

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-195083

(P2017-195083A)

(43) 公開日 平成29年10月26日(2017.10.26)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 M 4/58	(2010.01)	H O 1 M 4/58		5 H O 5 0
H O 1 M 4/36	(2006.01)	H O 1 M 4/36	A	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2016-84457 (P2016-84457)	(71) 出願人	000002886
(22) 出願日	平成28年4月20日 (2016.4.20)		D I C株式会社
			東京都板橋区坂下3丁目35番58号
		(74) 代理人	100124970
			弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	清岡 隆一
			千葉県佐倉市坂戸631 D I C株式会社
			総合研究所内
		(72) 発明者	加藤 慎治
			千葉県佐倉市坂戸631 D I C株式会社
			総合研究所内
		Fターム(参考)	5H050 AA02 AA08 AA15 AA19 BA17
			CA01 CA02 CA05 CA08 CA09
			CA11 CA20 CB02 GA02 GA10
			GA12 GA27 HA02 HA14

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極活物質及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】高い容量、優れた初回クーロン効率を有し、かつ、大気中での取り扱いが可能な非水電解質二次電池負極の活物質として好適な材料を提供することにある、更には、該材料の製造方法、該活物質を用いた負極、及び該負極を有する非水電解質二次電池を提供することにある。

【解決手段】シリコンオキシカーバイドとアルカリ金属塩とを含有することを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質により、優れた初回クーロン効率を得られ、かつ大気中での取り扱いが可能な実用性の高い活物質を提供する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

シリコンオキシカーバイドとアルカリ金属塩とを含有す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】

前記シリコンオキシカーバイドが、 SiO_yC_z ($0 < y < 3$ 、 $0 < z < 10$) の組成式で表される請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 3】

前記アルカリ金属塩のアルカリ金属が、リチウム又はナトリウム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。

10

【請求項 4】

アルカリ金属塩の含有量が、シリコンオキシカーバイド中の珪素原子 (Si) とアルカリ金属塩中のアルカリ金属原子 (MA) の比が $0 < \text{MA} / \text{Si} < 10$ の範囲で表せる量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 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質と、バインダーとを含むことを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の非水電解質二次電池用負極を有することを特徴とする非水電解質二次電池。

20

【請求項 7】

シリコンオキシカーバイドと、アルカリ金属及びアルカリ金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むアルカリ金属源とを混合し、アルカリ金属含有シリコンオキシカーバイドを得る工程 (1) と、

工程 (1) により得られたアルカリ金属含有シリコンオキシカーバイドを、アルコール、水及び酸性溶液からなる群より選ばれる少なくとも 1 種で洗浄処理する工程 (2) を含むことを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 8】

前記アルカリ金属源が、リチウム、ナトリウム、リチウム金属化合物及びナトリウム金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 7 に記載の非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法。

30

【請求項 9】

前記アルコールが、200 以下の沸点を有するアルコールである請求項 7 に記載の非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 10】

前記酸性溶液が、無機酸、スルホン酸及びカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の溶液である請求項 7 に記載の非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 11】

シリコンオキシカーバイドと、アルカリ金属及びアルカリ金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むアルカリ金属源とを混合し、アルカリ金属含有シリコンオキシカーバイドを得る工程 (1) と、

工程 (1) で得られたアルカリ金属含有シリコンオキシカーバイドを酸素雰囲気又は窒素雰囲気中で加熱する工程 (2) を含むことを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法。

40

【請求項 12】

前記アルカリ金属源が、リチウム、ナトリウム、リチウム金属化合物及びナトリウム金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 11 に記載の非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、非水電解質二次電池の負極活物質として好適なアルカリ金属塩含有シリコンオキシカーバイド及びその製造方法に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

近年の携帯型電子機器の小型化、高性能化に伴い、これらに搭載されているリチウムイオン二次電池の高容量化が希求されている。リチウムイオン二次電池の高容量化手段として、現在負極活物質として使用されている黒鉛よりも高容量な珪素、ゲルマニウム、錫およびそれらの金属酸化物、合金化物、金属オキシカーバイドを負極活物質に使用する検討がなされている。中でも、珪素及び酸化珪素（ SiO ）は高容量を有することから、次世代の負極活物質として注目されている。しかしながら、珪素及び酸化珪素はリチウム吸蔵時の体積膨張率が高いために充放電による劣化が大きく、サイクル特性が不十分である。このように、サイクル特性と高容量を兼ね備えた活物質が求められている中で、珪素や酸化珪素と比較して容量は高くはないが、リチウム吸蔵による体積膨張率が低く抑えられ、安定したサイクル特性を示すシリコンオキシカーバイド（ SiOC ）が注目されている（特許文献 1）。

10

【 0 0 0 3 】

一方、シリコンオキシカーバイドは初回クーロン効率が低く、実用化の大きな障害となっている。この初回クーロン効率を改善するために、活物質に予めリチウムを添加するリチウムドープという技術が検討されている。この技術をシリコンオキシカーバイドに用いることで、初回クーロン効率が改善することが知られている（特許文献 2）。しかしながら、従来技術で作製されるリチウムドープされたシリコンオキシカーバイドは、物質中に反応性の高いリチウムが残存するため、水や空気中の酸素とリチウムが容易に反応してしまう。そのため、大気中での取り扱いができず、また、負極製造プロセスで一般的に用いられる水系バインダーが使用できないため、実用化場面で問題がある。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 6 - 0 6 2 9 4 9 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 7 - 2 9 4 4 2 2 号 公 報

30

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

上記実情を鑑み、本発明が解決しようとする課題は、高い容量、優れた初回クーロン効率を有し、かつ、大気中での取り扱いが可能な非水電解質二次電池負極の活物質として好適な材料を提供することであり、更には、該材料の製造方法、該活物質を用いた負極、及び該負極を有する非水電解質二次電池を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

本発明者らは上記課題を解決すべく、リチウムドープされたシリコンオキシカーバイド中に含まれる不可逆なリチウム吸蔵サイトの存在に注目して鋭意検討を重ねた結果、この不可逆なリチウム吸蔵サイトを無くすことで、大気中での取扱いに問題がなく、水系バインダーも採用できるなどの実用性が高い負極活物質を得るための材料を提供することができ、かつ、該材料を負極活物質として用いた場合に、リチウムドープ技術で得られた活物質を用いた場合と同等の優れた初回クーロン効率が得られることを見出し、本発明を完成させた。

40

【 0 0 0 7 】

本発明は、シリコンオキシカーバイドとアルカリ金属塩とを含有す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。

【 0 0 0 8 】

50

また、本発明は、該非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法を提供する。

【 0 0 0 9 】

さらに、該非水電解質二次電池用負極活物質を用いた非水電解質二次電池負極、該負極を有する非水電解質二次電池を提供する。

【 0 0 1 0 】

すなわち本発明は、以下の項 1 ～ 項 1 2 に関する。

項 1 . シリコンオキシカーバイドとアルカリ金属塩とを含有することを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質。

項 2 .

前記シリコンオキシカーバイドが、 SiO_yC_z ($0 < y < 3$ 、 $0 < z < 10$) の組成式で表される項 1 に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

項 3 .

前記アルカリ金属塩のアルカリ金属が、リチウム又はナトリウムであることを特徴とする項 1 に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

項 4 .

アルカリ金属塩の含有量が、シリコンオキシカーバイド中の珪素原子 (Si) とアルカリ金属塩中のアルカリ金属原子 (MA) の比が $0 < MA / Si < 10$ の範囲で表せる量であることを特徴とする項 1 に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

項 5 .

項 1 ～ 項 4 に記載の非水電解質二次電池用負極活物質とバインダーとを含むことを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

項 6 .

項 5 に記載の非水電解質二次電池用負極を有することを特徴とする非水電解質二次電池。

項 7 .

シリコンオキシカーバイドと、アルカリ金属及びアルカリ金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むアルカリ金属源とを混合し、アルカリ金属含有シリコンオキシカーバイドを得る工程 (1) と、

工程 (1) により得られたアルカリ金属含有シリコンオキシカーバイドを、アルコール、水及び酸性溶液からなる群より選ばれる少なくとも 1 種で洗浄処理する工程 (2) を含むことを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法。

項 8 .

