(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2017-191707
(P2017-191707A)
(43)公開日　平成29年10月19日(2017.10.19)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01M	***4/38***	***(2006.01)***	H01M	4/38	Z	5H050
H01M	***4/36***	***(2006.01)***	H01M	4/36	C	

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 18 頁）

(21)出願番号　特願2016-80336(P2016-80336)
(22)出願日　平成28年4月13日(2016.4.13)

(71)出願人　000003218
株式会社豊田自動織機
愛知県刈谷市豊田町２丁目１番地
(74)代理人　110000604
特許業務法人　共立
(72)発明者　毛利　敬史
愛知県刈谷市豊田町２丁目１番地　株式会社豊田自動織機内
(72)発明者　曽根　宏隆
愛知県刈谷市豊田町２丁目１番地　株式会社豊田自動織機内
(72)発明者　杉山　佑介
愛知県刈谷市豊田町２丁目１番地　株式会社豊田自動織機内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質の製造方法

(57)【要約】
【課題】炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を効率的に製造する方法を提供する。
【解決手段】Ｓｉ含有負極活物質と添加剤を混合し、フローファクター＞４を満足する混合粉末とする混合工程、
搬送経路を具備する供給装置を用いて、前記混合粉末を炭素被覆装置に搬送する供給工程、
前記炭素被覆装置を用いて、前記Ｓｉ含有負極活物質を炭素被覆する炭素被覆工程、
を含むことを特徴とする炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質の製造方法。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ｓｉ含有負極活物質と添加剤を混合し、フローファクター＞４を満足する混合粉末とする混合工程、
搬送経路を具備する供給装置を用いて、前記混合粉末を炭素被覆装置に搬送する供給工程、
前記炭素被覆装置を用いて、前記Ｓｉ含有負極活物質を炭素被覆する炭素被覆工程、
を含むことを特徴とする炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質の製造方法。
【請求項２】
前記添加剤が、タルク、二酸化ケイ素及びケイ酸塩から選択される無機添加剤、並びに／又は、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸、脂肪酸塩、脂肪酸アミド、Ｎ，Ｎ’－エチレンビス脂肪酸アミド、フマル酸アルキルエステルアルカリ金属塩及び硬化油から選択される有機添加剤を含む請求項１に記載の製造方法。
【請求項３】
前記添加剤が、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アミドから選択される少なくとも１種を含む請求項１又は２に記載の製造方法。
【請求項４】
前記Ｓｉ含有負極活物質が、複数枚の板状シリコン体が厚さ方向に積層されてなる構造を有するものである請求項１～３のいずれか１項に記載の製造方法。
【請求項５】
Ｓｉ含有負極活物質と添加剤を含み、フローファクター＞４を満足する混合粉末を、搬送経路を具備する供給装置を用いて搬送する方法。
【請求項６】
Ｓｉ含有負極活物質と添加剤を含み、フローファクター＞４を満足する混合粉末。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質の製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
黒鉛などの負極活物質材料と比較して、Ｓｉは、理論上、１元素あたりのリチウムイオン吸蔵能力が高い。そのため、Ｓｉを含有する負極活物質（以下、Ｓｉ含有負極活物質という。）についての研究が広く行われている。ただし、Ｓｉ自体は半導体であるため、Ｓｉ含有負極活物質に導電性を付与するための研究も盛んに行われている。
【０００３】
例えば、Ｓｉ含有負極活物質に導電性を付与するため、Ｓｉ含有負極活物質を炭素で被覆する技術が報告されている。特許文献１には、熱ＣＶＤにより酸化珪素を炭素で被覆したシリコン複合体が記載されており、当該シリコン複合体を負極活物質として具備するリチウムイオン二次電池が記載されている。
【０００４】
特許文献２には、$CaSi_2$と酸とを反応させてＣａを除去した層状シリコン化合物を合成し、当該層状シリコン化合物を３００℃以上で加熱して水素を離脱させたシリコン材料を製造し、さらに、当該シリコン材料を炭素で被覆した炭素－シリコン複合体を製造したこと、及び、当該複合体を活物質として具備するリチウムイオン二次電池が記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】

【特許文献１】特許第３９５２１８０号公報
【特許文献２】国際公開第２０１５／１１４６９２号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
上述したように、種々の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質が精力的に研究されている。そして、炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を効率的に製造する方法についても産業界から求められている。本発明は、かかる事情に鑑みて為されたものであり、炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を効率的に製造する方法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】
【０００７】
本発明者は、炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を効率的に製造するための検討を行った。そこで、一度の製造で使用するＳｉ含有負極活物質を炭素被覆装置に投入して、その後、炭素被覆装置を稼働させるバッチ式の製造方法ではなく、Ｓｉ含有負極活物質を稼働中の炭素被覆装置に連続的に投入して、炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を連続的に製造する方法を想起した。そして、本発明者が、実際に、搬送経路を具備する供給装置を用いて、Ｓｉ含有負極活物質を炭素被覆装置に連続的に投入してみたところ、搬送経路へのＳｉ含有負極活物質の著しい付着が生じることが判明した。
【０００８】
ところが、Ｓｉ含有負極活物質に添加物を加えた混合粉末を、搬送経路を具備する供給装置を用いて、炭素被覆装置に投入してみたところ、搬送経路へのＳｉ含有負極活物質の付着が著しく減少することを本発明者は発見した。そして、本発明者はかかる発見に基づき本発明を完成させた。
【０００９】
すなわち、本発明の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質の製造方法は、
Ｓｉ含有負極活物質と添加剤を混合し、フローファクター＞４を満足する混合粉末とする混合工程、
搬送経路を具備する供給装置を用いて、前記混合粉末を炭素被覆装置に搬送する供給工程、
前記炭素被覆装置を用いて、前記Ｓｉ含有負極活物質を炭素被覆する炭素被覆工程、を含むことを特徴とする。
【００１０】
なお、炭素被覆されるＳｉ含有負極活物質に対して、何らかの添加剤を加えることは、添加剤自体が不純物となり得るため、一般的な当業者には本発明を想起できないと考えられる。
【発明の効果】
【００１１】
本発明は、炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を効率的に製造する方法を提供できる。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
以下に、本発明を実施するための最良の形態を説明する。なお、特に断らない限り、本明細書に記載された数値範囲「ｘ～ｙ」は、下限ｘおよび上限ｙをその範囲に含む。そして、これらの上限値および下限値、ならびに実施例中に列記した数値も含めてそれらを任意に組み合わせることで数値範囲を構成し得る。さらに数値範囲内から任意に選択した数値を上限、下限の数値とすることができる。
【００１３】
本発明の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質の製造方法は、
Ｓｉ含有負極活物質と添加剤を混合し、フローファクター＞４を満足する混合粉末（以下、本発明の混合粉末ということがある。）とする混合工程、
搬送経路を具備する供給装置を用いて、前記混合粉末を炭素被覆装置に搬送する供給

