

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7653633号
(P7653633)

(45)発行日 令和7年3月31日(2025.3.31)

(24)登録日 令和7年3月21日(2025.3.21)

(51)国際特許分類	F I		
H 0 1 M 4/134(2010.01)	H 0 1 M	4/134	
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z
H 0 1 M 4/1395(2010.01)	H 0 1 M	4/1395	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052	
H 0 1 M 10/0566(2010.01)	H 0 1 M	10/0566	
請求項の数 11 (全20頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2022-503699(P2022-503699)	(73)特許権者	314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府門真市元町2番6号
(86)(22)出願日	令和3年2月25日(2021.2.25)	(74)代理人	110002745 弁理士法人河崎特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/007141	(72)発明者	バダル サイフラー 大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内
(87)国際公開番号	WO2021/172443	(72)発明者	辻田 卓司 大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内
(87)国際公開日	令和3年9月2日(2021.9.2)	(72)発明者	浅香 圭亮 大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内
審査請求日	令和5年12月13日(2023.12.13)	(72)発明者	鈴木 拓哲
(31)優先権主張番号	特願2020-34475(P2020-34475)		
(32)優先日	令和2年2月28日(2020.2.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 二次電池用負極およびその製造方法ならびに二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極活物質と、前記負極活物質の表面の少なくとも一部を覆う第1層と、前記第1層の表面の少なくとも一部を覆う第2層と、を有する負極合剤層を含み、前記負極活物質が、Si含有材料を含み、

前記第1層は、炭素材料を含み、

前記第2層は、シリコンを含み、

前記シリコンを $\{(R1)_aSiO_{(4-a)/2}\}_c$ で表すとき、

R1は、炭素数1~8の置換または非置換の有機基であり、

aは0 a 2を満たす有理数であり、

cは1 cを満たす整数であり、

前記シリコンは、ジオキシ構造 R_2SiO_2 単位と、トリオキシ構造 $RSiO_3$ とを有し、前記シリコンの分子中に含まれる R_2SiO_2 単位に対する $RSiO_3$ 単位の比： $RSiO_3$ 単位 / R_2SiO_2 単位が0.15以上である、二次電池用負極。

【請求項2】

前記Si含有材料は、リチウムイオン導電相と、前記リチウムイオン導電相に分散しているSi粒子と、を含み、

前記リチウムイオン導電相は、ケイ素酸化物相、シリケート相および炭素相からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の二次電池用負極。

【請求項3】

前記負極合剤層に含まれる前記 Si 含有材料の含有量が、1 質量% ~ 30 質量%である、請求項 1 または 2 に記載の二次電池用負極。

【請求項 4】

前記 R 1 は、アルキル基であり、前記アルキル基は、メチル基およびエチル基からなる群より選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載の二次電池用負極。

【請求項 5】

前記シリコンが、シラノール基およびアルコキシシリル基からなる群より選択される少なくとも 1 種を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の二次電池用負極。

【請求項 6】

前記第 2 層の厚みが、2 nm 以上、20 nm 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池用負極。

10

【請求項 7】

前記第 2 層の厚みが、5 nm 以上、10 nm 以下である、請求項 6 に記載の二次電池用負極。

【請求項 8】

負極活物質と、前記負極活物質の表面の少なくとも一部を覆う第 1 層と、分散媒と、を含み、前記第 1 層が炭素材料を含むスラリーを準備する工程と、

前記スラリーを負極集電体上に塗布し、前記分散媒を揮発させることにより塗膜を形成する工程と、

シリコンと、溶媒と、を含む溶液を準備する工程と

20

前記塗膜を前記負極集電体とともに前記溶液に浸漬し、前記溶液から引き上げた後、前記溶媒を揮発させることにより、前記第 1 層の表面の少なくとも一部を第 2 層で覆う工程と、を含み、

前記負極活物質が、Si 含有材料を含み、

前記第 2 層が、前記シリコンを含む、二次電池用負極の製造方法。

【請求項 9】

前記シリコンの重量平均分子量が、80 以上、10000 以下である、請求項 8 に記載の二次電池用負極の製造方法。

【請求項 10】

前記シリコンの重量平均分子量が、1000 以下である、請求項 9 に記載の二次電池用負極の製造方法。

30

【請求項 11】

請求項 1 に記載の二次電池用負極と、正極と、電解液と、を備える、二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、主に、二次電池用負極およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池は、高電圧かつ高エネルギー密度を有するため、小型民生用途、電力貯蔵装置および電気自動車の電源として期待されている。電池の高エネルギー密度化が求められる中、理論容量密度の高い負極活物質として、リチウムと合金化するケイ素（シリコン（Si））含有材料の利用が期待されている。

40

【0003】

特許文献 1 は、集電体と、活物質層と、を有し、前記活物質層は、活物質と、シリコンを含む膜と、導電助剤と、バインダと、を有し、前記活物質は、粒状の形状を有し、前記シリコンを含む膜は、前記活物質の少なくとも一部を被覆する電極を教示している。また、活物質と、シリコンと、第 1 の溶媒と、を有する混合液を形成する工程と、前記混合液をノズルから噴射して第 1 の溶媒を蒸発させることにより、被膜を有する活物質を形成する工程と、前記被膜を有する活物質、導電助剤、バインダ、及び第 2 の溶媒を有す

50

るペーストを形成する工程と、集電体上に前記ペーストを塗布し、前記第 2 の溶媒を蒸発させることで活物質層を形成する工程と、を有する電極の作製方法を教示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2016-81922号公報

【発明の概要】

【0005】

特許文献1は、充放電の副反応として生じる電解液の分解反応を最小限に抑え、サイクル特性を向上させる電極及びその作製方法の提供を目的としている。しかし、特許文献1の提案では、安定的に充放電サイクルにおける容量維持率を向上させることは困難である。

10

【0006】

以上に鑑み、本開示の一側面は、負極活物質と、前記負極活物質の表面の少なくとも一部を覆う第1層と、前記第1層の表面の少なくとも一部を覆う第2層と、を有する負極合剤層を含み、前記第1層は、炭素材料を含み、前記第2層は、シリコンを含む、二次電池用負極に関する。

【0007】

本開示の別の側面は、負極活物質と、前記負極活物質の表面の少なくとも一部を覆う第1層と、分散媒と、を含み、前記第1層が炭素材料を含むスラリーを準備する工程と、前記スラリーを負極集電体上に塗布し、前記分散媒を揮発させることにより塗膜を形成する工程と、シリコンと、溶媒と、を含む溶液を準備する工程と、前記塗膜と前記溶液とを接触させ、前記溶媒を揮発させることにより、前記第1層の表面の少なくとも一部を第2層で覆う工程と、を含み、前記第2層が、前記シリコンを含む、二次電池用負極の製造方法に関する。

