

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5520782号
(P5520782)

(45) 発行日 平成26年6月11日(2014.6.11)

(24) 登録日 平成26年4月11日(2014.4.11)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/38 Z

H O 1 M 4/42 (2006.01)

H O 1 M 4/42

H O 1 M 4/46 (2006.01)

H O 1 M 4/46

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36 A

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/052

請求項の数 8 (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-250223 (P2010-250223)

(22) 出願日 平成22年11月8日(2010.11.8)

(65) 公開番号 特開2012-104292 (P2012-104292A)

(43) 公開日 平成24年5月31日(2012.5.31)

審査請求日 平成25年10月1日(2013.10.1)

(出願人による申告)平成21年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構委託研究、「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発 次世代技術開発 シリサイド・ナノ・ハイブリッド負極材料の研究開発」産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(73) 特許権者 000005382

古河電池株式会社

神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川二丁目4番1号

(74) 代理人 100096091

弁理士 井上 誠一

(72) 発明者 西久保 英郎

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 古河電気工業株式会社内

(72) 発明者 西村 健

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 古河電気工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータとを有し、リチウムイオン伝導性を有する非水電解液中に、前記正極と前記負極と前記セパレータとを設けた非水電解質二次電池であって、

前記負極の負極活物質は、元素Xを含む平均粒径が2nm～500nmの第1の相からなる第1の粒子と、元素Mを含む平均粒径が2nm～10μmの第2の相からなる第2の粒子とを含み、

前記第1の粒子の前記第1の相と、前記第2の粒子の前記第2の相の間の距離が1μm以内であり、

前記元素Xは、Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Znからなる群より選ばれた1種の元素であって、

前記元素Mが、第4～11族の遷移金属元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であって、

前記第1の粒子は、前記元素Xの単体または元素Xを主成分とする固溶体からなり、

前記第2の粒子は、前記元素Mの単体または化合物からなり、

前記電解液は、分子内に不飽和結合を有し還元重合が可能な有機物を0.1重量%～10重量%含有している

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

10

20

【請求項 2】

リチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータとを有し、リチウムイオン伝導性を有する非水電解液中に、前記正極と前記負極と前記セパレータとを設けた非水電解質二次電池であって、

前記負極の負極活物質は、元素 X と元素 M とを含むナノサイズ粒子からなり、

前記元素 X は、Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn からなる群より選ばれた 1 種の元素であって、

前記元素 M が、第 4 ~ 11 族の遷移金属元素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素であって、

前記ナノサイズ粒子は、前記元素 X の単体または元素 X を主成分とする固溶体である第 1 の相と、前記元素 M の単体、元素 M を主成分とする固溶体または元素 M の化合物である第 2 の相と、を少なくとも有し、

前記ナノサイズ粒子は、前記第 1 の相と前記第 2 の相との両方が外表面に露出するとともに、界面を介して接合しており、前記第 1 の相は、外表面が略球面状であり、

前記ナノサイズ粒子は、平均粒径が 2 nm ~ 500 nm であり、

前記電解液は、分子内に不飽和結合を有し還元重合が可能な有機物を 0.1 重量% ~ 10 重量% 含有する

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記ナノサイズ粒子は、Cu、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、ランタノイド元素 (Ce および Pm を除く)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素である元素 M' をさらに含み、

前記元素 M' が、前記第 2 の相を構成する前記元素 M とは種類の異なる元素であり、

前記元素 M' の単体または化合物である他の第 2 の相をさらに有している

ことを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記ナノサイズ粒子は、Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素である元素 X' をさらに含み、

前記元素 X' の単体または固溶体である第 3 の相をさらに有している

ことを特徴とする請求項 2 または請求項 3 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記第 3 の相が、前記第 1 の相と前記第 2 の相の少なくとも一方と、界面を介して接合していることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記第 1 の粒子が、請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のナノサイズ粒子であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】

前記分子内に不飽和結合を有し還元重合が可能な有機物が、フルオロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート及びその誘導体、ビニルエチレンカーボネートからなる群より選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】

前記負極は、少なくとも、負極活物質、導電材および結着材を含む塗布液が、集電体に塗布され、乾燥されて形成されることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、非水電解質二次電池に関するものであり、特に、高容量かつサイクル特性に優れた非水電解質二次電池に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

リチウムイオン二次電池は、携帯機器を中心に使用されており、使用機器の小型化や多機能化に伴って高容量化が要求されている。しかし、現在使用されているリチウムイオン二次電池の負極活物質の人造黒鉛や天然黒鉛などの炭素系材料は、理論容量が 372 mAh/g であり、これ以上の容量増大は望めない。

【 0 0 0 3 】

そのため、理論容量がより大きいケイ素 (Si) や錫 (Sn) 等の金属材料やその酸化物材料を用いた負極が提案され (例えば、特許文献 1 参照)、注目されているが、これらの材料は初期の数サイクル程度は非常に高い容量を示すが、充放電を繰り返すことによって活物質の膨張収縮による微粉化が生じ、負極活物質が集電体から脱落するため、サイクル特性は非常に悪いという問題があった。

【 0 0 0 4 】

そこで、 Si や Sn 等の Li を吸蔵可能な成分と、 Li を吸蔵しない Cu や Fe などの成分とをメカノケミカル法により混合することによって、充放電サイクルによる劣化を抑制する方法が提案されている (例えば、特許文献 2 参照)。

【 0 0 0 5 】

一方で、電極の製法として、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、またはめっき法によりこれらの材料の薄膜を集電体に形成する方法が提案されている (例えば、特許文献 3)。さらに、この方法により形成した電極表面の被膜の安定化方法として、電解液に不飽和結合を有する環状炭酸エステルを添加する方法が提案されている (例えば、特許文献 4)。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開平 07 - 29602 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 78999 号公報

【特許文献 3】特開平 11 - 135115 号公報

【特許文献 4】特開 2004 - 171877 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、特許文献 2 に記載の発明では、ナノサイズのレベルで各成分を均質に分散させることが困難であり、特に、負極材料としての実用化が期待されているシリコンは、充放電時の体積変化が大きいため、割れが発生しやすく、サイクル特性の劣化は十分に防げなかった。

【 0 0 0 8 】

また、特許文献 3 及び特許文献 4 に記載の発明では、負極活物質層を CVD 法、スパッタリング法、蒸着法、またはめっき法により形成することで、サイクル特性の劣化はある程度抑制することができるものの、負極活物質層の厚みが薄い薄膜電極しか形成することができず、リチウム二次電池を構成するには活物質量が不足するため実用化は困難である。さらに、特許文献 4 に記載の発明は、薄膜電極の活物質層の表面に強固な皮膜を形成させて電解液の分解を抑制することで、サイクル特性の劣化を抑制することができるが、塗布法により活物質層を形成する従来の塗布型電極では抑制効果を得ることができない。

【 0 0 0 9 】

本発明は、前述した問題点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、高容量と良好なサイクル特性を実現する非水電解質二次電池を得ることである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、主としてリチウム吸蔵性を有するナノサイズレベルの負極活物質を使用することで、負極活物質の微粉化を抑制できることを見出した。さらに、リチウムを吸蔵する第1の相と、リチウムを吸蔵しない第2の相が界面を介して接合されることにより、充放電による第1の相の体積膨張を抑えることができることを見出した。また、このようなナノサイズの負極活物質を用いて塗布法で電極に負極活物質層を形成した場合、不飽和結合を有する還元重合が可能な有機物を電解質に含むことにより、負極活物質層の表面に安定な皮膜が形成されて、電解液の分解が抑制されることを見出した。そして、このような皮膜の形成は、負極に含まれる物質の電子配置によるものであり、より効果的で、かつ多様な、負極活物質の形態を提示することが可能なことを見出すに至った。本発明は、これらの知見に基づきなされたものである。

10

【0011】

すなわち本発明は、以下の発明を提供するものである。

(1) リチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータとを有し、リチウムイオン伝導性を有する非水電解液中に、前記正極と前記負極と前記セパレータとを設けた非水電解質二次電池であって、前記負極の負極活物質は、元素Xを含む平均粒径が2 nm ~ 500 nmの第1の相からなる第1の粒子と、元素Mを含む平均粒径が2 nm ~ 10 μmの第2の相からなる第2の粒子とを含み、前記第1の粒子の前記第1の相と、前記第2の粒子の前記第2の相の間の距離が1 μm以内であり、前記元素Xは、Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Znからなる群より選ばれた1種の元素であって、前記元素Mが、第4 ~ 11族の遷移金属元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であって、前記第1の粒子は、前記元素Xの単体または元素Xを主成分とする固溶体からなり、前記第2の粒子は、前記元素Mの単体または化合物からなり、前記電解液は、分子内に不飽和結合を有し還元重合が可能な有機物を0.1重量% ~ 10重量%含有していることを特徴とする非水電解質二次電池。

20

(2) リチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータとを有し、リチウムイオン伝導性を有する非水電解液中に、前記正極と前記負極と前記セパレータとを設けた非水電解質二次電池であって、前記負極の負極活物質は、元素Xと元素Mとを含むナノサイズ粒子からなり、前記元素Xは、Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Znからなる群より選ばれた1種の元素であって、前記元素Mが、第4 ~ 11族の遷移金属元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であって、前記ナノサイズ粒子は、前記元素Xの単体または元素Xを主成分とする固溶体である第1の相と、前記元素Mの単体、元素Mを主成分とする固溶体または元素Mの化合物である第2の相と、を少なくとも有し、前記ナノサイズ粒子は、前記第1の相と前記第2の相との両方が外表面に露出するとともに、界面を介して接合しており、前記第1の相は、外表面が略球面状であり、前記ナノサイズ粒子は、平均粒径が2 nm ~ 500 nmであり、前記電解液は、分子内に不飽和結合を有し還元重合が可能な有機物を0.1重量% ~ 10重量%含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

30

40

(3) 前記ナノサイズ粒子は、Cu、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、ランタノイド元素(CeおよびPmを除く)、Hf、Ta、W、Re、Os、Irからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素である元素M'をさらに含み、前記元素M'が、前記第2の相を構成する前記元素Mとは種類の異なる元素であり、前記元素M'の単体または化合物である他の第2の相をさらに有していることを特徴とする(2)に記載の非水電解質二次電池。

(4) 前記ナノサイズ粒子は、Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Znからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素である元素X'をさらに含み、前記元素X'の単体または固溶体である第3の相をさらに有していることを特徴とする(2)または

50

(3) に記載の非水電解質二次電池。

(5) 前記第 3 の相が、前記第 1 の相と前記第 2 の相の少なくとも一方と、界面を介して接合していることを特徴とする (4) 記載の非水電解質二次電池。

(6) 前記第 1 の粒子が、(2) ~ (5) のいずれか 1 項に記載のナノサイズ粒子であることを特徴とする (1) に記載の非水電解質二次電池。

(7) 前記分子内に不飽和結合を有し還元重合が可能な有機物が、フルオロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート及びその誘導体、ビニルエチレンカーボネートからなる群より選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする (1) ~ (6) のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

(8) 前記負極は、少なくとも、負極活物質、導電材および結着材を含む塗布液が、集電体に塗布され、乾燥されて形成されることを特徴とする (1) ~ (7) のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明により、高容量と良好なサイクル特性を実現する非水電解質二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 】

【図 1】本発明に係る非水電解質二次電池の一例を示す断面模式図。

20

【図 2】第 1 の実施形態に係る負極活物質の構成の一例を示す概念図。

【図 3】(a) ~ (c) は第 2 の実施形態に係るナノサイズ粒子の概略断面図。

【図 4】(a)、(b) は第 2 の実施形態に係るナノサイズ粒子の概略断面図。

【図 5】(a)、(b) は第 2 の実施形態に係るナノサイズ粒子の概略断面図。

【図 6】(a) ~ (c) は第 3 の実施形態に係るナノサイズ粒子の概略断面図。

【図 7】(a)、(b) は第 3 の実施形態に係るナノサイズ粒子の概略断面図。

【図 8】本発明に係るナノサイズ粒子の製造装置を示す図。

【図 9】本発明に係る負極の製造に用いられるミキサーを示す図。

【図 10】本発明に係る負極の製造に用いられるコーターを示す図。

【図 11】実施例 1 に係るナノサイズ粒子の X R D 解析結果。

30

【図 12】(a) 実施例 1 に係るナノサイズ粒子の B F - S T E M 写真、(b) 実施例 1 に係るナノサイズ粒子の H A A D F - S T E M 写真。

【図 13】(a) 実施例 1 に係るナノサイズ粒子の第 1 の観察箇所での H A A D F - S T E M 写真、(b) ~ (c) 同一視野での E D S マップ。

【図 14】(a) 実施例 1 に係るナノサイズ粒子の第 2 の観察箇所での H A A D F - S T E M 写真、(b) ~ (c) 同一視野での E D S マップ。

【図 15】F e と S i の 2 元系状態図。

【図 16】実施例 2 に係るナノサイズ粒子の X R D 解析結果。

【図 17】(a)、(b) 実施例 2 に係るナノサイズ粒子の S T E M 写真。

【図 18】(a) 実施例 2 に係るナノサイズ粒子の第 1 の観察箇所での H A A D F - S T E M 写真、(b) ~ (d) 同一視野での E D S マップ。

40

【図 19】(a) 実施例 2 に係るナノサイズ粒子の第 2 の観察箇所での H A A D F - S T E M 写真、(b) ~ (d) 同一視野での E D S マップ。

【図 20】実施例 3 に係るナノサイズ粒子の X R D 解析結果。

【図 21】(a) 実施例 3 に係るナノサイズ粒子の B F - S T E M 写真、(b) 同一視野での H A A D F - S T E M 写真。

【図 22】(a) ~ (c) 実施例 3 に係るナノサイズ粒子の高分解能 T E M 写真。

【図 23】(a) 実施例 3 に係るナノサイズ粒子の H A A D F - S T E M 像、(b) ~ (c) 同一視野での E D S マップ。

【図 24】実施例 4 に係るナノサイズ粒子の X R D 解析結果。

50

【図 25】(a) 実施例 4 に係るナノサイズ粒子の B F - S T E M 写真、(b) 実施例 4 に係るナノサイズ粒子の H A A D F - S T E M 写真。

【図 26】(a) ~ (b) 実施例 4 に係るナノサイズ粒子の H A A D F - S T E M 写真。

【図 27】(a) 実施例 4 に係るナノサイズ粒子の H A A D F - S T E M 写真、(b) ~ (e) 同一視野での E D S マップ。

【図 28】(a) 実施例 4 に係るナノサイズ粒子の E D S マップ、(b) 同一視野での H A A D F - S T E M 写真。

【図 29】(a) 実施例 4 に係るナノサイズ粒子の H A A D F - S T E M 写真、(b) (a) 中の第 1 の箇所での E D S 分析結果、(c) (a) 中の第 2 の箇所での E D S 分析結果、(d) (a) 中の第 3 の箇所での E D S 分析結果、

10

【図 30】実施例および比較例に係る非水電解質二次電池のサイクル数と放電容量維持率の関係を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、図面に基づいて、本発明の実施形態を詳細に説明する。

【0015】

(1. 非水電解質二次電池の構成)

まず、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池を、図 1 を参照して説明する。

【0016】

本発明の非水電解質二次電池 1 は、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極 3 と、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な負極 5 と、正極 3 と負極 5 との間に配置されたセパレータ 7 とを有し、リチウムイオン伝導性を有する非水系電解液 8 中に、正極 3 と負極 5 とセパレータ 7 とが設けられている。

20

【0017】

本発明において、負極 5 には、活物質として、特徴的な構成のリチウムイオンを吸蔵しやすい元素からなる粒子を用い、また、この負極に対応して用いる電解液 8 は、分子内に不飽和結合を有し還元重合が可能な有機物を含有していることを特徴とする。

【0018】

(2. 負極)

(2-1. 第 1 の実施形態に係る負極活物質 A の構成)

30

そこで、本発明に係る負極活物質の第 1 の実施形態について、図 2 を参照しながら説明する。図 2 は、負極活物質の構成の一例を示す概念図であり、負極活物質は、元素 X を含む第 1 の粒子 9 と、元素 M を含む第 2 の粒子 10 とを含んでいる。

【0019】

第 1 の粒子 9 は、元素 X の単体からなってもよいし、元素 X を主成分とする固溶体からなってもよい。ここで、元素 X は、S i、S n、A l、P b、S b、B i、G e、I n、Z n からなる群より選ばれた 1 種の元素である。なお、元素 X を「主成分とする」とは、元素 X の割合は、50 原子% 以上、より好ましくは 70 原子% 以上含むことを意味する。第 1 の粒子 9 が元素 X の固溶体である場合には、元素 X と固溶体を形成する元素は、前記の元素 X の群にあげられた元素から選択することもできるが、それ以外から選択することもできる。元素 X はリチウムを吸蔵しやすい元素であり、第 1 の粒子 9 もリチウムを吸蔵することができる。第 1 の粒子 9 は、一度リチウムを吸蔵して合金化した後、リチウムを脱離して脱合金化すると非晶質となる。なお、第 1 の粒子 9 は基本的に略球形状とすることができ、その他の様々な形態の態様については後述する。

40

【0020】

また、第 1 の粒子 9 において、リチウムイオンの吸蔵特性の面から、元素 X は S i であることが好ましく、さらには、結晶質シリコンであることがより好ましい。この場合、シリコンにリンまたはホウ素を添加することで、シリコンの導電性を高めることができる。リンの代わりに、インジウムやガリウムを用いることもでき、ホウ素の代わりにヒ素を用いることも可能である。第 1 の粒子 9 のシリコンの導電性を高めることで、負極 5 の内部

50

抵抗が小さくなり、大電流を流すことが可能となり、良好なハイレート特性を示すことができる。

【0021】

第2の粒子10は、元素Mの単体からなってもよいし、元素Mの化合物からなってもよい。ここで、元素Mは、周期律表の第4～11族の遷移金属元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であり、例えば、第4～11族の遷移金属元素のうち、安定な元素、具体的には、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au等である。これらの元素Mは、リチウムを吸蔵しにくい元素である。元素Mと化合物を形成する元素については、特に制限されないが、前記の元素Xとすることもできる。第2の粒子10は、ほとんどリチウム吸蔵特性を示さないが、元素Mの割合や、化合物を形成する元素により、リチウム吸蔵特性を調整することもできる。また、化合物とは、各種の合金、金属間化合物、酸化物等を含むことができる。

10

【0022】

そして本発明において、第2の粒子10は、元素Mの単体または化合物からなることから、d電子軌道に2以上の多くの電子が存在している。例えば、Ti、Fe、Niの最外殻電子配置は、Ti：3d[2]4s[2]、Fe：3d[6]4s[2]、Ni：3d[8]4s[2]で、d電子軌道にそれぞれ2個、6個、8個の電子を有している。このように負極活物質に多数のd電子が存在することで、その電子的相互作用により、後述の非水系電解液8に含まれる、分子内に不飽和結合を有し還元重合が可能な有機物が重合を起こして負極5を保護する皮膜の形成が促進されと考えられる。また、例えば、元素Mとして、Tiを用いた場合よりも、FeやNiを用いた場合の方が、被膜の形成を促進することが確認されていることから、d電子軌道の電子数は多い方が好ましいことが予想される。

20

【0023】

このような本発明の負極活物質において、第1の粒子9と第2の粒子10は、図2中のAで示した、最近接の第1の粒子9と第2の粒子10との表面間距離が、1μm以内となるように配置されている。距離Aの1μm以内とは、第1の粒子9と第2の粒子10の界面の電子の相互作用が及ぶ範囲であって、電気二重層の厚み程度の距離である。第1の粒子9の元素Xのリチウムの吸蔵時に、第2の粒子10の元素Mにも同時に電子が供給されることで、非水系電解液8に含まれる分子内に不飽和結合を有し還元重合が可能な有機物の重合が生成される。さらに、第1の粒子と第2の粒子の距離が1μm以内だと、第1の粒子は、自身の表面で生成する還元生成物による被覆に加えて、更に、第2の粒子で生成するより安定な還元生成物が、第1の粒子表面を吸着・被覆することにより、電解質の分解が抑えられるようになる。

30

【0024】

また、第1の粒子9の平均粒径は、好ましくは2nm～500nmであり、より好ましくは2nm～300nm、更には50nm～200nmである。ホールペッチの法則により、粒子サイズが小さいと降伏応力が高まるため、ナノサイズ粒子の平均粒径が2nm～500nm程度であれば、粒子サイズが小さく、降伏応力が大きく、充放電により微粉化しにくくなる。なお、平均粒径が2nmより小さいと、ナノサイズ粒子の合成後の取扱いが困難となり、平均粒径が500nmより大きいと、粒子サイズが大きすぎて十分な降伏応力が得られないため好ましくない。

40

【0025】

一方の第2の粒子10は、微粉化の影響を考慮しなくてよいから、その平均粒径は2nm～10μmとすることができる。下限を2nmとするのは、上記の第1の粒子9の場合と同様に取扱いが困難でない目安の値であるからであり、上限を10μmとするのは、集電体に電極活物質を塗布する際に活物質の濃淡ムラができてしまいサイクル特性が低下してしまうといった理由からである。

50

【0026】

このような本発明の負極5において、第1の粒子9に対する第2の粒子10の割合は、第1の粒子9により所望のリチウム吸蔵量が確保できる範囲で任意に設定することができるが、おおよその目安として、第1の粒子9を構成するXの原子数に対して、1%~30%とすることが好ましく、さらに7%~10%であることが好ましい。原子数比が1%より小さいと、負極表面での被膜の形成効果、且つ、充放電にともなう負極の体積変化の抑制効果が十分に得られない。原子数比が30%より多いと、十分なリチウム吸蔵量が確保できない可能性があるための好ましくない。

【0027】

(2-2. 負極活物質Aの効果)

10

第1の実施形態に係る負極によれば、リチウムを吸蔵する第1の粒子9に加え、リチウムを吸蔵しない第2の粒子10を含み、この第2の粒子10の触媒作用により、負極活物質層の表面に、後述の非水系電解液8に含まれる分子内に不飽和結合を有し還元重合が可能な有機物の安定な被膜を効果的に形成することができ、負極活物質を安定化し、電解質材料の分解を防ぐことが可能となり、サイクル特性に優れた負極を得ることができる。

