

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-534915

(P2010-534915A)

(43) 公表日 平成22年11月11日 (2010. 11. 11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/134 (2010. 01)	HO 1 M 4/02 1 O 5	5 H O 2 9
HO 1 M 4/38 (2006. 01)	HO 1 M 4/38 Z	5 H O 5 0
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 E	
HO 1 M 4/587 (2010. 01)	HO 1 M 4/58 1 O 3	
HO 1 M 10/0566 (2010. 01)	HO 1 M 10/00 1 1 1	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2010-518345 (P2010-518345)
 (86) (22) 出願日 平成20年7月23日 (2008. 7. 23)
 (85) 翻訳文提出日 平成22年3月12日 (2010. 3. 12)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/070818
 (87) 国際公開番号 W02009/015175
 (87) 国際公開日 平成21年1月29日 (2009. 1. 29)
 (31) 優先権主張番号 60/961, 638
 (32) 優先日 平成19年7月23日 (2007. 7. 23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100072431
 弁理士 石井 和郎
 (74) 代理人 100117972
 弁理士 河崎 真一
 (74) 代理人 100133798
 弁理士 江川 勝
 (72) 発明者 ヘルレ, ピー, スブラマンニャ
 アメリカ合衆国 94043 カリフォル
 ニア州, マウンテンビュー, ミドルフィー
 ルド ウェイ 1931, スイート ビー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用多孔質網目構造電極

(57) 【要約】

非水電解質二次電池用の電極は、集電体、および前記集電体上に形成された電極活物質と導電性材料とバインダーとを含む混合物を具備する。前記電極活物質は、リチウムを吸蔵するナノ材料を含む多孔質酸化物を含む。前記電極活物質は、非水二次電池の電極で、好ましくは負極活物質として、用いられる。

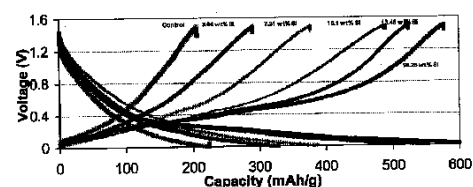


FIGURE 8
Comparison of 10th Cycle Voltage vs Capacity
for various nano-Si-TiO₂-C composites

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電体、および、前記集電体上に形成された、電極活物質と導電性材料とバインダーとを含む混合物を具備し、

前記電極活物質は、多孔質酸化物を含み、前記多孔質酸化物は、リチウムを吸蔵するナノ材料を含む、非水電解質二次電池用電極。

【請求項 2】

前記ナノ材料が、ナノサイズの方法、ナノ粒子、またはナノチューブである、請求項 1 記載の電極。

【請求項 3】

前記リチウムを吸蔵するナノ材料が、前記多孔質酸化物中の、錫、珪素、またはアルミニウムを含む、請求項 1 記載の電極。

【請求項 4】

前記多孔質酸化物が、金属酸化物または非金属酸化物である、請求項 1 記載の電極。

【請求項 5】

前記多孔質酸化物が、二酸化チタンのメソ多孔質網目構造体であり、前記リチウムを吸蔵するナノ材料が、錫のナノ粒子または珪素のナノ粒子を含む、リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子である、請求項 1 記載の電極。

【請求項 6】

集電体、および、前記集電体上に形成された、電極活物質と導電性材料とバインダーとを含む混合物を具備し、

前記電極活物質は、酸化物の多孔質網目構造体を具備し、前記酸化物の多孔質網目構造体は、リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子を含む、非水電解質二次電池用電極。

【請求項 7】

前記リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子が、錫ナノ粒子、珪素ナノ粒子、およびアルミニウムナノ粒子からなる群より選ばれる、請求項 6 記載の電極。

【請求項 8】

前記リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子が、錫ナノ粒子を含む、請求項 6 記載の電極。

【請求項 9】

前記リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子が、珪素ナノ粒子を含む、請求項 6 記載の電極。

【請求項 10】

前記ナノ粒子が部分的に非晶質である、請求項 6 記載の電極。

【請求項 11】

前記多孔質網目構造体が、さらに非晶質炭素を含む、請求項 6 記載の電極。

【請求項 12】

前記多孔質網目構造体が、メソ多孔質網目構造体である、請求項 6 記載の電極。

【請求項 13】

前記電極活物質が、さらにカーボンナノチューブを含む、請求項 6 記載の電極。

【請求項 14】

前記電極活物質が、さらに吸蔵されたりチウムを含む、請求項 6 記載の電極。

【請求項 15】

前記酸化物の多孔質網目構造体が、二酸化チタンの多孔質網目構造体である、請求項 6 記載の電極。

【請求項 16】

前記電極活物質が、二酸化チタンのメソ多孔質網目構造体を含み、前記リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子が、錫ナノ粒子または珪素ナノ粒子を含む、請求項 6 記載の電極。

【請求項 17】

正極、負極、および、前記正極と前記負極との間に介在する非水電解質を具備し、前記非水電解質は、非水溶媒およびリチウム塩を含み、

10

20

30

40

50

前記正極は、正極集電体、および前記正極集電体上に形成された正極活物質と第 1 導電性材料と第 1 バインダーとを含む混合物を含み、

前記負極は、負極集電体、および前記負極集電体上に形成された負極活物質と第 2 導電性材料と第 2 バインダーとを含む混合物を含み、

前記負極活物質または前記正極活物質の一方が、酸化物の多孔質網目構造体を含み、前記酸化物の多孔質網目構造体が、リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子を含む、非水電解質二次電池。

【請求項 18】

前記リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子が、錫ナノ粒子、珪素ナノ粒子およびアルミニウムナノ粒子からなる群より選ばれる、請求項 17 記載の非水電解質二次電池。

10

【請求項 19】

前記錫ナノ粒子、珪素ナノ粒子、または、アルミニウムナノ粒子が、吸蔵されたリチウムを含む、請求項 18 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 20】

前記正極活物質が、前記多孔質網目構造体を含む、請求項 17 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 21】

前記リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子が、錫ナノ粒子を含む、請求項 20 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 22】

前記リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子が、珪素ナノ粒子を含む、請求項 20 記載の非水電解質二次電池。

20

【請求項 23】

前記負極活物質が、前記多孔質網目構造体を含む、請求項 17 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 24】

前記リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子が、錫ナノ粒子を含む、請求項 23 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 25】

前記リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子が、珪素ナノ粒子を含む、請求項 23 記載の非水電解質二次電池。

30

【請求項 26】

前記多孔質網目構造体が、メソ多孔質網目構造体である、請求項 17 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 27】

前記多孔質網目構造体が、マクロ多孔質網目構造体である、請求項 17 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 28】

前記電極活物質が、さらにカーボンナノチューブを含む、請求項 17 記載の非水電解質二次電池。

40

【請求項 29】

前記多孔質網目構造体が、二酸化チタンのメソ多孔質網目構造体であり、前記リチウムを吸蔵する材料が、錫ナノ粒子または珪素ナノ粒子を含む、請求項 17 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 30】

セパレータをさらに含む、請求項 17 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 31】

前記電極活物質が、さらに吸蔵されたリチウムを含む、請求項 17 記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

50

【関連出願】

【0001】

本出願は、2007年7月23日提出の米国特許仮出願第60/961,638号の優先権を主張し、その米国特許仮出願の開示は、ここでの言及によって本明細書に組み込まれる。

【技術分野】

【0002】

本発明は、非水二次電池に関する。

【背景技術】

【0003】

パソコン、携帯電話、携帯情報端末(PDA)などのコードレス携帯電子機器、および、ビデオカメラ、ミニディスクプレーヤーなどのAV電子機器の小型軽量化が急速に進んでいる。これらの機器は小型かつ軽量に設計されているため、従来の鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池またはニッケル水素蓄電池で得られるよりも高いエネルギー密度を有する、小型かつ軽量の二次電池が要望されてきた。

【0004】

この要望を満たすため、非水電解質二次電池の開発が盛んに行われてきた。アノード材料として最良の候補はリチウム(3860mAh/g)であるが、充放電サイクル中にリチウムの溶解・析出が繰り返されるため、リチウムの表面に樹枝状リチウムが形成される。樹枝状の結晶は、充放電効率を低下させるとともに、セパレータを貫通して正極と接触する可能性があるため、短絡を起こして、電池寿命を受入れ難いほどに短縮させる。また、電子密度は樹枝状の結晶の端で高く、それにより非水溶媒の分解が起こる恐れがある。

【0005】

リチウム非水電解質二次電池用の負極活物質として、黒鉛など、リチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料が用いられてきた。負極活物質として黒鉛材料を用いた場合、リチウムは平均で約0.2Vの電位で放出される。この電位は非黒鉛炭素と比べて低いため、黒鉛は高いセル電圧および電圧の平坦性が望まれる用途に用いられてきた。しかし、黒鉛の理論的な放電容量が約372mAh/gであるため、代わりとなるアノード材料の探索が続けられている。したがって、これらの電池は、多くの軽量の携帯可能な電子・電気機器が必要とする高いエネルギー密度に対する要望を満たすことはできない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

