

(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
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/170751 A1

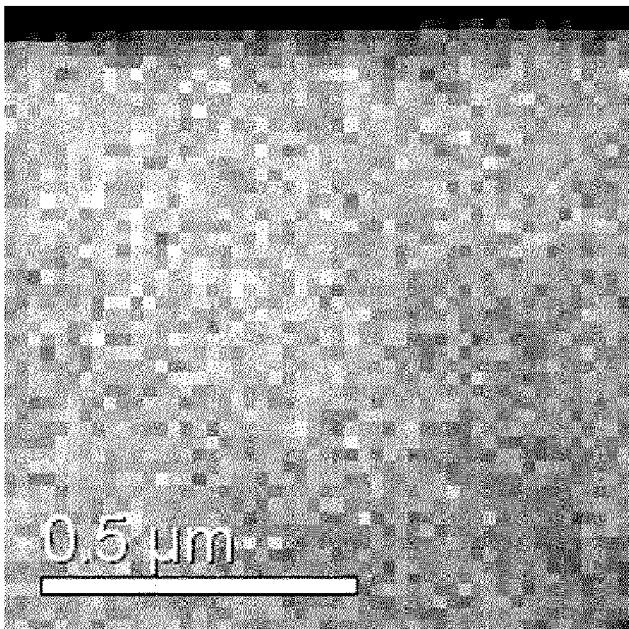
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/013030
- (22) 国際出願日: 2017年3月29日(29.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-065457 2016年3月29日(29.03.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ (OSAKA TITANIUM TECHNOLOGIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6608533 兵庫県尼崎市東浜町1番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 竹下 浩樹 (TAKESHITA Kohki); 〒6608533 兵庫県尼崎市東浜町1番地 株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ内 Hyogo (JP). 木崎 信吾 (KIZAKI Shingo); 〒6608533 兵庫県尼崎市東浜町1番地 株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ内 Hyogo (JP). 柏谷 悠介 (KASHITANI Yusuke); 〒6608533 兵庫県尼崎市東浜町1番地 株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 柳館 隆彦 (YANAGIDATE Takahiko); 〒5410048 大阪府大阪市中央区瓦町4丁目6番15号 大生特許事務所 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), エリヤ (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: LI-CONTAINING SILICON OXIDE POWDER

(54) 発明の名称: Li 含有酸化珪素粉末



野で EEL S 測定を行ったときの Li - K

(57) Abstract: The present invention relates to a Li-containing SiO_x powder ($0.5 < x < 1.5$) used in a negative electrode of a lithium secondary battery. On a powder particle cross section in a visual field of $1 \mu\text{m}$ in four directions containing a particle surface and having a definition of $50 \text{ pixels} \times 50 \text{ pixels}$ or greater, EELS measurements are performed, and in so doing, the spectral intensities in the Li-K edge domain and the Si-L edge domain are determined. Among the integrated intensities over one row of a particle outermost surface in the visual field, the integrated intensity for the Li-K edge domain is $I_{\text{Li}}(s)$, the integrated intensity for the Si-L edge domain is $I_{\text{Si}}(s)$, and $I_{\text{Li}}(s)/(I_{\text{Li}}(s) + I_{\text{Si}}(s))$ is the outermost surface Li intensity ratio $R(s)$. Among the integrated intensities over one row of a near-surface 500 nm away inward from the particle outermost surface in the visual field, the integrated intensity for the Li-K edge domain is $I_{\text{Li}}(i)$, the integrated intensity for the Si-L edge domain is $I_{\text{Si}}(i)$, and $I_{\text{Li}}(i)/(I_{\text{Li}}(i) + I_{\text{Si}}(i))$ is the near-surface Li intensity ratio $R(i)$. Then, the Li-containing silicon oxide powder satisfies $R(s)/R(i) < 1$.

(57) 要約: Li ドープに伴う安全性の低下を回避でき、合わせて湿式洗浄で問題となる電池性能の低下を最小限に抑制できる Li 含有酸化珪素粉末を提供する。これを実現するために、粉末粒子断面に対し粒子表面を含んで $50 \text{ ピクセル} \times 50 \text{ ピクセル}$ 以上の解像度をもつ $1 \mu\text{m}$ 四方の視

[続葉有]



edge 域と S_{i-L} edge 域のスペクトル強度を求める。粒子最表面の 1 列の積算強度のうち、 L_{i-K} edge 域の積算強度を $I_{Li}(s)$ をとし、 S_{i-L} edge 域の積算強度を $I_{Si}(s)$ としたときの $I_{Li}(s) / (I_{Li}(s) + I_{Si}(s))$ を $R(s)$ とする。前記視野における粒子最表面から内側へ 500 nm 離れた近表面の 1 列の積算強度のうち、 L_{i-K} edge 域の積算強度を $I_{Li}(i)$ をとし、 S_{i-L} edge 域の積算強度を $I_{Si}(i)$ としたときの $I_{Li}(i) / (I_{Li}(i) + I_{Si}(i))$ を $R(i)$ とする。そして、 $R(s) / R(i) < 1$ を満足する。

明細書

発明の名称：Li含有酸化珪素粉末

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池の負極形成に使用される酸化珪素系負極材、より詳しくは、リチウムをドープされたLi含有酸化珪素粉末に関する。なお、本明細書では酸化珪素とSiO_xは同義である。

背景技術

[0002] SiO_xは電気容量が大きく、優れたリチウムイオン二次電池用負極材であることが知られている。このSiO_x系負極材は、SiO_x粉末、導電助剤及びバインダーを混合してスラリー化したものを、銅箔等からなる集電体上に塗布し乾燥させることで薄膜状の負極とされる。ここにおけるSiO_x粉末は、二酸化珪素と珪素との混合物を減圧中で加熱して生成した一酸化珪素ガスを冷却し、析出させた後、細かく破碎することにより得られる。このような析出法で製造されるSiO_x粉末は、非晶質の部分を多く含み、熱膨張係数を小さくして、サイクル特性を向上させることなどから有利とされている。