【0028】

また、負極活物質として、比較的導電性の低い第1の粒子9に加え、導電性が高い元素Mを含む第2の粒子10を有している場合、負極5全体としての導電率が飛躍的に上昇する。すなわち、導電助剤が少なくても導電性を有する負極活物質であり、高容量の電極を形成することが可能となり、また、ハイレート特性に優れた負極活物質となり得る。特に、第2の粒子10として導電性の高いFeやCuなどの金属元素を用いることで、シリコンナノ粒子のみの場合等に比べて、導電性の良い負極活物質が得られる。

20

【0029】

さらに、負極活物質として、第1の粒子9の他に、第2の粒子をも含み、第1の粒子9はリチウムを吸蔵すると体積膨張するのに対し、第2の粒子10はリチウムを吸蔵しないため、負極全体としての体積変化を抑えることができる。これにより、リチウムを吸蔵させても、負極の体積膨張に伴う歪みが緩和され、サイクル特性時の放電容量の低下が抑制される。

【0030】

(2-3. 第2の実施形態に係る負極活物質Bの構成)

30

次に、本発明に係る負極活物質の第2の実施形態について説明する。図3は、本発明の負極5の負極活物質を構成するナノサイズ粒子11を示す概略断面図である。ナノサイズ粒子11は、元素Xと元素Mとを含んでいる。

【0031】

上記の第1の実施形態と同様で、元素Xは、Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Znからなる群より選ばれた1種の元素である。元素Xは、リチウムを吸蔵しやすい元素である。

【0032】

また、元素Mは、第4~11族の遷移金属元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であって、例えば、第4~11族の遷移金属元素のうち、安定な元素、具体的には、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au等である。これらの元素Mは、リチウムを吸蔵しにくい元素である。

40

【0033】

そして本発明におけるナノサイズ粒子11は、第1の相13と第2の相15を少なくとも有している。

第1の相13は、元素Xの単体であってもよいし、元素Xを主成分とする固溶体であってもよい。また、第1の相13は、結晶質であっても非晶質であってもよい。元素Xと固溶体を形成する元素は、元素Xの群にあげられた元素以外から選択することができる。この第1の相13は、リチウムを吸蔵可能である。第1の相13は一度リチウムを吸蔵して

50

合金化した後、リチウムを脱離して脱合金化すると非晶質となる。

【0034】

また、第2の相15は、元素Mの単体であってもよいし、または元素Mを主成分とする固溶体であってもよく、元素Mの化合物であってもよい。この第2の相15は、リチウムをほとんど吸蔵しない。また、元素Mは、上記のとおり、d電子軌道に2以上の多くの電子が存在していることから、負極5を保護する皮膜の形成を促進して、サイクル特性を向上させることができる。

【0035】

元素Xと元素Mが化合物を形成可能な組み合わせであれば、第2の相15は、元素Xと元素Mの化合物である MX_Y 等から形成されていてもよい。一方、元素Xと元素Mとが化合物を形成しない組み合わせであれば、第2の相15は元素Mの単体や固溶体等であってもよい。

10

【0036】

例えば、元素XがSiであり、元素MがCuである場合、第2の相15は、元素Mと元素Xの化合物である銅シリサイドで形成することができる。

例えば、元素XがSiであり、元素MがAgまたはAuである場合、第2の相15は、元素Mの単体または元素Mを主成分とする固溶体等で形成することができる。

【0037】

また、元素XがSiである場合、Siと元素Mは、 MX_Y ($1 < Y \leq 3$) で表される化合物を形成可能である。このような化合物としては、例えば、具体的には、 $FeSi_2$ や $CoSi_2$ ($Y=2$)、 Rh_3Si_4 ($Y=1.33$)、 Ru_2Si_3 ($Y=1.5$)、 Sr_3Si_5 ($Y=1.67$)、 Mn_4Si_7 や Tc_4Si_7 ($Y=1.75$)、 $IrSi_3$ ($Y=3$) などを例示することができる。ここで、Siと元素Mの合計に占める元素Mの原子比率は、0.01~25%であることが好ましい。この原子比率が0.01~25%であると、ナノサイズ粒子11を負極活物質として用いた際に、サイクル特性と高容量を両立できる。一方、0.01%を下回ると、ナノサイズ粒子11のリチウム吸蔵時の体積変化を抑制できず、25%を超えると、高容量であるメリットが特になくなってしま

20

【0038】

そしてナノサイズ粒子11は、例えば図3に示したように、第1の相13と第2の相15との両方が、ナノサイズ粒子11の外表面に露出するとともに、界面を介して互いに接合している。第1の相13と第2の相15との界面は、平面あるいは曲面を示している。また、界面は階段状であってもよい。第1の相13は、外表面が略球面状である。第1の相13と第2の相15の接合部の界面形状は、円形ないしは楕円形となる。リチウム吸蔵により膨張する第1の相13上にリチウムを吸蔵しない第2の相15が存在することで、リチウム吸蔵による第1の相13の膨張を抑制することができる。

30

【0039】

なお、第1の相13の外表面が略球面状であるとは、第1の相13と第2の相15とが接する界面以外の第1の相13の表面が、おおむね滑らかな曲面で構成されていることを意味し、言い換えると、第1の相13と第2の相15とが接する箇所から先を除き、第1の相13が、球形ないしは楕円球形であることを意味する。球ないしは楕円球との表現は、幾何学的に厳密な球形や楕円球形を意味するものではない。破碎法により形成される粒子の形状に代表されるような、表面に角を有する形状とは異なる形状である。

40

【0040】

また、図3(b)に示すナノサイズ粒子11のように、元素Mの単体または化合物である第2の相15が、第1の相13中に分散していてもよい。第2の相15は、第1の相13に覆われている。第2の相15は、外表面に露出している第2の相15と同様、リチウムをほとんど吸蔵しない。また、図3(c)のように、第1の相13に覆われている第2の相15の一部が表面に露出していてもよい。つまり、必ずしも第2の相15の周囲の全

50

てを第1の相13で覆っている必要はなく、第2の相15の周囲の一部のみを第1の相13で覆っていてもよい。

【0041】

なお、図3(b)においては、第1の相13中に、複数の第2の相15が分散しているが、単一の第2の相15が内包されていてもよい。

【0042】

図4(a)に示す第2の相15'のように、元素Mの単体または化合物の結晶の安定性等の影響により、多面体形状となることもある。

【0043】

さらに、図4(b)に示すナノサイズ粒子11のように、第1の相13上に第2の相15を複数有してもよい。例えば、粒子の製造過程において、元素Mの割合が少なく、ガス状態や液体状態における元素M同士の衝突頻度が少なくなる場合や、第1の相13および第2の相15の融点の関係や濡れ性、さらに冷却速度の影響等により、第2の相15が、第1の相13の表面に分散して接合する場合が考えられる。

【0044】

第1の相13上に複数の第2の相15を有する場合、第1の相13と第2の相15との界面の面積が広くなり、第1の相13の膨張収縮をさらに抑えることができる。また、第2の相15は第1の相13よりも導電率が高いため、第2の相15により電子の移動が促進され、ナノサイズ粒子11は、それぞれのナノサイズ粒子11に複数の集電スポットを有することとなる。よって、第2の相15を複数有するナノサイズ粒子11は高い粉体導電率を有する負極材料となり、導電助剤を減らすことが可能となり、高容量の負極を形成することができる。さらに、ハイレート特性に優れる負極が得られる。

【0045】

元素Mとして、元素Mを選ぶことのできる群より選ばれた2種以上の元素が含まれる場合、ある一つの元素Mと元素Xの化合物である第2の相15に、別の他の元素Mが、固溶体または化合物として含有されることがある。つまり、ナノサイズ粒子中に、元素Mを選ぶことのできる群より選ばれた2種以上の元素が含まれる場合でも、後述の元素M'のように、他の第2の相19を形成しない場合がある。例えば、元素XがSi、一つの元素MがNi、他の元素MがFeの場合、FeはNiSi₂に固溶体として存在することがある。また、EDSで観察した場合、Niの分布とFeの分布がほぼ同じ場合もあれば、異なる場合があり、別の他の元素Mが、第2の相15に均一に含有されることもあれば、部分的に含有されることもある。

【0046】

また、ナノサイズ粒子は、元素Mに加えて、元素M'を含んでも良い。元素M'は、Cu、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、ランタノイド元素(CeおよびPmを除く)、Hf、Ta、W、Re、Os、Irからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であり、前記の第2の相を構成する元素Mとは種類の異なる元素である。

【0047】

図5(a)に示すナノサイズ粒子17は、元素Mと元素M'を含み、元素Mの単体または化合物である第2の相15に加えて、他の第2の相19を有する。例えば、第1の相13の一端に第2の相15があり、他端に他の第2の相19があり、ナノサイズ粒子17は、大きな球の表面に二つの小さな球が接合している形状を有することができる。他の第2の相19は、元素M'の単体または化合物であり、第2の相15と同様、リチウムをほとんど吸蔵しない。また、ナノサイズ粒子17は、元素Mと元素M'からなる固溶体(図示せず)を含んでもよい。例えば、第2の相15がSiとFeの化合物であり、他の第2の相19がSiとCoの化合物であり、元素Mと元素M'からなる固溶体がFeとCoの固溶体である場合などが挙げられる。

【0048】

また、図5(b)に示すように、元素Mの単体または化合物である第2の相15と、元

10

20

30

40

50

素M'の単体または化合物である他の第2の相19が、第1の相13中に分散していてもよい。なお、図5(a)および(b)は元素M及び元素M'を選ぶことができる元素の群から2種類の元素を選んだ場合の例を示したが、3種類以上の元素を選んでもよい。

【0049】

なお、このように元素M及び元素M'の群から2種類以上の元素を選ぶ場合においても、元素Xと元素M及び元素M'の群の元素の合計に対する、元素M及び元素M'の群の元素の合計の原子比率が0.01~30%であることが好ましい。

【0050】

また、本発明において、第1の相13が主として結晶質シリコンであり、第2の相15が結晶質シリサイドであることが好ましい。また、第1の相13は、リンまたはホウ素を添加したSiであることがより好ましい。リンまたはホウ素を添加することでシリコンの導電性を高めることができる。リンの代わりに、インジウムやガリウムを用いることもでき、ホウ素の代わりにヒ素を用いることも可能である。第1の相13のシリコンの導電性を高めることで、このようなナノサイズ粒子を用いた負極は、内部抵抗が小さくなり、大電流を流すことが可能となり、良好なハイレート特性を有する。

【0051】

さらに、本発明において、ナノサイズ粒子11や17、後述する21の平均粒径は、好ましくは2~500nmであり、より好ましくは50~200nmである。ホールペッチの法則により、粒子サイズが小さいと降伏応力が高まるため、ナノサイズ粒子の平均粒径が2~500nmであれば、粒子サイズが十分小さく、降伏応力が十分大きく、充放電により微粉化しにくくなる。なお、平均粒径が2nmより小さいと、ナノサイズ粒子の合成後の取扱いが困難となり、平均粒径が500nmより大きいと、粒子サイズが大きくなってしまい、降伏応力が十分でない。

【0052】

なお、微粒子は通常は凝集して存在しているので、ナノサイズ粒子の平均粒径は、ここでは一次粒子の平均粒径を指す。粒子の計測は、電子顕微鏡(SEM)の画像情報と動的光散乱光度計(DLS)の体積基準メディアン径を併用する。平均粒径は、SEM画像によりあらかじめ粒子形状を確認し、画像解析(例えば、旭化成エンジニアリング製「A像くん」(登録商標))で粒径を求めたり、粒子を溶媒に分散してDLS(例えば、大塚電子製DLS-8000)により測定したりすることが可能である。微粒子が十分に分散しており、凝集していなければ、SEMとDLSでほぼ同じ測定結果が得られる。また、ナノサイズ粒子の形状が、アセチレンブラックのような高度に発達したストラクチャー形状である場合にも、ここでは一次粒径で平均粒径を定義し、SEM写真の画像解析で平均粒径を求めることができる。

【0053】

なお、ナノサイズ粒子11または17の最表面に酸素が結合しても良い。空気中にナノサイズ粒子を取り出すと、空気中の酸素がナノサイズ粒子の表面の元素と反応するからである。つまり、ナノサイズ粒子11または17の最表面は、厚さ0.5~15nm程度のアモルファスの層を有してもよく、特に第1の相が主として結晶質シリコンの場合などは、酸化膜層を有していてもよい。

【0054】

(2-4. 負極活物質Bの効果)

第2の実施形態によれば、リチウムを吸蔵する第1の相13に加え、元素Mを含む第2の相15を有するため、第1の実施形態と同様に、この第2の相15の触媒作用により、負極活物質層の表面に有機物の安定な被膜を効果的に形成することができ、電解質材料の分解を防ぐことができ、サイクル特性が向上される。

【0055】

また、第1の相13がリチウムを吸蔵すると、体積膨張するが、第2の相15はリチウムを吸蔵しないため、第2の相15に接する第1の相13の膨張は、抑えられる。つまり、第1の相13がリチウムを吸蔵して体積膨張をしようとしても、第2の相15が膨張し

10

20

30

40

50

にくいため、第2の相15がくさびやピンのような効果を発揮し、ナノサイズ粒子11または17全体の膨張を抑制する。そのため、第2の相15を有しない粒子に比べて、第2の相15を有するナノサイズ粒子11または17は、リチウムを吸蔵する際に膨張しにくく、リチウムの放出時には復元力が働いて元の形状に戻りやすくなる。そのため、本発明によれば、ナノサイズ粒子11または17は、リチウムを吸蔵させても、体積膨張に伴う歪が緩和され、サイクル特性時の放電容量の低下が抑制される。

【0056】

さらに、第2の実施形態によれば、ナノサイズ粒子11または17は膨張しにくいため、ナノサイズ粒子を大気中に出したとしても、大気中の酸素と反応しにくい。一方、どちらか一方の相のみを有するナノサイズ粒子は、表面保護せずに大気中に放置すると、表面から酸素と反応し、表面から粒子内部へと酸化が進行するため、ナノサイズ粒子全体が酸化する。しかしながら、本発明のナノサイズ粒子11または17を大気中に放置した場合、粒子の最表面は酸素と反応するが、全体としてナノサイズ粒子が膨張しにくいため、酸素が内部に侵入しにくく、ナノサイズ粒子の中心部まで酸化が及びにくい。従って、通常の金属ナノ粒子は比表面積が大きく、酸化して発熱や体積膨張が生じやすいが、本発明のナノサイズ粒子11または17は、有機物や金属酸化物で特別な表面コートを行う必要がなく、大気中で粉体のまま扱うことができる。このような特徴は、工業的利用価値が大きい。

【0057】

また、第2の実施形態によれば、第2の相15は元素Mを含むため導電性が高く、導電性の低い元素Xを含む第1の相13を主相として有していても、ナノサイズ粒子11または17全体としての導電率が飛躍的に上昇する。見方を変えれば、ナノサイズ粒子11または17は、それぞれのナノサイズ粒子にナノレベルの集電スポットを有した構造と等価であり、導電助剤が少なくても導電性を有する負極材料となり、高容量の電極を形成することが可能となり、また、ハイレート特性に優れる負極活物質となり得る。特に、第2の相15に導電性の高いFeやCuなどの金属元素を用いることで、シリコンナノ粒子の場合等に比べて、導電性の良い負極活物質が得られる。

【0058】

また、第1の相13中に第2の相15を含むナノサイズ粒子11や、第1の相13中に第2の相15と他の第2の相19とを含むナノサイズ粒子17は、第1の相13のより多くの部分がリチウムを吸蔵しない相と接することになり、第1の相13の膨張がより効果的に抑えられる。その結果、ナノサイズ粒子17は、少ない量の元素Mで体積膨張を抑制する効果を発揮することが可能となり、リチウム吸蔵可能なSi等の元素Xの量を効果的に増やすことができ、高容量かつサイクル特性が向上する。

【0059】

外表面に露出する第2の相15と他の第2の相19の両方を備えるナノサイズ粒子17は、上記同様の効果を有するうえ、ナノレベルの集電スポットが増加し、集電性能が効果的に向上する。2種以上の元素Mおよび元素M'の群の元素を添加すると、2種以上の化合物が生成し、これらの化合物は相互に分離しやすいため異なる化合物が分離しやすいから、集電スポットが増加しやすく、より好ましい。

【0060】

(2-5. 第3の実施形態に係る負極活物質Cの構成)

さらに、本発明に係る負極5の第3の実施形態に係るナノサイズ粒子21について説明する。以下の実施形態で第2の実施形態と同一の様態を果たす要素には同一の番号を付し、重複した説明は避ける。

【0061】

図6は、本発明の負極5の負極活物質を構成するナノサイズ粒子21の概略断面図である。図6(a)に示すように、ナノサイズ粒子21は、前記と同じ第1の相13と、第2の相15に加えて、さらに、第3の相23を有している。第3の相23は、Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、InおよびZnからなる群より選ばれた少なくとも1種

10

20

30

40

50

の元素である元素 X' を含み、元素 X とは異なる種類の元素である。これら元素 X' はリチウムを吸蔵しやすい元素である。第3の相23は、元素 X' の単体であってもよいし、元素 X' を主成分とする固溶体であってもよい。元素 X' と固溶体を形成する元素は、元素 X' を選ぶことができる群より選ばれた元素でもよいし、前記群に挙げられていない元素であってもよい。第3の相23はリチウムを吸蔵可能である。

【0062】

第1の相13と第2の相15と第3の相23は、全てが外表面に露出し、第1の相13と第2の相15と第3の相23の外表面は略球形状であってもよい。第2の相15は第1の相13と接合しており、第3の相23は、第1の相13と第2の相15の少なくとも一方と、界面を介して互いに接合している。例えば、第1の相13の一端に第2の相15があり、他端に第3の相23があり、ナノサイズ粒子21は、大きな球の表面に二つの小さな球が接合している形状を有することができる。第3の相23と第1の相13との界面は、平面あるいは曲面を示している。一方で、図7(a)に示すように、第2の相15と第3の相23とが界面を介して接合していても良い。

10

このようなナノサイズ粒子21については、負極活物質としてのリチウム吸蔵特性や導電性等を考慮すると、例えば、第1の相13がSiで、第2の相15がSiとFeの化合物で、第3の相23がSnとすること等が例示される。

【0063】

また、図6(b)に示すナノサイズ粒子21のように、元素Mの単体または化合物である第2の相15や、元素 X' の単体または固溶体である第3の相23が、第1の相13中に分散していてもよい。また、元素 X' と元素Mの化合物である相(図示せず)が分散していてもよい。これらの相15、23は、第1の相13に覆われているが、図6(c)のように、一部の相15、23が表面に露出していてもよい。つまり、必ずしも第1の相13中に分散されている相15、23周囲の全てを第1の相13で覆っている必要はなく、周囲の一部のみを第1の相13で覆っていてもよい。なお、第1の相13中には、複数の相が分散していてもよいし、例えば、第2の相15、第3の相23、元素 X' と元素Mの化合物である相のいずれかが分散していてもよい。

20

【0064】

また、第3の相23の界面以外の表面の形状は、図6(a)に示す第3の相23のように、表面がおおむね滑らかな球面であってもよいし、図7(b)に示す第3の相23'のように、多面体形状となってもよい。多面体形状は、第3の相23を介してナノサイズ粒子11、17または21が接合した後、剥離して生じたものである。

30

【0065】

また、第1の相13および第3の相23は、酸素を含むことでリチウムと反応するサイトを抑制することができる。酸素を含むと容量は減少するが、リチウム吸蔵に伴う体積膨張を抑制することができる。酸素の添加量 z は、例えば XO_z 、 $X'O_z$ としたとき、 $0 < z < 1$ の範囲が好ましい。 z が1以上になると元素 X や元素 X' のLi吸蔵サイトが抑制され、容量が大幅に低下する。

【0066】

ナノサイズ粒子が元素 X 、元素 X' 、元素M、元素M'を含む場合、これらの合計に占める元素M及び元素M'の原子比率については、上記と同じ理由から、0.01~25%程度とすることが好ましい。この原子比率が0.01~25%であると、ナノサイズ粒子21を負極活物質として用いた際に、サイクル特性と高容量を両立できる。

40

【0067】

また、本発明に係るナノサイズ粒子21の構成については、他にも様々な態様を考慮することができる。例えば、第1の相13の表面に、第3の相23を複数有することができる。また、例えば、ナノサイズ粒子21は、さらに、2種以上の元素 X' を含むことができる。例えば、2種目の元素 X' は、前記の元素 X' の群より選ばれた1種の元素であって、1種目の元素 X' とは異なる種類の元素である。例えば、元素 X としてシリコン、元素 X' としてスズ、アルミニウム、のように用いることができる。元素 X' は、単体もし

50

くは固溶体として他の第3相を形成してもよいし、元素Mおよび元素M'等との化合物を形成してもよい。他の第3相は、第3の相23と同様に、外表面が球面状であり、ナノサイズ粒子21の外表面に露出することができる。また、元素X'と元素Mとの化合物である相が、第1の相13や第3の相23中に分散するなどしていてもよい。さらに、ナノサイズ粒子21は、元素Mに加えて、元素M'を含んでも良い。

【0068】

このように、ナノサイズ粒子21は、元素X、X'の群の元素、元素Mの群の元素、及び元素M'の群の元素の様々な組み合わせから、多様な組成の化合物、固溶体の相を含むことができる。このような相は、ナノサイズ粒子21の表面に露出していても良いし、第1の相13中や、あるいは他のいずれかの相中に、分散していてもよい。

10

【0069】

なお、ナノサイズ粒子21の最表面に酸素が結合しても良い。空気中にナノサイズ粒子21を取り出すと、空気中の酸素がナノサイズ粒子21の表面の元素と反応するからである。つまり、ナノサイズ粒子21の最表面は、厚さ0.5~15nm程度のアモルファスの層を有してもよく、特に第1の相が主として結晶質シリコンの場合などは、酸化膜層を有していてもよい。

【0070】

(2-6. 負極活物質Cの効果)

第3の実施形態によれば、第2の実施形態で得られる効果と同様の効果が得られる。ただし、第3の実施形態によれば、第1の相13がリチウムを吸蔵すると、体積膨張し、第3の相23もリチウムを吸蔵すると膨張する。しかし、第1の相13と第3の相23では、リチウムを吸蔵する電気化学的電位が異なるため、一方の相が優先的にリチウムを吸蔵し、一方の相が体積膨張する際に、他方の相の体積膨張が相対的に少なくなり、他方の相により一方の相が体積膨張しにくくなる。そのため、第3の相23がない場合の粒子に比べて、第1の相13と第3の相23を有するナノサイズ粒子21は、リチウムを吸蔵する際に膨張しにくい。そのため、第3の実施形態によれば、ナノサイズ粒子21は、リチウムを吸蔵させても、体積膨張が抑えられ、サイクル特性時の放電容量の低下が抑制される。

