

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5215978号
(P5215978)

(45) 発行日 平成25年6月19日(2013.6.19)

(24) 登録日 平成25年3月8日(2013.3.8)

(51) Int.Cl.	F I		
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48		
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	B	
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C	
	HO 1 M 4/36	E	
	HO 1 M 4/38	Z	

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-247922 (P2009-247922)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成21年10月28日(2009.10.28)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2011-96455 (P2011-96455A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成23年5月12日(2011.5.12)	(74) 代理人	100102532
審査請求日	平成23年10月27日(2011.10.27)		弁理士 好宮 幹夫
前置審査		(72) 発明者	渡邊 浩一朗
			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
		(72) 発明者	中西 鉄雄
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極材及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水電解質を用いる二次電池用の負極材であって、
 少なくとも、珪素ナノ粒子が酸化珪素中に分散した構造を有する粒子（酸化珪素粒子）と、該酸化珪素粒子の表面に被覆された金属酸化物被膜からなり、更に、前記金属酸化物被膜の表面にカーボン被膜が被覆されたものであり、前記金属酸化物被膜は、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）から選択される1種又は2種の元素の酸化物からなる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材。

【請求項2】

前記金属酸化物被膜は、前記酸化珪素粒子に対して0.1質量%以上30質量%以下の割合で被覆されたもの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材。

10

【請求項3】

少なくとも、正極と、負極と、リチウムイオン導電性の非水電解質とからなるリチウムイオン二次電池であって、

前記負極に、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材が用いられたものであることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

非水電解質を用いる二次電池用の負極材の製造方法であって、
 少なくとも、珪素ナノ粒子が酸化珪素中に分散した構造を有する粒子（酸化珪素粒子）

20

の表面に、金属アルコキsidを加水分解してマグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)から選択される1種又は2種の元素の酸化物である金属酸化物被膜を被覆し、更に、前記金属酸化物被膜の表面にカーボン被膜を被覆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。

【請求項5】

前記金属酸化物被膜を、前記酸化珪素粒子に対して0.1質量%以上30質量%以下の割合で被覆することを特徴とする請求項4に記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用負極活物質として用いた際に、良好な安全性及びサイクル特性を有する非水電解質二次電池用負極材とその製造方法、並びにリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯型の電子機器、通信機器等の著しい発展に伴い、経済性と機器の小型化、軽量化の観点から、高エネルギー密度の二次電池が強く要望されている。

この要望を達成するための手法として、負極材料に酸化珪素を用いる方法(特許文献1等参照)、酸化珪素粒子表面に化学蒸着法により炭素層を被覆する方法(特許文献2参照)等がある。

20

【0003】

しかしながら、上記従来の方法では、充放電容量が上がり、エネルギー密度が高くなるものの、サイクル性が不十分であったり、市場の要求特性には未だ不十分であったりし、必ずしも満足でき得るものではなく、更なるエネルギー密度の向上が望まれていた。

【0004】

特に、特許文献1に記載の方法では、酸化珪素をリチウムイオン二次電池用負極材として用い、高容量の電極を得ているが、本発明者らが知る限りにおいては、未だ初回充放電時における不可逆容量が大きかったり、サイクル性が実用レベルに達していなかったりし、改良する余地がある。

30

また、負極材に導電性を付与する技術(特許文献2,3等参照)についても、固体と固体の融着であるため、均一な炭素被膜が形成されず、導電性が不十分であるといった問題がある。そして、特許文献2,3に記載の方法においては、微細な珪素結晶の析出、炭素被覆の構造及び基材との融合が不十分であることより、サイクル性の向上は確認されるも、充放電のサイクル数を重ねると徐々に容量が低下し、一定回数後に急激に低下するという現象があり、二次電池用としては未だ不十分であるといった問題があった。

【0005】

また、リチウムイオン二次電池で電解液として用いられることの多い鎖状炭酸エステルや環状炭酸エステルは、特に電極近傍で電気分解されやすく、ガス発生の要因となることが知られている。このようなガス発生は、電池の変形や電池特性の低下を引き起こす恐れがあるため対策が必要であり、高容量の酸化珪素では従来の炭素系と較べてさらなる安全性対策が求められている。

40

【0006】

このようなガス発生の抑制方法として、特許文献4には、正極活物質に $LiCo_{1-x}Nb_xO_2$ 〔0.00001 x 0.05〕で示される複合酸化物を用いる手法が報告されている。また、特許文献5には、電解液に $Li_N(C_nF_{2n+1}SO_2)_2$ 〔nは2,3または4〕を添加する手法が、特許文献6には電解液にイソシアネート基を有する有機化合物を添加剤として加える手法が報告されるなど、各構成材料について数多くの対策が報告されている。

しかしながら、負極活物質に関しては、未だガス発生低減の対策が不十分である。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第2997741号公報

【特許文献2】特開2002-42806号公報

【特許文献3】特開2000-243396号公報

【特許文献4】特開2000-138075号公報

【特許文献5】特許第4056123号公報

【特許文献6】特開2009-054319号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記問題に鑑みなされたものであって、従来に比べて、より安全性及びサイクル特性の高いリチウムイオン二次電池等に好適な負極の製造を可能とする非水電解質二次電池用負極材とその製造方法、並びにリチウムイオン二次電池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】

【0009】

上記課題を解決するため、本発明では、非水電解質を用いる二次電池用の負極材であって、少なくとも、珪素ナノ粒子が酸化珪素中に分散した構造を有する粒子（酸化珪素粒子）と、該酸化珪素粒子の表面に被覆された金属酸化物被膜からなる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材を提供する。

