

(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
2013年11月21日(21.11.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/172378 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/063535
- (22) 国際出願日: 2013年5月15日(15.05.2013)
- (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 2012-111752 2012年5月15日(15.05.2012) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎1丁目11-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 井上 大輔(INOUE, Daisuke); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). トドロフ ヤンコ マリノフ(TODOROV, Yanko Marinov); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 蔭井 慎也(KAGEL, Shinya); 〒3620021 埼玉県上

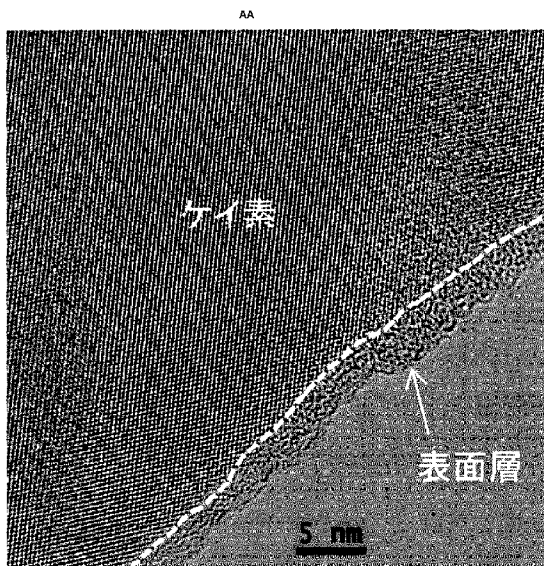
尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内 Saitama (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所 (TAKEUCHI, ICHIZAWA & ASSOCIATES); 〒1070052 東京都港区赤坂2丁目19番8号 赤坂2丁目アネックス6階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池用負極活物質



AA Silicon
BB Surface layer

(57) Abstract: For the purpose of proposing a novel negative electrode active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries, which has excellent dispersibility even if the particle diameters thereof are relatively small, the present invention proposes a silicon-containing negative electrode active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries, which contains negative electrode active material particles that have a D50 of 0.1-5.0 μm based on the volume-based particle size distribution as determined by a laser diffraction/scattering particle size distribution measuring method, each of said negative electrode active material particles having a surface layer that contains oxygen, silicon and carbon on the whole or a part of the active material surface.

(57) 要約: 比較的小さな粒径の負極活物質であっても、分散性に優れた新たな非水電解液二次電池用負極を提案するため、ケイ素を含有する非水電解液二次電池用負極活物質であって、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定して得られる体積基準粒度分布によるD50が0.1 μm ~ 5.0 μmであり、且つ、活物質表面の全面又は一部に、酸素とシリコンと炭素を含有する表面層を備えた負極活物質粒子を含む非水電解液二次電池用負極活物質を提案する。

WO 2013/172378 A1

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：非水電解液二次電池用負極活物質

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池等の非水電解液二次電池に用いることのできる負極活物質に関する。

背景技術

[0002] 非水電解液二次電池の負極は、一般的に、充電によってリチウムイオンを挿入可能な材料からなる活物質の粒子を、バインダー、導電材及び溶剤と混合し、得られた合剤を集電体の表面に塗布して乾燥させて塗膜とし、更にプレス加工を施して製造されている。

[0003] 近年、電気自動車やスマートフォンといったアプリケーションの発達に伴い、電池の高容量化や高寿命化がさらに望まれている。現在、市販されている電池の負極は、そのほとんどがグラファイトを負極活物質として使っているが、容量の面ではすでに理論限界に至っており、新たな負極活物質の開発が必要とされている。その有力候補の一つとして挙げられるのが、ケイ素を含有する活物質（「ケイ素系活物質」とも称する）である。

[0004] ケイ素系活物質は、質量当たりの容量がグラファイトの5～10倍というポテンシャルを有している。しかしその反面、グラファイトと比べて電子伝導性が高くないという課題を有していた。そこで従来、ケイ素系活物質の電子伝導性を高めるために、例えば導電助剤を加えることにより、添加集電体と活物質との間の電子伝導性を付与することが提案された。

例えば特許文献1では、ケイ素系活物質粒子の表面に粒径0.0005～10 μ mの金属材料の粒子を付着させることが提案されている。

また、特許文献2では、ケイ素を含む核粒子の周囲をMg₂Si、CoSi、NiSi等のケイ素固溶体によって被覆し、更にその表面を黒鉛やアセチレンブラック等の導電性材料で被覆することが提案されている。

[0005] ケイ素系活物質に関しては、粒度分布や粒径をコントロールすることによ

り、電池特性を高める旨の提案がなされている。

例えば特許文献3には、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子に関し、活物質粒子の平均粒径を $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下とし、かつその粒度分布を粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に60体積%以上が存在する粒度分布とすることにより、充放電によるリチウムの吸蔵・放出に伴い活物質粒子の体積が膨張・収縮することによって、活物質粒子間の接触抵抗が増加するのを抑制する旨が記載されている。

[0006] 特許文献4には、ケイ素粒子を含む負極活物質に関し、平均粒径が $7.5\sim 15\ \mu\text{m}$ の範囲内であり、平均粒径の $\pm 40\%$ の範囲内に60体積%以上が存在する粒度分布を活物質粒子が有するものが開示されている。活物質粒子の平均粒径を $7.5\ \mu\text{m}$ 以上とすることにより、活物質層の厚み方向に存在する体積あたりの粒子の数が少なくなるため、集電性を得るために接触させるべき粒子の数が少なくなるので、良好な集電性を得ることができる旨が開示されている。

[0007] 特許文献5には、ケイ素を含む活物質粒子に関し、平均粒径が $5\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 以下の活物質粒子が開示されており、活物質粒子の平均粒径を $5\ \mu\text{m}$ 以上とすることで、元々の活物質の比表面積を低減できる。これにより電解質と活物質新生面の接触面積を低減できるため、サイクル特性の向上効果及び活物質膨化の抑制効果が大きくなる旨が記載されている。

[0008] さらにケイ素系活物質に関して、電池のサイクル特性を向上させるため、シランカップリング剤で表面処理することも提案されている。

例えば特許文献6には、電池のサイクル特性を向上させるため、シランカップリング剤などのシラン化合物で活物質表面を表面処理することにより、活物質表面での電解液による分解を抑制することが記載されている。

[0009] また、特許文献7には、集電体と、前記集電体の表面に形成され、活物質およびバインダーポリマーを含む活物質層と、を有するリチウムイオン二次電池用電極において、活物質とバインダーポリマーとをシランカップリング剤を用いて化学結合させることによって、電極構造を強固で安定なものとし

、充放電時の電極の膨張収縮による活物質の脱落を防ぐ技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開平11-250896号公報
特許文献2：特開2000-285919号公報
特許文献3：特許第4033720号公報（特開2004-22433号公報）
特許文献4：特開2007-234336号公報
特許文献5：特開2008-123814号公報
特許文献6：特開平11-354104号公報
特許文献7：特開2011-049046号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] ケイ素系活物質を負極活物質として用いる場合、サイクル特性を向上させるための手段の一つとして、ケイ素系活物質の粒径を小さくして粒子の反応性を向上させることが考えられる。しかし、ケイ素系活物質の粒子を小さくすると、スラリー作製時において、活物質粒子粉体の分散性（均一混合性）が低下するため、電極塗膜内で負極活物質粒子が不揃いとなる結果、電池の容量維持率を低下させることが分かってきた。
- [0012] そこで本発明は、比較的小さな粒径の負極活物質であっても、分散性に優れた新たな非水電解液二次電池用負極を提案せんとするものである。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明は、ケイ素を含有する非水電解液二次電池用負極活物質であって、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定して得られる体積基準粒度分布によるD50が0.1 μ m～5.0 μ mであり、且つ、活物質表面の全面又は一部に、酸素とシリコンと炭素を含有する表面層を備えた負極活物質粒

子を含む非水電解液二次電池用負極活物質を提案するものである。

発明の効果

[0014] 本発明が提案する非水電解液二次電池用負極活物質は、D50が0.1 μ m～5.0 μ mであるというように比較的小さな粒径であるため、反応性に優れており、電池のサイクル特性を向上させることができる。しかもそれによって、活物質表面の全面又は一部に、酸素とシリコンと炭素を含有する表面層を備えているため、分散性が高く、活物質粒子が均一に存在する電極を形成することができ、電池の容量維持率を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例2で得られた負極に関し、活物質層の縦断面における活物質粒子の表面部分を透過型電子顕微鏡で観察した際の断面写真である。