20

【0071】

(2-7. 負極活物質のその他の態様)

また、本発明に係る負極活物質としては、上記の負極活物質Aにおける第1の粒子9として、上記の負極活物質BおよびCのナノサイズ粒子を用いるようにしてもよい。このようにすることで、負極活物質Aにおいても、さらに負極活物質BおよびCと同様の効果を得ることができる。

30

【0072】

またさらに、本発明に係る負極活物質としては、上記の負極活物質A~Cにおける第1の粒子9、ナノ粒子11, 17, 21の表面の少なくとも一部を、例えば、銅、スズ、亜鉛、銀、ニッケルまたは炭素により被覆したものを考慮することができる。被覆の厚みは、0.01~0.5μmの範囲とすることが例示される。例えば、このような構成は、図5に示したナノ粒子17において、元素M'としてCuを選択し、元素M'の単体である他の第2の相19が、第1の相13の表面に接合しているのではなく、第1の相13および第2の相15を覆う形で(図示せず)存在していると理解することもできる。

40

【0073】

このように負極活物質の表面が導電性の良い材料で被覆されることで、導電助材等を使用せずとも、負極全体の導電性が向上され、サイクル特性も改善される。また、負極活物質の表面が被覆されているため、シリコン等の酸化を抑制することができる。表面被覆することで、充放電による体積変化にも耐性が向上する。

【0074】

(2-8. ナノサイズ粒子の製造方法)

ここで、ナノサイズ粒子の製造方法を説明する。

50

ナノサイズ粒子は、気相合成法により合成することができる。特に、原料粉末を、プラズマ化し、1万K相当にまで加熱し、その後冷却することで、ナノサイズ粒子を製造可能である。

【0075】

ナノサイズ粒子の製造に用いられる製造装置の一具体例を、図8に基づいて説明する。図8に示すナノサイズ粒子製造装置37において、反応チャンバー39の上部外壁には、プラズマ発生用の高周波コイル45が巻き付けてある。高周波コイル45には、高周波電源47より、数MHzの交流電圧が印加される。好ましい周波数は4MHzである。なお、高周波コイル45を巻きつける上部外壁は石英ガラスなどで構成された円筒形の2重管となっており、その隙間に冷却水を流してプラズマによる石英ガラスの溶融を防止している。

10

【0076】

また、反応チャンバー39の上部には、原料粉末供給口41と共に、シースガス供給口43が設けてある。原料粉末フィーダーから供給される原料粉末42は、キャリアガス（ヘリウム、アルゴンなどの希ガス）とともに原料粉末供給口41を通してプラズマ49中に供給される。また、シースガス44はシースガス供給口43を通して反応チャンバー39に供給される。なお、原料粉末供給口41は、必ずしも図8のようにプラズマ49の上部に設置する必要はなく、プラズマ49の横方向にノズルを設置することもできる。また、原料粉末供給口41を冷却水により水冷しても良い。なお、プラズマに供給するナノサイズ粒子の原料の性状は、粉末だけに限られず、原料粉末のスラリーやガス状の原料を供給しても良い。

20

【0077】

反応チャンバー39は、プラズマ反応部の圧力の保持や、製造された微粉末の分散を抑制する役割を果たす。反応チャンバー39も、プラズマによる損傷を防ぐため、水冷されている。また、反応チャンバー39の側部には、吸引管が接続しており、その吸引管の途中には合成された微粉末を捕集するためのフィルター51が設置してある。反応チャンバー39とフィルター51を連結する吸引管も、冷却水により水冷されている。反応チャンバー39内の圧力は、フィルター51の下流側に設置されている真空ポンプの吸引能力によって調整する。

【0078】

30

ナノサイズ粒子の製造方法は、プラズマから気体、液体を経由して固体となり、ナノサイズ粒子を析出させるボトムアップの手法なので、液滴の段階で球形状となり、第1の相13と第2の相15とは球形状となる。一方、破碎法やメカノケミカル法のような、大きな粒子を小さくするトップダウンの手法では、粒子の形状はごつごつしたものとなり、ナノサイズ粒子11の球形状の形状とは大きく異なる。

【0079】

なお、原料粉末に元素Xと元素Mのそれぞれの粉末の混合粉末を用いると、第2の実施形態に係るナノサイズ粒子11が得られる。一方、原料粉末に元素X、元素M、元素M'のそれぞれの粉末の混合粉末を用いると、第2の実施形態に係るナノサイズ粒子17が得られる。また、原料粉末に元素Xと元素M（および元素M'）と元素X'のそれぞれの粉末の混合粉末を用いると、第2の実施形態に係るナノサイズ粒子21が得られる。

40

【0080】

第1の実施形態に係る第1の粒子、第2の粒子については、上記のナノサイズ粒子製造装置及び方法を利用して製造することもできるし、公知の各種の方法を用いて製造することもできる。

【0081】

また、粒子の表面被覆の手法についても特に制限されず、公知の各種の方法を採用することができる。金属の被覆には、無電解メッキまたは置換メッキが用いられ、シリコン等の粒子の表面酸化が小さく、導電性を有する場合には電気メッキも可能である。炭素の被覆には、カーボンブラックなどの無機系やポリビニルアルコールなどの有機系の炭素源を

50

混合した後に不活性または還元性雰囲気中熱処理する方法などを用いることができる。また、炭化水素系ガスを600以上に加熱して熱分解させることで、粒子の表面にカーボンのコーティングを施す熱分解CVD法なども利用することができる。

【0082】

(2-9. 負極の製造方法)

次に、非水電解質二次電池用負極の製造方法を説明する。本発明の負極は、少なくとも、負極活物質、導電材および結着材を含む塗布液が、集電体に塗布され、乾燥されて形成されることができる。塗布液は、例えば、図9に示すように、ミキサー53に、スラリー原料57を投入し、混練してスラリー（塗布液）55を形成することで調製することができる。スラリー原料57は、ナノサイズ粒子、導電助剤、結着剤、増粘剤、溶媒などである。

10

【0083】

スラリー55中の固形分において、例えば、ナノサイズ粒子25~90重量%、導電助剤5~70重量%、結着剤1~30重量%、増粘剤0~25重量%の配合を目安とすることができる。

【0084】

ミキサー53は、スラリーの調製に用いられる一般的な混練機を用いることができ、ニーダー、攪拌機、分散機、混合機などと呼ばれるスラリーを調製可能な装置を用いてもよい。また、増粘剤としてはカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の多糖類等を1種または2種以上の混合物として用いることが適している。また、溶媒としては水を用いることができる。また、有機系スラリーを調製するときは、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを用いることができる。

20

【0085】

導電助剤は、炭素、銅、スズ、亜鉛、ニッケル、銀からなる群より選ばれた少なくとも1種の導電性物質からなる粉末である。炭素、銅、スズ、亜鉛、ニッケル、銀の単体の粉末でもよいし、それぞれの合金の粉末でもよい。例えば、ファーネスブラックやアセチレンブラックなどの一般的なカーボンブラックを使用できる。さらに、カーボンナノホーンを導電助剤として加えることができる。特に、ナノサイズ粒子の元素Xが導電性の低いシリコンである場合、ナノサイズ粒子の表面には、シリコンが露出することとなり、導電性が低くなるため、カーボンナノホーンを導電助剤として加えることが好ましい。ここで、カーボンナノホーン(CNH)とは、グラフェンシートを円錐形に丸めた構造をしており、実際の形態は多数のCNHが頂点を外側に向けて、放射状のウニのような形態の集合体として存在する。CNHのウニ様集合体の外径は50nm~250nm程度である。特に、平均粒径80nm程度のCNHが好ましい。これらの材料は、いずれか1種を用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0086】

導電助剤の平均粒径も一次粒子の平均粒径を指す。アセチレンブラックのような高度にストラクチャー形状が発達している場合にも、ここでは一次粒径で平均粒径を定義し、SEM写真の画像解析で平均粒径を求めることができる。

【0087】

また、粒子状の導電助剤とワイヤー形状の導電助剤の両方を用いても良い。ワイヤー形状の導電助剤は導電性物質のワイヤーであり、粒子状の導電助剤に挙げられた導電性物質を用いることができる。ワイヤー形状の導電助剤は、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、銅ナノワイヤー、ニッケルナノワイヤーなどの外径が300nm以下の線状体を用いることができる。ワイヤー形状の導電助剤を用いることで、負極活物質や集電体などと電氣的接続が保持しやすくなり集電性能が向上するとともに、ポーラス膜状の負極に繊維状物質が増え、負極にクラックが生じにくくなる。例えば粒子状の導電助剤として銅粉末を用い、ワイヤー形状の導電助剤として気相成長炭素繊維(VGCF: Vapor Grown Carbon Fiber)を用いることが考えられる。なお、粒子状の導電助剤を加えずに、ワイヤー形状の導電助剤のみを用いても良い。

40

50

【 0 0 8 8 】

ワイヤー形状の導電助剤の長さは、好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 2\ \text{mm}$ である。導電助剤の外径は、好ましくは $4\ \text{nm} \sim 1000\ \text{nm}$ であり、より好ましくは $25\ \text{nm} \sim 200\ \text{nm}$ である。導電助剤の長さが $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であれば、導電助剤の生産性を上げるのには十分な長さであり、長さが $2\ \text{mm}$ 以下であれば、スラリーの塗布が容易である。また、導電助剤の外径が $4\ \text{nm}$ より太い場合、合成が容易であり、外径が $1000\ \text{nm}$ より細かい場合、スラリーの混練が容易である。導電物質の外径と長さの測定方法は、SEMによる画像解析により行った。

【 0 0 8 9 】

結着剤は、樹脂の結着剤であり、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 等のフッ素樹脂、スチレンブタジエン系ゴム (SBR) 等の合成ゴム、アクリル系樹脂、カルボキシメチルセルロース等のセルロース類、ポリイミド、ポリアミドイミド等の有機材料を用いることができる。これらの材料は、いずれか1種を用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。

【 0 0 9 0 】

溶媒としては、水や、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 等を使用することができる。

【 0 0 9 1 】

次に、図10に示すように、例えば、コーター59を用いて、集電体61の片面に、スラリー55を塗布する。コーター59は、スラリー55を集電体61に塗布可能な一般的な塗工装置を用いることができ、例えばロールコーターやドクターブレードによるコーター、コンマコーター、ダイコーターである。

【 0 0 9 2 】

集電体61は、銅、ニッケル、ステンレスからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属からなる箔である。それぞれの金属は、単独で用いてもよいし、それぞれの合金として用いてもよい。厚さは $4\ \mu\text{m} \sim 35\ \mu\text{m}$ が好ましく、さらに $8\ \mu\text{m} \sim 18\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

【 0 0 9 3 】

その後、 $50 \sim 150$ 程度で乾燥し、厚みを調整するため、ロールプレスを通して、非水電解質二次電池用負極を得ることができる。結着材として、ポリイミドやポリアミドイミドを使用したときは、さらに $250 \sim 450$ の範囲で加熱処理を行うことが好ましい。

【 0 0 9 4 】

(3 . 正 極)

正極3は、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な各種の正極を用いることができる。このリチウムイオン電池用正極は、正極活物質、導電助剤、結着剤および溶媒等を混合して正極活物質の組成物を準備し、これをアルミ箔などの金属集電体上に直接塗布・乾燥することで製造することができる。

【 0 0 9 5 】

正極活物質としては、一般的に使われるものであればいずれも使用可能であり、例えば LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 などの化合物が例示される。

【 0 0 9 6 】

導電助剤としては、例えばカーボンブラックを使用し、結着剤としては、例えばポリフッ化ビニリデン (PVdF)、水溶性アクリル系バインダーを使用し、溶媒としては、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP)、水などを使用することができる。このとき、正極活物質、導電助剤、結着剤および溶媒の含量は、非水電解質二次電池等で通常的に使用するレベルである。

【 0 0 9 7 】

(4 . セ パ レ ー タ)

セパレータとしては、正極と負極の電子伝導を絶縁する機能を有し、非水電解質二次電池で通常的に使われるものであればいずれも使用可能である。例えば、微多孔性のポリオレフィンフィルムを使用できる。

【0098】

(5. 電解液・電解質)

電解液および電解質としては、リチウムイオン二次電池、Liポリマー電池などに使用される、リチウムイオン伝導性を有する非水系の有機電解液を使用することができる。

【0099】

有機電解液の溶媒の具体例として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等のカーボネート；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル；ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ブチロラクトン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルククロベンゼン、ニトロベンゼン等の非プロトン性溶媒、あるいはこれらの溶媒のうちの2種以上を混合した混合溶媒が挙げられる。

【0100】

有機電解液の電解質には、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩からなる電解質の1種または2種以上を混合させたものを用いることができる。

【0101】

そして本発明においては、電解質は、分子内に不飽和結合を有し還元重合が可能な有機物を含有していることを特徴とする。このような有機物を電解質に添加することで、負極活物質の表面に有効な固体電解質界面被膜を形成することができ、電解液質材料の分解を抑制することが可能となる。分子内に不飽和結合を有し、充電時に還元重合できる物質としては、例えば、フルオロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート(VC)、ビニルエチレンカーボネート等のカーボネート及びその誘導体の他、不飽和のカルボン酸エステル類、リン酸エステル類、ホウ酸エステル類、及びアルコール類等を用いることができる。中でも、ビニレンカーボネート(VC)を用いるのが好ましい例として示される。

【0102】

このような有機物は、安定な固体電解質界面被膜を得るために、電解質重量の0.1重量%~10重量%程度添加することが好ましい。さらには、1重量%~5重量%程度添加するのがより好ましい。添加量が0.1重量%~10重量%の範囲であると、充電時に還元されて、負極活物質層の表面に安定な被膜を形成することができ、電解質材料の分解を防ぐことができる。添加量が0.1重量%未満の場合は、負極活物質の表面に安定な被膜を十分に形成するのが困難となり、また、添加量が10重量%を超過する場合には、還元される量が増えるため、形成される固体電解質界面被膜が厚くなり、電池のインピーダンスが上昇してしまうために好ましくない。

【0103】

(6. 非水電解質二次電池の組立て)

本発明の非水電解質二次電池は、前述したような正極と負極との間にセパレータを配置して、電池構造体を形成している。このような電池構造体を巻くか、または折って円筒形や角形の電池ケースに入れた後、電解液を注入して、リチウムイオン二次電池が完成する。

【0104】

具体的には、図1に示したように、本発明の非水電解質二次電池1は、正極3、負極5を、セパレータ7を介して、セパレータ-負極-セパレータ-正極の順に積層配置し、正極3が内側になるように巻回して極板群を構成し、これを電池缶25内に挿入する。そし

10

20

30

40

50

て正極 3 は正極リード 27 を介して正極端子 29 に、負極 5 は負極リード 31 を介して電池缶 25 にそれぞれ接続し、非水電解質二次電池 1 内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部に取り出し得るようにする。次いで、電池缶 25 内に非水系電解液 8 を極板群を覆うように充填した後、電池缶 25 の上端（開口部）に、円形蓋板とその上部の正極端子 29 からなり、その内部に安全弁機構を内蔵した封口体 33 を、環状の絶縁ガasket を介して取り付け、本発明の非水電解質二次電池 1 を製造することができる。

【0105】

（7. 本発明に係る非水電解質二次電池の効果）

本発明に係る非水電解質二次電池は、炭素よりも単位体積あたりの容量の高い Si を含むナノサイズ粒子を負極活物質として用いているため、従来のリチウムイオン二次電池よりも容量が大きく、かつ、ナノサイズ粒子が微粉化しにくいためにサイクル特性が良い。

10

【0106】

また、このようなナノサイズの負極活物質を用い、塗布法で負極を形成した場合でも、電解質に不飽和結合を有する還元重合が可能な有機物を含むことにより、負極活物質層の表面に安定な皮膜が、効果的に形成されて、負極活物質を安定化し、電解液の分解が抑制され、サイクル特性が向上される。

【実施例】

【0107】

以下、本発明について実施例および比較例を用いて具体的に説明する。

〔実施例 1〕

20

（ナノサイズ粒子）

図 8 の装置を用い、シリコン粉末と鉄粉末とをモル比で $Si : Fe = 23 : 2$ になるように混合し、乾燥させた混合粉末を原料粉末として、反応チャンバー内に発生させた Ar ガスのプラズマ中にキャリアガスで連続的に供給することにより、シリコンと鉄のナノサイズ粒子を製造した。

【0108】

詳細には、下記のとおりの方法で製造した。反応チャンバー内を真空ポンプで排気した後、Ar ガスを導入して大気圧とした。この排気と Ar ガス導入を 3 回繰り返して、反応容器内の残留空気を排気した。その後、反応容器内にプラズマガスとして Ar ガスを $13 L/min$ の流量で導入し、高周波コイルに交流電圧をかけて、高周波電磁場（周波数 4 MHz）により高周波プラズマを発生させた。この時のプレート電力は、 $20 kW$ とした。原料粉末を供給するキャリアガスは、 $1.0 L/min$ の流速の Ar ガスを用いた。得られた微粉末をフィルターで回収した。

30

【0109】

（ナノサイズ粒子の構成の評価）

ナノサイズ粒子の結晶性に関して、リガク社製 RINT-Ultima III を用いて XRD 解析を行った。図 11 に実施例 1 のナノサイズ粒子の XRD 回折パターンを示す。実施例 1 で得られたナノサイズ粒子は、Si と $FeSi_2$ の 2 成分で構成されることが分かった。また、Fe は全てシリサイド $FeSi_2$ として存在し、元素単体（価数 0）としての Fe はほとんど存在しないことが分かった。

40

【0110】

ナノサイズ粒子の粒子形状の観察を、走査透過型電子顕微鏡（日本電子製、JEM 3100FEF）を用いて行った。図 12 (a) は、実施例 1 に係るナノサイズ粒子の BF-STEM (Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscopy、明視野走査透過電子顕微鏡) 像である。粒径約 $80 \sim 100 nm$ 程度の略球形状の粒子に、半球状の粒子が界面を介して接合したナノサイズ粒子が観察され、同一粒子内で、色の比較的濃い箇所が、鉄を含む鉄シリサイドからなり、色の比較的薄い箇所がシリコンからなる。また、ナノサイズ粒子表面にアモルファスな厚さ $2 \sim 4 nm$ のシリコンの酸化膜が形成されていることがわかる。図 12 (b) は、HAADF-STEM (High-Angle-Annular-Dark-Fi

50

eld - Scanning - Transmission - Electron - Microscopy : 高角度散乱暗視野 - 走査透過型電子顕微鏡法) によるSTEM写真である。HAADF - STEMでは同一粒子内で色の比較的薄い箇所が鉄シリサイドからなり、色の比較的濃い箇所がシリコンからなる。

【0111】

ナノサイズ粒子の粒子形状の観察と組成分析を、走査透過型電子顕微鏡(日本電子製、JEM 3100FEF)を用いて、HAADF - STEMによる粒子形状の観察と、EDS(Energy Dispersive Spectroscopy : エネルギー分散型X線分析)分析により行った。図13(a)は、ナノサイズ粒子のHAADF - STEM像であり、図13(b)は、同一の観察箇所におけるシリコン原子のEDSマップであり、図13(c)は、同一の観察箇所における鉄原子のEDSマップである。

10

【0112】

図13(a)によれば、粒径約50~150nm程度のナノサイズ粒子が観察され、それぞれのナノサイズ粒子は、それぞれ略球形状である。図13(b)より、ナノサイズ粒子の全体にシリコン原子が存在し、図13(c)より、図13(a)で明るく観察される箇所に鉄原子が多く検出されることが分かる。以上のことより、ナノサイズ粒子は、シリコンで形成される第1の相に、シリコンと鉄の化合物で形成される第2の相が接合している構造を有することが分かる。

【0113】

図14(a)~(c)においても、同様に実施例1に係る別のナノサイズ粒子の粒子形状の観察と組成分析を行った。図14においても、図13と同様に、シリコンで形成される第1の相に、シリコンと鉄の化合物で形成される第2の相が接合している構造を有することが分かる。

20

【0114】

得られたナノサイズ粒子の形成過程を考察する。図15は、SiとFeの2元系状態図である。シリコン粉末と鉄粉末とをモル比でSi : Fe = 23 : 2になるように混合したので、原料粉末での $\text{mole Si} / (\text{Fe} + \text{Si}) = 0.92$ となる。図15中の太線は、 $\text{mole Si} / (\text{Fe} + \text{Si}) = 0.92$ を示す線である。高周波コイルにより生成したプラズマは、1万K相当となるので、状態図の温度範囲をはるかに超え、鉄原子とシリコン原子が均一に混合したプラズマが得られる。プラズマが冷却すると、プラズマから気体へ、気体から液体へと変化する過程で球状の液滴が成長し、1470K程度にまで冷却すると、 Fe_3Si_7 とSiの両方が析出する。その後、1220K程度にまで冷却すると、 Fe_3Si_7 が、 FeSi_2 とSiに相変化する。よって、シリコンと鉄のプラズマが冷却すると、 FeSi_2 とSiとが界面を介して接合するナノサイズ粒子が形成される。SiとFeは親和性が低いため、SiとFeは互いに接触する面積を減らすように、二つの粒子が接合した形状をとる。

30

得られたナノサイズ粒子の平均粒径は、100nmであった。

【0115】

(粉体導電率の評価)

粉体状態における電子伝導性を評価するため、三菱化学製の粉体抵抗測定システムMCP - PD51型を用いて粉体導電率の評価を行った。導電率は、任意の圧力でサンプル粉体を圧縮したときの抵抗値から求めた。後述する表1のデータは、63.7MPaでサンプル粉体を圧縮して測定したときの値である。

40

【0116】

(非水電解質二次電池のサイクル特性の評価)

(i) 負極スラリーの調製

負極活物質として上記で得られたSiとFeのナノサイズ粒子を用い、導電材としてのアセチレンブラック(電気化学工業株式会社製、粉状品)をミキサーに投入した後、さらに結着剤としてのスチレンブタジエンラバー(SBR)40wt%のエマルジョン(日本ゼオン(株)製、BM - 400B)、スラリーの粘度を調整する増粘剤としてのカルボキ

50

シメチルセルロースナトリウム（ダイセル化学工業（株）製、＃２２００）１ｗｔ％溶液を混合してスラリーを作製した。スラリーの配合は、負極活物質６４重量％、導電材１６重量％、結着材（固形分換算）５重量％、増粘材（固形分換算）１５重量％とした。