20

【0008】

本開示の更に別の側面は、上記二次電池用負極と、正極と、電解液と、を備える、二次電池に関する。

【0009】

本開示によれば、二次電池の充放電サイクルにおける容量維持率が安定的に向上する。

【図面の簡単な説明】

30

【0010】

【図1A】図1Aは、本開示の一実施形態に係る非水電解液二次電池の構造を模式的に示す一部を切り欠いた平面図である。

【図1B】図1Bは、図1Aに示す非水二次電池のX-X'線における断面図である。

【図2】図2は、性能評価用負極の作製方法を説明する図である。

【図3】図3は、二次電池の充放電サイクル数と容量維持率との関係を示す図であり、A1~A4は実施例1~4に対応し、B1は比較例1に対応する。

【図4A】図4Aは、実施例1の電池A4で用いた負極に含まれるSi含有材料の断面TEM写真である。

【図4B】図4Bは、TEM-EDS分析におけるSi-Lエッジのスペクトルを示す図である。

40

【図4C】図4Cは、TEM-EDS分析におけるC-Kエッジのスペクトルを示す図である。

【図4D】図4Dは、TEM-EDS分析におけるO-Lエッジのスペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本開示の実施形態に係る二次電池用負極は、例えば負極集電体上に形成された負極合剤層を含み、負極合剤層は、負極活物質と、負極活物質の表面の少なくとも一部を覆う第1層と、第1層の表面の少なくとも一部を覆う第2層とを有する。第1層は、炭素材料を含

50

み、第2層は、シリコンを含む。すなわち、第1層は下地層であり、第2層は第1層を介して負極活物質の表面の少なくとも一部を覆っている。負極活物質は、通常、粒子状材料である。この場合、負極活物質の表面とは、負極活物質の粒子の表面を意味する。

【0012】

第1層は、負極活物質の表面の一部を覆っていればよいが、負極活物質の表面の全面を覆っていてもよい。第1層が負極活物質の表面の一部だけを覆っている場合、第2層は、第1層の表面とともに、第1層で覆われない負極活物質の表面の少なくとも一部を覆っていてもよい。

【0013】

第1層を形成する炭素材料（以下、第1炭素材料とも称する。）は、導電性を有し、負極活物質に導電性を付与し、もしくは負極活物質の導電性を高める。また、第1層は、電解液と負極活物質との接触による副反応を抑制する。第1炭素材料は、黒鉛構造を有してもよく、非晶質炭素であってもよい。

10

【0014】

第1炭素材料は、良好な導電性と高い副反応の抑制効果を得る観点から、負極活物質の表面の少なくとも一部を被膜状に覆っていることが望ましい。被膜状の第1層を形成する場合には、非晶質炭素がより適している。第1炭素材料は、1種を単独で用いてもよく、複数種を組み合わせて用いてもよい。

【0015】

第2層はシリコンを含めばよく、シリコンとシリコン以外の材料を含んでもよい。例えば、第2層は、シリコンと炭素材料とを含んでもよい。この場合、また、第1層と第2層との境界が明確に判別できる必要はない。例えば、所定の深さ方向の分析においては、第2層の表面から深くなるほどシリコンの検出量が次第に減少し、更に深くに実質的に炭素材料からなる第1層が検出されてもよい。第2層を形成するシリコンは、電解液と負極活物質との接触による副反応を抑制する。中でも電解液中で生成する不純物であるHFに対する耐性が強いと考えられる。また、シリコンは、第1炭素材料との親和性に優れ、第1層を被覆するのに適している。また、シリコンは、被膜状の第2層を形成するのにも適している。

20

【0016】

シリコンとは、少なくとも1つ（好ましくは複数）のシロキサン結合（すなわち、Si-O-Si結合）を含む主鎖を有するポリマーもしくはオリゴマーをいう。シリコンは、直鎖状でもよく、分岐構造を有してもよく、環状でもよい。また、シリコンは、少なくとも1つの側鎖、少なくとも一方の末端などに官能基を有してもよい。シリコンの種類は、特に限定されず、例えば、シリコンレジン、シリコンオイル、シリコンゴム、シリコンゲル、シリコングリースなどであればよい。シリコンは、1種を単独で用いてもよく、複数種を組み合わせて用いてもよい。

30

【0017】

負極活物質は、充放電に伴う膨張と収縮が比較的大きいため、仮に、負極活物質の表面を第1炭素材料で覆うだけでは、第1炭素材料が負極活物質の表面から容易に剥離する。また、仮に、シリコンを含む下地層を形成した後、シリコンを含む層を介して第1炭素材料で負極活物質の表面を覆ったとしても、第1炭素材料は負極活物質の表面から容易に剥離する。第1炭素材料の剥離が進行すると、負極合剤層内の導電経路が劣化する。また、負極活物質と電解液との副反応が促進される。これらの結果として、容量維持率が低下する。

40

【0018】

一方、本開示が提案するように、負極活物質の表面の少なくとも一部を、第1炭素材料を含む第1層で覆い、第1層の表面の少なくとも一部を、シリコンを含む第2層で覆う場合、第1層の剥離が顕著に抑制される。すなわち、負極合剤層内の導電経路が劣化しにくくなり、負極活物質と電解液との副反応も抑制され、容量維持率の低下が抑制される。すなわち、シリコンを含む第2層は、電解液と負極活物質との副反応を抑制するだけで

50

なく、第1層の剥離を抑制する役割も有している。そして、シリコーンは、高い弾性を有し、可逆的な弾性変形に対して安定であるため、充放電サイクルの繰り返しにより負極活物質が膨張と収縮を繰り返す場合でも、損傷を受けにくい。更に、シリコーンの弾性力により、第1層を負極活物質の表面に押圧する作用も期待できる。

【0019】

シリコーンは、一般式 $A : \{ (R1)_a SiO_{(4-a)/2} \}_c$ で表すことができる。ここで、R1は、炭素数1～8の置換または非置換の有機基である。aは有理数であり、cは整数であり、 $0 < a < 2$ かつ $1 < c$ を満たす。置換または非置換の有機基には、置換基（もしくは官能基）を有する炭化水素基および置換基（もしくは官能基）を有さない炭化水素基などが包含される。R1は、具体的には、アルキル基、ビニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ケトン基、カルボキシル基およびエステル基からなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。

10

【0020】

シリコーンは、疎水性基を有することが望ましい。疎水性基は、第1炭素材料との親和性に優れるため、第1層と第2層との結合力が向上する。また、疎水性基は、電解液中のHFなどの不純物、極性溶媒などの負極活物質への接近を抑制するため、副反応をより低減しやすくなる。