工程、
前記炭素被覆装置を用いて、前記Ｓｉ含有負極活物質を炭素被覆する炭素被覆工程、を含むことを特徴とする。
【００１４】
まず、混合工程について説明する。
【００１５】
Ｓｉ含有負極活物質としては、Ｓｉを含有し、負極活物質として機能するものであればよい。具体的なＳｉ含有負極活物質としては、ケイ素単体、ＳｉＯｘ（０．３≦ｘ≦１．６）、Ｓｉと他の金属との合金、特許文献２に記載のシリコン材料を例示できる。
【００１６】
特許文献２に記載のシリコン材料について詳細に説明する。当該シリコン材料は、$CaSi_2$と酸とを反応させて、ポリシランを主成分とする層状シリコン化合物を合成し、さらに、当該層状シリコン化合物を３００℃以上で加熱して水素を離脱させる方法で製造される。当該シリコン材料は、複数枚の板状シリコン体が厚さ方向に積層されてなる構造を有する。リチウムイオン等の電荷担体の効率的な挿入及び脱離反応のためには、板状シリコン体は厚さが１０ｎｍ～１００ｎｍの範囲内のものが好ましく、２０ｎｍ～５０ｎｍの範囲内のものがより好ましい。また、板状シリコン体の長軸方向の長さは、０．１μｍ～５０μｍの範囲内のものが好ましい。また、板状シリコン体は、（長軸方向の長さ）／（厚さ）が２～１０００の範囲内であるのが好ましい。板状シリコン体の積層構造は走査型電子顕微鏡などによる観察で確認できる。また、この積層構造は、原料の$CaSi_2$におけるＳｉ層の名残りであると考えられる。
【００１７】
特許文献２に記載のシリコン材料の製造方法を、酸として塩化水素を用いた場合の理想的な反応式で示すと以下のとおりとなる。
$3CaSi_2 + 6HCl \rightarrow Si_6H_6 + 3CaCl_2$
$Si_6H_6 \rightarrow 6Si + 3H_2\uparrow$
【００１８】
上記シリコン材料には、アモルファスシリコン及び／又はシリコン結晶子が含まれるのが好ましい。特に、上記板状シリコン体において、アモルファスシリコンをマトリックスとし、シリコン結晶子が当該マトリックス中に点在している状態が好ましい。シリコン結晶子のサイズは、０．５ｎｍ～３００ｎｍの範囲内が好ましく、１ｎｍ～１００ｎｍの範囲内がより好ましく、１ｎｍ～５０ｎｍの範囲内がさらに好ましく、１ｎｍ～１０ｎｍの範囲内が特に好ましい。なお、シリコン結晶子のサイズは、シリコン材料に対してＸ線回折測定を行い、得られたＸ線回折チャートのＳｉ（１１１）面の回折ピークの半値幅を用いたシェラーの式から算出される。
【００１９】
Ｓｉ含有負極活物質の形状は特に限定されない。例えば、Ｓｉ含有負極活物質として、安息角が５０～９０°の範囲や６０～８５°の範囲にある流動性の低い粉体でもよい。
【００２０】
Ｓｉ含有負極活物質の粒度分布としては、一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置で測定した場合に、Ｄ５０が０．６～３０μｍの範囲内が好ましく、１～２０μｍの範囲内がより好ましく、２～１０μｍの範囲内がさらに好ましく、３～８μｍの範囲内が特に好ましい。また、Ｓｉ含有負極活物質の粒度分布の形状は、シャープな方が好ましく、１００×（標準偏差）／（Ｄ５０の値）で表される粒度分布の相対標準偏差（％）は、１０～１００の範囲内が好ましく、２０～９５の範囲内がより好ましく、３０～９０の範囲内がさらに好ましい。また、Ｓｉ含有負極活物質には、０．６μｍ未満の微粒子の量は少ない方が好ましい。Ｓｉ含有負極活物質における０．６μｍ未満の微粒子の好ましい累計量として、３％未満、１％未満を例示できる。
【００２１】
添加剤は、Ｓｉ含有負極活物質に対して、流動性を付与するために添加される粉末であ

る。Ｓｉ含有負極活物質と添加剤との混合粉末中において、添加剤は、あるＳｉ含有負極活物質の粒子と他のＳｉ含有負極活物質の粒子との間に存在し得ることから、混合粉末中のＳｉ含有負極活物質同士の凝集を抑制することができる。さらに、添加剤自体が一定程度の滑性を有するため、混合粉末に好適な流動性を付与できる。

【００２２】

添加剤としては、１種類を用いてもよいし、複数種類を併用してもよい。具体的な添加剤としては、タルク、二酸化ケイ素、及び、ケイ酸塩から選択される無機添加剤、並びに、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸、脂肪酸塩、脂肪酸アミド、Ｎ，Ｎ’－エチレンビス脂肪酸アミド、フマル酸アルキルエステルアルカリ金属塩、及び、硬化油から選択される有機添加剤を挙げることができる。

【００２３】

タルクは、$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$との組成式で表わされる粉末である。二酸化ケイ素としては、サイリシア（登録商標）などとして知られる軽質無水ケイ酸、アエロジル（登録商標）などとして知られるフュームドシリカを例示できる。ケイ酸塩としては、フローライト（登録商標）などとして知られるケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム及びケイ酸マグネシウムを例示できる。

【００２４】

ショ糖脂肪酸エステルは、ショ糖と脂肪酸から製造されるエステルであって、リョートーシュガーエステルなどの商品名として知られる粉末状の非イオン型界面活性剤である。

【００２５】

ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸、脂肪酸塩、脂肪酸アミド、及び、Ｎ，Ｎ’－エチレンビス脂肪酸アミドにおける脂肪酸としては、炭素数１２～２４の飽和又は不飽和脂肪酸が好ましく、炭素数１６～２０の飽和又は不飽和脂肪酸がより好ましい。また、上記の脂肪酸としては、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキドン酸を例示できる。

【００２６】

脂肪酸塩を形成するカチオンとしては、リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛を例示できる。脂肪酸塩における塩を形成するカチオンとしては、リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属が、炭素被覆工程において飛散しやすく装置を汚染しがたい点から好ましい。