【０１１７】

（ｉｉ）負極の作製

調製したスラリーを自動塗工装置のドクターブレードを用いて、厚さ１０μｍの集電体用電解銅箔（古河電気工業（株）製、ＮＣ－ＷＳ）上に１５μｍの厚みで塗布し、７０で１０分間乾燥させて負極Ａを製造した。

【０１１８】

（ｉｉｉ）評価

試験極に負極Ａと、対極と参照極にリチウム、セパレータにはポリオレフィン製の微孔膜、電解液に１．３ｍｏｌ／ＬのＬｉＰＦ_６を含むエチレンカーボネート（ＥＣ）とエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）とジメチルカーボネート（ＤＭＣ）の混合溶液にビニレンカーボネート（ＶＣ）を１重量％添加した電解液を用いて評価用セルを構成し、充放電特性を調べた。

【０１１９】

なお、充放電特性の評価は、初回の放電容量および５０サイクルの充電・放電後の放電容量を測定し、初回放電容量に対する５０サイクルの充電・放電後の放電容量の割合を百分率で求め、容量維持率とした。放電容量は、シリサイドを形成するなどリチウムの吸蔵・放出をしないようなシリコンやスズを除いた、リチウムの吸蔵・放出に有効な活物質Ｓｉ（Ｓｎも含む場合は、ＳｉとＳｎ）の重量を基準として算出した。まず、２５環境下において、０．１Ｃの電流で、０．０２Ｖの電圧まで定電流充電を行い、電流値が０．０５Ｃに低下するまで定電圧充電をした。次いで、０．１Ｃの電流で、１．５Ｖの電圧まで定電流放電を行い、０．１Ｃ初期放電容量を測定した。なお、１Ｃとは、１時間で満充電できる電流値である。次いで、上記充放電を５０サイクル繰り返した。

【０１２０】

〔実施例２〕

図８の装置を用い、シリコン粉末と鉄粉末とをモル比でＳｉ：Ｆｅ＝３８：１になるように混合し、乾燥させた混合粉末を原料粉末として、実施例１と同様の方法で、平均粒径が１００ｎｍのナノサイズ粒子を作製した。そして、このナノサイズ粒子を負極活物質として用い、実施例１と同様の方法で、負極Ｂを製造し、評価用セルを構築して、充放電特性を調べた。

【０１２１】

図１６に実施例２に係るナノサイズ粒子のＸＲＤ回折パターンを示す。実施例２はＳｉとＦｅＳｉ_２の２成分で構成されることが分かった。また、Ｆｅは全てシリサイドＦｅＳｉ_２として存在し、元素単体のＦｅはほとんど存在しないことが分かった。また、図９と比較すると、実施例１に係るナノサイズ粒子に比べて、Ｆｅの比率が少なく、ＦｅＳｉ_２由来のピークは痕跡程度しか確認できない。

【０１２２】

ＳＴＥＭによる観察結果を図１７に示す。図１７（ａ）によれば、直径５０～１５０ｎｍ程度の略球状の粒子が多数観察される。重なりのない粒子内で、色の濃い部分が、鉄シリサイドであり、色の薄い部分がシリコンであると考えられる。また、シリコン部分の原子が規則的に配列していることが観察され、第１の相に該当するシリコンが結晶質であることが分かる。また、図１７（ｂ）より、ナノサイズ粒子の表面にはシリコン部分には厚さ約１ｎｍのアモルファス層が、鉄シリサイドの部分には厚さ約２ｎｍのアモルファス層が覆っていることが分かる。また、図１２と図１７のＳＴＥＭ写真の比較により、ＳｉとＦｅＳｉ_２の相対的な大きさが確認でき、実施例２に係るナノサイズ粒子のＦｅＳｉ_２は、実施例１に係るナノサイズ粒子のＦｅＳｉ_２に比べて小さいことがわかる。

【０１２３】

ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭによる粒子形状の観察と、ＥＤＳ分析の結果を、図１８、図１９

10

20

30

40

50

に示す。図 18 (a) によれば、粒径約 150 ~ 250 nm 程度のナノサイズ粒子が観察され、それぞれのナノサイズ粒子は、それぞれ略球形状である。図 18 (b) より、ナノサイズ粒子の全体にシリコン原子が存在し、図 18 (c) より、図 18 (a) で明るく観察される箇所に鉄原子が多く検出されることがわかる。図 18 (d) より、酸化によると思われる酸素原子がナノサイズ粒子全体にわずかに分布していることが分かる。

【0124】

同様に、図 19 (a) によれば、粒径約 250 nm の略球形状のナノサイズ粒子が観察され、図 19 (b) より、ナノサイズ粒子の全体にシリコン原子が存在し、図 19 (c) より、図 19 (a) で明るく観察される箇所に鉄原子が多く検出されることがわかる。図 19 (d) より、酸化によると思われる酸素原子がナノサイズ粒子全体にわずかに分布していることが分かる。以上のことより、ナノサイズ粒子は、シリコンで形成される第 1 の相に、シリコンと鉄の化合物で形成される第 2 の相が接合している構造を有することが分かる。

【0125】

[実施例 3]

図 8 の装置を用い、シリコン粉末と鉄粉末とをモル比で $Si : Ni = 12 : 1$ になるように混合し、乾燥させた混合粉末を原料粉末として、実施例 1 と同様の方法で、平均粒径が 100 nm のナノサイズ粒子を作製した。そして、このナノサイズ粒子を負極活物質として用い、実施例 1 と同様の方法で、負極 C を製造し、評価用セルを構築して、充放電特性を調べた。

【0126】

図 20 に実施例 3 に係るナノサイズ粒子の XRD 回折パターンを示す。実施例 3 は Si と $NiSi_2$ の 2 成分で構成されることが分かった。また、 Ni は全てシリサイド $NiSi_2$ として存在し、元素単体 (価数 0) としての Ni はほとんど存在しないことが分かった。 Si と $NiSi_2$ は回折角 2θ が一致し、面間隔がほぼ一致していることが分かる。

【0127】

図 21 (a) は、BF-STEM 像であり、図 21 (b) は、同一視野の HAADF-STEM 像である。図 21 によれば、粒径約 75 ~ 150 nm 程度のナノサイズ粒子が観察され、それぞれのナノサイズ粒子は、それぞれ略球形状の大きな粒子に、略半球状の他の粒子が界面を介して接合したような形状を有する。

【0128】

図 22 は、実施例 3 に係るナノサイズ粒子の高分解 TEM 像である。図 22 (a) ~ (c) には、格子像が見られ、シリコン相とシリサイド相の格子縞がほぼ一致しており、シリサイドが多面体形状になっていることが分かる。また、シリコン相とシリサイド相の境界は、直線や曲線、階段状となっている。また、ナノサイズ粒子の表面を厚さ約 2 nm のシリコンのアモルファス層が覆っていることが分かる。

【0129】

図 23 に、実施例 3 に係るナノサイズ粒子の HAADF-STEM 像と、EDS 分析の結果を示す。図 23 (a) によれば、粒径約 75 ~ 150 nm 程度のナノサイズ粒子が観察される。図 23 (b) より、ナノサイズ粒子の全体にシリコン原子が存在し、図 23 (c) より、図 23 (a) で明るく観察される箇所にニッケル原子が多く検出されることがわかる。以上のことより、ナノサイズ粒子は、シリコンで形成される第 1 の相に、シリコンとニッケルの化合物で形成される第 2 の相が接合している構造を有することが分かる。また、図 23 (d) より、酸化によると思われる酸素原子がナノサイズ粒子全体にわずかに分布していることが分かる。

【0130】

[実施例 4]

図 8 の装置を用い、シリコン粉末と鉄粉末とをモル比で $Si : Fe : Sn = 21 : 1 : 1$ になるように混合し、乾燥させた混合粉末を原料粉末として、実施例 1 と同様の方法で、平均粒径が 100 nm のナノサイズ粒子を作製した。そして、このナノサイズ粒子を負

極活物質として用い、実施例 1 と同様の方法で、負極 D を製造し、評価用セルを構築して、充放電特性を調べた。

【 0 1 3 1 】

図 2 4 は、実施例 4 に係るナノサイズ粒子の X 線回折 (X R D) パターンである。実施例 4 に係るナノサイズ粒子は S i と S n と F e S i₂ とを有することが分かる。

【 0 1 3 2 】

実施例 4 に係るナノサイズ粒子の S T E M 写真を図 2 5 (a) ~ (b) に示す。粒径約 5 0 ~ 1 5 0 n m 程度の外表面が略球面状のナノサイズ粒子が観察された。図 2 5 (a) において、色の濃い部分が S n であり、色の薄い箇所が S i であると考えられる。

【 0 1 3 3 】

実施例 4 に係るナノサイズ粒子の S T E M 写真を図 2 6 (a) ~ (b) に示す。粒径約 5 0 ~ 1 5 0 n m 程度の外表面が略球面状のナノサイズ粒子が観察された。明るい領域は主に S n で構成され、暗い領域は主に S i で構成されると考えられる。

【 0 1 3 4 】

図 2 7 (a) によれば、粒径約 1 0 0 ~ 1 5 0 n m のナノサイズ粒子が観察され、図 2 7 (b) より、図 2 7 (a) で暗く観察される箇所にシリコン原子が多く検出されることがわかる。図 2 7 (c) より、図 2 7 (a) でやや明るく観察される箇所に鉄原子が多く検出されることがわかる。図 2 7 (d) より、図 2 7 (a) で明るく観察される箇所にスズ原子が多く検出されることがわかる。図 2 7 (e) より、酸化によると思われる酸素原子がナノサイズ粒子全体に分布していることがわかる。

【 0 1 3 5 】

図 2 8 は、E D S 分析結果をさらに示す図である。図 2 8 (a) は、F e と S n の E D S マップと、これらを重ね合わせた図であり、図 2 8 (b) は、同一視野での H A A D F - S T E M 像である。図 2 8 (a) によれば、S n と F e の検出地点の重なりは少ない。X R D 解析においても、S n - F e 合金由来のピークは確認されていないため、本ナノサイズ粒子には S n - F e 合金は形成されていない。また、S i と S n は合金を形成しないため、S n は単体で存在している。

【 0 1 3 6 】

図 2 9 は、ナノサイズ粒子中での第 1 ~ 第 3 の箇所での E D S 分析結果を示す図である。図 2 9 (b) の第 1 の箇所では、S i が主に観察され、わずかに S n が観察された。図 2 9 (c) の第 2 の箇所では、S i と S n が観察された。図 2 9 (d) の第 3 の箇所では、S i と F e が主に観察され、わずかに S n が観察された。なお、観察時にサンプルを保持する T E M メッシュ由来の C u のバックグラウンドが広く観察される。

【 0 1 3 7 】

[比較例 1]

負極活物質として、ナノサイズ粒子に代えて、平均粒径が 1 0 0 n m のシリコンナノ粒子 (H e f e i K a i ' e r N a n o T e c h 製) を用い、あとは実施例 1 と同様の方法で、負極 E を製造し、評価用セルを構築して、充放電特性を調べた。

【 0 1 3 8 】

[比較例 2]

実施例 1 と同様に作成した負極 A を試験極に用い、対極と参照極にリチウム、セパレータにはポリオレフィン製の微孔膜、電解液に 1 . 3 m o l / L の L i P F₆ を含むエチレンカーボネート (E C) とエチルメチルカーボネート (E M C) とジメチルカーボネート (D M C) の混合溶液の電解液を用いて評価用セルを構成し、充放電特性を調べた。すなわち、電解液にビニレンカーボネート (V C) は添加しなかった。

【 0 1 3 9 】

[比較例 3]

実施例 2 と同様に作成した負極 B を試験極に用い、あとは比較例 2 と同様にして評価用セルを構築し、充放電特性を調べた。

【 0 1 4 0 】

〔比較例 4〕

実施例 3 と同様に作成した負極 C を試験極に用い、あとは比較例 2 と同様にして評価用セルを構築し、充放電特性を調べた。

【0141】

〔比較例 5〕

実施例 4 と同様に作成した負極 D を試験極に用い、あとは比較例 2 と同様にして評価用セルを構築し、充放電特性を調べた。

【0142】

(ナノサイズ粒子の評価)

実施例 1 ~ 4、比較例 1 に係る Si 系ナノサイズ粒子において、実施例 1 に示す方法で、63.7 MPa で粉体粒子を圧縮した条件で測定した粉体導電率を、表 1 に示す。

10

実施例 1 ~ 4 は、粉体導電率が $4 \times 10^{-8} [S/cm]$ 以上であり、比較例 1 は粉体導電率が $4 \times 10^{-8} [S/cm]$ 未満を示した。なお、比較例 1 は、測定限界である $1 \times 10^{-8} [S/cm]$ 未満であった。粉体導電率が高いと導電助剤の配合を少なくすることができ、電極の単位体積当りの容量を高くすることができるとともに、ハイレート特性で有利となる。

【0143】

(ナノサイズ粒子の評価)

実施例 1 ~ 4、比較例 1 に係る Si 系ナノサイズ粒子において、実施例 1 に示す方法で、63.7 MPa で粉体粒子を圧縮した条件で測定した粉体導電率を、表 1 に示す。

20

実施例 1 ~ 4 は、粉体導電率が $4 \times 10^{-8} [S/cm]$ 以上であり、比較例 1 は粉体導電率が $4 \times 10^{-8} [S/cm]$ 以下を示した。なお、比較例 1 は、測定限界である $1 \times 10^{-8} [S/cm]$ 以下であった。粉体導電率が高いと導電助剤の配合を少なくすることができ、電極の単位体積当りの容量を高くすることができるとともに、ハイレート特性で有利となる。

【0144】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
活物質	Si:Fe=23:2	Si:Fe=38:1	Si:Ni=12:1	Si:Fe:Sn=21:1:1	Si
粉体導電率 [S/cm]	3.33×10^{-7}	1.46×10^{-6}	5.06×10^{-7}	8.46×10^{-7}	$< 1.00 \times 10^{-8}$

30

【0145】

実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 6 の放電容量と容量維持率を表 2 に示した。また、図 30 に、実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 6 のサイクル数と放電容量維持率の関係を示した。

【0146】

【表 2】

	活物質	VCの有無	初期放電容量 (mAh/g)	50サイクル後 放電容量(mAh/g)	50サイクル後 維持率(%)
実施例 1	Si:Fe=23:2	有	2872.8	1287.2	44.8
実施例 2	Si:Fe=38:1		3074.5	1658.3	53.9
実施例 3	Si:Ni=12:1		2946.0	1468.5	49.8
実施例 4	Si:Fe:Sn=21:1:1		2613.7	1668.2	63.8
比較例 1	Si		3120.7	34.6	1.1
比較例 2	Si:Fe=23:2	無	2355.7	293.0	12.4
比較例 3	Si:Fe=38:1		3009.4	666.7	22.2
比較例 4	Si:Ni=12:1		2510.2	312.1	12.4
比較例 5	Si:Fe:Sn=21:1:1		2357.2	580.1	24.6
比較例 6	Si		3367.6	157.5	4.7

10

【0147】

表 2 及び図 30 から明らかなように、実施例 1～実施例 4 と、比較例 2～比較例 5 を比較すると、電解液に VC を添加することにより、50 サイクル後の容量維持率が 2 倍以上も高くなり、実施例 1～実施例 4 に係る非水電解質二次電池は容量低下が抑えられ、サイクル特性が良好であることが分かる。

20

【0148】

さらに、比較例 1 および比較例 6 の結果にも着目すると、電解液に VC を添加することによる容量低下の抑制効果は、本発に係る非水電解質二次電池について上記のとおり好適に得られるものの、負極活物質として Si のナノサイズ粒子を用いた非水電解質二次電池には全く効果が得られないどころか、かえって充放電特性を低下させていることが分かる。

【0149】

本実施例では、負極活物質として、Si との化合物で第 2 の相を形成する元素 M として Fe と Ni、第 3 の相を形成する元素 A として Sn を使用したが、本発明に使用できる負極活物質はこれに限るものではない。Si からなる第 1 の相と、元素 M と Si との化合物 MSi_x ($1 < x \leq 3$) の第 2 の相を少なくとも含むナノサイズ粒子であればよく、Fe や Ni の他に、例えば Ti や Co を使用しても同様の結果が得られることが推測される。

30

【0150】

本実施例では、分子内に不飽和結合を有しており還元重合可能な有機物として、ビニレンカーボネートを使用した。本発明に使用できる分子内に不飽和結合を有しており還元重合可能な有機物としては、これに限るものではない。負極の充電電位で還元重合し、負極活物質表面に安定な被膜を形成できればよく、例えば、ビニルエチレンカーボネートを使用しても、本実施例と同じ傾向の結果が得られることが推測される。

40

【0151】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は係る例に限定されない。当業者であれば、本願で開示した技術的思想の範疇において、各種の変更例または修正例に想到しえることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【符号の説明】

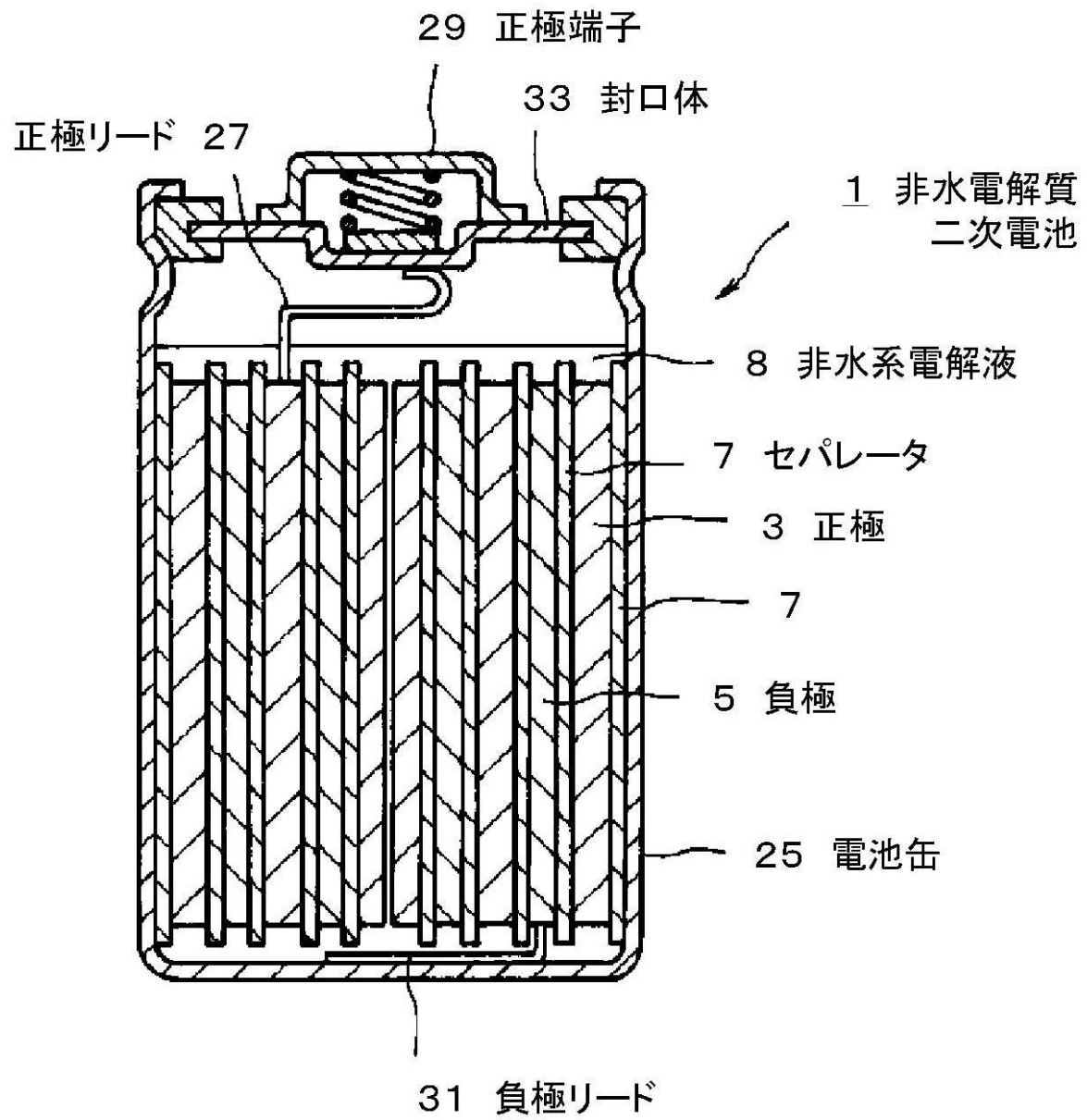
【0152】

- 1 非水電解質二次電池
- 3 正極
- 5 負極

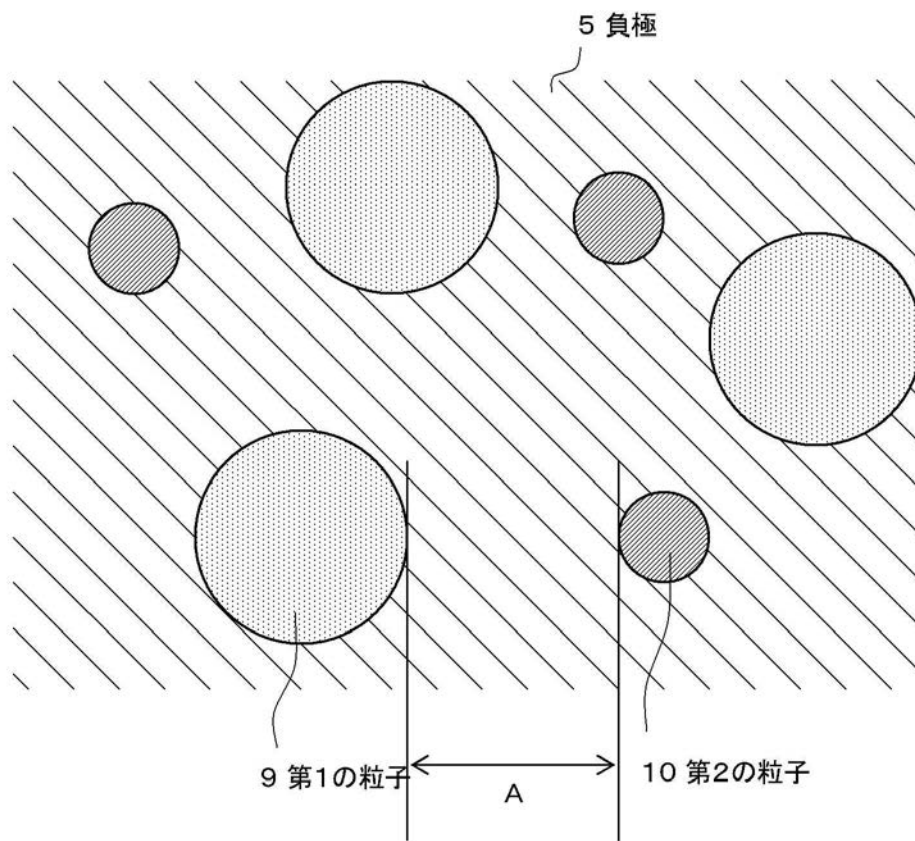
50

7 セパレータ	
8 非水系電解液	
9 第 1 の粒子	
1 0 第 2 の粒子	
1 1 ナノサイズ粒子	
1 3 第 1 の相	
1 5 第 2 の相	
1 7 ナノサイズ粒子	
1 9 他の第 2 の相	
2 1 ナノサイズ粒子	10
2 3 第 3 の相	
2 5 電池缶	
2 7 正極リード	
2 9 正極端子	
3 1 負極リード	
3 3 封口体	
3 7 ナノサイズ粒子製造装置	
3 9 反応チャンバー	
4 1 原料粉末供給口	
4 2 原料粉末	20
4 3 シースガス供給口	
4 4 シースガス	
4 5 高周波コイル	
4 7 高周波電源	
4 9 プラズマ	
5 1 フィルター	
5 3 ミキサー	
5 5 スラリー	
5 7 スラリー原料	
5 9 コーター	30
6 1 集電体	

