

(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6月22日(22.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/104414 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
C01B 33/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/085520
- (22) 国際出願日: 2016年11月30日(30.11.2016)
- (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 2015-245382 2015年12月16日(16.12.2015) JP
- (71) 出願人: JNC株式会社(JNC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008105 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP). JNC石油化学株式会社(JNC PETROCHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高野 義人(TAKANO Yoshihito); 〒2908551 千葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC石油化学株式会社 市原研究所内 Chiba (JP). 木崎 哲朗(KIZAKI Tetsuro); 〒2908551 千葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC石油化学株式会社 市原研究所内 Chiba (JP). 岩谷 敬三(IWATANI Keizo); 〒2908551 千葉県市原市五井海

岸5番地の1 JNC石油化学株式会社 市原研究所内 Chiba (JP).

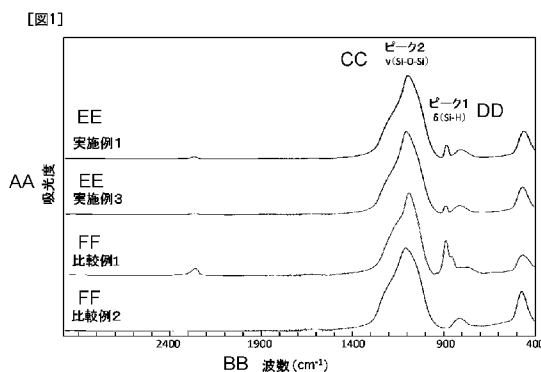
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法

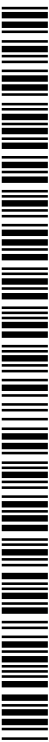


- AA Absorbance
- BB Wavenumber (cm⁻¹)
- CC Peak 2 γ(Si-O-Si)
- DD Peak 1 δ(Si-H)
- EE Example
- FF Comparative example

(57) Abstract: A method for producing a negative electrode active material for lithium ion secondary batteries containing a silicon-titanium oxide composite body, which has the characteristics described below. The silicon-titanium oxide composite body is obtained by covering silicon oxide with titanium oxide; (a) the silicon oxide is obtained by subjecting a hydrogen silsesquioxane polymer, which is obtained by hydrolysis and condensation reaction of a specific silicon compound, to a heat treatment in an inert gas atmosphere; (b) the silicon oxide contains silicon, oxygen and hydrogen; (c) the silicon oxide has an infrared spectrum wherein the intensity ratio of a peak 1 ascribed to Si-H bonds to a peak 2 ascribed to Si-O-Si bonds is within the range of 0.01-0.35; and (d) the silicon oxide is represented by general formula SiO_xH_y (wherein 1 < x < 1.8 and 0.01 < y < 0.4).

(57) 要約: 下記特徴を有する、ケイ素-チタン酸化物複合体を含んでなるリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法であって、該ケイ素-チタン酸化物複合体は、ケイ素酸化物に、酸化チタンを被覆することによって得られ、該ケイ素酸化物は、a) 特定のケイ素化合物を加水分解および縮合反応をさせて得られる、水素シルセスキオキサン重合

物を、不活性ガス雰囲気下で、熱処理して得られ、b) ケイ素、酸素及び水素を含有し、c) 赤外スペクトルにおいて、Si-H結合に由来するピーク1とSi-O-Si結合に由来するピーク2の強度比が0.01~0.35の範囲にあり、d) 一般式SiO_xH_y (1 < x < 1.8、0.01 < y < 0.4) で表示されるものである。



WO 2017/104414 A1

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用負極活物質として用いた際に、充放電サイクル劣化が極めて抑制された、高容量で優れた充放電特性を示す二次電池用負極活物質の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、急速な電子機器、通信機器等の発展及び小型化の技術の発達に伴い、様々な携帯型の機器が普及してきている。そして、これらの携帯型の機器の電源として、経済性と機器の小型化、軽量化の観点から、高容量及び寿命特性の優れた二次電池の開発が強く求められている。

このような小型、軽量な高容量の二次電池としては、今日、リチウムイオンを層間から放出するリチウムインターカレーション化合物を正極物質に、リチウムイオンを結晶面間の層間に充放電時に吸蔵放出（インターカレート）できる黒鉛などに代表される炭素質材料を負極物質に用いた、ロッキングチェアー型のリチウムイオン電池の開発が進み、実用化されて一般的に使用されている。

[0003] リチウム化合物を負極として使用する非水電解質二次電池は、高電圧と高エネルギー密度とを有しており、そのうちでもリチウム金属は、豊富な電池容量により負極活物質として初期に、多くの研究対象になった。しかし、リチウム金属を負極として使用する場合、充電時に負極リチウム表面に多くの樹枝状リチウムが析出するため、充放電効率が低下したり、また、樹枝状リチウムが成長し、正極と短絡を起こしたりすることがあり、あるいはリチウム自体の不安定性、すなわち高い反応性によって熱や衝撃に敏感であるので、商用化には課題が残されていた。

そこで、かかるリチウム金属に代わる負極活物質として、リチウムを吸蔵、放出する炭素系負極が用いられるようになった。

[0004] 炭素系負極は、リチウム金属が有する各種問題点を解決し、リチウムイオン電池が普及されるのに大きく寄与をした。しかし、次第に各種携帯用機器が小型化、軽量化及び高性能化されるにつれて、リチウムイオン二次電池の高容量化が重要な問題として浮び上がってきた。

炭素系負極を使用するリチウムイオン二次電池は、炭素の多孔性構造のため、本質的に低い電池容量を有する。例えば、使用されている炭素として最も結晶性の高い黒鉛の場合にも、理論的な容量は、 LiC_6 の組成であるとき、 372 mAh/g ほどである。これは、リチウム金属の理論的な容量が 3860 mAh/g であることに比べれば、僅か10%ほどに過ぎない。そこで、金属負極が有する既存の問題点にもかかわらず、再びリチウムのような金属を負極に導入し、電池の容量を向上させようという研究が活発に試みられている。

[0005] 代表的なものとして、Si、Sn、Alのような、リチウムと合金化可能な金属を主成分とする材料を負極活物質として使うことが検討されている。しかし、Si、Snのような、リチウムとの合金化が可能な物質は、リチウムとの合金化反応時に体積膨張を伴って、金属材料粒子が微粉化し、そのため金属材料粒子間の接触が低下して電極内で電氣的に孤立する活物質が発生したり、金属材料粒子が電極から脱離して、内部抵抗の増加、容量の低下が生じたり、結果としてサイクル特性を低下させ、また、比表面積拡大による電解質分解反応を深刻化させるなどの問題点を抱えている。

[0006] かかる金属材料の使用による問題点を解決するために、金属に比べて体積膨張率が相対的に低い二種以上の金属酸化物を負極活物質の材料として使用する検討も進められている。

例えば、特許文献1にはケイ素濃度傾斜のあるケイ素酸化物に酸化チタンを被覆した材料をリチウムイオン二次電池の負極活物質として使用し、高容量で改良されたサイクル特性を有する電池を得ることが開示されている。

また、特許文献2にはケイ素ナノ粒子分散したケイ素酸化物粒子表面に酸化チタンを被覆した材料が二次電池用負極材として提案されている。

さらにまた、非特許文献1にはケイ素酸化物にアナターゼ型の酸化チタンを被覆した材料がリチウムイオン電池の負極材料に用いることが開示されている。

[0007] しかし、ケイ素酸化物系化合物に酸化チタンを被覆して得られた材料を使用した、いずれの公知技術も最初の容量およびサイクル特性において一定程度の改良が認められるものの、繰り返し充放電を行うことにより可逆的に利用可能な容量が徐々に低下し、実用化に耐えうるサイクル特性が得られていない。

さらに、負極材料を得るには製造方法として生産性に劣り、結果として高いコストを必要とする技術であった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：US2014/0057176A1

特許文献2：特開2011-96455号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：J.Mater.Chem., (2012) 22 7999-8004

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] リチウムイオン二次電池負極活物質には、従来の負極材料の有するかかる問題点を解決し、充放電サイクル劣化が極めて抑制された、高容量で優れた充放電特性を示す負極活物質の開発、および生産性に優れたその製造方法が、依然として求められている。

本発明の課題は、その要求に応える、充放電サイクル劣化が極めて抑制された、高容量で優れた充放電特性を有する二次電池用負極活物質を高い生産性で以って製造する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題についてその解決に向けて鋭意検討した結果、リ

チウムイオン二次電池用の負極活物質として用いた際に、得られる二次電池が、充放電サイクル劣化が極めて抑制された、高容量で優れた充放電特性を有する、負極活物質を高い生産性で以って製造する方法を見出した。