【００２７】

脂肪酸塩の具体例としては、パルミチン酸リチウム、ステアリン酸リチウム、アラキジン酸リチウム、パルミトレイン酸リチウム、オレイン酸リチウム、リノール酸リチウム、アラキドン酸リチウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウム、パルミトレイン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、リノール酸ナトリウム、アラキドン酸ナトリウム、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、アラキジン酸マグネシウム、パルミトレイン酸マグネシウム、オレイン酸マグネシウム、リノール酸マグネシウム、アラキドン酸マグネシウム、パルミチン酸、ステアリン酸カルシウム、アラキジン酸カルシウム、パルミトレイン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、リノール酸カルシウム、アラキドン酸カルシウム、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、アラキジン酸亜鉛、パルミトレイン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、リノール酸亜鉛、アラキドン酸亜鉛を例示できる。

【００２８】

脂肪酸アミドの具体例としては、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミド、パルミトレイン酸アミド、オレイン酸アミド、リノール酸アミド、アラキドン酸アミドを例示できる。

【００２９】

Ｎ，Ｎ’－エチレンビス脂肪酸アミドの具体例としては、Ｎ，Ｎ’－エチレンビスパルミチン酸アミド、Ｎ，Ｎ’－エチレンビスステアリン酸アミド、Ｎ，Ｎ’－エチレンビスアラキジン酸アミド、Ｎ，Ｎ’－エチレンビスパルミトレイン酸アミド、Ｎ，Ｎ’－エチ

レンビスオレイン酸アミド、Ｎ，Ｎ’－エチレンビスリノール酸アミド、Ｎ，Ｎ’－エチレンビスアラキドン酸アミドを例示できる。

【００３０】

フマル酸アルキルエステルアルカリ金属塩におけるアルキルとしては、炭素数１２～２４のアルキル基が好ましく、炭素数１６～２０のアルキル基がより好ましい。具体的なアルキル基としては、パルミチル、ステアリル、アラキジルを例示できる。アルカリ金属塩を形成するカチオンとしては、リチウム、ナトリウムを例示できる。

【００３１】

フマル酸アルキルエステルアルカリ金属塩の具体例としては、フマル酸パルミチルリチウム塩、フマル酸ステアリルリチウム塩、フマル酸アラキジルリチウム塩、フマル酸パルミチルナトリウム塩、フマル酸ステアリルナトリウム塩、フマル酸アラキジルナトリウム塩を例示できる。

【００３２】

また、脂肪酸塩及びフマル酸アルキルエステルアルカリ金属塩におけるカチオンとしては、本発明の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を具備する二次電池において、電荷担体となる金属イオンと同じ種類のものが好ましい。

【００３３】

硬化油としては、ラブリワックス（登録商標）などとして知られる粉末状の水素添加硬化油を例示できる。

【００３４】

添加剤としては、次工程の供給工程において、強い圧力が生じても好適な滑り作用を生じ得る、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸、脂肪酸塩、脂肪酸アミド、Ｎ，Ｎ’－エチレンビス脂肪酸アミド、フマル酸アルキルエステルアルカリ金属塩、及び、硬化油から選択される有機添加剤が好ましい。また、炭素被覆工程における加熱にて分解する点からみても、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸、脂肪酸塩、脂肪酸アミド、Ｎ，Ｎ’－エチレンビス脂肪酸アミド、フマル酸アルキルエステルアルカリ金属塩、及び、硬化油から選択される有機添加剤が好ましい。有機添加剤は、炭素被覆工程において分解して、Ｓｉ含有負極活物質の表面に分解物として付着することが想定される。そうすると、炭素被覆工程におけるプロパンやブタンなどの有機物と、Ｓｉ含有負極活物質との親和性が増大し、Ｓｉ含有負極活物質に好適な炭素被膜が形成されることが期待できる。

【００３５】

Ｓｉ含有負極活物質と添加剤との混合質量比は、これらの混合粉末のフローファクター＞４を満足するのであれば、いかなる比であってもよい。ただし、効率性の観点から、Ｓｉ含有負極活物質に対する添加剤の比は小さい方が好ましい。Ｓｉ含有負極活物質の質量を１００とした場合に、添加剤の質量は０．０１～５の範囲内が好ましく、０．０５～３の範囲内がより好ましく、０．１～２の範囲内がさらに好ましく、０．３～１の範囲内が特に好ましい。

【００３６】

Ｓｉ含有負極活物質と添加剤の混合方法としては、公知の手法又は公知の装置を用いて、混合すればよい。混合装置としては、撹拌羽根が回転して粉体を混合する撹拌混合機、粉体を収容した容器が回転する容器回転型混合機を例示できる。

【００３７】

フローファクター（以下、ＦＦと略すことがある。）とは、Ｊｅｎｉｋｅによって、以下の式で定義された流動性を評価するための指標である。

【００３８】

$FF = \sigma_1 / f$

σ_1：粉体層の破壊包絡線の終点と接するモールの応力円（Ｍｏｈｒ’ｓ　ｓｔｒｅｓｓ　ｃｉｒｃｌｅ）の最大主応力である。予圧密時の最大主応力とも呼ばれる。

ｆ：原点を通るモールの応力円の最大主応力である。単純崩壊応力とも呼ばれる。

【００３９】

なお、Ｊｅｎｉｋｅのフローファクターは、粉体工学ハンドブック（株式会社朝倉書店、２０１４年発行）の２６８頁～２６９頁や、粉体技術ポケットブック（株式会社工業調査会、１９９６年発行）の２２７頁～２３１頁に詳細に記載されている。粉体技術ポケットブックの２３１頁から引用した、Ｊｅｎｉｋｅのフローファクターと粉体の流動性の関係を表１に示す。

【００４０】

【表１】

ＦＦ	流動性
ＦＦ＜２	非常に付着性が強く流出しない。
２＜ＦＦ＜４	付着性が強い。
４＜ＦＦ＜１０	容易に流出する。
１０＜ＦＦ	自由に流出する。

【００４１】

フローファクター＞４を満足する本発明の混合粉末は、表１の流動性において、「容易に流出する」又は「自由に流出する」とされている領域に包含される。本発明の混合粉末は、好ましくはＦＦ≧５を満足し、より好ましくはＦＦ≧５．５を満足し、さらに好ましくはＦＦ≧６を満足する。敢えてＦＦの上限値を示すと、９、１０、１２を例示できる。