[0003] このようなSiO_x系負極材の問題点としては、初期効率の低さがあり、これを解消する手法として、リチウムドープ（Liドープ）が知られている。Liドープは、SiO_x粉末と粉末リチウム源とを混合し、焼成することにより実施される（特許文献1～4）。SiO_xの粉末粒子にLiドープを行うことにより、初回充電時に、充放電に寄与しないリチウム化合物が生成されるのが抑制されて、初期効率の向上が図られる。

[0004] また、Liドープとは別に、SiO_x粉末の粒子表面にカーボン被覆処理（Cコート）を実施して、サイクル特性の向上を図ることも行われており、特許文献3ではLiドープ後にCコートが実施され、特許文献4ではCコート後にLiドープが実施されている。

[0005] しかしながら、Liドープには一方で、SiO_x粉末の空気、水に対する活性を高くし、その粉末のハンドリング性を悪化させるという問題がある。

- [0006] すなわち、Liドープを行う前の SiO_x は酸化物であるが故に空気に対する活性が低く、水との反応性も極めて低い。このため、粒径がミクロンオーダーの微粉末であっても、旧来の負極活物質である黒鉛粉末などに比べると安全性が高いという利点があった。実際、 $D_{10}=2.35$ 、 $D_{50}=5.76$ 、 $D_{90}=11.82$ の粒度分布をもつ SiO_x はJISZ8818で定める粉塵爆発試験において爆発が起こらないとの結果が出ている。一方、Liドープを行った SiO_x に関しては、LiをLi/O(原子比)=0.4の割合でドープした場合、同様の試験によって粉塵爆発性を有することが確認される。
- [0007] Liドープによって粉塵爆発性が高まるのは、 SiO_x 粉末と粉末リチウム源との反応が表面反応であるため、Liドープされた SiO_x 粉末の粒子表面に活性の高いLiが多く残っているためと考えられる。 SiO_x 粉末と粉末リチウム源との表面反応においては、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 といった珪酸リチウム、更にはLi-Si合金などが発生すると考えられるが、いずれも SiO_x に比べて活性が高く、空気中のハンドリングにおいては注意を要するのである。そして、一般にLiの含有量が多くなるほど活性が高くなる。
- [0008] Liドープに伴う粉末活性化の問題を解決するための対策として湿式洗浄が特許文献5により提示されている。すなわち、Liドープにより粒子表面に生じた活性なLiを湿式洗浄により除去するのである。しかしながら、湿式洗浄だと、活性なLiが珪酸リチウムやLi-Si合金の形態で除去されるため、粉末粒子の内部からピュアなSiが粒子表面に露出し、その結果として電解液に対する反応性が高まり、 SiO_x 粉末本来の利点である電解液との低い反応性が犠牲になり、電池性能の一つである初期効率が低下する結果となる。
- [0009] 加えて、湿式洗浄では、Li/Oが大きくなつた際に洗浄液に対する活性が高くなりすぎ、洗浄によって可逆容量を担うO価のSiが反応してしまうために、電池性能を維持できなくなるおそれもある。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特許第2997741号公報
特許文献2：特許第4702510号公報
特許文献3：特許第4985949号公報
特許文献4：特許第5411781号公報
特許文献5：特公表2014-532267号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の目的は、Liドープに伴う安全性の低下を回避でき、合わせて湿式洗浄で問題となる電池性能の低下を抑制できる安全で高性能なLi含有酸化珪素粉末を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 前述したとおり、LiドープしたSiO_x粉末の空気中での安全性がLiドープ前のSiO_x粉末に比して低下するのは、SiO_x粉末が空気と触れる粒子表面にLiが存在することが原因であるが、Liは初期効率の改善に寄与しているので、いたずらにLiを取り除けば電池性能の低下を招く。そこで、本発明者は電池性能の低下を最小限に抑制しつつ安全性の向上を図ることを目的として、SiO_x粉末が空気と触れる粒子表面にLiの少ない層を限定的に形成すること、及びその層においてはSiを少なくせずLiを選択的に少なくすることを企画し、鋭意研究検討を続けた。その結果、以下の事実が判明した。

[0013] Li含有SiO_x粉末の粒子表面における低Li層を表す指標として、Li量とSi量の和に対するLi量の比率（Li量比）を導入するのが有効であり、より詳しくは、粉末粒子の最表面におけるLi量比（最表面Li量比）と、最表面から内側へ僅かに離れた近表面におけるLi量比（近表面Li量比）との比率を導入するのが有効である。

[0014] LiドープはSiO_x粉末の表面反応であるので、LiドープSiO_x粉末に

においては粉末粒子の表面に近いところほどLiⁱが高濃度となり、結果、最表面Liⁱ量比と近表面Liⁱ量比の比率は1を超える。その粉末が湿式洗浄を受けた場合は、粒子表面においてはLiⁱが珪酸リチウムやLiⁱSi合金の形で除去され、Liⁱと共にSiⁱも除去されるので、この傾向は変わらず、最表面Liⁱ量比と近表面Liⁱ量比の比率は1を超える。

[0015] これに対し、Liⁱが選択的に少なくされた層が粒子表面に限定的に形成されると、最表面Liⁱ量比が小さくなり、近表面Liⁱ量比の方が大となったとき、すなわち最表面Liⁱ量比と近表面Liⁱ量比の比率が1未満となったときに上記目的が達成されることが判明した。粒子表面の選択的、限定的な低Liⁱ層は、例えば粒子表面への電子線の照射によって粒子表面に存在するLiⁱを選択的に弾き飛ばすことにより形成が可能である。また、最表面Liⁱ量比及び近表面Liⁱ量比は、粉末粒子をSEM観察し、EELS測定にて最表面及び近表面のスペクトル強度を求ることにより定量的な算出ができる。

[0016] 本発明のLiⁱ含有酸化珪素粉末は、かかる知見を基礎として開発されたものであり、リチウム二次電池の負極材に使用されるLiⁱ含有SiO_x粉末(0.5 < x < 1.5)であって、

粉末粒子断面に対し粒子表面を含んで且つ50ピクセル×50ピクセル以上の解像度をもつ1μm四方の視野でEELS測定を行ったときのLi-K edge域とSi-L edge域のスペクトル強度を求め、

