

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3918311号

(P3918311)

(45) 発行日 平成19年5月23日(2007.5.23)

(24) 登録日 平成19年2月23日(2007.2.23)

(51) Int. Cl.			F I		
HO 1 M	4/58	(2006.01)	HO 1 M	4/58	
HO 1 M	4/02	(2006.01)	HO 1 M	4/02	D
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z
HO 1 M	10/40	(2006.01)	HO 1 M	10/40	Z

請求項の数 13 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平10-214603	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成10年7月29日(1998.7.29)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開平11-102705		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成11年4月13日(1999.4.13)	(74) 代理人	100067736
審査請求日	平成17年3月4日(2005.3.4)		弁理士 小池 晃
(31) 優先権主張番号	特願平9-203495	(74) 代理人	100086335
(32) 優先日	平成9年7月29日(1997.7.29)		弁理士 田村 榮一
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100096677
			弁理士 伊賀 誠司
		(72) 発明者	井本 浩
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	山田 心一郎
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極材料及びこれを用いた非水電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $M_x N_y O_z$ (MはSi、Ge、Snの少なくともいずれか1つの元素であり、 $x、y、z$ はそれぞれ $1.4 < x < 2.1$ 、 $1.4 < y < 2.1$ 、 $0.9 < z < 1.6$ である。) で表される化合物であることを特徴とする負極材料。

【請求項2】

上記化合物は、 $Si_2 N_2 O$ であることを特徴とする請求項1記載の負極材料。

【請求項3】

上記化合物は、 $Ge_2 N_2 O$ であることを特徴とする請求項1記載の負極材料。

【請求項4】

上記化合物は、 $Sn_2 N_2 O$ であることを特徴とする請求項1記載の負極材料。

【請求項5】

上記化合物は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムの少なくともいずれか1つを含有することを特徴とする請求項1記載の負極材料。

【請求項6】

一般式 $M_x N_y O_z$ (MはSi、Ge、Snの少なくともいずれか1つの元素であり、 $x、y、z$ はそれぞれ $1.4 < x < 2.1$ 、 $1.4 < y < 2.1$ 、 $0.9 < z < 1.6$ である。) で表される化合物を含有することを特徴とする負極。

【請求項7】

上記負極は、炭素質材料、金属粉、導電性ポリマーの少なくともいずれか1つを含有す

ることを特徴とする請求項 6 記載の負極。

【請求項 8】

一般式 $M_x N_y O_z$ (MはSi、Ge、Snの少なくともいずれか1つの元素であり、 $x、y、z$ はそれぞれ $1.4 < x < 2.1$ 、 $1.4 < y < 2.1$ 、 $0.9 < z < 1.6$ である。)で表される化合物を含有する負極と、正極と、非水電解液とを有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 9】

上記化合物は、 $Si_2 N_2 O$ であることを特徴とする請求項 8 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 10】

上記化合物は、 $Ge_2 N_2 O$ であることを特徴とする請求項 8 記載の非水電解液二次電池。

10

【請求項 11】

上記化合物は、 $Sn_2 N_2 O$ であることを特徴とする請求項 8 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 12】

上記化合物は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムの少なくともいずれか1つを含有することを特徴とする請求項 8 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 13】

上記負極は、炭素質材料、金属粉、導電性ポリマーの少なくともいずれか1つを含有することを特徴とする請求項 8 記載の非水電解液二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な負極材料に関するものであり、これを用いた非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年の電子技術の進歩に伴い、カメラ一体型ビデオテープレコーダー、携帯電話、ラップトップコンピューター等の小型のポータブル電子機器が開発され、これらを使用するためのポータブル電源として、小型かつ軽量で高エネルギー密度を有する二次電池の開発が強く要請されている。

30

【0003】

このような要請に応える二次電池としては、理論上高電圧を発生できかつ高エネルギー密度を有するリチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属を負極活物質として用いる非水電解液二次電池が期待されている。中でも、非水電解液リチウム二次電池は、取扱い性が良好で、高出力及び高エネルギー密度を達成できることから、活発に研究開発が行われている。