前記アルカリ金属源が、リチウム、ナトリウム、リチウム金属化合物及びナトリウム金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする項 7 に記載の非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法。

項 9 .

前記アルコールが、 200 以下の沸点を有するアルコールである項 7 に記載の非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法。

項 1 0 .

前記酸性溶液が、無機酸、スルホン酸及びカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の溶液である項 7 に記載の非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法。

項 1 1 .

シリコンオキシカーバイドと、アルカリ金属及びアルカリ金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むアルカリ金属源とを混合し、アルカリ金属含有シリコンオキシカーバイドを得る工程 (1) と、

工程 (1) で得られたアルカリ金属含有シリコンオキシカーバイドを酸素雰囲気又は窒素雰囲気中で加熱する工程 (2) を含むことを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法。

項 1 2 .

前記アルカリ金属源が、リチウム、ナトリウム、リチウム金属化合物及びナトリウム金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする項 1 1 に記載の非

10

20

30

40

50

水電解質二次電池用負極活物質の製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明のシリコンオキシカーバイドとアルカリ金属塩とを含有する非水電解質二次電池負極用活物質は、安全性が高く、大気中での取扱いが容易であることから、電池製造時の作業性が改善され、また、負極製造に一般に用いられる水性バインダーも採用可能である。さらに、該活物質は、優れた電池特性を発揮する。具体的には、高い容量を有し、かつ、優れた初回クーロン効率を有する。このように本発明は、安全性を確保しつつ、従来知られたリチウムドープ手法と同等の電池特性を達成可能な格別顕著な効果を奏する。また、本発明によれば、上記のような優れた特性を有するシリコンオキシカーバイドとアルカリ金属塩とを含有する非水電解質二次電池負極用活物質を簡便に製造することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、詳細に本発明を説明する。

【0013】

本発明は、シリコンオキシカーバイドとアルカリ金属塩とを含有す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。

【0014】

まず、本発明においた用いた技術用語を説明する。

<シリコンオキシカーバイド>

20

本発明に用いるシリコンオキシカーバイド（ SiO_xC_z とも表記される）は、珪素含有複合樹脂を熱分解することで得られる。このようにして得られるシリコンオキシカーバイドは珪素、炭素、酸素を広範囲の組み合わせ割合で含む。シリコンオキシカーバイドの組成は SiO_yC_z とあらわすことができ、 SiO_yC_z （ $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 10$ ）の組成式で表されるシリコンオキシカーバイドであることが好ましく、 SiO_yC_z （ $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 10$ ）の組成式で表されるシリコンオキシカーバイドであることがさらに好ましい。

【0015】

ここで、珪素含有複合樹脂とは、ポリカルボシラン、ポリシラザン、ポリシラン及びポリシロキサンセグメントを少なくとも1つ含む樹脂である。

30

【0016】

本発明に用いるシリコンオキシカーバイドの製造方法として、例えば、次のような方法が挙げられる。

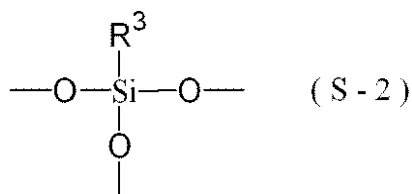
【0017】

後記する実施例では、シラノール基および／または加水分解性シリル基、並びにポリシロキサンセグメント（a1）と、該ポリシロキサンセグメント（a1）以外の重合体セグメント（a2）とを有する珪素含有複合樹脂（A）を熱分解して得られるシリコンオキシカーバイドを使用している。前記ポリシロキサンセグメント（a1）が、下記一般式（S-2）および／または下記一般式（S-3）で表される構造単位を有するポリシロキサンセグメントであるものをを用いることが好ましい。

40

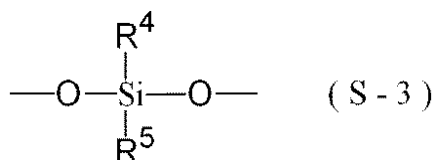
【0018】

【化1】



【0019】

【化 2】



【0020】

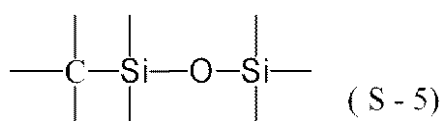
(前記一般式(S-2)及び(S-3)中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して炭素原子数が1~6のアルキル基、炭素原子数が3~8のシクロアルキル基、アリール基または炭素原子数が7~12のアラルキル基を示す。)

10

この場合、前記ポリシロキサンセグメント(a1)の含有率が、前記珪素含有複合樹脂(A)に対して10~95質量%であることが好ましい。また、前記重合体セグメント(a2)が、ビニル重合体セグメントであることが好ましい。さらに、前記珪素含有複合樹脂(A)が、ポリシロキサンセグメント(a1)と重合体セグメント(a2)とが下記の構造式(S-5)で示される構造で結合した複合樹脂であることが好ましい。

【0021】

【化 3】



20

【0022】

(式中、炭素原子は重合体セグメント(a2)を構成する炭素原子であり、2個の珪素原子はポリシロキサンセグメント(a1)を構成する珪素原子である)

【0023】

ここで言う珪素含有複合樹脂(A)としては、例えば、前記ポリシロキサンセグメント(a1)が前記重合体セグメント(a2)の側鎖に化学的に結合したグラフト構造を有する複合樹脂、前記重合体セグメント(a2)の末端に前記ポリシロキサンセグメント(a1)が化学的に結合したブロック構造を有する複合樹脂等が挙げられる。

30

【0024】

前記珪素含有複合樹脂(A)が有するポリシロキサンセグメント(a1)は、該ポリシロキサンセグメント(a1)中に重合性二重結合など加熱により反応が可能な官能基を有していてもよい。熱分解前に珪素含有複合樹脂(A)を加熱処理することにより、架橋反応が進行し、固体状とすることにより、熱分解処理を容易に行うことができる。

【0025】

前記重合性二重結合としては、例えば、ビニル基や(メタ)アクリロイル基等が挙げられる。重合性二重結合は、ポリシロキサンセグメント(a1)中に2つ以上存在することが好ましく3~200個存在することがより好ましく、3~50個存在することが更に好ましい。また、珪素含有複合樹脂(A)として重合性二重結合が2個以上存在する複合樹脂を使用することによって、架橋反応が容易に進行させることができる。

40

【0026】

前記ポリシロキサンセグメント(a1)は、シラノール基および/または加水分解性シリル基を有している。前記熱硬化反応と並行して、シラノール基中の水酸基や加水分解性シリル基中の前記加水分解性基の間で加水分解縮合反応が進行することで、得られる塗膜のポリシロキサン構造の架橋反応が進行し、固体状の珪素含有複合樹脂(A)を得ることができる。

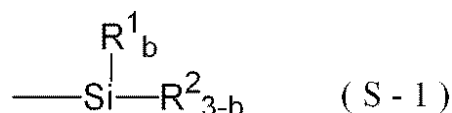
【0027】

本発明で言うシラノール基とは珪素原子に直接結合した水酸基を有する珪素含有基である。本発明で言う加水分解性シリル基とは珪素原子に直接結合した加水分解性基を有する珪素含有基であり、具体的には、例えば、下記の一般式で表される基が挙げられる。

50

【 0 0 2 8 】

【 化 3 】



【 0 0 2 9 】

(式中、 R^1 はアルキル基、アリール基又はアラルキル基等の 1 価の有機基を、 R^2 はハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、アリールオキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、イミノオキシ基又はアルケニルオキシ基である。また b は 0 ~ 2 の整数である。)

10

【 0 0 3 0 】

前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基、1, 2, 2-トリメチルプロピル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基等が挙げられる。

20

【 0 0 3 1 】

前記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-ビニルフェニル基、3-イソプロピルフェニル基等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

前記アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、ジフェニルメチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、第二ブトキシ基、第三ブトキシ基等が挙げられる。

30

【 0 0 3 5 】

前記アシロキシ基としては、例えば、ホルミルオキシ、アセトキシ、プロパノイルオキシ、ブタノイルオキシ、ピバロイルオキシ、ペンタノイルオキシ、フェニルアセトキシ、アセトアセトキシ、ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