20

【0010】

このように、表面に金属酸化物被膜が被覆された珪素ナノ粒子が酸化珪素中に分散した構造を有する粒子であれば、金属酸化物被膜に被覆されたことによって、負極材の表面での表面活性が低下して、電解液の分解が抑制されるため、ガス発生量の低減やサイクル特性の向上を達成することができる。また、電池の発火・破裂等が従来より更に効果的に抑制され、更に安全な非水電解質二次電池用の負極材となる。

また、負極材のほとんどは珪素ナノ粒子が酸化珪素中に分散した構造を有する粒子であり、従来の黒鉛材等に比べて容量が高いものであり、高容量の非水電解質二次電池を製造するのに好適である。

30

【0011】

ここで、前記金属酸化物被膜は、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、チタン（Ti）、ケイ素（Si）から選択される1種又は2種以上の元素の酸化物からなるものとするのが好ましい。

金属酸化物被膜を、上述の元素から選択される1種又は2種以上の元素の酸化物からなるものとすることによって、より効果的に表面活性を低下させることができ、また電解液の分解をより抑制することができる。

【0012】

また、前記金属酸化物被膜は、更に、ジルコニウム（Zr）、ハフニウム（Hf）、バナジウム（V）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、ルテニウム（Ru）、コバルト（Co）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ニッケル（Ni）、パラジウム（Pd）、セリウム（Ce）、インジウム（In）、ゲルマニウム（Ge）、スズ（Sn）、ビスマス（Bi）、アンチモン（Sb）、カドミウム（Cd）、銅（Cu）、銀（Ag）からなる群のうち少なくとも1種を構成元素として含むものとするのが好ましい。

40

上述のような元素を更に含んだ金属酸化物被膜が形成された非水電解質二次電池用負極材であれば、充放電中の電解液の分解が更に抑制されたものとなる。よって、サイクル特性の劣化を防止でき、またガス発生量を更に低減することができるため、電池の膨張・破裂の危険性が更に抑制されたものとするることができる。

50

【 0 0 1 3 】

そして、前記金属酸化物被膜は、前記酸化珪素粒子に対して0.1質量%以上30質量%以下の割合で被覆されたものとするのが好ましい。

金属酸化物被膜の被覆量が0.1質量%以上であれば、被膜厚みが適度に厚く、また均一なものとなり、より安全性の高い非水電解質二次電池用負極材とすることができる。また30質量%以下であれば、不活性物質である金属酸化物の割合が多くなり過ぎたものとならず、電池容量の低下が抑制された負極材となる。

【 0 0 1 4 】

更に、前記非水電解質二次電池用負極材は、更に、前記金属酸化物被膜の表面にカーボン被膜が被覆されたものとするのが好ましい。

このように、金属酸化物被膜の表面上にカーボン被膜が更に被覆された酸化珪素粒子は、表面での電解液の分解が抑制され、かつ表面の導電性が良好なものであるため、更にサイクル特性に優れた非水電解質二次電池の負極に好適な負極材となる。

【 0 0 1 5 】

また、本発明では、少なくとも、正極と、負極と、リチウムイオン導電性の非水電解質とからなるリチウムイオン二次電池であって、前記負極に、本発明に記載の非水電解質二次電池用負極材が用いられたものであることを特徴とするリチウムイオン二次電池を提供する。

上述のように、本発明の非水電解質二次電池用負極材は、負極として用いた場合に、従来に比べて安全性やサイクル特性を改善することができるものである。従って、このような本発明の非水電解質二次電池用負極材が負極に用いられたリチウムイオン二次電池も、従来に比べて安全性・サイクル特性が改善された二次電池である。

【 0 0 1 6 】

更に、本発明では、非水電解質を用いる二次電池用の負極材の製造方法であって、少なくとも、珪素ナノ粒子が酸化珪素中に分散した構造を有する粒子（酸化珪素粒子）の表面に、金属アルコキシドを加水分解して金属酸化物被膜を被覆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。

【 0 0 1 7 】

このように、従来の黒鉛材等に比べて高容量の酸化珪素粒子（珪素ナノ粒子が酸化珪素中に分散した構造を有する粒子）に対して、金属酸化物被膜を被覆することによって、負極に用いた際に、充放電時の表面での電解液の分解を抑制することができる。また、電池の発火や破裂等の危険性を極力低下させることができる。従って、本発明によれば、従来より更に安全性が高く、サイクル特性に優れた高容量の非水電解質を用いる二次電池用の負極材の製造方法が提供される。

そして金属アルコキシドの加水分解であれば、均一な膜厚の金属酸化物被膜を容易に酸化珪素粒子表面上に被覆することができるため、製造コストが高くならず、安価な負極材の製造方法とすることができる。

【 0 0 1 8 】

ここで、前記金属酸化物被膜を、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、チタン（Ti）、ケイ素（Si）から選択される1種又は2種以上の元素の酸化物とすることが好ましい。

このように、Mg、Al、Ti、Siから選択される1種又は2種以上の元素の酸化物を金属酸化物被膜として酸化珪素粒子の表面上に被覆することによって、更に充放電時の電解液の分解等を抑制することができる負極材を製造することができる。

