

(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2004-335334

(P2004-335334A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/38	HO 1 M 4/38	5HO29
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	5HO50
HO 1 M 4/62	HO 1 M 4/62	
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-131274 (P2003-131274)	(71) 出願人	000006264
(22) 出願日	平成15年5月9日(2003.5.9)		三菱マテリアル株式会社
			東京都千代田区大手町1丁目5番1号
		(74) 代理人	100085372
			弁理士 須田 正義
		(72) 発明者	張 守斌
			茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14
			三菱マテリアル株式会社総合研究所那珂
			研究センター内
		(72) 発明者	久芳 完治
			茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14
			三菱マテリアル株式会社総合研究所那珂
			研究センター内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用負極材料及びその製造方法並びにこれを用いた非水電解液二次電池

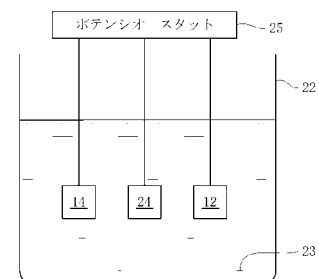
(57) 【要約】

【課題】リチウムイオン等のアルカリ金属イオンの吸蔵及び脱離時における体積変化を低減できる。充放電サイクル特性及び大電流充放電特性を向上できる。

【解決手段】リチウムイオンを吸蔵・脱離可能な無機質粒子の全面又は一部をセラミックスによって被覆した複合粒子からなる負極材料であって、無機質粒子がSi、Sn及びZnからなる群より選ばれた少なくとも1種を構成元素として含み、セラミックスがSi、Ti、Al及びZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む酸化物、窒化物又は炭化物から構成されたことを特徴とする非水電解液二次電池用負極材料である。

【選択図】 図1

21



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオンを吸蔵・脱離可能な無機質粒子の全面又は一部をセラミックスによって被覆した複合粒子からなる負極材料であって、

前記無機質粒子が Si、Sn 及び Zn からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を構成元素として含み、

前記セラミックスが Si、Ti、Al 及び Zr からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を含む酸化物、窒化物又は炭化物から構成されたことを特徴とする非水電解液二次電池用負極材料。

【請求項 2】

無機質粒子は複合粒子 100 重量% に対して 5 重量% ~ 90 重量% の割合で含まれる請求項 1 記載の負極材料。

【請求項 3】

無機質粒子が平均粒径 $0.02\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の粒子である請求項 1 又は 2 記載の負極材料。

【請求項 4】

無機質粒子は Si、金属シリサイド、B ドープ Si、P ドープ Si、金属 Zn、金属 Sn、Zn を含む固溶体、Sn を含む固溶体、Zn を含む金属間化合物及び Sn を含む金属間化合物からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の物質により構成された請求項 1 記載の負極材料。

【請求項 5】

セラミックスは Si オキシカーバイド (SiOC)、Ti オキシカーバイド (TiOC)、Al オキシカーバイド (AlOC)、 Al_2O_3 及び ZrO_2 からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の物質により構成された請求項 1 記載の負極材料。

【請求項 6】

複合粒子の平均粒径が $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ である請求項 1 記載の負極材料。

【請求項 7】

複合粒子が導電助剤を更に含み、前記導電助剤は複合粒子 100 重量% に対して 1 重量% ~ 10 重量% の割合で含まれる請求項 1 記載の負極材料。

【請求項 8】

導電助剤は、平均粒径 $5\ \text{nm} \sim 5\ \mu\text{m}$ の金属微粒子、炭素微粒子及び直径 $5\ \text{nm} \sim 200\ \text{nm}$ 、長さ $100\ \text{nm} \sim 20\ \mu\text{m}$ の炭素繊維からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含む請求項 7 記載の負極材料。

【請求項 9】

Si、金属シリサイド、B ドープ Si、P ドープ Si、金属 Zn、金属 Sn、Zn を含む固溶体、Sn を含む固溶体、Zn を含む金属間化合物及び Sn を含む金属間化合物からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の物質からなる平均粒径 $0.02\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の無機質粒子を作製する工程と、