【００４２】

ＦＦを算出するためのσ_1及びｆは、以下の段落の試験で導かれる破壊包絡線に基づいて算出される。

【００４３】

特定のセルに試験粉体を充填する。当該試験粉体に対して、垂直応力を加えて、予圧密を行う。その後、予圧密応力より小さい垂直応力σをかけながら、セルの一部を水平に動かして、せん断応力τを測定する。異なる垂直応力σでのせん断応力τを測定し、σとτの関係をプロットして、各プロットを結ぶことで破壊包絡線を作製する。

【００４４】

σとτの関係を測定する方法としては、下部セルを固定しつつ上部セルを移動させてせん断応力を測定するＪｅｎｉｋｅセルを用いた上部セル直動法、上部セルを固定しつつ下部セルを移動させてせん断応力を測定する下部セル直動法、環状の回転セルを用いる回転セル法、側壁のない平行平板セルを用いる平行平板法を例示できる。これらの測定方法の詳細については、日本粉体工業技術協会規格　ＳＡＰ　１５－１３：２０１３や、上述した粉体工学ハンドブック（株式会社朝倉書店、２０１４年発行）の２６８頁～２６９頁を参照されたい。

【００４５】

次に、搬送経路を具備する供給装置を用いて、前記混合粉末を炭素被覆装置に搬送する供給工程について説明する。供給工程において用いられる搬送経路を具備する供給装置としては、往復運動式供給装置、振動式供給装置、テーブル式回転運動式供給装置、スクリュー式回転運動式供給装置、容器移動型供給装置、エンドレスベルト式供給装置を例示できる。供給量の精度の面から、スクリュー式回転運動式供給装置が好ましい。

【００４６】

供給工程において、本発明の混合粉末を用いることで、搬送経路へのＳｉ含有負極活物質の付着や、搬送経路におけるＳｉ含有負極活物質の目詰まりを抑制することができる。また、本発明の混合粉末は流動性に優れることから、一定容積又は一定質量の混合粉末の搬送を精度よく行うことができる。その結果、本発明の混合粉末の時間あたりの供給量を高い精度で一定に保つことが可能である。

【００４７】

搬送経路のうち、炭素被覆装置に近い箇所が、例えば１５０℃程度の高温になる場合がある。そのような場合には、高温環境下であっても好適なＦＦを維持できる添加剤を選択するのが好ましい。

【００４８】
なお、本発明の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質の製造方法から派生した発明として、以下の搬送方法に関する発明を把握できる。
Ｓｉ含有負極活物質と添加剤を含み、フローファクター＞４を満足する混合粉末を、搬送経路を具備する供給装置を用いて搬送する方法。
【００４９】
次に、炭素被覆装置を用いて、Ｓｉ含有負極活物質を炭素被覆する炭素被覆工程について説明する。同工程は、具体的には、アルゴンや窒素などの非酸化性雰囲気下及び加熱条件下にて、Ｓｉ含有負極活物質を有機物と接触させて、Ｓｉ含有負極活物質の表面に有機物が炭素化してなる炭素層を形成させる工程である。
【００５０】
有機物としては、固体、液体、気体のものがある。特に、気体状態の有機物を用いることで、Ｓｉ含有負極活物質の外表面に均一な炭素層を形成できるだけでなく、Ｓｉ含有負極活物質の内部の粒子表面にも炭素層を形成させることができる。気体状態の有機物を用いて炭素膜を生成させる方法は、一般に熱ＣＶＤ法と呼ばれている方法を応用したものである。熱ＣＶＤ法を応用して被覆工程を行う場合には、ホットウォール型、コールドウォール型、横型、縦型などの型式の、流動層反応炉、回転炉、トンネル炉、バッチ式焼成炉、ロータリーキルンなどの公知のＣＶＤ装置を、炭素被覆装置として用いればよい。
【００５１】
有機物としては、非酸化性雰囲気下での加熱によって熱分解して炭化し得るものが用いられ、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素、エチレン、プロピレン、アセチレンなどの不飽和脂肪族炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、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、安息香酸、サリチル酸、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、インデン、ベンゾフラン、ピリジン、アントラセン、フェナントレンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル類、脂肪酸類などから選択される一種又は混合物が挙げられる。
【００５２】
炭素被覆工程における処理温度は、有機物の種類によって異なるが、有機物が熱分解する温度より５０℃以上高い温度とすることが望ましい。しかし、加熱温度が過度に高すぎると、系内に遊離炭素（煤）が発生する場合があるので、遊離炭素（煤）が発生しない条件を選択することが好ましい。好適な温度として７５０～９５０℃の範囲を、より好適な温度として８５０～９００℃の範囲を例示できる。形成される炭素層の厚さは、処理時間によって制御することができる。
【００５３】
炭素被覆工程は、Ｓｉ含有負極活物質を流動状態にして行うことが望ましい。このようにすることで、Ｓｉ含有負極活物質の全表面を有機物と接触させることができ、より均一な炭素層を形成することができる。Ｓｉ含有負極活物質を流動状態にするには、流動床を用いるなど各種方法があるが、Ｓｉ含有負極活物質を撹拌しながら有機物と接触させるのが好ましい。例えば、内部に邪魔板をもつ回転炉を用いれば、邪魔板に留まったＳｉ含有負極活物質が回転炉の回転に伴って所定高さから落下することで撹拌され、その際に有機物と接触して炭素層が形成されるので、Ｓｉ含有負極活物質の全体にいっそう均一な炭素層を形成することができる。
【００５４】
炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質の炭素層は非晶質及び／又は結晶質であり、そして、当該炭素層はＳｉ含有負極活物質からなる粒子の表面全体を被覆しているのが好ましい。炭素層の厚みは、１ｎｍ～１００ｎｍの範囲内が好ましく、５～５０ｎｍの範囲内がより好ましく、１０～２０ｎｍの範囲内がさらに好ましい。また、炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質における炭素の割合としては、１～１０質量％、３～７質量％の範囲を例示できる。