【0021】

疎水性基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ケトン基、エステル基などが好ましい。アリール基 (Ar) は Ar-Si 結合を形成する。アルキル基 (Alk) は Alk-Si 結合を形成する。アリールオキシ基 (Ar-O) は Ar-O-Si 結合を形成する。アルコキシ基 (Alk-O) は Alk-O-Si 結合を形成する。ケトン基 (Alk-CO-Alk) は Si-Alk-CO-Alk 結合または Si-CO-Alk 結合を形成する。エステル基 (Alk-CO-OAlk) は Si-Alk-CO-OAlk 結合または Alk-CO-O-Si 結合を形成する。

20

【0022】

アリール基としては、フェニル基、ベンジル基、トルイル基などが挙げられる。アルキル基としては、炭素数1～8のアルキル基が挙げられる。アリールオキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1～8のオキシアルキル基が挙げられる。エステル基としては、炭素数1～8のアルコールと炭素数1～8のカルボン酸との縮合基が挙げられる。中でも、フェニル基、メチル基、エチル基などは、第1層と第2層との疎水性相互作用による密着性を高めやすく、かつ低抵抗であり、かつ電解液の副反応を抑制する効果も高い。

30

【0023】

すなわち、一般式Aにおいては、R1は、それぞれ疎水性のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ケトン基およびエステル基からなる群より選択される少なくとも1種を含んでもよい。中でも、R1は、アルキル基であることが望ましく、アルキル基の中でもメチル基およびエチル基からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

【0024】

シリコーンの重量平均分子量 (Mw) は、例えば、80以上、10000以下であってもよく、80以上、1000以下であってもよく、500以上、3000以下であってもよく、100以上、1000以下であってもよい。

40

【0025】

シリコーンは、シラノール基 (Si-OH) およびアルコキシシリル基 (Si-OR2) からなる群より選択される少なくとも1種を有してもよい。ここで、R2は、炭素数1～8の置換または非置換の有機基である。置換または非置換の有機基には、置換基を有する炭化水素基および置換基を有さない炭化水素基などが包含される。R2は、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ケトン基およびエステル基からなる群より選択される少なくとも1種を含んでもよい。中でも、R2は、アルキル基で

50

あることが望ましく、アルキル基の中でもメチル基およびエチル基からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。シラノール基は、例えば、親水性基を表面に有する負極活物質と第2層との親水性相互作用による密着性を高める。負極活物質と第2層との間には第1層が介在しているが、第1層は必ずしも負極活物質の全表面を覆うものではないため、負極活物質と第2層との親和性も重要である。アルコキシシリル基は、第2層を形成するときシラノール基を生成し得るため、同様の親水性相互作用を発現し得る。

【0026】

シリコーンは、1つのケイ素原子と2つ以上の酸素原子とが結合する架橋構造を有してもよい。このような架橋構造を有するシリコーンは、強度が高く、第1層との結合力が強く、耐久性に優れている。なお、シリコーンは、1つのSi原子と2つのO原子（水酸基のOを除く）とが結合するモノオキシ構造（以下、 R_3SiO 単位とも称する。）、1つのSi原子と1つのO原子（水酸基のOを除く）とが結合するジオキシ構造（以下、 R_2SiO_2 単位とも称する。）、1つのSi原子と3つのO原子（水酸基のOを除く）とが結合するトリオキシ構造（以下、 $RSiO_3$ 単位とも称する。）、1つのSi原子と4つのO原子（水酸基のOを除く）とが結合するテトラオキシ構造（以下、 SiO_4 単位とも称する。）を含み得る。

10

【0027】

分子中に含まれる全Si原子に占める R_2SiO_2 単位の割合が最も多い。また、分子中に含まれる R_2SiO_2 単位に対する $RSiO_3$ 単位の比： $RSiO_3$ 単位/ R_2SiO_2 単位（以下、T/D比とも称する。）は、例えば0より大きく、0.15以上であることが好ましい。T/D比が大きいくほど、第2層の強度が高く、第2層と第1層との結合力が高くなり、第2層の耐久性が高くなると考えられる。

20

【0028】

シリコーンの好ましい具体例として、ポリジメチルシロキサン骨格を主鎖として有するシリコーンが挙げられる。ポリジメチルシロキサン骨格において、一部のメチル基はフェニル基および/または水酸基に置換されていてもよい。また、主鎖を構成するケイ素原子の一部が $RSiO_3$ 単位または SiO_4 単位であり、分岐構造を有することが好ましい。

【0029】

負極活物質は、例えばSi含有材料を含む。Si含有材料は、充放電に伴う膨張と収縮が非常に大きい材料である。すなわち、Si含有材料は、高容量が期待できる反面、負極活物質の中でも、副反応を誘発しやすく、充放電サイクルにおける容量維持率を低下させやすいというデメリットを有する。一方、Si含有材料の表面を第1層で覆い、更に、第1層を介してシリコーンを含む第2層でSi含有材料の表面を覆う場合、副反応を抑制する効果が顕在化しやすく、上記のようなデメリットを大きく緩和することができる。

30

【0030】

負極合剤層に含まれるSi含有材料の含有量は、例えば、1質量%～30質量%であってもよい。この場合、Si含有材料と、Si含有材料以外の負極活物質とを併用してもよい。これにより、負極合剤層の全体的な体積変化を大きく緩和することができる。負極合剤層におけるSi含有材料の含有量は、例えば15質量%以下でもよい。負極合剤層に含まれるSi含有材料の含有量は、1質量%以上、15質量%以下でもよく、5質量%以上、10質量%以下でもよい。

40

【0031】

（負極活物質）

以下、負極活物質の内容について更に説明する。負極活物質とは、負極に含まれ、かつ電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出可能な材料をいう。ここでは、負極活物質は、少なくともSi含有材料を含む。

【0032】

Si含有材料は、例えば、リチウムイオン導電相と、リチウムイオン導電相に分散しているSi粒子とを含んでもよい。リチウムイオン導電相としては、例えば、ケイ素酸化物相、シリケート相および炭素相からなる群より選択される少なくとも1種を用いればよい

50

。このようなリチウムイオン導電相とSi粒子との複合材料は、Si粒子と電解液との直接の接触を抑制しつつ、負極に高容量を持たせるのに適している。Si含有材料として、例えば、以下の第1複合材料、第2複合材料および第3複合材料からなる群より選択される少なくとも1種を用い得る。

