また、アニールを行うことで、(422)面に帰属されるピークの幅がシャープになり、格子歪みが緩和されていることが判る。アニール後の負極活物質において、ケイ素の(422)面に帰属されるXRDピークの位置に対して、該ピークに対応する該負極活物質のXRDピークの位置のシフトの程度を表1に示す。また、Hallの方法を用いてアニール後の負極活物質の格子歪みを求めた。その結果も表1に示す。

[0050] [実施例4]

負極活物質の組成を表1に示すものとする以外は、実施例1～3と同様にして負極活物質を得た。このようにして得られた負極活物質は、ホウ素が固溶したケイ素固溶体のマトリックス中に、ケイ素鉄合金が析出した混合体から構成されるものであった。ケイ素鉄合金の析出は、EDXを用いた活物質粒子断面の微小領域における元素分布において、同位置にケイ素と鉄が検出されたことから確認された。この混合体のXRD回折図を図4(a)に示す。また、同図における $2\theta = 87 \sim 90$ 度の範囲を拡大したXRD回折図を図4(b)に示す。この混合体において、ケイ素の(422)面に帰属されるXRDピークの位置に対して、該ピークに対応する該混合体のXRDピークの位置のシフトの程度を表1に示す。また、Hallの方法を用いてこの混合体の格子歪みを求めた。その結果も表1に示す。

[0051] [実施例5及び6]

実施例1において、ホウ素に代えてゲルマニウムを、以下の表1に示す量を用いる以外は実施例1と同様にしてSi-Ge固溶体からなる負極活物質を得た。この固溶体において、ケイ素の(422)面に帰属されるXRDピークの位置に対して、該ピークに対応する負極活物質のXRDピークの位置のシフトの程度を表1に示す。また、Hallの方法を用いてこの混合体の格子歪みを求めた。その結果も表1に示す。表1中、XRDピークの位置のシフトの値は、正数が高角度側にシフトしたことを意味し、負数が低角度側

にシフトしたことを意味する。

[0052] [表1]

| | ホウ素固溶量 (at%、対Si原子) | ゲルマニウム 固溶量 (at%、対Si原子) | 鉄添加量 (at%、対Si原子) | 粒径D ₅₀ (μ m) | Siの(422)ピーク からのシフト量 (度、CuK α 1基準) | 格子歪み (%) |
|-------|-----------------------|------------------------------|---------------------|---------------------------------|--|-------------|
| 実施例 1 | 2 | 0 | 0 | 2.6 | 0.49 | 0.43 |
| 実施例 2 | 5 | 0 | 0 | 2.6 | 0.68 | 0.57 |
| 実施例 3 | 10 | 0 | 0 | 2.7 | 0.69 | 0.71 |
| 実施例 4 | 5 | 0 | 1.5 | 2.6 | 0.67 | 0.49 |
| 実施例 5 | 0 | 6 | 0 | 2.8 | -0.21 | 0.25 |
| 実施例 6 | 0 | 10 | 0 | 2.6 | -0.30 | 0.32 |
| 比較例 1 | 2 | 0 | 0 | 2.6 | 0.05 | 0.16 |
| 比較例 2 | 5 | 0 | 0 | 2.6 | 0.06 | 0.12 |
| 比較例 3 | 10 | 0 | 0 | 2.7 | 0.08 | 0.27 |

[0053] [実施例 7～9 及び比較例 4～6]

実施例 1～3 及び比較例 1～3 で得られた負極活物質を用い、以下の手順で実施例 7～9 及び比較例 4～6 の負極を製造した。負極活物質：導電材：結着剤＝60：30：10（重量％）の混合比となるようにこれらを混合し、これらをN-メチルピロリドンに懸濁させて負極合剤を得た。導電材としてはアセチレンブラックを用いた。結着剤としてはポリフッ化ビニリデンを用いた。この負極合剤を、厚み18 μ mの電解銅箔上に塗布した。塗膜を乾燥した後、ロールプレスをして負極活物質層を形成した。

[0054] 得られた負極を直径14mmの円形に打ち抜き、160 $^{\circ}$ Cで6時間真空乾燥を施した。そして、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、2032コインセルを組み立てた。対極としては金属リチウムを用いた。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1：1体積比混合溶媒に1mol/lのLiPF₆を溶解した溶液を用いた。セパレータとしては、ポリプロピレン製多孔質フィルムを用いた。

[0055] このようにして得られたコインセルについて、初回充放電時の可逆性を測定した。その結果を図5(a)～(c)に示す。また充放電サイクル特性を測定した。その結果を図6(a)～(c)に示す。これらの試験を行ったときの充電条件は、0.1Cのレートで、0.010Vまで行い、定電流、定

電圧（CC-CV）のモードで電流値が $C/5$ となったところで充電完了とした。放電条件は $0.1C$ のレートで、 $1.5V$ まで行い、定電流（CC）のモードとした。充放電サイクル特性の測定においては、初期の容量に対する各サイクルの容量を百分率で表示した（容量維持率）。

[0056] 図5（a）～（c）に示す結果から明らかなように、実施例の負極を用いたコインセルは、比較例の負極を用いたコインセルよりも、初回充放電時の可逆性が高いことが判る。格子歪みが解消されたケイ素固溶体を用いた比較例では、可逆性が低くなっている。また、実施例7～9の比較から、ホウ素の固溶量が少なくなるにつれて可逆性が高くなることが判る。

[0057] また、図6（a）～（c）に示す結果から明らかなように、実施例の負極を用いたコインセルは、比較例の負極を用いたコインセルよりも、充放電を繰り返したときの容量維持率が高くなっており、サイクル特性が高いことが判る。格子歪みが解消されたケイ素固溶体を用いた比較例では、サイクル特性が低くなっている。

[0058] [実施例10及び11並びに比較例7]

国際公開08/001540に記載の方法にしたがい負極を製造した。厚さ $18\mu m$ の電解銅箔からなる集電体を室温で30秒間酸洗浄した。処理後、15秒間純水洗浄した。集電体の両面上に、実施例1で得られた負極活物質を含むスラリーを膜厚 $15\mu m$ になるように塗布し塗膜を形成した。スラリーの組成は、負極活物質：スチレンブタジエンラバー（結着剤）：アセチレンブラック＝ $100:1.7:2$ （重量比）であった。

[0059] 塗膜が形成された集電体を、以下の浴組成を有するピロリン酸銅浴に浸漬させ、電解により、塗膜に対して銅のめっきを行い、活物質層を形成した。電解の条件は以下のとおりとした。陽極にはDSEを用いた。電源は直流電源を用いた。電解めっきは、塗膜の厚み方向全域にわたって銅が析出した時点で終了させた。このようにして活物質層を形成し、実施例10の負極を得た。ピロリン酸銅浴における P_2O_7 の重量とCuの重量との比（ P_2O_7/Cu ）は7とした。

- ・ピロリン酸銅三水和物：105 g / l
- ・ピロリン酸カリウム：450 g / l
- ・硝酸カリウム：30 g / l
- ・浴温度：50°C
- ・電流密度：3 A / dm²
- ・pH：アンモニア水とピロリン酸を添加してpH 8.2になるように調整した。