リチウムの吸蔵・放出が可能で、かつ高容量を示す材料として、珪素や錫などの単体が挙げられる。珪素単体および錫単体は、それぞれ、 Li/Li^+ に対して低い電圧でリチウムと反応する、エネルギー密度の高い材料である。しかし、珪素および錫には、それぞれ、大きな体積膨張の問題がある。電池ケースがアルミニウム製もしくは鉄製の角形ケースであったり、樹脂膜が各面に形成されたアルミニウム箔(すなわち、アルミニウム積層シートなど)が電池ケースの外装要素であったりなど、電池ケースの強度が低い場合、負極の体積膨張で電池の厚さが大きくなり、その電池を収容する器具が破損する恐れがある。強度の高い電池ケースを用いた円筒形電池では、正極と負極との間に介在するセパレータが負極の体積膨張で強く圧迫され、セパレータ膜が破れる恐れがあり、またそのため電解質が枯渇する領域が正極と負極との間に形成され、これにより電池寿命はさらに短くなる。

【0007】

ただし、アノード材料として望ましいのは、ホスト構造をあまり変えることなく、そのホスト構造内の、 Li^+ イオン移動用の自由体積をより大きく有する材料である。安価でかつ無公害性の化合物を用いることで、環境を考慮した電池が実現されるであろう。よって、体積膨張の問題を持たないアルカリ金属イオン電池が引き続き必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一観点によれば、本発明は、非水二次電池用の電極材料であり、その電極材料を含む電極であり、また、その電極材料を含む非水二次電池である。電極材料は、リチウムを吸蔵するナノ材料を含む多孔質酸化物を含む。

【0009】

一観点において、本発明は、非水電解質二次電池用電極であり、前記電極は、集電体、および、前記集電体上に形成された、電極活物質と導電性材料とバインダーとを含む混合物を具備し、

前記電極活物質は、多孔質酸化物を含み、前記多孔質酸化物は、リチウムを吸蔵するナノ材料を含む。

10

【0010】

別の観点において、本発明は、非水電解質二次電池用電極であり、前記電極は、集電体、および、前記集電体上に形成された、電極活物質と導電性材料とバインダーとを含む混合物を具備し、

前記電極活物質は、酸化物の多孔質網目構造体を含み、前記酸化物の多孔質網目構造体は、リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子を含む。

【0011】

さらに別の観点において、本発明は、正極、負極、および、前記正極と前記負極との間に介在する非水電解質を含む非水電解質二次電池であって、前記非水電解質は、非水溶媒およびリチウム塩を含み、前記正極は、正極集電体、および前記正極集電体上に形成された、正極活物質と第1導電性材料と第1バインダーとを含む混合物を含み、前記負極は、負極集電体、および前記負極集電体上に形成された、負極活物質と第2導電性材料と第2バインダーとを含む混合物を含み、前記負極活物質または前記正極活物質の一方が、酸化物の多孔質網目構造体を含み、前記多孔質網目構造体が、リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子を含む。

20

30

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】非水電解質二次電池の概略図である。

【図2】実施例1の表1および表2に示される乾燥ゲル1-7のTG/DTG分析を示す。

【図3】1% H₂/Ar中400℃で4時間熱処理したSi/TiO₂/P123ゲルの、低角度での粉末X線(Cu Kα線)回折パターンを示す。

【図4】1% H₂/Ar中400℃で4時間熱処理したSi/TiO₂/P123ゲルの、低角度での粉末X線(Cu Kα線)回折パターンを示す。

【図5】1% H₂/Ar雰囲気中で熱処理したゲルの、粉末X線回折パターンを示す。

40

【図6】ナノSi/TiO₂/C複合体の吸脱着の、BETプロットを示す。

【図7】複合体のBJH分析を示す。

【図8】様々なナノSi/TiO₂/C複合体の、10サイクル目における、電圧対容量の比較を示す。

【図9】ナノSn/TiO₂/C複合体の、5サイクル目における、1Cでの電圧対容量の曲線を示す。

【図10】実施例3の表3の試料3-2を含む錫のCV測定を示す。

【図11】実施例5のナノAl試料の粉末X線回折を示す。

【図12】実施例5のナノAl試料の、低角度での粉末X線(Cu Kα線)回折を示す。

50

【図 1 3】実施例 5 の試料の B E T 表面積分析を示す。

【図 1 4】実施例 5 の試料の B J H 分析を示す。

【図 1 5】実施例 6 の試料 8 - 2 の、カーボンナノチューブを加えたナノ S i / T i O₂ / C 複合体の、電圧対容量の曲線を示す。

【発明を実施するための形態】

【0013】

明細書およびクレームにおいて、別に示さない限り、バインダー、導電性材料、負極活物質、正極活物質、リチウム塩、非水溶媒、添加剤、および、それらと類似した用語は、いずれも、そのような材料の混合物も包含する。別に指定しない限り、パーセンテージの

10

全ては重量%を指し、また、温度は全て摂氏での温度（セルシウス温度）の単位で示す。「メソ多孔質」という用語は、主な細孔分布が 2 nm ~ 50 nm にある多孔質材料を意味する。主な細孔分布が 2 nm 未満である材料は、ミクロ多孔質であるとみなす。主な細孔分布が約 50 nm を超える材料は、マクロ多孔質であるとみなす。「多孔質」という用語は、主な細孔分布がメソ多孔質、マクロ多孔質、またはミクロ多孔質の範囲にある、いかなる多孔質材料をも意味する。なお、メソ多孔質、ミクロ多孔質、およびマクロ多孔質という各用語は、当該技術分野において厳格に定義されておらず、文脈によって意味が変わる場合がある。本発明の多孔質材料は、約 100 nm までの細孔分布を有してもよい。また、本発明は、それぞれ異なる分布タイプの、細孔の分布パターンも考慮している。これは、メソ多孔質およびマクロ多孔質の各範囲における細孔から明らかである。

【0014】

20

本発明は、非水二次電池の電極材料としての、多孔質網目構造体材料の使用に関する。一つの観点において、本発明は、正極、負極、電解質、および任意で電極セパレータを含み、多孔質の電極材料を含む再充電可能な二次電池用の電極材料である。多孔質の電極材料は、正極材料または負極材料の一方であってもよいが、負極にとって有用であるものが好ましい。

【0015】

図 1 を参照すると、非水二次電池は、負極 1、負極リードタブ 2、正極 3、正極リードタブ 4、セパレータ 5、安全弁 6、蓋 7、排気孔 8、P T C（正の温度係数）素子 9、ガasket 10、絶縁体 11、電池ケースまたは電池缶 12、および絶縁体 13 を含む。ここで示す非水二次電池は円筒形であるが、他に、角形、アルミ袋またはコイン形など、い

30

【0016】

負極

負極 1 は、集電体、および、前記集電体上に形成された、負極活物質と導電性材料とバインダーとを含む混合物を含む。

【0017】

集電体は、用いられる充放電電位の範囲内で化学変化を起こさない導電性材料であれば何でもよい。一般的に、集電体は、銅、ニッケル、鉄、チタン、コバルトなどの金属；それらの金属の少なくとも一つを含む、ステンレス鋼などの合金；または、炭素、ニッケルまたはチタンで表面を被覆した、銅もしくはステンレス鋼である。集電体は、例えば、フィルム、シート、メッシュ、孔あきシート、ラス体、多孔体、発泡体、繊維質、または、好ましくは箔であってよい。銅箔もしくは銅合金箔、または、表面に銅層が、例えば電解析出によって析出された箔などが好ましい。一般的に、集電体の厚さは約 1 ~ 500 μm である。負極活物質と導電性材料とバインダーとの混合物の、集電体への結着力を向上させるため、集電体を表面粗さ R a 0.2 μm 以上に粗面化してもよい。

40

【0018】

負極活物質は、多孔質酸化物、または酸化物の多孔質網目構造体を含み、前記多孔質酸化物または前記酸化物の多孔質網目構造体は、リチウムを吸蔵するナノ材料を含む。多孔質酸化物または酸化物の多孔質網目構造体は、金属酸化物または非金属酸化物を含んでもよい。例えば、好ましい酸化物には、二酸化チタン、酸化珪素、または酸化アルミニウム

50

がある。これらは、式 $Ti_{1-x}Si_xO_2$ または式 $Ti_{1-x}Al_xO_y$ で表されるものであってもよい。酸化物、特に TiO_2 は、アナターゼ、ルチル型の多形体、または非晶質であってもよい。一般的に、これらの多孔質材料は高表面積（約 $100 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を有する。