【0033】

<第1複合材料>

第1複合材料は、ケイ素酸化物相と、ケイ素酸化物相に分散した第1Si粒子とを含む。第1複合材料は、Si含有材料の中では安定性が高く、体積変化も小さい点で優れている。高い安定性は、ケイ素酸化物相に分散した第1Si粒子の粒子径が小さく、深い充電が進行しにくいためと考えられる。ケイ素酸化物相は、リチウムイオンを不可逆的にトラップするサイトが比較的多く、Si含有材料の中では不可逆容量が大きくなる傾向がある。第1複合材料は、第2複合材料よりも大きな不可逆容量を有し得る。ケイ素酸化物相によるリチウムイオンのトラップは、第1複合材料の構造の安定性を高めるとともに、体積変化の抑制にも寄与していると考えられる。

10

【0034】

第1複合材料は、例えば、ケイ素酸化物を、アルゴン等の不活性ガスを有する非酸化性雰囲気中で加熱し、不均化反応を行うことで得ることができる。不均化反応では、Si微結晶がケイ素酸化物相中に均一に生成し得る。不均化反応により生成するSi粒子のサイズは小さく、例えば、平均粒径を100nm未満とすることができ、5nm~50nmの範囲とすることもできる。ケイ素酸化物相の主成分(例えば95~100質量%)は二酸化ケイ素である。すなわち、第1複合材料は、SiO₂相と、SiO₂相内に分散している第1Si粒子とを含み得る。この場合、第1複合材料は、全体として、一般式SiO_xで表すことができる。x値の範囲は、0 < x < 2であればよいが、好ましくは0.9 < x < 1.1であってもよく、x = 1でもよい。

20

【0035】

第1複合材料の平均粒径は、1~20μmであればよく、5~12μmが好ましい。上記粒径範囲では、充放電に伴うSi含有材料の体積変化による応力を緩和しやすく、良好なサイクル特性を得やすくなる。

【0036】

<第2複合材料>

第2複合材料は、シリケート相と、シリケート相内に分散している第2Si粒子とを含む。シリケート相は、例えば、長周期型周期表の第1族元素および第2族元素からなる群より選択される少なくとも1種を含めばよい。長周期型周期表の第1族元素および長周期型周期表の第2族元素としては、例えば、リチウム(Li)、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)等を用い得る。その他の元素としてアルミニウム(Al)、ホウ素(B)、ランタン(La)、リン(P)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)などを含んでも良い。中でも、不可逆容量が小さく、初期の充放電効率が低いことから、リチウムを含むシリケート相(以下、リチウムシリケート相とも称する。)が好ましい。すなわち、第2複合材料は、リチウムシリケート相と、リチウムシリケート相内に分散している第2Si粒子とを含んでもよい。リチウムシリケート相と、リチウムシリケート相内に分散している第2Si粒子とを含む第2複合材料を、以下、LSXとも称する。

30

40

【0037】

リチウムシリケート相は、リチウム(Li)と、ケイ素(Si)と、酸素(O)とを含む酸化物相であればよく、他の元素を含んでもよい。リチウムシリケート相におけるSiに対するOの原子比: O/Siは、例えば、2より大きく、4未満である。この場合、安定性およびリチウムイオン伝導性の面で有利である。好ましくは、O/Siは、2より大きく、3未満である。リチウムシリケート相におけるSiに対するLiの原子比: Li/Siは、例えば、0より大きく、4未満である。リチウムシリケート相に含まれ得るLi、SiおよびO以外の元素としては、例えば、鉄(Fe)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)

50

Ni)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、モリブデン(Mo)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)等が挙げられる。

【0038】

リチウムシリケート相は、式： $Li_{2z}SiO_{2+z}$ ($0 < z < 2$) で表される組成を有し得る。安定性、作製容易性、リチウムイオン伝導性等の観点から、 z は、 $0 < z < 1$ の関係を満たすことが好ましく、 $z = 1/2$ がより好ましい。

【0039】

<第3複合材料>

第3複合材料は、炭素相と、炭素相内に分散している第3Si粒子とを含む(以下、第3複合材料をSi-C材料とも称する。)。炭素相は、例えば、非晶質炭素で構成され得る。非晶質炭素は、例えばハードカーボンでもよく、ソフトカーボンでもよく、それ以外でもよい。非晶質炭素は、例えば、炭素源を不活性雰囲気下で焼結し、得られた焼結体を粉砕すれば得ることができる。Si-C材料は、例えば、炭素源とSi粒子とを混合し、ボールミル等の攪拌機で混合物を破碎しながら攪拌し、その後、混合物を不活性雰囲気中で焼成すれば得ることができる。炭素源としては、例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリビニルピロリドン、セルロース、スクロースなどの糖類や水溶性樹脂等を用いてもよい。炭素源とSi粒子とを混合する際には、例えば、炭素源とSi粒子をアルコールなどの分散媒中に分散させてもよい。

10

【0040】

第2複合材料に含まれる第2Si粒子の含有量および第3複合材料に含まれる第3Si粒子の含有量は、それぞれ独立に、例えば、40重量%以上、80重量%以下であればよい。これにより、電池の高容量化とサイクル特性の向上を両立しやすくなる。製造方法が限定される第1複合材料と異なり、第2複合材料および第3複合材料では、第2Si粒子および第3Si粒子の含有量を任意に変化させ得るため、高容量負極の設計が容易である。第1複合材料と、第2および/または第3複合材料とを併用するとともに、これらの負極合剤層における分布を制御することで、Siの利用率が高められる場合でも、良好なサイクル特性と高容量とを両立し得るようになる。

20

【0041】

第2および第3複合材料は、不可逆容量が小さい点で優れている。シリケート相および炭素相は、リチウムイオンを不可逆的にトラップするサイトが少ないためである。第2および/または第3複合材料を用いることで、優れた充放電効率が得られるようになる。特に充放電の初期にその効果が顕著である。

30

【0042】

第2および第3Si粒子の平均粒径は、それぞれ独立に、例えば、500nm以下であり、400nm以下であってもよく、200nm以下であってもよい。第2Si粒子が、このように大きな平均粒径を有することで、第2および第3複合材料の容量を容易に高めることができるようになる。一方、500nm以下であれば、充放電時の第2および第3Si粒子の体積変化が比較的小さくなり、第2および第3複合材料の構造安定性が向上する。ここで、第2および第3Si粒子の平均粒径は、少なくとも初回の充電を経過後の値である。