前記無機質粒子を Si、Ti、Al 及び Zr からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の物質を含む前駆体有機分子溶液に混合して加水分解反応及び脱水重縮合反応によりゲル化させる工程と、

前記ゲル化物を非酸化雰囲気下 $600 \sim 1300$ に 30 分間 ~ 3 時間保持して焼成することにより前記無機質粒子の全面又は一部をセラミックスによって被覆した複合粒子を形成する工程と

を含む負極材料の製造方法。

【請求項 10】

Si、金属シリサイド、B ドープ Si、P ドープ Si、金属 Zn、金属 Sn、Zn を含む固溶体、Sn を含む固溶体、Zn を含む金属間化合物及び Sn を含む金属間化合物からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の物質からなる平均粒径 $0.02\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の無機質粒子を作製する工程と、

10

20

30

40

50

Si、Ti、Al及びZrからなる群より選ばれた1種又は2種以上の物質を含む前駆体有機分子溶液を加水分解反応及び脱水重縮合反応によりゾル化させる工程と、前記ゾル化物に前記無機質粒子を添加した後、ゲル化させる工程と、前記ゲル化物を非酸化雰囲気下600～1300に30分間～3時間保持して焼成することにより前記無機質粒子の全面又は一部をセラミックスによって被覆した複合粒子を形成する工程とを含む負極材料の製造方法。

【請求項11】

前駆体有機分子溶液が触媒を更に含む請求項9又は10記載の製造方法。

【請求項12】

請求項1ないし8いずれか1項に記載の負極材料を負極活物質に含む非水電解液二次電池。

10

【請求項13】

請求項9ないし11いずれか1項に記載の方法で製造された負極材料を用いた負極活物質に含む非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池等の非水電解液二次電池の負極活物質に含有される負極材料と、この負極材料の製造方法と、この負極材料を負極活物質に含む非水電解液二次電池に関するものである。

20

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話やノート型パソコン等のポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化等に伴い、小型軽量でかつ高容量の二次電池が必要とされるようになってきた。現在、この要求に応える高容量二次電池として、正極材料に LiCoO_2 等の含リチウム複合酸化物を用い、負極活物質に炭素系材料を用いたリチウムイオン電池が商品化されている。この炭素系材料を負極に使用した場合、その理論容量は 372mAh/g と金属リチウムの約 $1/10$ の容量しかなく、また理論密度が 2.2g/cc と低く、実際に負極シートとした場合には、更に密度が低下する。そのため、体積当たりでより高容量な材料を負極として利用することが電池の高容量化の面から望まれている。

30

Al、Ge、Si、Sn、Zn、Pb等の金属又は半金属は、リチウムと合金化することが知られており、これらの金属又は半金属からなる無機材料を負極活物質に用いた二次電池が検討されている。この無機材料は、高容量かつ高エネルギー密度であり、炭素系材料を用いた負極よりも多くのリチウムイオンを吸蔵、脱離できるため、これらの材料を使用することで高容量、高エネルギー密度な電池を作製することができると考えられている。しかし、炭素系材料に比べてサイクル特性に劣るため未だ実用化には至っていない。

【0003】

無機材料が炭素系材料に比べてサイクル特性に劣る理由としては、これら無機材料は、充放電によるリチウムイオンの挿入と脱離に伴って、その体積が著しく変化するため、無機材料粒子が微細化する、無機材料粒子を含む活物質が集電体から剥離してサイクル特性が低下する等の不具合を生じるためである。

40

【0004】

このような上記問題点を解決する技術として、負極に、固相Aからなる核粒子の周囲の全面又は一部を、固相Bによって被覆した複合粒子で、固相Aはケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも1種を構成元素として含み、固相Bは固相Aの構成元素であるケイ素、スズ、亜鉛のいずれかと、構成元素を除いて、周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、及び炭素を除く14族元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素との固溶体、又は金属間化合物で、かつ少なくとも固相A又は固相Bのいずれかが非晶質である材料を用いることを特徴とする非水電解質二次電池が開示されている（例えば、特許文献1参照。