[0012] 本発明の第1の態様は、

ケイ素-チタン酸化物複合体を含んでなるリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法であって、

該リチウムイオン二次電池用負極活物質に含まれるケイ素-チタン酸化物複合体は、ケイ素酸化物に、酸化チタンを被覆することによって得られ、

該ケイ素酸化物は、

a) 式(1)で示されるケイ素化合物を加水分解および縮合反応をさせて得られる、水素シルセスキオキサン重合体(HPSQ)を、不活性ガス雰囲気下で、熱処理して得られ、

b) ケイ素(Si)、酸素(O)及び水素(H)を含有し、

c) 赤外分光法により測定したスペクトルにおいて、 $820\sim 920\text{ cm}^{-1}$ にあるSi-H結合に由来するピーク1の強度(I_1)と $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ にあるSi-O-Si結合に由来するピーク2の強度(I_2)の比(I_1/I_2)が0.01から0.35の範囲にあり、

d) 一般式 SiO_xH_y ($1 < x < 1.8$ 、 $0.01 < y < 0.4$)で表示されるものであることを特徴とする、

リチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

[0013] $\text{HSi}(\text{R})_3$ (1)

(式中、Rは、それぞれ同一あるいは異なる、ハロゲン、炭素数1~10の置換または非置換のアルコキシ、炭素数6~20の置換または非置換のアリールオキシ、および炭素数7~30の置換または非置換のアリールアルコキシから選択される基である。但し、炭素数1~10の置換または非置換のアルコキシ基、炭素数6~20の置換または非置換のアリールオキシ基、および炭素数7~30の置換または非置換のアリールアルコキシ基において、任意の水素はハロゲンで置換されていてもよい。)

[0014] 本発明の第2の態様は、前記、式(1)で示されるケイ素化合物がトリハロゲン化シランまたはトリアルコキシシランであることを特徴とする、本発明の第1の態様に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法である。

[0015] 本発明の第3の態様は、前記、水素シルセスキオキサン重合体(HPSQ)を、不活性ガス雰囲気下で、熱処理する際の温度が600℃から950℃であることを特徴とする、本発明の第1または第2の態様に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法である。

[0016] 本発明の第4の態様は、前記、水素シルセスキオキサン重合体(HPSQ)を、不活性ガス雰囲気下で、熱処理する際の温度が650℃から900℃であることを特徴とする、本発明の第1または第2の態様に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法である。

[0017] 本発明の第5の態様は、前記、ケイ素酸化物への、酸化チタンの被覆が、不活性ガス雰囲気下で200℃から900℃の温度範囲で熱処理されてなることを特徴とする、本発明の第1から第4の態様のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法である。

[0018] 本発明の第6の態様は、前記、ケイ素酸化物への、酸化チタンの被覆が、不活性ガス雰囲気下で250℃から850℃の温度範囲で熱処理されてなることを特徴とする、本発明の第1から第4の態様のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法である。

発明の効果

[0019] 本発明により、水素シルセスキオキサン重合体(HPSQ)の不活性ガス雰囲気下での熱処理による焼成物から直接得られる新しい構造のケイ素酸化物に酸化チタンを被覆することにより、負極活物質を低コストで提供することができる。

また、本発明の製造方法で得られたリチウムイオン二次電池用負極活物質を用いて得られるリチウムイオン二次電池は、充放電サイクル劣化が極めて抑制された、高容量で優れた充放電特性を有している。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]赤外分光法（IR）による実施例および比較例で製造されたケイ素酸化物のIR吸収スペクトル図。

[図2]実施例1で製造されたケイ素酸化物（1）の顕微鏡（SEM）写真。

[図3]実施例1で製造されたケイ素酸化物（1）の粒度分布測定図。

[図4]実施例1で製造されたケイ素-チタン酸化物複合体のX線光電子分光分析のスペクトル図。

[図5]コイン型のリチウムイオン二次電池の構成例を示す図。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明についてより詳細に説明する。

<水素シルセスキオキサン重合体（HPSQ）の製造>

本発明に用いる水素シルセスキオキサン重合体（HPSQ）は、式（1）で示されるケイ素化合物を加水分解および縮合反応をさせて得られる。

[0022]
$$\text{HSi}(\text{R})_3 \quad (1)$$

式（1）において、Rは、それぞれ同一あるいは異なる、ハロゲン、水素、炭素数1～10の置換または非置換のアルコキシ、および炭素数6～20の置換または非置換のアリールオキシから選択される基である。但し、炭素数1～10の置換または非置換のアルコキシ基、および炭素数6～20の置換または非置換のアリールオキシ基において、任意の水素はハロゲンで置換されていてもよい。

[0023] 式（1）で表されるケイ素化合物としては具体的には、下記の化合物等が挙げられる。

例えば、トリクロロシラン、トリフルオロシラン、トリブロモシラン、ジクロロシラン等のトリハロゲン化シランやジハロゲン化シラン、トリn-ブトキシシラン、トリt-ブトキシシラン、トリn-プロポキシシラン、トリi-プロポキシシラン、ジn-ブトキシエトキシシラン、トリエトキシシラン、トリメトキシシラン、ジエトキシシラン等のトリアルコキシシランやジアルコキシシラン、更にはトリアリールオキシシラン、ジアリールオキシシ

ラン、ジアリールオキシエトキシシラン等のアリールオキシシランまたはアリールオキシアルコキシシランが挙げられる。

[0024] これらのうち、反応および入手の容易性と製造コストの観点から好ましいのはトリハロゲン化シランまたはトリアルコキシシランであり、特に好ましいのはトリハロゲン化シランである。

[0025] これらの式（１）で表されるケイ素化合物は単独で用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。

[0026] また、本発明に用いる式（１）で表されるケイ素化合物は、加水分解性および縮合反応性が高く、水素シルセスキオキサン重合体（HPSQ）が容易に得られるばかりでなく、不活性ガス雰囲気下で熱処理した際に得られるケイ素酸化物のSi-H結合量を制御し易い。

[0027] 次に、式（１）で表されるケイ素化合物の加水分解は、公知の方法、例えば、アルコール又はDMF等の溶媒中、塩酸等の無機酸又は酢酸等の有機酸および水の存在下、常温又は加熱下で、実施することができる。したがって、加水分解後の反応液中には式（１）で表されるケイ素化合物の加水分解物に加えて、溶媒、酸及び水並びにこれらに由来する物質を含有していてもよい。

[0028] また、加水分解後の反応液中には、式（１）で表されるケイ素化合物が完全に加水分解されていなくてもよく、その一部が残存していてもよい。

この時、加水分解反応に加えて、加水分解物の縮重合反応も部分的に進行する。

ここで、縮重合反応が進行する程度は、加水分解温度、加水分解時間、酸性度、及び／又は、溶媒等によって制御でき、例えば、後述するように目的とするケイ素酸化物に応じて適宜に設定することができる。

[0029] 本発明においては、その生産性と製造コストを考慮して、加水分解と縮合反応を一つの反応器で、同一の条件下に並行して行う方法がより適している。

反応条件としては、攪拌下、酸性水溶液中に式（１）で表されるケイ素化

合物を添加し、 -20°C ～ 50°C 、好ましくは 0°C ～ 40°C 、特に好ましくは 10°C ～ 30°C の温度で、0.5時間～20時間、好ましくは1時間～10時間、特に好ましくは1時間～5時間反応させる。

[0030] 酸性度としては、通常pH6以下に調整することが好ましく、より好ましくはpH3以下である。このpH調整に用いる酸としては有機酸、無機酸のいずれも使用可能である。

具体的には、有機酸としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、クエン酸などが例示され、無機酸としては塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などが例示されるが、加水分解反応およびその後の重縮合反応を制御して行うことが容易にでき、入手やpH調整、および反応後の処理も容易であることから塩酸が好ましい。

[0031] また、式(1)で表されるケイ素化合物としてトリハロゲン化シラン等のハロゲン化シランを用いた場合には、水の存在下で酸性水溶液が形成されるので、特に酸を別途加える必要は無く、本発明の好ましい態様の一つである。

[0032] 加水分解反応および重縮合反応終了後、濾過分離あるいは遠心分離等により液体部分を分離除去し、場合によっては、水洗浄あるいは有機溶剤洗浄した後、乾燥し、水素シルセスキオキサン重合体(HPSQ)を得る。

<ケイ素酸化物の製造>

[0033] 本発明に用いるケイ素酸化物は、上記の方法で得られた水素シルセスキオキサン重合体(HPSQ)を不活性ガス雰囲気下で、熱処理して得られる。本発明でいう「不活性ガス」は、酸素を含まないことが必要であるが、HPSQを熱処理する際に二酸化ケイ素の生成を本発明の効果に悪影響を与えない程度に抑えられていればよく(すなわち I_1/I_2 の値が本発明で規定する数値範囲内となればよく)、したがって「不活性ガス」もその目的を達成できるように酸素が除去されていればよい。このようにして得られたケイ素酸化物の組成を元素分析により測定すると、ケイ素(Si)、酸素(O)及び水素(H)を含有しており、一般式 SiO_xH_y ($1 < x < 1.8$ 、 $0.01 < y < 0.4$)で表示されるケイ素酸化物である。

