

(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8月31日(31.08.2017)

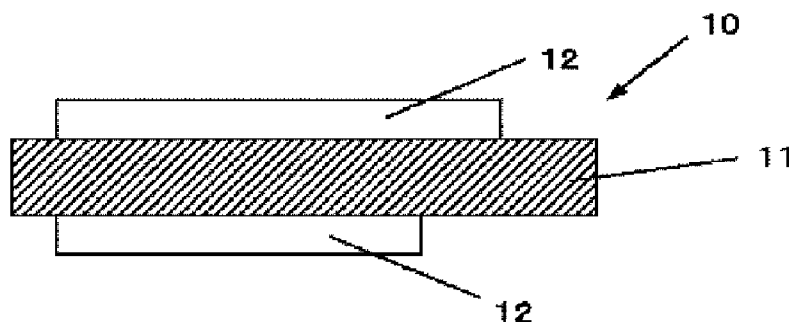


(10) 国際公開番号
WO 2017/145654 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/003182
 - (22) 国際出願日: 2017年1月30日(30.01.2017)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2016-033557 2016年2月24日(24.02.2016) JP
特願 2016-192233 2016年9月29日(29.09.2016) JP
 - (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 廣瀬 貴一 (HIROSE Takakazu); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 加茂 博道 (KAMO Hiromichi); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 松野 拓史 (MATSUNO Takumi); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 酒井 玲子 (SAKAI Reiko); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).
 - (74) 代理人: 好宮 幹夫, 外 (YOSHIMIYA Mikio et al.); 〒1100005 東京都台東区上野7丁目6番11号 第一下谷ビル8F Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 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: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND METHOD FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用負極活物質、非水電解質二次電池、及び非水電解質二次電池用負極材の製造方法



(57) Abstract: The present invention is a negative electrode active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries, which contains negative electrode active material particles, and which is characterized in that: the negative electrode active material particles contain silicon compound particles that contain a silicon compound containing oxygen; the silicon compound particles contain an Li compound; and a phosphate salt is adhered to outermost layer parts of the silicon compound particles. Consequently, the present invention provides a negative electrode active material which exhibits high stability with respect to an aqueous slurry, while having high capacity, good cycle characteristics and good initial efficiency.

(57) 要約: 本発明は、負極活物質粒子を含む非水電解質二次電池用負極活物質であって、前記負極活物質粒子は、酸素が含まれるケイ素化合物を含むケイ素化合物粒子を含有し、前記ケイ素化合物粒子は、Li化合物を含有し、前記ケイ素化合物粒子が、最表層部にリン酸塩が付着したものであることを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質である。これにより、水系スラリーに対する安定性が高く、高容量であるとともに、サイクル特性及び初回効率が良好な負極活物質が提供される。



WO 2017/145654 A1

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用負極活物質、非水電解質二次電池、及び非水電解質二次電池用負極材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用負極活物質、非水電解質二次電池、及び非水電解質二次電池用負極材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、モバイル端末などに代表される小型の電子機器が広く普及しており、さらなる小型化、軽量化及び長寿命化が強く求められている。このような市場要求に対し、特に小型かつ軽量で高エネルギー密度を得ることが可能な二次電池の開発が進められている。この二次電池は、小型の電子機器に限らず、自動車などに代表される大型の電子機器、家屋などに代表される電力貯蔵システムへの適用も検討されている。

[0003] その中でも、リチウムイオン二次電池は小型かつ高容量化が行いやすく、また、鉛電池、ニッケルカドミウム電池よりも高いエネルギー密度が得られるため、大いに期待されている。

[0004] 上記のリチウムイオン二次電池は、正極及び負極、セパレータと共に電解液を備えており、負極は充放電反応に関わる負極活物質を含んでいる。

[0005] この負極活物質としては、炭素材料が広く使用されている一方で、最近の市場要求から電池容量のさらなる向上が求められている。電池容量向上のために、負極活物質材としてケイ素を用いることが検討されている。なぜならば、ケイ素の理論容量（ 4199 mA h/g ）は黒鉛の理論容量（ 372 mA h/g ）よりも10倍以上大きいため、電池容量の大幅な向上を期待できるからである。負極活物質材としてのケイ素材の開発はケイ素単体だけではなく、合金、酸化物に代表される化合物などについても検討されている。また、活物質形状は、炭素材では標準的な塗布型から、集電体に直接堆積する

一体型まで検討されている。

[0006] しかしながら、負極活物質としてケイ素を主原料として用いると、充放電時に負極活物質が膨張及び収縮するため、主に負極活物質表層近傍で割れやすくなる。また、活物質内部にイオン性物質が生成し、負極活物質が割れやすい物質となる。負極活物質表層が割れると、それによって新表面が生じ、活物質の反応面積が増加する。この時、新表面において電解液の分解反応が生じるとともに、新表面に電解液の分解物である被膜が形成されるため電解液が消費される。このためサイクル特性が低下しやすくなる。

[0007] これまでに、電池初期効率やサイクル特性を向上させるために、ケイ素材を主材としたリチウムイオン二次電池用負極材料、電極構成についてさまざまな検討がなされている。

[0008] 具体的には、良好なサイクル特性や高い安全性を得る目的で、気相法を用いケイ素及びアモルファス二酸化ケイ素を同時に堆積させている（例えば特許文献1参照）。また、高い電池容量や安全性を得るために、ケイ素酸化物粒子の表層に炭素材（電子伝導材）を設けている（例えば特許文献2参照）。さらに、サイクル特性を改善するとともに高入出力特性を得るために、ケイ素及び酸素を含有する活物質を作製し、かつ、集電体近傍での酸素比率が高い活物質層を形成している（例えば特許文献3参照）。また、サイクル特性を向上させるために、ケイ素活物質中に酸素を含有させ、平均酸素含有量が40at%以下であり、かつ集電体に近い場所で酸素含有量が多くなるように形成している（例えば特許文献4参照）。

[0009] また、初回充放電効率を改善するためにSi相、 SiO_2 、 M_yO 金属酸化物を含有するナノ複合体を用いている（例えば特許文献5参照）。また、サイクル特性改善のため、 SiO_x ($0.8 \leq x \leq 1.5$ 、粒径範囲 = $1 \mu m \sim 50 \mu m$) と炭素材を混合して高温焼成している（例えば特許文献6参照）。また、サイクル特性改善のために、負極活物質中におけるケイ素に対する酸素のモル比を0.1～1.2とし、活物質、集電体界面近傍におけるモル比の最大値、最小値との差が0.4以下となる範囲で活物質の制御を行って

いる（例えば特許文献7参照）。また、電池負荷特性を向上させるため、リチウムを含有した金属酸化物を用いている（例えば特許文献8参照）。また、サイクル特性を改善させるために、ケイ素材表層にシラン化合物などの疎水層を形成している（例えば特許文献9参照）。

[0010] また、サイクル特性改善のため、酸化ケイ素を用い、その表層に黒鉛被膜を形成することで導電性を付与している（例えば特許文献10参照）。特許文献10において、黒鉛被膜に関するラマンスペクトルから得られるシフト値に関して、 1330 cm^{-1} 及び 1580 cm^{-1} にブロードなピークが現れるとともに、それらの強度比 I_{1330}/I_{1580} が $1.5 < I_{1330}/I_{1580} < 3$ となっている。また、高い電池容量、サイクル特性の改善のため、二酸化ケイ素中に分散されたケイ素微結晶相を有する粒子を用いている（例えば、特許文献11参照）。また、過充電、過放電特性を向上させるために、ケイ素と酸素の原子数比を $1:y$ ($0 < y < 2$) に制御したケイ素酸化物を用いている（例えば特許文献12参照）。また、高い電池容量、サイクル特性の改善のため、ケイ素と炭素の混合電極を作製しケイ素比率を $5\text{ wt}\%$ 以上 $13\text{ wt}\%$ 以下で設計している（例えば、特許文献13参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開2001-185127号公報
特許文献2：特開2002-042806号公報
特許文献3：特開2006-164954号公報
特許文献4：特開2006-114454号公報
特許文献5：特開2009-070825号公報
特許文献6：特開2008-282819号公報
特許文献7：特開2008-251369号公報
特許文献8：特開2008-177346号公報
特許文献9：特開2007-234255号公報
特許文献10：特開2009-212074号公報

特許文献11：特開2009-205950号公報

特許文献12：特許第2997741号明細書

特許文献13：特開2010-092830号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 上述したように、近年、モバイル端末などに代表される小型の電子機器は高性能化、多機能化がすすめられており、その主電源であるリチウムイオン二次電池は電池容量の増加が求められている。この問題を解決する1つの手法として、ケイ素材を主材として用いた負極からなるリチウムイオン二次電池の開発が望まれている。

[0013] また、ケイ素材を用いたリチウムイオン二次電池は、炭素材を用いたリチウムイオン二次電池と同等に近い電池特性が望まれている。そこで、Liの挿入、一部脱離により改質されたケイ素酸化物を負極活物質として使用することで、電池のサイクル維持率、及び初回効率を改善してきた。しかしながら、改質後のケイ素酸化物はLiを用いて改質されたため、比較的耐水性が低い。これにより、負極の製造時に作製する、上記改質後のケイ素酸化物を含むスラリーの安定化が不十分となりスラリーの経時変化によってガスが発生する、またはケイ素酸化物の粒子とバインダ成分が凝集した沈降（沈殿）が発生することがあった。そのため、炭素系活物質の塗布に従来から一般的に使われている装置等を使用することができない場合が有ったり、または使用しづらいという問題があった。このように、Liを用いた改質によって、初期効率及びサイクル維持率を改善したケイ素酸化物を使用する場合、水を含むスラリーの安定性が不十分となるため、二次電池の工業的な生産において優位な非水電解質二次電池用負極活物質を提案するには至っていなかった。

[0014] 本発明は前述のような問題に鑑みてなされたもので、水系スラリーに対する安定性が高く、高容量であるとともに、サイクル特性及び初回効率が良好な負極活物質を提供することを目的とする。

[0015] また、本発明は、水系スラリーに対する安定性が高く、高容量であるとともに、サイクル特性及び初回効率が良好な負極材の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 上記目的を達成するために、本発明では、負極活物質粒子を含む非水電解質二次電池用負極活物質であって、