50

）。この非水電解質二次電池では、固相 A からなる核粒子の周囲に固相 B を含む固溶体又は金属間化合物を被覆し、かつ固相 A 又は固相 B のいずれかを非晶質とすることで、充電時における固相 A の体積膨張を抑制している。

【 0 0 0 5 】

また、固相 A はケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも 1 種を構成元素として含み、固相 B は、固相 A の構成元素のいずれかと、周期表の 2 族元素、遷移元素、1 2 族元素、1 3 族元素及び 1 4 族元素よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素（但し、固相 A の構成元素及び炭素を除く）との固溶体又は金属間化合物からなり、複合粒子がセラミックスを含有することを特徴とする非水電解質二次電池が開示されている（例えば、特許文献 2 参照）。この非水電解質二次電池では、上記固相 A 及び固相 B から構成される複合粒子にセラミックスを加えることにより、このセラミックスの存在によって複合粒子内でのクラックの進展を抑制し、充放電サイクル特性の改善を図っている。

10

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 2 9 1 5 1 2 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 1 - 2 4 3 9 4 6 号公報

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記特許文献 1 に示される非水電解質二次電池では、固相 A と固相 B の 2 相だけでは、膨張収縮に伴う応力歪みが異相境界に蓄積されるため、約 3 0 0 サイクルといった多くの回数の充放電サイクルを繰り返すと、クラックが発生して最終的には粒子の崩壊が起こり、充放電サイクルに伴う充放電容量の急激な減少が起こる問題があった。

20

【 0 0 0 8 】

また、特許文献 2 に示される非水電解質二次電池では、複合粒子の製造が困難であり、また充放電時における膨張収縮によって複合粒子を含む活物質と集電体とが剥離する問題は解決されていない。

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンの吸蔵及び脱離時における体積変化を低減できる、非水電解液二次電池用負極材料及びその製造方法並びにこれを用いた非水電解液二次電池を提供することにある。

30

本発明の別の目的は、充放電サイクル特性及び大電流充放電特性を向上できる、非水電解液二次電池用負極材料及びその製造方法並びにこれを用いた非水電解液二次電池を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 に係る発明は、リチウムイオンを吸蔵・脱離可能な無機質粒子の全面又は一部をセラミックスによって被覆した複合粒子からなる負極材料であって、無機質粒子が S i、S n 及び Z n からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を構成元素として含み、セラミックスが S i、T i、A l 及び Z r からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を含む酸化物、窒化物又は炭化物から構成されたことを特徴とする非水電解液二次電池用負極材料である。

40

請求項 1 に係る発明では、強度の高いセラミックスをリチウムイオンを吸蔵・脱離可能な無機質粒子の全面又は一部に被覆することにより、充放電に伴う無機質粒子の体積膨張収縮を抑制し、充放電サイクル特性を改善する。

【 0 0 1 1 】

請求項 2 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、無機質粒子は複合粒子 1 0 0 重量 % に対して 5 重量 % ~ 9 0 重量 % の割合で含まれる負極材料である。

請求項 3 に係る発明は、請求項 1 又は 2 に係る発明であって、無機質粒子が平均粒径 0 . 0 2 μ m ~ 2 0 μ m の粒子である負極材料である。

50

請求項2又は3に係る発明では、無機質粒子の含有量を5重量%～90重量%、平均粒径を $0.02\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の範囲内に制御することで、膨張収縮による異相境界の応力歪みを低減する。

【0012】

請求項4に係る発明は、請求項1に係る発明であって、無機質粒子はSi、金属シリサイド、BドーブSi、PドーブSi、金属Zn、金属Sn、Znを含む固溶体、Snを含む固溶体、Znを含む金属間化合物及びSnを含む金属間化合物からなる群より選ばれた1種又は2種以上の物質により構成された負極材料である。

請求項5に係る発明は、請求項1に係る発明であって、セラミックスはSiOC、TiOC、AlOC、 Al_2O_3 及び ZrO_2 からなる群より選ばれた1種又は2種以上の物質により構成された負極材料である。 10