【0004】

ところで、これらリチウム金属等の軽金属をそのまま非水電解液二次電池の負極材料として用いた場合には、充電過程において負極に軽金属がデンドライト状に析出しやすくなり、デンドライトの先端で電流密度が非常に高くなる。このため、非水電解液の分解などによりサイクル寿命が低下したり、また、過度にデンドライトが成長して電池の内部短絡が発生したりするという問題があった。

40

【0005】

そこで、そのようなデンドライト状の金属の析出を防止するため、負極にこれらリチウム金属を単にそのまま使用するのではなく、黒鉛層間へのリチウムイオンのインターカレーション反応を利用した黒鉛材料、或いは細孔中へのリチウムイオンのドーブ・脱ドーブ作用を応用した炭素質材料が使用されている。

50

【 0 0 0 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかしながら、インターカレーション反応を利用した黒鉛材料では、第1ステージ黒鉛層間化合物の組成 C_6Li に規定されるように、負極容量に上限が存在する。また、ドーブ・脱ドーブ作用を応用した炭素質材料において、その微小な細孔構造を制御することは、工業的に困難であるとともに、炭素質材料の比重の低下をもたらし、単位体積当たりの負極容量の向上に対して有効な手段とはなり得ない。

【 0 0 0 7 】

このような理由から、現状の炭素質材料では、今後の更なる電子機器使用の長時間化、電源の高エネルギー密度化に対応することが困難と考えられ、よりリチウムのドーブ・脱ドーブ能力に優れた負極材料の開発が望まれている。

10

【 0 0 0 8 】

本発明は、このような課題を解決しようとするものであり、よりリチウムのドーブ・脱ドーブ能力に優れた負極材料を提供し、より大きな容量を有する非水電解液二次電池を提供することを目的とするものである。

【 0 0 0 9 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と、酸素とを含む化合物が、リチウムのドーブ・脱ドーブ能力に優れた負極材料であることを見いだした。

20

【 0 0 1 0 】

本発明に係る負極材料は、一般式 $M_x N_y O_z$ (MはSi、Ge、Snの少なくともいずれか1つの元素であり、 x 、 y 、 z はそれぞれ $1.4 < x < 2.1$ 、 $1.4 < y < 2.1$ 、 $0.9 < z < 1.6$ である。) で表される化合物であることを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

この化合物の具体例としては、例えば、 $Si_2 N_2 O$ 、 $Ge_2 N_2 O$ 、 $Sn_2 N_2 O$ が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

また、この化合物は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムの少なくともいずれか1つを含有していてもよい。

30

【 0 0 1 3 】

シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と酸素とからなる化合物では、例えばシリコンと窒素とからなるチェア型6員環からなる疑似平面が広がり、その平面間をシリコン-酸素-シリコン結合が架橋するように存在している。この層間がリチウムのドーブ・脱ドーブサイトとして、1次元のトンネル状に形成されていると考えられる。したがって、この化合物からなる負極材料は、従来の炭素質材料に比べて大きなドーブ・脱ドーブ能力を有する。

【 0 0 1 4 】

また、本発明に係る負極は、一般式 $M_x N_y O_z$ (MはSi、Ge、Snの少なくともいずれか1つの元素であり、 x 、 y 、 z はそれぞれ $1.4 < x < 2.1$ 、 $1.4 < y < 2.1$ 、 $0.9 < z < 1.6$ である。) で表される化合物を含有することを特徴とする。

40

この負極は、炭素質材料、金属粉、導電性ポリマーの少なくともいずれか1つを含有することを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

また、本発明に係る非水電解液二次電池は、一般式 $M_x N_y O_z$ (MはSi、Ge、Snの少なくともいずれか1つの元素であり、 x 、 y 、 z はそれぞれ $1.4 < x < 2.1$ 、 $1.4 < y < 2.1$ 、 $0.9 < z < 1.6$ である。) で表される化合物を含有する負極と、正極と、非水電解液とを有することを特徴とする。

この負極に用いる化合物の具体例としては、例えば、 $Si_2 N_2 O$ 、 $Ge_2 N_2 O$ 、 $Sn_2 N_2 O$ が挙げられる。

50

【0016】

また、この負極に用いる化合物は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムの少なくともいずれか1つを含有してもよい。これにより、負極材料の導電性を向上させることができる。