前記負極活物質粒子は、酸素が含まれるケイ素化合物を含むケイ素化合物粒子を含有し、

前記ケイ素化合物粒子は、Li化合物を含有し、

前記ケイ素化合物粒子が、最表層部にリン酸塩が付着したものであることを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質を提供する。

[0017] 本発明の負極活物質は、ケイ素化合物粒子の最表層部にリン酸塩が付着したものであるため耐水性が高い。よって負極製造時に作製する、この負極活物質を混合した水系スラリーの安定性が向上し、ガス及び沈降の発生を抑制できる。そのため、本発明の負極活物質を使用すれば、Liを用いて改質されたケイ素酸化物（酸素が含まれるケイ素化合物）本来の特性を生かした高い電池容量及び高いサイクル維持率を有する非水電解質二次電池を工業的な生産において優位に生産可能となる。なお、以下、ケイ素化合物粒子を含有する負極活物質粒子のことを、ケイ素系活物質粒子とも呼称する。また、このケイ素系活物質粒子を含む負極活物質のことを、ケイ素系活物質とも呼称する。

[0018] また、前記Li化合物は、 Li_2SiO_3 及び $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ から選ばれる1種以上であることが好ましい。

[0019] Li_2SiO_3 及び $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ は、 Li_4SiO_4 と比べて、水に溶けづらく、水系スラリー中で比較的安定な挙動を示すため好ましい。

[0020] また、前記リン酸塩は、アルミニウムまたはアンモニウムのリン酸塩であることが好ましい。

[0021] このようなリン酸塩であれば、より高い効果（スラリー安定性等）が得ら

れるため好ましい。

[0022] この場合、前記アルミニウムのリン酸塩は、第3リン酸アルミニウムであることが好ましい。

[0023] 第1リン酸アルミニウム及び第2リン酸アルミニウムにおいても一定以上の効果（スラリー安定性等）が得られるが、第3リン酸アルミニウムは、より高い効果が得られるため、特に好ましい。

[0024] また、前記アンモニウムのリン酸塩は、リン酸アンモニウム及びリン酸二アンモニウムのうち少なくとも1種であることが好ましい。

[0025] これらのアンモニウムのリン酸塩は、より高い効果が得られるため、特に好ましい。

[0026] また、ケイ素化合物粒子が、最表層部にアルミニウムのリン酸塩及びアンモニウムのリン酸塩の両方が付着したものであることが好ましい。

[0027] このように最表層部に2種類のリン酸塩が付着したケイ素化合物粒子を含有する負極活物質であれば、特に高い効果（スラリー安定性等）が得られるため好ましい。

[0028] また、前記リン酸塩の含有量は、前記ケイ素化合物粒子に対して、0.1質量%以上7質量%以下であることが好ましい。

[0029] このような含有量であれば、スラリー安定性等の効果を十分発現しつつ、この負極活物質を混合したスラリーのチキソ性が高くなるのを防ぐことができる。

[0030] また、前記リン酸塩と前記ケイ素化合物粒子との間に、更に炭素被覆層を有することが好ましい。

[0031] このように、炭素被覆層を有することで、導電性に優れた負極活物質となる。

[0032] また、前記ケイ素化合物を構成するケイ素と酸素の比は、 SiO_x ： $0.5 \leq x \leq 1.6$ の範囲であることが好ましい。

[0033] このようなケイ素化合物、すなわち、 SiO_x （ $0.5 \leq x \leq 1.6$ ）で表される酸化珪素を含む負極活物質であれば、サイクル特性がより良好な負極

活物質となる。

- [0034] また、前記ケイ素化合物を構成する酸素成分の少なくとも一部は二酸化ケイ素状態でケイ素と結合して存在し、 ^{29}Si -MAS-NMRスペクトルから得られるピークのうち、前記二酸化ケイ素状態に由来するピークの強度が、 Li_2SiO_3 に由来するピークの最大強度よりも小さいことが好ましい。
- [0035] 二酸化ケイ素成分は、 Li を吸蔵した後に放出しづらい成分であり、負極活物質の不可逆成分になるため、少ない方が好ましく、 Li_2SiO_3 に由来するピークを基準として、二酸化ケイ素状態に由来するピークが小さい方が好ましい。
- [0036] また、前記ケイ素化合物粒子は、X線回折により得られる $\text{Si}(111)$ 結晶面に起因する回折ピークの半値幅(2θ)が 1.2° 以上であると共に、その結晶面に起因する結晶子サイズが 7.5nm 以下であることが好ましい。
- [0037] このような半値幅及び Si 結晶子サイズを有するケイ素化合物粒子は、結晶性が低く Si 結晶の存在量が少ないため、電池特性を向上させることができる。
- [0038] また、前記ケイ素化合物粒子のメディアン径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。
- [0039] メディアン径が $0.5\mu\text{m}$ 以上であれば、ケイ素化合物粒子の表面における副反応が起きる面積(ケイ素化合物粒子の単位質量当たりの面積)が小さいため、 Li を余分に消費せず、電池のサイクル維持率を高く維持できる。また、メディアン径が $15\mu\text{m}$ 以下であれば、 Li 挿入時の膨張が小さく、割れ難くなり、かつ、亀裂が生じにくい。さらに、ケイ素化合物粒子の膨張が小さいため、負極活物質層が充放電時に破壊され難い。
- [0040] さらに本発明では、上記本発明の非水電解質二次電池用負極活物質を含むことを特徴とする非水電解質二次電池を提供する。
- [0041] このような二次電池は、高いサイクル維持率及び初回効率を有するとともに、工業的に優位に製造することが可能なものである。

[0042] さらに本発明では、ケイ素化合物粒子を含有する負極活物質粒子を含む非水電解質二次電池用負極材の製造方法であって、

酸素が含まれるケイ素化合物を含むケイ素化合物粒子を作製する工程と、
前記ケイ素化合物粒子に、Liを挿入することで、前記ケイ素化合物粒子を改質する工程と、

前記改質後のケイ素化合物粒子の表面に、リン酸塩を付着させる工程とを有し、前記リン酸塩を付着させたケイ素化合物粒子を用いて、非水電解質二次電池用負極材を製造することを特徴とする非水電解質二次電池用負極材の製造方法を提供する。

[0043] このような非水電解質二次電池用負極材の製造方法であれば、Liを用いて改質されたケイ素化合物本来の特性を生かした高い電池容量及び良好なサイクル維持率を有する負極材を得ることができる。さらにこのようにして製造された負極材は、上記のようなリン酸塩を付着させたケイ素化合物粒子を含有しているため、負極の製造時に作製するスラリーが安定なものとなる。すなわち、二次電池を工業的に優位に生産可能な負極材を得ることができる。

発明の効果

[0044] 本発明の負極活物質は、二次電池の製造時に作製するスラリーの安定性を向上させることができ、このスラリーを用いれば、工業的に使用可能な塗膜を形成できるので、実質的に電池容量、サイクル特性、及び初回充放電特性を向上させることができる。また、この負極活物質を含む本発明の二次電池は、工業的に優位に生産可能であり、電池容量、サイクル特性、及び初回充放電特性が良好なものとなる。また、本発明の二次電池を用いた電子機器、電動工具、電気自動車及び電力貯蔵システム等でも同様の効果を得ることができる。

[0045] また、本発明の負極材の製造方法は、二次電池の製造時に作製するスラリーの安定性を向上させ、かつ、電池容量、サイクル特性、及び初回充放電特性を向上させることができる負極材を製造できる。このように、電池特性に

優れる二次電池を工業的に優位に生産可能な負極材を容易に得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0046] [図1]本発明の負極活物質を含む負極の構成を示す断面図である。
- [図2]本発明の負極活物質を含むリチウムイオン二次電池の構成例（ラミネートフィルム型）を表す分解図である。
- [図3]実施例1－3におけるケイ素化合物粒子から測定された ^{29}Si -MAS-NMRスペクトルである。

発明を実施するための形態

- [0047] 以下、本発明について実施の形態を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。
- [0048] 前述のように、リチウムイオン二次電池の電池容量を増加させる1つの手法として、ケイ素系活物質を主材として用いた負極をリチウムイオン二次電池の負極として用いることが検討されている。ケイ素系活物質を主材として用いたリチウムイオン二次電池は、炭素材を用いたリチウムイオン二次電池と同等に近いサイクル特性、初期効率が望まれているが、炭素材を用いたリチウムイオン二次電池と同等に近いサイクル特性、初期効率を得るためにLiを用いて改質したケイ素系活物質では安定したスラリーの作製が難しい。このような不安定なスラリーでは、スラリーの製造後、比較的早い段階でガスの発生が起きたり、沈降が生じたりしたため、良質な負極電極を製造することは困難であるという問題があった。
- [0049] そこで、本発明者らは、高電池容量であるとともに、サイクル特性及び初回効率が良好な非水電解質二次電池を容易に製造することが可能な負極活物質を得るために鋭意検討を重ね、本発明に至った。
- [0050] 本発明の負極活物質は、負極活物質粒子を含む。そして、負極活物質粒子は、酸素が含まれるケイ素化合物を含むケイ素化合物粒子を含有する。また、このケイ素化合物粒子は、Li化合物を含有する。また、本発明の負極活物質は、ケイ素化合物粒子が、最表層部にリン酸塩が付着したものである。

すなわち、ケイ素化合物粒子は、最表層部にリン酸塩の付着材（付着物）を有する。ここでいう、「付着」は「被覆」も含む概念である。従って、例えば、本発明においてリン酸塩は、ケイ素化合物粒子の最表層部の少なくとも一部を被覆していても良い。この場合、ケイ素化合物粒子は、最表層部にリン酸塩の被膜（被覆層）を有するものとなる。また、リン酸塩は、ケイ素化合物粒子の最表層部以外にも含まれていてもよい。

[0051] また、本発明の負極活物質において、リン酸塩とケイ素化合物粒子との間に、更に炭素被覆層を有することが好ましい。このように、炭素被覆層（炭素被膜）を有することで、導電性に優れた負極活物質となる。

[0052] 本発明の負極活物質は、ケイ素化合物粒子の最表層部にリン酸塩が付着したものであるため、水系スラリーに対しての耐水性が高いものとなる。従来、Liの挿入、脱離によって改質したケイ素酸化物などのケイ素化合物を含む水系スラリーは経時変化して、早い段階でガス発生、沈降が起こる。そのため、二次電池の量産化に使用するには不向きであった。