前記アリールオキシ基としては、例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

前記アルケニルオキシ基としては、例えば、ビニルオキシ基、アリルオキシ基、1-プロペニルオキシ基、イソプロペニルオキシ基、2-ブテニルオキシ基、3-ブテニルオキシ基、2-ペテニルオキシ基、3-メチル-3-ブテニルオキシ基、2-ヘキセニルオキシ基等が挙げられる。

40

【 0 0 3 8 】

前記ポリシロキサンセグメント (a 1) が有する加水分解性シリル基中の加水分解性基としては、例えば、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、イミノオキシ基、アルケニルオキシ基等が挙げられ、これらの基が加水分解されることにより加水分解性シリル基はシラノール基となる。そして、このシラノール基の水酸基が脱水縮合に用い

50

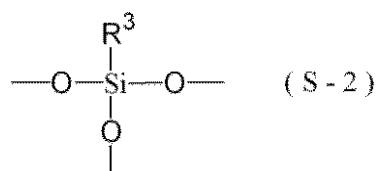
られ、ポリシロキサンセグメント (a 1) 部分の架橋反応が進行する。

【 0 0 3 9 】

前記ポリシロキサンセグメント (a 1) は、下記一般式 (S - 2) および / または下記一般式 (S - 3) で示される構造単位を有するポリシロキサンセグメントが好ましい。下記一般式 (S - 2) および / または下記一般式 (S - 3) で示される構造単位を有するポリシロキサンセグメントは三次元網目状のポリシロキサン構造を有する。従って、複合樹脂としてこのようなポリシロキサンセグメントを有する珪素含有複合樹脂 (A) を用い、熱分解することによりシリコンオキシカーバイドを得ることが可能となる。

【 0 0 4 0 】

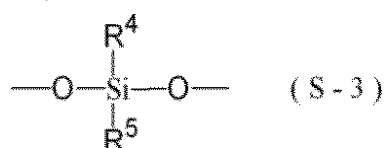
【 化 4 】



10

【 0 0 4 1 】

【 化 5 】



20

【 0 0 4 2 】

(前記一般式 (S - 2) 及び (S - 3) 中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して炭素原子数が 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数が 3 ~ 8 のシクロアルキル基、アリール基または炭素原子数が 7 ~ 12 のアラルキル基を示す。)

【 0 0 4 3 】

前記炭素原子数が 1 ~ 6 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert - ペンチル基、1 - メチルブチル基、2 - メチルブチル基、1, 2 - ジメチルプロピル基、1 - エチルプロピル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、1 - メチルペンチル基、2 - メチルペンチル基、3 - メチルペンチル基、1, 1 - ジメチルブチル基、1, 2 - ジメチルブチル基、2, 2 - ジメチルブチル基、1 - エチルブチル基、1, 1, 2 - トリメチルプロピル基、1, 2, 2 - トリメチルプロピル基、1 - エチル - 2 - メチルプロピル基、1 - エチル - 1 - メチルプロピル基等が挙げられる。

30

【 0 0 4 4 】

前記炭素原子数が 3 ~ 8 のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

前記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、2 - メチルフェニル基、3 - メチルフェニル基、4 - メチルフェニル基、4 - ビニルフェニル基、3 - イソプロピルフェニル基等が挙げられる。

40

【 0 0 4 6 】

前記炭素原子数が 7 ~ 12 のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、ジフェニルメチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

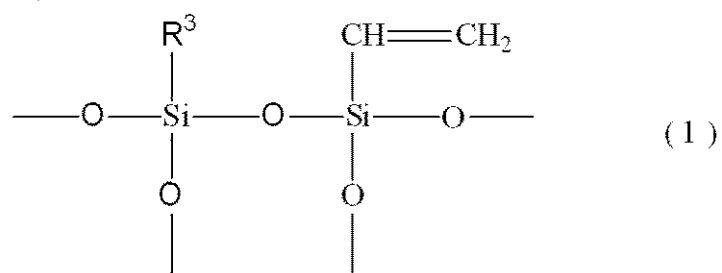
【 0 0 4 7 】

前記一般式 (S - 2) および / または下記一般式 (S - 3) で示される構造単位を有するポリシロキサンセグメントとしては、例えば以下の構造を有するもの等が挙げられる。