前記視野における粒子最表面の1列の積算強度のうち、Li-K edge域の積算強度をI_{Li}(s)をとし、Si-L edge域の積算強度をI_{Si}(s)としたときのI_{Li}(s)/(I_{Li}(s)+I_{Si}(s))を最表面Liⁱ強度比R(s)とすると共に、

前記視野における粒子最表面から内側へ500nm離れた近表面の1列の積算強度のうち、Li-K edge域の積算強度をI_{Li}(i)をとし、Si-L edge域の積算強度をI_{Si}(i)としたときのI_{Li}(i)/(I_{Li}(i)+I_{Si}(i))を近表面Liⁱ強度比R(i)として、

$R(s) / R(i) < 1$ を満足するものである。

- [0017] ここで、最表面の1列とは、粒子表面を含んで且つ50ピクセル×50ピクセル以上の解像度をもつ1μm四方の視野でEELS測定を行い、Li-K edge域のスペクトル強度についてマッピングを行ったときの、正方形の視野を構成する2辺にそれぞれ平行な2つの直交する方向のうち粒子表面に対して平行に近い方向に沿った測定点の集合を「行」、垂直に近い方向に沿った測定点の集合を「列」とし、各例について粒子外部から粒子内部に向かってスペクトル強度を取ったときに最も隣の点との強度差が大きい2点のうちの強度の大きい方の点をその列の最表面点とし、各列についてこの方法で指定した最表面点の集合をいう。
- [0018] 本発明のLi含有酸化珪素粉末においては、粉末粒子の表面近傍において最表面Li強度比 $R(s)$ が、近表面Li強度比 $R(i)$ より小とされる。これは、粉末粒子の最表面にLiが選択的に少なくされた低Li層が限定的に形成されていることを意味する。これにより粉末の安全性が向上し、Liドープに伴う粉塵爆発性の上昇が回避されると共に、湿式洗浄で問題となる電池性能の低下が抑制される。 $R(s) / R(i)$ は、望ましくは0.9以下であり、更に望ましくは0.8以下である。
- [0019] また、最表面Li強度比 $R(s)$ は小さい方が望ましく、具体的には0.6以下が望ましい。 $R(s)$ が大きいと、最表面においてLiがSiに対して過剰となり、粉塵爆発性が高くなる。 $R(s) / R(i) < 1$ であっても、 $R(s)$ が大きく、 $R(i)$ がそれ以上に大きい場合は、粉塵爆発性を抑制する効果が小さい。 $R(s) / R(i) < 1$ で且つ $R(s) \leq 0.6$ のとき、粉塵爆発性が効果的に抑制される。
- [0020] $R(s) / R(i)$ 以外に重要な因子は当該粉末のLi含有量である。このLi含有量は、Oに対するモル比Li/Oで0.2以上0.9以下であることが望まれる。Li/Oが0.2未満であると、Li量が不十分なため、Li含有による電池性能の向上が期待できない。Li/Oが0.9超であると、Li量が過剰になることで、Li-Si合金が生成し、粉末の反応性が

極端に高まって粉塵爆発性が一層上昇する。電池性能の向上のためにLiを十分に含み、それでもなお安全性が高いというのが、当該粉末の特徴である。

- [0021] SiO_x における x 、すなわちSi原子数に対するO原子数の割合 O/Si は0.5超1.5未満であることが必要である。 $x \leq 0.5$ であると SiO_x がSiに近くなり過ぎ、酸素に対する活性が高くなつて安全性が低下する。反対に $x \geq 1.5$ であると初期効率が低下し、電池性能が低下する。
- [0022] 当該粉末の粒子径は、レーザ回折式の粒度分布測定装置によって測定したメディアン径(D_{50})で表して0.5μm以上30μm以下が好ましく、1μm以上20μm以下が特に好ましい。粒子径が小さすぎると粉末の表面積が過大となって電解液との反応によるクーロン効率の低下、及び空気との反応性増大を招く。反対に粒子径が大きすぎる場合は、充放電中の粒子の膨張の影響が大きくなつてサイクル特性が低下する。
- [0023] 本発明のLi含有酸化珪素粉末においては又、粉末粒子の少なくとも一部に導電性炭素皮膜が被覆されているのがよい。その導電性炭素皮膜の被覆により、負極を構成する粉末粒子間の電気伝導性、及び負極とそのベースである集電体との間の電気伝導性が良好となり、電池特性、特にサイクル特性の向上が可能となる。ここにおける導電性炭素皮膜の被覆がCコートである。
- [0024] 当該粉末の粒子に対する導電性炭素皮膜の被覆量は、酸化珪素粉末全体の質量に対する炭素の重量比率で表して0.5wt%以上20wt%以下が好ましい。この形成量が0.5wt%未満であると、炭素被覆量が少ないとにより導電性付与の効果が薄い。20wt%を超えると粉末全体に占める SiO_x 粉末の重量が少なくなることによる容量の低下、及び粒子の最表面が可燃性の物質で覆われることによる安全性の低下が懸念される。
- [0025] $R(s)/R(i) < 1$ を満足させる方法、すなわち最表面Li強度比 $R(s)$ を近表面Li強度比 $R(i)$ より小とする方法としては、例えば電子線の照射によって粒子表面のLiを弾き飛ばす方法があるが、それ以外にも例えば粒子表面へ SiO_x 層を蒸着する方法などがあり、その方法を限定する

ものではない。粒子表面へSiO_x層を蒸着すると、粒子表面におけるLi濃度が低下し、安全性が高まる。

発明の効果

[0026] 本発明のLi含有酸化珪素粉末は、Liドープを受けたLi含有SiO_x粉末でありながら、粒子の最表面におけるLi濃度が、最表面から内側へ僅かに離れた近表面におけるLi濃度より低いので、粉塵爆発性が低く、安全性に優れると共に、湿式洗浄で問題となる電池性能の低下を抑制でき、高い電池性能を示す。当該粉末の粉塵爆発性は、JISZ8818に規定する粉塵爆発下限濃度測定において2000g/m³以下で爆発を起こさないレベルである。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明のLi含有酸化珪素粉末の粒子全体の断面像（TEM観察像）である。