- [0034] x が $1 < x < 1.8$ 、好ましくは $1.2 < x < 1.8$ 、より好ましくは $1.3 < x < 1.7$ の範囲にあれば、ケイ素酸化物を製造し易く、十分な電池容量が得られる。 y が $0.1 < y < 0.4$ 、好ましくは $0.1 < y < 0.3$ の範囲であれば、得られる二次電池が、優れた充放電容量と容量維持率が向上した良好なサイクル特性を有する。
- [0035] さらに、本発明に用いるケイ素酸化物は、赤外分光法（IR）により測定したスペクトルにおいて、 $820 \sim 920 \text{ cm}^{-1}$ にあるSi-H結合に由来するピーク1の強度（ I_1 ）と $1000 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ にあるSi-O-Si結合に由来するピーク2の強度（ I_2 ）の比（ I_1/I_2 ）が 0.01 から 0.35 の範囲にあるケイ素酸化物である。
- [0036] 上記のピーク1の強度（ I_1 ）とピーク2の強度（ I_2 ）の比（ I_1/I_2 ）が 0.01 から 0.35 、好ましくは 0.01 から 0.30 、より好ましくは 0.03 から 0.20 の範囲にあれば、適量のSi-H結合の存在により、電池とした場合に充放電サイクル劣化が極めて抑制された、高容量で優れた充放電特性を発現させることができる。
- [0037] 本発明に用いるケイ素酸化物は、既述の水素シルセスキオキサン重合体（HP SQ）を不活性ガス雰囲気下で、熱処理して得られる。
- 熱処理は、詳細を前に述べた通り、不活性ガス雰囲気下で行う必要がある。酸素が存在する雰囲気下で熱処理を行うと二酸化ケイ素が生成することにより、所望の組成とSi-H結合量が得られない（上述の通り、不活性ガスは、本発明の目的を達成できる程度に酸素が除去されていればよい。）。
- 不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウムなどが挙げられる。これらの不活性ガスは、一般に使用されている高純度規格のものであれば問題なく使用できる。また、不活性気体を用いることなく、高真空により酸素を除去した雰囲気にし、熱処理することもできる。
- [0038] 本発明に用いる不活性ガス雰囲気下で熱処理をすることにより、水素シルセスキオキサン重合体（HP SQ）は 600°C 近辺からSi-H結合の脱水素が始まり、Si-Si結合が生成する。Si-Si結合は適度に成長させ

ると優良なLi吸蔵サイトとなり高充電容量の源となる。一方でSi-H結合は公知の電池材料成分である、COO⁻基のような官能基を持った結着剤と相互に作用し、柔軟かつ強固な結合を形成するため、電池にした場合、良好なサイクル特性を発現する。

従って、高容量と良好なサイクル特性を共に発現させるには適量のSi-H結合を残存させることが必要となり、そのような条件を満足させる熱処理温度は600℃から950℃、好ましくは650℃から900℃である。

熱処理時間は、特に限定されないが、通常30分から10時間、好ましくは1から8時間である。

[0039] 上記の熱処理により、本発明に用いるケイ素酸化物が得られるが、既述の元素分析結果が SiO_xHy ($1 < x < 1.8$ 、 $0.01 < y < 0.4$)の範囲および赤外分光法によるピーク1の強度(I_1)とピーク2の強度(I_2)の比(I_1/I_2)が0.01から0.35、の範囲に入るように熱処理条件を適宜選択すれば良い。

[0040] かくして得られたケイ素酸化物は、その形状として本発明の合成法によって得られた水素シルセスキオキサン重合体(HPSQ)を熱処理して得られることから、図2に示した走査型電子顕微鏡(SEM)写真で明らかなように、粒径がサブミクロンの球状粒子である一次粒子がさらに凝集し粒径が数ミクロンの2次凝集体を形成している。

[0041] 一次粒子が小さいことで、リチウムイオン二次電池の負極材料として電池に用いた場合に、二次電池として充放電を繰り返す際に生じる膨張収縮時の応力が緩和され、サイクル劣化が抑制されサイクル特性向上に効果がある。また、複雑な2次凝集構造を持つことで結着剤との結着性が良好となり、さらに優れたサイクル特性を発現する。

[0042] ケイ素酸化物系負極活物質は、前記のごとく粒子径が小さいほど膨張収縮時の応力を緩和できるが、粒子径がナノサイズ、或いは粒子内部にナノ気孔構造を含むなど必要以上に比表面積が大きくなる粒子であると、電解液との接触面積も大きくなり、負極粒子表面での被膜形成反応量が増えサイクル特

性の悪化に繋がる。その点、本発明に用いるケイ素酸化物はサブミクロンサイズの適度な粒子径と、 $3 \sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$ の適度な比表面積を持っているため、酸化チタン被覆後においても、電解液との被膜形成反応による容量低下の影響は小さく、優れたサイクル特性が得られているものと考えられる。

[0043] また、図3に示したように、本発明に用いるケイ素酸化物は粒度分布が非常に狭い特徴を有する。この狭い粒度分布は、酸化チタン被覆時および負極製造時の取り扱い性が良好なばかりでなく、電極密度を高くすることが可能である。

[0044] <ケイ素-チタン酸化物複合体前駆体の製造（ケイ素酸化物への酸化チタン被覆）>

本発明に用いる、ケイ素-チタン酸化物複合体は上記の方法で得られたケイ素酸化物に酸化チタンを被覆することにより得られる。

被覆する方法は種々の方法が用いられる。

例えば酸化チタン粒子が溶媒中に懸濁した懸濁液中にケイ素酸化物を添加し、その後濾過、乾燥、熱処理する方法が挙げられるが、好ましいのはアルコキシチタン溶液中にケイ素酸化物を懸濁させた後、縮合反応させ酸化チタンの被膜をケイ素酸化物表面に被覆させてから、濾過、乾燥、熱処理する方法である。

[0045] 酸化チタン被覆に使用されるアルコキシチタンとしては、テトラアルコキシチタン、アリールオキシトリアルコキシチタン、ジアリールジアルコキシチタン等が挙げられる。好ましいのはテトラアルコキシチタンであり、具体的にはテトラオクトキシチタン、テトラ*n*-ブトキシチタン、テトラ*i*-プロポキシチタン、テトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン等が挙げられる。

[0046] 懸濁液中におけるケイ素酸化物とアルコキシチタンの縮合反応は、公知の方法、例えば、アルコール又はDMF等の溶媒中、必要に応じて塩酸等の無機酸又は酢酸等の有機酸および水の存在下、常温又は加熱下で、実施すること

ができる。

[0047] 反応条件としては、攪拌下、 -20°C ～ 50°C 、好ましくは 0°C ～ 40°C 、特に好ましくは 10°C ～ 30°C の温度で0.5時間～20時間、好ましくは1時間～10時間、特に好ましくは1時間～5時間反応させる。

[0048] また、前記ケイ素酸化物とアルコキシチタンの使用割合としては、最終のケイ素-チタン酸化物複合体において、酸化チタンが0.1重量%～10重量%、好ましくは0.2重量%～8重量%の被覆量範囲となるように用いる。

[0049] 縮合反応終了後、減圧乾燥し、または濾過分離若しくは遠心分離等により液体部分を分離除去し、場合によっては、溶剤洗浄した後、乾燥し、ケイ素-チタン酸化物複合体前駆体を得る。

<ケイ素-チタン酸化物複合体の製造>

[0050] 本発明に用いるケイ素-チタン酸化物複合体は、上記の方法で得られたケイ素-チタン酸化物複合体前駆体を不活性ガス雰囲気下で、熱処理して得られる。充放電サイクル劣化が極めて抑制された、高容量で優れた充放電特性を発現させる熱処理温度は 200°C から 900°C 、好ましくは 250°C から 850°C 、より好ましくは 250°C から 800°C である。

熱処理時間は、特に限定されないが、通常30分から10時間、好ましくは1から8時間である。

[0051] かくして、ケイ素-チタン酸化物複合体が得られるが、既述したように酸化チタンの被覆量としては、最終のケイ素-チタン酸化物複合体において、酸化チタンが0.1重量%～10重量%、好ましくは0.2重量%～8重量%の被覆量範囲である。

[0052] 被覆した酸化チタンの作用としては、以下の3つが考えられる。第一は活物質への導電性付与である。酸化チタン自体は絶縁体であるが、リチウム挿入で伝導帯に電子が注入されると導体化し、充電時に活物質表面の電子伝導性を大幅に向上させることができる。第二は活物質-電解液界面でのリチウムの受け渡しの促進である。ケイ素酸化物の充電反応は、ケイ素-酸素結合の開裂を伴い反応進行に大きなエネルギーを要するが、比較的低エネルギーで

リチウム脱挿入が可能な酸化チタン介することで電解液－活物質界面の活性障壁が低減され、スムーズな充放電反応を進行させることが可能となる。第三は形状安定化効果である。酸化チタンは構造変化を起こさずにリチウム脱挿入させることができるため、表面に配置することにより形状を安定化させ活物質の脱落や新生面発現による電解液の分解反応を抑制することができる。