【0019】

リチウムを吸蔵するナノ材料は、リチウムの吸蔵が可能な材料であれば何でもよい。ナノ材料には、ナノサイズの方法、ナノ粒子、「一部がナノ粒子である」材料、ナノリボン、ナノロッド、ナノウィスカー、またはナノチューブが挙げられる。ナノサイズの方法は、例えばナノサイズの方法など、少なくとも一つの次元で長さがナノスケールで測定できる材料を包含する。ナノサイズの方法をさらに説明すると、 H_2 -Ar 雰囲気下の錫塩還元などで還元された金属塩の場合、少なくとも一つの次元で長さがナノスケールで測定できる。ナノ粒子は、その一部が非晶質であってもよい。「一部がナノ粒子である」材料はナノ粒子の凝集体を含む。リチウムを吸蔵する好適なナノ材料は、錫ナノ粒子、珪素ナノ粒子、アルミニウムナノ粒子など、リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子、もしくはそれらの材料の混合物；または、鉛、ビスマス、アンチモン、インジウム、ゲルマニウム、 Mg 、 MgH_2 、 Si 合金もしくはそれら以外の類似した材料を含む。負極活物質は、さらにナノチューブを、より具体的にはカーボンナノチューブ（CNT）を、より詳細には多重壁カーボンナノチューブを含んでもよい。ナノチューブは当該技術分野で周知であり、その定義は当業者が通常使う意味に基づく。

【0020】

負極活物質の表面の少なくとも一部は、導電性材料で覆われている。導電性材料には、当該技術分野で公知のものであれば、何を用いてもよい。一般的な導電性材料としては、例えば、天然黒鉛（鱗状黒鉛）、合成黒鉛、膨張黒鉛といった黒鉛などの炭素；アセチレンブラック、ケッチェン（登録商標）ブラック（高度に構造化されたファーネスブラック）、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維；銅、ニッケルなどの金属粉末；ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料；および、それらの混合物が挙げられる。合成黒鉛、アセチレンブラック、および炭素繊維が好ましい。

【0021】

負極のバインダーは、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。有用なバインダーには、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PEA）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、および、それらの混合物がある。ポリテトラフルオロエチレンおよびポリフッ化ビニリデンが好ましいバインダーである。

【0022】

負極 1 は、負極活物質、バインダーおよび導電性材料を、N-メチルピロリドンなどの溶媒と混ぜることで作製することができる。得られたペーストまたはスラリーは、バーコート、グラビアコート、ダイコート、ローラーコート、ドクターナイフコートなど、従来からの塗布法で集電体上に塗布される。一般的に、集電体は塗布後、溶媒除去のために乾燥され、次いで加圧下で圧延される。負極活物質とバインダーと導電性材料との混合物は、一般的に、負極活物質、少なくとも良好な導電性を得るに十分な導電性材料、および、少なくとも混合物を一体に保持するに十分なバインダーを含む。負極活物質は、一般的に

、負極活物質とバインダーと導電性材料との混合物の約1wt%～約99wt%を占めることができる。

【0023】

多孔質網目構造体は、正極材料であってもよい。多孔質網目構造体が正極材料である場合、負極材料は、例えば、コークス、人造黒鉛、天然黒鉛などの炭素質材料であってもよい。負極は、負極活物質、バインダーおよび導電性材料を溶媒と混ぜ、その混合物を上記のように集電体に塗布することによって作製することができる。

【0024】

多孔質網目構造体の作製

酸化物の多孔質網目構造体は、通常、適切なテンプレート(template) (界面活性剤、ブロック共重合体、液晶、イオン液体、転移温度での氷晶体、たんぱく質など)、および金属アルコキシドを用いて、合成できる。メソ多孔質網目構造体を有する複合構造材料が、近年、いずれもその開示が参照により本明細書に組み込まれている、Sugnaux (米国特許公開第2004/0131934 A1号) およびHambitzer (米国特許公開第2005/0106467 A1号) で検討された。メソ多孔質網目構造体の合成は、いずれもその開示が参照により本明細書に組み込まれている、Liu (米国特許第5,645,891号)、Stucky (米国特許第6,592,764号)、およびYu (米国特許第6,803,077号) でも開示されている。

【0025】

例えば、本発明の多孔質網目構造体では、メタノールまたはエタノールなどの有機溶媒に、ブロック共重合体などの界面活性剤を添加する。さらに、リチウムを吸蔵するナノ材料を、少なくとも一つ添加する。より具体的には、例えば、珪素のナノ粒子、アルミニウムのナノ粒子や金属塩からインサイチュ(in-situ)で生成する金属などである。例えば金属塩からインサイチュ(in-situ)で生成する金属には、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、酢酸錫など錫塩からの錫、錫(IV) tert-ブトキシドなどの錫(VI)アルコキシドからの錫、またはアルミニウムイソプロポキシドなどのアルミニウムアルコキシドからのアルミニウム、またはオルトケイ酸テトラエチルなどの珪素アルコキシドからの珪素などである。混合物には、カーボンナノチューブなどのナノチューブを添加してもよい。塩酸などの強酸の添加によって、混合物を酸性、一般的には $\text{pH} < 1$ にする。ナノ材料を添加する際、それらは、例えば超音波分散によって、完全に分散する。チタンエトキシド、チタンイソプロポキシド、チタンn-ブトキシドなどのアルコキシドを添加して、ゲルを形成する。そのゲルは、エージング後、乾燥する。他の網目構造体、例えば酸化ジルコニウムの網目構造体などを用いてもよい。

【0026】

次に、乾燥されたゲルを、還元雰囲気、例えば1%水素-アルゴン中、例えば400℃～1,000℃で加熱する。これにより、酸化物の多孔質網目構造体にナノ材料が生成される。実施例が示すように、珪素のナノ粒子、錫のナノ粒子、およびアルミニウムのナノ粒子は、いずれも、リチウムの吸蔵・放出が可能であり、吸蔵されたリチウムを含むナノ材料を生成する。これらのナノ材料がリチウムを吸蔵すると、充電サイクルの最初の数回における充電時の電極の厚さ膨張(または体積膨張)は20%未満である。

【0027】

還元雰囲気中で合成する場合、界面活性剤の分解により、多孔質網目構造体中に非晶質の炭素が生成すると同時に、部分的に分解した界面活性剤がある程度残る。従って、ナノ粒子を含む多孔質網目構造体は、ある程度の非晶質の炭素または事実上黒鉛化した炭素、および部分的に分解した界面活性剤をある程度含んでいる。

【0028】

正極

正極3は、一般的に、集電体、および集電体上に形成された、正極活物質と導電性材料とバインダーとを含む混合物を含む。正極用の、一般的な集電体、導電性材料、およびバインダーには、負極用として上記した、集電体、導電性材料、およびバインダーが挙げら

れる。

【0029】

上述のように、正極活物質が多孔質網目構造体であってもよい。ただし、負極活物質が多孔質網目構造体である場合、正極活物質は、リチウムイオン (Li^+) の吸蔵・放出が可能な、いかなるリチウム含有化合物であってもよい。リチウムに対する平均の放電電位が 3.5 ~ 4.0 V である遷移金属酸化物が一般的に正極活物質に用いられている。遷移金属酸化物として、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2)、リチウムマンガン酸化物 (LiMn_2O_4)、複数の遷移金属が導入された固溶体材料 ($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c)_2\text{O}_4$) 等を用いてもよい。正極活物質粒子の平均粒径は、約 1 ~ 30 μm であることが好ましい。

10

【0030】

正極 3 は、上記した負極の作製と同様、正極活物質、バインダー、および導電性材料を溶媒と混ぜ、得られたスラリーを集電体上に塗布することで作製できる。

【0031】

非水電解質二次電池では、負極活物質を含む負極の少なくとも表面を、正極活物質を含む正極の表面に対向するように位置づけることが好ましい。さらに、両電極は、電気絶縁体として機能し、かつ、リチウムイオンおよび溶媒分子を通過させる多孔質セパレータで、互いに隔離されている。通常、固体電池では、セパレータは絶縁性を有するが、リチウムイオン伝導性セラミックである。ポリマーゲルのセパレータを用いることもできる。

20

【0032】

非水電解質およびセパレータ

非水電解質は、一般的に、3.5 ~ 4.0 V の高電位で放電する正極に耐えることができ、かつ、リチウムに近い電位で充放電する負極にも耐えることができる。非水電解質は、リチウム塩またはリチウム塩の混合物を溶解した、非水溶媒または非水溶媒の混合物を含む。

【0033】

一般的な非水溶媒には、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジプロピレンカーボネート (DPC)、ブチレンカーボネート (BC)、ビニレンカーボネート (VC)、フェニルエチレンカーボネート (ph-EC)、ビニルエチレンカーボネート (VEC) などの環状カーボネート；ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC) などの開鎖カーボネート；ホルムアミド、アセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどのアミド；蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル；1, 2-ジメトキシエタン (DME)、1, 2-ジエトキシエタン (DEE)、エトキシメトキシエタン (EME) などのジエーテル；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル；アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、1, 3-プロパンサルトン (PS)、ニトロメタンなど、その他の非プロトン性有機溶媒；およびそれらの混合物がある。一般的なりチウム塩には、例えば、塩化リチウム (LiCl)、臭化リチウム (LiBr)、トリフルオロメチル酢酸リチウム (LiCF_3CO_2)、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、テトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF_4)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ヘキサフルオロ砒酸リチウム (LiAsF_6)、ビス(トリフルオロメチル)スルホニルイミドリチウム [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$]、ビスオキサレートホウ酸リチウム ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)、およびそれらの混合物がある。