[0053] しかしながら、本発明では、ケイ素化合物粒子が、上記のようなリン酸塩の付着材を有することで耐水性が向上し、スラリーの経時変化に伴うガス発生、沈降が起こりづらくなる。そのため、例えば、集電体に上記スラリーを塗布する際などに安定した塗膜を得ることができ、結着性が向上する。さらに、安定化したリン酸塩のカチオン側は、結着剤として一般的に用いられているカルボキシメチルセルロース（CMC）のカルボキシル基と反応しやすくなり、結着性がより向上する。

[0054] 以上のことから、本発明の負極活物質を使用すれば、Liを用いて改質されたケイ素酸化物本来の特性を生かした高い電池容量及び良好なサイクル維持率を有する非水電解質二次電池を工業的な生産において優位に製造可能となる。

[0055] < 1. 非水電解質二次電池用負極 >

続いて、このような本発明の負極活物質を含む二次電池の負極の構成について説明する。

[0056] [負極の構成]

図1は、本発明の負極活物質を含む負極の断面図を表している。図1に示すように、負極10は、負極集電体11の上に負極活物質層12を有する構成になっている。この負極活物質層12は負極集電体11の両面、又は、片面だけに設けられていても良い。さらに、本発明の非水電解質二次電池の負極においては、負極集電体11はなくてもよい。

[0057] [負極集電体]

負極集電体11は、優れた導電性材料であり、かつ、機械的な強度に優れた物で構成される。負極集電体11に用いることができる導電性材料として、例えば銅(Cu)やニッケル(Ni)が挙げられる。この導電性材料は、リチウム(Li)と金属間化合物を形成しない材料であることが好ましい。

[0058] 負極集電体11は、主元素以外に炭素(C)や硫黄(S)を含んでいることが好ましい。負極集電体の物理的強度が向上するためである。特に、充電時に膨張する活物質層を有する場合、集電体が上記の元素を含んでいれば、集電体を含む電極変形を抑制する効果があるからである。上記の含有元素の含有量は、特に限定されないが、中でも、それぞれ100質量ppm以下であることが好ましい。これは、より高い変形抑制効果が得られるからである。

[0059] 負極集電体11の表面は、粗化されていても良いし、粗化されていなくても良い。粗化されている負極集電体は、例えば、電解処理、エンボス処理、又は化学エッチングされた金属箔などである。粗化されていない負極集電体は例えば、圧延金属箔などである。

[0060] [負極活物質層]

負極活物質層12は、本発明の負極活物質(ケイ素系活物質)を含んでおり、さらに、負極活物質として、ケイ素系活物質の他に炭素系活物質などを含んでいて良い。さらに、電池設計上、増粘剤(「結着剤」、「バインダー」とも呼称する)や導電助剤等の他の材料を含んでいても良い。また、負極活物質の形状は粒子状であって良い。

[0061] 上述のように、本発明の負極活物質は、酸素が含まれるケイ素化合物を含むケイ素化合物粒子を含有する。このケイ素化合物を構成するケイ素と酸素の比は、 SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$ の範囲であることが好ましい。 x が 0.5 以上であれば、ケイ素単体よりも酸素比が高められたものであるためサイクル特性が良好となる。 x が 1.6 以下であれば、ケイ素酸化物の抵抗が高くなりすぎないため好ましい。

[0062] また、本発明において、ケイ素化合物の結晶性は低いほどよい。具体的には、ケイ素化合物粒子のX線回折により得られる $\text{Si}(111)$ 結晶面に起因する回折ピークの半値幅 (2θ) が 1.2° 以上であると共に、その結晶面に起因する結晶子サイズが 7.5 nm 以下であることが望ましい。このように、特に結晶性が低く Si 結晶の存在量が少ないことにより、電池特性を向上させるだけでなく、安定的な Li 化合物の生成をすることができる。

[0063] また、ケイ素化合物粒子のメディアン径は特に限定されないが、中でも $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $15 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この範囲であれば、充放電時においてリチウムイオンの吸蔵放出がされやすくなるとともに、ケイ素系活物質粒子が割れにくくなるからである。このメディアン径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上であれば、表面積が大きすぎないため、充放電時に副反応を起こしにくく、電池不可逆容量を低減することができる。一方、メディアン径が $15 \mu\text{m}$ 以下であれば、ケイ素系活物質粒子が割れにくく新生面が出にくいいため好ましい。さらに、例えば、一般的に使用されているケイ素系活物質に炭素活物質を混合した負極活物質層などが充電時に破壊され難い。

[0064] さらに、本発明において、ケイ素系活物質は、ケイ素化合物粒子に含まれる Li 化合物が、 Li_2SiO_3 及び $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ から選ばれる1種以上であることが好ましい。 Li シリケートは、他の Li 化合物よりも比較的安定しているため、これらの Li 化合物を含むケイ素系活物質は、より安定した電池特性を得ることができる。これらの Li 化合物は、ケイ素化合物粒子の内部に生成する SiO_2 成分の一部を Li 化合物へ選択的に変更し、ケイ素化合物粒子を改質することにより得ることができる。

- [0065] なお、電気化学的に、ケイ素酸化物とLiとを反応させると Li_4SiO_4 も生じるが、 Li_4SiO_4 は比較的水に溶けやすく、水系スラリーを用いる場合、スラリー化時に溶け出しやすい。従って、ケイ素化合物粒子に含まれるLi化合物としては、 Li_4SiO_4 と比べて、水に溶けづらく、水系スラリー中で比較的安定な挙動を示す、 Li_2SiO_3 及び $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ が好ましい。
- [0066] ケイ素化合物粒子の内部のLi化合物はNMR（核磁気共鳴）で定量可能である。NMRの測定は、例えば、以下の条件により行うことができる。
- ^{29}Si MAS NMR（マジック角回転核磁気共鳴）
- ・装置： Bruker社製700NMR分光器、
 - ・プローブ： 4mmHR-MASローター 50 μL 、
 - ・試料回転速度： 10kHz、
 - ・測定環境温度： 25 $^{\circ}\text{C}$ 。
- [0067] また、本発明において、ケイ素化合物粒子の改質を行う際に、電気化学的手法や、酸化還元反応による改質、及び物理的手法である熱ドーピング等の手法を用いることができる。
- [0068] また、本発明の負極活物質では、ケイ素化合物を構成する酸素成分の少なくとも一部は二酸化ケイ素状態でケイ素と結合して存在し、 ^{29}Si -MAS-NMRスペクトルから得られるピークのうち、二酸化ケイ素状態に由来するピークの強度が、 Li_2SiO_3 に由来するピークの最大強度よりも小さいことが好ましい。ケイ素化合物粒子中において、二酸化ケイ素成分を基準とした場合に Li_2SiO_3 の量が比較的多いものであれば、Liの挿入による電池特性の向上効果を十分に得られる。二酸化ケイ素成分は、Liを吸蔵した後に放出しづらい成分であり、負極活物質の不可逆成分になるため、少ない方が好ましい。なお、 Li_2SiO_3 に由来するピークは、 ^{29}Si -MAS-NMRスペクトルから得られるケミカルシフト値として-75ppm近辺に与えられるものである。また、二酸化ケイ素状態（ SiO_2 領域）に由来するピークは、上記のケミカルシフト値として-95~-150ppmに与え

られるものである。

[0069] また、 ^{29}Si -MAS-NMRスペクトルから得られるピークにおいて、 Li_2SiO_3 に由来するピークに比べて二酸化ケイ素状態に由来するピークが十分に小さく、 Li_2SiO_3 に由来するピークに加えて、 Si や $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ などに由来するピークも発現する場合はより好ましい。また、これらのピークのうち、 Li_2SiO_3 に由来するピークが最も大きい場合がさらに好ましい。なお、耐水性の安定性は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ が最も高いが、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ は Li_2SiO_3 及び Li_4SiO_4 と比べて Si に対する Li 量が少なく、初期効率改善効果がやや薄くなる。 Li_2SiO_3 は水に緩やかに溶けるが、本発明のようにケイ素化合物粒子の最表層部にリン酸塩を付着させることで、このケイ素化合物粒子を含む負極活物質の耐水性を大幅に改善することができる。なお、 Li_4SiO_4 は最も Li を吸蔵する系ではあるが、水に溶けやすく、 Li_2SiO_3 及び $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ と比べるとリン酸塩の付着効果が低減する。

[0070] また、上記のように、本発明の負極活物質は、ケイ素化合物粒子が、最表層部にリン酸塩が付着したものである。リン酸塩に含まれる金属としては、リチウム以外の金属とすることが好ましく、例えば、チタニウム、マグネシウム、ジルコニウム、アルミニウム等が挙げられる。リン酸塩がこれらのような金属元素を含むことで、本発明の負極活物質を混合した水系スラリーがより安定する。中でも、リン酸塩は、アルミニウムのリン酸塩であることが好ましい。チタニウム、マグネシウム、ジルコニウムにおいても一定以上の効果（スラリー安定性等）が得られるが、アルミニウムのリン酸塩であればより高い効果が得られるからである。

[0071] この場合、アルミニウムのリン酸塩は、第3リン酸アルミニウムであることが好ましい。この場合、本発明の負極活物質を混合した水系スラリーは特に安定したものとなる。なお、第1リン酸アルミニウム及び第2リン酸アルミニウムにおいても一定以上の効果（スラリー安定性等）が得られるが、第3リン酸アルミニウムは、より高い効果が得られるため、特に好ましい。

[0072] また、リン酸塩は、アンモニウムのリン酸塩であっても良い。この場合、アンモニウムのリン酸塩は、リン酸アンモニウム及びリン酸二アンモニウムのうち少なくとも1種であることが好ましい。これらのアンモニウムのリン酸塩は、より高い効果が得られるため、特に好ましい。

[0073] また、ケイ素化合物粒子が、最表層部にアルミニウムのリン酸塩及びアンモニウムのリン酸塩の両方が付着したものであることが好ましい。このように最表層部に2種類のリン酸塩が付着したケイ素化合物粒子を含有する負極活物質であれば、特に高い効果（スラリー安定性等）が得られるため好ましい。