[0060] また、実施例1で得られた負極活物質に代えて、実施例2で得られた負極活物質を用い、実施例10と同様にして実施例11の負極を得た。更に、実施例1で得られた負極活物質に代えて、純ケイ素の粒子からなる負極活物質（ $D_{50} = 2 \mu\text{m}$ ）を用い、実施例10と同様にして比較例7の負極を得た。

[0061] 得られた負極を用いてリチウム二次電池を作製し、充放電を繰り返したときの電池の膨張の程度を評価した。二次電池を次の手順で作製した。正極活物質として、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ に、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Ti}_{0.2}(\text{Mn}_{2/3}\text{Li}_{1/3})_{0.1}\text{O}_2$ を20重量%添加したものをを用いた。これを、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデンとともに、溶媒であるN-メチルピロリドンに懸濁させ正極合剤を得た。配合の重量比は、正極活物質：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデン=88：6：6とした。この正極合剤をアルミニウム箔（厚さ20 μm ）からなる集電体にアプリータを用いて塗布し、120°Cで乾燥した後、荷重0.5ton/cmのロールプレスを行い、正極を得た。電解液として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1：1体積比混合溶媒に1mol/lの LiPF_6 を溶解した溶液を用いた。セパレータとして、ポリプロピレン製多孔質フィルムを用いた。これらを用いて得られたラミネートセル（電極サイズ：負極42mm×31mm、正極40mm×29mm）について以下の方法で充放電を繰り返し行い、厚みの変化を測定した。その結果を図7に示す。充電は、4.2Vまで行い、定電流、定電圧（CC-CV）のモードで電流値がC/5となったところで充電完了とした。放電は2.7Vまで行い、定電流（CC）のモードとした。充電及

び放電のレートは、1回目は0.05C、2～5回目は0.1C、6回目以降は0.5Cとした。ラミネートセルの厚みは、その最大幅広面の中央部の位置においてマイクロメータを用いて測定した。

[0062] 図7に示す結果から明らかなように、実施例10及び11の電池は、比較例7の電池に比べて、充放電に起因する厚みの変化が小さいことが判る。

[0063] [実施例12]

実施例10において、実施例1で得られた負極活物質に代えて、実施例4で得られた負極活物質(Si-Fe(1.5at%) - B(5at%))を用いる以外は実施例10と同様にして負極を得た。この負極を用いて実施例10と同様のリチウム二次電池を作製し、この電池について実施例10と同様の評価を行った。その結果を図8に示す。同図に示す結果から明らかなように、本実施例の電池は、先に述べた実施例10及び11の電池と同様に、充放電に起因する厚みの変化が小さいことが判る。また、実施例10及び11と実施例12との対比から明らかなように、Si-Fe合金を含むSi-B固溶体よりも、Si-B固溶体のみの方が、充放電に起因する厚みの変化が小さく、より好ましいものであることが判る。

[0064] [実施例13及び14並びに比較例8]

前記の実施例11及び12並びに比較例7の負極を用いてリチウム二次電池を作製し、充放電のレート特性を評価した。二次電池を次の手順で作製した。正極、電解液及びセパレータは、前記の実施例11及び12と同じものを用いた。ただし、正極活物質としては $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ を用いた。これらを用いて得られたコインセル(電極の直径14mm)について、0.1C、0.5C、1.0Cの各レートで充放電を3サイクルずつ行った。0.1Cで充放電した後の容量を基準として、0.5C及び1.0Cで充放電した後の容量を百分率で表示した(容量維持率)。その結果を、表2に示す。充放電は次の条件で行った。1回目の充電は0.05Cのレートで、定電流、定電圧(CC-CV)のモードで4.2Vまで行い、電流値がC/5となったところで充電完了とした。1回目の放電は、0.05Cのレートで2

7 Vまで行った。2～4回目の充放電は、充放電のレートを0.1 Cとする以外は、1回目の充放電と同様にして行った。5～7回目の充放電は、充放電のレートを0.5 Cとする以外は、1回目の充放電と同様にして行った。8～10回目の充放電は、充放電のレートを1 Cとする以外は、1回目の充放電と同様にして行った。11回目以降の充放電は、充放電のレートを0.5 Cとする以外は、1回目の充放電と同様にして行った。

[0065] 表2に示す結果から明らかなように、実施例13及び14の電池は、比較例8の電池に比べて、高レートで充放電を繰り返しても高容量が維持されることが判る。また、実施例13と実施例14との対比から明らかなように、Si-Fe合金を含むSi-B固溶体よりも、Si-B固溶体のみの方が、レート特性が高く、より好ましいものであることが判る。

[0066] [実施例15及び16]

実施例13において、負極活物質として実施例5のもの（実施例15）及び実施例6のもの（実施例16）を用いる以外は実施例13と同様にしてリチウム二次電池を作製し、充放電のレート特性を評価した。その結果を以下の表2に示す。

[0067] [表2]

| | 負極活物質 | 0.1C | 0.5C | 1.0C |
|-------|-----------------------|------|------|------|
| 実施例13 | Si-B(5at%) | 100% | 95% | 87% |
| 実施例14 | Si-Fe(1.5at%)-B(5at%) | 100% | 94% | 84% |
| 実施例15 | Si-Ge(6at%) | 100% | 93% | 84% |
| 実施例16 | Si-Ge(10at%) | 100% | 95% | 88% |
| 比較例8 | Pure Si | 100% | 92% | 81% |

[0068] 表2に示す結果から明らかなように、実施例15及び16の電池は、高レートで充放電を繰り返しても高容量が維持されることが判る。

[0069] [実施例17及び比較例9]

本実施例においては、実施例1で得られたケイ素固溶体からなる活物質粒

子（B = 2 at%）の高温下での耐酸化性を評価した。この活物質粒子 2 g を、5 ml の非水電解液と混合し、得られた混合物をアルミニウムラミネートからなる容器内に入れて密封した。これらの操作は、すべてアルゴン雰囲気下で行った。非水電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの 1 : 1 体積比混合溶媒に 1 mol/l の LiPF₆ を溶解した溶液を用いた。容器を 45 °C の環境下に 3 日間放置した。その後、アルゴン雰囲気下で容器を開き、充填されていた活物質粒子の元素分析を行い、酸素含有量を固体中酸素窒素分析装置（堀場製作所製の EMGA-620W）によって測定した。比較例 9 として、純ケイ素からなる活物質粒子（D₅₀ = 2 μm）を用い、同様の操作を行った。その結果、実施例 17 における酸素濃度が 2200 ppm であったのに対して、比較例 9 における酸素濃度は 4000 ppm という高い値となった。この結果から、本発明の負極活物質は高温下での耐酸化性が高いものであることが判る。

[0070] [実施例 18 ~ 21 及び比較例 10]

本実施例においては、リチウム二次電池の初回充電時の可逆性を測定した。負極活物質として表 3 に示すものを用いた。これらの負極活物質は、実施例 1 と同様の方法で製造した。負極活物質の XRD 回折図を図 9 (a) 及び (b) に示す。また、比較例 10 の負極活物質として、純ケイ素からなる活物質粒子（D₅₀ = 2 μm）を用いた。