[図2]同じく実施例2で得られた負極に関し、活物質層の縦断面における活物質粒子の表面部分の異なる箇所を透過型電子顕微鏡で観察した際の断面写真である。

発明を実施するための形態

[0016] <本負極活物質>

本実施形態の一例に係る非水電解液二次電池用負極活物質（以下「本負極活物質」と称する）は、ケイ素を含有する負極活物質であって、活物質表面の全面又は一部に、酸素とシリコンと炭素を含有する表面層を備えた負極活物質粒子（以下「本負極活物質粒子」と称する）を含む負極活物質である。

[0017] 本負極活物質は、例えば純ケイ素、SiOやSiO₂等のケイ素酸化物、SiB₄やSiB₆、Cu₅Si、FeSi₂、Mg₂Si等のケイ素合金、さらにはSi₃N₄やSiC等のケイ素化合物などのケイ素含有物質を主成分とするものである。

この際、これらケイ素酸化物、ケイ素合金及びケイ素化合物に、Ni、B、Co、Ti、Fe、In、Ag、Cu及びNbからなる群のうちの1又は2以上の元素を含有するものも包含する意である。その際、どのような状態で含有してもよく、例えば固溶した状態で含有してもよい。

[0018] 本負極活物質はまた、遷移金属元素、3族の半金属元素若しくは金属元素、4族(ただしケイ素は除く)の半金属元素若しくは金属元素、および5族の非金属若しくは半金属元素からなる群のうちの1種又は2種以上の元素(これをまとめて「添加元素」と称する)が、上記のケイ素含有物質に含有されたものであってもよい。好ましくは、当該添加元素がケイ素含有物質に固溶されてなるもの(「ケイ素固溶体」と称する)であつてもよい。また、このようなケイ素固溶体と上記のケイ素含有物質との混合物であつてもよい。

本負極活物質の粒径を小さくすると、比表面積が大きくなるため、充放電時において電解液分解などの副反応による負極活物質の劣化が起こりやすくなる。そこで、上記のような添加元素を固溶させることで、電解液分解などの副反応による負極活物質の劣化の程度が小さくなり、腐食を抑制することができる。また、副反応物の発生は電極膨張の原因になるだけではなく、電極反応に活性なりチウムを消費するなどの不具合が生じる。このような観点から、上記添加元素の中でも、ホウ素、リン、鉄が好ましく、その中でも、電解液との反応性を抑制する点で、特にホウ素が好ましい。この場合、ケイ素にホウ素が固溶することに起因して、固溶体中に多くの正孔が導入されるものと考えることができる。負極活物質上での電解液の副反応は主に求電子反応であるため、負極活物質に多くの正孔が存在することで、その副反応が低減するものと考えることができる。

[0019] ホウ素(B)などの添加元素を固溶する場合、当該添加元素の含有量は、0.01原子%~10原子%、特に1原子%以上或いは6原子%以下、その中でも1原子%以上或いは3原子%以下であるのが好ましい。かかる数値は、通常よりかなり高く、理論値を超える範囲までカバーするものである。

上記添加元素の固溶量を高めるためには、例えば、後述する水蒸気爆発アトマイズ法により微粒化したり、水アトマイズ法により微粒化したりすることによって実現することができる。但し、かかる方法に限定されるものではない。

なお、ホウ素(B)などの添加元素を固溶させる場合には、熱処理するこ

とで当該添加元素を粒界に析出させることが電池特性向上の点で好ましい。

[0020] 本負極活物質は、上述したように、上記ケイ素含有物質を主成分とするものでもよいし、上記ケイ素固溶体を主成分とするものでもよいし、また、上記ケイ素固溶体と上記ケイ素含有物質との混合物を主成分とするものでもよい。さらには、これらと、ケイ素合金との混合物を主成分とするものでもよい。

この際、当該ケイ素合金としては、例えばケイ素と遷移金属との合金を挙げることができ、当該遷移金属としては、例えば鉄、ニッケル、チタン、コバルト、銅などを挙げることができる。また、ケイ素とニオブとの合金であってもよい。

[0021] なお、本発明において「主成分」とは、該主成分以外の成分を含んでいてもよい意味を包含するものであり、主成分の含有量としては90質量%以上、特に95質量%以上、中でも97質量%以上であるのが好ましい。

[0022] (表面層)

本負極活物質粒子は、活物質表面の全面又は一部に、酸素とシリコンと炭素を含有する表面層を備えた負極活物質粒子である。

当該表面層は、活物質表面の全面を被覆するように存在してもよいし、又、活物質表面に部分的に存在し、表面層が存在しない部分があってもよい。

[0023] このような表面層は、ケイ素を含有する負極活物質を製造後、シランカップリング剤で表面処理し、必要に応じて該表面処理後に、300℃を超える温度で加熱することで形成することができる。但し、この加熱は、本負極活物質を作製する段階で行ってもよいし、バインダーなどと配合して負極を作製する段階で行ってもよい。

この際、300℃を超える温度での加熱によって、シランカップリング剤に含まれる窒素(N)の多くは揮発することになる。

[0024] 当該表面層の厚さは、0.1nm~10nmの厚さであるのが好ましい。かかる表面層の厚さが0.1nm以上であれば、本負極活物質の分散性を十分に高めることができ、10nm以下であれば、電気抵抗を十分に抑えるこ

とができる。

かかる観点から、表面層の厚さは、特に0.5 nm以上或いは10 nm以下であるのがさらに好ましく、その中でも1 nm以上或いは7 nm以下であるのが一層好ましい。

なお、表面層の厚さは、後述するように、負極の活物質層の縦断面を、透過型電子顕微鏡などで観察し、任意の10箇所の表面層の厚さを計測し、その平均値として求めることができる。

[0025] また、当該表面層中の炭素量は、負極活物質粒子の0.01~0.5 wt %であるのが好ましく、中でも0.015 wt %以上或いは0.4 wt %以下、その中でも0.02 wt %以上或いは0.2 wt %以下であるのがさらに好ましい。

表面層中の炭素量が0.01 wt %以上であれば、本負極活物質の分散性をより一層高めることができ、0.5 wt %以下であれば、電気抵抗をさらに有効に抑えることができる。

表面層中の炭素量は、シランカップリング剤の付着量によって調整することができる。

[0026] (中間層)

本負極活物質粒子は、前記活物質表面と前記表面層との間に、二酸化ケイ素を含有する中間層を備えていてもよい。この際、当該中間層は、活物質表面の全面又は一部に形成されていればよく、また、当該中間層の全面又は一部に上記の表面層を備えていてもよい。但し、この中間層が存在しなくてもよい。

当該中間層の主成分は酸化ケイ素 (SiO_2) であるのが好ましい。

また、該中間層の厚さは0.1 nm~2.0 nmであるのが好ましい。

[0027] (不純物含有量)

本負極活物質は、鉄 (Fe)、アルミニウム (Al)、カルシウム (Ca)、リン (P) および酸素 (O) の合計含有量が0.1~2.5 質量%であるのが好ましい。

本負極活物質において、鉄 (Fe)、アルミニウム (Al)、カルシウム (Ca)、リン (P) および酸素 (O) の合計含有量が 0.1 質量%以上であれば、ケイ素の純度が高過ぎないため、電気伝導性の低下を抑えることができ、しかも、当該合計含有量が 2.5 質量%以下であれば、負極活物質として高容量を維持することができる。

かかる観点から、本負極活物質において、鉄 (Fe)、アルミニウム (Al)、カルシウム (Ca)、リン (P) および酸素 (O) の合計含有量は、特に 0.1 質量%以上或いは 2 質量%以下であるのがさらに好ましく、中でも 0.5 質量%以上或いは 1 質量%以下であるのがさらに好ましい。

[0028] なお、本負極活物質において、鉄 (Fe)、アルミニウム (Al)、カルシウム (Ca)、リン (P) および酸素 (O) の合計含有量は、例えば原料として用いるケイ素インゴットの純度の調整、アトマイズ時の坩堝の選択、粒度の調整などによって調整することができる。

[0029] (粒子形状)

本負極活物質の粒子形状は、特に限定されるものではない。例えば球状、多面体状、紡錘状、板状、鱗片状若しくは不定形又はそれらの組み合わせを用いることができる。例えばガスアトマイズによれば球状となり、ジェットミルなどにより粉砕すると、粒界に沿って粒子が割れるために不定形状になることが確認されている。