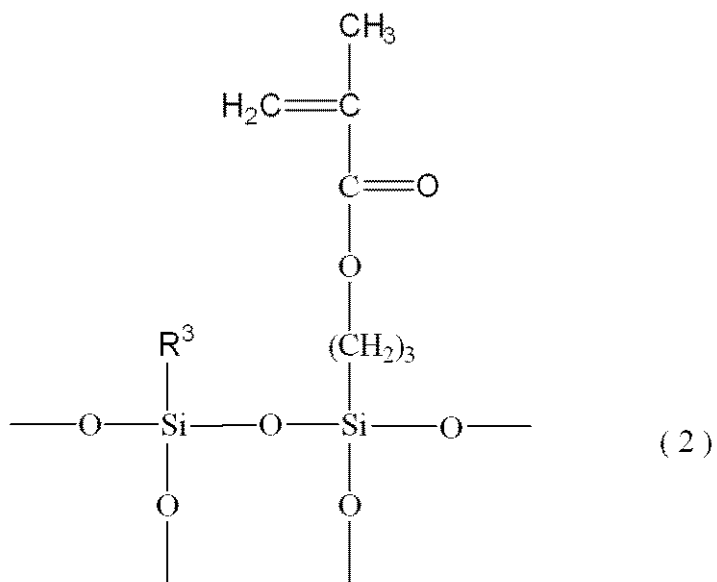
【 0 0 4 8 】

50

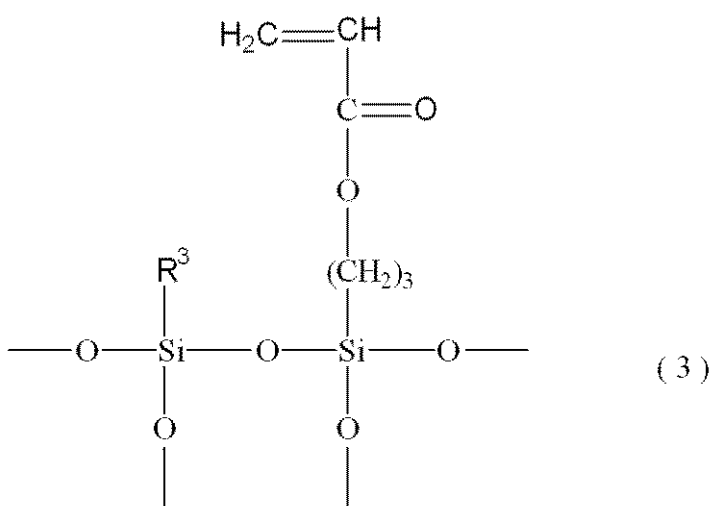
【化 6】



10



20

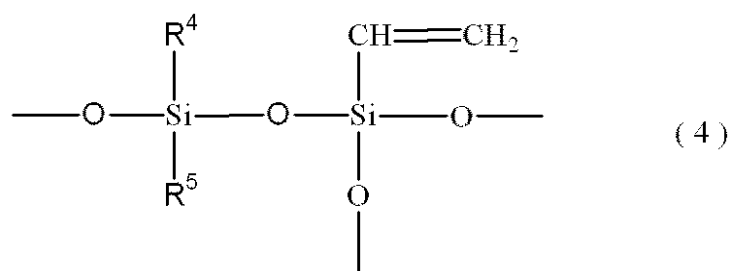


30

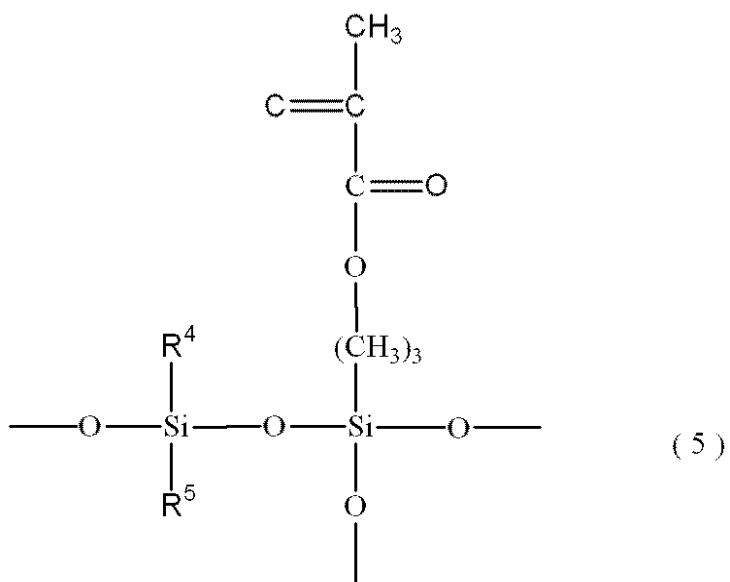
40

【 0 0 4 9 】

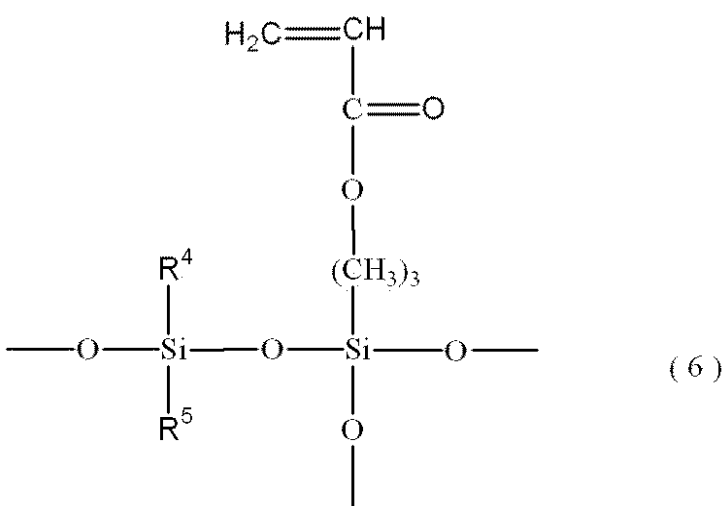
【化 7】



10



20

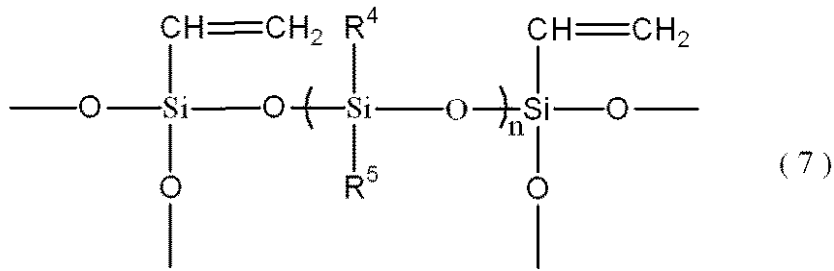


30

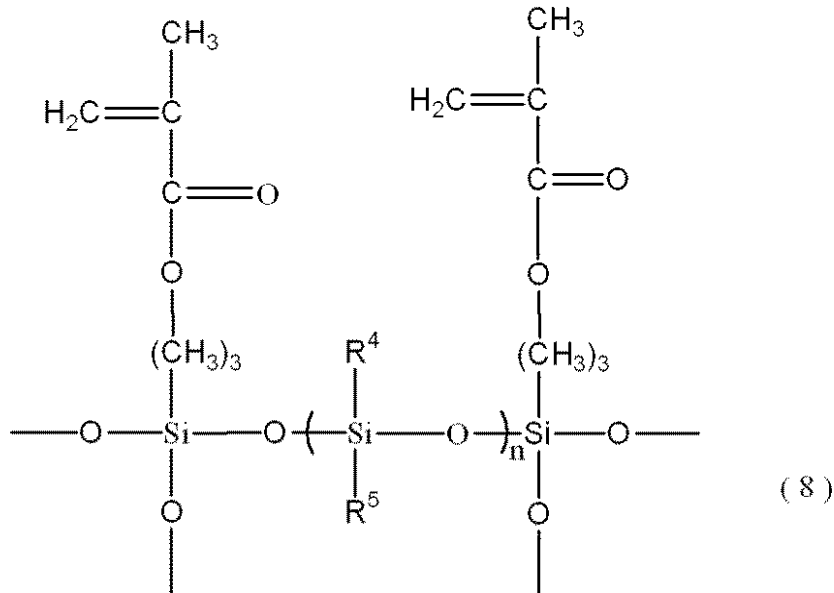
40

【 0 0 5 0 】

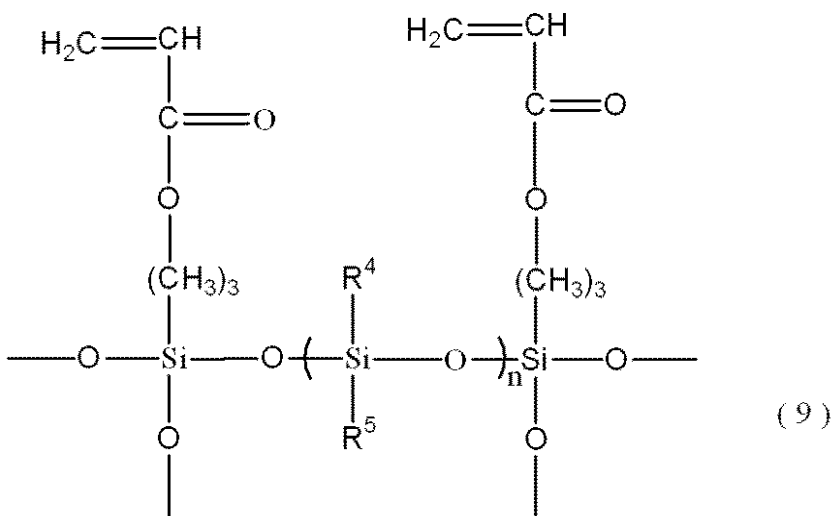
【化 8】



10



20



30

40

【 0 0 5 1】

前記珪素含有複合樹脂（A）が有するポリシロキサンセグメント（a1）以外の重合体セグメント（a2）としては、例えば、アクリル重合体、フルオロオレフィン重合体、ビニルエステル重合体、芳香族系ビニル重合体、ポリオレフィン重合体等のビニル重合体セグメントや、ポリウレタン重合体セグメント、ポリエステル重合体セグメント、ポリエーテル重合体セグメント等の重合体セグメント等が挙げられる。中でも、ビニル重合体セグメントが好ましい。

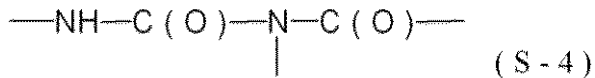
50

【 0 0 5 2 】

前記重合体セグメント (a 2) は、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて各種官能基を有していても良い。かかる官能基としては、例えばカルボキシル基、ブロックされたカルボキシル基、カルボン酸無水基、3級アミノ基、水酸基、ブロックされた水酸基、シクロカーボネート基、エポキシ基、カルボニル基、1級アミド基、2級アミド、カーバメート基、下記の構造式 (S - 4) で表される官能基等を使用することができる。

【 0 0 5 3 】

【 化 9 】



10

【 0 0 5 4 】

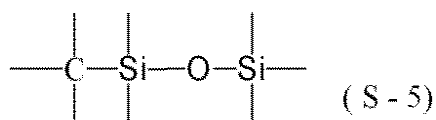
また、前記重合体セグメント (a 2) は、ビニル基、(メタ)アクリロイル基等の重合性二重結合を有していても良い。

【 0 0 5 5 】

本発明で用いる珪素含有複合樹脂 (A) としては、ポリシロキサンセグメント (a 1) と重合体セグメント (a 2) とが下記構造式 (S - 5) で表される構造で結合した複合樹脂や下記構造式 (S - 6) で表される構造で結合した複合樹脂等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

【 化 1 0 】



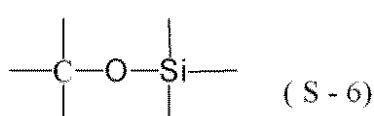
20

【 0 0 5 7 】

構造式 (S - 5) 中、炭素原子は重合体セグメント (a 2) を構成する炭素原子であり、2個の珪素原子はポリシロキサンセグメント (a 1) を構成する珪素原子である)