[0071] [表3]

| | 固溶元素固溶量 (at%, 対Si原子) | 合金元素添加量 (at%, 対Si原子) | 粒径D ₅₀ (μm) | Siの(422)ピーク からのシフト量 (度、CuKα1基準) | 格子歪み (%) |
|-------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------------------|-------------|
| 実施例18 | B=2 | Ni=5 | 2.6 | 0.55 | 0.41 |
| 実施例19 | P=2 | Ni=5 | 2.6 | 0.19 | 0.24 |
| 実施例20 | B=2 | Ti=5 | 2.6 | 0.17 | 0.22 |
| 実施例21 | B=2 | Ti=10 | 2.6 | 0.23 | 0.27 |
| 比較例10 | 0 | 0 | 2.5 | 0.06 | 0.06 |

[0072] 次に、負極活物質 : 導電材 : 結着剤 = 93 : 2 : 5 (重量%) の混合比となるようにこれらを混合し、これらを N-メチルピロリドンに懸濁させて負

極合剤を得た。導電材としてはアセチレンブラックを用いた。結着剤としてはポリアミドイミドを用いた。この負極合剤を、厚み $18\mu\text{m}$ の電解銅箔上に厚み $10\mu\text{m}$ で塗布した。得られた塗膜を乾燥させて負極活物質層を形成した。得られた負極を直径 14mm の円形に打ち抜き、 160°C で6時間真空乾燥を施した。そして、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、2032コインセルを組み立てた。対極としては金属リチウムを用いた。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1体積比混合溶媒に 1mol/l の LiPF_6 を溶解した溶液を用いた。セパレータとしては、ポリプロピレン製多孔質フィルムを用いた。このようにして得られたコインセルについて、初回充放電時の可逆性を測定した。その結果を図10に示す。

[0073] 図10に示す結果から明らかなように、実施例の負極を用いたコインセルは、比較例の負極を用いたコインセルよりも、初回充放電時の可逆性が高いことが判る。

[0074] [実施例23及び24並びに比較例11]

本実施例においては、リチウム二次電池の充放電サイクル特性を測定した。負極活物質として、実施例23では実施例5の Si-Ge (6at%、対 Si 原子)固溶体を用いた。実施例24では実施例19の Si-Ni (5at%) $-P$ (2at%)固溶体を用いた。これらの負極活物質を用い、実施例18と同様にしてコインセルを作製した。このようにして得られたコインセルについて、充放電サイクル特性を測定した。充電条件は、 0.1C のレートで、 0.010V まで行い、定電流、定電圧(CC-CV)のモードで電流値が $\text{C}/5$ となったところで充電完了とした。放電条件は 0.1C のレートで、 1.5V まで行い、定電流(CC)のモードとした。充放電サイクル特性の測定においては、初期の容量に対する20サイクル目の容量を百分率で表示した(容量維持率)。その結果を以下の表4に示す。表4には、純ケイ素からなる負極活物質を用いたコインセル(比較例11)の結果も併せて記載されている。

[0075] [表4]

| | 負極活物質 | 20サイクル目の容量維持率(%) |
|-------|---------------------|------------------|
| 実施例23 | Si-Ge(6at%) | 89 |
| 実施例24 | Si-Ni(5at%)-P(2at%) | 86 |
| 比較例11 | pure Si | 84 |

[0076] 表4に示す結果から明らかなように、実施例の負極活物質を用いたコインセルは、比較例の負極活物質を用いたコインセルよりも、容量維持率が高く、サイクル特性に優れていることが判る。

[0077] [実施例25]

本実施例においては、リチウム二次電池のサイクル特性の温度依存性を測定した。負極活物質として、Si-B(2at%、対Si原子)固溶体を用いた。この負極活物質は、実施例1で製造したのと同じものである。この負極活物質を用い、実施例10と同様にして負極を製造した。ただし、負極活物質を含むスラリーを、集電体の表面に塗布するときの厚みは10 μ mとした。得られた負極を用いてリチウム二次電池を作製し、充放電を繰り返したときの電池の膨張の程度を評価した。リチウム二次電池は次の手順で作製した。正極活物質として、LiMn₂O₂に、Li_{1.03}Mn_{0.07}Ni_{0.65}Ti_{0.25}O₂を20重量%添加したのを用いた。これを、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデンとともに、溶媒であるN-メチルピロリドンに懸濁させ正極合剤を得た。配合の重量比は、正極活物質：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデン=88：6：6とした。この正極合剤をアルミニウム箔(厚さ20 μ m)からなる集電体にアプリケーションを用いて塗布し、120 $^{\circ}$ Cで乾燥した後、荷重0.5ton/cmのロールプレスを行い、正極を得た。それ以外は実施例10と同様にしてラミネートセルを得た。比較例として、純ケイ素からなる負極活物質を用い、上述の方法と同様の方法でラミネートセル

を得た。ただし負極活物質を含むスラリーを、集電体の表面に塗布するときの厚みは $20\mu\text{m}$ とした。得られたラミネートセルについて、実施例10と同様にして充放電を行い、放電容量を測定した。充放電は、高温下（ 45°C ）及び室温下（ 20°C ）で行った。 45°C 下でのサイクル特性を図11に示す。

[0078] 図11に示す結果から明らかなように、実施例の負極活物質を用いたラミネートセルは、比較例の負極活物質を用いたラミネートセルよりも良好なサイクル特性を示すことが判る。また図には示していないが、 45°C と 25°C とでのサイクル特性を比較すると、比較例の負極活物質を用いたラミネートセルは、 25°C の場合よりも 45°C の場合の方がサイクル特性の低下が顕著であった。これに対して実施例の負極活物質を用いたラミネートセルは、 25°C の場合よりも 45°C の場合の方がサイクル特性は低下したが、サイクル特性の低下の程度は、比較例よりも小さかった。

[0079] [実施例26]

本実施例においては、リチウム二次電池の充放電に起因する厚みの変化を測定した。負極活物質として、 $\text{Si}-\text{Ni}$ （ $5\text{at}\%$ ）- B （ $2\text{at}\%$ ）固溶体を用いた。この負極活物質は、実施例1で製造したのと同じものである。この負極活物質を用い、実施例10と同様にして負極を製造した。ただし、負極活物質を含むスラリーを、集電体の表面に塗布するときの厚みは $10\mu\text{m}$ とした。得られた負極を用いてラミネートセルを作製し、充放電を繰り返したときの電池の膨張の程度を評価した。ラミネートセルは、実施例25と同様にして作製した。比較として、純ケイ素からなる負極活物質を用い本実施例と同様にしてラミネートセルを得た。ただし負極活物質を含むスラリーを、集電体の表面に塗布するときの厚みは $20\mu\text{m}$ とした。得られたラミネートセルについて、実施例10と同様にして充放電を行い、負極活物質層の厚みを測定した。結果を図12に示す。図12における縦軸は、充放電後の負極活物質層の厚みから充放電前の負極活物質層の厚みを差し引き、その値を充放電前の負極活物質層の厚みで除し、更に100を乗じたものであ