[図2]同Li含有酸化珪素粉末の表面近傍におけるADF像である。

[図3]同Li含有酸化珪素粉末の表面近傍におけるLi-K edge mapping像である。

[図4]同Li含有酸化珪素粉末の表面近傍におけるSi-L edge mapping像である。

[図5]従来のLi含有酸化珪素粉末の表面近傍におけるLi-K edge mapping像である。

[図6]同Li含有酸化珪素粉末の表面近傍におけるSi-L edge mapping像である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下に本発明の実施形態を説明する。本実施形態のLi含有酸化珪素粉末は次の方法で製造される。

[0029] まず、原料の酸化珪素粉末と、これに混合する粉末リチウム源とを準備する。原料の酸化珪素粉末は、組成式SiO_x（0.5 < x < 1.5）で表される低級酸化珪素粉末であり、ここでは析出法により製造された非晶質のSi

O、すなわち SiO_x ($x = 1$) を用いる。その SiO_x 粉末の粒径はメディアン径で 0.5 ~ 30 μm である。

- [0030] 粉末リチウム源は、水素化リチウム (LiH) 、水素化リチウムアルミニウム (LiAlH) 、酸化リチウム (Li_2O) 、水酸化リチウム (LiOH) 、炭酸リチウム (Li_2CO_3) などであり、ここでは水素化リチウム (LiH) を用いる。
- [0031] 原料の酸化珪素粉末に対しては導電性炭素皮膜被覆のための C コートを行う。この C コートは、炭素源として炭化水素ガスを用いた熱 CVD 法、例えばアルゴンとプロパンの混合ガス雰囲気中での加熱処理により行う。C コート量は、酸化珪素粉末全体の質量に対する炭素の重量比率で表して 0.5 ~ 2.0 wt % である。
- [0032] C コート後の SiO_x 粉末に対しては Li ドープを行う。すなわち、C コート後の SiO_x 粉末と粉末リチウム源とを混合して焼成する。混合比は Li / O モル比で 0.2 ~ 0.9 とし、0.2 ~ 0.6 が好ましい。焼成温度は 300 ~ 800 °C の範囲内であり、より具体的には、酸化珪素粉末の不均化が起こらない温度域とする。この焼成により、 SiO_x 粉末が Li ドープされて Li 含有 SiO_x 粉末となる。
- [0033] Li ドープ後の Li 含有 SiO_x 粉末に対しては、粉末粒子表面への電子線照射による Li 除去処理を行う。電子線照射における加速電圧を調整することにより、Li の選択的除去が可能となる。すなわち、粉末粒子の表面から Si を残して Li のみを選択的に除去する。これにより、粉末粒子の最表面における Li 量比が 0.6 以下となり、最表面から内側へ僅かに離れた近表面における Li 量比より小となる。
- [0034] すなわち、Li ドープは粉末粒子の表面反応であるので、Li 除去前の Li 含有 SiO_x 粉末では、Li 量と Si 量の和に対する Li 量の比率 (Li 量比) は、粒子の最表面からその内側にかけて漸減する傾向となり、その結果、最表面 Li 量比は近表面 Li 量比より大となるが、粉末粒子表面への電子線照射による Li の選択的除去処理によれば、最表面 Li 量比を 0.6 以下

にして近表面Li量比より小とすることができます。その結果、Liドープで問題となる粉末の反応性の高まり、これによる粉塵爆発性の高まりが解消される。また、Liの選択的除去によれば、湿式洗浄と異なり、Siが残るのでも、湿式洗浄で問題となる電池性能の低下も解消される。

[0035] 最表面Li量比及び近表面Li量比が粉末粒子に対するSEM観察、EELS測定による最表面及び近表面のスペクトル強度の算出により具体的に評価が可能であることは前述したとおりである。

実施例

[0036] (実施例1)

Li含有酸化珪素粉末の製造原料である酸化珪素粉末として、析出法で製造された非晶質のSiO_x粉末($x = 1$)、すなわちSiO粉末を準備した。この原料SiO粉末に対して、Cコートのための熱処理として、アルゴンとプロパンを1:1の重量比で混合した炭化水素ガスを炭素源として、これを炉中に毎分1リットルの流量で供給し、その炉中で前記SiO粉末を850°Cで30分間熱処理した。

[0037] Cコート後のSiO粉末に対してLiドープを行った。粉末リチウム源としてはLiH粉末を選択した。具体的には、Cコート後のSiO粉末とLiH粉末とをLi/Oモル比で0.2となるように混合し、雰囲気炉内のアルゴン雰囲気(1 atm、600°C)中で24時間焼成した。この段階でのSiO粉末の粒径は、レーザ回折式の粒度分布測定装置によって測定したディアン径(D_{50})で表して6.26 μmである。また、Cコート量、すなわち導電性炭素皮膜の被覆量は0.8 wt%である。

[0038] Liドープにより得られたLi含有SiO粉末に対して、真空中で且つ300 kVの加速電圧で電子線照射を行い、粉末粒子の表面に存在するLiを選択的に除去した。そして、Li除去後の粉末をFIB加工してその断面を露出させてSEM観察した。FIB加工では、日立製FB-2000Aを使用し、Arガス中でサンプリングを行い、Alグリッドを使用した。SEM観察では、JEOL製JEM-ARM200Fを使用し、EELS分析用フィルタにGATA製JIF Q

uantum を使用し、画像取得にGATA製Digital micrographを使用した。観察条件はビーム径0.2 mm ϕ 、加速電圧200 kV、エネルギー分解能約0.5 eV FWHMとした。STEM観察による粒子全体の断面像を図1に示す。

[0039] 粒子全体の断面像を粒子表面近傍について拡大して、EELS分析を行い、Li-K edge mapping と Si-L edge mapping を行った。粒子表面近傍のADF像（低角度環状暗視野像）を図2に示し、同近傍のLi-K edge mapping 像を図3に、同近傍のSi-L edge mapping 像を図4に示す。

[0040] Li-K edge のスペクトル強度の解析に際しては、1st order Log-polynomial モデルを使用して49.54~55.04 eVの範囲からバックグラウンドを計算して差し引き、58.34~68.34 eVの範囲の強度を積算した。また、Si-L edge のスペクトル強度の解析に際しては、power law モデルを使用して88.34~98.34 eVの範囲からバックグラウンドを計算して差し引き、99.84~113.24 eVの範囲の強度を積算した。