[0030] (D50)

レーザー回折散乱式粒度分布測定法は、凝集した粉粒を一個の粒子 (凝集粒子) として捉えて粒径を算出する測定方法である。その測定方法による D50 とは、50% 体積累積粒径、すなわち体積基準粒度分布のチャートにおいて体積換算した粒径測定値の累積百分率表記の細い方から累積 50% の径を意味する。

[0031] 本負極活物質の D50 は 0.1 μm ~ 5.0 μm であるのが好ましく、中でも 4.0 μm 以下、その中でも特に 3.5 μm 以下であるのがさらに好ましい。かかる範囲の粒度に調整すれば、負極活物質粒子の反応性を高めてサ

イクル特性を高めることができるばかりか、電極の均一反応性を優れたものとすることができ、これによってもサイクル特性を高めることができる。さらには体積エネルギー密度の低下を抑えることができる。

なお、本負極活物質のD50を上記範囲に調整するには、例えば、後述する水蒸気爆発アトマイズ法により微粒化すると共に、ジェットミルなどにより粉砕を実施するのがよい。但し、そのような製法に限定されるものではない。

[0032] (水分量)

本負極活物質粒子の単位比表面積当たりの水分量(120℃-300℃)は、50ppm/(m²/g)~250ppm/(m²/g)であるのが好ましく、特に70ppm/(m²/g)以上或いは230ppm/(m²/g)以下であるのが好ましく、中でも90ppm/(m²/g)以上或いは200ppm/(m²/g)以下であるのがさらに好ましい。

本負極活物質粒子表面の水分量(120℃-300℃)は、シランカップリング剤の付着量によって調整することができる。

[0033] (比表面積)

本負極活物質の比表面積は、1.0~15.0m²/gであるのが好ましく、特に1.5m²/g以上或いは14.0m²/g以下、その中でも特に1.5m²/g以上或いは12.0m²/g以下、さらにその中でも10.0m²/g以下であるのがより一層好ましい。

比表面積をかかると調整すれば、負極活物質粒子の反応性を高めてサイクル特性を高めることができる。

なお、本負極活物質の比表面積を上記範囲に調整するには、例えば、後述する水蒸気爆発アトマイズ法により微粒化すると共に、ジェットミルなどにより粉砕を実施するのがよい。但し、そのような製法に限定されるものではない。

[0034] (本負極活物質の製造方法)

本負極活物質は、上記ケイ素含有物質を加熱して熔融液とした後、或いは

、上記ケイ素含有物質に上記添加元素を混合して加熱して溶融液とした後、或いは、上記ケイ素含有物質を加熱して溶融液とし、この溶融液に上記添加元素を混合した後、アトマイズ法などによって微粒化させ、或いは、前記溶融液とした後、ロール鑄造法により鑄造し、さらに必要に応じて非酸素雰囲気下で粉碎及び分級を行って粒度を調整した後、シランカップリング剤等による表面処理（「シランカップリング処理」とも称する）をして製造することができる。

[0035] 原料であるケイ素含有物質には、単位比表面積当たりの表面水分量（200～300℃）が0.1 ppm / (m²/g) ～20 ppm / (m²/g)、中でも0.5 ppm / (m²/g) 以上或いは15 ppm / (m²/g) 以下、その中でも1.0 ppm / (m²/g) 以上或いは10 ppm / (m²/g) 以下であるものを使用するのが好ましい。

このように表面水分量の少ないケイ素含有物質を原料としてシランカップリング剤処理することにより、比較的少量のシランカップリング剤でもケイ素含有物質粒子表面に付けることができ、前記表面層の厚さを薄くすることができる。

なお、単位比表面積当たりの表面水分量（200～300℃）が0.1 ppm / (m²/g) ～20 ppm / (m²/g) であるケイ素含有物質を得るには、例えば原料として使用する前に乾燥させたり、不活性ガス（例えば窒素ガス）雰囲気下で粉碎処理したりすればよい。

[0036] 上記のアトマイズ法としては、例えば、国際公開01/081033号パンフレットの図2に記載の装置を用いて、自発核生成による沸騰を起こさせて生じる圧力波を利用して、冷却媒中に滴下した溶融金属を微粒化する方法（この微粒化方法を本明細書では「水蒸気爆発アトマイズ法」と称する）を採用するのが好ましい。但し、かかるアトマイズ法に限定するものではない。

[0037] 表面処理は、シランカップリング剤等を用いて活物質の分散性を高める表面処理を行うのが好ましい。

この際、シランカップリング剤としては、有機官能基と加水分解性基を分子中に有する有機ケイ素化合物であればよく、中でも側鎖にアミノ基を有する有機ケイ素化合物を含むものが好ましい。

シランカップリング剤等を用いて活物質の表面処理を行った場合、溶媒を揮発させるために加熱乾燥するのが好ましい。この際に温度は例えば40～120℃とするのが好ましい。

[0038] <負極>

本実施形態に係る負極（以下「本負極」と称する）は、本負極活物質と、バインダーと、必要に応じて導電材と、必要に応じて負極活物質としてのグラファイトとを含む塗膜を、集電体上に備えた非水電解液二次電池用負極である。

[0039] (バインダー)

バインダーとしては、ポリイミド、ポリアミド及びポリアミドイミドのうちのいずれを用いてもよい。これらは単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせてもよい（以下、これらを総称して「ポリイミド等」とも言う。）。更にこれら以外のバインダーを更に併用してもよい。

[0040] 上記のポリイミド等としては、市販のものを制限なく用いることができる。特にポリアミドとしては、200～400℃のガラス転移点T_gを有するものを用いることが好ましい。ポリアミドイミドとしても、200～400℃のガラス転移点T_gを有するものを用いることが好ましい。

[0041] 上記のポリイミド等は、負極活物質粒子（以降、単に「活物質粒子」と言えば「負極活物質粒子」の意である）の表面の少なくとも一部に固着しているのが好ましい。

ポリイミド等の固着の形態として特に好ましい形態は、活物質粒子の表面を少なくとも一部において面状に固着している形態である。「面状」とは、膜状と同義であり、点状に散在している状態と対極にある状態である。また、「固着」とは、活物質粒子とポリイミド等との間に機械的な結合力（例えば係合や嵌合等のアンカー効果）又は化学的な結合力が生じるような状態で結

合している状態であり、活物質粒子とポリイミド等とを単に混合して両者が結果的に接触しているだけ状態は「固着」に当たらない。

活物質粒子の表面にポリイミド等を面状に固着させるための方法については後述する。

[0042] ポリイミド等は、活物質粒子の表面の全域を被覆しているのではなく、ポリイミド等が固着していない部分を活物質粒子表面に残すような態様で、該表面に固着していることが好ましい。そして、隣接する活物質粒子間は、ポリイミド等が固着していない部分において接触すると共に、その接触点の周辺にポリイミド等が固着して連結しているのが好ましい。このようにポリイミド等が固着していない部分を介して活物質粒子どうしが接触することで電子伝導性を確保することができる。

[0043] 活物質粒子の表面に面状に固着しているポリイミド等は、当該粒子と隣合う別の活物質の表面に固着しているポリイミド等からなる連結部位を介して一体的に連結しているのが好ましい。すなわち、上述したように、活物質粒子は隣接する粒子同士接触すると共に、その接触点の周辺に固着したポリイミド等が互いに連結して連結部位を形成しているのが好ましい。

ポリイミド等からなる該連結部位は、活物質粒子にリチウムイオンが挿入され膨張するとき、該粒子との固着状態を維持したままで伸長が可能である。このことによって、膨張に起因する活物質粒子の活物質層からの脱落が効果的に防止され、充放電のサイクル特性が向上する。また、このことは、充電に伴う電池の厚みの増加の抑制にも寄与する。充電に伴う電池の厚みの増加の抑制は、本発明の負極を、携帯電話用の電池のように、電池収容スペースが限られている場面で用いられる電池に適用した場合に特に有効である。一方、放電によって活物質粒子からリチウムイオンが脱離すると該粒子は収縮するところ、連結部位も該粒子の収縮に伴い収縮が可能である。このように、ポリイミド等からなる連結部位は、活物質粒子どうしをあたかもバネのように連結しているので、該粒子が活物質層から脱落することが効果的に防止される。