40

【0043】

シリケート相および/または炭素相内に分散しているSi粒子は、通常は、複数の結晶子で構成される。Si粒子の結晶子サイズは、例えば30nm以下が好ましい。この場合、充放電に伴うSi粒子の膨張収縮による体積変化を極力小さくできるため、サイクル特性が更に高められる。例えば、Si粒子の収縮時にSi粒子の周囲に空隙が形成されてSi粒子とその周囲との接点が減少することによるSi粒子の孤立が抑制され、充放電効率の低下が抑制される。Si粒子の結晶子サイズの下限值は、特に限定されないが、例えば5nm以上である。結晶子サイズは、10nm以上、30nm以下でもよく、15nm以上、25nm以下でもよい。

【0044】

50

第2および第3複合材料の平均粒径は、それぞれ独立に、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であればよく、 $5 \sim 12 \mu\text{m}$ であってもよい。上記粒径範囲では、充放電に伴うSi含有材料の体積変化による応力を緩和しやすく、良好なサイクル特性を得やすくなる。

【0045】

各Si含有材料（各複合材料）に含まれるSi粒子の含有量は、Si-NMRにより測定することができる。以下、Si-NMRの望ましい測定条件を示す。

【0046】

測定装置：バリアン社製、固体核磁気共鳴スペクトル測定装置（INOVA-400）

プローブ：Varian 7mm CP MAS-2

MAS：4.2 kHz

MAS速度：4 kHz

パルス：DD（45°パルス+シグナル取込時間1Hデカップル）

繰り返し時間：1200 sec

観測幅：100 kHz

観測中心：-100 ppm付近

シグナル取込時間：0.05 sec

積算回数：560

試料量：207.6 mg

各Si含有材料（各複合材料）に含まれるSi粒子の平均粒径は、Si含有材料の断面SEM（走査型電子顕微鏡）写真から測定し得る。具体的には、Si粒子の平均粒径は、任意の100個の各Si粒子の最大径を平均して求められる。

【0047】

各Si粒子の結晶子サイズは、Si粒子のX線回折（XRD）パターンのSi（111）面に帰属される回折ピークの半値幅からシェラーの式により算出される。

【0048】

各Si含有材料（各複合材料）の平均粒径は、レーザー回折散乱法で測定される粒度分布において、体積積算値が50%となる粒径（体積平均粒径）を意味する。測定装置には、例えば、株式会社堀場製作所（HORIBA）製「LA-750」を用いることができる。

【0049】

なお、第2複合材料の組成は、例えば、以下の方法により分析することができる。

【0050】

電池を分解し、負極を取り出し、エチレンカーボネート等の非水溶媒で洗浄し、乾燥した後、クロスセクションポリッシャー（CP）により負極合剤層の断面加工を行い、試料を得る。電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて、試料断面の反射電子像を得、第2複合材料の断面を観察する。オージェ電子分光（AES）分析装置を用いて、観察された第2複合材料について元素の定性定量分析を行えばよい（加速電圧10 kV、ビーム電流10 nA）。

【0051】

例えば $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$ で表されるLSXであれば、得られたリチウム（Li）含有量と酸素（O）の含有量から、 $2z$ と $(2+z)$ の比を求めればよい。

【0052】

なお、上記の試料の断面観察や分析では、Liの拡散を防ぐために、試料の固定にはカーボン試料台を用いればよい。試料断面を変質させないためには、試料を大気に曝すことなく保持搬送するトランスファーベッセルを使用すればよい。

【0053】

<負極活物質としての炭素材料>

負極合剤層は、負極活物質として、炭素材料（以下、第2炭素材料とも称する。）を含んでもよい。第2炭素材料は、Si含有材料に比べ、充放電時の膨張および収縮の度合いが小さいため、Si含有材料と併用することで電池のサイクル特性を向上させやすい。負

10

20

30

40

50

極活物質中の第2炭素材料の含有量は、例えば、70質量%以上、99質量%以下であればよく、85質量%以上、99質量%以下でもよく、90質量%以上、95質量%以下でもよい。これにより、高容量化と、より良好なサイクル特性を両立しやすくなる。

【0054】

第2炭素材料としては、例えば、黒鉛、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）等が例示できる。中でも、充放電の安定性に優れ、不可逆容量も少ない黒鉛が好ましい。黒鉛とは、黒鉛型結晶構造を有する材料を意味し、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン粒子等が含まれる。第2炭素材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0055】

なお、第3複合材料のリチウムイオン導電層である炭素相は、第2炭素材料には含めず、第1炭素材料にも含めない。

【0056】

（第1層）

以下、第1層について更に説明する。既に述べたように、第1層を形成する第1炭素材料は、負極活物質に導電性を付与し、もしくは負極活物質の導電性を高める役割と、電解液と負極活物質との直接の接触を抑制する役割とを有する。よって、第1層は、負極活物質の中でも導電性に比較的乏しい成分や、負極活物質の中でも電解液との副反応を誘発しやすい成分を覆うように選択的に形成してもよい。例えば、Si含有材料と第2炭素材料とを負極活物質として併用する場合には、電解液との副反応を誘発しやすいSi含有材料の表面の少なくとも一部を選択的に第1層で被覆し、第2炭素材料の表面に第1層を形成する手順は省略してよい。

【0057】

Si含有材料の中でも、第1複合材料（ SiO_x ）および第2複合材料（LSX等）のリチウムイオン導電相は、電子伝導性に乏しいため、第1複合材料および第2複合材料の表面には、導電性を有する第1層を形成することが望ましい。

【0058】

第1層の厚さは、例えば、2nm以上、100nm以下が好適であるが、二次電池の用途、負極活物質の種類、第1炭素材料の種類や構造によって適宜制御すればよい。なお、第1層の厚さは、第1層が形成された負極活物質の断面を、断面SEM（走査型電子顕微鏡）写真、TEM-EELSなどの手法で分析すれば測定できる。第1層の厚さは、任意の3箇所において測定し、その平均値をとればよい。

【0059】

第1層の形成方法は、特に限定されない。例えば、第1層を形成する対象となる負極活物質と第1炭素材料の原料とを混合し、得られた混合物を不活性雰囲気中にて高温で焼成し、第1炭素材料の原料を炭化させれば形成することができる。焼成物が凝集している場合は、適度に粉砕し、篩を用いて、所望の粒度分布に制御すればよい。第1炭素材料の原料としては、ピッチ、タール、有機ポリマーなどを用いる。また、化学蒸着法（CVD法）、真空蒸着法などの気相法によって第1層を形成してもよい。また、第1炭素材料と第1層を形成する対象となる負極活物質とをボールミルなどのメディアを用いる混合装置で混合してもよい。

【0060】

（第2層）

以下、第2層について更に説明する。既に述べたように、第2層は、電解液と負極活物質との副反応を抑制するとともに、第1層の剥離を抑制する役割を有する。第2層は、少なくとも第1層を有する負極活物質に、第1層の少なくとも一部を覆うように形成される。