本発明に用いるケイ素酸化物はそれ自身が高い充放電サイクル安定性を有するが、酸化チタンを被覆することで、以上のような作用が加わり更に高い充放電サイクル安定性が得られるものと考えられる。

[0053] <ケイ素－チタン酸化物複合体を含む負極活物質>

本発明は、上記の本発明の方法で得られたケイ素－チタン酸化物複合体を含んでなるリチウムイオン二次電池用負極活物質を提供する。

[0054] 電池は、高容量化のために大量の電流を充放電することが必須であることから、電極の電気抵抗が低い材料が要求されている。

従って、前記ケイ素－チタン酸化物複合体に炭素系物質を複合させることも本発明の一態様である。

炭素系物質を複合させるには、メカノフュージョンなどの機械的融合処理法やCVD (chemical vapor deposition) 等の蒸着法により、前記ケイ素－チタン酸化物複合体に炭素系物質を複合化させる方法や、ボールミルあるいは振動ミル等を用いた機械的混合法等により、前記ケイ素－チタン酸化物複合体内に炭素系物質を分散させる方法が挙げられる。

[0055] なお、前記ケイ素酸化物に炭素系物質を複合化させる方法においては、前記ケイ素－チタン酸化物複合体に炭素系物質前駆体を混合し、熱処理することにより前記ケイ素－チタン酸化物複合体に炭素系物質前駆体が転化した炭素系物質を複合化させることも可能である。

[0056] 本発明に用いる炭素系物質としては、黒鉛、カーボンブラック、グラフェン、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノフォーム、ピッチ系炭素繊維、ポリアクリロニトリル系炭素繊維および無定形炭素などの炭素系

物質が好ましく挙げられる。

[0057] また、本発明に用いる炭素系物質前駆体としては、熱処理により炭素系物質に転化し得る、炭素を含有する有機化合物や重合体が挙げられる。

例えば、メタン、エチレン、プロピレンやアセチレン等の炭化水素ガス類、スクロース、グルコース、セルロース等の糖類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリピロール、更には石油ピッチ、コールタールピッチ、アセチレンブラックが挙げられる。

[0058] なお、前記ケイ素－チタン酸化物複合体と炭素系物質との複合割合としては前記ケイ素－チタン酸化物複合体と炭素系物質の合計量に対して、炭素系物質が5～90重量%の範囲が好ましい。

[0059] <負極>

本発明により製造されるリウムイオン二次電池における負極は、前記ケイ素－チタン酸化物複合体あるいは前記炭素系物質を複合させたケイ素－チタン酸化物複合体を含有する負極活物質を用いて製造される。

例えば、前記のケイ素－チタン酸化物複合体あるいは前記炭素系物質を複合させたケイ素－チタン酸化物複合体を含んで形成された負極活物質および結着剤を含む負極混合材料を一定の形状に成形してもよく、該負極混合材料を銅箔などの集電体に塗布させる方法で製造されたものでもよい。負極の成形方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

[0060] より詳しくは通常のとおり前記ケイ素－チタン酸化物複合体、あるいは前記炭素系物質を複合させたケイ素－チタン酸化物複合体を含有する負極活物質と結着剤及び必要に応じて導電材料などの負極材料組成物を調製し、これを銅、ニッケル、ステンレスなどを主体とする棒状体、板状体、箔状体、網状体などの集電体に直接コーティングするか、または負極材料組成物を別途、支持体上にキャストし、その支持体から剥離させた負極活物質フィルムを集電体にラミネートして負極極板を得る。また、本発明の負極は、前

記で列挙した形態に限定されるものではなく、列挙した形態以外の形態でも可能である。

[0061] 結着剤としては、二次電池において一般的に使われるもので、負極活物質上のS i-H結合と相互作用のある、COO⁻基のような官能基を持ったものであれば、いずれも使用可能であり、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、アルギン酸、グルコマンナン、アミロース、サッカロース、及びその誘導体や重合体、さらに夫々のアルカリ金属塩の他、ポリイミド樹脂やポリイミドアミド樹脂が例示される。これら結着剤は単独で使用してもよいし、混合物であってもよく、更にまた集電体との結着性の向上、分散性を改善、結着剤自身の導電性の向上など別機能を付与する成分、例えば、スチレン-ブタジエン・ゴム系ポリマーやスチレン-イソプレン・ゴム系ポリマーが付加、混合されていてもよい。

[0062] <リチウムイオン二次電池>

本発明のケイ素酸化物を含んでなる負極活物質を用いたリチウムイオン二次電池は、次のように製造できる。

まず、Liを可逆的に吸蔵及び放出可能な正極活物質、導電助剤、結着剤及び溶媒を混合して正極活物質組成物を準備する。前記正極活物質組成物を負極と同様、通常に行われているとおり、金属集電体上に直接コーティング及び乾燥し、正極板を準備する。

前記正極活物質組成物を別途、支持体上にキャストした後、この支持体から剥離して得たフィルムを金属集電体上にラミネートして正極を製造することも可能である。正極の成形方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

[0063] 前記正極活物質としては、リチウム含有複合金属酸化物であって、当該二次電池の分野で一般的に使われるものであるならば何れも使用可能であり、例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ 、 $\text{LiNi}_{x-1}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$) $\text{Li}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$)などを挙げるができる。具体的な複合酸化物としては、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO

2、 LiFeO_2 、を挙げることができる。また、リチウムの酸化還元が可能な化合物である V_2O_5 、 TiS 及び MoS なども使用することができる。

[0064] 導電助剤としてはカーボンブラック、黒鉛微粒子などを使用し、結着剤としては、フッ化ビニリデン／六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ポリビニリデン（ PVDF ）、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリ四フッ化エチレン及びその混合物、スチレンブタジエン・ゴム系ポリマーを使用でき、溶媒としては、 N -メチルピロリドン、アセトン、水などを使用する。

この時、カソード活物質、導電助剤、結着剤及び溶媒の含有量は、リチウムイオン二次電池で一般的に使用することができる量とする。

[0065] 正極と負極との間に介在するセパレータとしては、リチウムイオン二次電池で一般的に使われるものならば、何れも使用可能である。特に、電解質のイオン移動に対して低抵抗であり、又は電解液含浸能に優れるものが好ましい。具体的には、ガラスファイバー、ポリエステル、テフロン（登録商標）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ四フッ化エチレン（ PTFE ）、その化合物のうちから選択された材質であって、不織布または織布の形態でもよい。

より具体的には、リチウムイオン二次電池の場合には、ポリエチレン、ポリプロピレンのような材料からなる巻き取り可能なセパレータを使用し、リチウムイオンポリマー電池の場合には、有機電解液含浸能に優れたセパレータを使用するが、かかるセパレータの成形方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、下記方法によって製造可能である。

[0066] すなわち、高分子樹脂、充填剤及び溶媒を混合してセパレータ組成物を準備した後、前記セパレータ組成物を電極上部に直接コーティング及び乾燥してセパレータフィルムを形成するか、または前記セパレータ組成物を支持体上にキャスト及び乾燥した後、前記支持体から剥離させたセパレータフィルムを電極上部にラミネートして形成できる。

前記高分子樹脂は、特に限定されず、電極板の結着剤に使われる物質が何

れも使用可能である。例えば、フッ化ビニリデン／六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ポリビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート及びその混合物などが使用できる。

[0067] 電解液としては、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジエチレン、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、炭酸ブチレン、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、 γ -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、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、スルフォラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、炭酸ジメチル、炭酸メチルイソプロピル、炭酸エチルプロピル、炭酸ジプロピル、炭酸ジブチル、ジエチレングリコールまたは、ジエチルエーテルなどの溶媒またはそれらの混合溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ただし、 x は自然数)、 LiCl 、 LiI のようなリチウム塩からなる電解質のうち一種またはそれらを二種以上混合したものを溶解して使用できる。

[0068] また、それ以外の種々の非水系電解質や固体電解質も使用できる。例えば、リチウムイオンを添加した各種イオン液体、イオン液体と微粉末を混合した擬似固体電解質、リチウムイオン導電性固体電解質などが使用可能である。

[0069] 更にまた、充放電サイクル特性を向上させる目的で、前記の電解液に、負極活物質表面に安定な被膜形成を促進する化合物を適宜含有させることも本発明の一態様である。例えば、ビニレンカーボネート (VC)、フルオロベンゼン、環状フッ素化カーボネート [フルオロエチレンカーボネート (FEC)、トリフルオロプロピレンカーボネート (TFPC)、など]、または、鎖状フッ素化カーボネート [トリフルオロジメチルカーボネート (TFDMC)、トリフルオロジエチルカーボネート (TFDEC)、トリフルオロ