【0017】

また、この負極材料に、導電剤として、炭素質材料、金属粉、導電性ポリマーの少なくともいずれか1つを含有させるとよい。

【0018】

本発明に係る非水電解液二次電池は、上述したように、負極が大きなドーブ・脱ドーブ能力を有するため、大きな負極容量を得ることができ、適切な正極と組み合わせることにより大きな容量を得ることが可能となる。

10

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る負極材料及び非水電解液二次電池について詳細に説明する。

【0020】

本発明に係る負極材料は、シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と、酸素とを含む化合物であることを特徴とする。

【0021】

この化合物は、一般式 $M_x N_y O_z$ (MはSi、Ge、Snの少なくともいずれか1つの元素であり、x、y、zはそれぞれ $1.4 < x < 2.1$ 、 $1.4 < y < 2.1$ 、 $0.9 < z < 1.6$ である。) で表される。

20

【0022】

この化合物の具体例としては、例えば、 Si_2N_2O 、 Ge_2N_2O 、 Sn_2N_2O 等が挙げられる。

【0023】

また、この化合物には、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属を添加してもよい。例えば、 $Si_{2-x}Al_xN_{2-x}O_{1+x}$ のように、Siの一部をAlに置換するとよい。このように、4価の元素の一部を1価や2価の他の元素に置換することにより、導電性を向上させることができる。

30

【0024】

シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と酸素とからなる化合物では、例えばシリコンと窒素とからなるチェア型6員環からなる疑似平面が広がり、その平面間をシリコン-酸素-シリコン結合が架橋するように存在している。この層間がリチウムのドーブ・脱ドーブサイトとして、1次元のトンネル状に形成されていると考えられる。したがって、この化合物からなる負極材料は、従来の炭素質材料に比べて大きなドーブ・脱ドーブ能力を有する。

【0025】

一方、本発明に係る非水電解液二次電池は、上述したように、シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と、酸素とからなる化合物を主体とする負極と、例えばリチウムを含む複合金属酸化物又はリチウムを含む層間化合物を主体とする正極と、非水電解液とからなることを特徴とする。

40

【0026】

上述したように、この負極材料となる化合物としては、例えば、 Si_2N_2O 、 Ge_2N_2O 、 Sn_2N_2O 等が挙げられる。

【0027】

また、この負極材料に導電性がない場合若しくは低い場合には、この負極材料に1価や2価の元素、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属等をドーブすることにより、導電性を向上させてもよい。例えば、 $Si_{2-x}Al_xN_{2-x}O_{1+x}$ のように、Siの一部をAlに置換す

50

るとよい。このように、一部を他の元素に置換した材料も好適に用いることができる。

【0028】

また、負極材料から負極を形成するに際して、結着剤とともに、炭素質材料、電気導性のある金属粉、導電性ポリマー等を導電剤として加えることにより、負極材料の導電性を確保してもよい。結着剤としては、従来公知のものをいずれも使用できる。

【0029】

本発明に係る非水電解液二次電池は、上述したように、シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と、酸素とからなる化合物を主体とする負極が、大きなドーブ・脱ドーブ能力を有する。したがって、このような負極材料を用いた非水電解液二次電池においては、従来に比べて、体積当たりのエネルギー密度を大幅に向上でき、高い負極容量を得ることができる。

10

【0030】

ところで、この負極材料を用いて非水電解液二次電池を構成する場合、その正極は、十分なリチウムを含んでいることが好ましい。例えば、一般式 Li_xMO_2 (ただし、MはCo、Ni、Mnの少なくとも1種を表し、 $0 < x < 1$ である。) で表されるリチウム複合金属酸化物や、リチウムを含んだ層間化合物が好適に用いられる。特に、 $LiCoO_2$ を使用した場合には、良好な特性を発揮する。

【0031】

リチウム複合金属酸化物は、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物、あるいは水酸化物と、コバルト、マンガン、あるいはニッケル等の炭酸塩、硝酸塩、酸化物、あるいは水酸化物とを所望の組成に応じて粉碎混合し、酸素雰囲気下で600~1000の温度範囲で焼成することにより調整することができる。