る。図 1 2 に示す結果から明らかなように、実施例の電池は、比較例の電池に比べて充放電に起因する厚みの変化が小さいことが判る。

符号の説明

- [0080]
- 1 ケイ素固溶体とケイ素合金との混合体
 - 2 ケイ素固溶体のマトリックス
 - 3 ケイ素合金相

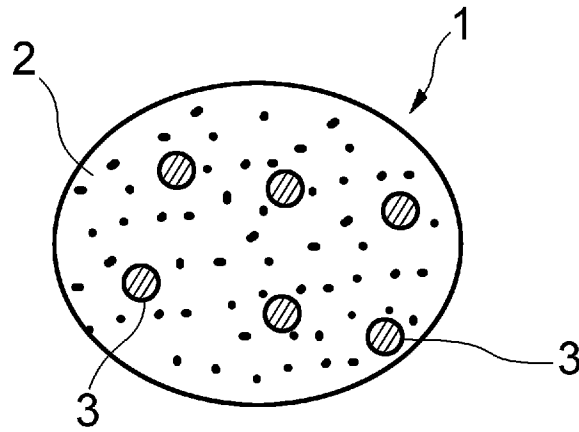
請求の範囲

- [請求項1] ケイ素に、3族の半金属元素若しくは金属元素、4族（ただしケイ素は除く）の半金属元素若しくは金属元素又は5族の非金属若しくは半金属元素が1種又は2種以上固溶しているケイ素固溶体を含み、
前記固溶体は、ケイ素の（422）面に帰属されるXRDの回折ピーク的位置に対して、該ピークに対応する該固溶体のXRDの回折ピーク的位置が、低角度又は高角度側に $0.1 \sim 1$ 度の範囲でシフトしており、かつXRD測定による該固溶体の格子歪みが $0.01 \sim 1\%$ であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極活物質。
- [請求項2] 前記固溶体は、ケイ素の（422）面に帰属される回折ピーク的位置に対して、該ピークに対応する該固溶体の回折ピーク的位置が、高角度側に $0.1 \sim 1$ 度の範囲でシフトしている請求項1記載の非水電解液二次電池用負極活物質。
- [請求項3] 前記固溶体のマトリックス中に、ケイ素合金が析出した混合体からなる請求項1又は2記載の非水電解液二次電池用負極活物質。
- [請求項4] ケイ素とともに前記ケイ素合金を構成する金属Mとして、該ケイ素合金の共晶点での該ケイ素合金の組成における該金属の割合（金属Mの原子数 / (Siの原子数 + 金属Mの原子数) $\times 100$ ）が、 $1 \sim 50$ 原子%のものを用いた請求項3記載の非水電解液二次電池用負極活物質。
- [請求項5] 前記ケイ素合金がケイ素-鉄合金、ケイ素-ニッケル合金又はケイ素-チタン合金である請求項4記載の非水電解液二次電池用負極活物質。
- [請求項6] 請求項1ないし5のいずれかに記載の負極活物質を備えることを特徴とする非水電解液二次電池用負極。
- [請求項7] 請求項6の負極を備えることを特徴とする非水電解液二次電池。
- [請求項8] ケイ素に、3族の半金属元素若しくは金属元素、4族（ただしケイ素は除く）の半金属元素若しくは金属元素又は5族の非金属若しくは

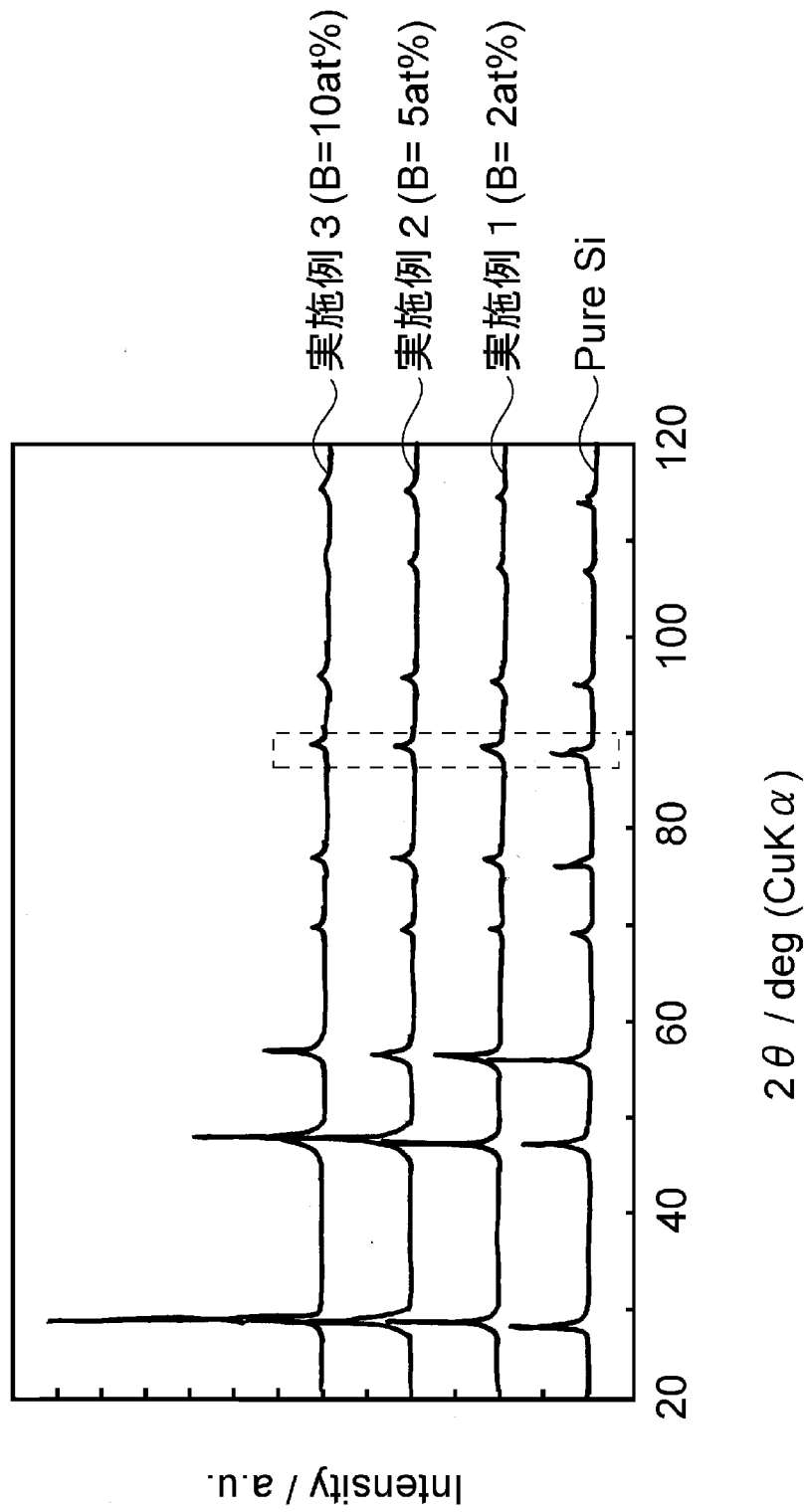
半金属元素が1種又は2種以上固溶しているケイ素固溶体を含み、

前記固溶体は、ケイ素の(4 2 2)面に帰属されるXRDの回折ピーク的位置に対して、該ピークに対応する該固溶体のXRDの回折ピーク的位置が、低角度又は高角度側に0.1~1度の範囲でシフトしており、かつXRD測定による該固溶体の格子歪みが0.01~1%であることを特徴とするケイ素化合物。