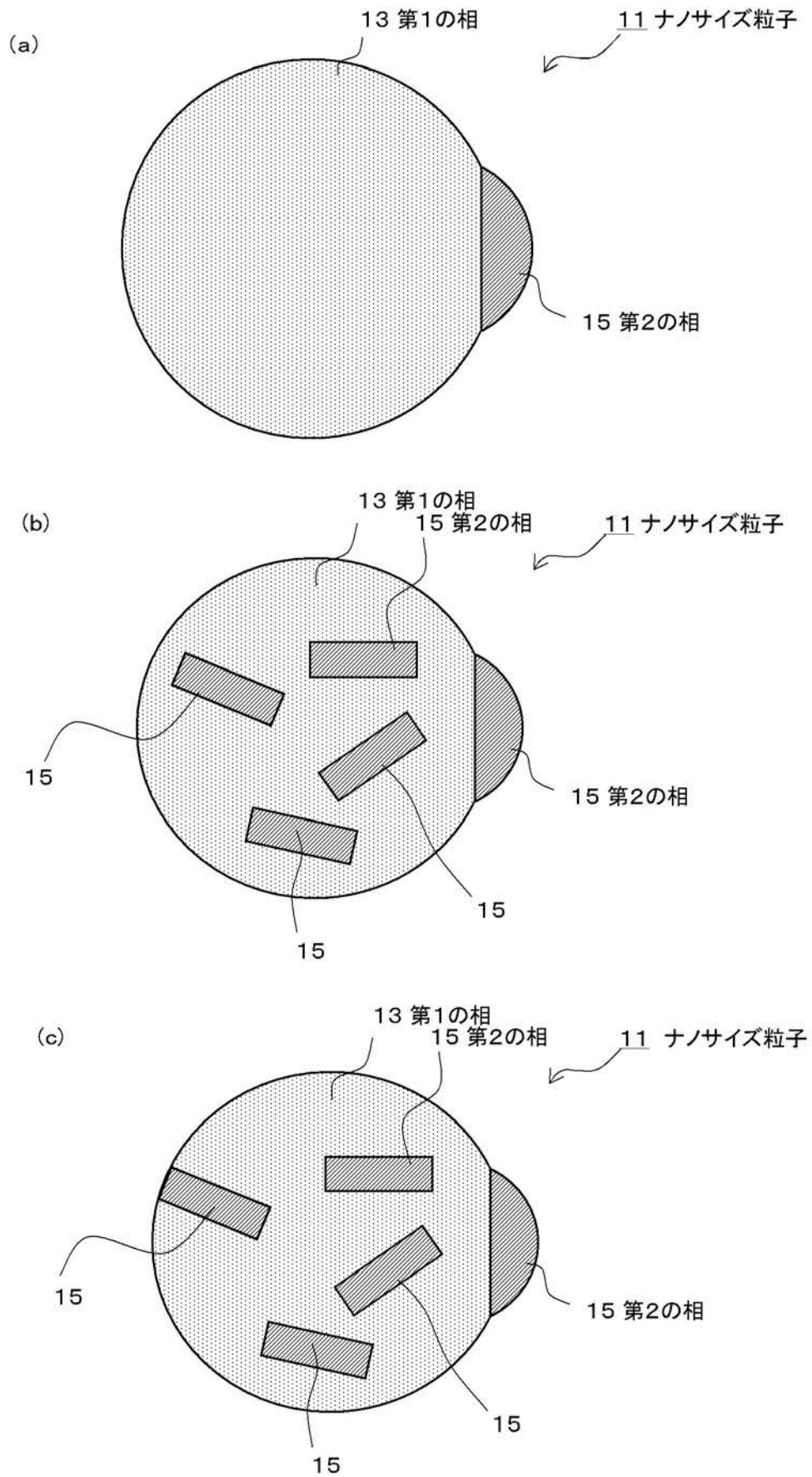
【図1】



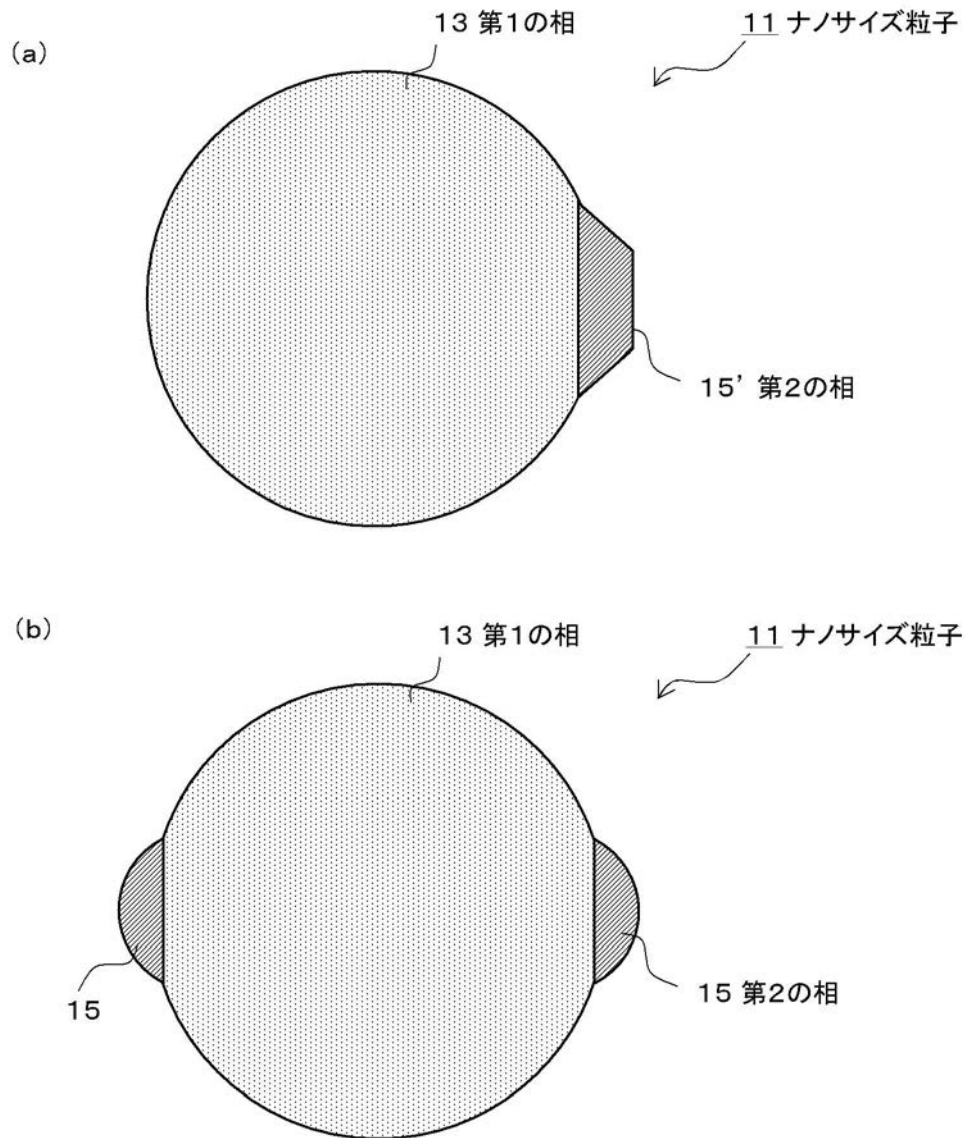
【図 2】



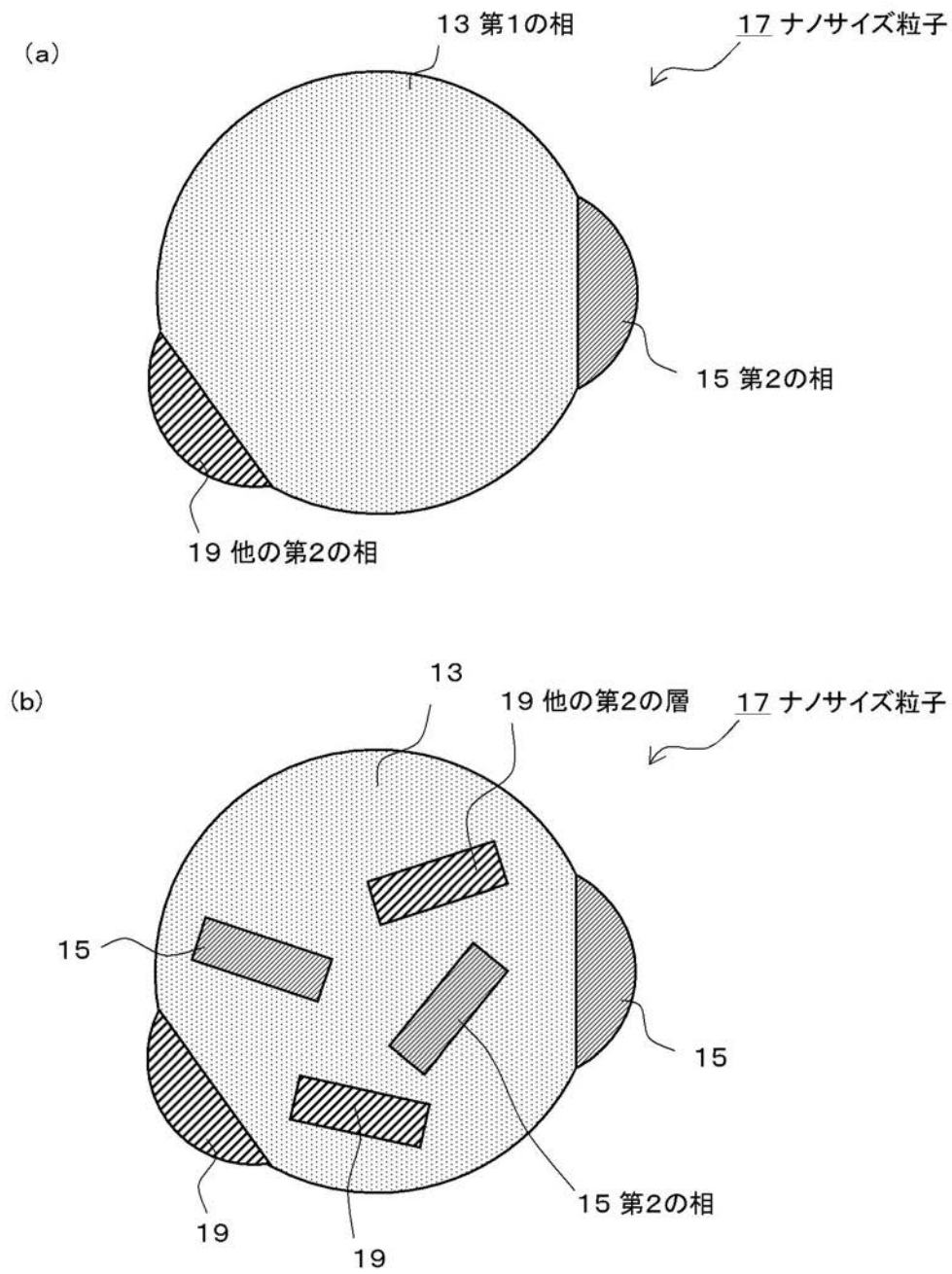
【図 3】



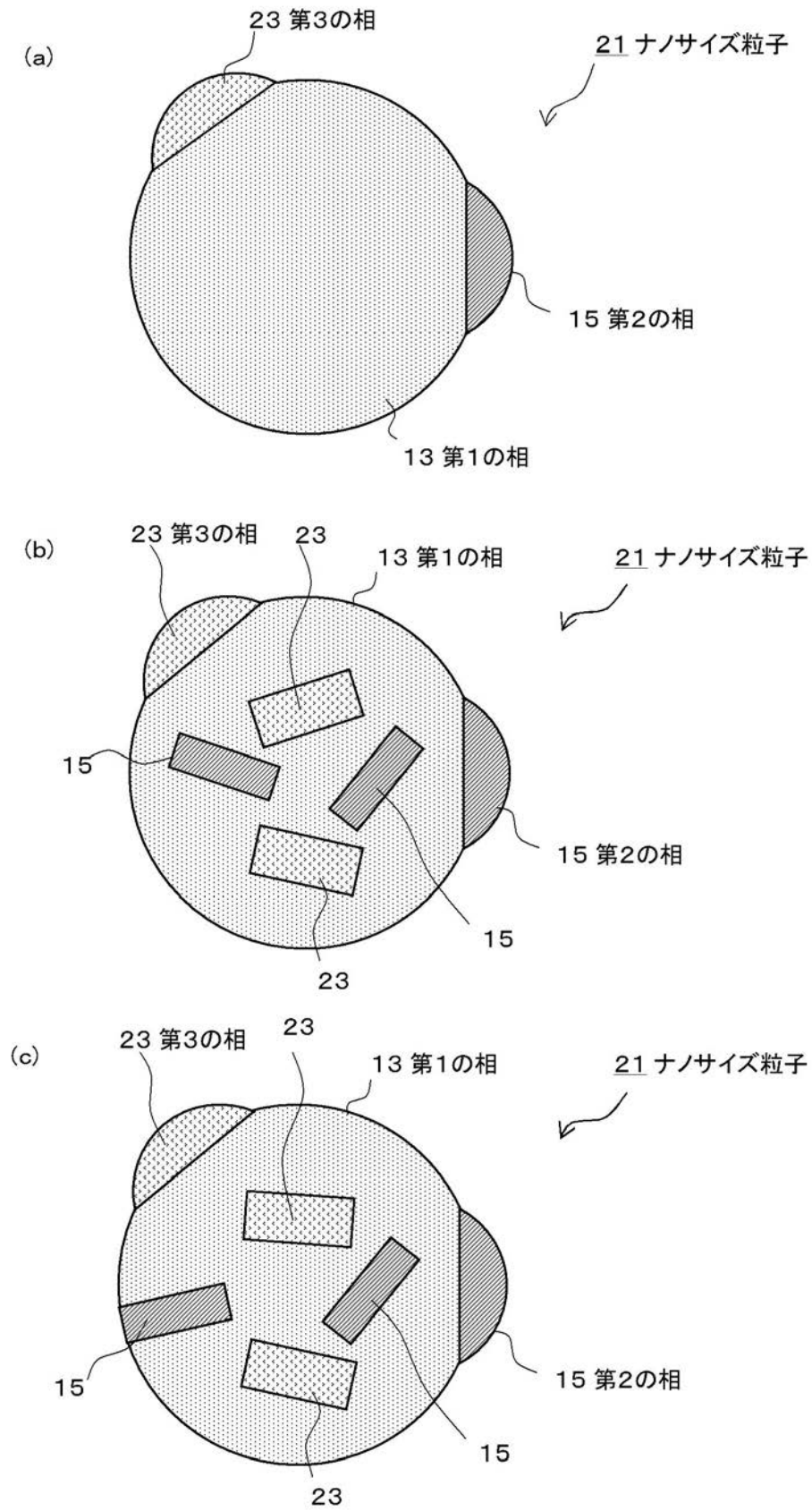
【図 4】



【図5】

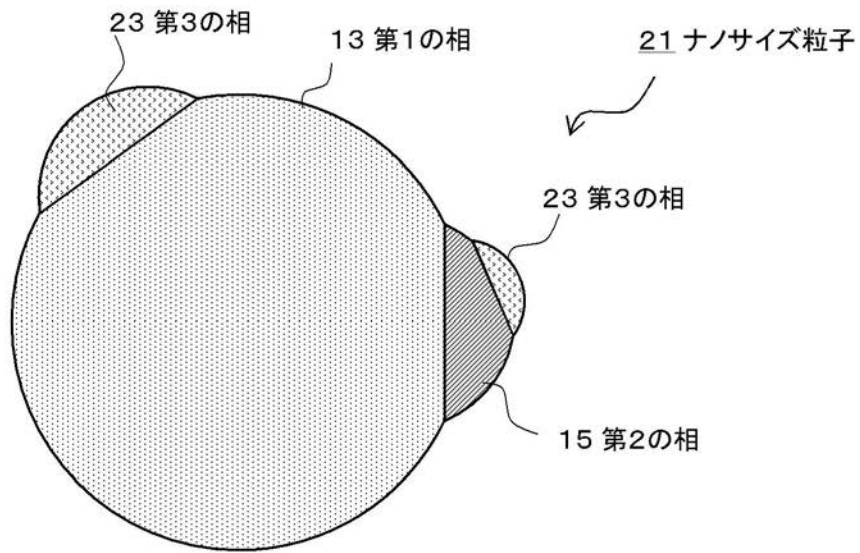


【図 6】

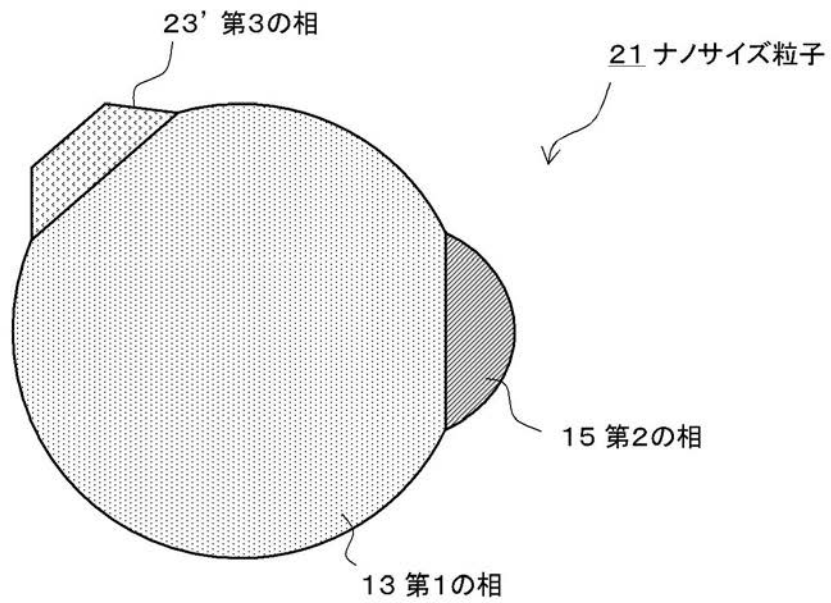


【図 7】

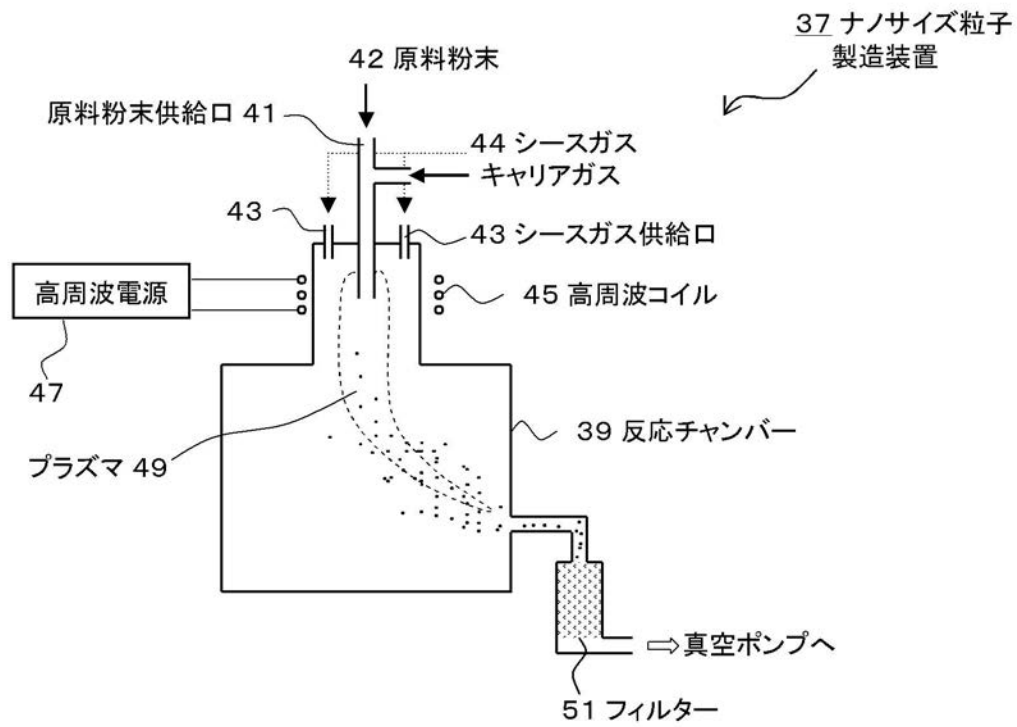
(a)