【 0 0 5 8 】

【 化 1 1 】



30

【 0 0 5 9 】

構造式 (S - 6) 中、炭素原子は重合体セグメント (a 2) を構成する炭素原子であり、珪素原子はポリシロキサンセグメント (a 1) を構成する珪素原子である)

【 0 0 6 0 】

本発明で用いる珪素含有複合樹脂 (A) は、公知の方法で製造できるが、なかでも下記 (1) ~ (3) に示す方法で製造することが好ましい。但し、これらに限定されるものではない。

【 0 0 6 1 】

(1) 前記重合体セグメント (a 2) の原料として、シラノール基および / または加水分解性シリル基を含有する重合体セグメント (a 2 - 1) を予め調製しておき、この重合体セグメント (a 2 - 1) と、シラノール基および / または加水分解性シリル基、並びに重合性二重結合を併有するシラン化合物を含有するシラン化合物とを混合し、加水分解縮合反応を行う方法。

40

【 0 0 6 2 】

(2) 前記重合体セグメント (a 2) の原料として、シラノール基および / または加水分解性シリル基を含有する重合体セグメント (a 2 - 1) を予め調製する。また、シラノール基および / または加水分解性シリル基、並びに重合性二重結合を併有するシラン化合物を含有するシラン化合物を加水分解縮合反応してポリシロキサン (a 1 - 1) も予め調製しておく。そして、重合体セグメント (a 2 - 1) とポリシロキサン (a 1 - 1) とを

50

混合し、加水分解縮合反応を行う方法。

【0063】

(3) 前記重合体セグメント(a2-1)と、シラノール基および/または加水分解性シリル基、並びに重合性二重結合を併有するシラン化合物を含有するシラン化合物と、ポリシロキサン(a1-1)とを混合し、加水分解縮合反応を行う方法。

【0064】

前記シリコンオキシカーバイドは、さらに黒鉛性粒子を含んでも良い。黒鉛性粒子(黒鉛性物質)は、人造黒鉛および天然黒鉛に大別されるが、電池容量と純度の面から、人造黒鉛であることが好ましい。

【0065】

前記シリコンオキシカーバイドは、さらに珪素粒子を含んでも良い。珪素は、工業用として市販されている比較的純度のものから、電子部品用材料として使用されている高純度のものまでいずれも使用することができる。珪素粒子の体積平均粒子径は $0.01\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは、 $0.1\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ の粒子であり、特に好ましくは $0.1\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ である。珪素粒子の体積平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ の範囲内であると、高い初回充放電効率及び優れたサイクル特性を示すリチウムイオン二次電池用負極材として使用できる。体積平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 以上であることで、珪素粒子の生産性及び取り扱い性が向上する。

【0066】

熱分解は公知慣用の方法で行うことができ、特に制限はないが、例えば、不活性のガス雰囲気下で、1分当たり5℃で昇温を行い、以下の温度で熱分解を行うことができる。

【0067】

熱分解の温度に制限はないが、好ましくは、 $500\sim 1500$ ℃、より好ましくは、 $600\sim 1500$ ℃、特に好ましくは $600\sim 1300$ ℃の温度を上げることができる。

【0068】

不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴンなどが例示される。なお、この不活性ガス中に、水素ガス等の還元性ガスを含んでもよい。

【0069】

最終到達温度 1500 ℃以上になると、炭化珪素の成長を助長するため好ましくない。一方、最終到達温度が上記範囲の下限より低いと、有機成分の炭化が不十分となる。なお、この熱分解工程は二段階以上で行なっても良い。すなわち、第一段階において、最終到達温度より低温で一定時間熱分解を行い、再度昇温し熱分解することができる。

【0070】

前記加熱処理は、固定床又は流動床方式の炭化炉で行うことができ、所定温度へ昇温できる機能を有する炉であれば、炭化炉の加熱方式及び種類は特に限定されない。炭化炉としては、例えば、リードハンマー炉、トンネル炉、単独炉等が挙げられる。

【0071】

本発明の負極活物質が含有するアルカリ金属塩の具体例としては、ケイ酸塩、炭酸塩、水酸化物、ハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、アルコキシドなどが挙げられる。ケイ酸塩の具体例として、オルトケイ酸リチウム、メタケイ酸リチウム、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、オルトケイ酸カリウム、メタケイ酸カリウムなどが挙げられる。炭酸塩の具体例として、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウムなどが挙げられる。水酸化物の具体例として、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどが挙げられる。ハロゲン化物の具体例として、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム、フッ化セシウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ルビジウム、塩化セシウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化ルビジウム、臭化セシウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ルビジウム、ヨウ化セシウムなどが挙げられる。硫酸塩

10

20

30

40

50

の具体例として、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸ルビジウム、硫酸セシウムなどが挙げられる。硝酸塩の具体例として、硝酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸ルビジウム、硝酸セシウムなどが挙げられる。リン酸塩の具体例として、リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸ルビジウム、リン酸セシウムなどが挙げられる。スルホン酸塩の具体例として、メタンスルホン酸リチウム、メタンスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸リチウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、p - トルエンスルホン酸リチウム、p - トルエンスルホン酸ナトリウム、p - トルエンスルホン酸カリウムなどが挙げられる。カルボン酸塩の具体例として、ギ酸リチウム、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸リチウム、プロピオン酸ナトリウム、プロピオン酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、シュウ酸リチウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、クエン酸リチウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、酒石酸リチウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸カリウムなどがあげられる。

10

20

30

40

50

【0072】

含まれるアルカリ金属塩は単独でもよく、2種類以上のアルカリ金属塩でもよい。

【0073】

本発明の負極活物質中に含まれるアルカリ金属塩の含有量は、シリコンオキシカーバイド中の珪素原子 (Si) とアルカリ金属塩中のアルカリ金属原子 (MA) の比が $0 < MA / Si < 10$ の範囲となるように含有させることが好ましく、 $0 < MA / Si < 2$ の範囲となるように含有させることがより好ましい。

<リチウムドープ>

本発明でリチウムドープとは金属リチウム及び/またはリチウム化合物を用いて、活物質中にリチウムを吸蔵 (Lithiation 化、インターカレーション、ドープ、挿入、吸蔵、担持、合金化等種々の言葉で表現されるが、これらを総称して本発明ではドープと記載し、説明する。) させることである。

<失活>

本発明の製造工程において用いた用語「失活」とは、活物質中にドープしたアルカリ金属が酸化されアルカリ金属イオンの状態になることをいう。アルカリ金属イオンは塩の状態であり、ケイ酸塩、炭酸塩、水酸化物、ハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、アルコキシドなどで存在する。シリコンオキシカーバイド中のアルカリ金属が失活しているかを確認するには、シリコンオキシカーバイドに水を加えて水素が発生しないことで確認することができる。アルカリ金属が残っている場合は、アルカリ金属と水が反応し、水素とアルカリ金属の水酸化物となる。

【0074】

本発明のシリコンオキシカーバイドとアルカリ金属塩とを含む負極活物質の製法の一例を以下で説明するが、これらに限定されるわけではない。

【0075】

シリコンオキシカーバイドと、アルカリ金属及びアルカリ金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むアルカリ金属源と、を反応させて反応物を得て (工程1)、得られた反応物をアルコール、水及び酸性溶液からなる群より選ばれる少なくとも1種で洗浄処理する (工程2) ことで得ることができる。

<工程1>

本発明の製造方法において、<工程1> は説明すれば以下の通りである。シリコンオキシカーバイドとアルカリ金属及び/又はアルカリ金属化合物とを不活性ガス中で反応させて、シリコンオキシカーバイド中にアルカリ金属をドープさせた反応物を得る工程である。この反応時に、有機溶剤を用いることもできる。

【0076】

シリコンオキシカーバイドとアルカリ金属を反応させる方法は特に限定されず、例えばシリコンオキシカーバイドとリチウムナフタレニドとをアルゴン雰囲気下、テトラヒドロフラン中で反応させる方法や、あるいはシリコンオキシカーバイドと金属リチウムをアル