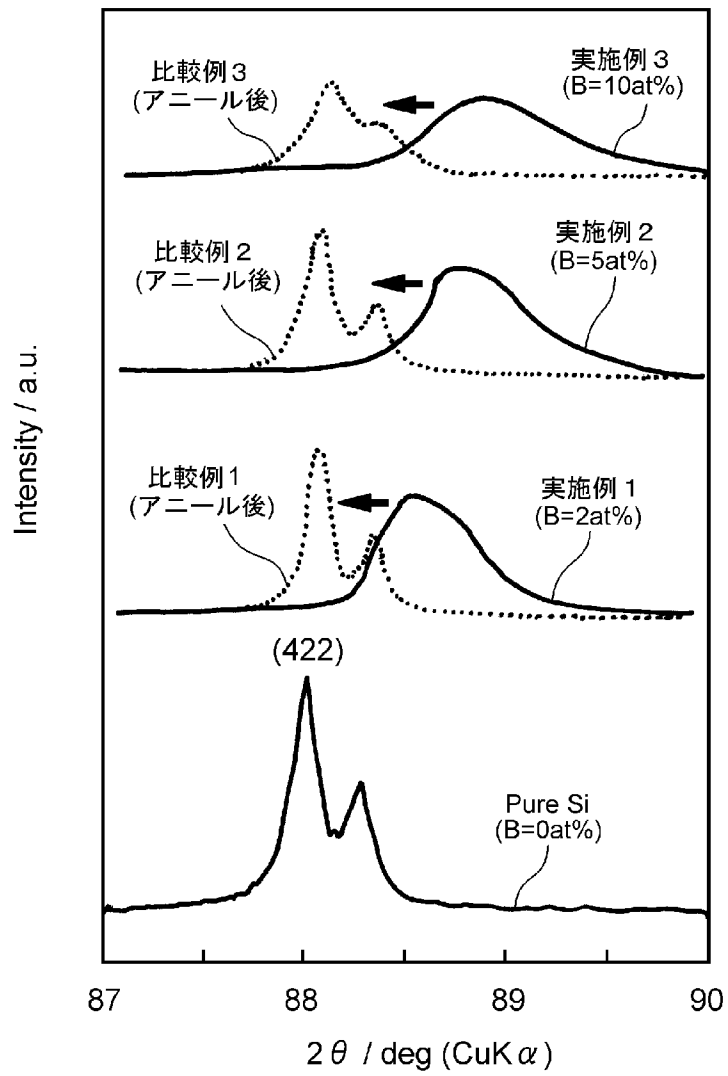
[図1]



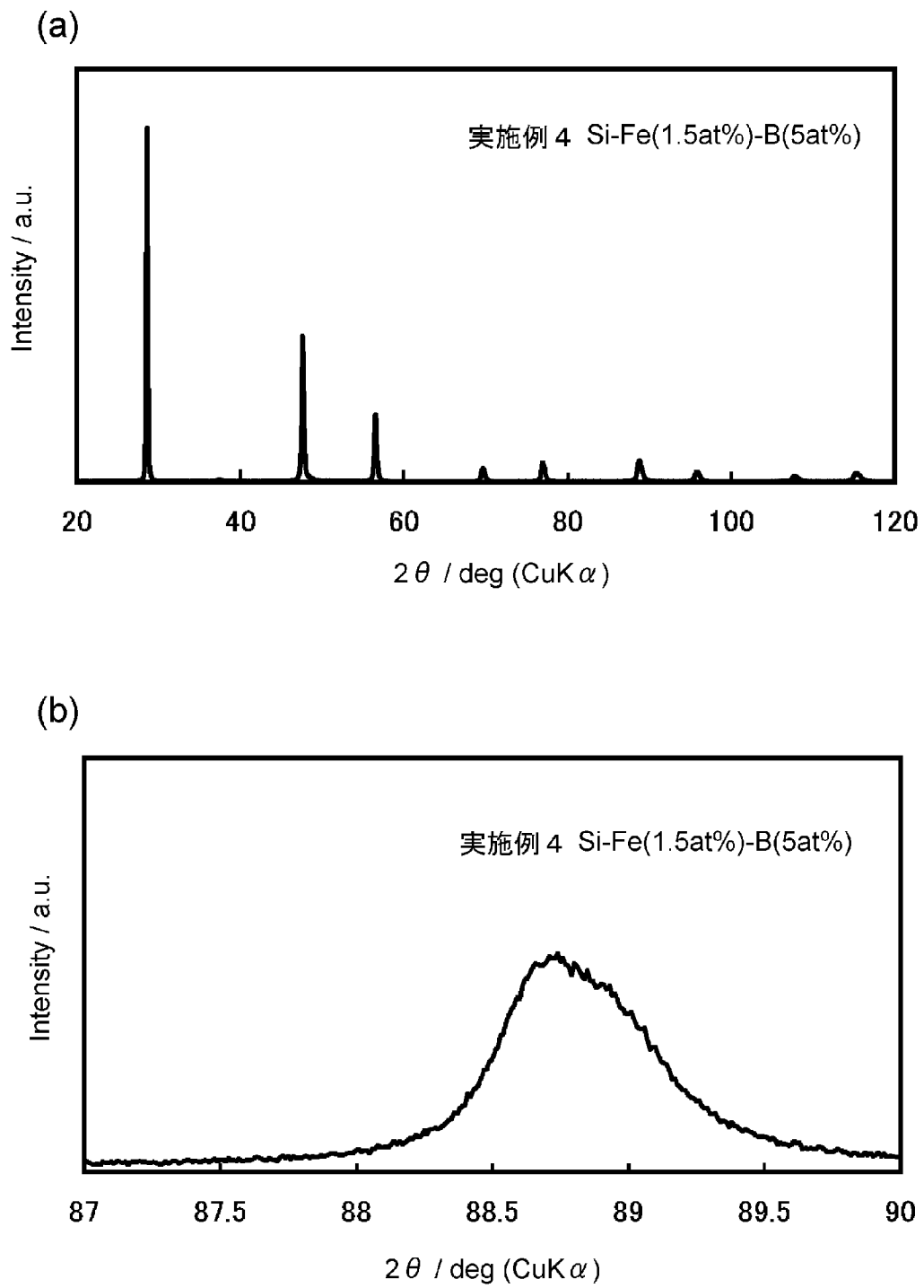
[図2]