[0074] また、リン酸塩の含有量は、ケイ素化合物粒子に対して、0.1質量%以上7質量%以下であることが好ましい。リン酸塩の含有量が0.1質量%以上であれば、スラリー安定性等の効果を十分発現することができる。リン酸塩の含有量が7質量%以下であれば、この負極活物質を混合したスラリーのチキソ性が高くなり過ぎない。そのため、このスラリーを用いて得られた負極は、活物質層が剥離しにくいものとなり、電極構造が安定する。

[0075] [負極の製造方法]

続いて、非水電解質二次電池の負極の製造方法の一例を説明する。

[0076] 最初に負極に含まれる負極材を製造する。負極材は本発明の製造方法により以下のように製造できる。まず、酸素が含まれるケイ素化合物を含むケイ素化合物粒子を作製する。次に、ケイ素化合物粒子の表面に炭素被覆層を形成する。但し、この工程は必須ではない。次に、ケイ素化合物粒子に、Liを挿入することで、ケイ素化合物粒子を改質する。また、このとき、ケイ素化合物粒子に挿入したLiを一部脱離しても良い。さらに、このとき同時にケイ素化合物粒子の内部や表面にLi化合物を生成させることができる。

[0077] 次に、改質後のケイ素化合物粒子の表面に、リン酸塩を付着させる。そしてこのようなケイ素化合物粒子を負極活物質粒子として用いて、導電助剤やバインダと混合するなどして、負極材及び負極電極を製造できる。

[0078] より具体的には、負極材は、例えば、以下の手順により製造される。

- [0079] まず、酸素が含まれるケイ素化合物を含むケイ素化合物粒子を作製する。以下では、酸素が含まれるケイ素化合物として、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) で表される酸化珪素を使用した場合を説明する。まず、酸化珪素ガスを発生する原料を不活性ガスの存在下もしくは減圧下 $900^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱し、酸化ケイ素ガスを発生させる。この場合、原料は金属珪素粉末と二酸化珪素粉末との混合であり、金属珪素粉末の表面酸素及び反応炉中の微量酸素の存在を考慮すると、混合モル比が、 $0.8 < \text{金属珪素粉末} / \text{二酸化珪素粉末} < 1.3$ の範囲であることが望ましい。粒子中の Si 結晶子は仕込み範囲や気化温度の変更、また生成後の熱処理で制御される。発生したガスは吸着板に堆積される。反応炉内温度を 100°C 以下に下げた状態で堆積物を取り出し、ボールミル、ジェットミルなどを用いて粉碎、粉末化を行う。
- [0080] 次に、得られた粉末材料（酸化珪素粒子）の表層に炭素被覆層を形成する。但し、この工程は必須ではない。炭素被覆層は、負極活物質の電池特性をより向上させるには効果的である。
- [0081] 粉末材料の表層に炭素被覆層を形成する手法としては、熱分解 CVD が望ましい。熱分解 CVD は炉内に粉末材料をセットし、炉内に炭化水素ガスを充満させ炉内温度を昇温させる。分解温度は特に限定しないが特に 1200°C 以下が望ましい。より望ましいのは 950°C 以下であり、意図しないケイ素酸化物の不均化を抑制することが可能である。炭化水素ガスは特に限定することはないが、 C_nH_m 組成のうち $3 \leq n$ が望ましい。低製造コスト及び分解生成物の物性が良いからである。
- [0082] 次に、酸化珪素粒子に、Li を挿入することで、酸化珪素粒子を改質する。リチウムの挿入、脱離による酸化珪素粒子の改質は熱ドーピング法を使用することができる。この場合、例えば、酸化珪素粒子を LiH 粉や Li 粉と混合し、非酸化雰囲気下で加熱をすることで改質可能である。非酸化雰囲気としては、例えば、Ar 雰囲気などが使用できる。より具体的には、まず、Ar 雰囲気下で LiH 粉又は Li 粉と酸化珪素粒子を十分に混ぜ、封止を行

い、封止した容器ごと攪拌することで均一化する。その後、700℃～750℃の範囲で加熱し改質を行う。またこの場合、Liを酸化珪素粒子から一部脱離するには、加熱後の粉末を十分に冷却し、その後、アルコール、炭酸リチウムを溶解したアルカリ水、弱酸、又は純水などで洗浄する方法などを使用できる。

[0083] 続いて、改質後の酸化珪素粒子の表面に、リン酸塩を付着させる。例えば、リン酸塩は、以下の方法（湿式混合法）で改質後の酸化珪素粒子の表面に付着させることができる。すなわち、リン酸塩をエタノールまたは水中に分散させた液体に、酸化珪素粒子と混合させ、濾過を行い、得られた粉末を乾燥することで改質後の酸化珪素粒子の表面にリン酸塩を付着させることができる。このときに、酸化珪素粒子に含まれるリチウムシリケートの一部とリン酸塩とが反応し、ケイ酸塩が生成する可能性もある。この反応は酸化珪素粒子に含まれるリチウムシリケートの状態に応じて進む。例えば、リン酸塩とリチウムシリケートが部分的に反応し、リチウムシリケートと未反応のリン酸塩が、酸化珪素粒子の表面若しくは炭素被膜の表面又はこれらの両方の少なくとも一部に残ることがある。また、反応が進行せず、改質後の酸化珪素粒子の表面にリン酸塩が付着し、ケイ酸塩が付着しないことも有る。このようにして、改質後の酸化珪素粒子の表面にリン酸塩を付着させることができる。より具体的には、例えば、以下のような手順で改質後の酸化珪素粒子の表面にリン酸塩を付着させることができる。

[0084] まず、エタノールと、エタノールの質量の四分の一の質量分の改質後の酸化珪素粒子と、改質後の酸化珪素粒子の3.0質量%相当の第3リン酸アルミニウムとを容器に投入し、3時間半攪拌する。攪拌後は吸引濾過でエタノールを除去し、酸化珪素粒子を、30℃で12時間真空乾燥する。この時、リン酸塩の付着材の質量は改質後の酸化珪素粒子と同時に添加する第3リン酸アルミニウムの質量を変えることで制御可能である。なお、反応条件はもちろん上記の条件に限られず、改質後の酸化珪素粒子の表面にリン酸塩を付着させることができる条件である限り、溶媒の種類や量、反応時間等を適宜

変更可能である。

[0085] 酸化珪素粒子の表面にリン酸塩を付着させる方法は、上記の湿式混合法に限定されない。例えば、乾式混合によって酸化珪素粒子の表面にリン酸塩を付着させることもできる。この場合、公知の処理装置（ホソカワミクロン ノビルタ（R）NOB、ホソカワミクロン ナウタミキサ（R）DBX等）を使用することによって、酸化珪素粒子とリン酸塩を乾式混合し、酸化珪素粒子の表面にリン酸塩を付着させることができる。

[0086] 続いて、上記のリン酸塩の付着材を有する酸化珪素粒子を含むケイ素系活物質粒子と必要に応じて炭素系活物質を混合する。そして、これらの負極活物質とバインダ、導電助剤など他の材料とを混合し負極合剤としたのち、有機溶剤又は水などを加えてスラリーとする。

[0087] 次に、図1に示したように、負極集電体11の表面に、この負極合剤のスラリーを塗布し、乾燥させて、負極活物質層12を形成する。この時、必要に応じて加熱プレスなどを行っても良い。以上のようにして、本発明の非水電解質二次電池の負極を製造することができる。

[0088] <2. リチウムイオン二次電池>

本発明の非水電解質二次電池は、上記本発明の非水電解質二次電池用負極活物質を含むものである。以下、本発明の非水電解質二次電池について、ラミネートフィルム型二次電池を例にして説明する。

[0089] [ラミネートフィルム型二次電池の構成]

図2に示すラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池30は、主にシート状の外装部材35の内部に巻回電極体31が収納されたものである。この巻回電極体31は正極、負極間にセパレータを有し、巻回されたものである。また正極、負極間にセパレータを有し積層体を収納した場合も存在する。どちらの電極体においても、正極に正極リード32が取り付けられ、負極に負極リード33が取り付けられている。電極体の最外周部は保護テープにより保護されている。

[0090] 正負極リード32、33は、例えば、外装部材35の内部から外部に向か

って一方向で導出されている。正極リード32は、例えば、アルミニウムなどの導電性材料により形成され、負極リード33は、例えば、ニッケル、銅などの導電性材料により形成される。

[0091] 外装部材35は、例えば、融着層、金属層、表面保護層がこの順に積層されたラミネートフィルムであり、このラミネートフィルムは融着層が電極体31と対向するように、2枚のフィルムの融着層における外周縁部同士が融着、又は、接着剤などで張り合わされている。融着部は、例えばポリエチレンやポリプロピレンなどのフィルムであり、金属部はアルミ箔などである。保護層は例えば、ナイロンなどである。

[0092] 外装部材35と正負極リードの間には、外気侵入防止のため密着フィルム34が挿入されている。この材料は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン樹脂である。

[0093] 正極は、例えば、図1の負極10と同様に、正極集電体の両面又は片面に正極活物質層を有している。

[0094] 正極集電体は、例えば、アルミニウムなどの導電性材により形成されている。

[0095] 正極活物質層は、リチウムイオンの吸蔵放出可能な正極材のいずれか1種又は2種以上を含んでおり、設計に応じて正極結着剤、正極導電助剤、分散剤などの他の材料を含んでいても良い。この場合、正極結着剤、正極導電助剤に関する詳細は、例えば既に記述した負極結着剤、負極導電助剤と同様である。

[0096] 正極材料としては、リチウム含有化合物が望ましい。このリチウム含有化合物は、例えばリチウムと遷移金属元素からなる複合酸化物、又はリチウムと遷移金属元素を有するリン酸化合物が挙げられる。これらの正極材の中でもニッケル、鉄、マンガン、コバルトの少なくとも1種以上を有する化合物が好ましい。これらの化学式として、例えば、 $Li_xM_1O_2$ あるいは $Li_yM_2PO_4$ で表される。式中、 M_1 、 M_2 は少なくとも1種以上の遷移金属元素を示す。 x 、 y の値は電池充放電状態によって異なる値を示すが、一般的に0.