[0044] 活物質粒子どうしが、ポリイミド等からなる連結部位を介して連結していることに加え、複数個の活物質粒子が、前記の連結部位を介して数珠状に連結していることがさらに好ましい。この際、数珠状の連結は、直線状でもよく、あるいは蛇行状でもよい。また、数珠状の連結は、文字どおり環状になってもよく、あるいは非環状でもよい。

さらに、数珠状の連結は、一本の線となる態様でもよく、あるいは枝分かれの態様であってもよい。複数の活物質粒子が数珠状に連結していることで、活物質粒子の膨張による体積の増加が、数珠状の連結の再配置によって一層緩和され、充電に伴う電池の厚みの増加が一層抑制される。

このように複数個の活物質粒子が数珠状に連結するようにするには、例えば負極合剤を集電体に塗布した後、後述するように、比較的低温で加熱して乾燥させるようにすればよい。但し、この方法に限定するものではない。急激に乾燥させるのではなく、緩やかに乾燥させることにより、溶媒が揮発する経路が生じ、この経路に沿って活物質粒子が配列されるのではないかと考えることができる。

[0045] 活物質層中に含まれるポリイミド等の割合は、活物質粒子の質量に対して1～15質量%であるのが好ましく、特に2質量%以上或いは10質量%以下であるのがさらに好ましい。

[0046] (導電材)

導電材としては、例えば金属微粉や、アセチレンブラック等の導電性炭素材料の粉末等を用いることができる。導電材として金属微粉を用いる場合には、Sn、Zn、Ag及びIn等のリチウムイオン伝導性有する金属又はこれらの金属の合金等の微粉を用いることが好ましい。

[0047] (グラファイト)

負極活物質としてのグラファイトを本負極活物質に加えることで、ケイ素に起因する高容量化と、グラファイトに起因する良好なサイクル特性とを両方得ることができる。

[0048] (配合組成)

本負極において、バインダーの含有量は、本負極活物質 100 質量部に対して 1～15 質量部、特に 2 質量部以上或いは 10 質量部以下であるのが好ましい。

また、導電材を配合する場合には、導電材の含有量は、本負極活物質 100 質量部に対して 1～10 質量部、特に 2 質量部以上或いは 5 質量部以下であるのが好ましい。

また、負極活物質としてグラファイトを配合する場合には、グラファイトの含有量は、本負極活物質とグラファイトとの混合質量比は 0.5 : 95～50 : 50、特に 10 : 90 であることが好ましい。

[0049] (本負極の製造方法)

本負極は、上記本負極活物質（粒子状）と、バインダーと、導電材と、溶媒とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を Cu 等からなる集電体の表面に塗布して乾燥させることで負極活物質層を形成し、その後、必要に応じて活物質層をプレスして形成することができる。

[0050] 負極合剤を集電体の表面に塗布した後の乾燥は、非酸素雰囲気、例えばアルゴン雰囲気下において、1 時間～10 時間、特に 1 時間～7 時間乾燥を行うのが好ましい。

[0051] ここで、バインダーとしてポリイミドを用いた場合の本負極の製造方法について説明する。

[0052] 先ず、本負極活物質（粒子状）と、ポリイミドの前駆体化合物と、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒、必要に応じて、金属微粉やアセチレンブラック等の導電材とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を Cu 等からなる集電体の表面に塗布する。

この際、ポリイミドの前駆体化合物としては、ポリアミック酸（ポリアミド酸）を用いることができる。

[0053] 負極合剤を集電体の表面に塗布したら、好ましくは 300℃ を超える温度、特に 310℃ 以上、中でも好ましくは 315℃ 以上に加熱して有機溶剤を揮発させるとともに、ポリイミドの前駆体化合物を重合させてポリイミドと

することができる。

この際、当該前駆体化合物の重合条件を調整することで、活物質粒子の表面にポリイミドを面状に固着させることができ、ポリイミドからなる連結部位を介して活物質を数珠状に連結することができる。

[0054] 前駆体化合物の重合条件として、多段階の加熱を行うことが有利であることが、本発明者らの検討の結果判明した。特に、少なくとも2段階、好適には少なくとも3段階、さらに好ましくは4段階の加熱を行うことが有利である。例えば、2段階の加熱を行う場合には、1段階目の加熱を100～150℃で行うことが好ましく、2段階目の加熱を300℃を超える温度、例えば310～400℃で行うことが好ましい。

加熱時間に関しては、1段階目の加熱時間を2段階目の加熱時間と同じか又はそれよりも長くすることが好ましい。例えば、1段階目の加熱時間を120～300分、特に180分以上或いは240分以下に設定し、2段階目の加熱時間を30～120分、特に30～60分に設定することが好ましい。

[0055] 3段階の加熱を行う場合には、上述した2段階の加熱において、1段階目と2段階目の中間の加熱温度を採用することが好ましい。

この中間の加熱は、150～190℃で行うことが好ましい。加熱時間は、1段階目及び2段階目の時間と同じか又は1段階目と2段階目の中間の時間とすることが好ましい。つまり、3段階の加熱を行う場合には、各段階で加熱時間を同じにするか、又は段階が進むにつれて加熱時間を短くすることが好ましい。

さらに4段階の加熱を行う場合には、3段階目よりも高い加熱温度を採用することが好ましい。

[0056] 加熱を何段階で行うかにかかわらず、加熱はアルゴン等の不活性雰囲気中に行うことが好ましく、最終段階では300℃を超える温度、特に310℃以上に加熱するのが好ましい。

また、加熱処理のときには、活物質層をガラス板等の押さえ部材で押さえ

ることも好ましい。こうすることで、有機溶媒が潤沢な状態で、つまりポリアミック酸が有機溶媒中にあたかも飽和したような状態で、該ポリアミック酸を重合させることができるので、生成するポリイミドの分子鎖どうしが絡まりやすくなるからである。

[0057] 以上の多段階加熱を行うことで、負極合剤に含まれている有機溶媒を徐々に揮発させることができ、それによってポリアミドの前駆体化合物を十分に高分子量化させることができるとともに、活物質粒子の表面の広い範囲にわたりポリイミドを固着させることができ、活物質層中にはその厚み方向全域にわたる三次元網目状の空隙を形成することができる。

[0058] なお、ポリアミドやポリアミドイミドを用いる場合も、上述したポリイミドと同様に、熱処理することができる。但し、ポリアミド又はポリアミドイミドを用いる場合には、ポリアミド又はポリアミドイミド及び活物質の粒子を含む負極合剤を集電体の表面に塗布し、その後 $T_g - 100^\circ\text{C} \sim T_g + 100^\circ\text{C}$ （該 T_g はポリアミド又はポリアミドイミドのガラス転移点を表す）の温度範囲、特に $T_g - 100^\circ\text{C} \sim T_g$ の温度範囲で塗膜を加熱乾燥することで活物質層を形成することが好ましい。このような乾燥を行うことでサイクル特性が一層向上することが、本発明者らの検討の結果判明した。サイクル特性の更に一層の向上は、前記の乾燥を $T_g - 50^\circ\text{C} \sim T_g + 50^\circ\text{C}$ 、中でも特に $T_g - 50^\circ\text{C} \sim T_g$ m、その中でも 300°C を超える温度、例えば 310°C 以上の温度範囲で行うと一層顕著なものとなる。

ポリアミド又はポリアミドイミドのガラス転移点は、TG-DTA6200（SII（株）社製）を用いて、アルゴン雰囲気下、走査速度を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ に設定して測定される。

[0059] <非水電解液二次電池>

本実施形態に係る非水電解液二次電池（「本二次電池」と称する）は、本負極と、正極と、セパレータと、非水電解液等とから構成することができ、所謂リチウム二次電池として使用することができる。

[0060] （正極）

正極は、例えば集電体の少なくとも一面に正極活物質層が形成されてなるものである。正極活物質層には正極活物質が含まれている。正極活物質としては、当該技術分野において従来知られているものを特に制限なく用いることができる。例えば各種のリチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。そのような物質としては、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Mn}_{2x}\text{Co}_{1-3x})\text{O}_2$ (式中、 $0 < x < 1/3$ である)、 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_4$ (式中、 $0 < z \leq 0.1$ であり、MはCo、Ni、Fe、Mg、Zn及びCuからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素である。)などが挙げられる。

[0061] (セパレータ)

負極及び正極とともに用いられるセパレータとしては、合成樹脂製不織布、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、又はポリテトラフルオロエチレンの多孔質フィルム等が好ましく用いられる。