【００５５】
また、炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質は、粉砕や分級を経て、一定の粒度分布の粒子としてもよい。炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質の好ましい粒度分布としては、一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置で測定した場合に、Ｄ５０が１～３０μｍ、２～２０μｍ、３～１０μｍの範囲内を例示できる。炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質の安息角の範囲を例示すると、２０～６０°、２５～５５°、３０～５０°を挙げることができる。
【００５６】
炭素被覆工程を経て製造された炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質は、比誘電率５以上の溶媒で洗浄する洗浄工程に供されてもよい。洗浄工程は、炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質に付着している不純物を、比誘電率５以上の溶媒（以下、「洗浄溶媒」ということがある。）で洗浄することにより除去する工程である。例えば、本発明の混合粉末における添加剤として、脂肪酸アルカリ金属塩などの金属含有の添加剤を用いた場合、炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質には、金属が単体又は何らかの塩を形成して不純物として存在していると推定される。そこで、洗浄溶媒で炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を洗浄することにより、不純物を洗浄溶媒に溶解させて除去できる。洗浄工程は、洗浄溶媒中に炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を浸漬させる方法でもよいし、炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質に対して洗浄溶媒を浴びせる方法でもよい。
【００５７】
洗浄溶媒としては、金属などの不純物の溶解しやすさの点から、比誘電率がより高いものが好ましく、比誘電率が１０以上や１５以上の溶媒をより好ましいものとして提示できる。洗浄溶媒の比誘電率の範囲としては、５～９０の範囲内が好ましく、１０～９０の範囲内がより好ましく、１５～９０の範囲内がさらに好ましい。また、洗浄溶媒としては、単独の溶媒を用いても良いし、複数の溶媒の混合溶媒を用いても良い。
【００５８】
洗浄溶媒の具体例としては、水、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、ｉ－プロパノール、ｎ－ブタノール、ｉ－ブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、エチレングリコール、グリセリン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ベンジルアルコール、フェノール、ピリジン、テトラヒドロフラン、アセトン、酢酸エチル、ジクロロメタンを挙げることができる。これらの具体的な溶媒の化学構造のうち一部又は全部の水素がフッ素に置換したものを洗浄溶媒として採用しても良い。洗浄溶媒としての水は、蒸留水、逆浸透膜透過水、脱イオン水のいずれかが好ましい。
【００５９】
参考までに、各種の溶媒の比誘電率を表２に示す。
【００６０】

【表２】

溶媒	比誘電率
水	８０
メタノール	３３
エタノール	２４
ｎ－プロパノール	２０
ｉ－プロパノール	１８
ｎ－ブタノール	１８
エチレングリコール	３９
グリセリン	４３
Ｎ－メチル－２－ピロリドン	３２
Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド	３８
ジメチルスルホキシド	４７
アセトニトリル	３７
エチレンカーボネート	９０
プロピレンカーボネート	６４
ベンジルアルコール	１３
フェノール	９．８
ピリジン	１２
アセトン	２１
ジクロロメタン	９
テトラヒドロフラン	７．５
酢酸エチル	６
以下、比誘電率５未満の溶媒	
ジメチルカーボネート	３
ジエチルカーボネート	３
エチルメチルカーボネート	３
ベンゼン	２
シクロヘキサン	２
ジエチルエーテル	４

【００６１】

洗浄工程の洗浄時間は、１分～３時間が好ましく、５分～２時間がより好ましく、１０分～９０分がさらに好ましい。洗浄後には、濾過及び乾燥にて炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質から洗浄溶媒を除去することが好ましい。また、洗浄後の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を解砕してもよく、篩過してもよい。

【００６２】

洗浄工程は複数回繰り返してもよい。その際には、洗浄溶媒を変更しても良い。例えば、初回の洗浄工程の洗浄溶媒として比誘電率の著しく高い水を選択し、次回の洗浄溶媒として水に可溶のＮ－メチル－２－ピロリドンを採用してもよい。このような洗浄溶媒の選択により、塩などの不純物を効果的に除去できるとともに、残存するのが好ましくないプロトン性溶媒を効率的に除去できる。

【００６３】

本発明の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質は、リチウムイオン二次電池などの二次電池の負極活物質として使用することができる。以下、二次電池の代表としてリチウムイオン二次電池を例にして、説明する。本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を具備する。具体的には、本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、本発明の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を具備する負極、電解液及びセパレータを具備する。

【００６４】

正極は、集電体と、集電体の表面に結着させた正極活物質層を有する。

【００６５】

集電体は、リチウムイオン二次電池の放電又は充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子伝導体をいう。集電体としては、銀、銅、金、アルミニウム、タングステン、コバルト、亜鉛、ニッケル、鉄、白金、錫、インジウム、チタン、ルテニウム、タンタル、クロム、モリブデンから選ばれる少なくとも一種、並びにステンレス鋼などの金属材料を例示することができる。集電体は公知の保護層で被覆されていても良い。集電体の表面を公知の方法で処理したものを集電体として用いても良い。

【００６６】

集電体は箔、シート、フィルム、線状、棒状、メッシュなどの形態をとることができる。そのため、集電体として、例えば、銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を好適に用いることができる。集電体が箔、シート、フィルム形態の場合は、その厚みが１μｍ～１００μｍの範囲内であることが好ましい。

【００６７】

正極活物質層は正極活物質、並びに必要に応じて導電助剤及び／又は結着剤を含む。

【００６８】

正極活物質としては、層状化合物の$Li_aNi_bCo_cMn_dD_eO_f$(０．２≦ａ≦２、ｂ＋ｃ＋ｄ＋ｅ＝１、０≦ｅ＜１、ＤはＬｉ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｓ、Ｓｉ、Ｎａ、Ｋ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｐ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｖ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｗ、Ｌａから選ばれる少なくとも１の元素、１．７≦ｆ≦３)、Li_2MnO_3を挙げることができる。また、正極活物質として、$LiMn_2O_4$、$Li_2Mn_2O_4$等のスピネル、及びスピネルと層状化合物の混合物で構成される固溶体、$LiMPO_4$、$LiMVO_4$又はLi_2MSiO_4（式中のＭはＣｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｆｅのうちの少なくとも一種から選択される）などで表されるポリアニオン系化合物を挙げることができる。さらに、正極活物質として、$LiFePO_4F$などの$LiMPO_4F$（Ｍは遷移金属）で表されるタボライト系化合物、$LiFeBO_3$などの$LiMBO_3$（Ｍは遷移金属）で表されるボレート系化合物を挙げることができる。正極活物質として用いられるいずれの金属酸化物も上記の組成式を基本組成とすればよく、基本組成に含まれる金属元素を他の金属元素で置換したものも使用可能である。また、正極活物質として、充放電に寄与するリチウムイオンを含まない正極活物質材料、たとえば、硫黄単体、硫黄と炭素を複合化した化合物、TiS_2などの金属硫化物、V_2O_5、MnO_2などの酸化物、ポリアニリン及びアントラキノン並びにこれら芳香族を化学構造に含む化合物、共役二酢酸系有機物などの共役系材料、その他公知の材料を用いることもできる。さらに、ニトロキシド、ニトロニルニトロキシド、ガルビノキシル、フェノキシルなどの安定なラジカルを有する化合物を正極活物質として採用してもよい。リチウムを含まない正極活物質材料を用いる場合には、正極及び／又は負極に、公知の方法により、予めイオンを添加させておく必要がある。ここで、当該イオンを添加するためには、金属または当該イオンを含む化合物を用いればよい。