$0.5 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ で示される。

[0097] リチウムと遷移金属元素とを有する複合酸化物としては、例えば、リチウムコバルト複合酸化物 (Li_xCoO_2)、リチウムニッケル複合酸化物 (Li_xNiO_2)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物などが挙げられる。リチウムニッケルコバルト複合酸化物としては、例えばリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物 (NCA) やリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 (NCM) などが挙げられる。

[0098] リチウムと遷移金属元素とを有するリン酸化合物としては、例えば、リチウム鉄リン酸化合物 (LiFePO_4) あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物 ($\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($0 < u < 1$)) などが挙げられる。これらの正極材を用いれば、高い電池容量を得ることができるとともに、優れたサイクル特性も得ることができる。

[0099] [負極]

負極は、上記した図1のリチウムイオン二次電池用負極10と同様の構成を有し、例えば、集電体の両面に負極活物質層を有している。この負極は、正極活物質剤から得られる電気容量（電池としての充電容量）に対して、負極充電容量が大きくなることが好ましい。これにより、負極上でのリチウム金属の析出を抑制することができる。

[0100] 正極活物質層は、正極集電体の両面の一部に設けられており、同様に負極活物質層も負極集電体の両面の一部に設けられている。この場合、例えば、負極集電体上に設けられた負極活物質層は対向する正極活物質層が存在しない領域が設けられている。これは、安定した電池設計を行うためである。

[0101] 上記の負極活物質層と正極活物質層とが対向しない領域では、充放電の影響をほとんど受けることが無い。そのため、負極活物質層の状態が形成直後のまま維持され、これによって負極活物質の組成などを、充放電の有無に依存せずに再現性良く正確に調べることができる。

[0102] [セパレータ]

セパレータは正極と負極を隔離し、両極接触に伴う電流短絡を防止しつつ

、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータは、例えば合成樹脂、あるいはセラミックからなる多孔質膜により形成されている。また、セパレータは2種以上の多孔質膜が積層された積層構造を有しても良い。合成樹脂として例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。

[0103] [電解液]

活物質層の少なくとも一部、又は、セパレータには、液状の電解質（電解液）が含浸されている。この電解液は、溶媒中に電解質塩が溶解されており、添加剤など他の材料を含んでいても良い。

[0104] 溶媒は、例えば、非水溶媒を用いることができる。非水溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、1, 2-ジメトキシエタン、又はテトラヒドロフランなどが挙げられる。この中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルのうちの少なくとも1種以上を用いることが望ましい。より良い特性が得られるからである。またこの場合、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどの高粘度溶媒と、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒を組み合わせることにより、より優位な特性を得ることができる。これは、電解質塩の解離性やイオン移動度が向上するためである。

[0105] 溶媒添加物として、不飽和炭素結合環状炭酸エステルを含んでいることが好ましい。充放電時に負極表面に安定な被膜が形成され、電解液の分解反応が抑制できるからである。不飽和炭素結合環状炭酸エステルとして、例えば炭酸ビニレン又は炭酸ビニルエチレンなどが挙げられる。

[0106] また溶媒添加物として、スルトン（環状スルホン酸エステル）を含んでいることが好ましい。電池の化学的安定性が向上するからである。スルトンとしては、例えばプロパンスルトン、プロペンスルトンが挙げられる。

[0107] さらに、溶媒は、酸無水物を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性が向上するからである。酸無水物としては、例えば、プロパンジスル

ホン酸無水物が挙げられる。

[0108] 電解質塩は、例えば、リチウム塩などの軽金属塩のいずれか1種類以上含むことができる。リチウム塩として、例えば、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) などが挙げられる。

[0109] 電解質塩の含有量は、溶媒に対して 0.5 mol/kg 以上 2.5 mol/kg 以下であることが好ましい。これは、高いイオン伝導性が得られるからである。

[0110] [ラミネートフィルム型二次電池の製造方法]

最初に上記した正極材を用い正極電極を作製する。まず、正極活物質と、必要に応じて正極結着剤、正極導電助剤などを混合し正極合剤としたのち、有機溶剤に分散させ正極合剤スラリーとする。続いて、ナイフロール又はダイヘッドを有するダイコーターなどのコーティング装置で正極集電体に合剤スラリーを塗布し、熱風乾燥させて正極活物質層を得る。最後に、ロールプレス機などで正極活物質層を圧縮成型する。この時、加熱しても良く、また圧縮を複数回繰り返しても良い。

[0111] 次に、上記したリチウムイオン二次電池用負極10の作製と同様の作業手順を用い、負極集電体に負極活物質層を形成し負極を作製する。

[0112] 正極及び負極を作製する際に、正極及び負極集電体の両面にそれぞれの活物質層を形成する。この時、どちらの電極においても両面部の活物質塗布長がずれていても良い (図1を参照)。

[0113] 続いて、電解液を調製する。続いて、超音波溶接などにより、正極集電体に正極リード32を取り付けると共に、負極集電体に負極リード33を取り付ける (図2を参照)。続いて、正極と負極とをセパレータを介して積層、又は巻回させて巻回電極体31を作製し、その最外周部に保護テープを接着させる。次に、扁平な形状となるように巻回体を成型する。続いて、折りたたんだフィルム状の外装部材35の間に巻回電極体を挟み込んだ後、熱融着法により外装部材の絶縁部同士を接着させ、一方向のみ開放状態にて、巻回電極体を封入する。続いて、正極リード、及び負極リードと外装部材の間に

密着フィルムを挿入する。続いて、開放部から上記調製した電解液を所定量投入し、真空含浸を行う。含浸後、開放部を真空熱融着法により接着させる。以上のようにして、ラミネートフィルム型二次電池 30 を製造することができる。

[0114] 上記作製したラミネートフィルム型二次電池 30 等の本発明の非水電解質二次電池において、充放電時の負極利用率が 93%以上99%以下であることが好ましい。負極利用率を 93%以上の範囲とすれば、初回充電効率が低下せず、電池容量の向上を大きくできる。また、負極利用率を 99%以下の範囲とすれば、Li が析出してしまふことがなく安全性を確保できる。

実施例

[0115] 以下、本発明の実施例及び比較例を示して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。

[0116] (実施例 1-1)

以下の手順により、図 2 に示したラミネートフィルム型の二次電池 30 を作製した。

[0117] 最初に正極を作製した。正極活物質はリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}$) 95 質量部と、正極導電助剤 (アセチレンブラック) 2.5 質量部と、正極結着剤 (ポリフッ化ビニリデン、PVDF) 2.5 質量部とを混合し正極合剤とした。続いて正極合剤を有機溶剤 (N-メチル-2-ピロリドン、NMP) に分散させてペースト状のスラリーとした。続いてダイヘッドを有するコーティング装置で正極集電体の両面にスラリーを塗布し、熱風式乾燥装置で乾燥した。この時、正極集電体は厚み $15\ \mu\text{m}$ のものを用いた。最後にロールプレスで圧縮成型を行った。

[0118] 次に負極を作製した。まず、ケイ素系活物質を以下のように作製した。金属ケイ素と二酸化ケイ素を混合した原料 (気化出発材) を反応炉へ設置し、 $10\ \text{Pa}$ の真空度の雰囲気中で気化させたものを吸着板上に堆積させ、十分に冷却した後、堆積物を取り出しボールミルで粉碎し、酸化珪素粒子 (ケイ素

化合物粒子)を得た。酸化珪素粒子の粒径を調整した後、熱CVDを行うことで炭素被覆層を形成した。

[0119] 続いて、炭素被覆層を形成した酸化珪素粒子に対して4質量%に相当する質量のLiH粉末をアルゴン雰囲気下で混合し、シェイカーで攪拌した。その後、雰囲気制御炉で、攪拌した粉末を740℃の熱処理を行うことで、酸化珪素粒子にリチウムを挿入し、改質を行った。

[0120] 次に、改質後の酸化珪素粒子をエタノールと第1リン酸アルミニウムの混合溶液に投入し、攪拌、濾過、乾燥しエタノールを除去した。これにより、第1リン酸アルミニウムを酸化珪素粒子の表面及び炭素被覆層の表面に付着させた。このとき、第1リン酸アルミニウムによって、改質後の酸化珪素粒子が被覆されていた。このようにして、表面に炭素被覆層及びリン酸塩の被膜を有する酸化珪素粒子から成るケイ素系活物質粒子を作製した。

[0121] 続いて、ケイ素系活物質粒子と、炭素系活物質を1:9の質量比で配合し、負極活物質を作製した。ここで、炭素系活物質としては、ピッチ層で被覆した天然黒鉛及び人造黒鉛を5:5の質量比で混合したものを使用した。また、炭素系活物質のメディアン径は20 μ mであった。

[0122] 次に、作製した負極活物質、導電助剤1(カーボンナノチューブ、CNT)、導電助剤2(メディアン径が約50nmの炭素微粒子)、スチレンブタジエンゴム(スチレンブタジエンコポリマー、以下、SBRと称する)、カルボキシメチルセルロース(以下、CMCと称する)92.5:1:1:2.5:3の乾燥質量比で混合した後、純水で希釈し負極合剤スラリーとした。尚、上記のSBR、CMCは負極バインダー(負極結着剤)である。ここで、負極合剤スラリーの安定性を測定するため、作製した負極合剤スラリーの一部を二次電池の作製用のものとは別に30g取り出し、20℃で保存し、負極合剤スラリー作製後から、6時間後、24時間後、48時間後、72時間後、96時間後、120時間後、144時間後、及び1週間(168時間)後のガス発生状況及び48時間後の沈降状況を確認した。

[0123] また、負極集電体としては、電解銅箔(厚さ15 μ m)を用いた。最後に

、負極合剤スラリーを負極集電体に塗布し真空雰囲気中で $100^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間の乾燥を行った。乾燥後の、負極の片面における単位面積あたりの負極活物質層の堆積量（面積密度とも称する）は 5 mg/cm^2 であった。

[0124] 次に、溶媒として、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、エチレンカーボネート（EC）及びジエチルカーボネート（DEC）を混合したのち、電解質塩（六フッ化リン酸リチウム： LiPF_6 ）を溶解させて電解液を調製した。この場合には、溶媒の組成を体積比で $\text{FEC} : \text{EC} : \text{DEC} = 1 : 2 : 7$ とし、電解質塩の含有量を溶媒に対して 1.0 mol/kg とした。さらに、得られた電解液にビニレンカーボネート（VC）を 1.5 質量%添加した。