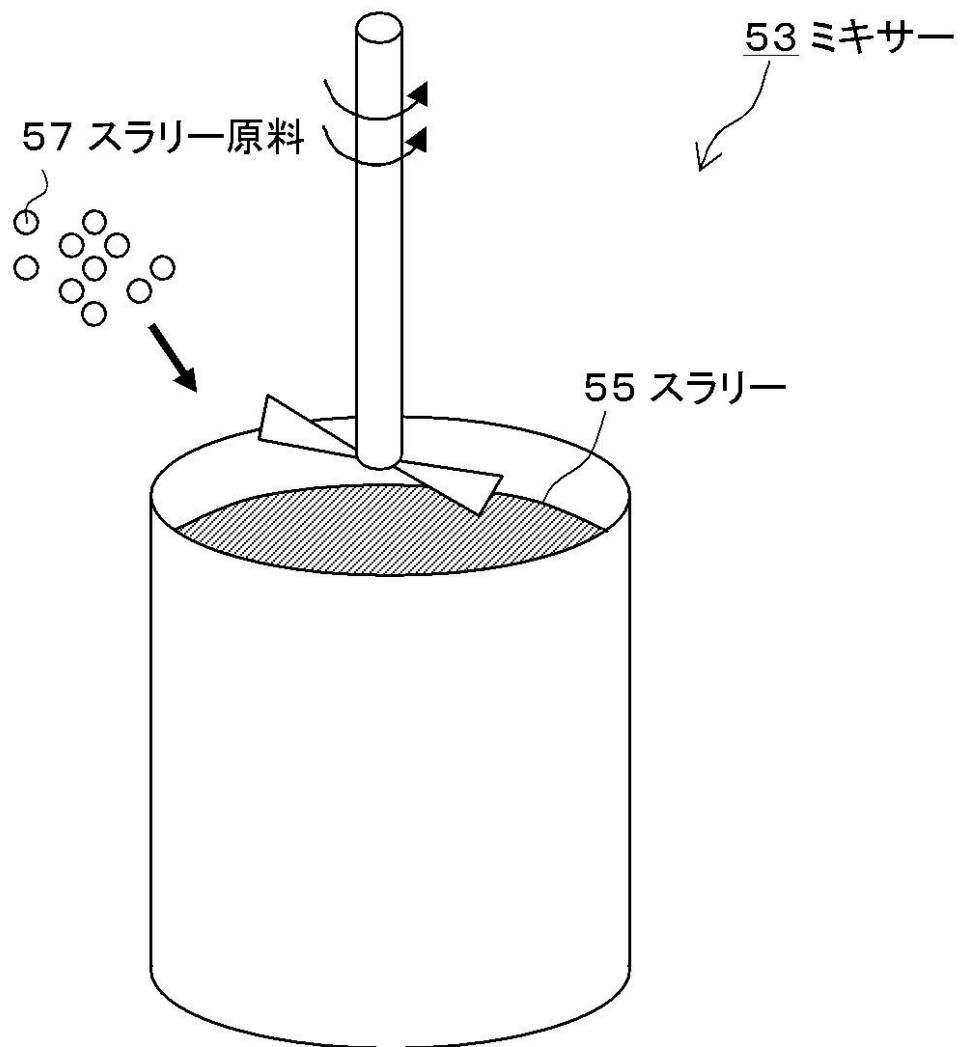
(b)



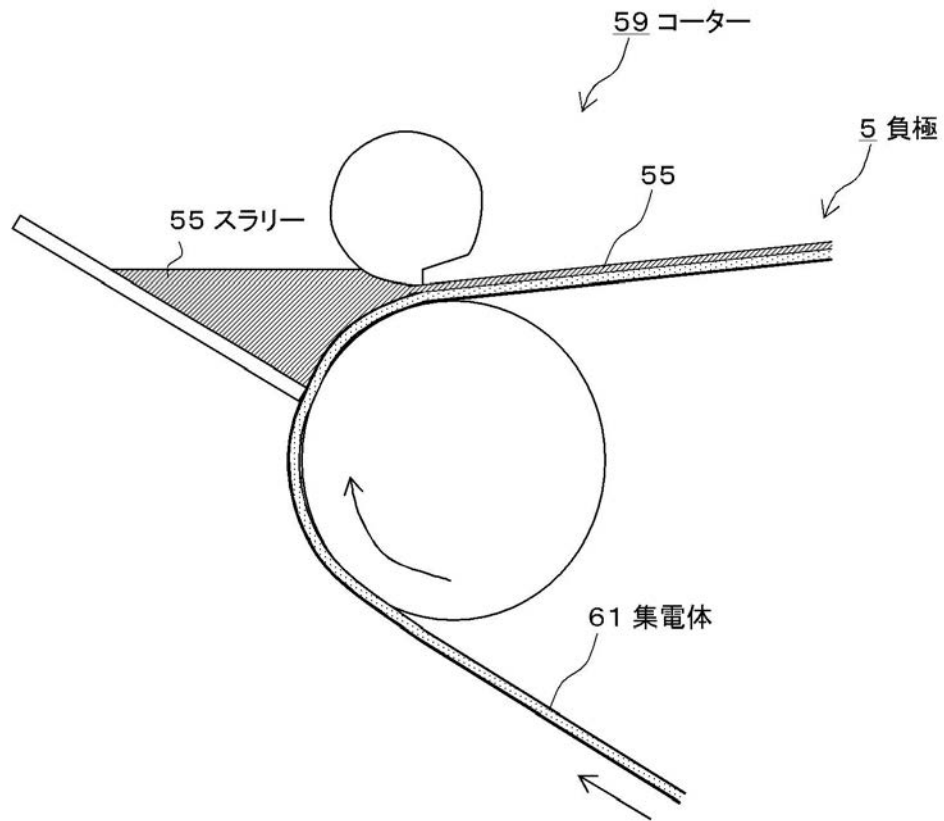
【図 8】



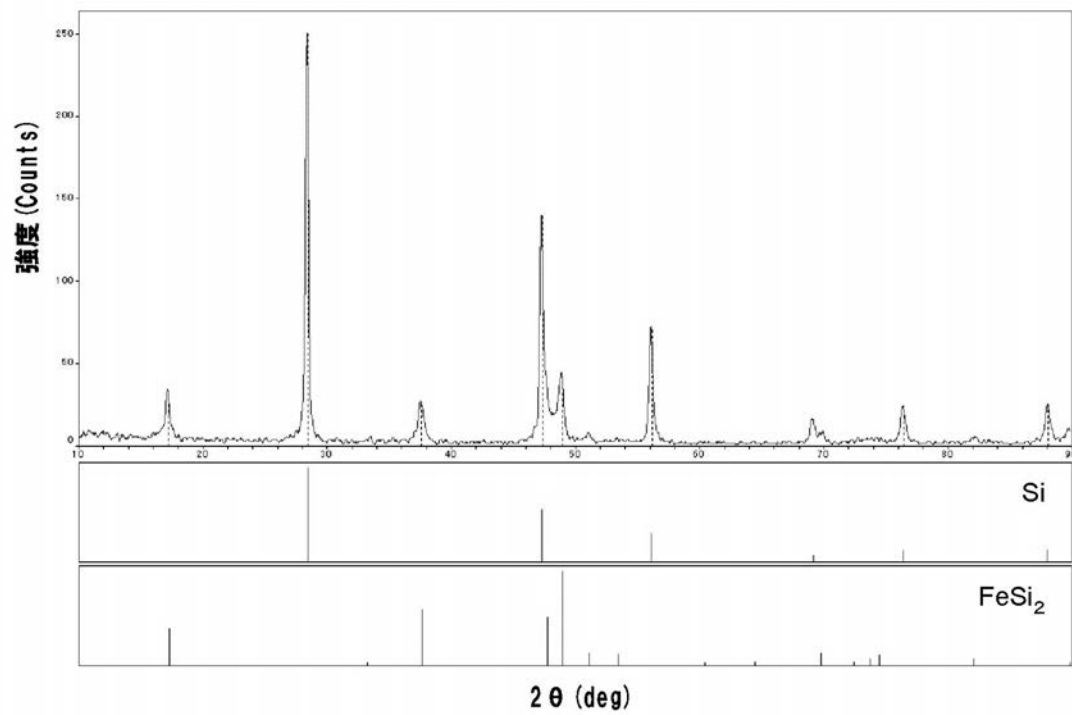
【図 9】



【図10】

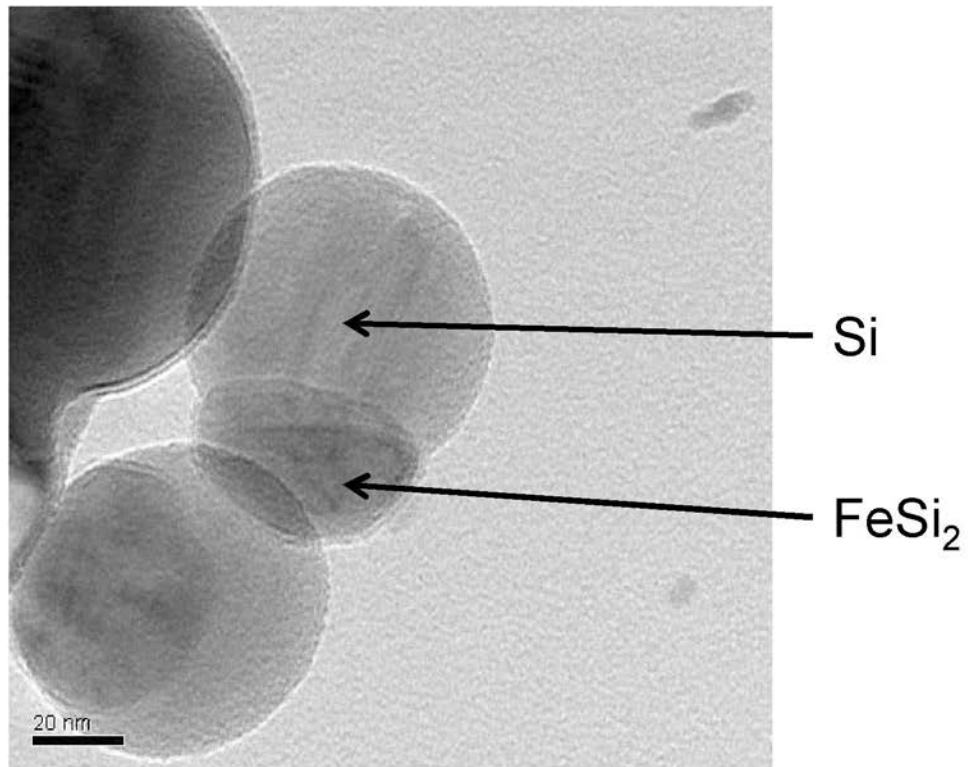


【図11】

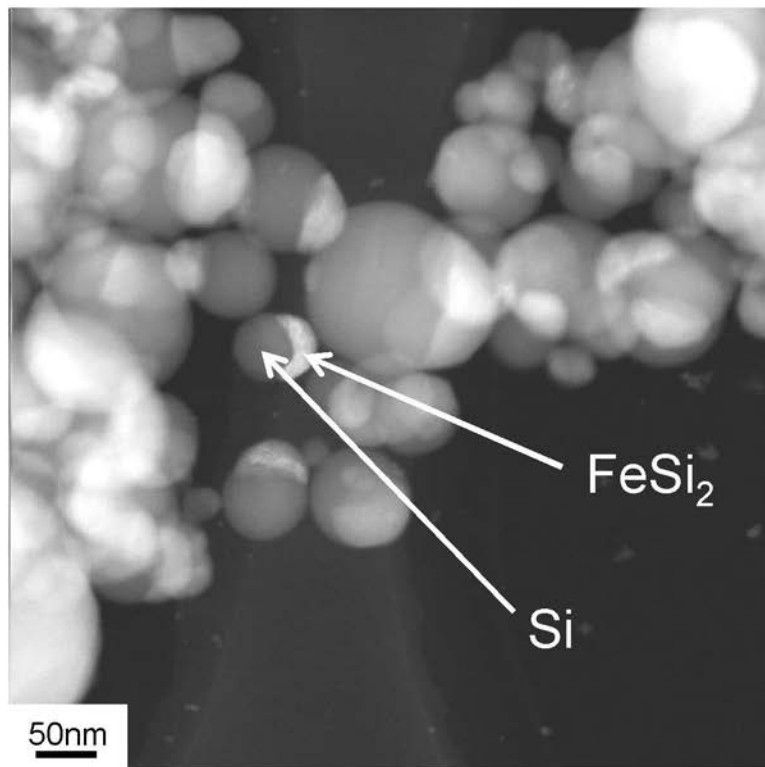


【図 12】

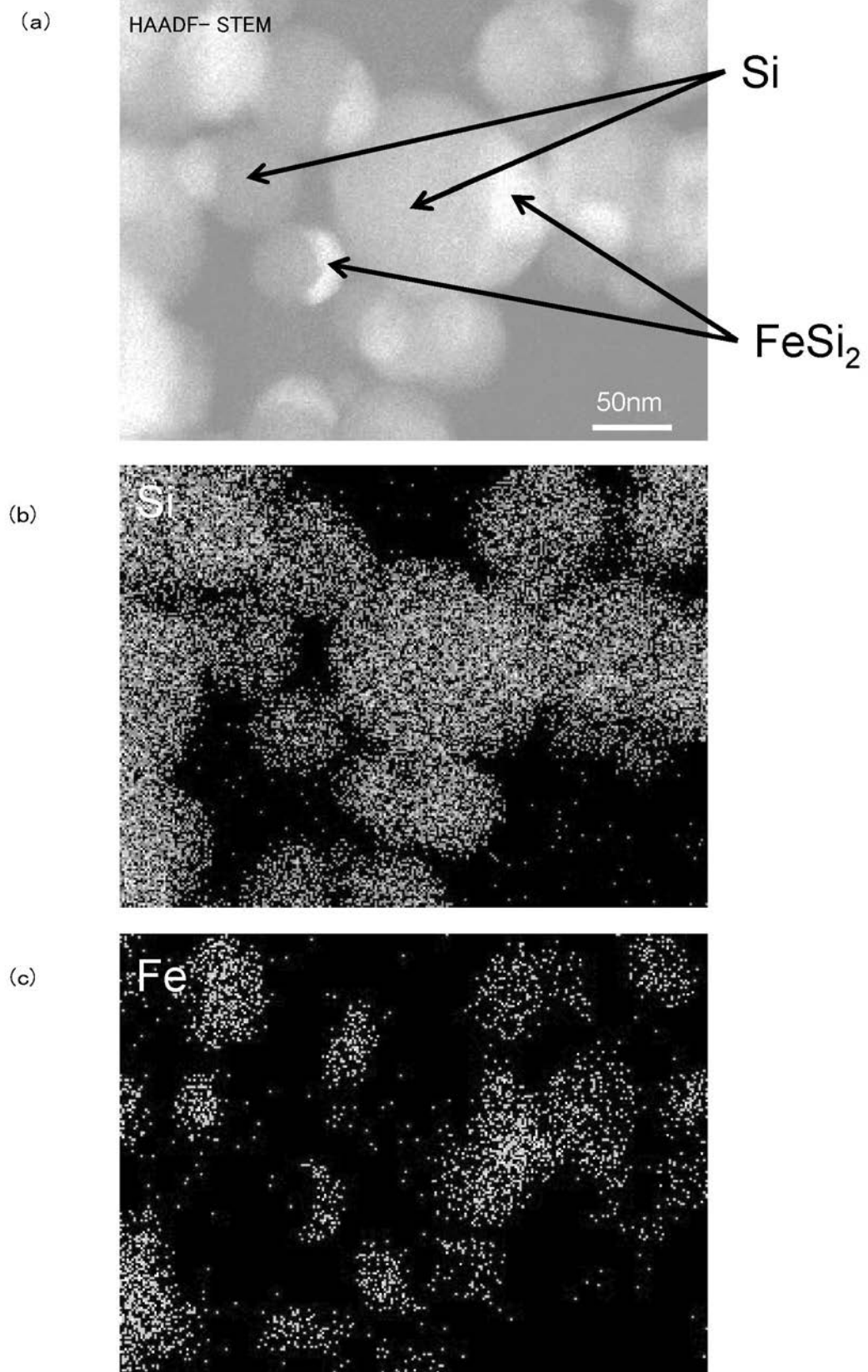
(a)



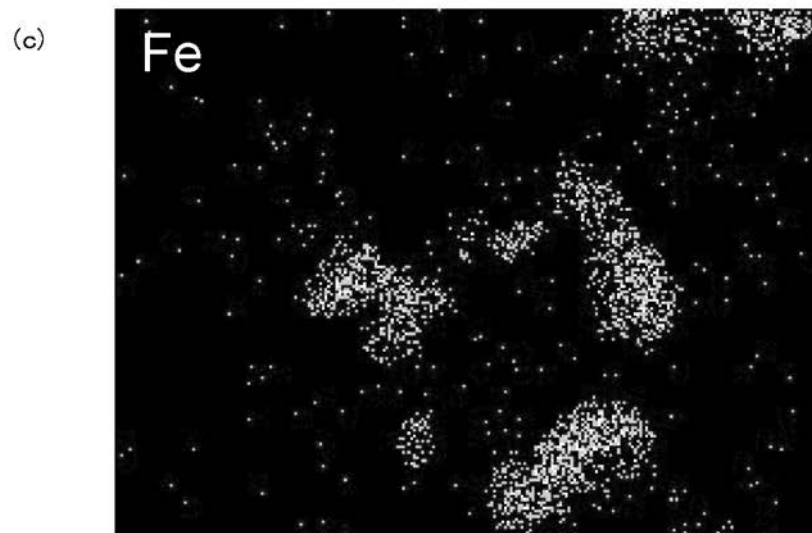
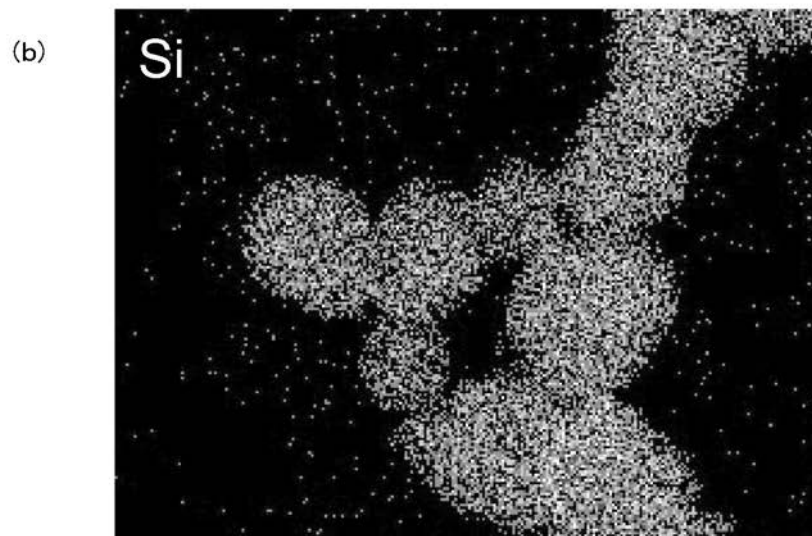
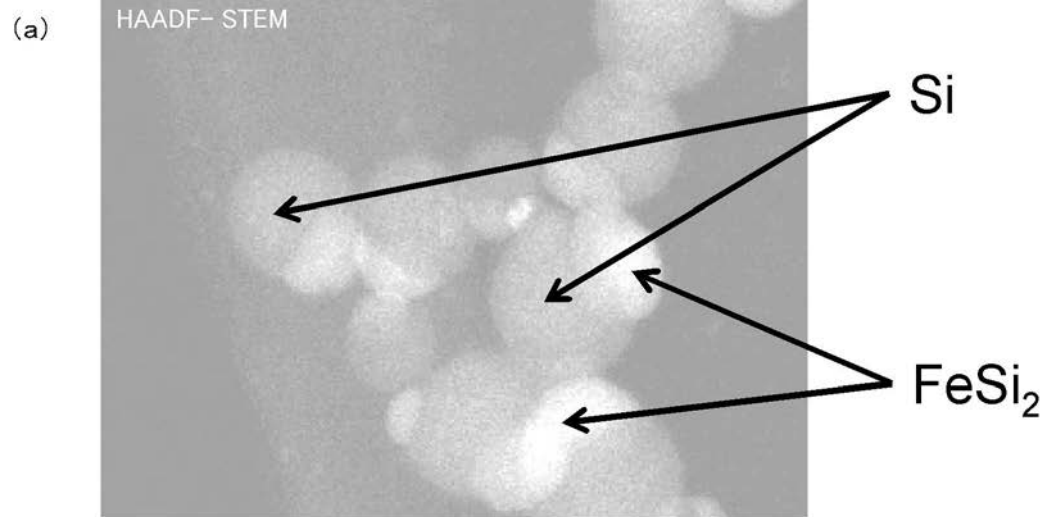
(b)