【 0 0 1 9 】

また、前記金属酸化物被膜を、更に、ジルコニウム（Zr）、ハフニウム（Hf）、バナジウム（V）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、ルテニウム（Ru）、コバルト（Co）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ニッケル（Ni）、パラジウム（Pd）、セリウム（Ce）、インジウム（In）、ゲルマニウム（Ge）、スズ（Sn

10

20

30

40

50

)、ビスマス(Bi)、アンチモン(Sb)、カドミウム(Cd)、銅(Cu)、銀(Ag)からなる群のうち少なくとも1種を構成元素として含むものとするのが好ましい。

このように、金属酸化物被膜に、上述のような元素を更に含ませることによって、更に充放電中の電解液の分解を抑制することができ、サイクル特性の劣化を更に防止することができる。またガス発生量を更に低減することができ、電池の膨張・破裂の危険性を更に抑制することができる。

【0020】

そして、前記金属酸化物被膜を、前記酸化珪素粒子に対して0.1質量%以上30質量%以下の割合で被覆することが好ましい。

金属酸化物被膜の被覆量を0.1質量%以上とすることによって、被膜厚みを適度に厚く、また均一なものとするのができ、より安全性の高い非水電解質二次電池用負極材とすることができる。また30質量%以下とすることによって、不活性物質である金属酸化物の割合が多くなり過ぎることを防止でき、電池容量が低下することを防止することができる。

【0021】

更に、前記金属酸化物被膜の表面にカーボン被膜を被覆することが好ましい。

このように、金属酸化物被膜の表面上に更にカーボン被膜を被覆することによって、充放電時の表面での電解液の分解を抑制できるとともに、表面の導電性が良好な負極材となり、更にサイクル特性に優れた非水電解質二次電池の負極に好適な負極材を製造することができる。

【発明の効果】

【0022】

以上説明したように、本発明のように、珪素ナノ粒子が酸化珪素中に分散した構造を有する粒子の表面を金属酸化物で被覆した非水電解質二次電池用負極材によって、安全性及びサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池等の非水電解質を用いる二次電池の負極に好適な負極材を得ることができる。また、本発明の非水電解質二次電池用負極材の製造方法は簡便であり、工業的規模の生産にも十分耐え得るものであり、安価な非水電解質二次電池の製造に大きく寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】実施例及び比較例で用いた円筒型電池(実電池)用ガス採取ケースの概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明についてより具体的に説明する。

前述のように、従来に比べて、より安全性及びサイクル特性の高いリチウムイオン二次電池等に好適な負極の製造を可能とする非水電解質二次電池用負極材とその製造方法の開発が待たれていた。

【0025】

そこで、本発明者は鋭意検討を重ねた結果、珪素ナノ粒子が酸化珪素中に分散した構造を有する粒子の表面を金属酸化物で被覆した非水電解質二次電池用負極材であれば、金属酸化物被膜の存在によって電池の発火・破裂等が効果的に防止されることを知見した。また、表面活性を低下させることができ、電解液の分解を抑制でき、サイクル特性の向上が図れることを知見し、本発明を完成させた。

【0026】

以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明の非水電解質二次電池用負極材は、少なくとも、珪素ナノ粒子が酸化珪素中に分散した構造を有する粒子(酸化珪素粒子)と、該酸化珪素粒子の表面に被覆された金属酸化物被膜からなるものである。

【0027】

このように、高容量の珪素ナノ粒子が酸化珪素中に分散した構造を有する粒子の表面に金属酸化物被膜が被覆された負極材は、表面に被覆された金属酸化物被膜によって、表面活性が低下し、電解液の分解が抑制される。よって、ガス発生量が低減され、またサイクル特性を向上させることができる。そして、従来に比べて電池の発火・破裂等が更に効果的に抑制され、安全な高容量の非水電解質二次電池用の負極材となる。

【0028】

ここで、金属酸化物被膜は、マグネシウム、アルミニウム、チタン、ケイ素から選択される1種又は2種以上の元素の酸化物からなるものとする。更に、上記元素に加えて、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、セリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、ビスマス、アンチモン、カドミウム、銅、銀からなる群のうち少なくとも1種を構成元素として含むものとする。 10

これによって、従来より更に効果的に表面活性を低下させることができ、充放電中の電解液の分解が更に抑制され、ガス発生量がより少ないものとする。よってサイクル特性の劣化や、電池の膨張・破裂の危険性が更に抑制された非水電解質二次電池用負極材となる。

【0029】

そして、金属酸化物被膜は、酸化珪素粒子に対して0.1質量%以上30質量%以下の割合で被覆されたものとする。 20

金属酸化物被膜の被覆量が、酸化珪素粒子に対して0.1質量%以上とすることによって、被膜の厚みが十分に厚く、また均一なものとなり、より電解液に対する安全性の高い非水電解質二次電池用負極材となる。また30質量%以下とすることによって、不活性物質である金属酸化物の割合が多くなり過ぎることなく、電池容量の低下が抑制された負極材となる。

【0030】

更に、金属酸化物被膜の表面にカーボン被膜が被覆されたものとする。 30

これによって、表面での電解液の分解が抑制されたものでありながら、表面の導電性が良好なものとなり、更にサイクル特性に優れた非水電解質二次電池の負極材とすることができる。

【0031】

次に、本発明の非水電解質二次電池用負極材の製造方法について説明するが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0032】

本発明の非水電解質二次電池用負極材は、例えば、珪素ナノ粒子が酸化珪素中に分散した構造を有する粒子(酸化珪素粒子)を、金属アルコキシドを加水分解して、金属酸化物で被覆することで得られる。