[0125] 次に、以下のようにして二次電池を組み立てた。最初に、正極集電体の一端にアルミリードを超音波溶接し、負極集電体にはニッケルリードを溶接した。続いて、正極、セパレータ、負極、セパレータをこの順に積層し、長手方向に巻回させ巻回電極体を得た。その巻き終わり部分をPET保護テープで固定した。セパレータは多孔性ポリプロピレンを主成分とするフィルムにより多孔性ポリエチレンを主成分とするフィルムが挟まれた積層フィルム $12\text{ }\mu\text{m}$ を用いた。続いて、外装部材間に電極体を挟んだのち、一辺を除く外周縁部同士を熱融着し、内部に電極体を収納した。外装部材はナイロンフィルム、アルミ箔及び、ポリプロピレンフィルムが積層されたアルミラミネートフィルムを用いた。続いて、開口部から調製した電解液を注入し、真空雰囲気下で含浸した後、熱融着し封止した。

[0126] 以上のようにして作製した二次電池のサイクル特性を評価した。

[0127] サイクル特性については、以下のようにして調べた。最初に、電池安定化のため 25°C の雰囲気下、 0.2 C で2サイクル充放電を行い、2サイクル目の放電容量を測定した。続いて、総サイクル数が499サイクルとなるまで充放電を行い、その都度放電容量を測定した。最後に、 0.2 C 充放電で得られた500サイクル目の放電容量を2サイクル目の放電容量で割り、容量維持率（以下、単に維持率ともいう）を算出した。通常サイクル、すなわ

ち3サイクル目から499サイクル目までは、充電0.7C、放電0.5Cで充放電を行った。

[0128] また、以下のようにして、ケイ素系活物質単独（SiO_x単独）の初回効率を算出した。まず、上記作製したケイ素系活物質とポリアクリル酸を85：15の質量比で混ぜ、この混合物を銅箔に塗布した。この時塗布した混合物の面積密度は約2mg/cm²であった。その後、90℃で1時間真空乾燥した後に2032サイズのコイン電池形態で、対極Liを用いて、電圧0Vで電流密度0.2mA/cm²で定電流定電圧充電を開始した。そして、電流値が0.1mAとなった時点で定電流定電圧充電を終止させた。続いて、定電流放電を行い電圧が1.2Vに達した時点で放電を終止させた。放電時の電流密度は充電と同じとした。この時、負極にLiをインプットする条件を充電、負極からLiを取り出す条件を放電とした場合、ケイ素系活物質単独（SiO_x単独）の初回効率は（放電容量）／（充電容量）×100（％）となる。この式を用いてSiO_x単独の初回効率を算出した。

[0129] （実施例1-2）

被覆材（付着材）として、第2リン酸アルミニウムを使用したこと以外、実施例1-1と同様の手順で、二次電池のサイクル特性の評価等を行った。

[0130] （実施例1-3）

被覆材として、第3リン酸アルミニウムを使用したこと以外、実施例1-1と同様の手順で、二次電池のサイクル特性の評価等を行った。

[0131] （実施例1-4）

被覆材として、リン酸アンモニウムを使用したこと以外、実施例1-1と同様の手順で、二次電池のサイクル特性の評価等を行った。

[0132] （実施例1-5）

被覆材として、リン酸ニアンモニウムを使用したこと以外、実施例1-1と同様の手順で、二次電池のサイクル特性の評価等を行った。

[0133] （実施例1-6）

被覆材として、第3リン酸アルミニウム及びリン酸アンモニウムを使用し

たこと以外、実施例 1-1 と同様の手順で、二次電池のサイクル特性の評価等を行った。このとき、第 3 リン酸アルミニウムの含有量は、ケイ素化合物粒子に対して、2 質量%とし、リン酸アンモニウムの含有量は、ケイ素化合物粒子に対して、1 質量%とした。

[0134] (実施例 1-7)

被覆材として、第 3 リン酸アルミニウム及びリン酸二アンモニウムを使用したこと以外、実施例 1-1 と同様の手順で、二次電池のサイクル特性の評価等を行った。このとき、第 3 リン酸アルミニウムの含有量は、ケイ素化合物粒子に対して、2 質量%とし、リン酸二アンモニウムの含有量は、ケイ素化合物粒子に対して、1 質量%とした。

[0135] (実施例 1-8)

酸化珪素粒子の表面にリン酸塩を付着させる方法を、湿式混合から、ホソカワミクロン ノビルタ (R) NOB を用いた乾式混合に変更した以外、実施例 1-3 と同様の手順で、二次電池のサイクル特性の評価等を行った。具体的には、酸化珪素粒子 (SiO_x) 100 g に第 3 リン酸アルミニウム 3 g を加え、ノビルタを用いた処理 (ノビルタ処理) を行い、酸化珪素粒子の表面に第 3 リン酸アルミニウムを付着させた。ノビルタ処理の時間は 30 秒とした。

[0136] (実施例 1-9)

酸化珪素粒子の表面にリン酸塩を付着させる方法を、湿式混合から、ホソカワミクロン ナウタミキサ (R) DBX を用いた乾式混合に変更した以外、実施例 1-3 と同様の手順で、二次電池のサイクル特性の評価等を行った。具体的には、酸化珪素粒子 (SiO_x) 100 g に第 3 リン酸アルミニウム 3 g を加え、ナウタミキサを用いた混合を行い、酸化珪素粒子の表面に第 3 リン酸アルミニウムを付着させた。混合時間は 1 時間とした。

[0137] (比較例 1-1)

酸化珪素粒子へのリチウムの挿入及びリン酸塩の付着を行わなかったこと以外、実施例 1-1 と同様の手順で、二次電池のサイクル特性の評価等を行

った。

[0138] (比較例 1 - 2)

リン酸塩の付着を行わなかったこと以外、実施例 1 - 1 と同様の手順で、二次電池のサイクル特性の評価等を行った。

[0139] 下記表 1 に示すように、上記の全ての実施例及び比較例において SiO_x で表されるケイ素化合物の x の値が 1 であり、ケイ素化合物粒子のメディアン径 D_{50} は $4 \mu\text{m}$ であった。なお、表 1 において、「A」は Li_2SiO_3 に由来するピークの最大強度であり、「B」は、二酸化ケイ素状態 (SiO_2 領域) に由来するピークの強度である。図 3 に、実施例 1 - 3 におけるケイ素化合物粒子から測定された ^{29}Si -MAS-NMR スペクトルを示す。図 3 に示すように、実施例 1 - 3 では、上記「A」と「B」の関係は $A > B$ であった。

[0140] 実施例 1 - 1 ~ 1 - 9、比較例 1 - 1 ~ 1 - 2 の評価結果を表 1 に示す。

[0141]

[表1]

SiO_x x=1 D₅₀=4 μm,炭素被覆層有り、SiO_x 比率 10 質量%(活物質比)、SiO_x 単独初回効率 0V-1.2V (対 Li)

表 1	被覆材の組成	被覆材 (質量%)	Li ₂ S iO ₃ の有 無	Li ₂ S i ₂ O ₅ の有 無	SiO _x 単独 初回 効率 (%)	半徑 φ	Si(111) 結晶子 サイズ (nm)	改質 方法	A,B	容量 維持 率 (%)	ガス 発生 迄の 時間	48 時 間後 の沈 降の 有無	混合 方法
比較例 1-1	.	.	無し	無し	70	2.593	3.29	未処 理	.	71	ガス 無し	無し	渾式 混合
比較例 1-2	.	.	有り	有り	80	1.271	6.63	熱 ト ^o -フ ^o	A>B	45	6 時 間	有り	渾式 混合
実施例 1-1	第 1 リン酸アルミニウム Al(H ₂ PO ₄) ₃	3	有り	有り	80	1.271	6.63	熱 ト ^o -フ ^o	A>B	75	96 時間	無し	渾式 混合
実施例 1-2	第 2 リン酸アルミニウム Al ₂ (HPO ₄) ₃	3	有り	有り	80	1.271	6.63	熱 ト ^o -フ ^o	A>B	78	72 時間	無し	渾式 混合
実施例 1-3	第 3 リン酸アルミニウム AlPO ₄	3	有り	有り	80	1.271	6.63	熱 ト ^o -フ ^o	A>B	78	168 時間	無し	渾式 混合
実施例 1-4	リン酸アンモニウム (NH ₄) ₂ PO ₄	3	有り	有り	80	1.271	6.63	熱 ト ^o -フ ^o	A>B	78	48 時間	無し	渾式 混合
実施例 1-5	リン酸二アンモニウム (NH ₄) ₂ HPO ₄	3	有り	有り	80	1.271	6.63	熱 ト ^o -フ ^o	A>B	78	48 時間	無し	渾式 混合
実施例 1-6	第 3 リン酸アルミニ ウム AlPO ₄ /リン 酸アンモニウム	2 / 1	有り	有り	80	1.271	6.63	熱 ト ^o -フ ^o	A>B	79	192 時間	無し	渾式 混合
実施例 1-7	第 3 リン酸アルミニ ウム AlPO ₄ /リン 酸二アンモニウム (NH ₄) ₂ HPO ₄	2 / 1	有り	有り	80	1.271	6.63	熱 ト ^o -フ ^o	A>B	79	192 時間	無し	渾式 混合
実施例 1-8	第 3 リン酸アルミニウム AlPO ₄	3	有り	有り	80	1.271	6.63	熱 ト ^o -フ ^o	A>B	78	168 時間	無し	乾式 混合
実施例 1-9	第 3 リン酸アルミニウム AlPO ₄	3	有り	有り	80	1.271	6.63	熱 ト ^o -フ ^o	A>B	78	168 時間	無し	乾式 混合

[0142] 表 1 に示すように、改質を行わない（比較例 1-1）場合、SiO_x 単独初回効率が低く、電池容量が増加しづらい。しかしながら、スラリーは安定しており、電池サイクル特性も良好である。比較例 1-2 は、電池容量を増加させるために Li 源を用い、改質を行った例である。この時、Li 化合物を含んだケイ素化合物粒子内部に Li シリケートが生成している。Li シリケートは水系スラリーに対する安定性が低く、溶出する。そのため、スラリー