[0041] このようにして、粒子最表面の1列についてLi-K edge 域の積算強度 $I_{Li}(s)$ と Si-L edge 域の積算強度 $I_{Si}(s)$ を算出し、最表面Li強度比 $R(s)$ 、すなわち $I_{Li}(s) / (I_{Li}(s) + I_{Si}(s))$ を求めた。また、粒子最表面から内側へ500 nm離れた近表面の1列についてLi-K edge 域の積算強度 $I_{Li}(i)$ と Si-L edge 域の積算強度 $I_{Si}(i)$ とを算出し、近表面Li強度比 $R(i)$ 、すなわち $I_{Li}(i) / (I_{Li}(i) + I_{Si}(i))$ を求めた。そして、最表面Li強度比 $R(s)$ と近表面Li強度比 $R(i)$ との比、すなわち $R(s) / R(i)$ を求めた。

[0042] 電子線照射による表面Li除去後のLi含有SiO粉末に対しては、JISZ8818に規定する方法で粉塵爆発下限濃度試験も合わせて実施した。

[0043] (実施例2)

実施例1において、LiドープにおけるCコート後のSiO粉末とLiH粉末との混合比をLi/Oモル比で0.4とした。他は実施例1と同じであ

る。

[0044] (実施例3)

実施例1において、LiドープにおけるCコート後のSiO粉末とLiH粉末との混合比をLi/Oモル比で0.9とした。他は実施例1と同じである。

[0045] (実施例4)

実施例1において、Liドープに供するSiO粉末へのCコートを省略した。LiドープにおけるSiO粉末とLiH粉末との混合比をLi/Oモル比で0.4とした。他は実施例1と同じである。

[0046] (比較例1)

実施例1において、Liドープ後のLi含有SiO粉末に対する電子線照射によるLi除去処理を省略した。LiドープにおけるSiO粉末とLiH粉末との混合比はLi/Oモル比で0.4とした。他は実施例1と同じである。得られた粉末の図3に対応する表面近傍のLi-K edge mapping像を図5に、図4に対応する表面近傍のSi-L edge mapping像を図6に示す。

[0047] (比較例2)

実施例1において、Liドープ後のLi含有SiO粉末に対する電子線照射によるLi除去処理を省略した。LiドープにおけるSiO粉末とLiH粉末との混合比はLi/Oモル比で0.2である。他は実施例1と同じである。

[0048] (比較例3)

実施例1において、Liドープ後のLi含有SiO粉末に対する電子線照射によるLi除去処理を省略した。Liドープに供するSiO粉末へのCコートは省略した。LiドープにおけるSiO粉末とLiH粉末との混合比はLi/Oモル比で0.4とした。他は実施例1と同じである。

[0049] (比較例4)

実施例1において、Liドープ後のLi含有SiO粉末に対し、電子線照

射によるLi除去処理に代えて、25°C×24時間の水洗処理を行った。詳しくは、Liドープ後のLi含有SiO粉末20gを400gの純水(25°C)中に投入し、マグネティックスターラで24時間攪拌した後、120°Cの大気中で24時間乾燥した。LiドープにおけるSiO粉末とLiH粉末との混合比はLi/Oモル比で0.4とした。他は実施例1と同じである。

[0050] (比較例5)

実施例1において、Liドープ後のLi含有SiO粉末に対し、電子線照射によるLi除去処理に代えて、比較例4と同じ水洗処理を行った。LiドープにおけるSiO粉末とLiH粉末との混合比はLi/Oモル比で0.9とした。他は実施例1と同じである。

[0051] (電池性能試験)

Cコート及びLiドープを受けたSiO粉末を用いてリチウイオン二次電池の負極を作製した。具体的には、SiO粉、ケッテンブラック、及び非水溶剤系バインダーであるポリイミド前駆体を85:5:10の質量比で混合し、更にNMP(n-メチルピロリドン)を加えて混練することで作製したスラリーを、厚さ40μmの銅箔上に塗布し、80°Cで15分間予備乾燥した。更に直径11mmに打ち抜いた後、イミド化処理を行って負極とした。

[0052] なお、Li含有SiO粉末のメディアン径は、実施例1では6.26μm、実施例2では6.15μm、実施例3では6.22μm、実施例4では6.31μm、比較例1では6.11μm、比較例2では6.21μm、比較例3では6.30μm、比較例4では6.45μm、比較例5では6.01μmであった。

[0053] 作製された負極を用いてリチウムイオン二次電池を作製した。具体的には、二次電池における対極にリチウム箔を用いた。電解質にはエチレンカーボネート、及びジエチルカーボネートを1:1の体積比で混合した溶液に、LiPF₆(六フッ化リンチリウム)を1モル/リットルの割合になるように溶解させた溶液を用いた。そして、セパレータに厚さ30μmのポリエチレン製

多孔質フィルムを用いて、コインセルを作製した。

[0054] 作製されたリチウムイオン二次電池に対して、二次電池充放電試験装置（株式会社ナガノ製）を用いて充放電試験を行った。充放電条件を表1に示す。

[0055] [表1]

	充電			放電		
	1 s t	CC-CV 0. 1 C	5mV-0. 01 C	CC 0. 1 C	1. 5 V	
2 n d	CC-CV 0. 3 C	5mV-0. 01 C	CC 0. 3 C	1. 5 V		
3 r d - 5 0 t h	CC-CV 0. 5 C	5mV-0. 01 C	CC 0. 5 C	1. 5 V		

[0056] この充放電試験により、初回充電容量、及び初回放電容量を測定して、電池性能としての初期効率を求めた。

[0057] 実施例1～4及び比較例1～5において得られた各Li含有SiO粉末の粉塵爆発試験結果（粉塵爆発下限濃度）及び電池性能試験結果（初期効率）を、各粉末の主たる仕様〔Cコートの有無、電子線照射によるLi除去処理の有無、最表面Li強度比R(s)、近表面Li強度比R(i)及びR(s)/R(i)〕と共に表2に示す。

[0058] [表2]