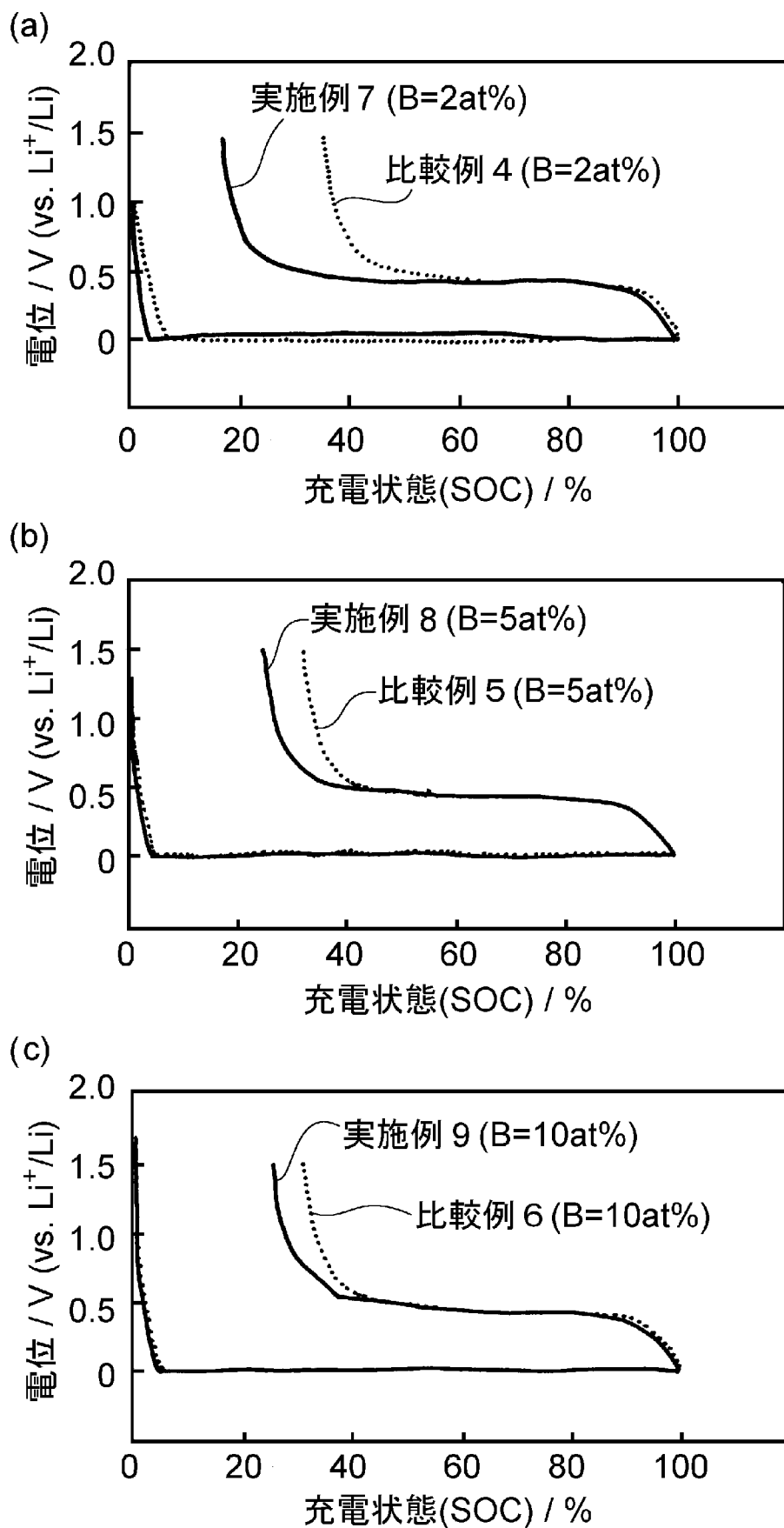
[図3]



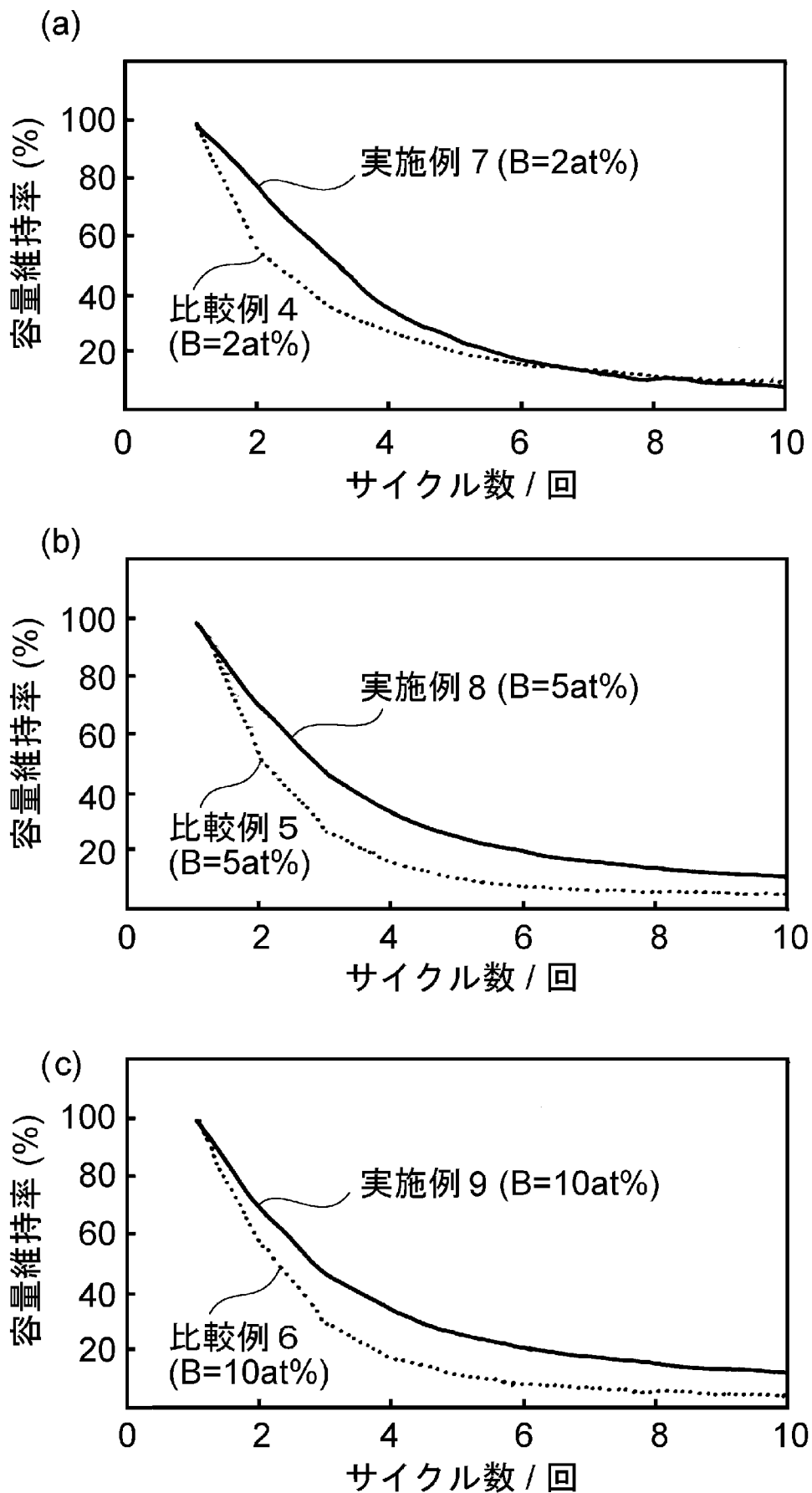
[図4]