ここで、金属アルコキシドを加水分解して、金属酸化物で被覆するためには、まず原料となる珪素ナノ粒子が酸化珪素中に分散した構造を有する粒子(酸化珪素粒子)を準備する。 40

【0033】

この原料となる珪素ナノ粒子が酸化珪素中に分散した構造を有する粒子は、例えば、珪素の微粒子を珪素系化合物と混合したものを焼成する方法や、一般式 SiO_x で表される不均化前の酸化珪素の粒子を、アルゴン等不活性な非酸化性雰囲気中、400以上、好適には800~1,100の温度で熱処理し、不均化反応を行うことで製造することができる。

特に後者の方法で得た材料は、珪素の微結晶が均一に分散されるため好適である。そしてこのような不均化反応により、珪素ナノ粒子のサイズを1~100nmとすることができる。

【0034】

なお、本発明における酸化珪素とは、非晶質の珪素酸化物の総称のことを示すものであるが、珪素ナノ粒子が酸化珪素中に分散した構造を有する粒子中の酸化珪素については、二酸化珪素であることが望ましい。この不均化前の酸化珪素は、一般式 SiO_2 で表されるものである。このような酸化珪素は、二酸化珪素と金属珪素との混合物を加熱して生成した一酸化珪素ガスを冷却・析出して得ることができる。そして、透過電子顕微鏡によって、シリコンのナノ粒子（結晶）が無定形の酸化珪素に分散している状態を確認することができる。

【0035】

また、不均化前の酸化珪素の粒子や、珪素ナノ粒子が酸化珪素中に分散した構造を有する粒子（酸化珪素粒子）の物性は、目的とする複合粒子により適宜選定することができ、その一般物性は特に限定されない。

10

しかし、平均粒子径は $0.1 \sim 50 \mu m$ が好ましく、下限は $0.2 \mu m$ 以上、特に $0.5 \mu m$ 以上が望ましい。また、上限は $30 \mu m$ 以下、特に $20 \mu m$ 以下が望ましい。なお、本発明における平均粒子径とは、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により、その粒子の全体積を 100% として累積カーブを求めたときに、その累積カーブが 50% となる点の粒子径 D_{50} （メジアン径）のことを意味するものである。

また、BET比表面積は $0.5 \sim 100 m^2 / g$ が好ましく、特に $1 \sim 20 m^2 / g$ がより望ましい。

【0036】

そして、金属アルコキシド溶液を準備し、先に準備した酸化珪素粒子を懸濁させ、水を添加して加水分解することで金属酸化物の被膜を被覆させる。ここで、この金属酸化物被膜は、二次電池としての機能を損なわないことが必要である。

20

【0037】

その組成は二次電池としての機能を損なわないものであれば特に限定されないが、マグネシウム、アルミニウム、チタンおよびケイ素から選択される1種または2種以上の元素の酸化物とすることができ、これらの元素の酸化物は単独あるいは複合酸化物として使用しても良い。

更に、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、セリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、ビスマス、アンチモン、カドミウム、銅、銀からなる群の少なくとも1種を構成元素として含んでも良い。

30

【0038】

上述のような元素からなる金属酸化物被膜で被覆することによって、更に充放電中の電解液の分解を抑制することができ、サイクル特性の劣化とガス発生量の低減を両立することができる。これにより、電池の膨張・破裂の危険性を更に抑制することができる。

【0039】

また、表面における金属酸化物の割合は、珪素ナノ粒子が酸化珪素中に分散した構造を有する粒子に対して、 0.1 質量%以上 30 質量%以下とすることができる。より望ましくは 1 質量%以上 20 質量%以下、特に 1 質量%以上 10 質量%以下が望ましい。

0.1 質量%以上とすることによって、被膜厚みが薄く不均一になり易く安全性の面で問題が生じる危険性を更に小さくできる。そして、 30 質量%以下とすることによって、不活性物質の割合が多くなり、電池容量の低下が見られるため高容量電池として不利となることを防止できる。

40

【0040】

更に、金属酸化物被膜を被覆した後に、その表面に導電性を付与するために、カーボン被膜を被覆することができる。ただし、この導電性を付与するための方法は、カーボン等の導電性のある粒子と混合を行う方法や、カーボンの蒸着、これらを組み合わせることによっても行うことができる。

このカーボン被膜で被覆する方法としては、金属酸化物被膜を被覆した酸化珪素粒子を有機物ガス中で化学蒸着（CVD）する方法が好適であり、熱処理時に反応器内に有機物

50

ガスを導入することで効率よく行うことが可能である。

【0041】

具体的には、上記で得られた金属酸化物被膜を被覆した酸化珪素粒子を、有機物ガス中、 $50\text{ Pa} \sim 30,000\text{ Pa}$ の減圧下、 $700 \sim 1,200$ で化学蒸着することにより得ることができる。ここで、上記圧力は、 $50\text{ Pa} \sim 10,000\text{ Pa}$ が望ましく、 $50\text{ Pa} \sim 2,000\text{ Pa}$ がより望ましい。また、化学蒸着温度は $800 \sim 1,200$ 、特には $900 \sim 1,100$ がより望ましい。

なお、処理時間は目的とするカーボン被覆量、処理温度、有機物ガスの濃度（流速）や導入量等によって適宜選定されるが、通常、 $1 \sim 10$ 時間、特に $2 \sim 7$ 時間程度が経済的にも効率的である。