20

【0032】

本発明に係る非水電解液二次電池は、高容量を達成することを狙ったものであるので、上述した正極は、定常状態(例えば、5回程度充放電を繰り返した後)で、負極材料1g当たり250mAh以上の充放電容量相当分のリチウムを含むことが必要で、300mAh以上の充放電容量相当分のリチウムを含むことが好ましく、350mAh以上の充放電容量相当分のリチウムを含むことがより好ましい。なお、リチウムは、必ずしも正極材料から全て供給される必要はなく、要は電池系内に負極材料1g当たり250mAh以上の充放電容量相当分のリチウムが存在すればよい。また、このリチウム量は、電池の放電容量を測定することによって判断することとする。

30

【0033】

本発明で用いられる非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせで調製されるが、これら有機溶媒や電解質としては、この種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。

【0034】

例示するならば、有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネイト、ジエチルカーボネイト、メチルエチルカーボネイト、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステル、プロピオン酸エステル等を使用することができ、1種類を単独で用いても、2種類以上混合して使用してもよい。

40

【0035】

電解質としては、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiCH_3SO_3$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 等のリチウム塩を使用することができる。

【0036】

【実施例】

以下、本発明を具体的な実験結果に基づいて説明する。

50

【0037】

<負極容量の評価>

実施例 1

まず始めに、試薬の非晶質 SiO_2 (平均粒径約 $10 \mu\text{m}$) と、試薬の Si (平均粒径約 $1 \mu\text{m}$) をモル比で $1 : 3$ となるように秤量し、メノウ乳鉢で混合した。この混合物を、アルミナのボートに入れ、管状電気炉にて 1450 で 5 時間、窒素流量 5 リットル / 分で熱処理した。

【0038】

得られた化合物は、メノウ乳鉢で粉碎し、X線回折測定を行ったところ、回折ピークの d 値 (面間隔距離) 及び相対強度が文献値とほぼ一致することから、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ と同定された。

10

【0039】

次に、この $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ に、導電剤として人造黒鉛を $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} : \text{人造黒鉛} = 2 : 1$ の割合で混合し、試料を作製した。この試料をアルゴンガス雰囲気中 120 にて 2 時間乾燥させた後、バインダーとして試料の 10 重量%のポリフッ化ビニリデンを加え、ジメチルホルムアミドを溶媒として混合、乾燥して負極合剤を調製した。そして、この負極合剤 37mg を集電体であるニッケルメッシュとともに直径 15.5mm のペレットに成型し、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 電極を作製した。

【0040】

比較例 1

石油ピッチを酸化して炭素前駆体を用意し、窒素雰囲気中で 500 、 5 時間炭化した。次いで、これをミルで粉碎し、約 10g をルツボに仕込んで、窒素ガスを流量 5 リットル / 分で流した電気炉中で、昇温速度 5 / 分、到達温度 1100 、到達温度での保持時間 1 時間なる条件で焼成した。そして、冷却後、乳鉢で粉碎し、メッシュにて $38 \mu\text{m}$ 以下に分級し、試料を作製した。

20

【0041】

次に、この試料をアルゴンガス雰囲気中 120 にて 2 時間乾燥させた後、バインダーとして試料の 10 重量%当量のポリフッ化ビニリデンを加え、ジメチルホルムアミドを溶媒として混合、乾燥して負極合剤を調製した。そして、この負極合剤 37mg を集電体であるニッケルメッシュとともに直径 15.5mm のペレットに成型し、カーボン電極を作製した。

30

【0042】

比較例 2

試料として、人造黒鉛を用いた以外は、比較例 1 と同様に黒鉛電極を作製した。

【0043】

特性評価

実施例及び比較例でそれぞれ作製された各電極に対して、対極としてリチウム金属と、セパレータとしてポリプロピレン製多孔質膜と、非水電解液としてエチレンカーボネイトとジメチルカーボネイトとの等容量混合溶媒に LiPF_6 を $1 \text{mol} / \text{l}$ の割合で溶解させたものを使用して、それぞれ直径 20mm 、厚さ 2.5mm のコイン型テストセル (実施例 1、比較例 1、比較例 2) を作製した。