$\frac{Li}{O}$	Cコート	電子線処理	R(s)	R(i)	$\frac{R(s)}{R(i)}$	粉塵爆発下限濃度(g/m³)	初期効率(%)	
実施例1	0.2	有	有	0.457	0.506	0.903	>2000	77.9
実施例2	0.4	有	有	0.462	0.551	0.838	>2000	79.5
実施例3	0.9	有	有	0.592	0.852	0.695	>2000	83.8
実施例4	0.4	無	有	0.472	0.569	0.830	>2000	79.3
比較例1	0.4	有	無	0.679	0.569	1.193	1700-1800	76.7
比較例2	0.2	有	無	0.664	0.51	1.302	1700-1800	76
比較例3	0.2	無	無	0.624	0.502	1.243	1700-1800	29.7
比較例4	0.4	有	無(水洗)	0.659	0.55	1.198	>2000	72.6
比較例5	0.9	有	無(水洗)	0.78	0.722	1.080	>2000	37.6

[0059] 比較例1及び2で得られたLi含有SiO粉末は、従来の一般的なリチウム二次電池用負極材であり、Liドープ後の粉末粒子表面への電子線照射によるLi除去処理を受けていない。最表面Li強度比R(s)は0.6を超え、最表面Li強度比R(s)と近表面Li強度比R(i)との比、すなわちR(s)/R(i)は1を超えており。Liドープが表面反応であるため

、表面に近いほどLi濃度が高いことによる。水系バインダーと比べて電池性能を確保しやすい非水溶剤系バインダーを使用したため、初期効率は75%を超えており、粉塵爆発下限濃度は1700～1800g/m³と、2000g/m³に達しない。

- [0060] 比較例3で得られたLi含有SiO粉末は、比較例1及び2で得られたLi含有SiO粉末に比べ、Cコート処理も受けていないために初期効率が低く、電池性能を維持できない。
- [0061] 比較例4及び5で得られたLi含有SiO粉末は、Liドープの後、粉末粒子表面への電子線照射によるLi除去処理の代わりに水洗処理を受けている。粉末粒子の表面からLiが除去されているが、Siも合わせて除去されているために、R(s)/R(i)は依然として1を超えており、水洗処理により粉塵爆発下限濃度は2000g/m³に達するが、表面Li量の減少により初期効率の低下を招く。特に比較例5では、粒子中のLi量がLi/O=0.9と多いにもかかわらず、初期効率が極端に低下し、電池性能を維持できない。これは、Li/Oが大きくなった際に洗浄液に対する活性が高くなりすぎ、洗浄によって可逆容量を担うO価のSiが反応してしまったためである。
- [0062] これらに対し、実施例1～4で得られたLi含有SiO粉末は、Liドープの後、粉末粒子表面への電子線照射によるLi除去処理を受けている。最表面Li強度比R(s)は0.6以下となり、最表面Li強度比R(s)と近表面Li強度比R(i)との比、すなわちR(s)/R(i)は1未満となる。その結果、粉塵爆発下限濃度は2000g/m³を超えており、電池性能である初期効率も75%を超えており、近表面Li強度比R(i)はほとんど変化していない。
- [0063] 加えて、実施例3では、Liドープ量がLi/Oで0.9と多いにもかかわらず、粒子表面でのLi除去効果が顕著であり、高い安全性が確保されている。そして、Liドープ量が多いことにより、初期効率が特に高くなっている。比較例5との差異は顕著である。よって、本発明のLi含有SiO_x粉

末では、高Liが許容され、特に高い初期効率が確保される。特に望ましいLi量はLi/Oで0.4以上である。

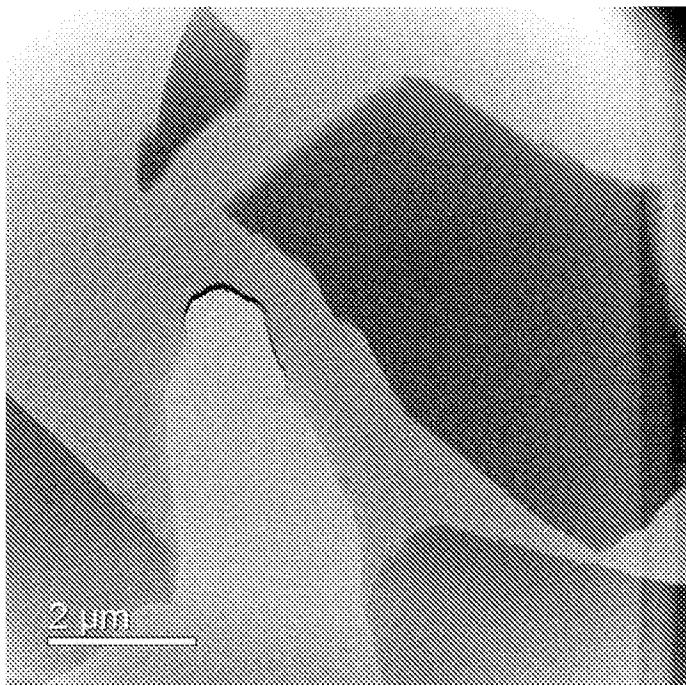
[0064] また、実施例4では、Cコートが省略されているが、初期効率への影響は軽微である。なぜなら、粉末全体に占めるCコート層の割合は非常に小さいからである。比較例3との差異は顕著である。よって、本発明のLi含有SO_x粉末では、Cコートの省略が可能となり、その省略により製造コストの低減及び生産性向上が可能となる。