【0042】

そして、化学蒸着時の圧力を $30,000\text{ Pa}$ 以下とすることによって、グラファイト構造を有する黒鉛材の割合が大きくなり過ぎて、非水電解質二次電池用負極材として用いた場合、電池容量の低下に加えてサイクル性が低下するおそれを極力小さくすることができる。

また、処理温度を 800 以上とすることによって、長時間の処理が必要とならず、生産性を高いものとできる。そして $1,200$ 以下とすることによって、化学蒸着処理により粒子同士が融着、凝集を起こす可能性を確実に抑制でき、凝集面で導電性被膜が形成されず、非水電解質二次電池用負極材として用いた場合、サイクル性能が向上しない事態の発生を確実に防止することができる。

【0043】

そして、本発明における有機物ガスを発生する原料として用いられる有機物としては、特に非酸性雰囲気下において、上記熱処理温度で熱分解して炭素（黒鉛）を生成し得るものが選択される。

例えば、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、ブタン、ブテン、ペンタン、イソブタン、ヘキサン等の鎖状炭化水素、シクロヘキサン等の環状炭化水素の単独もしくは混合物、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、ジフェニルメタン、ナフタレン、フェノール、クレゾール、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、インデン、クマロン、ピリジン、アントラセン、フェナントレン等の1環～3環の芳香族炭化水素、もしくはこれらの混合物が挙げられる。

また、タール蒸留工程で得られるガス軽油、クレオソート油、アントラセン油、ナフサ分解タール油等も、単独もしくは混合物として用いることができる。

【0044】

このカーボン被膜の被覆量は特に限定されるものではないが、カーボン被覆した粒子全体に対して $0.3 \sim 40$ 質量%が望ましく、特には $0.5 \sim 20$ 質量%がより望ましい。

カーボン被膜の被覆量を 0.3 質量%以上とすることによって、十分な導電性を維持することができる。また、非水電解質二次電池用負極材とした際にサイクル特性を向上させることができる。また、カーボン被膜の被覆量を 40 質量%以下とすることによって、負極材に占めるカーボンの割合が大きくなりすぎることを防ぐことができ、よって充放電容量が低下することをより確実に防ぐことができる。

【0045】

ここで、金属酸化物被膜が被覆された酸化珪素粒子やその表面上にカーボン被膜が被覆された粒子の物性は特に限定されないが、平均粒子径は $0.1 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ が望ましい。下限は $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特には $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が望ましい。上限は $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特には $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに望ましい。

平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば、比表面積が大きくなって粒子表面の二酸化珪素の割合が大きくなり、非水電解質二次電池用負極材として用いた際に電池容量が低下するおそれを極力小さなものとしてすることができる。また、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることによって、電極に塗布した際に異物となり、電池特性が低下するおそれを小さくすることができる。

【0046】

10

20

30

40

50

また、これら粒子のBET比表面積は、 $0.5 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、特に $1 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内であることが望ましい。

BET比表面積を $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上とすることによって、電極に塗布した際の接着性が低下することを防止でき、電池特性が低下するおそれをより低くすることができる。また、 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下とすることによって、粒子表面の二酸化珪素の割合が大きくなり、リチウムイオン二次電池負極材として用いた際に電池容量が低下するおそれを防ぐことができる。

【0047】

このように、本発明によれば、負極に用いた際に、表面活性が小さく、また充放電時の表面での電解液の分解を抑制することができる負極材、すなわち電池の膨張等が従来より更に発生しにくく、サイクル特性に優れた高容量の非水電解質を用いる二次電池用の負極材を製造することができる。

10

【0048】

そして、上記酸化珪素粒子の表面を金属酸化物で被覆した複合粒子を活物質として用いて、負極を作製し、リチウムイオン二次電池を製造することができる。

【0049】

なお、負極を作製する場合、更に、カーボン、黒鉛等の導電剤を添加することができる。

この導電剤の種類は特に限定されず、構成された電池において、分解や変質を起こさない電子伝導性の材料であればよい。具体的にはAl, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, Si等の金属粒子や、金属繊維又は天然黒鉛、人造黒鉛、各種のコークス粒子、メソフェーズ炭素、気相成長炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維、各種の樹脂焼成体等の黒鉛を用いることができる。

20

【0050】

また、負極（成型体）の調製方法としては、例えば下記の方法が挙げられる。

先に製造した負極材と、必要に応じて導電剤と、結着剤等の他の添加剤とに、N-メチルピロリドン又は水等の溶剤を混練してペースト状の合剤とし、この合剤を集電体のシートに塗布する。その後乾燥・プレス等の工程を行うことによって、負極を集電体上に形成することができる。

この集電体は、銅箔、ニッケル箔等、通常、負極の集電体として使用されている材料であれば、特に厚さ、表面処理の制限なく使用することができる。

30

なお、合剤をシート状に成形する成形方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

【0051】

そして、上述のリチウムイオン二次電池は、本発明の非水電解質二次電池用負極材を用いる点に特徴を有し、その他の正極、負極、電解質（電解液）、セパレータ等の材料及び電池形状等は公知のものを使用することができ、特に限定されない。

例えば、正極活物質としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 等の遷移金属の酸化物、リチウム、及びカルコゲン化合物等が用いられる。

40

電解質としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウム等のリチウム塩を含む非水溶液が用いられ、非水溶媒として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、ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン等の1種又は2種以上が組み合わせて用いられる。また、それ以外の種々の非水系電解質や固体電解質も使用できる。