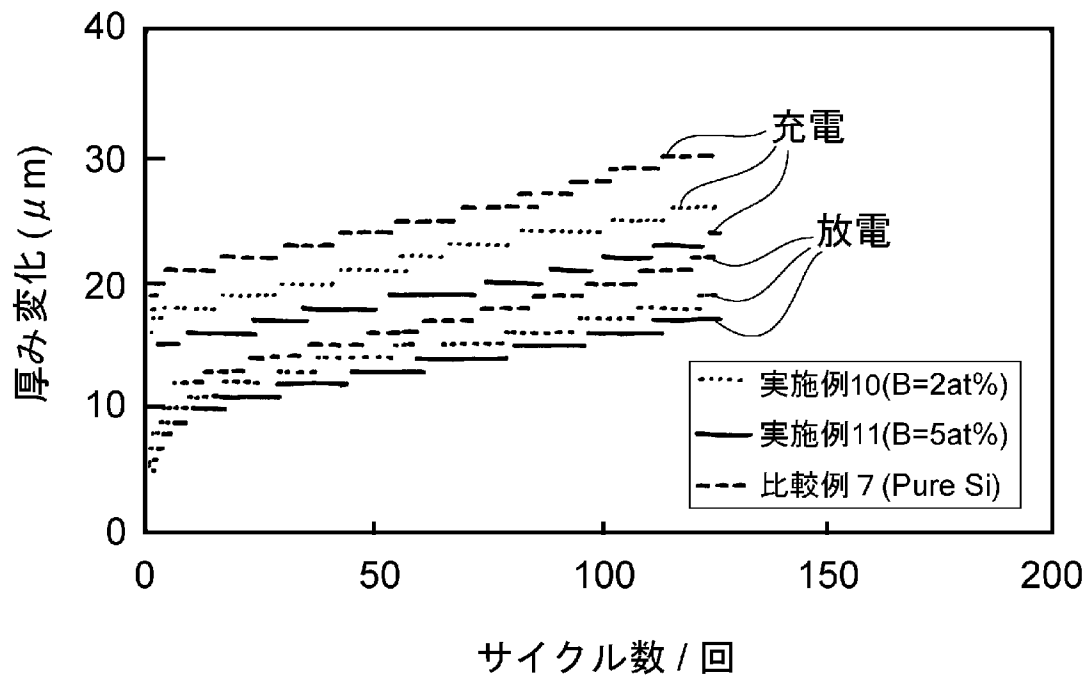
[図5]



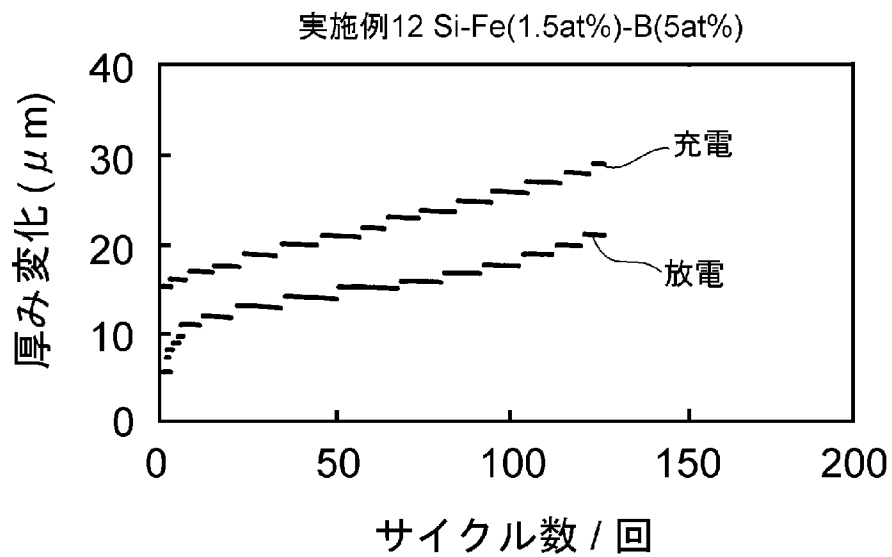
[図6]



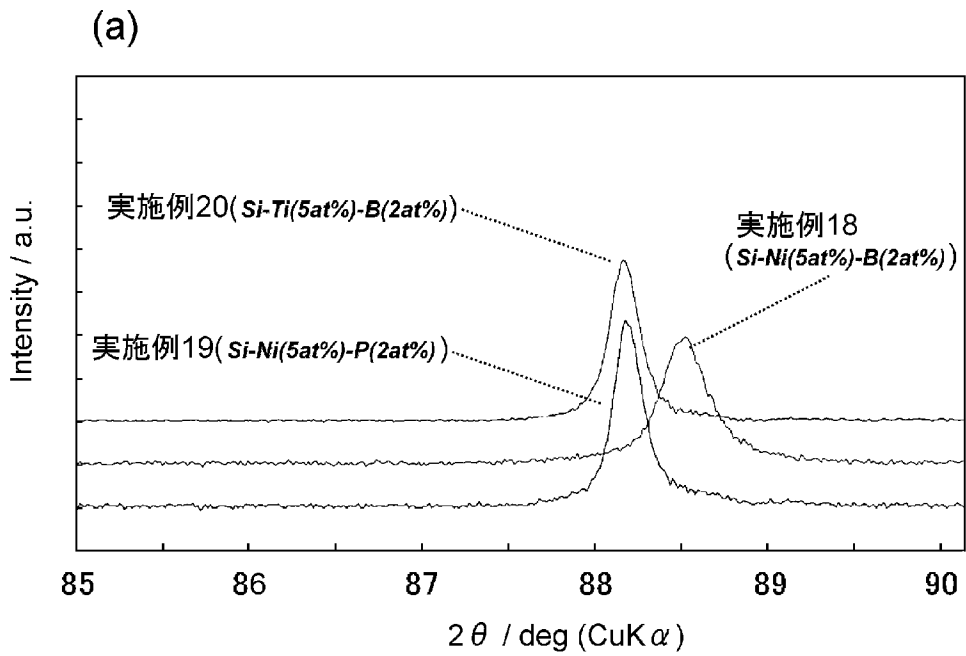
[図7]



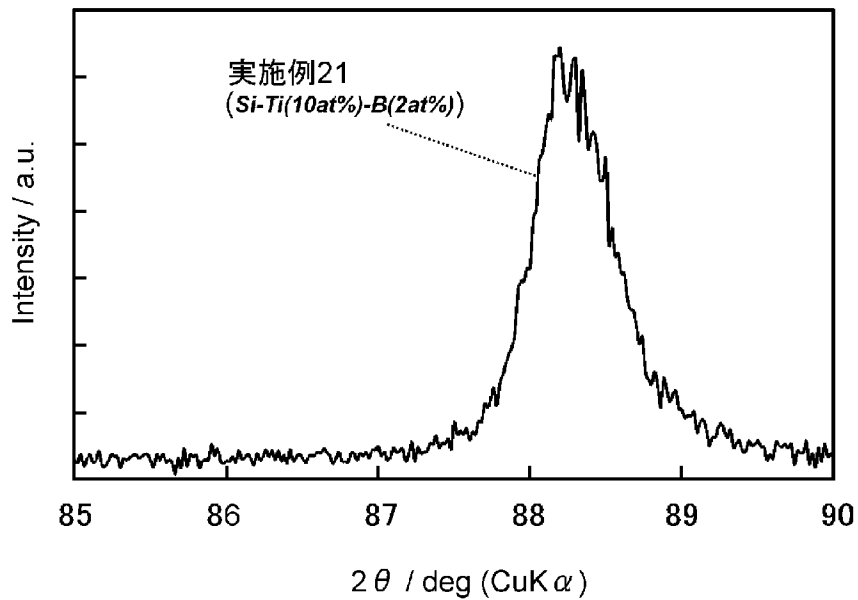
[図8]