請求の範囲

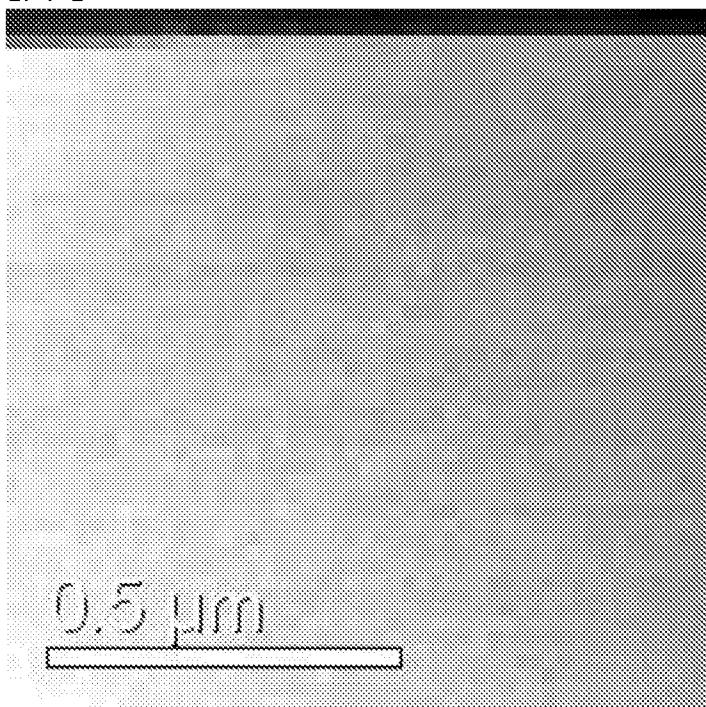
- [請求項1] リチウム二次電池の負極材に使用されるLi含有SiO_x粉末（0.5 < x < 1.5）であって、
 粉末粒子断面に対し粒子表面を含んで且つ50ピクセル×50ピクセル以上の解像度をもつ1μm四方の視野でEELS測定を行ったときのLi-K edge域とSi-L edge域のスペクトル強度を求め、前記視野における粒子最表面の1列の積算強度のうち、Li-K edge域の積算強度をI_{Li}(s)をとし、Si-L edge域の積算強度をI_{Si}(s)としたときのI_{Li}(s)/(I_{Li}(s)+I_{Si}(s))を最表面Li強度比R(s)とすると共に、
 前記視野における粒子最表面から内側へ500nm離れた近表面の1列の積算強度のうち、Li-K edge域の積算強度をI_{Li}(i)をとし、Si-L edge域の積算強度をI_{Si}(i)としたときのI_{Li}(i)/(I_{Li}(i)+I_{Si}(i))を近表面Li強度比R(i)として、
 R(s)/R(i) < 1を満足するLi含有酸化珪素粉末。
- [請求項2] 請求項1に記載のLi含有酸化珪素粉末において、Li含有量がLi/Oモル比で0.2以上0.9以下であるLi含有酸化珪素粉末。
- [請求項3] 請求項1～2の何れかに記載のリチウム含有酸化珪素粉末において、最表面Li強度比R(s)が0.6以下である記載のリチウム含有酸化珪素粉末。
- [請求項4] 請求項1～3の何れかに記載のLi含有酸化珪素粉末において、レーザ回折式の粒度分布測定装置によって測定したメディアン径(D₅₀)が0.5μm以上30μm以下であるLi含有酸化珪素粉末。
- [請求項5] 請求項1～4の何れかに記載のLi含有酸化珪素粉末において、粉末粒子の外面の少なくとも一部に導電性炭素皮膜が形成されたLi含有酸化珪素粉末。
- [請求項6] 請求項5に記載のLi含有酸化珪素粉末において、導電性炭素皮膜

の形成量が、酸化珪素粉末全体の質量に対する炭素の重量比率で表して0.5 wt %以上20 wt %以下のL_i含有酸化珪素粉末。

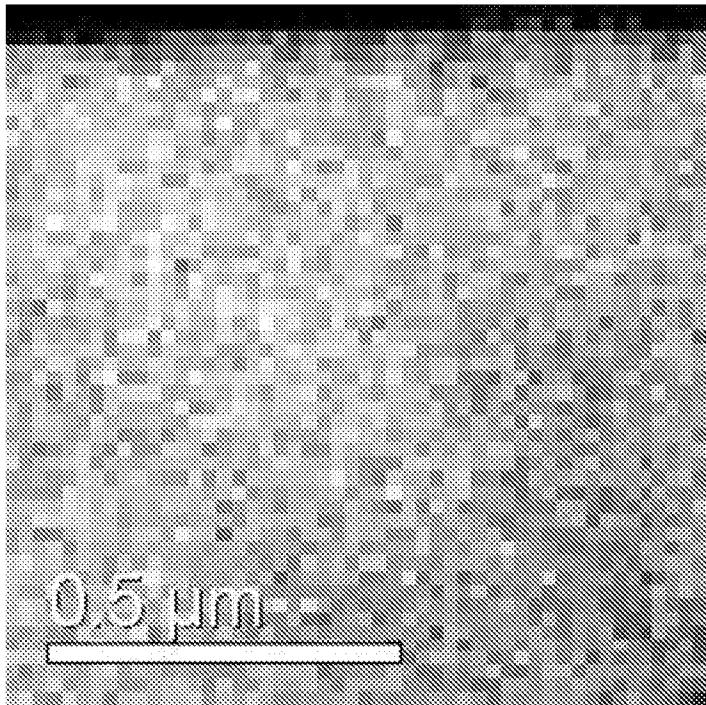
[図1]



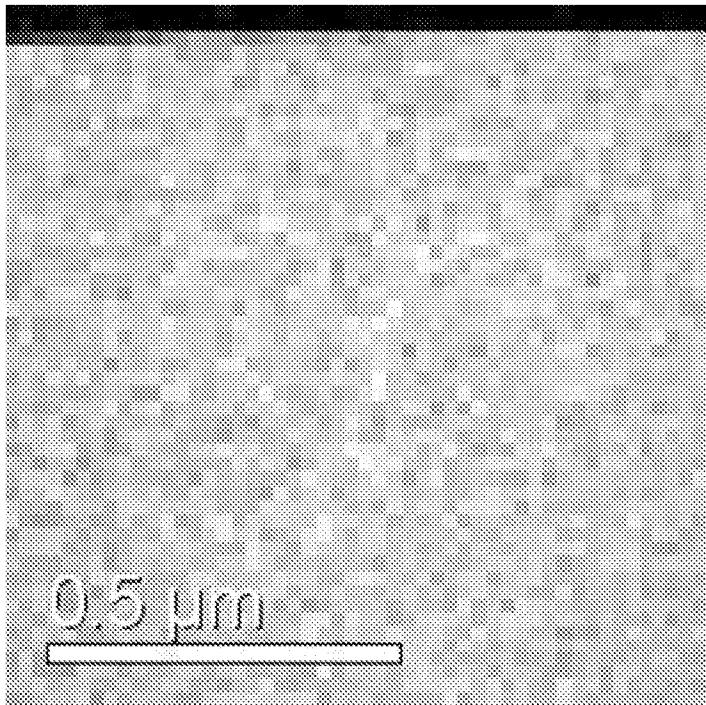
[図2]