【0013】

請求項6に係る発明は、請求項1に係る発明であって、複合粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ である負極材料である。

請求項6に係る発明では、複合粒子の平均粒径を $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の範囲内に制御することで、充放電による無機質粒子の体積膨張収縮を抑制する効果が向上する。

【0014】

請求項7に係る発明は、請求項1に係る発明であって、複合粒子が導電助剤を更に含み、導電助剤は複合粒子100重量%に対して1重量%～10重量%の割合で含まれる負極材料である。 20

請求項7に係る発明では、導電助剤を加えることにより、複合粒子の導電性が向上し、無機質粒子表面までのイオンの移動度も向上する。

【0015】

請求項8に係る発明は、請求項7に係る発明であって、導電助剤は、平均粒径 5nm ～ $5\mu\text{m}$ の金属微粒子、炭素微粒子及び直径 5nm ～ 200nm 、長さ 100nm ～ $20\mu\text{m}$ の炭素繊維からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む負極材料である。

請求項9に係る発明は、Si、金属シリサイド、BドーブSi、PドーブSi、金属Zn、金属Sn、Znを含む固溶体、Snを含む固溶体、Znを含む金属間化合物及びSnを含む金属間化合物からなる群より選ばれた1種又は2種以上の物質からなる平均粒径 $0.02\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の無機質粒子を作製する工程と、無機質粒子をSi、Ti、Al及びZrからなる群より選ばれた1種又は2種以上の物質の前駆体有機分子溶液に混合して加水分解反応及び脱水重縮合反応によりゲル化させる工程と、ゲル化物を非酸化雰囲気下 $600\sim 1300$ に30分間～3時間保持して焼成することにより無機質粒子の全面又は一部をセラミックスによって被覆した複合粒子を形成する工程とを含む負極材料の製造方法である。 30

請求項10に係る発明は、Si、金属シリサイド、BドーブSi、PドーブSi、金属Zn、金属Sn、Znを含む固溶体、Snを含む固溶体、Znを含む金属間化合物及びSnを含む金属間化合物からなる群より選ばれた1種又は2種以上の物質からなる平均粒径 $0.02\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の無機質粒子を作製する工程と、Si、Ti、Al及びZrからなる群より選ばれた1種又は2種以上の物質を含む前駆体有機分子溶液を加水分解反応及び脱水重縮合反応によりゾル化させる工程と、ゾル化物に無機質粒子を添加した後、ゲル化させる工程と、ゲル化物を非酸化雰囲気下 $600\sim 1300$ に30分間～3時間保持して焼成することにより無機質粒子の全面又は一部をセラミックスによって被覆した複合粒子を形成する工程とを含む負極材料の製造方法である。 40

請求項9又は10に係る発明では、請求項1ないし8いずれか1項に記載の負極材料を安定的かつ高効率で合成できる。また上記負極材料の合成段階でのプロセスの最適化により、負極材料の構造を上記請求項1ないし8いずれか1項に記載の特徴を有するように作製できる。

【0016】

請求項11に係る発明は、請求項9又は10に係る発明であって、前駆体有機分子溶液が 50

触媒を更に含む製造方法である。

請求項 1 2 に係る発明は、請求項 1 ないし 8 いずれか 1 項に記載の負極材料を負極活物質に含む非水電解液二次電池である。

請求項 1 3 に係る発明は、請求項 9 ないし 1 1 いずれか 1 項に記載の方法で製造された負極材料を用いた負極活物質に含む非水電解液二次電池である。

この請求項 1 2 又は 1 3 に記載された非水電解液二次電池では、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンの吸蔵及び脱離時における体積変化を低減できるとともに、充放電サイクル特性及び大電流充放電特性を向上できる。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

10

次に本発明の実施の形態を説明する。

本発明の負極材料は、リチウムイオンを吸蔵・脱離可能な無機質粒子の全面又は一部をセラミックスによって被覆した複合粒子からなる負極材料であって、無機質粒子が Si、Sn 及び Zn からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を構成元素として含み、セラミックスが Si、Ti、Al 及び Zr からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を含む酸化物、窒化物又は炭化物から構成されたことを特徴とする非水電解液二次電池用負極材料である。