30

40

【0034】

好ましくは、非水電解質は、高い誘電率を有するエチレンカーボネート (EC) と、例えばジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC) などの低粘度溶媒である鎖状カーボネートまたは鎖状カーボネートの混合物との混合溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) を溶解させて

50

得たものである。非水電解質中のリチウムイオン濃度は、一般的に、約 0.2 mol/L ～約 2 mol/L であり、好ましくは、約 0.5 mol/L ～約 1.5 mol/L である。

【0035】

放電および充放電特性を向上させるために、非水電解質に他の化合物を添加してもよい。そのような化合物には、リン酸トリエチル、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル、第4級アンモニウム塩、およびエチレングリコールジアルキルエーテルなどがある。

【0036】

セパレータ5は、電解質溶液中で、不溶性かつ安定である。セパレータは、正極と負極を絶縁することで、短絡の発生を防止する。高いイオン透過性および所定の機械的強度を有する、細孔を有する絶縁性薄膜が用いられる。ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン、および、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどのフッ素化ポリマーを、単独で、または組合せて用いることができる。ガラス繊維製の、シート、不織布、および織布も、用いることができる。セパレータの微細孔の径は、一般的に、電極から離れる正極材料、負極材料、バインダー、および導電性材料がセパレータを通過できない程度に十分に小さい。望ましい細孔径は、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ である。セパレータの厚さは、通常、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ である。多孔度は、電子およびイオンの透過性、素材、ならびに膜による圧力で決まるが、通常、 $30 \sim 80\%$ が望ましい。

【0037】

ポリマー二次電池には、可塑剤としてのポリマーに保持された上記の非水電解質を含むゲル電解質を用いてもよい。または、電解質は、ポリマー固体電解質、またはポリマー固体電解質を可塑剤として用意される有機溶媒と混合して含むゲルポリマー電解質であってもよい。効果的な有機固体電解質には、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリフォスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、およびポリヘキサフルオロプロピレンの誘導体、混合物、および複合体などの、ポリマー材料がある。無機固体電解質の中でも、窒化リチウム、ハロゲン化リチウム、および酸化リチウムがよく知られている。それらの中でも、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、および硫化リン化合物が効果的である。ここでの言及によって本明細書に組み込まれる、R. Murugan、V. Thangadurai と W. Weppner 著、アンゲバンテ・ケミー・インターナショナル英語版（2007年）、第46巻、第7778～7781ページに記載されている、一般式 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ で表されるリチウム過剰なガーネット群も、固体電解質として用いてもよい。ゲル電解質を用いる場合は、一般的に、セパレータは不要である。

【0038】

負極1、正極3、セパレータ5、および電解質は、電池ケースまたは電池缶12に収容される。電池ケースは、例えば、電解質に対して耐性がある、チタン、アルミニウムまたはステンレス鋼で製作することができる。図1に示すように、非水二次電池は、リードタブ、安全弁、絶縁体、および他の構造を備えることができる。

【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明は、非水二次電池用の負極、ならびに信頼性および安全性が高い非水二次電池を提供する。この非水二次電池は、パソコン、携帯電話、携帯情報端末などの携帯電子機器、および、ビデオカメラ、ミニディスクプレーヤーなどのAV電子機器に用いられる。

【0040】

本発明を例示する以下の実施例を参照することにより、本発明の有利な特性が確認できるが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0041】

基本手順

Cu K α 線によるシータシータ回折装置である、ブルカー社製のD-8アドバンスを使って、粉末X線回折を記録した。シンチレーション検出器にグラフィット分光器を取り付けた。回折装置の運転電圧を40 kVに設定し、フィラメント電流を30 mAとした。表面積および細孔径分布を、表面積・細孔径測定器であるマイクロメリテックス社製のジェミニ6を使って測定した。熱重量分析および示差熱量測定を、それぞれ、熱分析装置Q50シリーズおよびQ10シリーズで行った。材料の形態および組成を分析するため、オックスフォード社製のINCA350EDXシステムを取り付けた、日立製の3500N走査型電子顕微鏡を使った。

10

【0042】

実施例1

本実施例は、シリコンの量がそれぞれ異なる、一連のナノSi/TiO₂/C複合体の合成を示す。

100 mLのガラス瓶にP-123を1グラム採取し、その瓶にエタノールを8 g加え、内容物を攪拌した。P-123は、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドからなるトリブロック共重合体、PLURONIC（商標登録） P-123（BASF社製、アメリカ合衆国、ニュージャージー州、フローラムパーク）である。溶液のpHはを、0.5 M塩酸溶液を0.3 g加えることで調整した。溶液を乾燥雰囲気下で激しく攪拌しながらチタンイソプロポキシドを約1.9 g滴下し、ゲルが徐々に形成され、透明なモノリスゲルが形成された。ゲルを24時間エージングし、オープン中で60℃～80℃で2時間乾燥させた。

20

【0043】

前記ゲルプロセスのチタンイソプロポキシドの添加前にナノSi（5 nmまで）にブロック共重合体を加えたこと以外変更せず、このプロセスで一連のナノSi/TiO₂/C複合体を合成した。ナノSiとP-123と好適なpHのEtOHとを、ナノ粒子が均一に分散するように超音波分散法で完全に混ぜ、激しく攪拌しながらチタンイソプロポキシドを加えることでゲルが形成された。得られた茶色のゲルを24時間エージングし、オープン中で60℃～80℃で2時間乾燥させた。用いた量を表1に示す。

【0044】

30

【表 1】

試料 #	P-123 (g)	ナノSi (g)	HCl (0.5M) (g)	Ti イソプロポ キシド (g)	EtOH (g)	Si/TiO ₂ (%)
1-1	1	0	0.3	1.9	8	0
1-2	1	0.0084	0.3	1.9	8	1.55
1-3	1	0.0169	0.3	1.9	8	3.06
1-4	1	0.0253	0.3	1.9	8	4.52
1-5	1	0.0337	0.3	1.9	8	5.94
1-6	1	0.0422	0.3	1.9	8	7.32
1-7	1	0.0506	0.3	1.9	8	8.65
1-8	1	0.06	0.3	1.9	8	10.10
1-9	1	0.063	0.3	1.9	8	10.55
1-10	1	0.0831	0.3	1.9	8	13.47
1-11	1	0.0891	0.3	1.9	8	14.30
1-12	1	0.0961	0.3	1.9	8	15.25

10

20

【0045】

乾燥させたゲルを、TG/DSC、粉末XRD、およびSEM/EDX分析システムを用いて特性を測定した。図2に、Si/TiO₂が8.65%の乾燥ゲル1-7の、TG/DSC分析を示す。図3に、乾燥ナノSi/TiO₂/P-123ゲルの、粉末XRD(CuKα)を示す。最下部の回折パターンは、対照試料のものである。スタックされた回折パターンは、Si含有量が増加するに従い下から順に上昇するように配置されている。

30

【0046】

次に、乾燥させたゲルを、1% H₂/Ar雰囲気中400～500℃で4～12時間熱処理し、得られた黒色の多孔質材料を、BET表面積、粉末XRD、SEM/EDXそれぞれの機器を用いて、解析した。図4に、1% H₂/Ar中400℃で4時間熱処理したSi/TiO₂/P123ゲルの、低角度での粉末XRD(CuKα)回折パターンを示す。最上部のパターンは、Si無しの対照試料のものであり、残りのパターンは、試料97シリーズ分のものであり、Si含有量が増加するに従い、低角度での回折強度が2シータで約0.6～1°低下している。

【0047】

図5に、1% H₂/Ar雰囲気中で熱処理したゲルの粉末X線回折パターンを示す。最上部のパターンは、ナノSi含有量が最大のものであり、最下部は、Si無しの対照試料のものである。図6に、BETによる、ナノSi/TiO₂/C複合体の表面積分析を示す。図7に、これら複合体のBJH分析を示す。これらの分析の結果を表2に示す。

40

【0048】

【表 2】

試料 #	Si/ TiO ₂ (%)	表面積 (m ² /g)	平均 細孔径 (Å)	細孔 体積 (cm ³ /g)	ミクロ孔 体積 (cm ³ /g)	マクロ孔 面積 (m ² /g)	外表 面積 (m ² /g)
1-1	—	29.56	33.56	0.020			
1-2	1.55	370.84	37.62	0.406			
1-3	3.06	351.31	37.20	0.377			
1-4	4.52	123.05	35.15	0.096			
1-5	5.94	128.86	37.81	0.106			
1-6	7.31	158.03	40.40	0.139			
1-7	8.65	153.87	40.49	0.129			
1-8	10.10	130.99	46.46	0.164			
1-9	10.55	132.48	49.37	0.169	0.0044	11.715	120.77
1-10	13.46	162.91	45.84	0.172	0.0044	12.489	150.42
1-11	14.30	207.15	49.89	0.241	0.0085	21.349	185.80
1-12	15.25	147.51	53.46	0.176	0.0089	20.629	126.88

【0049】

Si ナノ粒子のタップ密度は約 0.69 g/cc である。ナノ Si/TiO₂/P-123 ゲルを作る時、乾燥およびさらなる熱処理により収縮するモノリスを形成し、これによりタップ密度が高くなった。ナノ Si/TiO₂/C のタップ密度は、ナノ Si の出発材料のそれよりも高いとされている。