40

【0044】

上記構成の各コイン型テストセルに対して、以下の条件で充放電を行った。なお、本評価は、負極材料としてのリチウムのドーブ・脱ドーブ能力を評価するためのものであるため、目的とする負極材料にリチウムをドーブする過程、つまりテストセルの電圧が降下する過程を充電と呼ぶ。逆にリチウムを脱ドーブする過程、つまりテストセル電圧が上昇する過程を放電と呼ぶこととする。

【0045】

充電：テストセルの電圧が 0V に達するまで 1mA の定電流で充電を行い、 0V に達した後は、セル電圧を 0V 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 2

50

0 μ A を下回った時点で、充電を終了とした。

【0046】

放電：0.5 mA の定電流で放電を行い、セル電圧が 1.5 V を上回った時点で放電を終了し、放電容量を求めた。

【0047】

以下、その結果を表 1 及び図 1 に示す。

【0048】

【表 1】

	放電容量 [mAh/g]	充放電効率 [%]
実施例 1	930	81
比較例 1	385	77
比較例 2	313	70

10

【0049】

表 1 及び図 1 の結果から、 Si_2N_2O 電極は、従来用いられている比較例 1 のカーボン電極と比較して大きな負極容量を示していることがわかる。また、導電剤として用いた人造黒鉛もリチウムをドーブ・脱ドーブし、電極として作用するが、 Si_2N_2O 電極を用いた実施例 1 では、人造黒鉛を用いた比較例 2 に比べ、大きな負極容量を示していることがわかる。

【0050】

したがって、 Si_2N_2O 電極は、リチウムのドーブ・脱ドーブ能力に優れ、従来より用いられている負極材料よりも大きい負極容量を示すことがわかる。

【0051】

< 電池特性の評価 >

図 2 に示される外径 20 mm、厚み 2.5 mm のコイン型電池を以下に示すように作製した。

【0052】

実施例 2

始めに、正極ペレット 1 は、次のように作製した。 $LiCoO_2$ と、導電剤として人造黒鉛、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを混合し、ジメチルフォルムアミドを溶媒として加え、混練し、スラリー状の混合物を得た。この混合物を乾燥させた後、メノウ乳鉢で粉碎し、アルミメッシュとともに加圧成型し、正極ペレット 1 とした。

【0053】

負極ペレット 2 には、実施例 1 で作製された Si_2N_2O 電極を用いた。

【0054】

次に、図 2 に示すように、上記正極ペレット 1 及び負極ペレット 2 とをそれぞれ正極缶 4 及び負極カップ 5 に収納した。そして、正極ペレット 1 と負極ペレット 2 とをセパレータ 3 を介して積層し、電解液を注入し、ガスケット 6 によりかきめて、コイン型電池を作成した。電解液としては、エチレンカーボネートと、ジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に $LiPF_6$ を 1 モル/リットル溶解したものをを用いた。

【0055】

比較例 3

負極ペレットに、比較例 1 で作製された石油ピッチ由来のカーボン電極を用いる以外は、

20

30

40

50

実施例 2 と同様にしてコイン型電池を作製した。

【 0 0 5 6 】

特性評価

実施例 2 及び比較例 3 で作製されたコイン型電池に対して、0.5 mA の定電流で電池電圧が 3.7 V になるまで充電した。そして、1 時間放置後、0.5 mA の定電流で電池電圧が 2.5 V になるまで放電し、放電に要する時間を測定した。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 7 】

【表 2】

	放電時間 [時間]
実施例 2	70
比較例 3	29

10

【 0 0 5 8 】

表 2 の結果から、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 電極は、電池構成においても、従来用いられているカーボン電極より放電時間が長くなることが確認された。したがって、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 電極は、適切な正極を選択することにより、大きな電池容量をもつ電池を構成することが可能であることがわかる。

20

【 0 0 5 9 】

< 負極材料の検討 >

実施例 3

アンモニアを含有させたアルゴンガス気流 (500 ml / 分) 中、870 °C で試薬の GeO_2 とアンモニアを反応させ、 $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ を得た。