Si、Ti、Al 及び Zr からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を含む酸化物、窒化物又は炭化物から構成された強度の高いセラミックスをリチウムイオンを吸蔵・脱離可能な無機質粒子の全面又は一部に被覆することにより、充放電に伴う無機質粒子の体積膨張収縮を抑制することができる。その結果、充放電サイクル特性及び大電流充放電特性を改善できる。

20

【 0 0 1 8 】

無機質粒子は複合粒子 1 0 0 重量 % に対して 5 重量 % ~ 9 0 重量 % の割合で含まれる。5 重量 % 未満では十分な電気容量が得られず、9 0 重量 % を越えると体積膨張収縮の抑制効果が低下する。複合粒子 1 0 0 重量 % に対して無機質粒子 1 0 重量 % ~ 5 0 重量 % の割合で含むことが好ましい。

【 0 0 1 9 】

無機質粒子は平均粒径 0 . 0 2 μ m ~ 2 0 μ m の粒子である。無機質粒子の平均粒径を 0 . 0 2 μ m ~ 2 0 μ m に規定したのは、0 . 0 2 μ m 未満では凝集し易くなるため取扱い難しく、2 0 μ m を越えると充放電時に無機質粒子の体積変化が著しく、歪みが発生し粒子が微粉化する不具合を生じるためである。無機質粒子の平均粒径は 0 . 0 5 μ m ~ 1 0 μ m の範囲が好ましい。

30

【 0 0 2 0 】

無機質粒子は Si、金属シリサイド、B ドープ Si、P ドープ Si、金属 Zn、金属 Sn、Zn を含む固溶体、Sn を含む固溶体、Zn を含む金属間化合物及び Sn を含む金属間化合物からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の物質により構成される。金属シリサイドとしては、 $Fe_x Si_{1-x}$ 、 $Cu_y Si_{1-y}$ 、 $Ni_z Si_{1-z}$ 等 (但し、 x 、 y 及び $z < 1$) がそれぞれ挙げられる。

【 0 0 2 1 】

セラミックスは Si、Ti、Al 及び Zr からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を含む酸化物、窒化物又は炭化物から構成される。具体的には、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Al_2O_3 及び ZrO_2 からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の物質が挙げられる。その中でもオキシカーバイドは高い機械強度、十分な電子伝導率とイオン伝導率を有しており、セラミックス被覆材料として好ましい。

40

【 0 0 2 2 】

複合粒子はその平均粒径が 1 μ m ~ 5 0 μ m からなる。複合粒子の平均粒径を 1 μ m ~ 5 0 μ m に規定したのは、1 μ m 未満では粒子が小さすぎて取扱い難しく、5 0 μ m を越えると集電体への塗布用スラリーの調製が困難になり、塗布層中での複合粒子の充填密度が低下するためである。好ましい複合粒子の平均粒径は 3 μ m ~ 3 0 μ m である。

50

【0023】

複合粒子は導電助剤を更に含むことが好ましい。導電助剤は複合粒子100重量%に対して1重量%~10重量%の割合で含まれる。導電助剤を複合粒子100重量%に対して1重量%~10重量%の割合に規定したのは、1重量%未満では導電性の向上効果が顕著にならず、10重量%を越えると複合粒子の重量平均充放電容量が低下するためである。好ましい導電助剤の割合は、複合粒子100重量%に対して1重量%~5重量%である。

【0024】

導電助剤は、平均粒径5nm~5μmの金属微粒子、炭素微粒子及び直径5nm~200nm、長さ100nm~20μmの炭素繊維からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。金属微粒子としては、Cu等が挙げられる。炭素微粒子としてはアセチレンブラック、フラーレン等が挙げられる。炭素繊維としては、グラファイト等が挙げられる。導電助剤の平均粒径を5nm~5μmに規定したのは、5nm未満では電気伝導性の向上効果が顕著にならず、5μmを越えると複合粒子中での導電助剤の分散が事実上困難になり、導電性の向上効果が低下するためである。導電助剤の平均粒径は0.02μm~3μmの範囲が好ましい。