【0050】

実施例 2

ビーカー型セル (CV 測定) を用いて、実施例 1 の熱処理された材料の電気化学的解析を行った。そのセルは、粉碎した粉末に適当な割合のアセチレンブラックと 1% CMC バインダーを混合してステンレス鋼の集電体上に形成した作用極、リチウム金属を SS メッシュに付けた参照極、対極、および、1M LiPF₆ EC:EMC (1:3 の割合) の電解質を備えている。電圧対容量およびサイクル特性を解析するために、スウェジロックセルを用いて試験を行った。熱処理した微粉と、アセチレンブラックと、1% CMC バインダーとで形成されたペーストを、表面清浄した Cu シートに塗布し、オーブンを 120℃ まで 2 時間乾燥させて、カソードを作製した。得られた塗布シートを圧延し、直径 1 cm の円形ディスクに切断した。個々のディスクをカソードとして選び、リチウム金属アノード、セルガード社のセパレータ、および、電解質として 1M LiPF₆ を含む EC:EMC (1:3 の割合) を用いて、セルを組み立てた。活物質とバインダーと炭素との混合物をピペットでニッケルディスク上に滴下し、そのディスクをオーブンを 120℃ まで乾燥させ、次いで、1~2 トンの圧力でプレスすることで、直径 1 cm のニッケルディスク上に直接カソードを作製した。

【0051】

種々のナノ Si/TiO₂/C 複合体の 10 サイクル目における電圧対容量の比較を図 8 に示す。

実施例 3

【0052】

本実施例は、錫塩の使用を示す。SnCl₄・5H₂O を用いたこと以外、実施例 1 と同

様の手順を実施した。得られたゲルを、Ar 中 1 % H₂ の雰囲気下において、表 3 に示す温度で熱処理して、電気的活性なナノ Sn / TiO₂ / C 複合体を作製した。配合を表 3 に示す。

【0053】

【表 3】

試料 #	推定 Si / TiO ₂ (%)	チタン イソプロ ポキシド (g)	SnCl ₄ * 5H ₂ O (g)	H ₂ O (g)	EtOH (g)	pH ^a	加熱 温度 ^b
3-1	4.24	1.9	0.0603	0.2397	8	<1	450°C
3-2	10.91	1.9	0.1668	0.4332	8	<1	450°C
3-3	10.91	1.9	0.1668	0.4332	8	<1	350°C
3-4	10.91	1.9	0.1668	0.4332	8	<1	550°C

^a0.5M の HCl を 0.3g 加えた後

^bAr 中 1 % H₂ 雰囲気下

【0054】

実施例 4

Sn / TiO₂ / C 複合体の電気化学的評価は、実施例 2 のそれと同様であった。リチウム金属のカソード、1M LiPF₆ を含む EC : EMC (1 : 3 の割合) の電解質、およびセルガード社のセパレータを含むスウェジロックセルを作製した。10 回目の充放電サイクルにおける、10C での充放電容量を表 4 に示す。

【0055】

【表 4】

加熱温度	充電容量 ^a	放電容量 ^a
350°C	67	69
450°C	161	165
550°C	130	118

^a10 回目の充放電

【0056】

SnTiO₂ / C 複合体の、5 サイクル目における 1C での電圧対容量の曲線を図 9 に示す。錫を含有する試料 3-2 の CV 測定を図 10 に示す。電極の組成は、活物質 (80)、PVDf バインダー (10)、およびアセチレンブラック (10) とした。走査速度は 1mV / sec とした。

【0057】

実施例 5

本実施例は、例えば、シリコンおよびアルミニウムそれぞれの量が異なる、リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子を含むナノ (Si / Al) / (Ti、Si / Al) O_x / C 複合体を含む、リチウムを吸蔵する他の一連の材料の合成を示す。試料 5-1 および試料 5-2 は対照試料である。

【0058】

100mL のガラス瓶に P-123 を 1 グラム採取し、その瓶にエタノールを 6g 加え、内容物を攪拌した。溶液の pH を、0.5M HCl 溶液を 0.3g 加えることで調整した。チタンイソプロポキシド、Al-イソプロポキシド、およびオルトケイ酸テトラエ

10

20

30

40

50

チルを小瓶に取り入れ（用いた量を表 5 に示す）、エタノールを 2 g 追加した。この混合物を乾燥雰囲気下で激しく攪拌しながら滴下し、ゲルが徐々に形成された。ゲルを 2 4 時間エージングし、次いで、オープン中 6 0 °C ~ 8 0 °C で 2 時間乾燥させた。配合を下記の表 5 に示す。

【 0 0 5 9 】

【表 5】

試料 #	組成	Si / Al (g)	P- 123 (g)	HCl (0.5 M) (g)	Ti イソプロ ポキシド (g)	Et OH (g)	Al イソプロ ポキシド (g)	オルトケ イ酸テトラ エチル (g)
比較例 5-1	$Ti_{1-x}Al_xO_y$		1	0.3	1.33	8	0.408	0
比較例 5-2	$Ti_{1-x}Si_xO_y$		1	0.3	1.33	8	0	0.417
5-3	Si / $Ti_{1-x}Al_xO_y$	0.0961	1	0.3	1.33	8	0.408	0
5-4	Si / $Ti_{1-x}Al_xO_y$	0.211	1	0.3	1.33	8	0.408	0
5-5	Si / $Ti_{1-x}Si_xO_y$	0.0961	1	0.3	1.33	8	0	0.417
5-6	Si / $Ti_{1-x}Si_xO_y$	0.211	1	0.3	1.33	8	0	0.417
5-7	Al / $Ti_{1-x}Al_xO_y$	0.0946	1	0.3	0.298	8	0.4072	0
5-8	Al / $Ti_{1-x}AlO_y$	0.2092	1	0.3	0.315	8	0.4087	0
5-9	Al / $Ti_{1-x}Si_xO_y$	0.0921	1	0.3	0.304	8	0	0.4171
5-10	Al / $Ti_{1-x}Si_xO_y$	0.2028	1	0.3	0.306	8	0	0.4242

【 0 0 6 0 】

乾燥ゲルを、TG / DSC、粉末XRD、およびSEM / EDX分析システムを用いて特性を測定した。次に、乾燥させたゲルを、1 % H₂ / Ar 雰囲気中 4 5 0 ~ 5 0 0 °C で 6 時間熱処理した。得られた黒色の多孔質材料を、BET、粉末XRD、SEM / EDX それぞれの機器を用いて解析し、スウッジロックセルを用いて電気化学的試験を行った。

【 0 0 6 1 】

実施例 5-3 ~ 5-6 では、初期にポリマー（P-123）と混合したナノ Si 材料を用い、上記の手順を採用した。乾燥ゲルを、1 % H₂ / Ar 雰囲気中の管炉に入れ管炉に 1 0 0 m L / m i n の流量で 1 % H₂ / Ar を流し、室温から 1 0 °C / m i n で昇温させ 5 0 0 °C で 6 時間熱処理した。

【 0 0 6 2 】

実施例 5-7～5-10 には、ポリマー（P-123）と混合したナノ Al 材料を用いて、上記の手順を採用し、得られたゲルを 1% H₂/Ar 雰囲気中の管炉に入れ管炉に 100 mL/min の流量で 1% H₂/Ar を流し、室温から 10 °C/min で昇温させ 450 °C で 6 時間熱処理した。

【0063】

実施例 5-1 および 5-2 は、リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子を用いない比較例である。

【0064】

対照試料（比較例 5-1 および 5-2）の粉末 XRD では、高角度で回折ピークは見られなかったが、これは材料の非晶質性を意味する。ナノ Si を含む試料およびナノ Al を含む試料では、それぞれ、Si および Al と Al₂O₃ の存在が見られた。後者の Al₂O₃ は、Ti_{1-x}Al_xO_y マトリックス中の Al₂O₃ よりむしろ、酸化したナノ Al からのものと予測される。ナノ Al の粉末 XRD を図 11 に示す。ある特定の理論に束縛されるものではないが、低角度での回折ではシャープなピークは全く見られず、ほとんどの試料でブロードな盛り上がりが見られ、これは多分、ナノ Al 試料について図 12 が示すような、細孔の完全な秩序性がないことを意味する。

【0065】

図 13 に示す試料の BET 表面積分析では、比較的大きい表面積が見られる。図 14 では、BJH 曲線により材料に細孔の存在が見られ、主な細孔径分布は 150 Å 未満であり、ナノ Si および／またはナノ Al を含む試料では 1000 Å 未満の大きい細孔がある程度存在した。また、参照試料（比較例 5-1 および比較例 5-2）とは別に、他の試料は全て、BJH 分析で検出したところ、より大きいミクロ孔を種々の大きさで有していた。上記の分析の結果を表 6 に示す。密度はヘリウム密度測定装置で測定した。