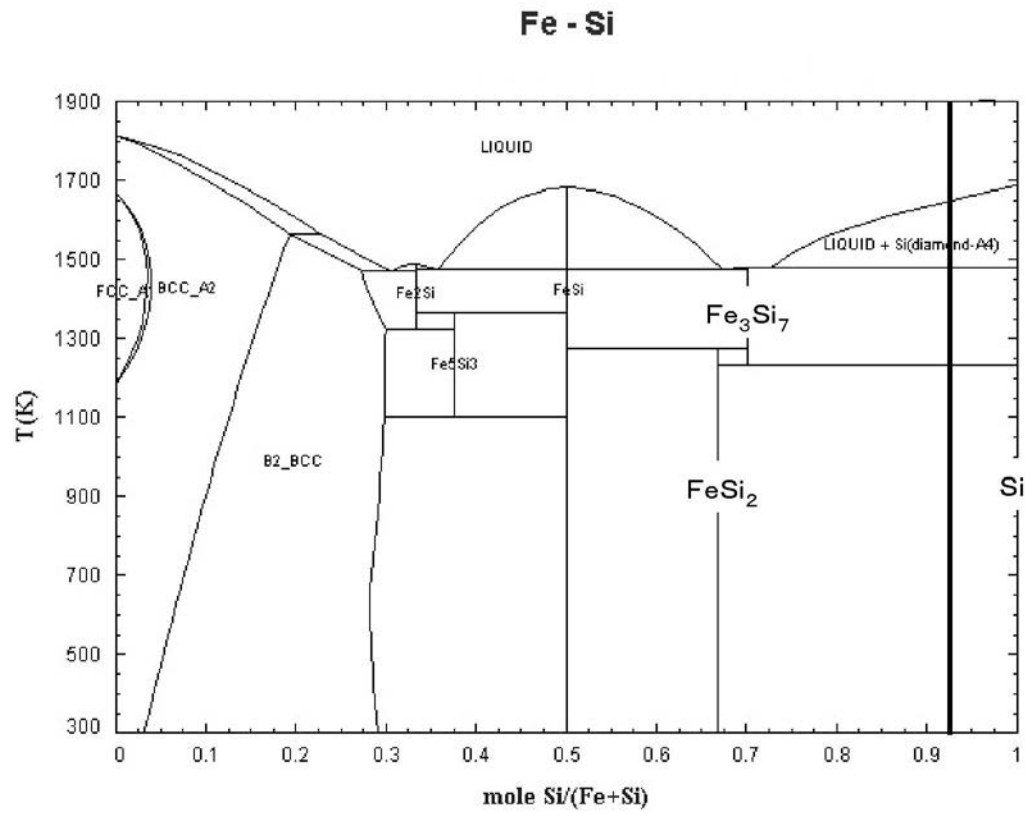
【図 13】



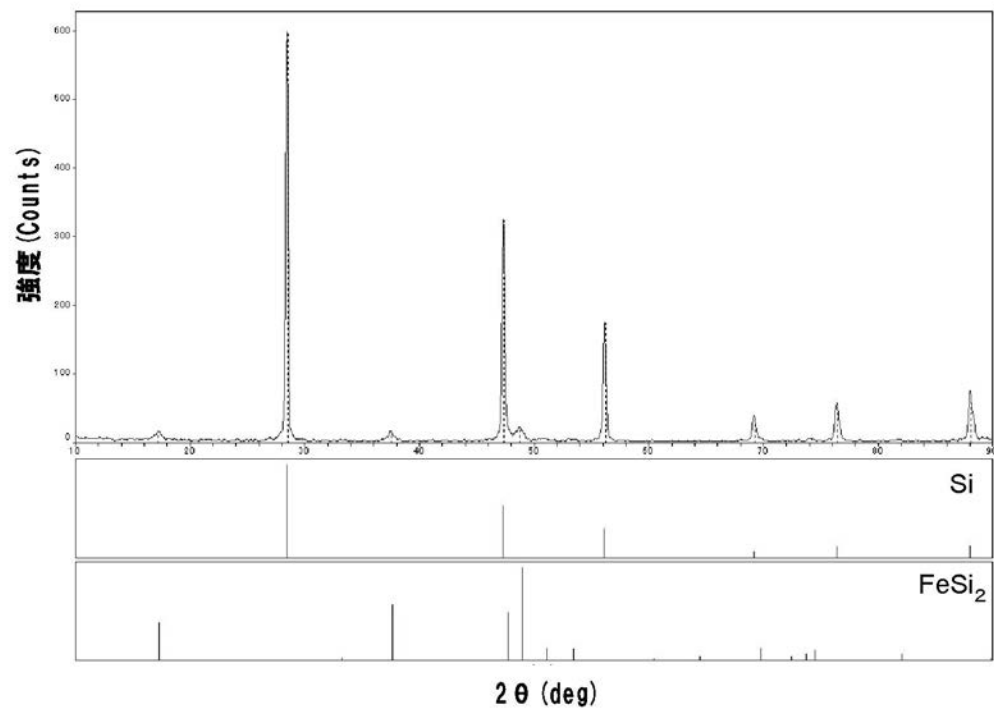
【図 14】



【 図 15 】

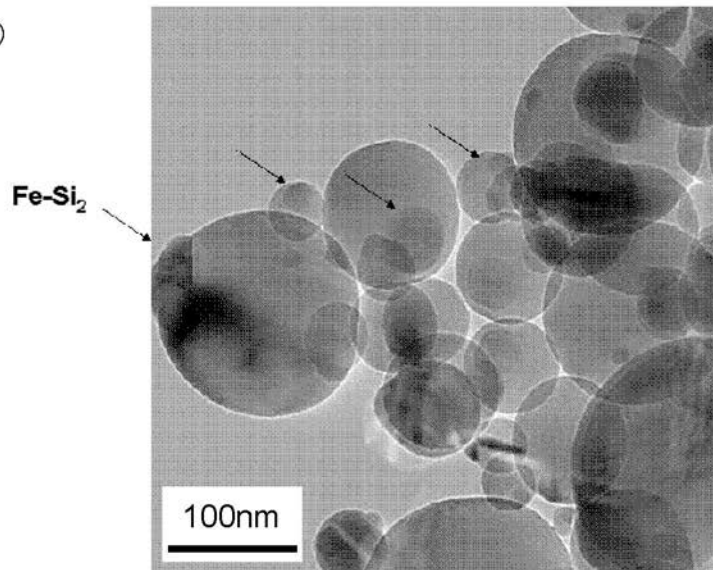


【 図 16 】

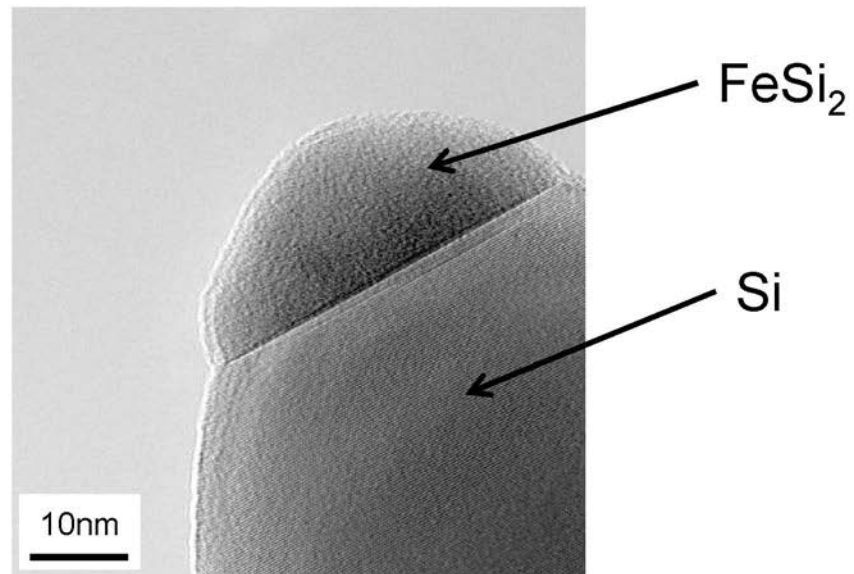


【図 17】

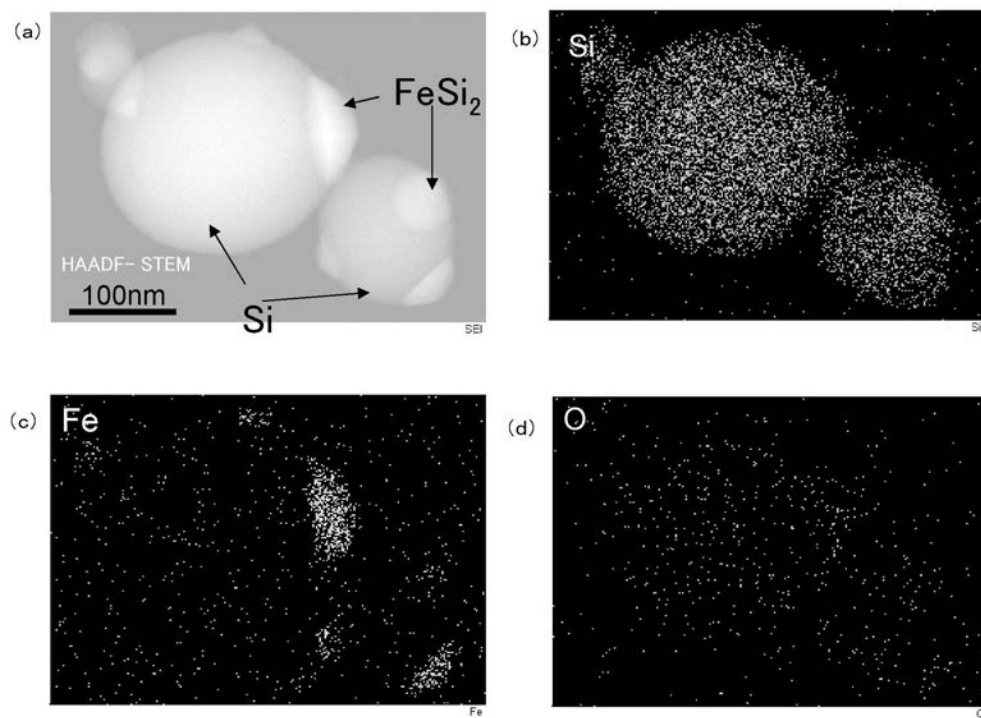
(a)



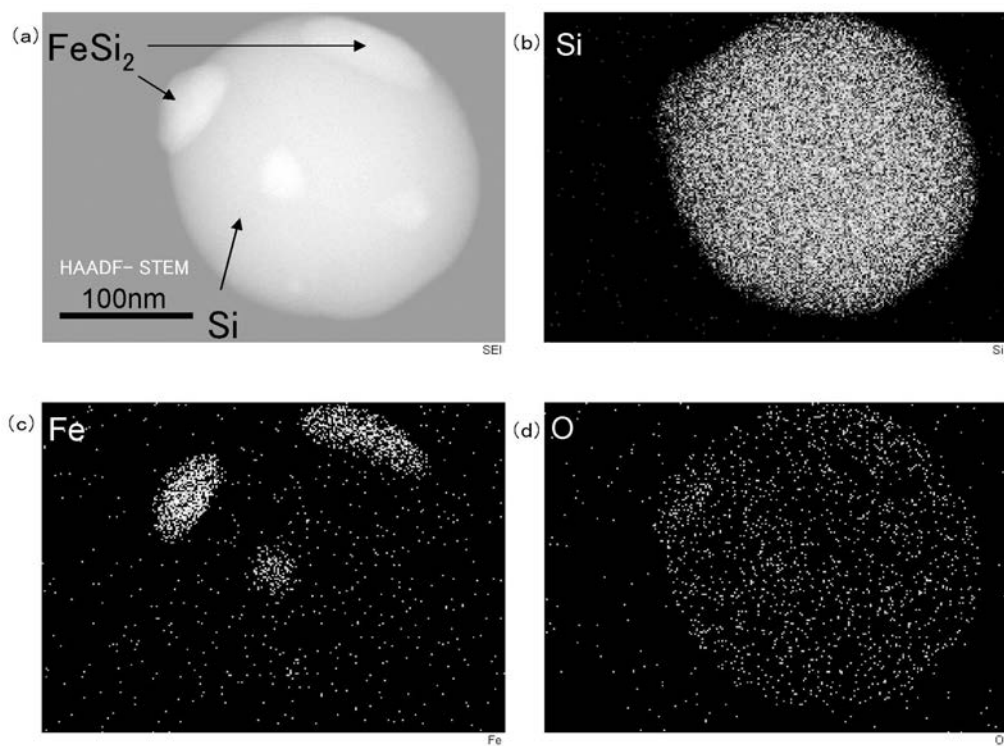
(b)



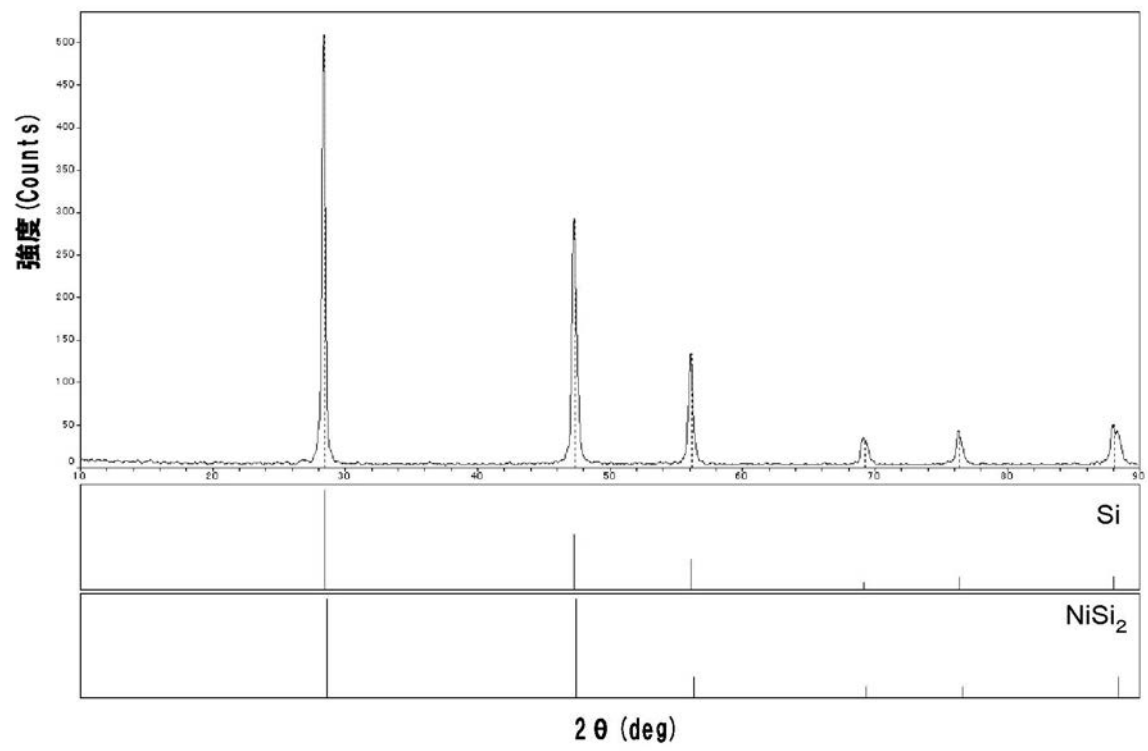
【 図 18 】



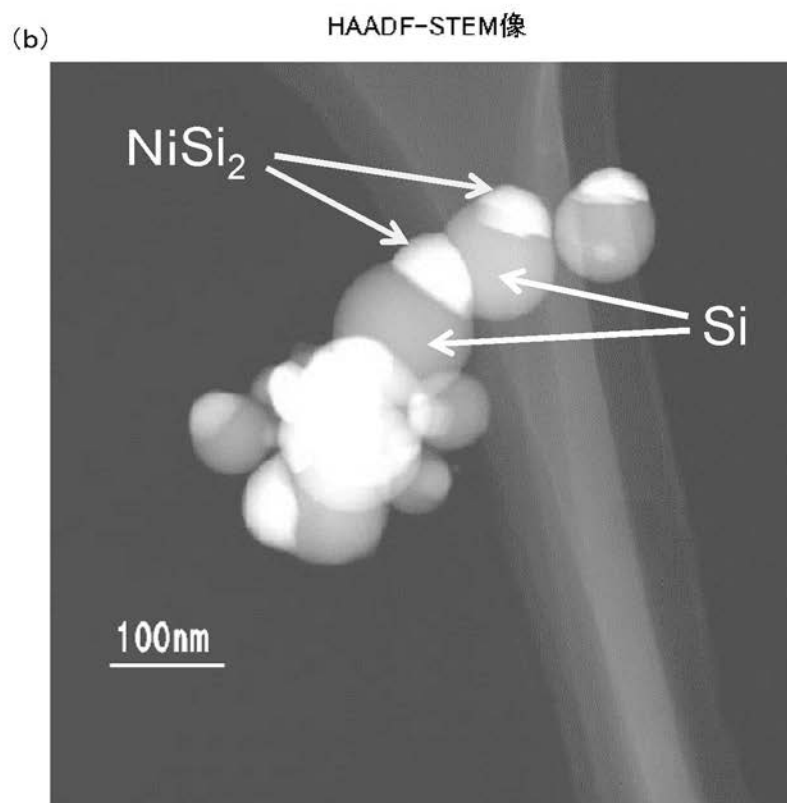
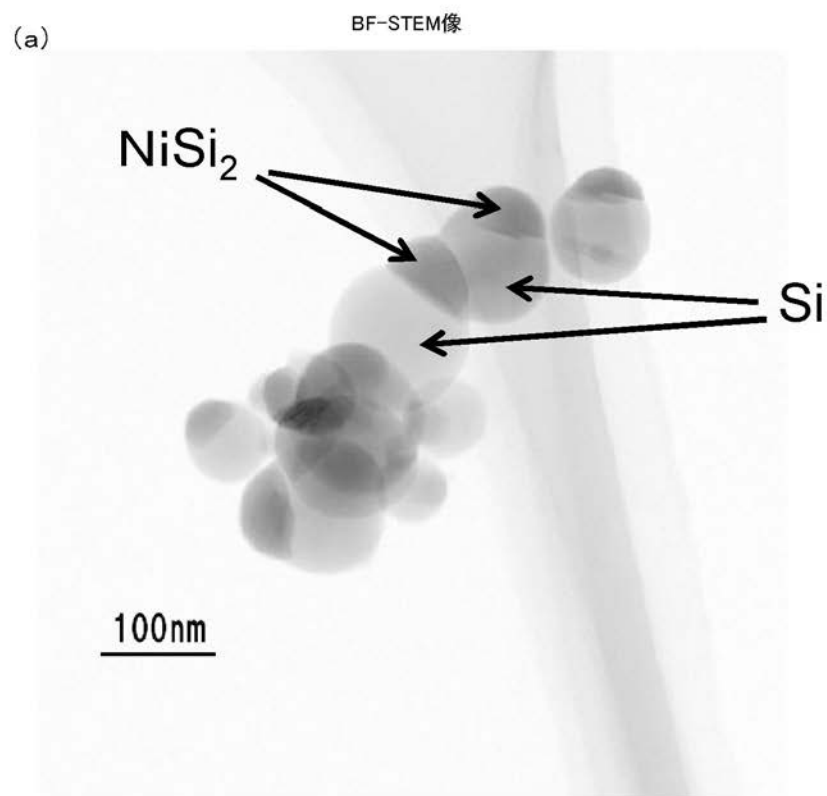
【 図 19 】