[0062] (非水電解液)

非水電解液は、支持電解質であるリチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液からなる。有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート系有機溶媒、フルオロエチレンカーボネート等の前記カーボネート系有機溶媒の一部をフッ素化したフッ素系有機溶媒等の1種又は2種以上の組み合わせが用いられる。具体的には、フルオロエチレンカーボネート、ジエチルフルオロカーボネート、ジメチルフルオロカーボネート等を用いることができる。リチウム塩としては、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等が例示される。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0063] <用語の説明>

本明細書において「X～Y」（X，Yは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」或いは「好ましくはYより小さい」の意も包含する。

また、「X以上」（Xは任意の数字）或いは「Y以下」（Yは任意の数字）と表現した場合、「Xより大きいことが好ましい」或いは「Y未満であることが好ましい」旨の意図も包含する。

実施例

[0064] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。

[0065] <実施例1>

(1) 負極活物質の製造

ケイ素（Si）のインゴットを加熱溶融させ、1600℃に加熱した熔融液を、国際公開01/081033号パンフレットの図2に記載の装置を用いて水蒸気爆発アトマイズを行った。この際、円筒状の混合ノズル2の内径は2.0mmとし、混合ノズル内で回転している冷媒の量は100L/minとした。冷媒には室温の水を用いた。ケイ素の熔融液13gずつ混合ノズル2内に滴下(自由落下)させた。このときの冷却速度は、先に述べた推定方法に従うと $10^6\text{K/s} \sim 10^8\text{K/s}$ と推定された。

上記水蒸気爆発アトマイズで得たケイ素粉末を、さらに窒素雰囲気（大気1%未満、残部は液化窒素からの気化窒素（純度99.999%以上）下でジェットミル粉碎機を用いて粒度調整を行い、不定形状のケイ素微粉末（D50：3.6 μm ）を得た。

[0066] 得られたケイ素微粉末の不純物含有量を測定したところ、鉄（Fe）、アルミニウム（Al）、カルシウム（Ca）、リン（P）および酸素（O）の合計含有量は0.77質量%であった。

また、得られたケイ素微粉末の表面水分量を測定すると、表面水分量（200–300℃）は23ppmであり、該ケイ素微粉末の比表面積は4.3 m^2/g であり、単位比表面積当たりの表面水分量（200–300℃）は5

、4 ppm / (m² / g) であった。

[0067] 上記で得られたケイ素微粉末100重量部と、表面処理剤としての3-アミノプロピルトリメトキシシラン1重量部と、溶媒としてのエタノール1.4重量部とをカッターミル（岩谷産業株式会社製「ミルサー720G」）を用いて混合した。次いで、混合したケイ素微粉末を、真空下で100℃1時間の熱処理を行うことで、表面処理ケイ素粉末（D50：3.3 μm）すなわち負極活物質（粉体）を得た。

[0068] (2) 負極合剤の調製

上記で得られた表面処理ケイ素粉末100質量部と、導電材（アセチレンブラック）5質量部と、ポリイミドの前駆体化合物（ポリアミック酸）5質量部と、N-メチル-2-ピロリドン100質量部とを混合して負極合剤を得た。

[0069] (3) 負極の作製

上記の如く調製した負極合剤を、電解銅箔上に塗膜厚12 μmとなるように片面塗布した。次いで、減圧アルゴン雰囲気下において塗膜を加熱して前駆体化合物の重合を行って負極を作製した。

なお、加熱は4段階で行った。1段階目の加熱は120℃で4時間、2段階目の加熱は150℃で1時間、3段階目の加熱は200℃で1時間、4段階目の加熱は310℃で1時間行った。加熱の間、塗膜が形成された集電体を、2枚のガラス板に挟持しておいた。

[0070] このようにして得られた負極において、活物質層の縦断面において、活物質粒子を透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製 JEM-ARM200F）で観察したところ、ケイ素からなる活物質の粒子の表面に、部分的に厚さ5 nmの表面層を確認した。この表面層をEDXで分析したところ、酸素とシリコンと炭素を含有することが分かった。

また、活物質層の縦断面における集電体の界面付近を走査型顕微鏡で観察したところ、ポリイミドはケイ素からなる活物質粒子の表面に面状に固着していた。また、隣り合う活物質粒子どうしが互いに接触すると共に、ポリイ

ミドからなる連結部位によって隣り合う活物質粒子どうしが連結し、数珠状になっていた。さらに、活物質粒子と集電体も、ポリイミドからなる連結部位によって連結していた。

[0071] <実施例 2>

実施例 1 と同様にケイ素微粉末を作製した。但し、実施例 1 とは異なる製造ロットのケイ素微粉末を採用した。このケイ素微粉末の不純物含有量は、実施例 1 のケイ素微粉末と同じであったが、表面水分量（200–300℃）は 17 ppm であり、該ケイ素微粉末の比表面積は 2.4 m²/g であり、単位比表面積当たりの表面水分量（200–300℃）は 6.9 ppm / (m²/g) であった。

そして、表面被覆処理の工程において、表面処理剤として 2-アミノプロピルトリエトキシシランを用いた以外は、実施例 1 と同様にして表面処理ケイ素粉末（負極活物質）、負極合剤及び負極を作製した。

なお、この時の表面処理ケイ素粉末の D50 は 3.5 μm であった。

[0072] このようにして得られた負極において、活物質層の縦断面において、活物質粒子を透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製 JEM-ARM200F）で観察したところ、ケイ素からなる活物質の粒子の表面に、部分的に厚さ 5 nm の表面層を確認した。この表面層を EDX で分析したところ、酸素とシリコンと炭素を含有することが分かった。

また、活物質層の縦断面における集電体の界面付近を走査型顕微鏡で観察したところ、ポリイミドはケイ素からなる活物質粒子の表面に面状に固着していた。また、隣り合う活物質粒子どうしが互いに接触すると共に、ポリイミドからなる連結部位によって隣り合う活物質粒子どうしが連結し、数珠状になっていた。さらに、活物質粒子と集電体も、ポリイミドからなる連結部位によって連結していた。

[0073] <実施例 3>

実施例 2 と同じ製造ロットのケイ素微粉末を採用した。表面被覆処理の工程において、表面処理剤として 2-アミノプロピルトリエトキシシランを用い

てその添加部数を2.0重量部とし、溶媒としてエタノールを用いてその添加部数を2.8重量部とした以外は、実施例1と同様にして表面処理ケイ素粉末（負極活物質）、負極合剤及び負極を作製した。この時の表面処理ケイ素粉末のD50は3.7 μ mであった。

[0074] このようにして得られた負極において、活物質層の縦断面において、活物質粒子を透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製 JEM-ARM200F）で観察したところ、ケイ素からなる活物質の粒子の表面に、部分的に厚さ7nmの表面層を確認した。この表面層をEDXで分析したところ、酸素とシリコンと炭素を含有することが分かった。

また、活物質層の縦断面における集電体の界面付近を走査型顕微鏡で観察したところ、ポリイミドはケイ素からなる活物質粒子の表面に面状に固着していた。また、隣り合う活物質粒子どうしが互いに接触すると共に、ポリイミドからなる連結部位によって隣り合う活物質粒子どうしが連結し、数珠状になっていた。さらに、活物質粒子と集電体も、ポリイミドからなる連結部位によって連結していた。

[0075] <実施例4>

実施例1と同じ製造ロットのケイ素微粉末を採用し、実施例1と同様に表面処理ケイ素粉末（負極活物質）及び負極合剤を得た。

そして、負極合剤を塗布する電解銅箔として、表面を3-アミノプロピルトリメトキシシランで処理した銅箔を用いた以外は、実施例1と同様に負極を作製した。

[0076] このようにして得られた負極において、活物質層の縦断面において、活物質粒子を透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製 JEM-ARM200F）で観察したところ、ケイ素からなる活物質の粒子の表面に、部分的に厚さ5nmの表面層を確認した。この表面層をEDXで分析したところ、酸素とシリコンと炭素を含有することが分かった。

また、活物質層の縦断面における集電体の界面付近を走査型顕微鏡で観察したところ、ポリイミドはケイ素からなる活物質粒子の表面に面状に固着し

ていた。また、隣り合う活物質粒子どうしが互いに接触すると共に、ポリイミドからなる連結部位によって隣り合う活物質粒子どうしが連結し、数珠状になっていた。さらに、活物質粒子と集電体も、ポリイミドからなる連結部位によって連結していた。