【0052】

上述のように、本発明の製造方法によって、従来に比べて安全性やサイクル特性を改善することができる非水電解質二次電池用負極材を製造することができる。

このため、本発明の製造方法によって得られた非水電解質二次電池用負極材が負極に用いられたリチウムイオン二次電池は、従来に比べて安全性・サイクル特性が改善されたも

50

のとなる。

【実施例】

【0053】

以下、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、もちろん本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1)

平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ 、BET比表面積が $3.5\ \text{m}^2/\text{g}$ の珪素ナノ粒子が酸化珪素中に分散した粉末を準備した。そして、この粉末を、窒素通気した電気乾燥機中で 120°C 、6時間乾燥させて原料粉末[A]とした。

【0054】

その後、室温にて、脱水エタノール $400\ \text{g}$ にマグネシウムジエトキシド粉末 $30\ \text{g}$ を溶解させた溶液を作製し、この中に先に乾燥させた原料粉末[A] $100\ \text{g}$ を徐々に投入してスラリーを作製した。これらの作業は、大気中の水分がビーカー内に拡散するのを防ぐ為、乾燥窒素をビーカー内に通気しながら行った。

そして、純水 $5\ \text{g}$ を攪拌しながら10分間かけて加え、そのまま3時間攪拌を続けた。その後上澄み液を捨て、ヌッチェで減圧濾過して得られたケーキを、減圧下 100°C で3時間乾燥させた。得られた粉末は $104\ \text{g}$ であった。またこの粉末をICPで分析した結果、Mg含有量は2.3質量%であることが判った。

【0055】

次に、この粉末をバッチ式加熱炉内に仕込んだ。そして油回転式真空ポンプで炉内を減圧しつつ炉内を $1,000^\circ\text{C}$ に昇温した。

その後、 CH_4 ガスを $1.0\ \text{NL}/\text{min}$ 流入し、5時間のカーボン被覆処理を行った。なお、この時の減圧度は $200\ \text{Pa}$ とした。処理後は降温し、 $109\ \text{g}$ の黒色粉末が得られた。

【0056】

得られた黒色粉末は、平均粒子径 $5.2\ \mu\text{m}$ 、BET比表面積が $4.5\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。堀場製作所EMIA-110でカーボン量測定を行ったところ、黒色粒子に対するカーボン被覆量が5.2質量%の導電性粉末であった。また、XRDにおけるピークから、MgはMgOとして存在していることが確認された。よって、この導電性粉末中におけるMgO含有量は3.6質量%であることが判った。

【0057】

<初期評価>

次に、以下の方法で、得られた粉末を負極活物質として、電池評価(初期評価)を行った。

得られた粉末8.5質量%とポリイミド(宇部興産株式会社製U-ワニスA)1.5質量%を混合し、さらにN-メチルピロリドンを加えてスラリーとした。

次に、このスラリーを厚さ $12\ \mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、 80°C で1時間乾燥後、ローラープレスにより電極を加圧成形した。この電極を 350°C で1時間真空乾燥した後、 $2\ \text{cm}^2$ に打ち抜き、負極とした。

その後、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酸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モル/Lの濃度で溶解させた非水電解質溶液を用い、セパレータに厚さ $30\ \mu\text{m}$ 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を作製した。

【0058】

作製したリチウムイオン二次電池を、一晚室温で放置した後、二次電池充放電試験装置((株)ナガノ(製))によって充放電試験を行った。

具体的には、テストセルの電圧が $0\ \text{V}$ に達するまで $0.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で充電を行い、 $0\ \text{V}$ に達した後は、セル電圧を $0\ \text{V}$ に保つように電流を減少させて充電を行った。そして、電流値が $40\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を下回った時点で充電を終了した。放電は $0.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で行い、セル電圧が $1.3\ \text{V}$ に達した時点で放電を終了し、放電容量

10

20

30

40

50

を求めた。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 9 】

< 電池評価 >

次に正極にコバルト酸リチウムを用いて、実電池評価を行った。

作製した粉末 9 質量%と人造黒鉛（平均粒子径 1 0 μ m）8 1 質量%、ポリイミド 1 0 質量%を混合し、さらに N - メチルピロリドンを加えてスラリーとした。

そして、このスラリーを厚さ 1 2 μ m の銅箔両面に塗布し、1 0 0 °C で 3 0 分乾燥後、ローラープレスにより電極を厚さ 1 2 0 μ m に加圧成形した。この電極を 4 0 0 °C で 2 時間真空乾燥させた後、縦 5 . 8 c m、横 6 5 c m にカットし、負極とした。

さらに、コバルト酸リチウム 9 4 質量%とアセチレンブラック 3 質量%、ポリフッ化ビニリデン 3 質量%を混合し、さらに N - メチルピロリドンを加えてスラリーとし、このスラリーを厚さ 1 6 μ m のアルミ箔両面に塗布した。その後 1 0 0 °C で 1 時間乾燥後、ローラープレスにより電極を厚さ 1 4 0 μ m に加圧成形し、この電極を 1 2 0 °C で 5 時間真空乾燥させた後、縦 5 . 7 c m、横 5 9 c m にカットし、正極とした。

【 0 0 6 0 】

作製した負極及び正極と、非水電解質として六フッ化リン酸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 モル/L の濃度で溶解した非水電解質溶液、厚さ 2 0 μ m のポリプロピレン製微多孔質フィルムのセパレータを用いた評価用円筒型リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 6 1 】