【0061】

負極合剤層に含まれるシリコンの含有量は、例えば、0.01質量%以上、1質量%以下であり、0.05質量%以上、0.5質量%以下が好ましい。この範囲では、負極活物質の表面に、十分量の低抵抗の第2層を容易に形成することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

第2層の厚さは、例えば、2 nm以上、20 nm以下が好適であり、5 nm以上、10 nm以下がより好ましい。第2層の厚さは、第2層が形成された負極活物質の断面を、断面SEM（走査型電子顕微鏡）写真、TEM-EELSなどの手法で分析すれば測定できる。第2層の厚さは、任意の3箇所において測定し、その平均値をとればよい。

【 0 0 6 3 】

第2層の形成方法は、特に限定されないが、例えば、第2層を形成する対象となる負極活物質（少なくとも第1層を有する負極活物質を含む）とシリコンとを接触させればよい。このとき、シリコンとして反応性官能基を有するシリコンを用い、負極活物質もしくは第1層の表面に存在する官能基と反応性官能基とを反応させて化学結合を形成してもよい。また、第2層を形成する対象となる負極活物質とシリコンの原料とを混合し、得られた混合物中でシリコンの原料を反応させてシリコンを生成させてもよい。第2層を形成する対象となる負極活物質と、シリコンまたはその原料とを接触させ、もしくは混合するときは、シリコンまたはその原料の代わりに、シリコンまたはその原料を溶媒と混合して調製された溶液を用いてもよい。この場合、溶媒は適宜のタイミングで揮発させればよい。

10

【 0 0 6 4 】

第2層を形成する手順は、上記のように簡易であるため、負極合剤層に含まれる全ての負極活物質を対象として第2層を形成してもよい。例えば、負極合剤層を形成した後、負極合剤層に対して所定の手順を施すことにより、負極合剤層に含まれる負極活物質全体に非選択的に第2層を形成することができる。

20

【 0 0 6 5 】

〔 負 極 〕

以下、負極について更に説明する。負極は、例えば、シート状の負極集電体と、負極集電体上に形成された負極合剤層とを具備する。負極合剤層は、例えば、負極活物質を含む負極合剤を分散媒に分散させた負極スラリーを、負極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。負極合剤層は、負極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。

【 0 0 6 6 】

負極合剤は、必須成分として、負極活物質を含み、任意成分として、結着剤、導電助剤、増粘剤等を含むことができる。

30

【 0 0 6 7 】

負極集電体としては、無孔の導電性基板（金属箔等）、多孔性の導電性基板（メッシュ体、ネット体、パンチングシート等）が使用される。負極集電体の材質としては、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金等が例示できる。

【 0 0 6 8 】

結着剤としては、樹脂材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等のフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂；アラミド樹脂等のポリアミド樹脂；ポリイミド、ポリアミドイミド等のポリイミド樹脂；ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、エチレン-アクリル酸共重合体等のアクリル樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル等のビニル樹脂；ポリビニルピロリドン；ポリエーテルサルホン；スチレン-ブタジエン共重合ゴム（SBR）等のゴム状材料等が例示できる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【 0 0 6 9 】

導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック等のカーボンブラック、カーボンナノチューブ（以下、CNTとも称する。）、金属繊維、フッ化カーボン、金属粉末、酸化亜鉛やチタン酸カリウム等の導電性ウイスキー、酸化チタン等の導電性金属酸化物、フェニレン誘導体等の有機導電性材料などが例示できる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

50

【0070】

導電助剤の中でもCNTは、Si含有材料と併用する導電助剤として好適である。CNTは、繊維状であるため、充電によって膨張したSi含有材料が放電によって収縮するときにSi含有材料の周囲に空隙が形成された場合でも、Si含有材料と炭素材料との接点を確保するのに有効である。

【0071】

以下、負極の製造方法の一例について説明する。

【0072】

(i) まず、負極合剤を分散媒に分散させた負極スラリーを準備する。ただし、負極合剤は、第1層を有する負極活物質を含み、第1層は負極活物質の表面の少なくとも一部を覆っており、第1層は第1炭素材料を含んでいる。第1層を有する負極活物質は、既に述べたように、例えば、第1層を形成する対象となる負極活物質と第1炭素材料の原料(ピッチなど)とを混合し、混合物を不活性雰囲気中にて高温で焼成することで形成される。

10

【0073】

(ii) 次に、負極スラリーを負極集電体上に塗布し、分散媒を揮発させることにより塗膜を形成する。負極スラリーの負極集電体上への塗布方法は、特に限定されない。分散媒を揮発させた後の乾燥塗膜を圧延してもよい。なお、圧延は、以下に説明する手順で第1層の表面の少なくとも一部を被覆する第2層を形成した後に行ってもよい。

【0074】

(iii) シリコンを含む溶液(以下、シリコン溶液と称する。)を準備する。シリコン溶液は、シリコンを溶媒に溶解させれば得ることができる。シリコン溶液におけるシリコン濃度は、例えば、0.5~10質量%であればよい。

20

【0075】

シリコンの重量平均分子量(Mw)は、例えば、80以上、10000以下であってもよく、80以上、1000以下であってもよく、500以上、3000以下であってもよく、100以上、1000以下であってもよい。このような範囲では、負極活物質の表面に、可逆的な弾性変形に対して安定であるとともに、低抵抗の第2層を容易に形成することができる。

【0076】

(iv) 次に、負極集電体上に形成された負極合剤の塗膜をシリコン溶液と接触させる。例えば、負極合剤の塗膜を負極集電体とともにシリコン溶液に浸漬し、シリコン溶液から引き上げた後、溶媒を揮発させる。これにより、第1層の表面の少なくとも一部がシリコンを含む第2層で覆われる。このとき、第2層は、第1層を有する負極活物質だけでなく、第1層を有さない負極活物質にも形成されるが、特に問題はなく、むしろ第1層を有さない負極活物質と電解液との副反応を抑制する効果が期待できる。

30

【0077】

次に、本開示の実施形態に係る二次電池について詳述する。二次電池は、例えば、上記負極と、正極と、非水電解液とを備える。

【0078】

〔正極〕

正極は、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極活物質を含む。正極は、例えば、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを具備する。正極合剤層は、正極合剤を分散媒に分散させた正極スラリーを、正極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。正極合剤層は、正極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。正極合剤は、必須成分として、正極活物質を含み、任意成分として、結着剤、導電剤等を含むことができる。

40

【0079】

正極活物質としては、例えば、リチウム含有複合酸化物を用いることができる。例えば、 Li_aCoO_2 、 Li_aNiO_2 、 Li_aMnO_2 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Ni}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_{1-}$