ゴン雰囲気中でボールミル等の高せん断応力のかかる装置で混合し、反応させる方法により行うことができる。

【0077】

シリコオキシカーバイドの形態は、特に限定されるものではないが、球状粒子、不定形粒子、繊維状等から適宜選択されるものであり、粉碎等の工程を経ることなく電極製造に用いることが可能な形態が好ましく、電極の厚み、密度（気孔率）あるいは目的とする蓄電デバイスの入出力特性、信頼性、安全性などを考慮して決定される。例えば、球状粒子、不定形粒子の場合の平均粒径、あるいは、繊維状材料の平均繊維長さは、好ましくは、通常50 μm以下であり、より好ましくは30 μm以下、更に好ましくは10 μm以下であり、下限は0.01 μm以上、好ましくは0.1 μm以上、更に好ましくは0.5 μm以上が実用的である。

10

【0078】

ここで用いるアルカリ金属源は、リチウム、ナトリウム、リチウム金属化合物、ナトリウム金属化合物などが挙げられる。リチウム金属化合物の例としては、リチウムナフタレニド、リチウムピフェニリド、水素化リチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウムなどが挙げられる。ナトリウム金属化合物の例としては、ナトリウムナフタレニド、ナトリウムピフェニリド、水素化ナトリウムなどが挙げられる。これらは、単独で使用してもよく、2以上を適宜選択して使用してもよい。

【0079】

ここで使用する不活性ガスはアルゴン、窒素、ネオン、ヘリウム及びクリプトンからなる群より選ばれる1又は2以上の混合ガスであってもよい。

20

【0080】

有機溶剤は、カーボネート類、ラクトン類、スルホン類、エーテル類、エステル類、炭化水素類から選ばれる1種又は2種以上の混合物であり、好ましくはカーボネート類、ラクトン類、スルホン類、エーテル類から選ばれる1種又は2種以上の混合物である。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等のカーボネート類、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類、スルホラン、ジプロピルスルホン等のスルホン類の1種又は2種以上からなる有機溶媒を用いることができる。ヘキサン、ドデカン、デカリン等の炭化水素、酢酸メチル、蟻酸メチル等のエステル類等も用いることが可能である。

30

【0081】

シリコンオキシカーバイドへのアルカリ金属のドーブ量は、アルカリ金属(MA)とシリコンオキシカーバイド中の珪素(Si)との元素比(MA/Si)で、0.1~10となる範囲が好ましく、2~8の範囲であることがより好ましい。このような範囲とすることで、生産性が向上する。

<工程2>

本発明の製造方法において、「洗浄処理」とは、工程1で得られた反応物をアルカリ金属と反応する溶液で洗浄し、反応物中のアルカリ金属を失活させたアルカリ金属塩含有シリコンオキシカーバイドを得る工程である。反応物の洗浄に使用する溶液は、アルコール、水及び酸性溶液からなる群より選ばれる少なくとも1種のものを用いることができる。

40

【0082】

ここで用いるアルコールは、沸点が200以下のアルコールを好適に用いることができる。アルコールの具体例として、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、エチレングリコールなどが挙げられる。

【0083】

ここで用いる酸性溶液は、無機酸、スルホン酸、カルボン酸などの溶液を好適に用いることができる。

50

【0084】

無機酸の具体例としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。

【0085】

カルボン酸の具体例としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸などが上げられる。スルホン酸の具体例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸などが挙げられる

これらは、単独で使用してもよく、2以上を適宜選択して使用してもよい。

【0086】

具体的には、リチウムをドーブしたシリコンオキシカーバイドに、不活性ガス中でエタノールを加え、ドーブしたリチウムを失活させる。その後、反応物をろ過してエタノール、水で洗浄する。

10

【0087】

洗浄方法は特に限定されず、例えば、反応物にエタノールを添加してそれをろ過し、ろ物をエタノール、1N塩酸の順に洗浄することで行うことができる。

<工程2B>

本発明の製造方法の別の態様として、前記工程1の後に、工程1で得られた反応物を酸素雰囲気又は窒素雰囲気中で加熱する工程を含めて行うことができる。工程1で得られた反応物中のリチウムは窒素および酸素と反応して失活させることができる。加熱温度は雰囲気により異なり、酸素雰囲気では200 ~ 500 の範囲が好ましく、200 ~ 300 がより好ましい。500 を超えるとシリコンオキシカーバイド中の炭素が分解するため好ましくない。窒素雰囲気では200 ~ 1000 の範囲が好ましく、300 ~ 700 がより好ましい。

20

【0088】

加熱する方法は特に限定されないが、加熱機構を有する反応装置を用いればよく、連続法、回分法での処理が可能で、具体的には流動層反応炉、回転炉、竪型移動層反応炉、トンネル炉、バッチ炉、ロータリーキルン等をその目的に応じ適宜選択することができる。

【0089】

上述の製法で得られた本発明の負極活物質は、シリコンオキシカーバイド中のアルカリ金属および/又はアルカリ金属化合物は失活し、アルカリ金属塩となって存在している。

30

<非水電解質二次電池の作製>

非水電解質二次電池負極は、本発明の非水電解質二次電池負極活物質とバインダーとを必須成分として、必要に応じてその他の導電助剤などの成分を含んで構成される。こうして得られる負極は、活物質として、本発明の非水電解質二次電池負極活物質を含むことから、大気中での取扱いも容易で、高容量かつ優れたサイクル特性を有し、さらに、優れた初回クーロン効率をも兼備する非水電解質二次電池用負極となる。該負極は、例えば、前述の非水電解質二次電池用負極活物質と、有機結着材であるバインダーとを、溶剤とともに攪拌機、ボールミル、スーパーサンドミル、加圧ニーダ等の分散装置により混練して、負極材スラリーを調製し、これを集電体に塗布して負極層を形成することで得ることができる。また、ペースト状の負極材スラリーをシート状、ペレット状等の形状に成形し、これを集電体と一体化することでも得ることができる。

40

【0090】

上記有機結着剤（本願明細書において「バインダー」ともいう）としては、特に限定されないが、例えば、スチレン - ブタジエン共重合体；エチレン性不飽和カルボン酸エステル（例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、およびヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等）、およびエチレン性不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等）からなる（メタ）アクリル共重合体；ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレンオキシサイド、ポリエピクロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミドイミド、カルボキシメチルセルロースなどの高分子化合物が挙げられる。

50

【0091】

これらの有機結着剤は、それぞれの物性によって、水に分散、あるいは溶解したもの、また、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) などの有機溶剤に溶解したものがある。リチウムイオン二次電池負極の負極層中の有機結着剤の含有比率は、1 ~ 30 質量%であることが好ましく、2 ~ 20 質量%であることがより好ましく、3 ~ 15 質量%であることがさらに好ましい。

【0092】

有機結着剤の含有比率が1質量%以上であることで密着性が良好で、充放電時の膨張・収縮によって負極が破壊されることが抑制される。一方、30質量%以下であることで、電極抵抗が大きくなることを抑制できる。

10

【0093】

この際、本発明においては、水性バインダーも採用することができる点で、実用化面においても従来のリチウムドーブ技術に比べて優れるものである。

【0094】

また、上記負極材スラリーには、必要に応じて、導電助材を混合してもよい。導電助材としては、例えば、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、あるいは導電性を示す酸化物や窒化物等が挙げられる。導電助剤の使用量は、本発明のリチウムイオン二次電池負極材に対して1 ~ 15 質量%程度とすればよい。

【0095】

また前記集電体の材質および形状については、特に限定されず、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にした帯状のものをいれればよい。また、多孔性材料、たとえばポーラスメタル（発泡メタル）やカーボンペーパーなども使用可能である。

20

【0096】

上記負極材スラリーを集電体に塗布する方法としては、特に限定されないが、例えば、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法など公知の方法が挙げられる。塗布後は、必要に応じて平板プレス、カレンダーロール等による圧延処理を行うことが好ましい。

【0097】

また、シート状、ペレット状等の形状に成形された負極材スラリーと集電体との一体化は、例えば、ロール、プレス、もしくはこれらの組み合わせ等、公知の方法により行うことができる。