作製した円筒型リチウムイオン二次電池を、一晚室温で放置した後、二次電池充放電試験装置（アスカ電子（株）製）を用いて充放電を行った。

まず温度 2 5 °C にて、テストセルの電圧が 4 . 2 V に達するまで 5 0 0 m A h の定電流で充電を行い、4 . 2 V に達した後は、セル電圧を 4 . 2 V に保つように電流を減少させて充電を行い、電流値が 5 0 m A h を下回った時点で充電を終了した。放電は 5 0 0 m A h の定電流で行い、セル電圧が 2 . 5 V に達した時点で放電を終了し、充電容量ならびに放電容量を求めた。その結果も表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

更に、充放電試験後の円筒型リチウムイオン二次電池内部に発生したガス量の分析を行った。

ガス発生量の分析は、充放電試験後の電池を 6 0 °C / 1 H の条件で保持した後に、電力中央研究所狛江研究所 報告 No . T 9 9 0 4 0（2 0 0 0）を参考に作製した図 1 に示すような圧力ゲージを備えたガス採取ケースに封入し、安全弁に針を刺して電池内部を開放したときの圧力上昇値を測定することで評価した。その結果も表 1 に示す。

【 0 0 6 3 】

ここで図 1 について簡単に説明する。

図 1 に示すガス採取ケース 1 0 は、ケース蓋 1、ケース上部 3、ケース中部 4、ケース底部 6 からなり、ケース底部 6 に設置された円筒型電池 5 に、ステンレス針 2 を突き刺し、円筒型電池 5 から発生したガスによるケース内部の圧力上昇をチューブ 9、ジョイント 8 を介してケース中部 4 に接続された圧力計 7 によって評価するものである。

【 0 0 6 4 】

（実施例 2）

脱水 IPA（イソプロピルアルコール）3 0 0 g を入れた 2 L ビーカー中に、実施例 1 で使用した原料粉末 [A] 1 0 0 g を、室温にて徐々に投入してスラリーを作製した。

これに、別の容器に作製した脱水 IPA 1 0 0 g とアルミニウムトリセクトキシド 5 0 g との混合溶液を加え、攪拌した。これらの作業は、大気中の水分がビーカー内に拡散するのを防ぐ為、乾燥室素をビーカー内に通気しながら行った。

ここに、純水 1 0 g を攪拌しながら 1 0 分かけて加え、そのまま 3 時間攪拌を続けた。その後上澄み液を捨て、ヌッチェで減圧濾過してケーキを減圧下 1 0 0 °C で 3 時間乾燥した。得られた粉末は 1 0 5 g であった。またこの粉末を I C P で分析した結果、A l 含有

10

20

30

40

50

量は2.5質量%であった。

【0065】

この粉末に、実施例1と同様の条件でカーボン被膜の被覆処理を行った。

得られた黑色粉末は重量が109gで、平均粒子径 $5.3\mu\text{m}$ 、BET比表面積が $4.7\text{m}^2/\text{g}$ 、黑色粒子に対するカーボン被覆量4.5質量%の導電性粉末であった。また、XRDピークから、Alは Al_2O_3 であることを確認した。よって粒子の Al_2O_3 含有量は4.5質量%であることが判った。

この粉末を用いて、実施例1と同様の初期評価、実電池評価、ガス発生量の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0066】

(実施例3)

脱水IPA300gを入れた2Lビーカー中に、実施例1で使用した原料粉末[A]100gを、室温にて徐々に投入してスラリーを作製した。

これに、別の容器に作製した脱水IPA100gとチタンテトライソプロポキシド50gとの混合溶液を加え、攪拌した。これらの作業は、大気中の水分がビーカー内に拡散するのを防ぐ為、乾燥窒素をビーカー内に通気しながら行った。

ここに、純水10gを攪拌しながら10分間かけて加え、そのまま3時間攪拌を続けた。その後上澄み液を捨て、ヌッチェで減圧濾過してケーキを減圧下100で3時間乾燥した。得られた粉末は106gであった。またこの粉末をICPで分析した結果、Ti含有量は3.4質量%であった。

【0067】

この粉末に、実施例1と同様の条件でカーボン被膜の被覆処理を行った。

その結果、111gの黑色粉末を得た。得られた黑色粉末は、平均粒子径 $5.2\mu\text{m}$ 、BET比表面積が $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 、黑色粉末に対するカーボン被覆量5.4質量%の導電性粉末であった。また、XRDにおけるピークから、Tiは TiO_2 として存在していることを確認した。よって、この粒子の TiO_2 含有量は5.4質量%であることが判った。

この粉末を用いて、実施例1と同様の初期評価、実電池評価、ガス発生量の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0068】

(実施例4)

脱水IPA300gを入れた2Lビーカー中に、実施例1で使用した原料粉末[A]100gを徐々に投入してスラリーを作製した。

これに、別の容器に作製した脱水IPA100gとチタンテトライソプロポキシド38g、テトラエチルオルトシリケート5gとの混合溶液を加え、攪拌した。また更に別の容器に作製した脱水エタノール50gにマグネシウムジエトキシド2gを溶解させた溶液を加えて攪拌した。これらの作業は、大気中の水分がビーカー内に拡散するのを防ぐ為、乾燥窒素をビーカー内に通気しながら行った。