50

bO_c 、 $Li_aNi_{1-b}M_bO_c$ 、 $Li_aMn_2O_4$ 、 $Li_aMn_{2-b}M_bO_4$ 、 $LiMPO_4$ 、 Li_2MPO_4F (Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、Bよりなる群から選択される少なくとも1種である。)が挙げられる。ここで、 $a = 0 \sim 1.2$ 、 $b = 0 \sim 0.9$ 、 $c = 2.0 \sim 2.3$ である。なお、リチウムのモル比を示すa値は、充放電により増減する。

【0080】

中でも、 $Li_aNi_bM_{1-b}O_2$ (Mは、Mn、CoおよびAlよりなる群から選択された少なくとも1種であり、 $0 < a \leq 1.2$ であり、 $0.3 \leq b \leq 1$ である。)で表されるリチウムニッケル複合酸化物が好ましい。高容量化の観点から、 $0.85 \leq b \leq 1$ を満たすことがより好ましい。結晶構造の安定性の観点からは、MとしてCoおよびAlを含む $Li_aNi_bCo_cAl_dO_2$ ($0 < a \leq 1.2$ 、 $0.85 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.15$ 、 $0 < d \leq 0.1$ 、 $b + c + d = 1$)が更に好ましい。

10

【0081】

結着剤および導電剤としては、負極について例示したものと同様のものが使用できる。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛を用いてもよい。

【0082】

正極集電体の形状および厚みは、負極集電体に準じた形状および範囲からそれぞれ選択できる。正極集電体の材質としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン等が例示できる。

20

【0083】

[電解液]

電解液は、溶媒と電解質塩とを含む。溶媒としては、非水溶媒を用いることができ、水を用いてもよい。非水電解質二次電池の代表例であるリチウムイオン二次電池を作製する場合、電解質塩は少なくともリチウム塩を含む。

【0084】

電解液におけるリチウム塩の濃度は、例えば 0.5 mol/L 以上、 2 mol/L 以下が好ましい。リチウム塩濃度を上記範囲に制御することで、イオン伝導性に優れ、適度の粘性を有する電解液を得ることができる。ただし、リチウム塩濃度は上記に限定されない。

【0085】

非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、鎖状カルボン酸エステル等が用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)等が挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメチルカーボネート(DMC)等が挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、
- ブチロラクトン(GBL)、
- バレロラクトン(GVL)等が挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル等が挙げられる。非水溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0086】

リチウム塩としては、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiSCN$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、ホウ酸塩類、イミド塩類等が挙げられる。ホウ酸塩類としては、ビス(1,2-ベンゼンジオレート(2-)-O,O')ホウ酸リチウム、ビス(2,3-ナフタレンジオレート(2-)-O,O')ホウ酸リチウム、ビス(2,2'-ビフェニルジオレート(2-)-O,O')ホウ酸リチウム、ビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-O,O')ホウ酸リチウム等が挙げられる。イミド塩類としては、ビスフルオロスルホニルイミドリチウム($LiN(FSO_2)_2$:以下、LFSIとも称する。)、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム($LiN(CF_3SO_2)_2$)、トリフルオロメタンスルホン酸ノナフ

40

50

ルオロブタンスルホン酸イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$)、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$) 等が挙げられる。これらの中でも、 LiPF_6 および LiFSI の少なくとも一方が好ましい。リチウム塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0087】

[セパレータ]

通常、正極と負極との間には、セパレータを介在させることが望ましい。セパレータは、イオン透過度が高く、適度な機械的強度および絶縁性を備えている。セパレータとしては、微多孔薄膜、織布、不織布等を用いることができる。セパレータの材質としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンが好ましい。

10

【0088】

二次電池の構造の一例としては、正極および負極がセパレータを介して巻回されてなる電極群と電解液とが外装体に収容された構造が挙げられる。正極および負極がセパレータを介して積層されてなる積層型の電極群等、他の形態の電極群が適用されてもよい。二次電池は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型、シート型もしくはラミネート型等、いずれの形態であってもよい。

【0089】

以下、図1Aおよび図1Bを参照しながら、本開示の一実施形態に係る非水電解液二次電池について説明する。図1Aは、非水電解液二次電池の構造の一例を模式的に示す一部を切り欠いた平面図である。図1Bは、図1AのX-X'線における断面図である。

20

【0090】

図1Aおよび図1Bに示されるように、非水電解液二次電池100は、シート型の電池であり、極板群4と、極板群4を収容する外装ケース5とを備えている。

【0091】

極板群4は、正極10、セパレータ30および負極20をこの順で積層した構造であり、正極10と負極20とがセパレータ30を介して対向している。これにより、極板群4が形成されている。極板群4には、非水電解液が含浸されている。

【0092】

正極10は、正極活物質層1aと正極集電体1bとを含む。正極活物質層1aは、正極集電体1bの表面に形成されている。

30

【0093】

負極20は、負極合剤層2aと負極集電体2bとを含む。負極合剤層2aは、負極集電体2bの表面に形成されている。

【0094】

正極集電体1bには正極タブリード1cが接続され、負極集電体2bには負極タブリード2cが接続されている。正極タブリード1cおよび負極タブリード2cは、それぞれ外装ケース5の外まで延伸している。

【0095】

正極タブリード1cと外装ケース5との間および負極タブリード2cと外装ケース5との間は、それぞれ絶縁タブフィルム6によって絶縁されている。

40

【0096】

以下、本開示を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0097】

(比較例1)

(1) 負極の作製

Si含有材料として、平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の SiO_x ($x=1$) (第1Si含有材料)を準備した。 SiO_x は、 SiO_2 相と、 SiO_2 相内に分散しているSi粒子(第1Si粒子)とを含む。 SiO_x に含まれるSi粒子の含有量は50質量%であった。Si粒子の平均粒径は20nmであった。

50

【0098】

SiO_xの表面に第1炭素材料を含む第1層を形成した。第1炭素材料の量は、Si含有材料と第1炭素材料との合計質量に対して5質量%とした。具体的には、SiO_xを石炭ピッチと混合し、混合物を不活性雰囲気中にて800で焼成し、SiO_xの表面の少なくとも一部を第1炭素材料を含む第1層で被覆した。その後、第1層を有するSiO_xを粉碎し、篩を用いて、平均粒径5μmに調整した。

【0099】

第1層を有するSiO_x、アセチレンブラック、ポリアクリルアミドを、75:15:10の質量比で含む水を分散媒とする負極スラリーを調製し、その後、負極スラリーを負極集電体である電解銅箔の片面に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、負極集電体の片面に負極合剤層が形成された負極シートを作製した。