30

【0098】

前記集電体上に形成された負極層および集電体と一体化した負極層は、用いた有機結着剤に応じて熱処理することが好ましい。例えば、ポリイミド、ポリアミドイミドを主骨格とした有機結着剤を用いた場合には150 ~ 450 で熱処理することが好ましい。

【0099】

この熱処理により溶媒の除去、バインダーの硬化による高強度化が進み、粒子間及び粒子と集電体間の密着性が向上できる。尚、これらの熱処理は、処理中の集電体の酸化を防ぐため、ヘリウム、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気、真空雰囲気で行うことが好ましい。

40

【0100】

また、熱処理する前に、負極はプレス（加圧処理）しておくことが好ましい。本発明の非水電解質二次電池用負極材では、電極密度が1.1 ~ 1.7 g / cm³であることが好ましく、1.2 ~ 1.7 g / cm³であることがより好ましく、1.3 ~ 1.7 g / cm³であることがさらに好ましい。電極密度については、高いほど密着性が向上し、サイクル性も向上する傾向がある。

【0101】

本発明の非水電解質二次電池は、既述の本発明の負極を用いてなることを特徴とする。

50

例えば、正極と、本発明の負極とを、セパレータを介して対向して配置し、電解液を注入することにより構成することができる。

【0102】

前記正極は、前記負極と同様にして、集電体表面上に正極層を形成することで得ることができる。この場合の集電体はアルミニウム、チタン、ステンレス鋼等の金属や合金を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にした帯状のものをを用いることができる。

【0103】

前記正極層に用いる正極材料としては、特に制限されない。非水電解質二次電池の中でも、リチウムイオン二次電池を作製する場合には、例えば、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能な金属化合物、金属酸化物、金属硫化物、または導電性高分子材料を用いればよく、特に限定されない。例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMnO_2)、およびこれらの複酸化物 ($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $x+y+z=1$)、リチウムマンガンスピネル (LiMn_2O_4)、リチウムバナジウム化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 VO_2 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 、 TiS_2 、 V_2S_5 、 VS_2 、 MoS_2 、 MoS_3 、 Cr_3O_8 、 Cr_2O_5 、オリビン型 LiMPO_4 ($\text{M}:\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$)、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセン等の導電性ポリマー、多孔質炭素等を単独或いは混合して使用することができる。

10

【0104】

前記セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン等を主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はそれらを組み合わせたものを使用することができる。なお、作製する非水電解質二次電池の正極と負極が直接接触しない構造にした場合は、セパレータを使用する必要はない。

20

【0105】

前記電解液としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 等のリチウム塩を、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル等の単体もしくは2成分以上の混合物の非水系溶剤に溶解した、いわゆる有機電解液を使用することができる。

30

【0106】

本発明の非水電解質二次電池の構造は、特に限定されないが、通常、正極および負極と、必要に応じて設けられるセパレータとを、扁平渦巻状に巻回して巻回式極板群としたり、これらを平板状として積層して積層式極板群としたりし、これら極板群を外装体中に封入した構造とするのが一般的である。

40

【0107】

本発明の非水電解質二次電池は、特に限定されないが、ペーパー型電池、ボタン型電池、コイン型電池、積層型電池、円筒型電池、角型電池などとして使用される。

【0108】

上述した本発明のシリコンオキシカーバイドは、リチウムイオンを挿入脱離することを充放電機構とする電気化学装置全般、例えば、ハイブリッドキャパシタなどにも適用することが可能である。

【実施例】

【0109】

次に、本発明を、実施例及び比較例により具体的に説明する。特に断りがない限り「部

50

」「 % 」は質量基準である。

【 0 1 1 0 】

まず、本発明の目的物の評価・確認手段を以下に示す。

< 元素分析 >

本発明の各元素の含有量は以下の分析により評価した。

C 分析：高周波燃焼 - 赤外線吸収法により、分析を行った。

装置：L E C O 製 C S 8 4 4 型

O 分析：不活性ガス融解 - 赤外線吸収法により、分析を行った。

装置：L E C O 製 T C H 6 0 0 型

S i 、 L i 分析：試料を水酸化ナトリウムと過酸化ナトリウムで溶解分解後、熔融物を塩酸で溶解した後、I C P 検出を行った。

装置：島津製作所製 I C P E - 9 8 2 0 型

< 本発明の負極活物質において、リチウムが失活している（リチウム塩として存在している）ことの確認手段 >

シリコンオキシカーバイド中のリチウムの失活は、リチウム塩含有シリコンオキシカーバイドに水を加えて、水素が発生しないことからリチウムの失活を確認した。

【 0 1 1 1 】

水素の発生の有無は以下の方法で確認した。シュレンク管にリチウム含有シリコンオキシカーバイドを 1 g 加えて、管内をアルゴン雰囲気置換し、その後、水 1 0 m l を加えて 1 時間攪拌した。攪拌後のシュレンク管からロック型シリンジを使用してガスを採取し、ガスクロマトグラフ（島津製作所製 G C - 2 0 1 4 型）を用いて採取したガスを分析し、水素発生の有無を確認した。

【 0 1 1 2 】

< 電池特性の評価 >

本発明のリチウム塩含有シリコンオキシカーバイド粒子の電池特性を次のようにして測定した。

測定の際に設定した電流値は、リチウム塩含有シリコンオキシカーバイド粒子あたりの理論容量を 7 0 0 m A h (1 . 0 C) とし、リチウム塩含有シリコンオキシカーバイド粒子重量あたり 7 0 m A (0 . 1 C) となるようにした。

【 0 1 1 3 】

二次電池充放電試験装置（北斗電工）を用いて電池特性を測定し、充電は電池電圧が 0 . 0 0 5 V に達するまで 0 . 1 C の電流値でおこない、0 . 0 0 5 V に達した後は、セル電圧を 0 . 0 0 5 V に保つように電流を減少させて行った。そして、電流値が 1 0 分の 1 の電流値を下回った時点で充電を終了した。このときの容量を充電容量とした。放電は 0 . 1 C の電流値で行い、電圧が 1 . 5 V を上回った時点で終了した。このときの容量を放電容量とした。各充放電時の切り替え時には、3 0 分間、開回路で放置した。クーロン効率は以下のようにして求めた。

$$\text{クーロン効率}(\%) = \frac{\text{放電容量}(\text{mA h} / \text{g})}{\text{充電容量}(\text{mA h} / \text{g})}$$

【 0 1 1 4 】

< 珪素含有複合樹脂（A）の合成 >

[合成例 1]

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、フェニルトリメトキシシラン（P T M S）1 6 4 g を仕込んで、1 2 0 まで昇温した。次いで、メチルメタクリレート（M M A）2 2 6 g、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（M P T S）1 4 g、t e r t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 2 4 g からなる混合物を、前記反応容器中へ 4 時間で滴下した。その後、同温度で 1 6 時間攪拌し、トリメトキシシリル基を有するビニル重合体を調製した。

【 0 1 1 5 】

次いで、前記反応容器の温度を 8 0 に調整し、メチルトリメトキシシラン（M T M S）1 1 3 g、3 - アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（A P T S）1 9 4 g

10

20

30

40

50

、ジメチルジメトキシシラン (D M D M S) 99 g を、前記反応容器中へ添加した。その後、Phoslex A - 3 [堺化学 (株) 製、イソプロピルアシッドホスフェイト] 5 . 4 g と脱イオン水 83 g との混合物を、5 分間で滴下し、同温度で2 時間攪拌することにより、加水分解縮合反応させ、反応生成物を得た。反応生成物を、 ^1H - NMR を用いて分析したところ、前記ビニル重合体が有するトリメトキシシリル基のほぼ100 % が加水分解していた。その後、前記反応生成物を、10 ~ 300 mmHg の減圧下に、40 ~ 60 の条件で2 時間蒸留することにより、生成したメタノール及び水を除去し、次いで、酢酸ブチル (BuAc) 400 g を添加することで、不揮発分が59 . 8 質量% であるポリシロキサンセグメントとビニル重合体セグメントからなる珪素含有複合樹脂 (A - 1) の溶液 1000 g を得た。

10

【0116】

[合成例 2]