ここに、純水10gを攪拌しながら10分間かけて加え、そのまま3時間攪拌を続けた。その後上澄み液を捨て、ヌッチェで減圧濾過してケーキを減圧下100で3時間乾燥した。得られた粉末は107gであった。またこの粉末をICPで分析した結果、Si以外の元素ではTi、Mgが、含有量がそれぞれ2.5、0.2質量%含まれていることが判った。

【0069】

この粉末に、実施例1と同様の条件でカーボン被膜の被覆処理を行った。

その結果、113gの黑色粉末を得た。得られた黑色粉末は、平均粒子径 $5.2\mu\text{m}$ 、BET比表面積が $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 、黑色粉末に対するカーボン被覆量5.3質量%の導電性粉末であった。また、XRDにおけるピークから、 $\text{Ti}_{16}\text{Si}_3\text{Mg}_2\text{O}_n$ の含有量は6.5質量%であることが判った。

この粉末を用いて、実施例1と同様の初期評価、実電池評価、ガス発生量の評価を行っ

10

20

30

40

50

た。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 0 】

(比較例 1)

実施例 1 で使用した原料粉末 [A] 1 0 0 g に対して金属アルコキシドによる金属酸化物被膜の被覆工程を省略し、その他は実施例 1 と同様の条件でカーボン被覆処理を行った。

得られた黒色粒子は 1 0 6 g で、平均粒子径 5 . 0 μm 、B E T 比表面積が 4 . 3 m^2 / g 、黒色粉末に対するカーボン被覆量 5 . 5 質量%の導電性粉末であった。

この粉末を用いて、実施例 1 と同様の初期評価、実電池評価、ガス発生量の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

【表 1】

	被覆金属酸化物の種類	被覆金属酸化物の含有量 [質量%]	被覆カーボンの割合 [質量%]	初期評価電池		実電池		実電池実験における発生ガス圧力 [kPa]
				初回充電容量	初回放電容量	初回充電容量	初回放電容量	
				[mAh/g]		[mAh/g]		
実施例 1	MgO	3.6	5.2	1643	1150	2350	1590	90
実施例 2	Al ₂ O ₃	4.5	4.5	1670	1169	2300	1600	84
実施例 3	TiO ₂	5.4	5.4	1645	1135	2321	1601	78
実施例 4	Ti ₁₆ Si ₃ Mg ₂ O _n	6.5	5.3	1687	1164	2315	1600	74
比較例 1	なし	なし	5.5	1710	1180	2315	1574	120

【 0 0 7 2 】

表 1 に示すように、初期評価電池では、実施例 1 - 4、比較例 1 の全てで、初回充電容量は 1 6 4 3 - 1 7 1 0 mAh/g の範囲内、初回放電容量は 1 1 3 5 - 1 1 8 0 mAh/g の範囲内、初回の充放電効率は 6 9 - 7 0 % の範囲内であった。

また、実電池でも、実施例 1 - 4、比較例 1 の全てで、初回充電容量は 2 3 0 0 - 2 3 5 0 mAh/g の範囲内、初回放電容量は 1 5 7 4 - 1 6 0 1 mAh/g の範囲内、初回の充放電効率は 6 8 - 7 0 % の範囲内であることが判った。

このように、初期評価用の電池や実電池における初回の充放電特性は、実施例 1 - 4 と比較例 1 では、さほど違いは見られなかった。

【 0 0 7 3 】

しかし、実電池実験における電解液の分解によって発生するガスの発生ガス圧力は、実施例 1 では 9 0 kPa 、実施例 2 では 8 4 kPa 、実施例 3 では 7 8 kPa 、実施例 4 では 7 4 kPa であった。これに対し、比較例 1 では 1 2 0 kPa と、金属酸化物被膜を被覆した実施例 1 - 4 の負極材が用いられた実電池に比べて、電池内部にガスが多く発生していることが判った。

以上のことから、金属酸化物被膜を被覆しても、充電容量・放電容量はほとんど減少しない上、ガス発生量を少なく（電解液の分解を抑制）することができ、延いてはサイクル特性も改善できることが判った。これによって、安全性の高い高容量の非水電解質を用いる二次電池に最適な負極材を製造できることが判った。

【 0 0 7 4 】

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。

【符号の説明】

【 0 0 7 5 】

1 ... ケース蓋、 2 ... ステンレス針、 3 ... ケース上部、 4 ... ケース中部、 5 ... 円筒型電池、 6 ... ケース底部、 7 ... 圧力計、 8 ... ジョイント、 9 ... チューブ、 10 ... ガス採取ケース。

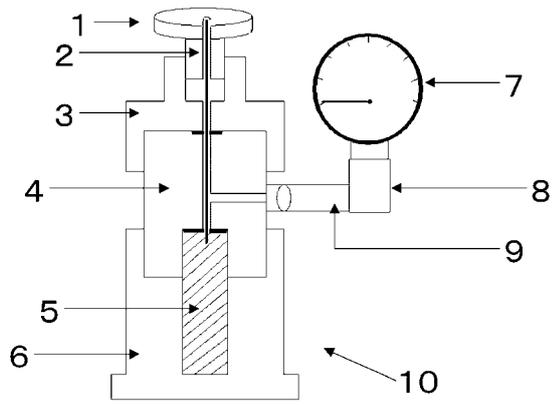
10

20

30

40

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 谷口 一行

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

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開2009-135094(JP,A)

特開2004-047404(JP,A)

特開2005-149957(JP,A)

特開2006-190642(JP,A)

特開2003-100296(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62