一から水素が発生し、工業的に成り立たない。実施例 1-1~1-3 は、第 1 リン酸~第 3 リン酸アルミニウムをケイ素化合物粒子の最表層部に付着させ、スラリーを作製した例である。この場合、比較例 1-2 と比べて、スラリーの安定性が大幅に改善した。実施例 1-4、1-5 は、アンモニウムのリン酸塩をケイ素化合物粒子の最表層部に付着させ、スラリーを作製した例である。この場合も良好な結果が得られた。また、実施例 1-6、1-7 は、アルミニウムのリン酸塩及びアンモニウムのリン酸塩の両方をケイ素化合物粒子の最表層部に付着させ、スラリーを作製した例である。この場合は特に良好な結果が得られた。また、実施例 1-8、1-9 は、酸化珪素粒子の表面にリン酸塩を付着させる方法として、乾式混合法を用いた例である。この場合であっても、湿式混合法を用いた実施例 1-1~1-7 と同様、良好な結果が得られた。

[0143] (実施例 2-1~2-7)

被覆材である、第 3 リン酸アルミニウムの量を表 2 のように変化させたこと以外、実施例 1-3 と同様の手順で、二次電池のサイクル特性の評価等を行った。結果を表 2 に示す。なお、表 2 における被覆材の量としては、ケイ素化合物粒子の質量当たりに対する量を用いている。また、表 2~7 において、「Li シリケート有り」とは、ケイ素化合物粒子が Li_2SiO_3 及び $Li_2Si_2O_5$ を含むことを意味する。

[0144] [表2]

SiOx x=1, SiOx 比率 10 質量%(活物質比), SiOx 単独初回効率 80%,、被覆材 AlPO4 炭素被覆層有り, 半値幅 1.271, 結晶子 6.63nm, 改質方法: 熱ドープ, A>B, Li シリケート有り

表 2	被覆材 (質量%)	容量維持率 (%)	ガス発生迄の時間	48 時間後の沈降の有無
実施例 2-1	0.05	75	72 時間	無し
実施例 2-2	0.1	76	96 時間	無し
実施例 2-3	0.5	77	120 時間	無し
実施例 2-4	1.5	78	168 時間	無し
実施例 1-3	3	78	168 時間	無し
実施例 2-5	5	78	168 時間	無し
実施例 2-6	7	78	168 時間	無し
実施例 2-7	10	74	168 時間	無し

[0145] 一般的に、スラリーは3日間、安定的であることが望ましい（例えば、金曜日にスラリーを作製し、月曜日から塗布することが起こりうる）。上記視点より、より工業的であるのは被覆材の量が0.1質量%以上である場合と考えられる。但し、被覆材の量が少量であっても、比較例1-2に比べてスラリーの安定性は改善している。被覆材の含有量が7質量%以下である場合、ガス発生等は抑制され、かつ、スラリーのチキソ性が強くなりすぎないため、塗布工程に不具合が生じにくい。そのため、電極状態が安定し、電池特性が良好となる。

[0146] (実施例3-1~3-4)

ケイ素化合物の酸素量を表3に示すように変えたこと以外、実施例1-3と同様の手順で、二次電池のサイクル特性の評価等を行った。結果を表3に示す。

[0147] [表3]

SiO_x 比率 10質量%(活物質比), SiO_x 単独初回効率 80%,、被覆材 AlPO₄ 3質量%
炭素被覆層有り, 半値幅 1.271,結晶子 6.63nm,改質方法:熱ドープ,
A>B,Li シリケート有り

表 3	SiO _x x=	容量維持率 (%)	ガス発生迄の時間	48時間後の沈降の有無
実施例 3-1	0.3	61	96 時間	無し
実施例 3-2	0.5	70	120 時間	無し
実施例 1-3	1	78	168 時間	無し
実施例 3-3	1.6	76	168 時間	無し
実施例 3-4	1.8	-	168 時間	無し

[0148] 表3に示すように、ケイ素化合物中の酸素量が増える、すなわち $0.5 \leq x$ となると、容量維持率が増加した。また、 $0.5 \leq x$ 、特に $1 \leq x$ となる場合、Liドープ時にLiシリケートの存在率が十分になるためバルクが安定になり、スラリーにおいてガス発生や沈降が進行しにくくなったと考えられる。 $x \leq 1.6$ となる場合、ケイ素酸化物の抵抗が高くなりすぎず、電池評価を容易に行うことができ、容量維持率も良好であった。

[0149] (実施例4-1)

仕込むLiHの量を実施例1-3の約半分にし、Li化合物の生成量を調整したこと以外は、実施例1-3と同様の手順で、二次電池のサイクル特性

の評価等を行った。結果を表4に示す。

[0150] [表4]

SiO_x x=1, SiO_x 比率 10 質量%(活物質比), 被覆材 AlPO₄ 3 質量%
炭素被覆層有り, 半値幅 1.271, 結晶子 6.63nm, 改質方法: 熱ドープ, Li シリケート有り

表 4	SiO _x 単独初回効 率(%)	A,B	容量維持率 (%)	ガス発生迄 の時間	48 時間後の 沈降の有無
実施例 1-3	80	A>B	78	168 時間	無し
実施例 4-1	75	A<B	78	168 時間	無し

[0151] 表4に示すように、仕込むLiHの量を実施例1-3の約半分にした実施例4-1では、SiO_x単独初回効率と比較例1-1に対して向上しているものの、その上昇幅は実施例1-3の約半分程度となった。また、上記「A」と「B」の関係については、実施例1-3ではA>Bであったが、実施例4-1ではA<Bとなった。このことから、特に効率が高い、SiO_x単独初回効率が80%以上の場合、A、B値はA>Bの関係となるということが分かった。

[0152] (実施例5-1~5-6)

ケイ素化合物粒子の結晶性を変化させたこと以外、実施例1-3と同様の手順で、二次電池のサイクル特性の評価等を行った。結果を表5に示す。

[0153] [表5]

SiO_x x=1, D₅₀=4μm, 被覆材 AlPO₄ 3 質量%
SiO_x 比率 10 質量%(活物質比), SiO_x 単独初回効率 80%,
炭素被覆層有り, A>B, Li シリケート有り

表 5	半値幅 2θ	Si(111)結晶 子サイズ (nm)	容量維持率 (%)	ガス発生迄 の時間	48 時間後の 沈降の有無
実施例 5-1	0.756	11.42	66	168 時間	無し
実施例 5-2	0.796	10.84	68	168 時間	無し
実施例 5-3	1.025	8.55	69	168 時間	無し
実施例 5-4	1.218	7.21	73	168 時間	無し
実施例 1-3	1.271	6.63	78	168 時間	無し
実施例 5-5	1.845	4.62	79	168 時間	無し
実施例 5-6	2.257	3.77	79	168 時間	無し

[0154] 実施例1-3の改質後のケイ素化合物粒子のX線回折により得られるSi(111)結晶面に起因する回折ピークの半値幅(2θ)は1.271°であり、その結晶面Si(111)に起因する結晶子サイズは6.63nmで

あった。これは、改質に熱ドープ法を用いたため、ケイ素化合物の一部が不均化し、結晶化が進んだためである。改質後のケイ素化合物粒子はリチウムシリケートを含んでいた。結晶性が低い場合、充放電を繰り返してもシリグレインが大きく成長しにくいいため、電池サイクル特性が低下しにくい傾向にある。表5に示すように、ガス発生までの時間等から求められるスラリー安定性は、ケイ素化合物粒子の結晶性を变化させた場合であっても維持することができた。

[0155] (実施例6-1)

炭素被覆層を形成しなかったこと以外、実施例1-3と同様の手順で、二次電池のサイクル特性の評価等を行った。結果を表6に示す。

[0156] [表6]

SiO_x x=1, SiO_x 比率 10 質量%(活物質比), SiO_x 単独初回効率 80%,
被覆材 AlPO₄ 3 質量%
半値幅 1.271, 結晶子 6.63nm, 改質方法: 熱ドープ, A>B, Li シリケート有り

表 6	炭素被覆層	容量維持率 (%)	ガス発生迄の時間	48時間後の沈降の有無
実施例 1-3	有り	78	168 時間	無し
実施例 6-1	無し	71	168 時間	無し

[0157] 実施例1-3のように炭素被覆層が形成されたことにより導電性が向上し電池特性が向上した。

[0158] (実施例7-1~7-6)

ケイ素化合物粒子のメディアン径を表7のように変化させたこと以外、実施例1-3と同様の手順で、二次電池のサイクル特性の評価等を行った。結果を表7に示す。

[0159]

[表7]

SiO_x x=1, 第3リン酸アルミニウム 3 質量%
 SiO_x 比率 10 質量%(活物質比), SiO_x 単独初回効率 80%
 炭素被覆層有り、半値幅 1.271, 結晶子 6.63nm, 改質方法: 熱ドープ,
 A>B, Li シリケート有り

表 7	メディアン径 (μm)	容量維持率 (%)	ガス発生迄の時 間	48時間後の沈降 の有無
実施例 7-1	0.1	68	120 時間	無し
実施例 7-2	0.5	70	168 時間	無し
実施例 7-3	1	73	168 時間	無し
実施例 1-3	4	78	168 時間	無し
実施例 7-4	10	78	168 時間	無し
実施例 7-5	15	74	168 時間	無し
実施例 7-6	20	69	168 時間	無し

[0160] 表7に示すように、ケイ素化合物粒子のメディアン径が0.5 μm 以上であれば、比表面積が大きすぎず、結果としてガス発生が起こりにくくなった。ケイ素化合物粒子のメディアン径が15 μm 以下であれば、充放電による膨張収縮応力が小さくなり、負極活物質層が充放電時に破壊され難い。また、ケイ素化合物粒子が割れにくくなり、電池サイクル特性が低下しにくくなる。