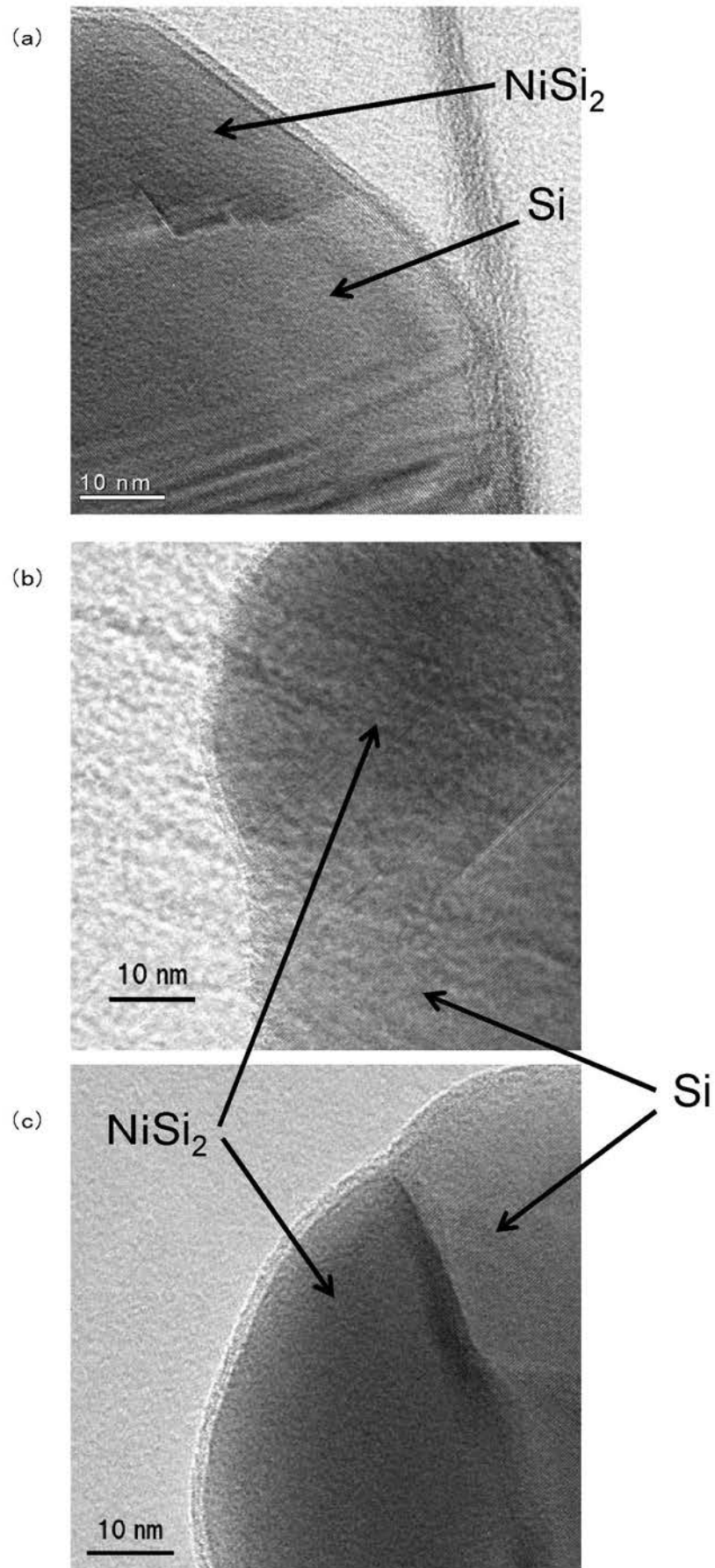
【 図 2 0 】



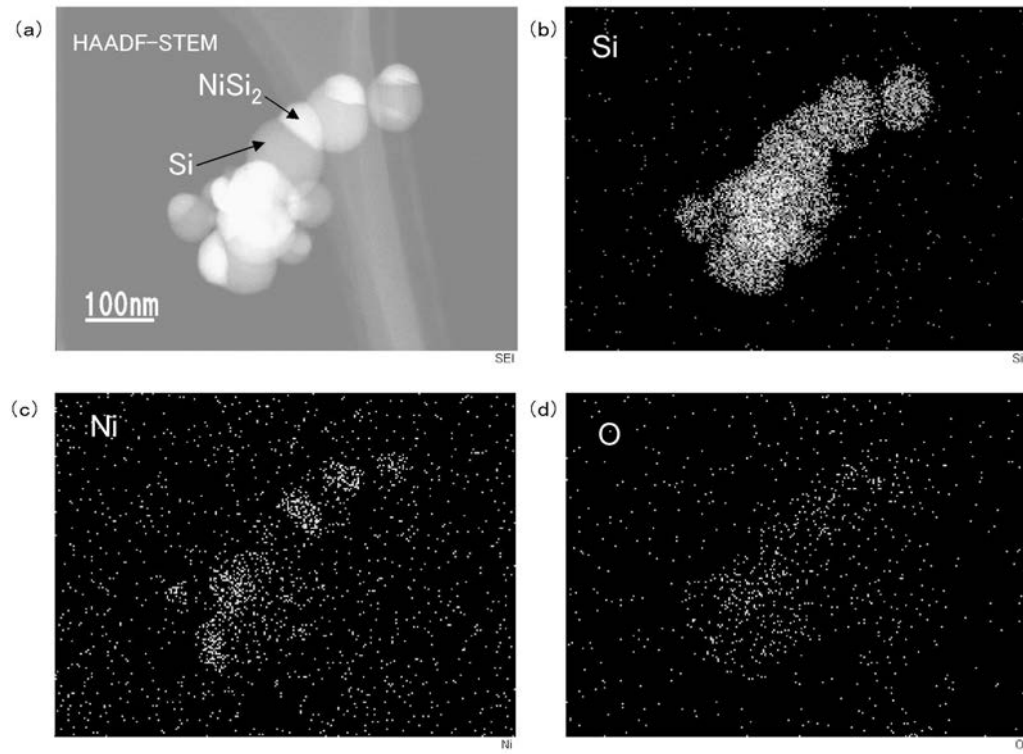
【図 2 1】



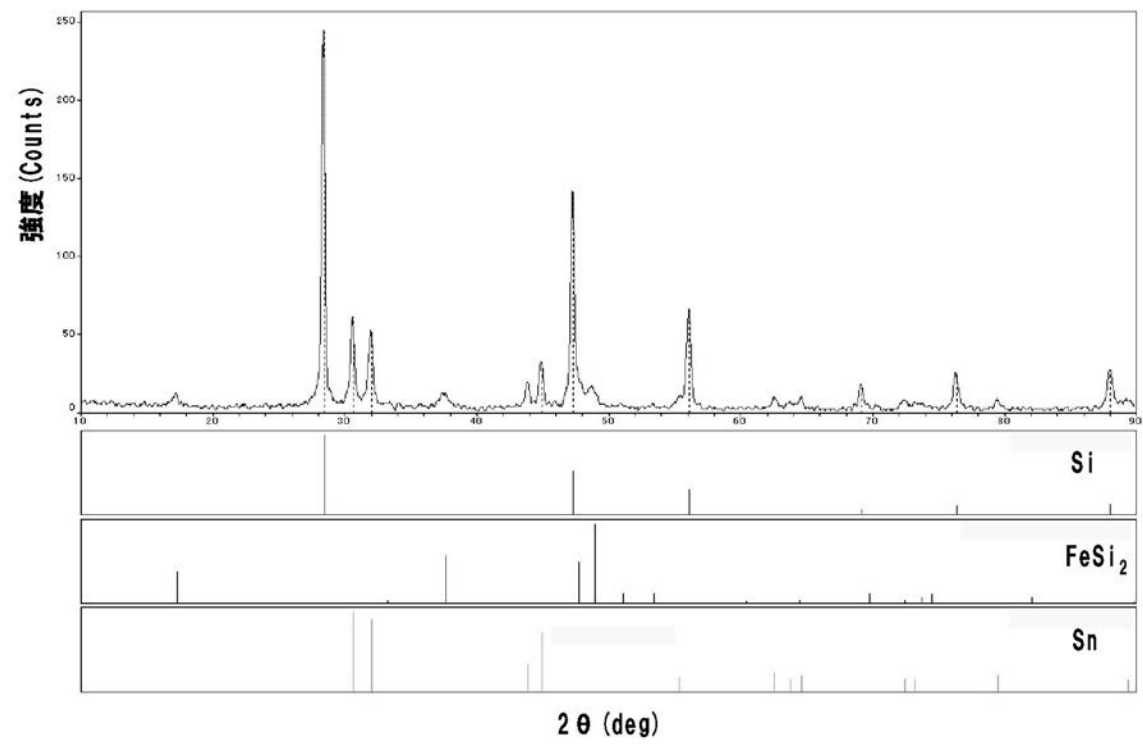
【図 2 2】



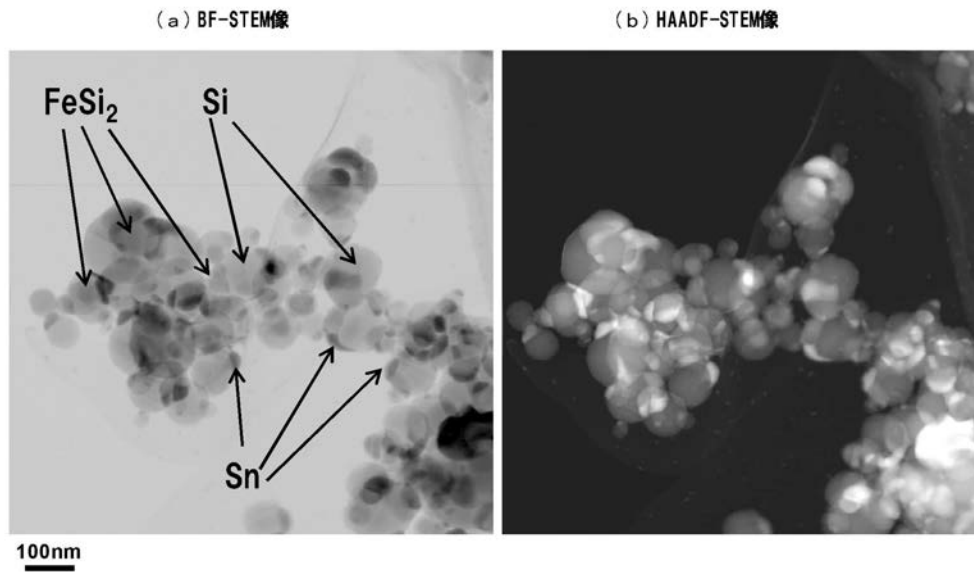
【 図 2 3 】



【 図 2 4 】

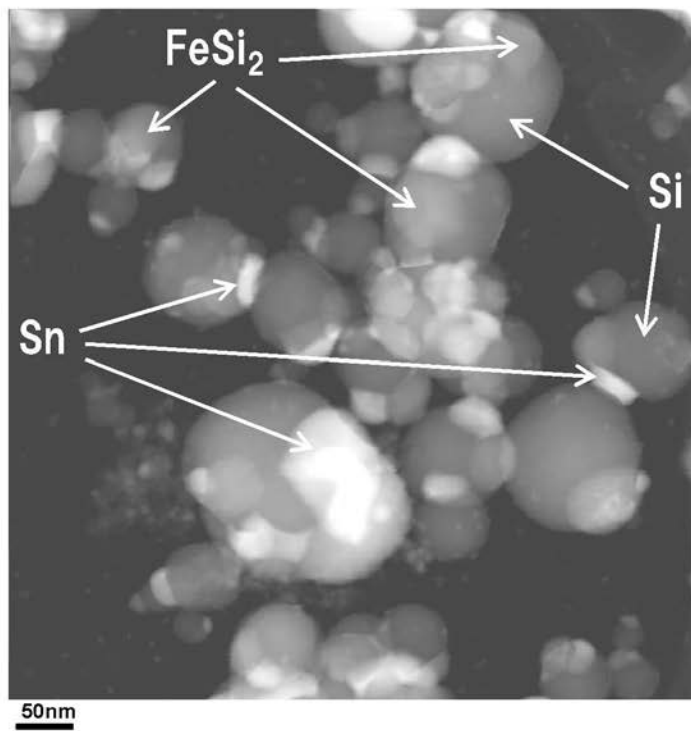


【 図 2 5 】

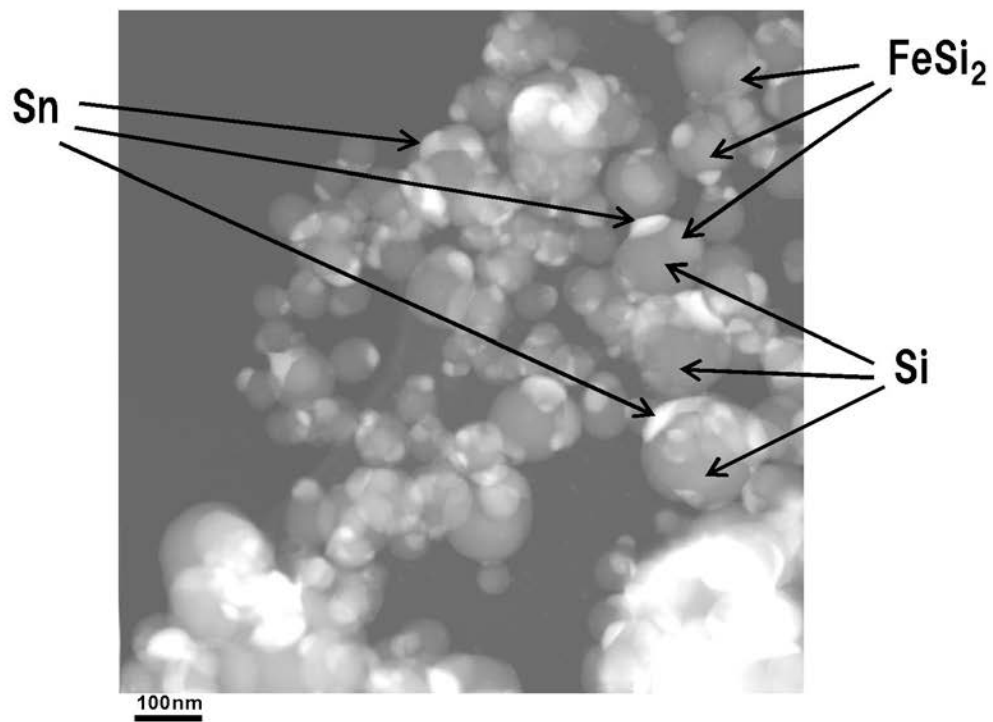


【図 26】

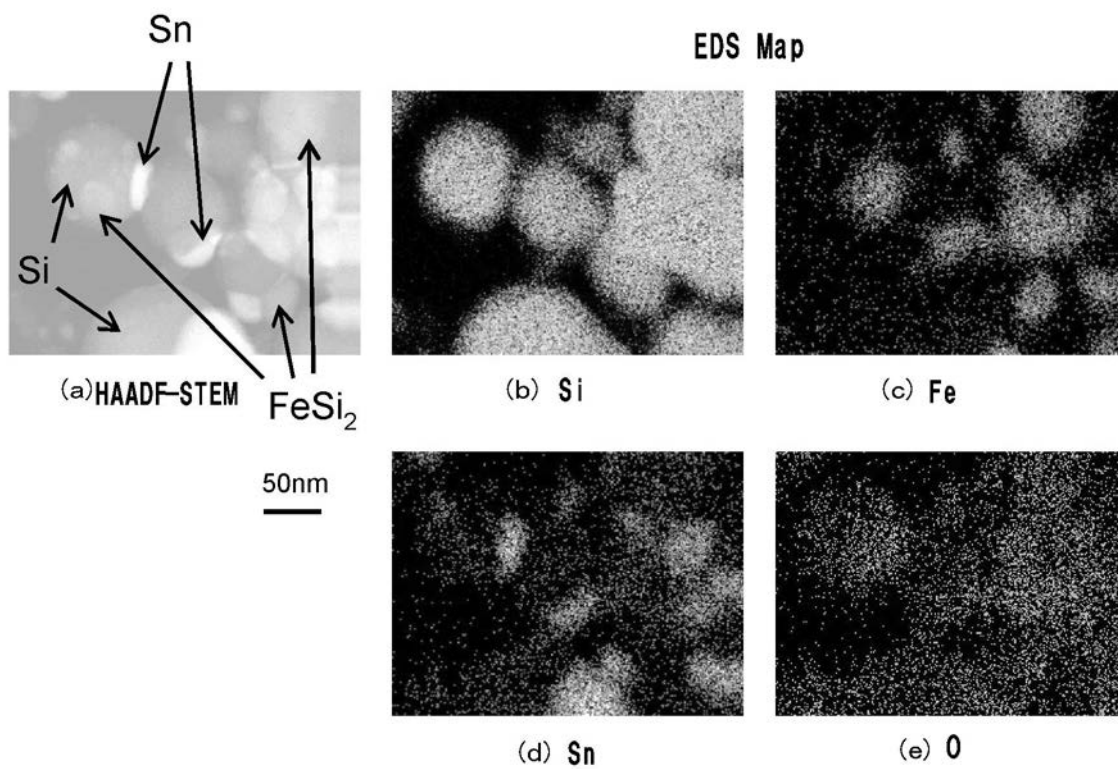
(a) HAADF-STEM像



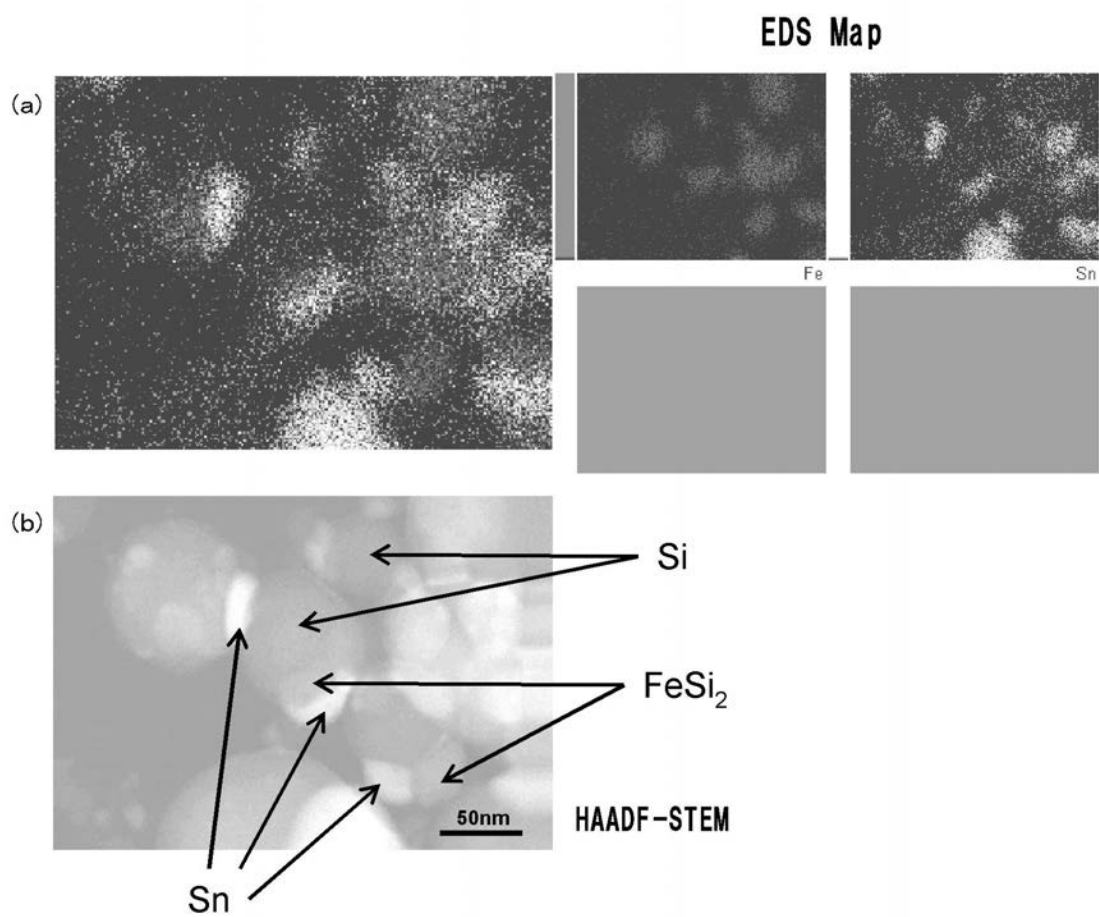
(b) HAADF-STEM像



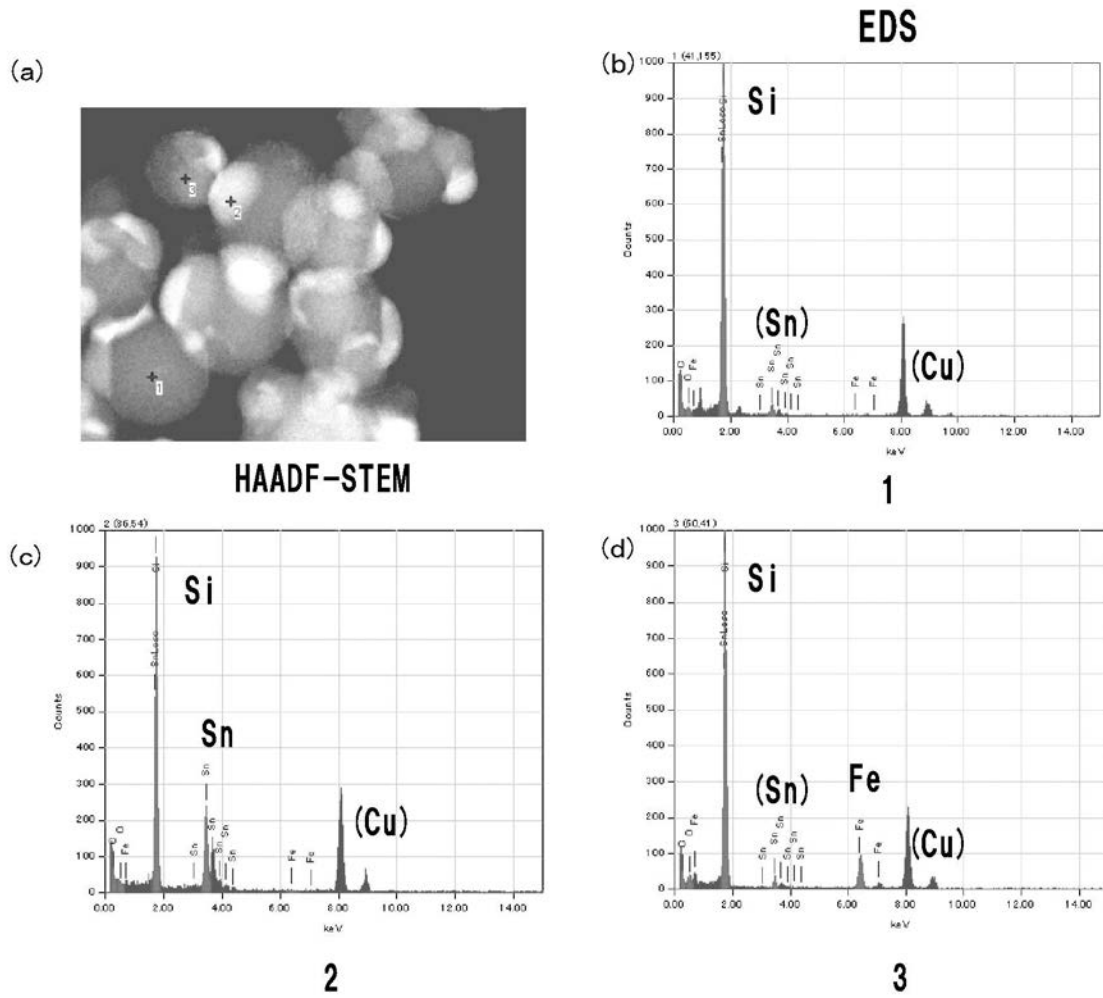
【 図 2 7 】



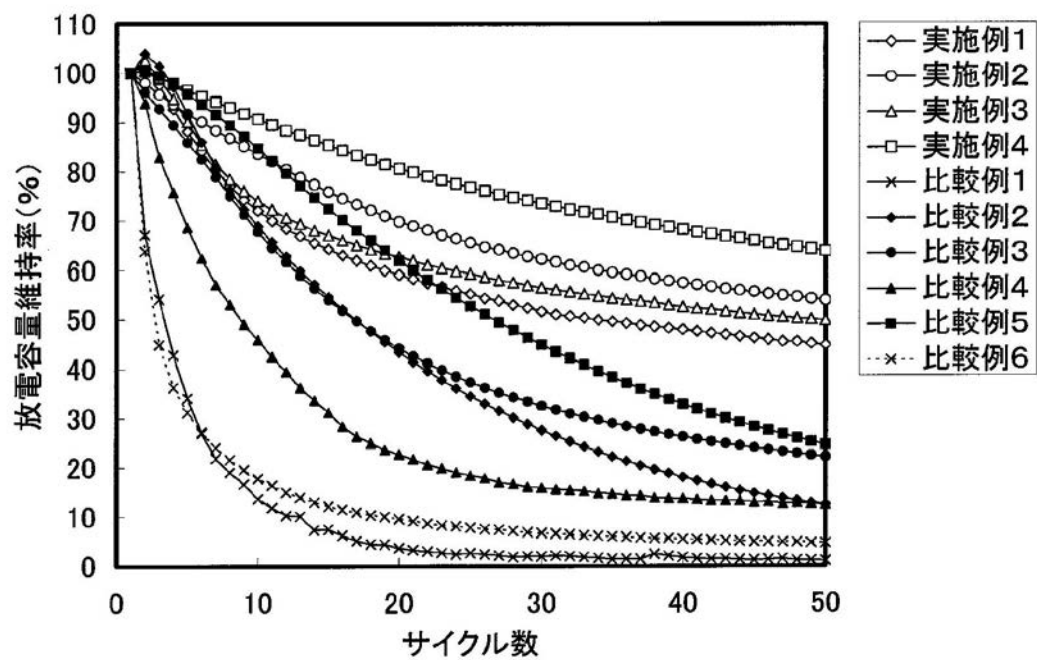
【 図 2 8 】



【図 29】



【図 30】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0567 (2010.01) H 0 1 M 10/0567
H 0 1 M 4/1395 (2010.01) H 0 1 M 4/1395

- (72)発明者 谷 俊夫
東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内
- (72)発明者 幡谷 耕二
東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内
- (72)発明者 島田 道宏
東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内
- (72)発明者 久保田 昌明
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作 2 3 - 6 古河電池株式会社いわき事業所内
- (72)発明者 阿部 英俊
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作 2 3 - 6 古河電池株式会社いわき事業所内
- (72)発明者 江黒 高志
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作 2 3 - 6 古河電池株式会社いわき事業所内

審査官 市川 篤

- (56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 1 9 7 0 8 0 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 3 4 8 3 9 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 3 2 5 4 1 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 3 4 8 3 6 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 3 3 2 7 9 7 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 1 1 8 0 2 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 1 9 9 0 6 3 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 4 2 9 5 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7