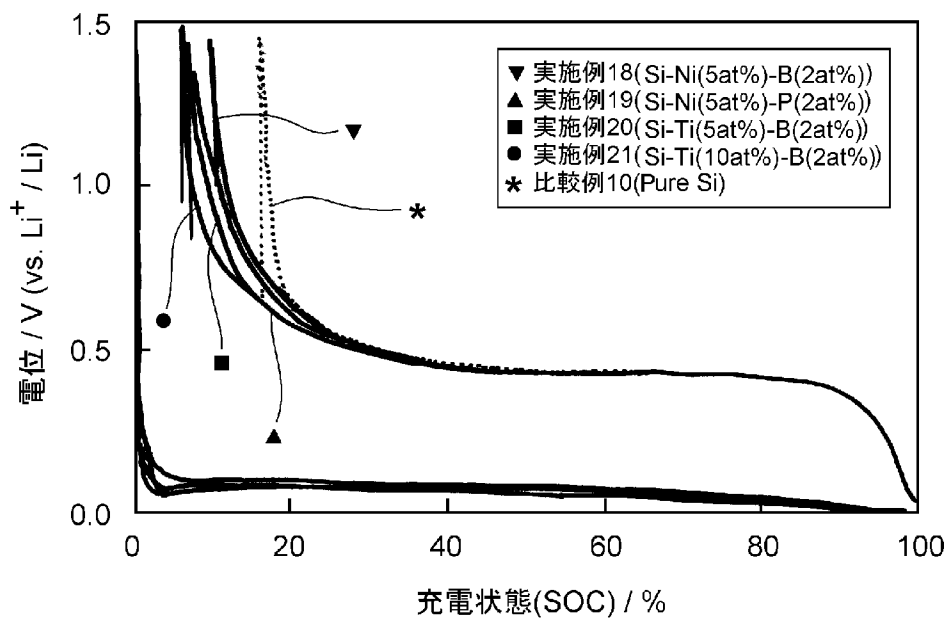
[図9]



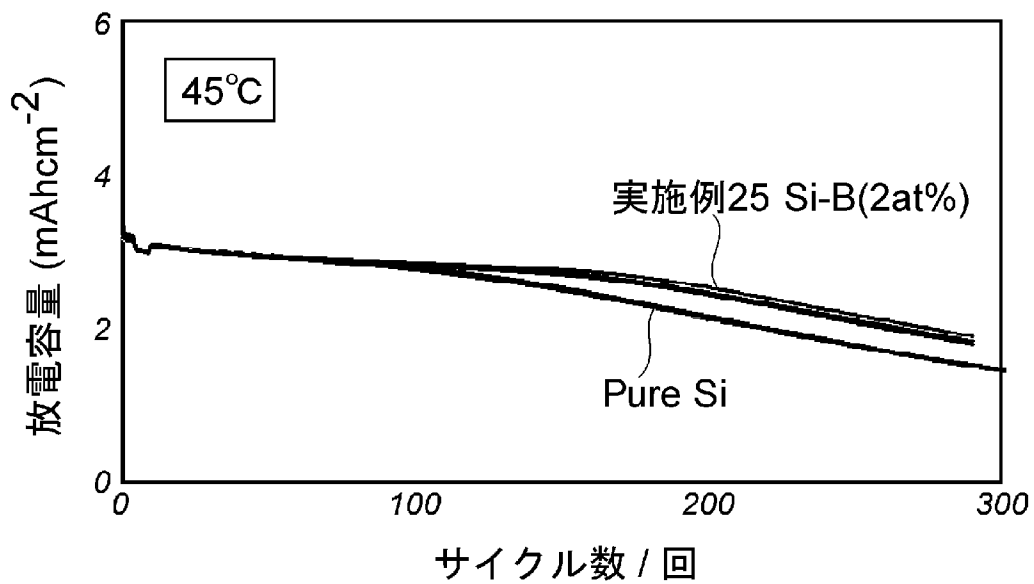
(b)



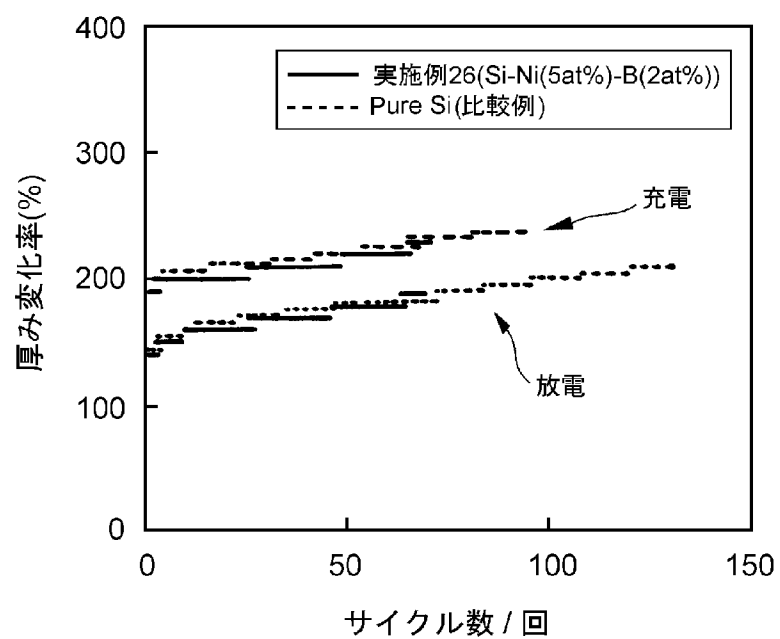
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/38(2006.01) i, H01M4/36(2006.01) i, H01M10/0566(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)

H01M4/38, H01M4/36, H01M10/0566

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 | 1996-2011 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2011 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2011 |

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 2003-208893 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 25 July 2003 (25.07.2003), claims; paragraphs [0016] to [0022], [0034] to [0050]; fig. 1 (Family: none) | 1-8 |
| A | JP 2009-99523 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims; paragraphs [0039] to [0053] & US 2009/0087731 A1 | 1-8 |
| A | JP 2005-11650 A (Sony Corp.), 13 January 2005 (13.01.2005), claims; paragraphs [0040] to [0055]; fig. 3 to 4 (Family: none) | 1-8 |

 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
07 June, 2011 (07.06.11)Date of mailing of the international search report
21 June, 2011 (21.06.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M4/38(2006.01) i, H01M4/36(2006.01) i, H01M10/0566(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 (IPC))
 Int.Cl. H01M4/38, H01M4/36, H01M10/0566

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 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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 2003-208893 A (日立マクセル株式会社) 2003.07.25, 【特許請求の範囲】，【0016】－【0022】，【0034】 －【0050】，第1図 (ファミリーなし) | 1-8 |
| A | JP 2009-99523 A (三洋電機株式会社) 2009.05.07, 【特許請求の範 囲】，【0039】－【0053】 & US 2009/0087731 A1 | 1-8 |
| A | JP 2005-11650 A (ソニー株式会社) 2005.01.13, 【特許請求の範囲】， 【0040】－【0055】，第3-4図 (ファミリーなし) | 1-8 |

☐ 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。

| | |
|---|---|
| <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> | <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p> |
|---|---|

| | |
|---|---|
| 国際調査を完了した日 07.06.2011 | 国際調査報告の発送日 21.06.2011 |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 青木 千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477 |

4 X 4761