[0161] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

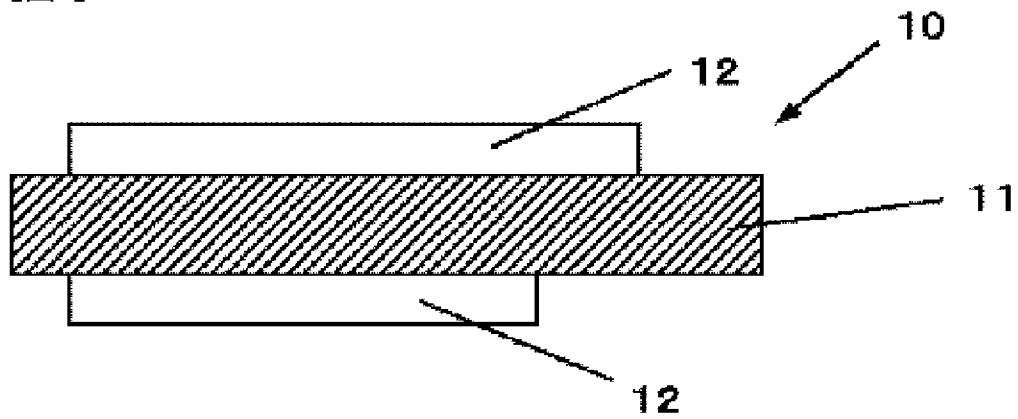
請求の範囲

- [請求項1] 負極活物質粒子を含む非水電解質二次電池用負極活物質であって、前記負極活物質粒子は、酸素が含まれるケイ素化合物を含むケイ素化合物粒子を含有し、前記ケイ素化合物粒子は、Li化合物を含有し、前記ケイ素化合物粒子が、最表層部にリン酸塩が付着したものであることを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項2] 前記Li化合物は、 Li_2SiO_3 及び $Li_2Si_2O_5$ から選ばれる1種以上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用負極活物質。
- [請求項3] 前記リン酸塩は、アルミニウムまたはアンモニウムのリン酸塩であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項4] 前記アルミニウムのリン酸塩は、第3リン酸アルミニウムであることを特徴とする請求項3に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項5] 前記アンモニウムのリン酸塩は、リン酸アンモニウム及びリン酸二アンモニウムのうち少なくとも1種であることを特徴とする請求項3に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項6] 前記ケイ素化合物粒子が、最表層部にアルミニウムのリン酸塩及びアンモニウムのリン酸塩の両方が付着したものであることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項7] 前記リン酸塩の含有量は、前記ケイ素化合物粒子に対して、0.1質量%以上7質量%以下であることを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項8] 前記リン酸塩と前記ケイ素化合物粒子との間に、更に炭素被覆層を有することを特徴とする請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

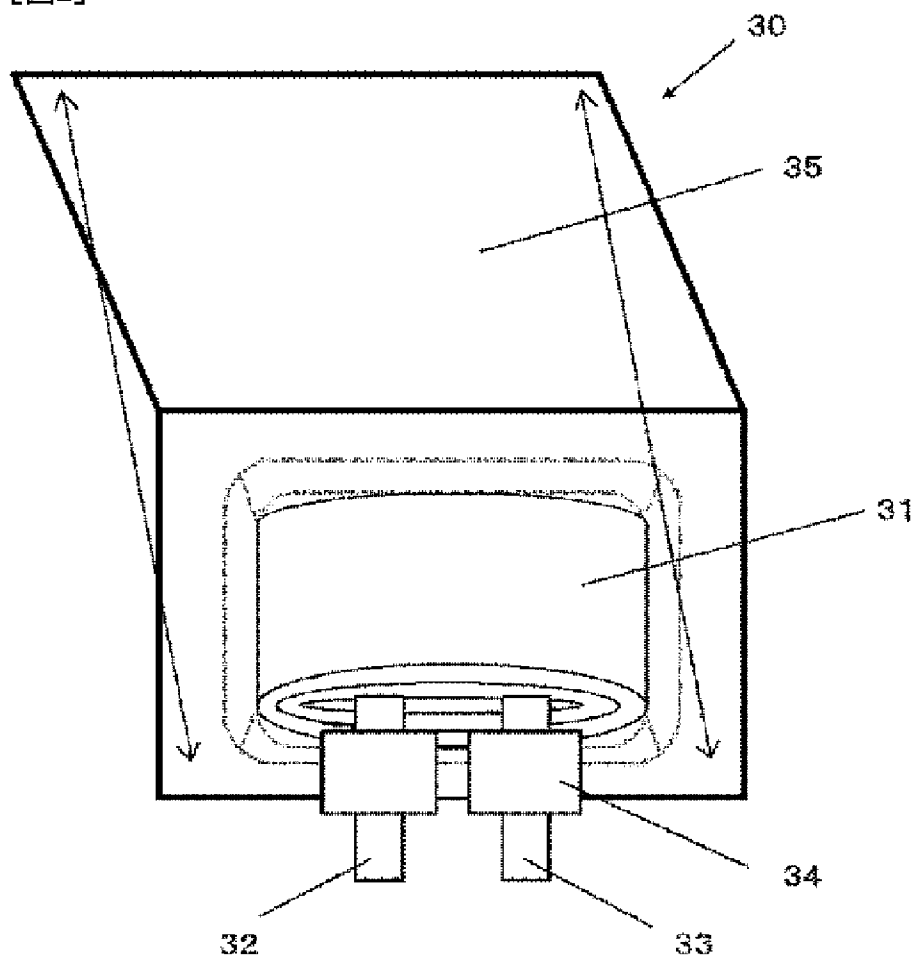
- [請求項9] 前記ケイ素化合物を構成するケイ素と酸素の比は、 SiO_x ： $0.5 \leq x \leq 1.6$ の範囲であることを特徴とする請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項10] 前記ケイ素化合物を構成する酸素成分の少なくとも一部は二酸化ケイ素状態でケイ素と結合して存在し、 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ スペクトルから得られるピークのうち、前記二酸化ケイ素状態に由来するピークの強度が、 Li_2SiO_3 に由来するピークの最大強度よりも小さいことを特徴とする請求項1から請求項9のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項11] 前記ケイ素化合物粒子は、X線回折により得られる $\text{Si}(111)$ 結晶面に起因する回折ピークの半値幅(2θ)が 1.2° 以上であると共に、その結晶面に起因する結晶子サイズが 7.5nm 以下であることを特徴とする請求項1から請求項10のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項12] 前記ケイ素化合物粒子のメディアン径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1から請求項11のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項13] 請求項1から請求項12のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。
- [請求項14] ケイ素化合物粒子を含有する負極活物質粒子を含む非水電解質二次電池用負極材の製造方法であって、
酸素が含まれるケイ素化合物を含むケイ素化合物粒子を作製する工程と、
前記ケイ素化合物粒子に、 Li を挿入することで、前記ケイ素化合物粒子を改質する工程と、
前記改質後のケイ素化合物粒子の表面に、リン酸塩を付着させる工程とを有し、前記リン酸塩を付着させたケイ素化合物粒子を用いて、非水電解質二次電池用負極材を製造することを特徴とする非水電解質

二次電池用負極材の製造方法。

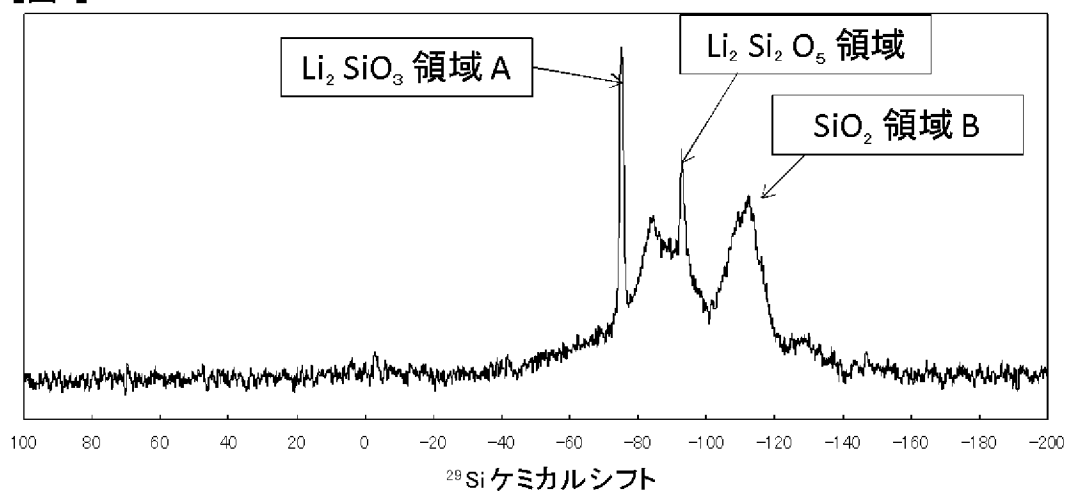
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/003182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/48(2010.01)i, H01M4/1395(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/48, H01M4/1395, H01M4/36, H01M4/485

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-082118 A (Toyota Industries Corp.), 08 May 2014 (08.05.2014), claims; paragraphs [0036], [0039], [0054], [0055], [0076] to [0078], [0116] (Family: none)	1, 2, 7-9, 12-14 3-6, 10, 11
A	JP 2010-021100 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 January 2010 (28.01.2010), paragraphs [0011] to [0014] & US 2010/0009261 A1 paragraphs [0029] to [0035] & KR 10-2010-0007806 A	1-14

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 24 February 2017 (24.02.17)	Date of mailing of the international search report 07 March 2017 (07.03.17)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/003182

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/125784 A1 (Tosoh Corp.), 27 August 2015 (27.08.2015), paragraphs [0015], [0075] to [0084] & JP 2016-66579 A & TW 201603368 A	1-14
A	JP 06-290773 A (Nippondenso Co., Ltd.), 18 October 1994 (18.10.1994), claims & US 5494762 A claims & US 6093503 A claims	1-14

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, H01M4/1395(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/48, H01M4/1395, H01M4/36, H01M4/485

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JDreamIII)

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
X A A	JP 2014-082118 A (株式会社豊田自動織機) 2014.05.08, [特許請求の範囲], 段落[0036], [0039], [0054], [0055], [0076]-[0078], [0116] (ファミリーなし) JP 2010-021100 A (信越化学工業株式会社) 2010.01.28, 段落[0011]-[0014] & US 2010/0009261 A1, [0029]-[0035] & KR 10-2010-0007806 A	1, 2, 7-9, 12-14 3-6, 10, 11 1-14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.02.2017

国際調査報告の発送日

07.03.2017

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)

浅野 裕之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

4861

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/125784 A1 (東ソー株式会社) 2015.08.27, 段落[0015], [0075]-[0084] & JP 2016-66579 A & TW 201603368 A	1-14
A	JP 06-290773 A (日本電装株式会社) 1994.10.18, [特許請求の範囲] & US 5494762 A, [Claims] & US 6093503 A, [Claims]	1-14