【0066】

【表 6】

試料 #	粉末XRD	表面積 (m ² /g)	細孔幅 (Å)	密度 (g/cc)
比較例 5-1	非晶質	209.9	60.72	3.33
比較例 5-2	非晶質	203.2	36.15	2.99
5-3	ナノSi	220.5	86.28	3.10
5-4	ナノSi	134.1	93.34	2.94
5-5	ナノSi	268.6	55.49	2.92
5-6	ナノSi	188.4	74.09	2.79
5-7	ナノAl、Al ₂ O ₃	214.4	69.69	3.26
5-8	ナノAl、Al ₂ O ₃	176.01	77.08	3.20
5-9	ナノAl、Al ₂ O ₃	209.99	48.7	3.08
5-10	ナノAl、Al ₂ O ₃	173.76	54.66	3.07

【0067】

材料をアセチレンブラックおよびバインダーである 1% Na-CMC 水溶液に混合し、集電体上に塗布した。電極を 80 °C で 1 時間乾燥し、次に 120 °C で 2 時間真空乾燥し、1～2 トンの圧力でプレスした。Li 箔アノード、セルガード社のセパレータ、および 1

M L i P F₆を含むEC：EMC（1：3）溶液の電解質を用いて、スウッジロックセルを構成した。表7に、組成、およびそれぞれの電気化学的サイクルのデータ（C／10レート）を示す。

【0068】

【表7】

試料 #	組成	1サイクル目	2サイクル目	3サイクル目	4サイクル目	5サイクル目
比較例 5-1	Ti _{1-x} Al _x O _y	464/101	118/95	106/92	101/90 134/12	97/88 130/12
比較例 5-2	Ti _{1-x} Si _x O _y	577/133	159/127	145/122	4 229/15	4 140/11
5-3	Si/Ti _{1-x} Al _x O _y	1085/468	504/379	364/255	9 468/36	8 350/28
5-4	Si/Ti _{1-x} Al _x O _y	1533/824	866/629	632/472	7 501/44	0 455/40
5-5	Si/Ti _{1-x} Si _x O _y	1275/535	635/535	557/483	3 816/66	0 683/58
5-6	Si/Ti _{1-x} Si _x O _y	1861/1028	1145/896	971/776	0 129/11	0 123/11
5-7	Al/Ti _{1-x} Al _x O _y	572/134	153/124	137/118	5 294/25	2 280/24
5-8	Al/Ti _{1-x} Al _x O _y	1165/325	357/286	315/268	7 178/16	8 168/15
5-9	Al/Ti _{1-x} Si _x O _y	722/212	227/186	195/171	1 180/16	4 167/15
5-10	Al/Ti _{1-x} Si _x O _y	656/220	233/193	199/174	1	2

10

20

30

【0069】

実施例6

本実施例は、カーボンナノチューブ（CNT）を加えた、一連のナノSi／TiO₂／C複合体の合成を示す。

以下のようにして、試料8-1を調製した。0.094gのナノSiを、P-123およびEtOH（1：8の割合）の溶液9.034gと混合し、ジャーミル機で大きさ1mmのZrO₂製ボールで24時間破碎した。混合物に0.1gのカーボンナノチューブを加えた。混合物を20分間超音波処理し、室温まで冷却し、0.5NのHClを0.3g加え、よくかき混ぜ、チタンイソプロポキシドを1.9gゆっくりと加えた。得られたゲルをオープン中80℃で1時間乾燥させ、1%H₂/Ar雰囲気下500℃で12時間熱処理した。上記の実施例5で説明したように、電気化学的試験を行った。

40

【0070】

以下のようにして、試料8-2を調製した。0.2107gのナノSiを、P-123およびEtOH溶液1.005gに加え、ジャーミル機で大きさ1mmのZrO₂製ボールで24時間破碎した。0.0211gのカーボンナノチューブ（CNT）を加え、20分間超音波処理した。0.5NのHClを0.314g加え、チタンイソプロポキシドを1.5069gゆっくりと加えながら掻き混ぜた。ここでもまた、実施例5で説明したように、電気化学的試験を行った。

【0071】

試料8-2の、カーボンナノチューブを含むナノSi／TiO₂／C複合体の、電圧対

50

容量の曲線を、図 15 に示す。表 8 に組成およびそれぞれの電気化学的サイクルのデータ (C/10 レート) を示す。

【0072】

【表 8】

試料 #	組成	1サイクル 目	2サイクル 目	3サイクル 目	4サイクル 目	5サイクル 目
8-1	Si/TiO ₂ -C-CNT	1187/523	739/582	753/581	715/597	669/606
8-2	Si/TiO ₂ -C-CNT	2601/1122	1389/1215	1369/1217	1350/1218	1328/1218

10

【0073】

本発明を、その特定の実施形態に関連して示しかつ記載したが、示した詳細に限定する意図はない。むしろ、本発明から逸脱することなく、特許請求の範囲の同等物の範囲内で細部は種々の改変を加えてもよい。

【図 1】

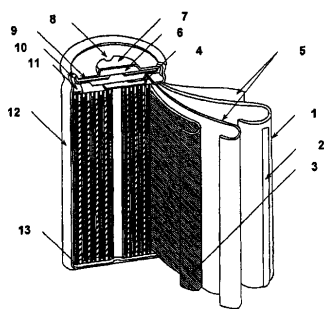


図1

【図 2】

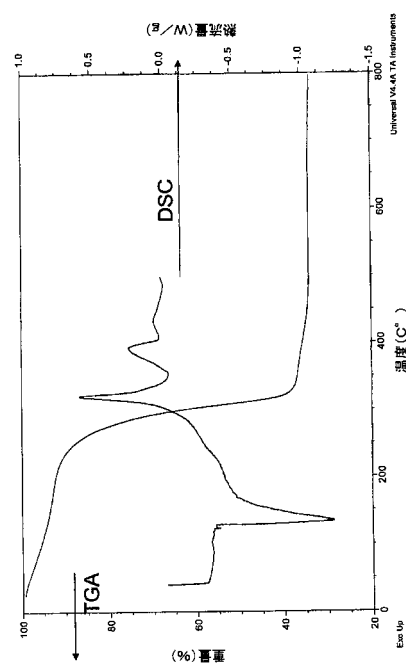


図2

乾燥したゲル1-7のTG-DSC分析

【図 3】

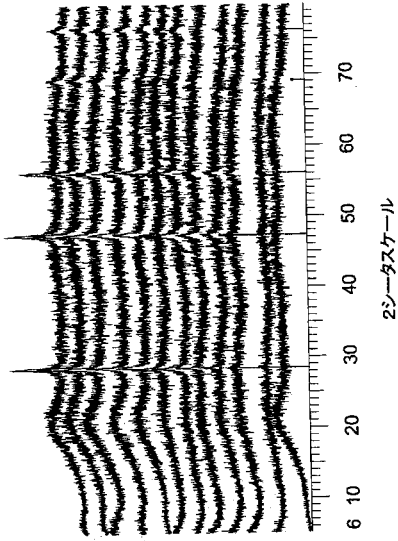


図3
乾燥したナノSi/TiO₂-P-123ゲルの粉末XRD(Cu Kα)