10

【0025】

このように構成された負極材料の製造方法を説明する。

先ず、Si、金属シリサイド、Bドーパシ、Pドーパシ、金属Zn、金属Sn、Znを含む固溶体、Snを含む固溶体、Znを含む金属間化合物及びSnを含む金属間化合物からなる群より選ばれた1種又は2種以上の物質を用意する。この物質を粉砕して平均粒径0.02μm~20μmの無機質粒子を作製する。なお、平均粒径0.02μm~20μmの無機質粒子を作製する方法は粉砕法に限らず、アトマイズ法やプラズマ法など公知の方法により作製することができる。また、Si、Ti、Al及びZrからなる群より選ばれた1種又は2種以上の物質を含み前駆体有機分子を有機溶媒に溶かした溶液を用意し、この溶液に加水分解用純水と触媒をそれぞれ添加し、攪拌してゾルを調製する。溶媒としては、1-プロパノール、ブタノール、エタノール、アセトン等が挙げられる。また触媒としては、1M(1モル濃度)のHCl水溶液、1M(1モル濃度)のアンモニア水溶液、1M(1モル濃度)の酢酸水溶液等が挙げられる。

20

【0026】

次いで、無機質粒子をゾルに添加混合する。無機質粒子の添加終了後、不透明なスラリー状の混合液を30分間~15時間攪拌すると、加水分解反応及び脱水重縮合反応が進行してゲル化が開始する。次にこのゲル化が開始したゾル液を30~80の空气中に2~15日間放置すると、加水分解反応及び脱水重縮合反応により更にゲル化が進行してバルクゲルとなる。

30

【0027】

更にこのバルクゲルを非酸化雰囲気中で600~1300、好ましくは800~1200に0.5~3時間、好ましくは1~2時間保持して焼成し硬いバルクを作製した後に、この硬いバルクを平均粒径1μm~50μm、好ましくは3μm~30μmの粒子になるまで粉砕して、複合粒子を得る。上記非酸化雰囲気は、0~30体積%の水素ガスと100~70体積%の不活性ガスの混合ガス雰囲気であることが好ましく、不活性ガスとしては、アルゴンガス、窒素ガス等が挙げられる。非酸化性雰囲気にするのは無機質粒子の酸化防止である。またバルクゲルの焼成温度を600~1300の範囲に限定したのは、600未満ではゲル中に含まれるOH基や有機分子を除去できず、かつバルクの3次元網目構造を十分に形成できず、1300を越えると無機質粒子とセラミックス被覆層の反応が著しくなり、リチウムイオンを吸蔵できるサイトが減少してしまうからである。バルクゲルの焼成時間を0.5~3時間の範囲に限定したのは、0.5時間未満ではOH基や有機分子を除去できず被覆層のセラミックスの3次元網目構造を十分に形成できず、3時間を越えると無機質粒子とセラミックス被覆層の反応が進み、複合粒子の充放電特性に有益な影響を与えないからである。

40

【0028】

50

また、焼成する前のゲル化物の状態は必ずしもバルクに限定されず、ゲル化物を一定の平均粒径まで粉碎し、この粒子を焼成する方法でも同等な充放電特性を有する複合粒子を作製することができる。

【0029】

このように製造された充放電可能な無機化合物では、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンの吸蔵及び脱離時、即ち充放電時における体積変化を低減できるとともに、充放電時の粒子の反応性が向上するので、大電流充放電特性を向上できる。

また上記充放電可能な無機化合物を負極活物質に含む非水電解液二次電池では、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンの吸蔵及び脱離時における体積変化を低減できるとともに、充放電サイクル特性及び大電流充放電特性を向上できる。

10

【0030】

【実施例】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

<実施例1>

先ず、平均粒径0.1 μm のSi粒子6gを無機質粒子として用意した。一方、加水分解用純水3.6gにフェニルトリメトキシシラン10gと1-プロパノール7gと触媒の1M(1モル濃度)のHCl水溶液0.1gとを添加し、スターラで30分間攪拌してゾルを調製した。次いでゾルを攪拌しながら、無機質粒子をゆっくりゾルに添加し、加水分解反応及び脱水重縮合反応を起こさせた。無機質粒子の添加終了後、均一になったスラリーを80℃で2時間攪拌したところ、加水分解反応及び脱水重縮合反応が進行してゲル化が開始した。