エチルメチルカーボネート（TFEMC）など]などのフッ素化カーボネートが効果的である。特に好ましいのは、フルオロエチレンカーボネート（FEC）である。

FECを添加すると、初回充電時にFECが負極上で還元分解されLiFや Li_2CO_3 など分解生成物を形成する。これらの分解生成成分は負極活物質表面で重合して安定化し優良な被膜を形成する。この被膜は過酷な充放電環境下でも安定して存在し、リチウムイオンの移動を促進するとともに、電解液の分解反応を抑止する役割も果たすと考えられる。

なお、前記環状フッ素化カーボネートおよび鎖状フッ素化カーボネートは、エチレンカーボネートなどのように、溶媒として用いることもできる。

[0070] 前述のような正極極板と負極極板との間にセパレータを配して電池構造体を形成する。かかる電池構造体をワインディングするか、または折りたたんで円筒形電池ケース、または角型電池ケースに入れた後、電解液を注入すればリチウムイオン二次電池が完成する。

[0071] また、前記電池構造体をバイセル構造に積層した後、これを有機電解液に含浸させ、得られた物をパウチに入れて密封すれば、リチウムイオンポリマー電池が完成する。

[0072] 本発明に用いる水素シルセスキオキサン重合体（HPSQ）を熱処理することにより形成されるケイ素酸化物は、従来一般的なケイ素酸化物に比べて、図1から分かるように、赤外分光法（IR）により測定したスペクトルにおいて、 $820\sim 920\text{ cm}^{-1}$ にあるSi-H結合に由来するピーク1の強度（ I_1 ）と $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ にあるSi-O-Si結合に由来するピーク2の強度（ I_2 ）の比（ I_1/I_2 ）が0.01から0.35の範囲にあり、また、表1の元素分析値に示すように一般式 SiO_xH_y （ $1 < x < 1.8$ 、 $0.01 < y < 0.4$ ）で表示されるケイ素酸化物であることから、該ケイ素酸化物に酸化チタンを被覆したケイ素-チタン酸化物複合体を含んでなる負極活物質を用いて製造されたリチウムイオン二次電池は、充放電サイクル劣化が極めて抑制された、高容量で優れた充放電特性を示すことができる

と考える。

実施例

[0073] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0074] 本実施例においては、実施例1～実施例5、並びに比較例1～比較例3において調製したケイ素酸化物およびケイ素-チタン酸化物複合体について、各種分析・評価を行った。

各実施例及び比較例における「赤外分光法測定」を始めとした各種分析に用いた測定装置及び測定方法、並びに「電池特性の評価」は、以下のとおりである。

[0075] (赤外分光法測定)

赤外分光法測定は、赤外分光装置として、Thermo Fisher Scientific製 Nicolet iS5 FT-IRを用いて、KBr法による透過測定（分解能 4 cm^{-1} 、スキャン回数16回、データ間隔 1.928 cm^{-1} 、検出器DTGS KBr）にて、 $820\sim 920\text{ cm}^{-1}$ にあるSi-H結合に由来するピーク1の強度（ I_1 ）および、 $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ にあるSi-O-Si結合に由来するピーク2の強度（ I_2 ）を測定した。なお、各々のピーク強度は、対象のピークの始点と終点を直線で結び、部分的にベースライン補正を行った後、ベースラインからピークトップまでの高さを計測して求めた。

[0076] (元素分析)

元素組成分析については、試料粉末をペレット状に固めたのち、 2.3 MeV に加速したHeイオンを試料に照射し、後方散乱粒子のエネルギースペクトル、及び前方散乱された水素原子のエネルギースペクトルを解析することにより水素を含めた確度の高い組成値が得られるRBS（ラザフォード後方散乱分析）/HFS（水素前方散乱分析）法により行った。ケイ素、酸素、チタンの含有量はRBSスペクトル解析にて計測し、水素含有量はRBSとHFSのスペクトルを用いた解析により計測した。また、酸化チタン含有量は、チタンが全て二酸化チタン化していると仮定し、チタン含有量を（ TiO_2

$/Ti = 79.87 / 47.87 = 1.67$) 1.67倍することにより換算した。

測定装置はNational Electrostatics Corporation製 Pelletron 3SDHにて、入射イオン：2.3 MeV He、RBS/HFS同時測定時入射角：75 deg.、散乱角：160 deg.、試料電流：4 nA、ビーム径：2 mm φの条件で測定した。

[0077] (酸化チタン被覆層の分析)

酸化チタン被覆層の分析は、X線光電子分光分析装置 PHI Quanera SXM [ULVAC-PHI] を用い、X線源に単色化されたAl K α 、出力15 kV/25 W、ビーム径100 μ m φで行い、Ti 2p、O 1sのピーク位置とピーク形状から結合状態を特定した。

[0078] (粒度分布測定)

粒度分布測定は、レーザー回折散乱式粒度分測定装置 (ベックマンコールター社製、LS-230) を用いて、試料粉末を純水中に超音波分散させレーザー回折法により測定した。

[0079] (BET比表面積)

BET比表面積は、試料粉末1 gを測定セルに投入後、窒素ガスでパージしながらマントルヒーターを用いて、250°Cで2時間乾燥後、1時間かけて室温まで冷却したのち、マルバーン社製、Nova 4200eにて測定した。

[0080] (電池特性の評価)

本発明により製造されるケイ素-チタン酸化物複合体を含有する負極活物質を用いたリチウムイオン二次電池等の充放電特性は、次のようにして測定した。

株式会社ナガノ製BTS 2005Wを用い、ケイ素-チタン酸化物複合体1 g重量あたり、100 mAの電流で、Li電極に対して0.001 Vに達するまで定電流充電し、次に0.001 Vの電圧を維持しつつ、電流が活物質1 g当たり20 mA以下の電流値になるまで定電圧充電を実施した。

充電が完了したセルは、約30分間の休止期間を経た後、活物質1g当たり100mAの電流で電圧が1.5Vに達するまで定電流放電を行った。

また、充電容量は、定電圧充電が終了するまで積算電流値から計算し、放電容量は、電池電圧が1.5Vに到達するまでの積算電流値から計算した。各充放電の切り替え時には、30分間、開回路で休止した。

[0081] 充放電サイクル特性についても同様の条件で行った。

なお、充放電効率は、初回（充放電の第1サイクル目）の充電容量に対する放電容量の比率とし、容量維持率は初回の放電容量に対する、充放電100サイクル目の放電容量の比率とした。

[0082] （水素シルセスキオキサン重合体（HPSQ）の調製）

（合成例1）

300mlの三口フラスコに、純水96gを仕込んだ後、フラスコ内を窒素にて置換した。続いてフラスコを氷冷しながら、攪拌下にトリクロロシラン16.0g（118mmol）を20℃にて滴下した。滴下終了後、攪拌しながら20℃にて加水分解反応および縮合反応を2時間行った。

反応時間経過後、メンブランフィルター（孔径0.45μm、親水性）を用いて反応物をろ過し、固体を回収した。得られた固体を80℃にて10時間、減圧乾燥し、水素シルセスキオキサン重合体（1）6.03gを得た。

[0083] （合成例2）

3lのセパブルフラスコに、36重量%濃度の塩酸12.2g（120mmol）及び純水1.19kgを仕込み、攪拌下にトリメトキシシラン（東京化成）167g（1.37mol）を25℃にて滴下した。滴下終了後、攪拌しながら25℃にて加水分解反応および縮合反応を2時間行った。

反応時間経過後、反応物をメンブランフィルター（孔径0.45μm、親水性）にてろ過し、固体を回収した。得られた固体を80℃にて10時間、減圧乾燥し、水素シルセスキオキサン重合体（2）76.0gを得た。

[0084] [実施例1]

（ケイ素酸化物の調製）

SSA-Sグレードのアルミナ製ボートに、合成例1と同様にして得られた水素シルセスキオキサン重合体(1) 20.0gをのせた後、該ボートを真空パージ式チューブ炉 KTF43N1-VPS (光洋サーモシステム社製) にセットし、熱処理条件として、アルゴンガス雰囲気下 (高純度アルゴンガス99.999%) にて、アルゴンガスを250ml/分の流量で供給しつつ、4℃/分の割合で昇温し、900℃で1時間焼成することで、ケイ素酸化物を得た。

次いで、得られたケイ素酸化物を乳鉢にて5分間解砕粉碎し、目開き32μmのステンレス製篩を用いて分級することにより最大粒子径が32μmである粉粒状のケイ素酸化物(1)、18.9gを得た。得られたケイ素酸化物(1)の赤外分光測定の結果を図1に、元素分析結果を表1に示す。

[0085] (酸化チタン被覆処理)

エタノール (和光純薬: 特級試薬) 95mlを仕込んだ300mlナス型フラスコに、得られたケイ素酸化物(1) 18.9gを投入し、超音波洗浄器で3分間、マグネチックスターラーで5分間分散処理を行う。分散処理後、攪拌しながらテトライソプロポキシチタニウム (Alfa Aesar 95%試薬) 3.64gを滴下し、室温下で攪拌を1.5時間継続した。1.5時間後、攪拌を停止しエバポレータを使って溶媒を濃縮した。溶媒が揮発したところでフラスコごと減圧乾燥器に移し、1時間60℃で加熱減圧乾燥してケイ素-チタン酸化物複合体前駆体粉末を回収した。