【図 4】

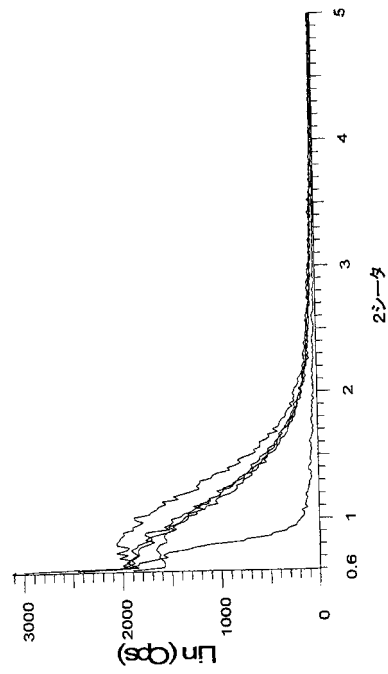


図4
熱処理したSi/TiO₂-P123ゲルの
低角度でのX線(Cu Kα)回折パターン

【図 5】

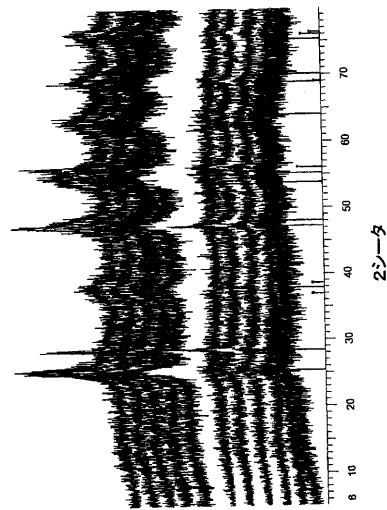


図5
熱処理したゲルの粉末X線回折パターン

【図 6】

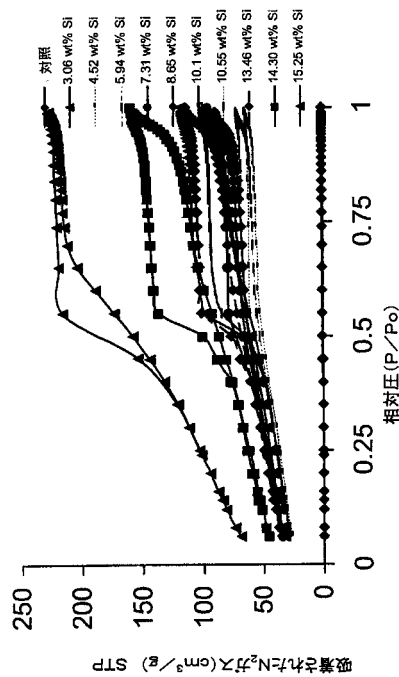


図6
ナノSi/TiO₂/C複合体の BET 表面積分析

【図 7】

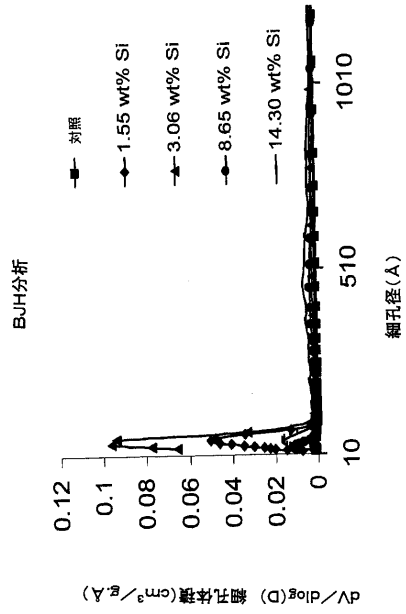


図7

【図 8】

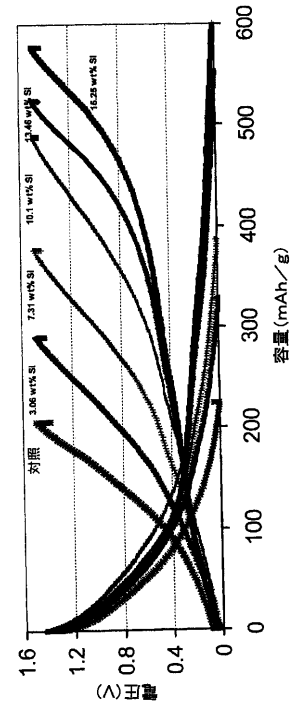


図8

様々なナノSi-TiO₂-C複合体の10
サイクル目における電圧対容量の比較

【図 9】

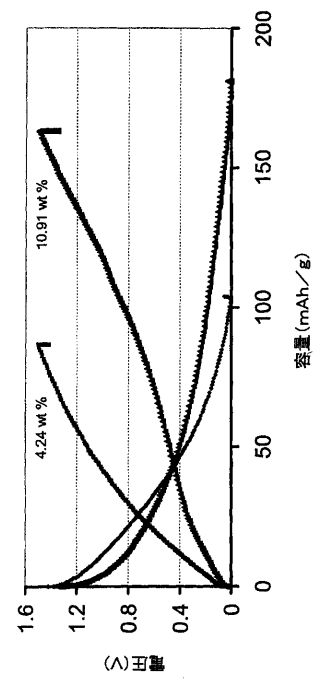


図9

Sn-TiO₂/C複合体の5サイクル目における
1Cレートでの電圧対容量の曲線の比較

【図 10】

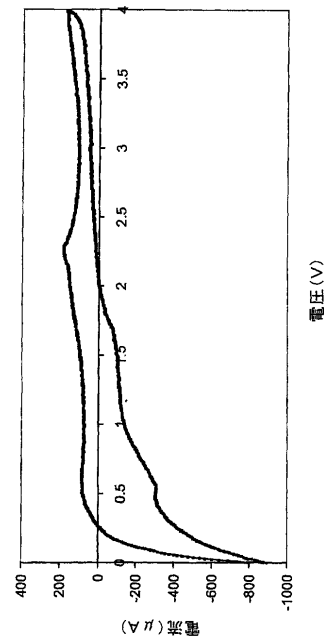
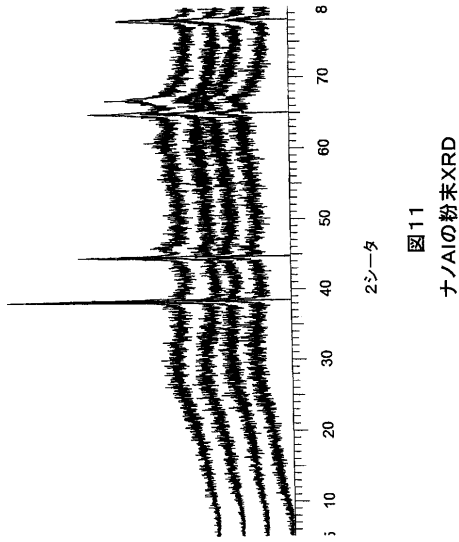


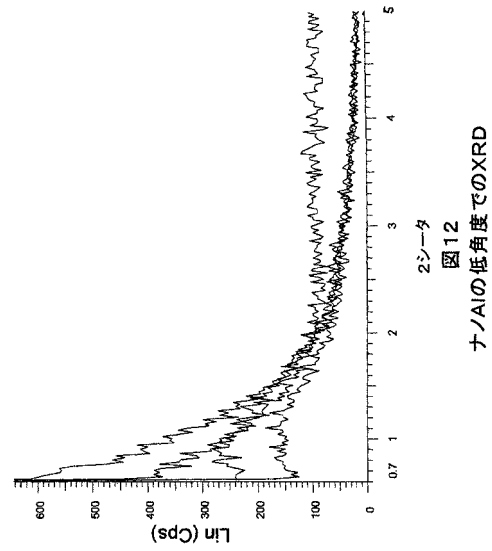
図10

試料3-2のCV測定

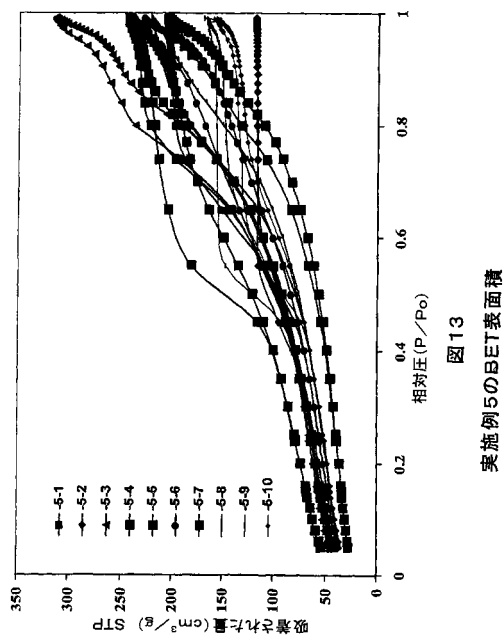
【図 1 1】



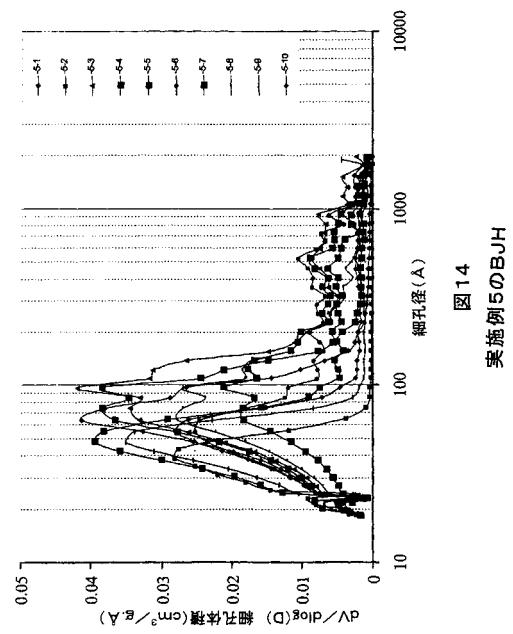
【図 1 2】



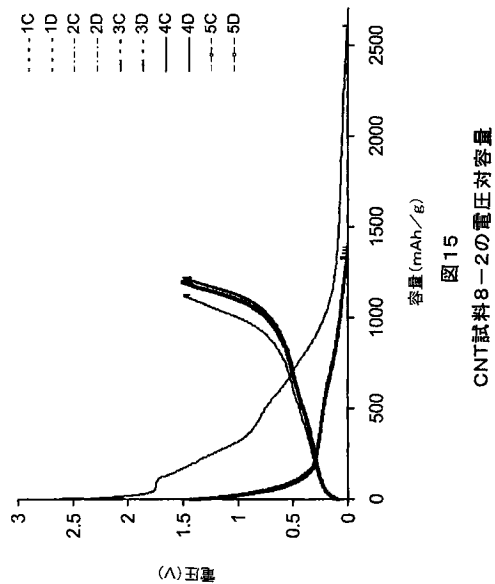
【図 1 3】



【図 1 4】



【図 15】



【手続補正書】

【提出日】平成22年6月1日(2010.6.1)