【００６９】

上記層状化合物の$Li_aNi_bCo_cMn_dD_eO_f$(０．２≦ａ≦２、ｂ＋ｃ＋ｄ＋ｅ＝１、０≦ｅ＜１、ＤはＬｉ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｓ、Ｓｉ、Ｎａ、Ｋ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｐ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｖ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｗ、Ｌａから選ばれる少なくとも１の元素、１．７≦ｆ≦３)において、ｂ、ｃ及びｄの値は、上記条件を満足するものであれば特に制限はないが、０＜ｂ＜１、０＜ｃ＜１、０＜ｄ＜１であるものが良く、また、ｂ、ｃ、ｄの少なくともいずれか一つが０＜ｂ＜８０／１００、０＜ｃ＜７０／１００、１０／１００＜ｄ＜１の範囲であることが好ましく、１０／１００＜ｂ＜６８／１００、１２／１００＜ｃ＜６０／１００、２０／１００＜ｄ＜６８／１００の範囲であることがより好ましく、２５／１００＜ｂ＜６０／１００、１５／１００＜ｃ＜５０／１００、２５／１００＜ｄ＜６０／１００の範囲であることがさらに好ましい。

【００７０】

ａは、０．５≦ａ≦１．７の範囲内が好ましく、０．７≦ａ≦１．５の範囲内がより好

ましく、０．９≦ａ≦１．３の範囲内がさらに好ましく、１≦ａ≦１．２の範囲内が特に好ましい。ｅ、ｆについては一般式で規定する範囲内の数値であればよく、ｅ＝０、ｆ＝２を例示することができる。

【００７１】

導電助剤は、電極の導電性を高めるために添加される。そのため、導電助剤は、電極の導電性が不足する場合に任意に加えればよく、電極の導電性が十分に優れている場合には加えなくても良い。導電助剤としては化学的に不活性な電子高伝導体であれば良く、炭素質微粒子であるカーボンブラック、黒鉛、気相法炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber：ＶＧＣＦ）、および各種金属粒子などが例示される。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、ファーネスブラック、チャンネルブラックなどが例示される。これらの導電助剤を単独または二種以上組み合わせて活物質層に添加することができる。

【００７２】

活物質層中の導電助剤の配合割合は、質量比で、活物質：導電助剤＝１：０．００５～１：０．５であるのが好ましく、１：０．０１～１：０．２であるのがより好ましく、１：０．０３～１：０．１であるのがさらに好ましい。導電助剤が少なすぎると効率のよい導電パスを形成できず、また、導電助剤が多すぎると活物質層の成形性が悪くなるとともに電極のエネルギー密度が低くなるためである。

【００７３】

結着剤は、活物質や導電助剤を集電体の表面に繋ぎ止め、電極中の導電ネットワークを維持する役割を果たすものである。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等のイミド系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸等のアクリル系樹脂、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、カルボキシメチルセルロースを例示することができる。これらの結着剤を単独で又は複数で採用すれば良い。

【００７４】

活物質層中の結着剤の配合割合は、質量比で、活物質：結着剤＝１：０．００１～１：０．３であるのが好ましく、１：０．００５～１：０．２であるのがより好ましく、１：０．０１～１：０．１５であるのがさらに好ましい。結着剤が少なすぎると電極の成形性が低下し、また、結着剤が多すぎると電極のエネルギー密度が低くなるためである。

【００７５】

負極は、集電体と、集電体の表面に結着させた負極活物質層を有する。集電体については、正極で説明したものを適宜適切に採用すれば良い。負極活物質層は負極活物質、並びに必要に応じて導電助剤及び／又は結着剤を含む。

【００７６】

負極活物質としては、本発明の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を含むものであればよく、本発明の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質のみを採用してもよいし、本発明の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質と公知の負極活物質を併用してもよい。

【００７７】

負極に用いる導電助剤及び結着剤については、正極で説明したものを同様の配合割合で適宜適切に採用すれば良い。

【００７８】

集電体の表面に活物質層を形成させるには、ロールコート法、ダイコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの従来から公知の方法を用いて、集電体の表面に活物質を塗布すればよい。具体的には、活物質、溶剤、並びに必要に応じて結着剤及び／又は導電助剤を混合し、スラリーを調製する。上記溶剤としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、メタノール、メチルイソブチルケトン、水を例示できる。該スラリーを集電体の表面に塗布後、乾燥する。電極密度を高めるべく、乾燥後のものを圧縮しても良い。

【００７９】
電解液は、非水溶媒と非水溶媒に溶解した電解質とを含んでいる。
【００８０】
非水溶媒としては、環状エステル類、鎖状エステル類、エーテル類等が使用できる。環状エステル類としては、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、ガンマブチロラクトン、ビニレンカーボネート、２－メチル－ガンマブチロラクトン、アセチル－ガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトンを例示できる。鎖状エステル類としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等を例示できる。エーテル類としては、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、１，２－ジブトキシエタンを例示できる。非水溶媒としては、上記具体的な溶媒の化学構造のうち一部又は全部の水素がフッ素に置換した化合物を採用しても良い。
【００８１】
電解質としては、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$等のリチウム塩を例示できる。
【００８２】
電解液としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどの非水溶媒に、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$などのリチウム塩を０．５ｍｏｌ／Ｌから１．７ｍｏｌ／Ｌ程度の濃度で溶解させた溶液を例示できる。
【００８３】
セパレータは、正極と負極とを隔離し、両極の接触による短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド（Ａｒｏｍａｔｉｃ　ｐｏｌｙａｍｉｄｅ）、ポリエステル、ポリアクリロニトリル等の合成樹脂、セルロース、アミロース等の多糖類、フィブロイン、ケラチン、リグニン、スベリン等の天然高分子、セラミックスなどの電気絶縁性材料を１種若しくは複数用いた多孔体、不織布、織布などを挙げることができる。また、セパレータは多層構造としてもよい。
【００８４】
次に、リチウムイオン二次電池の製造方法について説明する。
【００８５】
正極および負極に必要に応じてセパレータを挟装させ電極体とする。電極体は、正極、セパレータ及び負極を重ねた積層型、又は、正極、セパレータ及び負極を捲いた捲回型のいずれの型にしても良い。正極の集電体および負極の集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を、集電用リード等を用いて接続した後に、電極体に電解液を加えてリチウムイオン二次電池とするとよい。また、本発明のリチウムイオン二次電池は、電極に含まれる活物質の種類に適した電圧範囲で充放電を実行されればよい。
【００８６】
本発明のリチウムイオン二次電池の形状は特に限定されるものでなく、円筒型、角型、コイン型、ラミネート型等、種々の形状を採用することができる。
【００８７】
本発明のリチウムイオン二次電池は、車両に搭載してもよい。車両は、その動力源の全部あるいは一部にリチウムイオン二次電池による電気エネルギーを使用している車両であればよく、たとえば、電気車両、ハイブリッド車両などであるとよい。車両にリチウムイオン二次電池を搭載する場合には、リチウムイオン二次電池を複数直列に接続して組電池とするとよい。リチウムイオン二次電池を搭載する機器としては、車両以外にも、パーソナルコンピュータ、携帯通信機器など、電池で駆動される各種の家電製品、オフィス機器、産業機器などが挙げられる。さらに、本発明のリチウムイオン二次電池は、風力発電、