[0077] <実施例 5>

実施例 2 と同じ製造ロットのケイ素微粉末を採用した。表面被覆処理の工程において、表面処理剤として n-オクチルトリエトキシシランを用いた以外は、実施例 1 と同様にして表面処理ケイ素粉末（負極活物質）、負極合剤及び負極を作製した。この時の表面処理ケイ素粉末の D 5 0 は 3.3 μm であった。

[0078] このようにして得られた負極において、活物質層の縦断面において、活物質粒子を透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製 JEM-ARM200F）で観察したところ、ケイ素からなる活物質の粒子の表面に、部分的に厚さ 8 nm の表面層を確認した。この表面層を EDX で分析したところ、酸素とシリコンと炭素を含有することが分かった。

また、活物質層の縦断面における集電体の界面付近を走査型顕微鏡で観察したところ、ポリイミドはケイ素からなる活物質粒子の表面に面状に固着していた。また、隣り合う活物質粒子どうしが互いに接触すると共に、ポリイミドからなる連結部位によって隣り合う活物質粒子どうしが連結し、数珠状になっていた。さらに、活物質粒子と集電体も、ポリイミドからなる連結部位によって連結していた。

[0079] <比較例 1>

表面処理の工程を行わない以外は、実施例 1 と同様にしてケイ素微粉末（負極活物質）、負極合剤及び負極を作製した。なお、実施例 1 と同じ製造ロットのケイ素微粉末を採用した。

この時のケイ素微粉末の D 5 0 は 3.6 μm であった。

[0080] <比較例 2>

負極合剤を塗布する電解銅箔として、表面を 3-アミノプロピルトリメト

キシランで処理した銅箔を用いた以外は、比較例 1 と同様にしてケイ素微粉末（負極活物質）、負極合剤及び負極を作製した。なお、実施例 1 と同じ製造ロットのケイ素微粉末を採用した。

[0081] <比較例 3>

ケイ素微粉末として高純度化学社製の純珪素（D 5 0 : 5 μm ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして表面処理ケイ素粉末（負極活物質）、負極合剤及び負極を作製した。表面処理ケイ素粉末の D 5 0 は 6. 4 μm であった。

なお、前記純珪素の表面水分量を測定すると、単位比表面積当たりの表面水分量（200–300℃）は 22 ppm / (m^2/g) であった。

[0082] <実施例 6>

実施例 2 と同様の表面処理ケイ素粉末（負極活物質）10 質量部と、グラファイト（負極活物質）90 質量部と、導電材（アセチレンブラック）5 質量部と、ポリイミドの前駆体化合物（ポリアミック酸）5 質量部と、N-メチル-2-ピロリドン 100 質量部とを混合して負極合剤を得た。この点以外は、実施例 2 と同様にして負極合剤及び負極を作製した。なお、この際用いた表面処理ケイ素粉末の D 5 0 は 3. 5 μm であった。

[0083] このようにして得られた負極において、活物質層の縦断面において、活物質粒子を透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製 JEM-ARM200F）で観察したところ、ケイ素からなる活物質の粒子の表面に、部分的に厚さ 5 nm の表面層を確認した。この表面層を EDX で分析したところ、酸素とシリコンと炭素を含有することが分かった。

[0084] <実施例 7>

実施例 1 と同様にケイ素微粉末を作製した。但し、実施例 1 とは異なる粉碎条件にしたケイ素微粉末を得た（D 5 0 : 0. 6 μm ）。このケイ素微粉末の不純物含有量は、実施例 1 のケイ素微粉末と同じであったが、表面水分量（200–300℃）は 170 ppm であり、該ケイ素微粉末の比表面積は 12. 1 m^2/g であり、単位比表面積当たりの表面水分量（200–30

0°C) は 14 ppm / (m²/g) であった。

そして、表面被覆処理の工程において、表面処理剤として 2-アミノプロピルトリエトキシシランを用いその添加部数を 2.5 重量部とし、溶媒としてエタノールを用いてその添加部数を 3.5 重量部とした。

また、負極合剤の調製の際には、表面処理ケイ素粉末（負極活物質）10 質量部と、グラファイト（負極活物質）90 質量部と、導電材（アセチレンブラック）5 質量部と、ポリイミドの前駆体化合物（ポリアミック酸）5 質量部と、N-メチル-2-ピロリドン 100 質量部とを混合して負極合剤を得た。

以上の点以外は、実施例 1 と同様にして表面処理ケイ素粉末（負極活物質）、負極合剤及び負極を作製した。

なお、この時の表面処理ケイ素粉末の D50 は 0.7 μm であった。

[0085] このようにして得られた負極において、活物質層の縦断面において、活物質粒子を透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製 JEM-ARM200F）で観察したところ、ケイ素からなる活物質の粒子の表面に、部分的に厚さ 8 nm の表面層を確認した。この表面層を EDX で分析したところ、酸素とシリコンと炭素を含有することが分かった。

[0086] <比較例 4>

表面処理を行っていないケイ素粉末（負極活物質）10 質量部と、グラファイト（負極活物質）90 質量部と、導電材（アセチレンブラック）5 質量部と、ポリイミドの前駆体化合物（ポリアミック酸）5 質量部と、N-メチル-2-ピロリドン 100 質量部とを混合して負極合剤を得た。この点以外は、実施例 2 と同様にして負極合剤及び負極を作製した。なお、この際用いた表面処理ケイ素粉末の D50 は 3.6 μm であった。

[0087] <不純物量の測定方法>

実施例及び比較例で得たケイ素微粉末（シランカップリング処理前）について、発光分光分析（ICP）装置及び酸素窒素分析装置（堀場製作所 EMGA-620W）を用いて、鉄（Fe）、アルミニウム（Al）、カルシウム（Ca）

、リン（P）および酸素（O）の含有量を測定した。

[0088] <表面層中の炭素量の測定>

実施例及び比較例で得たケイ素微粉末（シランカップリング処理前）と負極活物質（シランカップリング処理後）のそれぞれについて、酸素窒素分析装置（堀場製作所EMGA-620W）を用いて炭素（C）の含有量を測定し、両者の差から表面層中の炭素量を算出した。

[0089] <D50の測定>

測定サンプル（粉体）について、レーザー回折粒子径分布測定装置用自動試料供給機（日機装株式会社製「Microtrac SDC」）を用い、サンプル（粉体）を0.414MPaの分散圧縮空気圧力で分散吸引させることで、日機装株式会社製レーザー回折粒度分布測定機「MT3000I」を用いて粒度分布（乾式法）を測定し、得られた体積基準粒度分布のチャートからD50を求めた。

なお、測定の粒子透過性条件を反射、形状を非球形とし、測定レンジを0.133～704.0 μ m、測定時間を30秒とし、2回測定した平均値をD50とした。

[0090] <比表面積>

測定サンプル（粉体）について、サンプル（粉体）0.5gを流動方式ガス吸着法比表面積測定装置MONOSORB LOOP（ユアサイオニクス株式会社製「製品名MS-18」）用ガラスセルに秤量し、前記MONOSORB LOOP用前処理装置にて、30mL/minのガス量にて5分間窒素ガスでガラスセル内を置換した後、前記窒素ガス雰囲気中で250℃10分間、熱処理を行った。その後、前記MONOSORB LOOPを用い、サンプル（粉体）をBET一点法にて測定した。

なお、測定時の吸着ガスは、窒素30%：ヘリウム70%の混合ガスを用いた。

[0091] <活物質粒子の表面層の厚さの測定と存在元素の確認>

実施例及び比較例で得られた負極において、活物質層の縦断面における、

活物質粒子を透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製 JEM-ARM200F）で観察し、任意の10箇所の表面層の厚さを計測し、その平均値を表面層の厚さとした。また、この表面層をエネルギー分散型X線分光法（EDX）で分析し存在元素の確認を行った。

[0092] <カールフィッシャー法による水分量の測定>

実施例・比較例で得たケイ素微粉末（シランカップリング処理前）の表面水分量については、下記カールフィッシャー水分計を用いて、下記条件の下、200℃～300℃までケイ素微粉末を加熱した際に放出される水分量を測定し、200～300℃での水分量を求めた。