[0086] 回収したケイ素-チタン酸化物複合体前駆体粉末を前記ケイ素酸化物の調整と同様に真空パージ式チューブ炉 KTF43N1-VPSにセットし、熱処理条件として、アルゴンガス雰囲気下にて、アルゴンガスを250ml/分の流量で供給しつつ、4℃/分の割合で昇温し、400℃で1時間焼成する。次いで乳鉢による解砕とステンレス製篩による分級を行い、最大粒子径が32μmである粉粒状のケイ素-チタン酸化物複合体(1)、19.3gを得た。

ケイ素-チタン酸化物複合体(1)の元素分析結果を表1に示す。

また、ケイ素-チタン酸化物複合体（1）のチタンの化学状態を調べるため、X線光電子分光装置を用いて、表面分析を行った結果、チタンは酸化チタンとして表面に結合していることを確認した。X線光電子分光分析 Ti 2p及びO 1sのスペクトルを図4に示す。

ケイ素-チタン酸化物複合体（1）のRBS元素分析法で測定したチタン含有量は、2.9重量%で、酸化チタンに換算すると4.9重量%に相当する含有量であった。

[0087] （負極体の作成）

カルボキシメチルセルロースの2重量%水溶液20g中に、前記ケイ素-チタン酸化物複合体（1）3.2gと0.4gのアセチレンブラックを加え、フラスコ内で攪拌子を用いて15分間混合した後、固形分濃度が15重量%となるよう蒸留水を加え、さらに15分間攪拌してスラリー状組成物を作成した。このスラリー状組成物をプライミックス社製の薄膜旋回型高速ミキサー（フィルミックス40-40型）に移し、回転数20m/sで30秒間、攪拌分散を行った。分散処理後のスラリーを、ドクターブレード法により、銅箔ロール上にスラリーを200 μ mの厚さにて塗工した。

[0088] 塗工後、80 $^{\circ}$ Cのホットプレートにて90分間乾燥した。乾燥後、負極シートを2t小型精密ロールプレス（サンクメタル社製）にてプレスした。プレス後、 ϕ 14.50mmの電極打ち抜きパンチHSNG-EPにて電極を打ち抜き、ガラスチューブオープンGTO-200（SIBATA）にて、80 $^{\circ}$ Cで、16時間減圧乾燥を行い、負極体を作成した。

[0089] （リチウムイオン二次電池の作成及び評価）

図4に示す構造の2032型コイン電池を作成した。負極1として上記負極体、対極3として金属リチウム、セパレータ2として微多孔性のポリプロピレン製フィルムを使用し、電解液としてLiPF₆を1モル/Lの割合で溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネート1:1（体積比）混合溶媒にフルオロエチレンカーボネート（FEC）を5重量%添加したものを使用した。

次いで、リチウムイオン二次電池の電池特性の評価を既述の方法で実施した。

結果を表 1 に示す。

[0090] [実施例 2]

ケイ素酸化物の調製において、水素シルセスキオキサン重合体 (1) の代わりに合成例 2 で合成した、水素シルセスキオキサン重合体 (2) を用いてケイ素酸化物 (2) を得た。引き続き実施例 1 と同様の手順であるがテトライソプロポキシチタニウムの滴下量を半分に減らして酸化チタン被覆処理を行い、ケイ素-チタン酸化物複合体 (2) を得た。

該ケイ素-チタン酸化物複合体 (2) について、実施例 1 と同様に負極体を作成し、リチウムイオン二次電池の電池特性を評価した。

ケイ素酸化物 (2) の元素分析結果ならびにケイ素-チタン酸化物複合体 (2) の元素分析結果および電池特性評価結果を表 1 に示す。

また、ケイ素-チタン酸化物複合体 (2) のチタン含有量は 1.5 重量% で、酸化チタンに換算すると 2.4 重量% に相当する含有量であった。

[0091] [実施例 3]

ケイ素酸化物の調製において、熱処理における焼成温度を 700℃ にしたこと以外は、実施例 1 と同様に行い、ケイ素酸化物 (3) およびケイ素-チタン酸化物複合体 (3) を得た。

該ケイ素-チタン酸化物複合体 (3) について、実施例 1 と同様に負極体を作成し、リチウムイオン二次電池の電池特性を評価した。

ケイ素酸化物 (3) の赤外分光測定の結果を図 1、元素分析結果を表 1 に示す。またケイ素-チタン酸化物複合体 (3) の元素分析結果および電池特性評価結果を表 1 に示す。

[0092] [実施例 4]

実施例 1 と同様の方法で得られたケイ素-チタン酸化物複合体 (1) 4.25 g およびアセチレンブラック 0.5 g を、アルギン酸ナトリウムの 2 重量% 水溶液 25 g 中に加えた後、フラスコ内で攪拌子を用いて 15 分混合しスラ

リー状組成物を作成した。該スラリー状組成物を用いること以外は実施例 1 と同様に負極体を作成し、リチウムイオン二次電池の電池特性を評価した。

[0093] [実施例 5]

実施例 1 と同様の負極体を使用し、二次電池作成の際に使用する電解液にフルオロエチレンカーボネートを添加していない以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。電池特性評価結果を表 1 に示す。

[0094] [比較例 1]

(ケイ素酸化物の調製)

ケイ素酸化物の調製において、熱処理における焼成温度を 1100℃にしたこと以外は、実施例 1 と同様に行い、ケイ素酸化物 (4) を得た。

得られたケイ素酸化物 (4) の赤外分光測定の結果を図 1 に、元素分析結果を表 1 に示す。

[0095] (負極体の作成)

前記ケイ素酸化物 (4) を用いた以外は、実施例 1 と同様に酸化チタン被覆を行い、得られたケイ素-チタン酸化物複合体 (4) を使用して負極体を作成した。

[0096] (リチウムイオン二次電池の作成及び評価)

負極体として、前記ケイ素-チタン酸化物複合体 (4) から作成された負極体を用いた以外は実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作成し、電池特性を評価した。電池特性評価結果を表 1 に示す。

[0097] [比較例 2]

ケイ素酸化物の調製において、熱処理における焼成温度を 500℃にしたこと以外は、実施例 1 と同様に行い、ケイ素酸化物 (5) を得た。

得られたケイ素酸化物 (5) の赤外分光測定の結果を図 1 に、元素分析結果を表 1 に示す。

[0098] 前記ケイ素酸化物を用いた以外は、実施例 1 と同様に酸化チタン被覆を行った後に負極体を作成し、得られた負極体を用いた以外は実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作成し、電池特性を評価した。電池特性評価結

果を表 1 に示す。

[0099] [比較例 3]

ケイ素酸化物として、市販の一酸化珪素（アルドリッチ社製 under 3 2 5 mesh）を $32\ \mu\text{m}$ のステンレス製篩を用いて分級することにより最大粒子径が $32\ \mu\text{m}$ である一酸化ケイ素粉末を用いた。

用いた一酸化ケイ素の赤外分光測定の結果、及び元素分析結果を表 1 に示す。

上記一酸化ケイ素をケイ素酸化物（1）の代わりに用いた以外は、実施例 1 と同様に酸化チタン被覆を行った後に負極体を作成し、得られた負極体を用いた以外は実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作成し、電池特性を評価した。電池特性評価結果を表 1 に示す。

なお、該ケイ素-チタン酸化物複合体のチタン含有量は 2.9 重量%で酸化チタンに換算すると 4.9 重量%に相当する含有量であった。

[0100] 本発明の実施例 1～5 及び比較例 1～3 の元素分析の結果及び各負極活物質を用いて作製した負極を採用した電池特性の評価結果は、表 1 に示すとおりである。

[0101]

[表1]

	熱処理 温度	ケイ素酸化物 元素分析 (モル比)			赤外分光 ピーク比	BET比 表面積	初回 充電容量	初回 放電容量	100 サイクル目の 放電容量	初回の 充放電効率	容量 維持率
		℃	Si	O							
実施例 1	900	1.00	1.50	0.03	0.08	3.8	1995	1253	1193	62.8	95.2
実施例 2	900	1.00	1.51	0.02	0.07	3.6	1975	1250	1196	63.3	95.7
実施例 3	700	1.00	1.52	0.20	0.14	6.2	1940	1135	1084	58.5	95.5
実施例 4	900	1.00	1.51	0.10	0.08	3.7	2010	1290	1223	64.2	94.8
実施例 5	900	1.00	1.52	0.04	0.07	3.9	2034	1237	1153	60.8	93.2
比較例 1	1100	1.00	1.50	0.01	<0.01	3.3	1750	898	661	51.3	73.6
比較例 2	500	1.00	1.55	0.47	0.38	7.4	1687	683	632	40.5	92.5
比較例 3	900	1.00	1.05	0.05	0.04	2.8	2150	1521	380	70.7	25.0