太陽光発電、水力発電その他電力系統の蓄電装置及び電力平滑化装置、船舶等の動力及び／又は補機類の電力供給源、航空機、宇宙船等の動力及び／又は補機類の電力供給源、電気を動力源に用いない車両の補助用電源、移動式の家庭用ロボットの電源、システムバックアップ用電源、無停電電源装置の電源、電動車両用充電ステーションなどにおいて充電に必要な電力を一時蓄える蓄電装置に用いてもよい。

【００８８】

以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

【実施例】

【００８９】

以下に、実施例および比較例などを示し、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

【００９０】

（実施例１）

Ｓｉ含有負極活物質である１００質量部のシリコン材料と、添加剤である０．５質量部のステアリン酸アミドとを、容器回転型混合機に投入して、６０ｒｐｍで混合し、実施例１の混合粉末とした。なお、シリコン材料の安息角は８０°であり、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定した粒度分布において、シリコン材料のＤ５０は４．２９１μｍ、標準偏差は２．９００２、粒度分布の相対標準偏差（％）は６７．６％であった。

【００９１】

（実施例２）

添加剤としてステアリン酸亜鉛を用いた以外は、実施例１と同様の方法で、実施例２の混合粉末を製造した。

【００９２】

（実施例３）

添加剤としてステアリン酸リチウムを用いた以外は、実施例１と同様の方法で、実施例３の混合粉末を製造した。

【００９３】

（実施例４）

添加剤としてステアリン酸マグネシウムを用いた以外は、実施例１と同様の方法で、実施例４の混合粉末を製造した。

【００９４】

（実施例５）

添加剤としてショ糖脂肪酸エステル（商品名：リョートーシュガーエステル、三菱化学フーズ株式会社）を用いた以外は、実施例１と同様の方法で、実施例５の混合粉末を製造した。

【００９５】

（参考例１）

添加剤としてステアリン酸カルシウムを用いた以外は、実施例１と同様の方法で、参考例１の混合粉末を製造した。

【００９６】

（参考例２）

添加剤としてフュームドシリカ（商品名：アエロジル、日本アエロジル株式会社）を用いた以外は、実施例１と同様の方法で、参考例２の混合粉末を製造した。

【００９７】

（比較例１）

添加剤を添加していないシリコン材料そのものを比較例１の粉末とした。

【００９８】

（評価例１）

実施例１～実施例５の混合粉末、参考例１～２の混合粉末、比較例１の粉末について、下部セル直動法にて、常温での試験を行い、ＦＦ値を算出した。また、実施例１～実施例３の混合粉末については、下部セル直動法にて１５０℃での試験を行い、ＦＦ値を算出した。結果を表３に示す。表３の「－」は未測定を意味する。

【００９９】

【表３】

	添加剤	ＦＦ値（常温）	ＦＦ値（１５０℃）
実施例１	ステアリン酸アミド	７．１	６．８
実施例２	ステアリン酸亜鉛	６．５	９．１
実施例３	ステアリン酸リチウム	６．０	６．０
実施例４	ステアリン酸マグネシウム	４．９	－
実施例５	ショ糖脂肪酸エステル	４．５	－
参考例１	ステアリン酸カルシウム	３．７	－
参考例２	フュームドシリカ	３．６	－
比較例１	無し	３．６	－

【０１００】

表３の結果から、実施例１～実施例５の混合粉末は、いずれも添加剤を加えたことで、ＦＦ値が４を超えたことがわかる。参考例１と参考例２の混合粉末は、添加剤を加えてもＦＦ値が４を超えなかった。しかし、添加剤の量を増加又は減少させることで、添加剤としてステアリン酸カルシウム又はフュームドシリカを含有する混合粉末のＦＦ値が４を超える可能性はあるといえる。また、少なくとも実施例１～３の混合粉末は、供給工程において１５０℃程度の条件下であっても、流動性が損なわれることがないといえる。

【０１０１】

（実施例Ａ－１）

実施例１の混合粉末を用いて、以下のとおり、実施例Ａ－１の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を製造した。

【０１０２】

・供給工程

スクリュー式回転運動式供給装置を用いて、実施例１の混合粉末を１時間当たり１００ｇの速度で炭素被覆装置に供給した。炭素被覆装置としては、ロータリーキルン型の反応器を用いた。実施例１の混合粉末の供給後、スクリュー式回転運動式供給装置を観察したところ、装置内部への混合粉末の付着がほとんど観察されなかった。また、スクリュー式回転運動式供給装置に供給した混合粉末に対する、炭素被覆装置に供給できた混合粉末の割合を回収率として算出したところ、回収率は９６％であった。

【０１０３】

・炭素被覆工程

炭素被覆工程においては、プロパンを１５容量％で含む窒素ガス通気下にて、８８０℃の条件で、Ｓｉ含有負極活物質に対して炭素被覆を行い、炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を製造した。なお、反応器の炉芯管は水平方向に配設されており、炭素被覆工程における炉芯管の回転速度は１ｒｐｍとした。炉心管の内周壁には邪魔板が配設されており、反応器は炉芯管の回転に伴って邪魔板上に堆積した内容物が所定の高さで邪魔板から落下するように構成され、その構成によって内容物が撹拌される。

【０１０４】

炭素被覆工程で製造された炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を水洗し、乾燥して、実施例Ａ－１の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質とした。実施例Ａ－１の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質における炭素比率は５．６質量％であり、炭素被覆の厚みは１５ｎｍであった。また、実施例Ａ－１の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質の安息角は４１°であった。