[0093] 装置:水分気化装置「KEMADP-611」／カールフィッシャー水分計「MKC-610-DJ」

測定:200℃の水分量を測定後、300℃まで昇温し、200℃～300℃までの水分量を測定し、200℃～300℃での水分量を求めた。

昇温:10℃／min

流量:アルゴンを70mL／min

試薬:ハイドラナール・クローマットAGとハイドラナール・クローマットCG

[0094] 他方、実施例・比較例で得た負極活物質（粉末）の表面水分量については、下記カールフィッシャー水分計を用いて、下記条件の下、120℃～300℃まで負極活物質（粉末）を加熱した際に放出される水分量を測定し、120～300℃での水分量を求め、表中に「120-300℃水分量（ppm）」として示した。

[0095] 装置:水分気化装置「KEMADP-611」／カールフィッシャー水分計「MKC-610-DJ」

測定:120℃の水分量を測定後、300℃まで昇温し、120℃～300℃までの水分量を測定し、120℃～300℃での水分量を求めた。

昇温:10℃／min

流量:アルゴンを70mL／min

試薬:ハイドラナール・クローマットAGとハイドラナール・クローマットCG

[0096] <流動性の評価>

実施例1、比較例1及び比較例3で得られた負極活物質(粉末)5gを150mm×300mmの板の端に置いた。つづいて、その板を徐々に持ち上げ、負極活物質(粉末)が滑り出すまでの角度を測定し、流動性の評価をした。

[0097] <電池特性の評価>

実施例及び比較例で得られた負極を用いてリチウム二次電池を作製し、充放電を繰り返したときの容量維持率を測定し、サイクル特性を評価した。

[0098] (電池の作製)

電解液として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1体積比混合溶媒に1mol/LのLiPF₆を溶解した溶液を用いた。

セパレータとして、ポリプロピレン製多孔質フィルムを用いた。得られた負極を、直径14mmの円形に打ち抜き、160℃で6時間真空乾燥を施した。そして、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、2032コインセルを組み立てた。

対極としては金属リチウムを用いた。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1体積比混合溶媒に1mol/LのLiPF₆を溶解した溶液を用いた。セパレータとしては、ポリプロピレン製多孔質フィルムを用いた。

[0099] (充放電条件)

充電は、定電流・定電圧充電方式で電池電圧が0.001Vまで定電流で、その後は定電圧充電制御により低下する電流値が0.02Cとなったところで充電完了とした。

放電は定電流で電池電圧が1.5Vまで行った。

充電及び放電のサイクルにおけるレートは、1回目は0.1C、2回目以降は0.2Cとした。

充放電サイクル特性の評価においては、2サイクル目放電容量をそれぞれ100%とした場合の各サイクルの放電容量を容量維持率 (Capacity Retention) として比較した。

[0100] なお、実施例1～5及び比較例1～3については、6.93mAを1Cとした。また、実施例6～7及び比較例4については塗布した電極の面容量3.5mAh/cm²を基準とし、5.39mAを1Cとした。その1Cの電流値を基に各々のCレートの電流値を算出し、容量維持率の評価に用いた。

[0101] [表1]

	D50 (乾式)	表面層		比表面積 (m ² /g)	水分量 120-300 (ppm)	水分量/BET (ppm/(m ² /g))	容量維持率 [%] 40cycle後
		厚さ(nm)	炭素量(wt%)				
実施例1	3.3	5.0	0.1	3.97	679	171	79
実施例2	3.5	5.0	0.1	2.51	380	151	80
実施例3	3.7	7.0	0.2	2.51	450	179	77
実施例4	3.5	5.0	0.1	3.97	679	171	80
実施例5	3.3	8.0	0.2	2.71	268	99	74
比較例1	3.6	0.0	—	4.28	131	31	63
比較例2	3.6	0.0	—	4.28	93	22	66
比較例3	6.4	11.0	0.5	1.28	367	286	67

[0102] [表2]

	D50 (乾式)	表面層		比表面積 (m ² /g)	水分量 120-300 (ppm)	水分量/BET (ppm/(m ² /g))	容量維持率 [%] 40cycle後
		厚さ(nm)	炭素量(wt%)				
実施例6	3.5	5.0	0.1	2.51	380	151	73
実施例7	0.7	7.0	0.3	11.90	946	79	97
比較例4	3.6	0.0	—	4.28	131	31	61

[0103] (考察)

実施例、比較例で得られた負極活物質の測定結果を表1に示した。

表1から明らかのように、各実施例で得られた負極活物質を用いると、比較例で得られた負極活物質を用いた場合よりも、充放電のサイクル特性が良好になることが分かった。

[0104] また、実施例及び比較例で得られた負極活物質 (粉末) について、流動性の評価を行った結果、実施例1で得られた負極活物質 (粉末) は10°です

べり落ちたのに対し、比較例1及び比較例3で得られた負極活物質（粉末）は20°まで持ち上げたところで滑り出した。このことから、表面層を設けることで負極活物質（粉末）の流動性が向上したことが分かった。すなわち、スラリー作製時において、負極活物質（粉末）の分散性（均一混合性）が向上するものと考えられる。

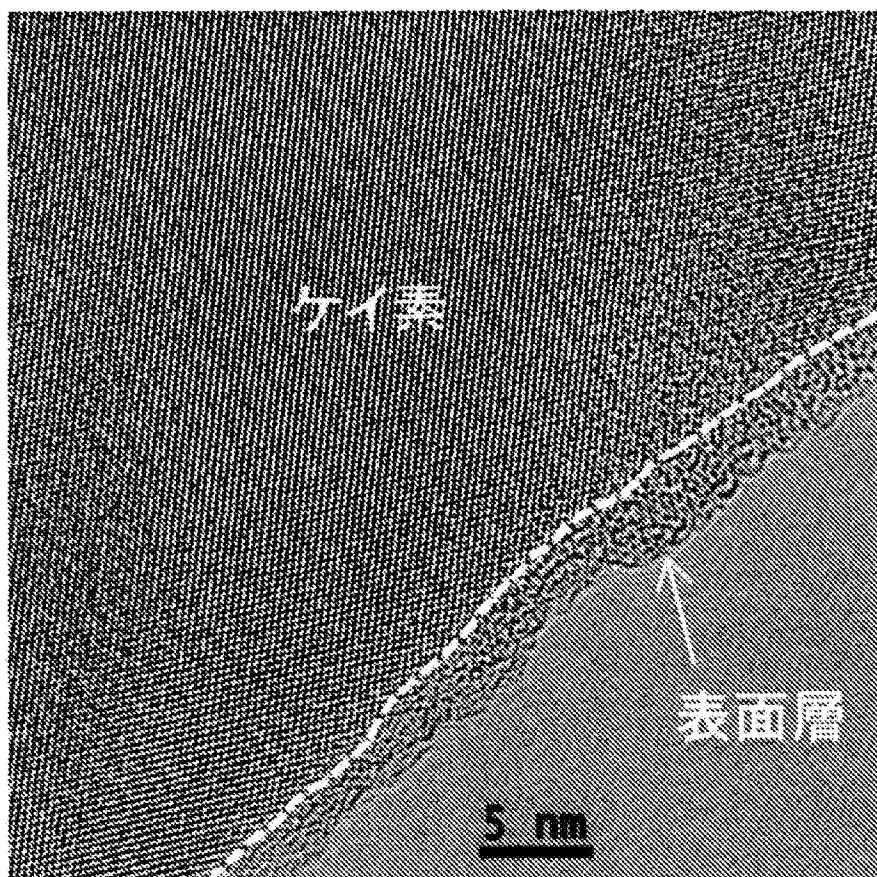
[0105] 以上の結果を踏まえると、少なくともD50が0.1 μm~5.0 μmの負極活物質（粉末）においては、負極活物質に表面層を設けることで、流動性の向上し、すなわちスラリー作製時において、活物質粒子粉体の分散性（均一混合性）が向上し、電極塗膜内が均一化され、サイクル特性が改善したと考えられる。