[0102] 上記結果によると、本発明で用いた水素シルセスキオキサン重合体（HPSQ）から作製される、適量のSi-H結合を有するケイ素酸化物に酸化チタン被覆処理したものは、何れも初期容量と100回目の放電容量ともに従来の炭素系負極活物質よりも高い容量を有し、しかも、容量低下が少なく、高い容量維持率、即ち充放電サイクル劣化が極めて抑制された、良好なサイクル特性を有するものであり、本発明の負極活物質は、負極材料として実用に耐え得るものと評価できる。

[0103] 比較例1において示したSi-H結合の少ないケイ素酸化物や、本発明以外の方法で得られたケイ素酸化物を酸化チタン被覆したものから作成された負極活物質（比較例3）を用いた負極を採用した電池特性は、本発明の負極活物質を採用した負極と同じ条件下で作製した電池特性と比較したとき、初回放電容量は一定程度の値を示すものの、急激に容量が低下し、さらに、炭素系負極活物質を用いたものより容量が低くなるなど、電池特性としては従来の電池のような特性を示し得ない負極活物質である。

また、比較例2において示したSi-H結合の多すぎるケイ素酸化物から作成された負極活物質を用いた負極を採用した電池特性は、サイクル特性は良好なもの、初回の放電容量が極めて低く実用性に乏しい。

産業上の利用可能性

[0104] 本発明の方法で得られたリチウムイオン二次電池用負極活物質及びそれを用いて負極を形成し、リチウムイオン二次電池に用いることにより、優れた容量を有し、優れた充放電特性とサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池を得ることができ、例えば、本発明は、電池の分野に、特に、二次電池の分野において有用な技術である。

符号の説明

- [0105] 1 : 負極材
2 : セパレータ
3 : リチウム対極

請求の範囲

[請求項1]

ケイ素－チタン酸化物複合体を含んでなるリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法であって、

該リチウムイオン二次電池用負極活物質に含まれるケイ素－チタン酸化物複合体は、ケイ素酸化物に、酸化チタンを被覆することによって得られ、

該ケイ素酸化物は、

a) 式(1)で示されるケイ素化合物を加水分解および縮合反応をさせて得られる、水素シルセスキオキサン重合体(HPSQ)を、不活性ガス雰囲気下で、熱処理して得られ、

b) ケイ素(Si)、酸素(O)及び水素(H)を含有し、

c) 赤外分光法により測定したスペクトルにおいて、 $820\sim 920\text{ cm}^{-1}$ にあるSi-H結合に由来するピーク1の強度(I_1)と $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ にあるSi-O-Si結合に由来するピーク2の強度(I_2)の比(I_1/I_2)が0.01から0.35の範囲にあり、

d) 一般式 SiO_xH_y ($1 < x < 1.8$ 、 $0.01 < y < 0.4$)で表示されるものであることを特徴とする、

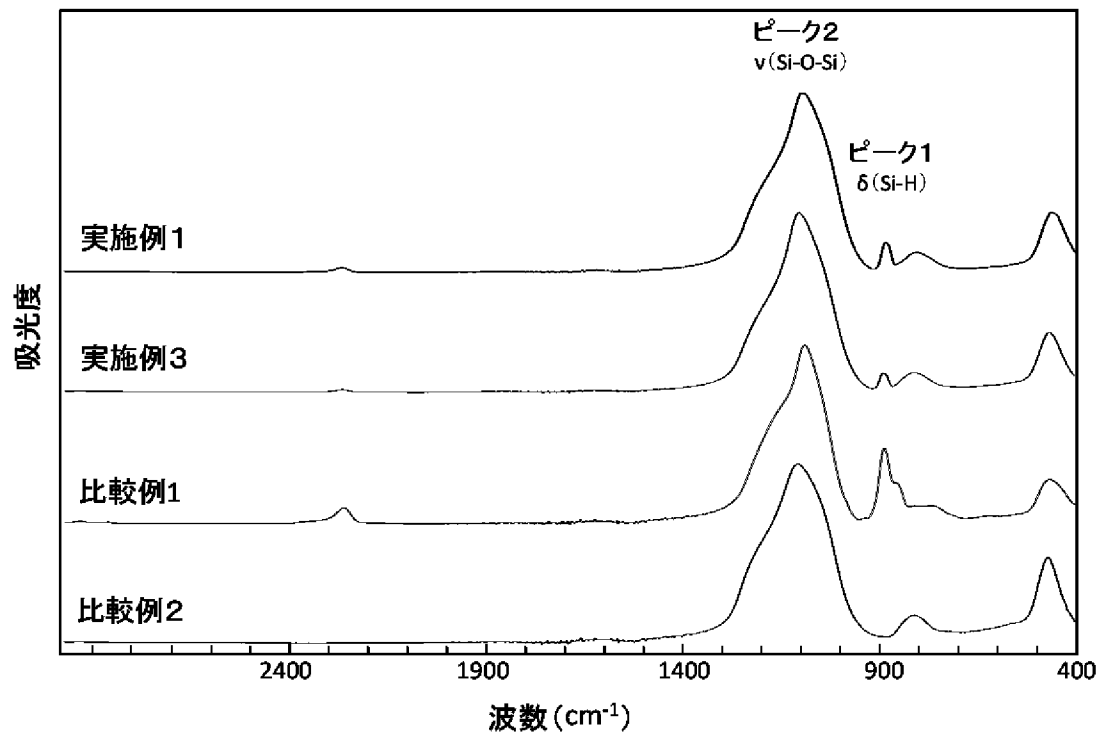
リチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。



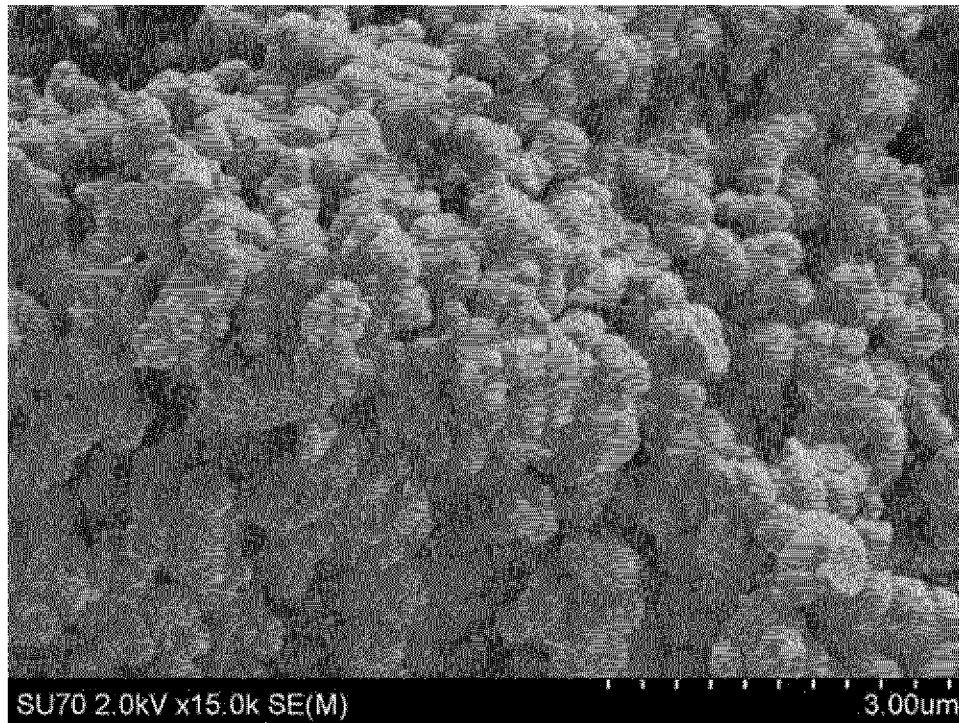
(式中、Rは、それぞれ同一あるいは異なる、ハロゲン、水素、炭素数1～10の置換または非置換のアルコキシ、炭素数6～20の置換または非置換のアリールオキシ、および炭素数7～30の置換または非置換のアリールアルコキシから選択される基である。但し、炭素数1～10の置換または非置換のアルコキシ基、炭素数6～20の置換または非置換のアリールオキシ基、および炭素数7～30の置換または非置換のアリールアルコキシ基において、任意の水素はハロゲンで置換されていてもよい。)

- [請求項2] 前記、式（1）で示されるケイ素化合物がトリハロゲン化シランまたはトリアルコキシシランであることを特徴とする、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。
- [請求項3] 前記、水素シルセスキオキサン重合体（HPSQ）を、不活性ガス雰囲気下で、熱処理する際の温度が600℃から950℃であることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。
- [請求項4] 前記、水素シルセスキオキサン重合体（HPSQ）を、不活性ガス雰囲気下で、熱処理する際の温度が650℃から900℃であることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。
- [請求項5] 前記、ケイ素酸化物への、酸化チタンの被覆が、不活性ガス雰囲気下で200℃から900℃の温度範囲で熱処理されてなることを特徴とする、請求項1から請求項4のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。
- [請求項6] 前記、ケイ素酸化物への、酸化チタンの被覆が、不活性ガス雰囲気下で250℃から850℃の温度範囲で熱処理されてなることを特徴とする、請求項1から請求項4のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