20

【0031】

次にこのゲル化が開始したゾル液を60℃の空气中に3日間放置したところ、加水分解反応及び脱水重縮合反応により更にゲル化が進行してバルクゲルとなった。更にこのバルクゲルを水素ガス10体積%及びアルゴンガス90体積%の混合ガスからなる非酸化雰囲気中で1200℃に1時間保持して焼成し硬いバルクを作製した後に、この硬いバルクをボールミルを用いて平均粒径が3 μm になるまで粉碎して、無機材料である複合粒子を得た。この粒子を実施例1とした。同様にして次の表1に示す複合粒子をそれぞれ作製した(実施例2~15、比較例1~8)。

【0032】

30

【表1】

	無機質粒子			セラミックス		導電助剤			複合粒子
	種類	平均粒径 [μm]	含有割合 [wt%]	種類	含有割合 [wt%]	種類	平均粒径 [μm]	含有割合 [wt%]	
実施例 1	Si	1	74	SiOC	24	—	—	0	12
" 2	Si	0.1	20	SiOC	80	—	—	0	8
" 3	Si	2	55	SiOC	40	Cu	0.2	5	8
" 4	Si	2	55	TiOC	40	C	0.2	5	8
" 5	Si	2	55	Al ₂ O ₃	40	C	0.1	5	8
" 6	Fe _{0.2} Si _{0.8}	2	80	SiOC	20	—	—	0	8
" 7	Fe _{0.2} Si _{0.8}	5	60	SiOC	40	—	—	0	6.5
" 8	Fe _{0.2} Si _{0.8}	2	70	Al ₂ O ₃	25	C	0.2	5	8
" 9	B-Si	2	55	SiOC	45	—	—	0	8
" 10	B-Si	2	55	TiOC	40	C	0.2	5	8
" 11	B-Si	2	55	Al ₂ O ₃	40	C	0.1	5	8
" 12	P-Si	2	55	SiOC	45	—	—	0	8
" 13	Cu ₆ Sn ₅	2	75	SiOC	25	—	—	0	8
" 14	Cu ₆ Sn ₅	2	75	TiOC	20	Cu	0.2	5	8
" 15	Cu ₆ Sn ₅	2	75	Al ₂ O ₃	20	Cu	0.1	5	8
比較例 1	Si	5	100	—	0	—	—	0	5
" 2	Fe _{0.2} Si _{0.8}	5	100	—	0	—	—	0	5
" 3	B-Si	5	100	—	0	—	—	0	5
" 4	P-Si	5	100	—	0	—	—	0	5
" 5	Cu ₆ Sn ₅	5	100	—	0	—	—	0	5
" 6	Si	2	5	SiOC	95	—	—	0	8
" 7	Si	2	95	SiOC	5	—	—	0	4
" 8	Si	2	5	SiOC	50	C	0.2	45	8

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

< 比較試験及び評価 >

実施例 1 ~ 15、比較例 1 ~ 8 の複合粒子を含む負極活物質を用いて負電極を作製した。具体的には、上記複合粒子 18 g とポリフッ化ビニリデン (P V D F) 2 g と n - メチルピロリドン 18 g とを混練してスラリーを調製し、このスラリーをドクタブレード法により負極集電体である銅メッシュ板上に引き伸ばして圧着した後に乾燥・圧延して負電極を作製した。

【 0 0 3 4 】

これらの負電極を図 1 に示すように、充放電サイクル試験装置 21 に取付けた。この装置 21 は容器 22 に電解液 23 (1 M (1 モル濃度) の L i P F₆ を支持塩とするエチレンカーボネート及びジエチルカーボネートの溶液) が貯留され、上記負電極 12 が正電極 1