請求の範囲

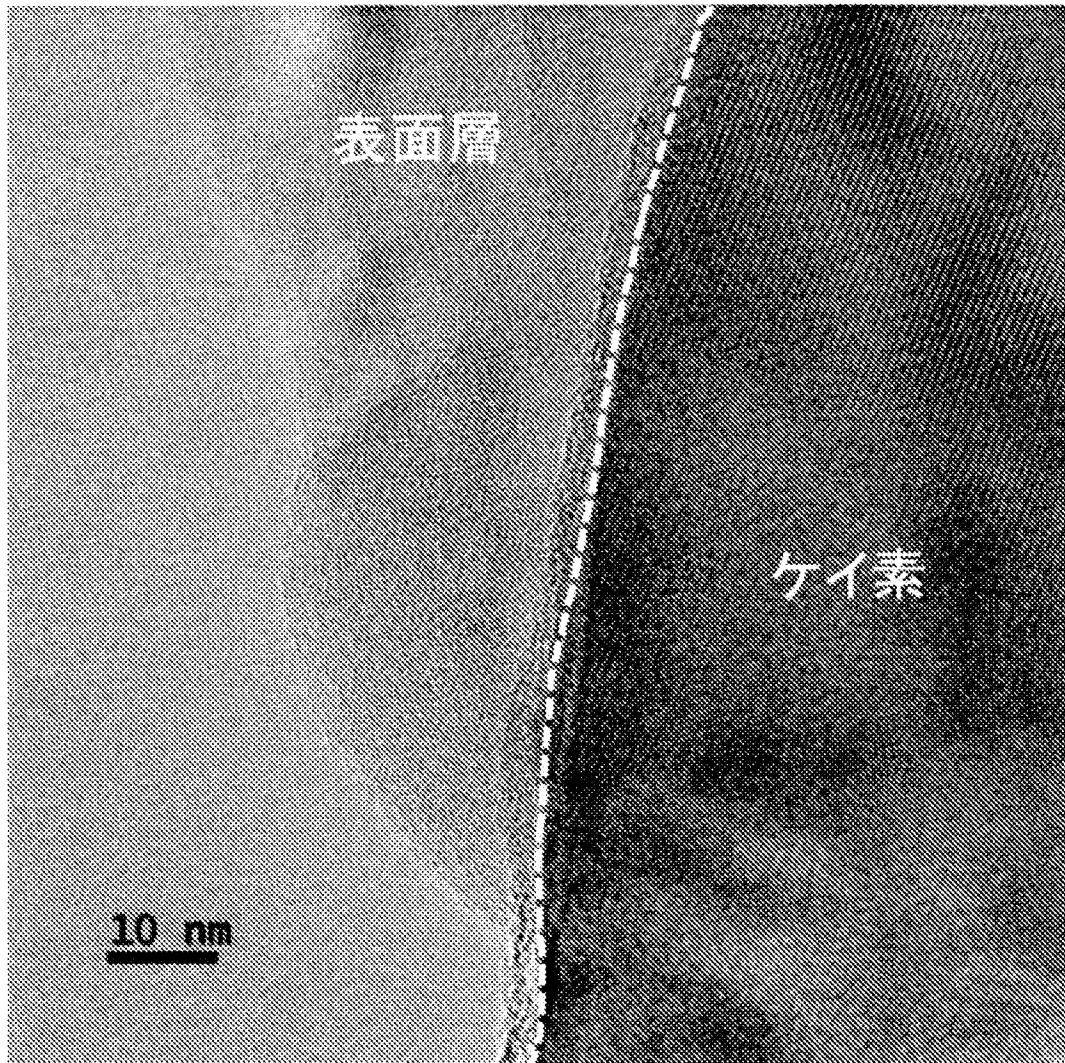
- [請求項1] ケイ素を含有する非水電解液二次電池用負極活物質であって、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定して得られる体積基準粒度分布によるD50が0.1 μm ～5.0 μm であり、且つ、活物質表面の全面又は一部に、酸素とシリコンと炭素を含有する表面層を備えた負極活物質粒子を含む非水電解液二次電池用負極活物質。
- [請求項2] 単位比表面積当たりの水分量（120℃～300℃）が、50 ppm / (m^2/g)～250 ppm / (m^2/g)であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池用負極活物質。
- [請求項3] 比表面積が1.0～15.0 m^2/g であることを特徴とする請求項1又は2に記載の非水電解液二次電池用負極活物質。
- [請求項4] 請求項1記載の表面層の厚さが0.1 nm～10 nmであることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極活物質。
- [請求項5] 前記表面層中の炭素量が、負極活物質粒子の0.01～0.5 wt %であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極活物質。
- [請求項6] 鉄（Fe）、アルミニウム（Al）、カルシウム（Ca）、リン（P）および酸素（O）の合計含有量が0.1～2.5質量%であることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極活物質。
- [請求項7] 単位比表面積当たりの表面水分量（200～300℃）が0.1～20 ppm / (m^2/g)であるケイ素含有物質を、シランカップリング剤にて表面処理する工程を備えた製法によって得られる請求項1～6の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極活物質。
- [請求項8] シランカップリング剤は、側鎖にアミノ基を有する有機ケイ素化合物を含むものであることを特徴とする請求項7に記載の非水電解液二次電池用負極活物質。

- [請求項9] 請求項1～8の何れかに記載の非水電解液二次電池用活物質とバインダーとを含む非水電解液二次電池用負極。
- [請求項10] 第1負極活物質としての請求項1～8の何れかに記載の非水電解液二次電池用活物質と、第2負極活物質のグラファイトと、バインダーとを含む非水電解液二次電池用負極。
- [請求項11] 前記バインダーが、ポリイミドであることを特徴とする請求項9又は10に記載の非水電解液二次電池用負極。
- [請求項12] 請求項9～11の何れかに記載の負極を備えた非水電解液二次電池。
- 。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/063535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/36(2006.01) i, H01M4/134(2010.01) i, H01M4/38(2006.01) i, H01M4/48(2010.01) i, H01M4/62(2006.01) i, H01M10/0566(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)
 H01M4/36, H01M4/134, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/62, H01M10/0566

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2005-310759 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), paragraphs [0020], [0024], [0027] to [0028], [0054], [0069]; fig. 1 to 2 & US 2005/0214644 A1 & KR 10-2006-0044724 A & CN 1674325 A	1, 4-6, 9-10, 12 2-3, 7-8 11
X Y A	JP 2011-198614 A (Toyota Industries Corp.), 06 October 2011 (06.10.2011), paragraphs [0061] to [0069], [0076] to [0077]; fig. 4, 6 & WO 2011/114724 A & WO 2011/114724 A1	1, 9-12 2-3, 7 4-6, 8

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 26 July, 2013 (26.07.13)	Date of mailing of the international search report 06 August, 2013 (06.08.13)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/063535

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-269216 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), paragraphs [0087], [0089] & WO 2006/100794 A1	2, 7-8
Y	JP 2010-225494 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 07 October 2010 (07.10.2010), paragraph [0014] & US 2010/0243951 A1 & CN 101847710 A & KR 10-2010-0107396 A	3
A	JP 2011-76741 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-12
P,A	JP 2013-8584 A (Sony Corp.), 10 January 2013 (10.01.2013), entire text; all drawings & US 2012/0328945 A1 & CN 102842733 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M4/36(2006.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i,
 H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0566(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. H01M4/36, H01M4/134, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/62, H01M10/0566

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 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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)

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 Y A	JP 2005-310759 A (信越化学工業株式会社) 2005. 11. 04, 【0020】 , 【0024】 , 【0027】 - 【0028】 , 【0054】 , 【0069】 , 【図 1】 - 【図 2】 & US 2005/0214644 A1 & KR 10-2006-0044724 A & CN 1674325 A	1, 4-6, 9-10, 12 2-3, 7-8 11
X Y A	JP 2011-198614 A (株式会社豊田自動織機) 2011. 10. 06, 【0061】 - 【0069】 , 【0076】 - 【0077】 , 【図 4】 , 【図 6】 & WO 2011/114724 A & WO 2011/114724 A1	1, 9-12 2-3, 7 4-6, 8

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、一般的な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 26. 07. 2013	国際調査報告の発送日 06. 08. 2013
----------------------------	----------------------------

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) 小森 重樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X	4 1 4 5
---	--	-----	---------

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
Y	JP 2006-269216 A (三井金属鉱業株式会社) 2006. 10. 05, 【0087】 , 【0089】 & WO 2006/100794 A1	2, 7-8
Y	JP 2010-225494 A (信越化学工業株式会社) 2010. 10. 07, 【0014】 & US 2010/0243951 A1 & CN 101847710 A & KR 10-2010-0107396 A	3
A	JP 2011-76741 A (住友ベークライト株式会社) 2011. 04. 14, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-12
P, A	JP 2013-8584 A (ソニー株式会社) 2013. 01. 10, 全文, 全図 & US 2012/0328945 A1 & CN 102842733 A	1-12