【０１０５】

（実施例Ａ－２）
実施例２の混合粉末を用いた以外は、実施例Ａ－１と同様の方法で、実施例Ａ－２の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を製造した。実施例２の混合粉末の供給後、スクリュー式回転運動式供給装置を観察したところ、装置内部への混合粉末の付着がほとんど観察されなかった。また、実施例Ａ－２において、供給工程の回収率は９７％であった。実施例Ａ－２の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質における炭素比率は５．６質量％であり、炭素被覆の厚みは１５ｎｍであった。また、実施例Ａ－２の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質の安息角は５１°であった。

【０１０６】
（実施例Ａ－３）
実施例３の混合粉末を用いた以外は、実施例Ａ－１と同様の方法で、実施例Ａ－３の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を製造した。実施例３の混合粉末の供給後、スクリュー式回転運動式供給装置を観察したところ、装置内部への混合粉末の付着がほとんど観察されなかった。また、実施例Ａ－３において、供給工程の回収率は８８％であった。炭素被覆工程終了後、炭素被覆装置内のタールの量を秤量したところ、６ｇであった。実施例Ａ－３の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質における炭素比率は５．６質量％であり、炭素被覆の厚みは１５ｎｍであった。また、実施例Ａ－３の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質の安息角は３３°であった。

【０１０７】
（比較例Ａ－１）
比較例１の粉末を用いた以外は、実施例Ａ－１と同様の方法で、比較例Ａ－１の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を製造した。比較例１の粉末の供給後、スクリュー式回転運動式供給装置を観察したところ、装置内部への粉末の著しい付着が観察された。また、比較例Ａ－１において、供給工程の回収率は３４％であった。炭素被覆工程終了後、炭素被覆装置内のタールの量を秤量したところ、１２ｇであった。比較例Ａ－１の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質における炭素比率は５．６質量％であり、炭素被覆の厚みは１５ｎｍであった。また、比較例Ａ－１の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質の安息角は５６°であった。

【０１０８】
以上の実施例Ａ－１～Ａ－３、比較例Ａ－１の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質の製造結果から、実施例１～３の混合粉末がスクリュー式回転運動式供給装置の搬送経路に付着する程度は、比較例１の粉末と比較して、著しく軽減されたことがわかる。本発明の混合粉末の有用性が裏付けられたといえる。また、比較例Ａ－１の炭素被覆工程と比較して、実施例Ａ－３の炭素被覆工程においてタール量の発生が減少した点は、添加剤であるステアリン酸リチウムが炭素被覆工程において分解して、Ｓｉ含有負極活物質の表面に分解物として付着したことで、プロパンとＳｉ含有負極活物質との親和性が増大し、無駄なプロパン分解物の生成が低減した結果が反映されたと考えられる。

【０１０９】
（実施例Ｂ－３）
実施例Ａ－３の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を用いて、以下のとおり、実施例Ｂ－３のリチウムイオン二次電池を製造した。

【０１１０】
負極活物質として実施例Ａ－３の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質７５質量部、負極活物質として黒鉛１０質量部、導電助剤としてアセチレンブラック５質量部、結着剤溶液３３質量部を混合してスラリーを調製した。結着剤溶液には、ポリアミドイミド樹脂がＮ－メチル－２－ピロリドンに３０質量％溶解した溶液を用いている。上記スラリーを、集電体としての厚さ約２０μｍの電解銅箔の表面にドクターブレードを用いて塗布し、乾燥して、銅箔上に負極活物質層を形成した。その後、ロールプレス機により、集電体と負極活物質層を強固に密着接合させた。これを１００℃で２時間真空乾燥して負極を製造した。

【０１１１】
上記の手順で製造した負極を評価極として用い、リチウムイオン二次電池（ハーフセル

）を作製した。対極は金属リチウム箔（厚さ５００μｍ）とした。

【０１１２】

対極をφ１３ｍｍ、評価極をφ１１ｍｍに裁断し、セパレータ（ヘキストセラニーズ社製ガラスフィルター及びＣｅｌｇａｒｄ社製「Ｃｅｌｇａｒｄ２４００」）を両極の間に介装して電極体とした。この電極体を電池ケース（ＣＲ２０３２型コイン電池用部材、宝泉株式会社製）に収容した。電池ケースには、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを１：１（体積比）で混合した混合溶媒に$LiPF_6$を１Ｍの濃度で溶解した非水電解液を注入し、電池ケースを密閉して、実施例Ｂ－３のリチウムイオン二次電池を得た。

【０１１３】

（比較例Ｂ－１）

実施例Ａ－３の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質に代えて、比較例Ａ－１の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質を用いた以外は、実施例Ｂ－３と同様の方法で、比較例Ｂ－１のリチウムイオン二次電池を製造した。

【０１１４】

（評価例２）

実施例Ｂ－３及び比較例Ｂ－１のリチウムイオン二次電池について、温度２５℃の条件下、０．１Ｃにて評価極の対極に対する電圧が０．０５Ｖになるまで充電を行い、次いで、０．１Ｃにて評価極の対極に対する電圧が０．７Ｖになるまで放電を行うとの充放電サイクルを、５０サイクル繰り返した。

【０１１５】

（初回放電容量／初回充電容量）×１００を初期効率（％）として算出した。また、１００×（５０サイクル時の容量）／（初回容量）の値を容量維持率として算出した。なお、評価例２では、評価極にＬｉを吸蔵させることを充電といい、評価極からＬｉを放出させることを放電という。初期効率、初期容量及び容量維持率の結果を表４に示す。

【０１１６】

【表４】

	初期効率（%）	初期容量（ｍＡｈ／ｇ）		容量維持率（%）	
		充電	放電	充電	放電
実施例Ｂ－３	73.2	2372.7	1736.2	88.5	87
比較例Ｂ－１	72.3	2041.0	1474.0	85.7	84.2

【０１１７】

実施例Ｂ－３のリチウムイオン二次電池は、初期効率、初期容量及び容量維持率のすべてにおいて、比較例Ｂ－１のリチウムイオン二次電池よりも優れていた。本発明の混合粉末における添加剤の存在に因り、本発明の炭素被覆Ｓｉ含有負極活物質における炭素被覆が十分かつ均一に為されたことが示唆される。

フロントページの続き

(72)発明者　合田　信弘
愛知県刈谷市豊田町２丁目１番地　株式会社豊田自動織機内

Ｆターム(参考) 5H050 AA19 BA17 CA01 CA02 CA05 CA08 CA09 CA11 CA20 CB02
CB11 DA09 EA12 EA21 FA18 GA10 GA22 HA00