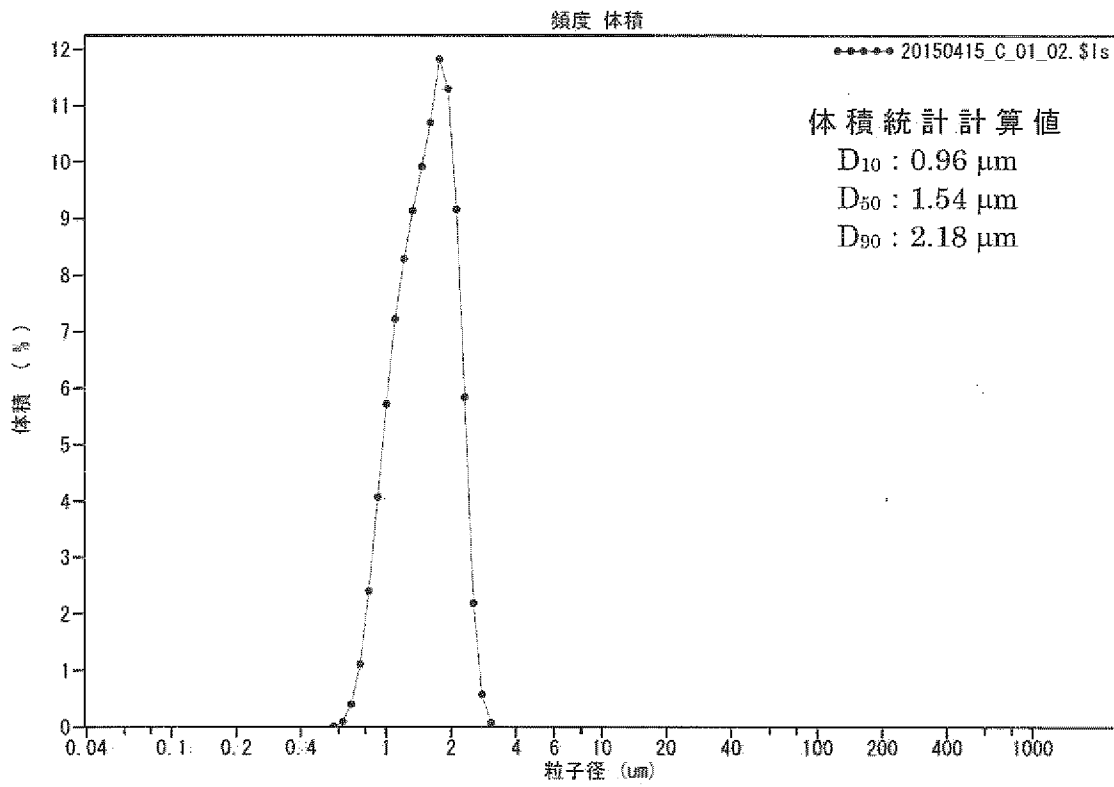
[図1]



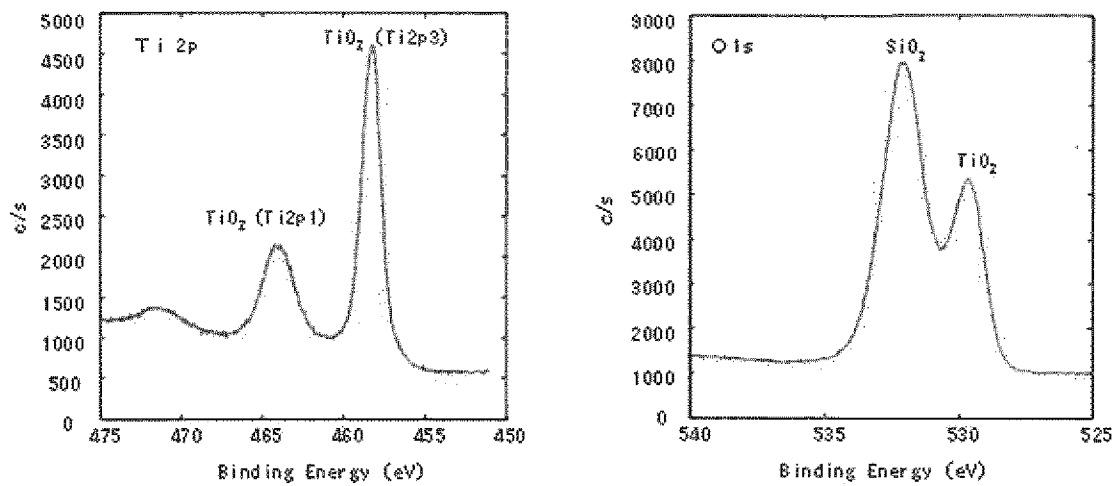
[図2]



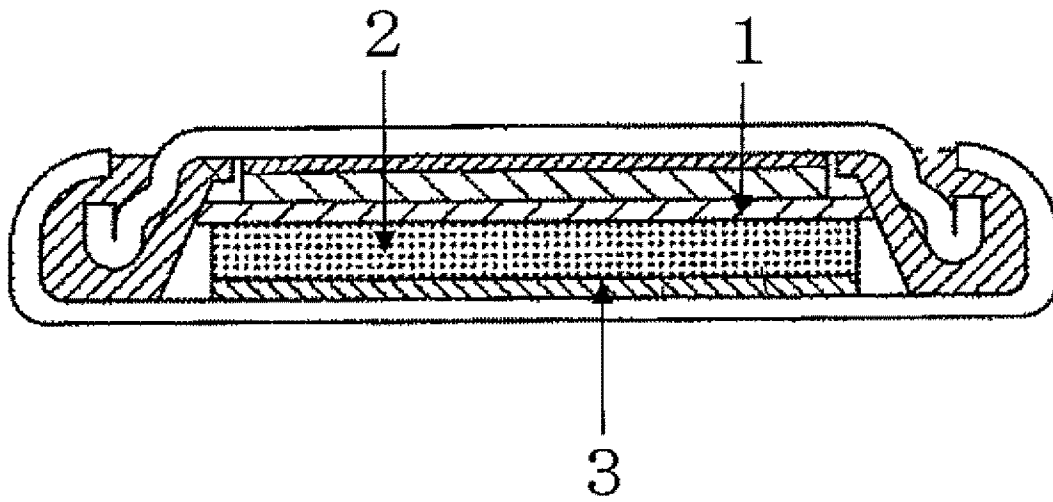
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/085520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/48(2010.01)i, C01B33/12(2006.01)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)
H01M4/48, C01B33/12, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-171813 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), claims 1 to 17; examples & US 2008/0166634 A1 claims 1 to 17; examples & KR 10-851969 B1 & CN 101232093 A	1-6
Y	JP 2006-190642 A (Industrial Technology Research Institute), 20 July 2006 (20.07.2006), claims 1 to 17; examples & US 2006/0147797 A1 claims 1 to 20; examples & TW 263702 B	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 26 December 2016 (26.12.16)	Date of mailing of the international search report 10 January 2017 (10.01.17)
--	--

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/JP2016/085520

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-96455 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 May 2011 (12.05.2011), claims 1 to 11; paragraph [0022]; examples & US 2011/0097627 A1 claims 1 to 26; paragraph [0035]; examples & CN 102054983 A	1-4
A	WO 2014/002602 A1 (JNC Corp.), 03 January 2014 (03.01.2014), examples & US 2015/0214548 A1 examples & EP 2869367 A1 & CN 104412423 A & KR 10-2015-27236 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M4/48(2010.01)i, C01B33/12(2006.01)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. H01M4/48, C01B33/12, 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 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016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） CAplus (STN)			
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	
Y	JP 2008-171813 A（三星エスディアイ株式会社）2008.07.24, 請求項 1-17, 実施例 & US 2008/0166634 A1, 請求項 1-17, 実施例 & KR 10-851969 B1 & CN 101232093 A	1-6	
Y	JP 2006-190642 A（財団法人工業技術研究院）2006.07.20, 請求項 1-17, 実施例 & US 2006/0147797 A1, 請求項 1-20, 実施例 & TW 263702 B	1-6	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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 26.12.2016		国際調査報告の発送日 10.01.2017	
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） 正 知晃 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 3648

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
Y	JP 2011-96455 A (信越化学工業株式会社) 2011.05.12, 請求項 1-11, 段落 0022, 実施例 & US 2011/0097627 A1, 請求項 1-26, 段落 0035, 実施例 & CN 102054983 A	1-4
A	WO 2014/002602 A1 (JNC株式会社) 2014.01.03, 実施例 & US 2015/0214548 A1, 実施例 & EP 2869367 A1 & CN 104412423 A & KR 10-2015-27236 A	1-6