前記合成例 1 と同様の反応容器に、PTMS 191 g を仕込んで、120 まで昇温した。次いで、MMA 169 g、MPTS 11 g、TBPEH 18 g からなる混合物を、前記反応容器中へ4 時間で滴下した。その後、同温度で16 時間攪拌することにより、トリメトキシシリル基を有するビニル重合体を調製した。

【0117】

次いで、前記反応容器の温度を80 に調整し、MTMS 454 g、DMDMS 116 g を添加した。その後、Phoslex A - 3 8 . 4 g と脱イオン水 134 g との混合物を、5 分間で滴下し、同温度で2 時間攪拌することにより、加水分解縮合反応させ、反応生成物を得た。反応生成物を、 ^1H - NMR を用いて分析したところ、前記ビニル重合体が有するトリメトキシシリル基のほぼ100 % が加水分解していた。その後、前記反応生成物を、10 ~ 300 mmHg の減圧下に、40 ~ 60 の条件で2 時間蒸留することにより、生成したメタノール及び水を除去し、次いで、BuAc 400 g を添加することで、不揮発分が60 . 1 % である重合性二重結合を有さないポリシロキサンセグメントとビニル重合体セグメントからなる珪素含有複合樹脂 (A - 2) の溶液 1000 g を得た。

20

【0118】

[実施例 1]

合成例 1 で得られた珪素含有複合樹脂 (A - 1) の溶液 200 g を、減圧下100 で12 時間乾燥させた。乾燥物を1000 3 時間窒素雰囲気中で加熱し、黒色のシリコンオキシカーバイド固形物を得た。得られた固形物をペイントコンディショナーで粉碎し、平均粒径10 μm のシリコンオキシカーバイド粒子を得た。シリコンオキシカーバイド粒子の組成式は、 SiO_yC_z と表した場合に、(Si が1 . 00、O (y) が1 . 53、C (z) が1 . 54) であった。

30

得られたシリコンオキシカーバイド粒子 1 . 5 g、リチウム 0 . 58 g、ナフタレン 11 g、テトラヒドロフラン (THF) 50 ml をアルゴン中で混合し、3 時間攪拌した。その後、得られた反応液にイソプロパノール 20 ml を徐々に加えて、次いで水 20 ml を徐々に加えた。反応液をろ過し、黒色のろ物を水、塩酸で洗浄した。洗浄したろ物を減圧下で12 時間乾燥し、リチウム塩含有シリコンオキシカーバイド粒子を得た。得られたリチウム塩含有シリコンオキシカーバイド粒子 1 g に水 10 ml を添加して攪拌したところ、水素の発生は確認できなかった。リチウム塩含有シリコンオキシカーバイド粒子に含まれるリチウム塩の量 (Li / Si の値) は0 . 64 であった。

40

【0119】

[実施例 2]

合成例 2 で得られた珪素含有複合樹脂 (A - 2) の溶液 200 g を、減圧下100 で12 時間乾燥させた。乾燥物を1000 3 時間窒素雰囲気中で加熱し、黒色のシリコンオキシカーバイド固形物を得た。得られた固形物をペイントコンディショナーで粉碎し、平均粒径10 μm のシリコンオキシカーバイド粒子を得た。シリコンオキシカーバイド粒子の組成式は、 SiO_yC_z と表した場合に、(Si が1 . 00、O (y) が1 . 47、

50

C (z) が 1 . 4 7) であった。

得られたシリコンオキシカーバイド粒子 1 . 5 g、リチウム 0 . 5 8 g、ナフタレン 1 1 g、テトラヒドロフラン (T H F) 5 0 m l をアルゴン中で混合し、3 時間攪拌した。その後、得られた反応液にイソプロパノール 2 0 m l を徐々に加えて、次いで水 2 0 m l を徐々に加えた。反応液をろ過し、黒色のろ物を水、塩酸で洗浄した。洗浄したろ物を減圧下で 1 2 時間乾燥し、リチウム塩含有シリコンオキシカーバイド粒子を得た。得られたリチウム塩含有シリコンオキシカーバイド粒子 1 g に水 1 0 m l を添加して攪拌したところ、水素の発生は確認できなかった。リチウム塩含有シリコンオキシカーバイド粒子に含まれるリチウム塩の量 (L i / S i の値) は 0 . 5 8 であった。

【 0 1 2 0 】

10

[試験例 1]

実施例 1 で得られたリチウム塩含有シリコンオキシカーバイド粒子 8 0 部に対して、アセチレンブラック 1 0 部、カルボキシメチルセルロースナトリウム 2 . 5 部、スチレンブタジエンゴム 7 . 5 部、水 1 5 0 部を加えてスラリーを作製した。次いで、スラリーを厚さ 1 8 μ m の銅箔に塗布し、1 2 0 で 1 時間乾燥後、プレスにより電極を加圧成形し、最終的には 1 . 5 4 c m ² に打ち抜き、負極とした。得られた負極と対極にリチウム箔を使用し、非水電解質として六フッ化リンリチウムをエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの 1 / 1 (体積比) 混合液に 1 m o l / L の濃度で溶解した非水電解質溶液を用い、セパレータに厚さ 3 0 μ m のポリエチレン製微多孔質フィルムを用いた評価用リチウムイオン二次電池ハーフセルを作製した。

20

【 0 1 2 1 】

得られたハーフセルを 1 2 時間室温で放置した後、二次電池充放電試験装置 (北斗電工) を用いて、初回の充放電容量および初回クーロン効率を評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 2 】

[試験例 2]

実施例 2 で得られたリチウム塩含有シリコンオキシカーバイド粒子を用いたこと以外は、前記試験例 1 と同様にして、電池を作製し、電池特性を評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 3 】

< 比較例 >

[比較実施例]

30

合成例 1 で得られた珪素含有複合樹脂の溶液 2 0 0 g を、減圧下 1 0 0 で 1 2 時間乾燥させた。乾燥物を 1 0 0 0 3 時間窒素雰囲気中で加熱し、黒色のシリコンオキシカーバイド固形物を得た。得られた固形物をペイントコンディショナーで粉碎し、平均粒径 1 0 μ m のシリコンオキシカーバイド粒子を得た。得られたシリコンオキシカーバイド粒子 1 . 5 g に対して、アルゴン雰囲気中でリチウム粉を 0 . 1 g 添加して乳鉢で攪拌混合し、リチウムドーブしたシリコンオキシカーバイド粒子を得た。得られたリチウムドーブされたシリコンオキシカーバイド粒子 1 g に水 1 0 m l を添加したところ、水素の発生が確認された。

【 0 1 2 4 】

[比較試験例 1]

40

比較実施例で得られたリチウム含有シリコンオキシカーバイド粒子 8 0 部に対して、アセチレンブラック 1 0 部、ポリ弗化ビニリデン 1 0 部、NMP 1 5 0 部を加えてスラリーを作製した。次いで、スラリーを厚さ 1 8 μ m の銅箔に塗布し、リチウム含有シリコンオキシカーバイドを含む負極を作製し、得られたリチウム含有シリコンオキシカーバイド負極と対極にリチウム箔を使用し、非水電解質として六フッ化リンリチウムをエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの 1 / 1 (体積比) 混合液に 1 m o l / L の濃度で溶解した非水電解質溶液を用い、セパレータに厚さ 3 0 μ m のポリエチレン製微多孔質フィルムを用いた評価用リチウムイオン二次電池ハーフセルを作製した。

【 0 1 2 5 】

得られたハーフセルを 1 2 時間室温で放置した後、二次電池充放電試験装置 (北斗電工

50

を用いて、初回の充放電容量および初回クーロン効率を評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 6 】

【 表 1 】

	初回充電容量 (mA h / g)	初回放電容量 (mA h / g)	初回クーロン効率 (%)
試験例 1	9 2 8	6 6 1	7 1 . 2
試験例 2	9 1 7	6 1 5	6 7 . 1
比較試験例 1	9 1 4	6 0 7	6 6 . 4

【 0 1 2 7 】

10

比較試験例に比して、不可逆容量の低減と初回クーロン効率の向上を確認した。

さらに、本発明の負極活物質は金属リチウムを含まずに上記の優れた初回の充放電容量および初回クーロン効率を得ているため、実用場面で要求される特性を満足しつつ、作業安全性が改善され、水系バインダーも使用可能な優れた活物質であることが分かる。