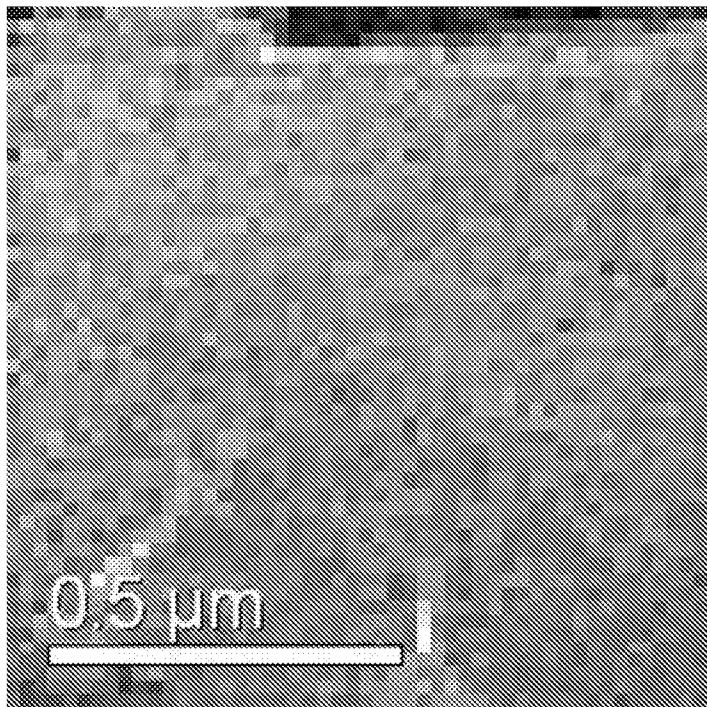
[図3]



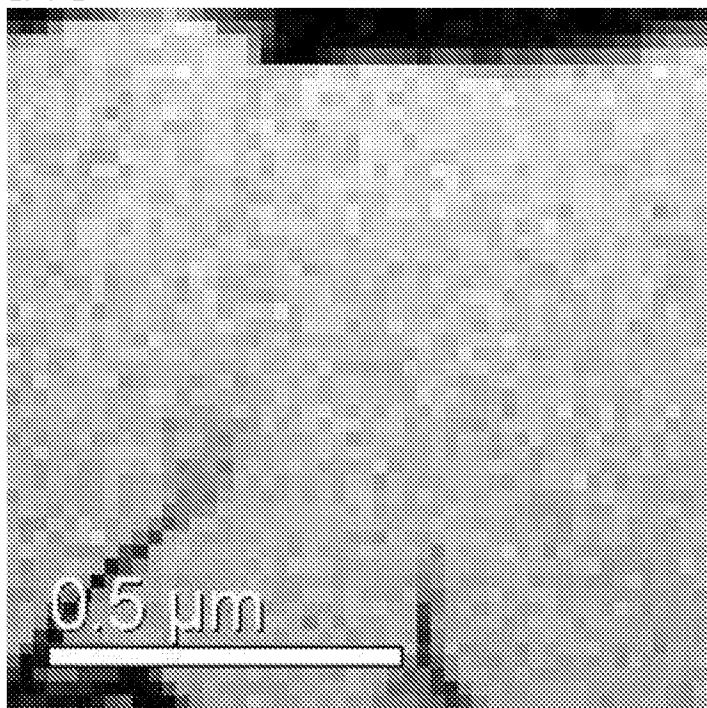
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/485(2010.01)i, H01M4/36(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)
H01M4/485, H01M4/36

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 1996–2017
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971–2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994–2017

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 2014-532267 A (LG Chem, Ltd.), 04 December 2014 (04.12.2014), claim 1; example 1 & US 2014/0170485 A1 claim 1; example 1 & WO 2013/062313 A1 & EP 2772969 A1 & KR 10-2013-0045212 A & CN 103891014 A	1–6
A	JP 2014-071948 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 21 April 2014 (21.04.2014), claims 1 to 6; examples 1 to 3 (Family: none)	1–6
A	WO 2015/114692 A1 (Toyota Industries Corp.), 06 August 2015 (06.08.2015), & US 2017/0012282 A1 & DE 112014006301 T5 & KR 10-2016-0103117 A & CN 105960726 A	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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
 12 June 2017 (12.06.17)

Date of mailing of the international search report
 20 June 2017 (20.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
 Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer
 Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013030

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 2013-242997 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 05 December 2013 (05.12.2013), & US 2013/0309573 A1 & EP 2665111 A2 & KR 10-2013-0129147 A & CN 103427074 A & TW 201401612 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/485(2010.01)i, H01M4/36(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（IPC））

Int.Cl. H01M4/485, H01M4/36

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 カテゴリーエ	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 2014-532267 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2014.12.04, 請求項1, 実施例1 & US 2014/0170485 A1 claim1, example1 & WO 2013/062313 A1 & EP 2772969 A1 & KR 10-2013-0045212 A & CN 103891014 A	1-6
A	JP 2014-071948 A (三洋電機株式会社) 2014.04.21, 請求項1-6, 実施例1-3 (ファミリーなし)	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

12. 06. 2017

国際調査報告の発送日

20. 06. 2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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）

富士 美香

4 X

9271

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	WO 2015/114692 A1 (株式会社豊田自動織機) 2015. 08. 06, & US 2017/0012282 A1 & DE 112014006301 T5 & KR 10-2016-0103117 A & CN 105960726 A	1-6
A	JP 2013-242997 A (信越化学工業株式会社) 2013. 12. 05, & US 2013/0309573 A1 & EP 2665111 A2 & KR 10-2013-0129147 A & CN 103427074 A & TW 201401612 A	1-6