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

実施例 4

Sn/TiO₂/C 複合体の電気化学的評価は、実施例 2 のそれと同様であった。リチウム金属のカソード、1M LiPF₆を含む EC:EMC (1:3 の割合) の電解質、およびセルガード社のセパレータを含むスウェジロックセルを作製した。10 回目の充放電サイクルにおける、10C での充放電容量 (mAh/g) を表 4 に示す。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電体、および、前記集電体上に形成された、電極活物質と導電性材料とバインダーとを含む混合物を具備し、

前記電極活物質は、多孔質酸化物を含み、前記多孔質酸化物は、リチウムを吸蔵するナノ材料を含む、非水電解質二次電池用電極。

【請求項 2】

前記ナノ材料が、ナノサイズの方法、ナノ粒子、またはナノチューブである、請求項 1 記載の電極。

【請求項 3】

前記リチウムを吸蔵するナノ材料が、前記多孔質酸化物中の、錫、珪素、またはアルミニウムを含む、請求項 1 記載の電極。

【請求項 4】

前記多孔質酸化物が、金属酸化物または非金属酸化物である、請求項 1 記載の電極。

【請求項 5】

前記多孔質酸化物が、二酸化チタンのメソ多孔質網目構造体であり、前記リチウムを吸蔵するナノ材料が、錫のナノ粒子または珪素のナノ粒子を含む、リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子である、請求項 1 記載の電極。

【請求項 6】

集電体、および、前記集電体上に形成された、電極活物質と導電性材料とバインダーとを含む混合物を具備し、

前記電極活物質は、酸化物の多孔質網目構造体を具備し、前記酸化物の多孔質網目構造体は、リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子を含む、非水電解質二次電池用電極。

【請求項 7】

前記リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子が、錫ナノ粒子、珪素ナノ粒子、およびアルミニウムナノ粒子からなる群より選ばれる、請求項 6 記載の電極。

【請求項 8】

前記リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子が、錫ナノ粒子を含む、請求項 6 記載の電極。

【請求項 9】

前記リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子が、珪素ナノ粒子を含む、請求項 6 記載の電極。

【請求項 10】

前記ナノ粒子が部分的に非晶質である、請求項 6 記載の電極。

【請求項 11】

前記多孔質網目構造体が、さらに非晶質炭素を含む、請求項 6 記載の電極。

【請求項 12】

前記多孔質網目構造体が、メソ多孔質網目構造体である、請求項 6 記載の電極。

【請求項 13】

前記電極活物質が、さらにカーボンナノチューブを含む、請求項 6 記載の電極。

【請求項 14】

前記電極活物質が、さらに吸蔵されたリチウムを含む、請求項 6 記載の電極。

【請求項 15】

前記酸化物の多孔質網目構造体が、二酸化チタンの多孔質網目構造体である、請求項 6 記載の電極。

【請求項 16】

前記電極活物質が、二酸化チタンのメソ多孔質網目構造体を含み、前記リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子が、錫ナノ粒子または珪素ナノ粒子を含む、請求項 6 記載の電極。

【請求項 17】

正極、負極、および、前記正極と前記負極との間に介在する非水電解質を具備し、

前記非水電解質は、非水溶媒およびリチウム塩を含み、

前記正極は、正極集電体、および前記正極集電体上に形成された正極活物質と第 1 導電性材料と第 1 バインダーとを含む混合物を含み、

前記負極は、負極集電体、および前記負極集電体上に形成された負極活物質と第 2 導電性材料と第 2 バインダーとを含む混合物を含み、

前記負極活物質または前記正極活物質の一方が、酸化物の多孔質網目構造体を含み、前記酸化物の多孔質網目構造体が、リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子を含む、非水電解質二次電池。

【請求項 18】

前記リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子が、錫ナノ粒子、珪素ナノ粒子およびアルミニウムナノ粒子からなる群より選ばれる、請求項 17 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 19】

前記錫ナノ粒子、珪素ナノ粒子、または、アルミニウムナノ粒子が、吸蔵されたりチウムを含む、請求項 18 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 20】

前記正極活物質が、前記多孔質網目構造体を含む、請求項 17 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 21】

前記リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子が、錫ナノ粒子を含む、請求項 20 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 22】

前記リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子が、珪素ナノ粒子を含む、請求項 20 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 23】

前記負極活物質が、前記多孔質網目構造体を含む、請求項 17 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 24】

前記リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子が、錫ナノ粒子を含む、請求項 23 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 25】

前記リチウムを吸蔵する材料のナノ粒子が、珪素ナノ粒子を含む、請求項 23 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 26】

前記多孔質網目構造体が、メソ多孔質網目構造体である、請求項 17 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 27】

前記多孔質網目構造体が、マクロ多孔質網目構造体である、請求項 17 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 28】

前記電極活物質が、さらにカーボンナノチューブを含む、請求項 17 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 29】

前記多孔質網目構造体が、二酸化チタンのメソ多孔質網目構造体であり、前記リチウムを吸蔵する材料が、錫ナノ粒子または珪素ナノ粒子を含む、請求項 17 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 30】

セパレータをさらに含む、請求項 17 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 31】

前記電極活物質が、さらに吸蔵されたりチウムを含む、請求項 17 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 32】

前記多孔質酸化物が、100 nm までの細孔径分布を有する、請求項 1 記載の電極。

【請求項 33】

前記多孔質酸化物の合成には、テンプレートおよびアルコキシドを用いて細孔を形成する、請求項 1 記載の電極。

【請求項 34】

前記テンプレートと、前記リチウムを吸蔵するナノ材料または塩とを混合することにより、前記リチウムを吸蔵するナノ材料を前記テンプレートに導入する、請求項 33 記載の

電極。

【請求項 3 5】

(a) 少なくとも 1 つのリチウムを吸蔵するナノ材料と、アルコキシドとを混合することによって、リチウムを吸蔵する材料を形成する工程、および

(b) 前記リチウムを吸蔵する材料をエージングおよび乾燥する工程を含む、酸化物の多孔質網目構造体内にナノ材料を生成する方法。

【請求項 3 6】

(a) 金属塩と、アルコキシドとを混合して、リチウムを吸蔵するナノ材料を形成する工程、

(b) 前記リチウムを吸蔵するナノ材料を、エージングおよび乾燥する工程、および

(c) 前記リチウムを吸蔵するナノ材料を、還元雰囲気中で加熱する工程を含む、酸化物の多孔質網目構造体内にナノ材料を生成する方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/070818

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/48 H01M4/62 H01M4/66		
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) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 207 572 A (SUGNAUX CONSULTING DR [CH]) 22 May 2002 (2002-05-22)	1, 2, 4, 6, 10-15, 17, 20, 23, 26-28, 30, 31
Y	paragraph [0001] paragraph [0040] paragraph [0046] paragraph [0048] paragraph [0053] paragraph [0056] paragraph [0065] paragraph [0107]	3, 5, 7-9, 16, 18, 19, 21, 22, 24, 25, 29
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
19 December 2008		14/01/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Martín Fernández, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/070818

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 244 168 A (FRANCOIS SUGNAUX [CH]) 25 September 2002 (2002-09-25) paragraph [0001] paragraph [0011] - paragraph [0013] paragraph [0025] - paragraph [0031] paragraph [0051]; example 6	1,2,4,6, 12,14, 15,17, 20,23, 26,30,31
X	WO 2007/049872 A (LG CHEMICAL LTD [KR]) 3 May 2007 (2007-05-03) abstract page 4 - page 6	1,2,6, 11,14, 17,20, 30,31
Y	EP 1 777 771 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 25 April 2007 (2007-04-25) abstract paragraph [0003]	3,5,7-9, 16,18, 19,21, 22,24, 25,29
A	US 2006/263291 A1 (TORARDI CARMINE [US]) 23 November 2006 (2006-11-23)	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/070818

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1207572	A	22-05-2002	AU 2485902 A WO 0241417 A1	27-05-2002 23-05-2002
EP 1244168	A	25-09-2002	CA 2441125 A1 CN 1520620 A CN 101009368 A WO 02075826 A2 EP 1374325 A2 JP 2004533702 T KR 20030093252 A US 2004131934 A1	26-09-2002 11-08-2004 01-08-2007 26-09-2002 02-01-2004 04-11-2004 06-12-2003 08-07-2004
WO 2007049872	A	03-05-2007	CN 101297419 A EP 1952460 A1 KR 20070045087 A US 2007264571 A1	29-10-2008 06-08-2008 02-05-2007 15-11-2007
EP 1777771	A	25-04-2007	CN 101044654 A WO 2006106782 A1 KR 20070069188 A US 2008076017 A1	26-09-2007 12-10-2006 02-07-2007 27-03-2008
US 2006263291	A1	23-11-2006	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 10/052 (2010.01)	H01M 10/00 10/02	
	H01M 4/36 A	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AK06 AK11 AL02 AL06 AL11 AM03 AM05 AM07
 CJ02 CJ22 CJ28 DJ13
 5H050 AA07 BA17 CA08 CA09 CA14 CA17 CA29 CB02 CB07 CB11
 CB12 CB29 DA02 DA03 FA09 FA20 GA02 GA16 GA22 GA27