【 0 0 6 0 】

得られた化合物をメノウ乳鉢で粉砕し、X 線回折測定を行った。回折ピークの d 値 (面間隔距離)、相対強度が文献値とほぼ合致することから、得られた化合物は $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ と同定された。

30

【 0 0 6 1 】

実施例 1 と同様に、本化合物と人造黒鉛とを 2 : 1 の割合で混合し、実施例 1 と同様に負極容量を評価した。

【 0 0 6 2 】

その結果、充電容量は 1003 mAh / g、放電容量は 792 mAh / g であった。

【 0 0 6 3 】

実施例 4

非晶質 SiO_2 (平均粒径約 10 μm) と試薬の Si (平均粒径約 1 μm)、 Al_2O_3 粉末 (平均粒径 3 μm) をモル比で 23 : 69 : 4 になるように秤量し、実施例 1 と同様に混合、熱処理を行った。

40

【 0 0 6 4 】

得られた化合物をメノウ乳鉢で粉砕し、X 線回折測定を精密に行ったところ、回折ピークの d 値 (面間隔距離)、相対強度が文献値とほぼ合致することから、得られた化合物は $\text{Al}_{0.16}\text{Si}_{1.84}\text{N}_{1.84}\text{O}_{1.16}$ と同定された。

【 0 0 6 5 】

実施例 1 と同様に、本化合物と人造黒鉛とを 2 : 1 の割合で混合し、実施例 1 と同様に負極容量を評価した。

【 0 0 6 6 】

50

その結果、充電容量は 1133 mAh/g、放電容量は 895 mAh/g であった。

【0067】

実施例 5

非晶質 SiO₂ (平均粒径約 10 μm) と試薬の Si (平均粒径約 1 μm)、MgO 粉末をモル比で 10 : 30 : 1 になるように秤量し、実施例 1 と同様に混合、熱処理を行った。

【0068】

得られた化合物をメノウ乳鉢で粉砕し、X線回折測定を精密に行ったところ、Si₂N₂O と同様の d 値、相対強度が得られ、それ以外の回折ピークは認められなかった。Mg は、実施例 4 の材料中の Al と同様に化合物中の Si と置換しており、その量が微量なため、Si₂N₂O の回折ピークのみが認められたものと考えられる。

10

【0069】

実施例 1 と同様に、本化合物と人造黒鉛とを 2 : 1 の割合で混合し、実施例 1 と同様に負極容量を評価した。

【0070】

その結果、充電容量は 1147 mAh/g、放電容量は 934 mAh/g であった。

【0071】

実施例 6

非晶質 SiO₂ (平均粒径約 10 μm) と試薬の Si (平均粒径約 1 μm)、KOH をモル比で 10 : 30 : 1 になるように秤量し、これらを混合した。混合に際しては、先ず、非晶質 SiO₂ と Si をメノウ乳鉢で混合した。KOH は純水に溶解させ、非晶質 SiO₂ と Si の混合物と混ぜ合わせた。次いで、実施例 1 と同様に混合、熱処理を行った。

20

【0072】

得られた化合物をメノウ乳鉢で粉砕し、X線回折測定を精密に行ったところ、Si₂N₂O と同様の d 値、相対強度が得られた。

【0073】

実施例 1 と同様に、本化合物と人造黒鉛とを 2 : 1 の割合で混合し、実施例 1 と同様に負極容量を評価した。

【0074】

その結果、充電容量は 1050 mAh/g、放電容量は 770 mAh/g であった。

30

【0075】

実施例 7

非晶質 SiO₂ (平均粒径約 10 μm) と試薬の Si (平均粒径約 1 μm)、CaO 粉末をモル比で 10 : 30 : 1 になるように秤量し、実施例 1 と同様に混合、熱処理を行った。

【0076】

得られた化合物をメノウ乳鉢で粉砕し、X線回折測定を精密に行ったところ、Si₂N₂O と同様の d 値、相対強度が得られ、それ以外の回折ピークは認められなかった。Ca は、実施例 4 の材料中の Al と同様に化合物中の Si と置換しており、その量が微量なため、Si₂N₂O の回折ピークのみが認められたものと考えられる。