4 (金属リチウム) 及び参照極 2 4 (金属リチウム) とともに電解液 2 3 に浸され、更に負電極 1 2、正電極 1 4 及び参照極 2 4 がポテンシオスタット 2 5 (ポテンシオメータ) にそれぞれ電氣的に接続された構成となっている。この装置を用いて充放電サイクル試験を行い、各負電極の初期放電容量と減少率を測定した。なお、各負電極の放電容量は、負電極に対して 70 mA/g の充放電電量で測定し、測定電圧範囲は 0 ~ 3.0 V とした。また減少率とは、300 サイクル充放電を行った後の放電容量の初期放電容量に対する容量低下率を % 表した値をいう。上記負電極の初期放電容量と 300 サイクル目の放電容量と減少率とを表 2 にそれぞれ示す。

【0035】

【表 2】

	初期放電容量 [mAh/g]	300サイクル目 の放電容量 [mAh/g]	減少率 [%]		初期放電容量 [mAh/g]	300サイクル目 の放電容量 [mAh/g]	減少率 [%]
実施例 1	1025	789	23	実施例 13	490	421	14
" 2	670	529	21	" 14	450	383	15
" 3	960	845	12	" 15	450	396	12
" 4	960	654	14	比較例 1	1650	66	96
" 5	740	614	17	" 2	1050	116	89
" 6	650	527	19	" 3	1650	83	95
" 7	620	539	13	" 4	1650	66	96
" 8	520	452	13	" 5	620	62	90
" 9	908	726	20	" 6	230	196	15
" 10	750	623	17	" 7	1420	199	86
" 11	735	617	16	" 8	152	137	10
" 12	913	749	18				

【0036】

表 2 から明らかなように、比較例 1 ~ 5 及び比較例 7 では減少率が 86 % ~ 96 % と大きかったのに対し、実施例 1 ~ 15 では減少率が 12 % ~ 23 % と小さかった。比較例 6 及び 8 は減少率 10 %、15 % と小さいものの、充放電容量が小さく負極材料として適していないことが判る。この結果、実施例 1 ~ 15 の粒子を負極活物質に含む負電極は、比較例 1 ~ 8 の粒子を負極活物質に含む負電極と比較して、充放電を繰返しても充放電容量の低下する割合が小さい、即ち充放電サイクル特性が向上することが判った。

【0037】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の負極材料は、リチウムイオンを吸蔵・脱離可能な無機質粒子の全面又は一部をセラミックスによって被覆した複合粒子からなる負極材料であって、無機質粒子が Si、Sn 及び Zn からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を構成元素として含み、セラミックスが Si、Ti、Al 及び Zr からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を含む酸化物、窒化物又は炭化物から構成されたことを特徴とする非水電解液二次電池用負極材料である。強度の高いセラミックスをリチウムイオンを吸蔵・脱離可能な無機質粒子の全面又は一部に被覆することにより、充放電に伴う無機質粒子の体積膨張収縮を抑制し、充放電サイクル特性を改善できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 ~ 15 及び比較例 1 ~ 8 の非水電解液二次電池用負極活物質の充放電サ

10

20

30

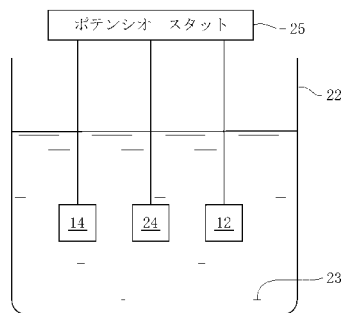
40

50

イクル試験に用いられる装置。

【図 1】

21



フロントページの続き

(72)発明者 渡会 祐介

茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社総合研究所那珂研究センター
内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AL11 AL18 AM03 AM05 AM07 CJ02 CJ08 CJ11
CJ22 CJ28 DJ08 DJ15 DJ16 EJ01 EJ04 EJ08 HJ01 HJ04
HJ05 HJ14
5H050 AA02 AA07 BA17 CB11 CB29 DA09 DA10 EA14 FA16 FA17
FA18 GA02 GA10 GA11 GA22 GA27 HA01 HA04 HA05 HA14
HA20