40

【0077】

実施例 1 と同様に、本化合物と人造黒鉛とを 2 : 1 の割合で混合し、実施例 1 と同様に負極容量を評価した。

【0078】

その結果、充電容量は 1254 mAh/g、放電容量は 884 mAh/g であった。

【0079】

実施例 8

非晶質 SiO₂ (平均粒径約 10 μm) と試薬の Si (平均粒径約 1 μm)、NaOH をモル比で 10 : 30 : 1 になるように秤量し、これらを混合した。混合に際しては、先ず、非晶質 SiO₂ と Si をメノウ乳鉢で混合した。NaOH は純水に溶解させ、非晶質 S

50

i O₂ と S i の混合物と混ぜ合わせた。次いで、実施例 1 と同様に混合、熱処理を行った。

【 0 0 8 0 】

得られた化合物をメノウ乳鉢で粉碎し、X線回折測定を精密に行ったところ、S i₂N₂O と同様の d 値、相対強度が得られた。

【 0 0 8 1 】

実施例 1 と同様に、本化合物と人造黒鉛とを 2 : 1 の割合で混合し、実施例 1 と同様に負極容量を評価した。

【 0 0 8 2 】

その結果、充電容量は 1 0 9 1 m A h / g、放電容量は 8 2 1 m A h / g であった。

10

【 0 0 8 3 】

以上、実施例 3 ~ 実施例 8 の電極は、実施例 1 と同様、大きな負極容量を示していることがわかる。このように人造黒鉛のみを負極材料として使用する場合に比べ負極容量は大きく増加し、容量の大きな電池を構成することが可能である。

【 0 0 8 4 】

また、一般式 M_xN_yO_z (M は S i、G e、S n の少なくともいずれか 1 つの元素である。) の組成は、厳密に x : y : z = 2 : 2 : 1 である必要はなく、1 . 4 < x < 2 . 1、1 . 4 < y < 2 . 1、0 . 9 < z < 1 . 6 に入っていればよい。

【 0 0 8 5 】

【 発明の効果 】

20

以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、リチウムのドーブ・脱ドーブ能力に優れた負極材料を得ることができ、大きな負極容量を得ることができる。また、適切な正極と組み合わせることにより、大きな容量を有する非水電解液二次電池を得ることができる。

【 図面の簡単な説明 】

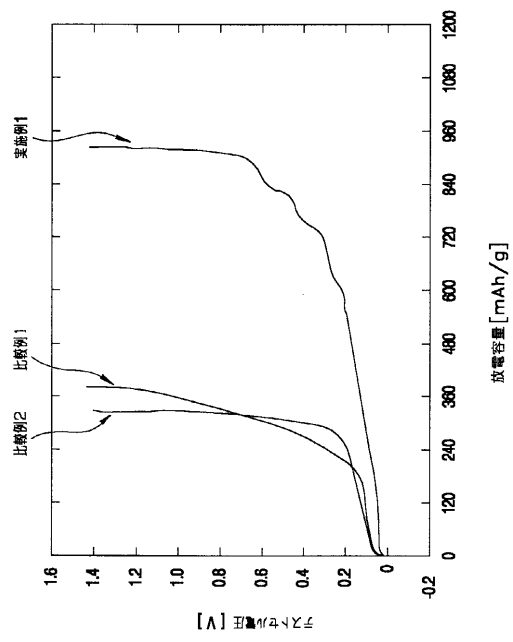
【 図 1 】 本実施例で作製された負極材料の放電曲線を示す特性図である。

【 図 2 】 本実施例で作製されたコイン型電池の構成を示す断面図である。

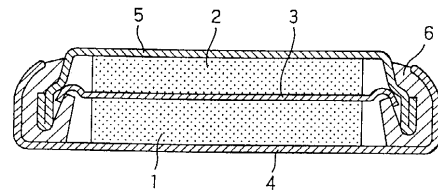
【 符号の説明 】

1 正極、2 負極、3 セパレータ、4 正極缶、5 負極缶、6 ガスケット

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

審査官 植前 充司

- (56)参考文献 特開平10 - 125309 (JP, A)
特開平11 - 283626 (JP, A)
特開平11 - 167918 (JP, A)
特開平10 - 083817 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/62

H01M 10/40