10

【0100】

負極シートを図2(a)の形状に切り出し、評価用の負極20を得た。図2(a)において、60mm×40mmの領域が負極として機能させる領域であり、10mm×10mmの突起部分はタブリード2cとの接続領域である。その後さらに、図2(b)に示すように、上記接続領域上に形成された負極合剤層2aを削り取り、負極集電体2bを露出させた。その後、図2(c)に示すように、負極集電体2bの露出部分を負極タブリード2cと接続し、負極タブリード2cの外周の所定の領域を絶縁タブフィルム6で覆った。

【0101】

(2) 対極の作製

電解銅箔(集電体)の片面にリチウム金属箔を貼り付けることによって対極シートを作製した。

20

【0102】

対極シートを負極と同様の形状に切り出し、負極と同様に形成した接続領域上に形成されたリチウム金属箔を剥がし取り、集電体を露出させた。その後、負極と同様に集電体の露出部分をタブリードと接続し、タブリードの外周の所定の領域を絶縁タブフィルムで覆った。

【0103】

(3) 非水電解液の調製

フルオロエチレンカーボネート(FEC)とジメチルカーボネート(DMC)との体積比20:80の混合溶媒に、LiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解させて非水電解液を調製した。

30

【0104】

(4) 評価用セルの作製

上記の評価用負極と対極とを用いて、負極規制の設計容量114mAhのセルを作製した。まず、負極と対極とをアラミドコート有するポリエチレン製セパレータ(厚み15μm)2枚を介して負極合剤層とリチウム金属箔とが重なるように対向させて極板群を得た。次に、長方形に切り取ったAlラミネートフィルム(厚み100μm)を半分折りたたみ、長辺側の端部を230で熱封止し、筒状にした。その後、作製した極板群を、短辺側の一方から筒の中に入れ、Alラミネートフィルムの端面と各タブリードの熱溶着樹脂の位置を合わせて230で熱封止した。次に、筒の熱封止されていない短辺側から非水電解液を1.2cm³注液し、注液後、0.02MPaの減圧下で3分間静置後に大気圧に戻す操作を2回実施し、負極合剤層内に非水電解液を含浸させた。最後に、注液した側のAlラミネートフィルムの端面を230で熱封止し、比較例1の評価用セルBを得た。なお、評価用セルの作製は、露点-60以下のドライエア雰囲気で行った。

40

【0105】

(実施例1~4)

負極の作製において、負極スラリーを負極集電体の表面に塗布し、塗膜を乾燥させ、圧延した後に、乾燥塗膜を負極集電体とともに、所定のシリコン溶液に浸漬し、その後、シリコン溶液から引き上げ、110で12時間乾燥させた。このとき、第1層を有す

50

る Si 含有材料に、第 1 層を介してシリコンを含む第 2 層が形成される。この点以外、比較例 1 と同様に負極を作製し、実施例 1 ~ 4 の電池 A 1 ~ A 4 をそれぞれ作製した。なお、シリコン溶液は、以下のシリコンを 2 質量%の濃度でジメチルカーボネート (DMC) に溶解させたものである。

【0106】

<実施例 1>

シリコン A 1 : 信越化学工業株式会社製の KR 4 0 0 (疎水性基としてメチル基のみを有するシリコンオリゴマー)

<実施例 2>

シリコン A 2 : 信越化学工業株式会社製の KR 3 0 0 (疎水性基としてメチル基とフェニル基を有するシリコンポリマー)

10

<実施例 3>

シリコン A 3 : 信越化学工業株式会社製の KR 3 1 1 (疎水性基としてメチル基とフェニル基を有するシリコンポリマー)

<実施例 4>

シリコン A 4 : 信越化学工業株式会社製の KR 1 1 2 (疎水性基としてメチル基を有するシリコンポリマー)

なお、TD 比は、高い方から順に、シリコン A 1 > A 2 > A 3 > A 4 の序列である。いずれもポリジメチルシロキサン骨格を主鎖として有し、シリコン A 2、A 3 では一部のメチル基がフェニル基に置換されている。

20

【0107】

上記で作製した各電池について、以下の方法で評価を行った。

【0108】

[評価]

評価用セルを、一对の 10 x 5 cm のステンレス鋼 (厚み 6 mm) のクランプで挟んで 3.2 MPa で加圧固定した。

【0109】

<第 1 サイクル>

25 の恒温槽中で、0.05 C (1 C は設計容量を 1 時間で放電する電流値) の定電流で 2 時間かけて負極にリチウムを充電し、その後、12 時間休止させた。次に、0.05 C の定電流でセル電圧 0.01 V まで更に負極にリチウムを充電し、その後、20 分間休止させた。次に、0.05 C の定電流でセル電圧 1.5 V まで負極からリチウムを放電させ、その後、20 分間休止させた。

30

【0110】

<第 2 ~ 3 サイクル>

次に、0.05 C の定電流でセル電圧 0.01 V まで負極にリチウムを充電し、その後、20 分間休止させた。次に、0.05 C の定電流でセル電圧 1.5 V まで負極からリチウムを放電させ、その後、20 分間休止させた。

【0111】

<第 4 ~ 25 サイクル>

0.3 C の定電流でセル電圧 0.01 V まで負極にリチウムを充電し、その後、20 分間休止させ、引き続き、0.3 C の定電流でセル電圧 1.5 V まで負極からリチウムを放電させ、その後、20 分間休止させるサイクルを繰り返した。

40

【0112】

充放電は 25 の環境下で行った。このとき、初回の放電容量を 100% としたときの 25 サイクル目までの容量維持率の推移を図 3 に示す。

【0113】

なお、 $(1/X) I t$ は、電流を表し、 $(1/X) I t (A) = \text{定格容量} (Ah) / X (h)$ であり、 X は定格容量分の電気を充電または放電するための時間を表す。例えば、 $0.5 I t$ とは、 $X = 2$ であり、電流値が定格容量 $(Ah) / 2 (h)$ であることを意味

50

する。

【 0 1 1 4 】

図 3 より、S i 含有材料にシリコンを含む第 2 層を形成した実施例 1 ~ 4 の電池 A 1 ~ A 4 では、第 2 層を形成しなかった比較例 1 の電池 B に比べて優れたサイクル特性が得られることが理解できる。また、T / D 比が大きいほど、優れた容量維持率が得られている。

【 0 1 1 5 】

次に、図 4 A に、実施例 1 の電池 A 4 で用いた負極に含まれる S i 含有材料の断面 S E M 写真を示す。また、図 4 B ~ 図 4 D は、図 3 A の番号 1 ~ 8 で指す領域の T E M - E E L S 分析の結果である。図 4 B は S i - L エッジのスペクトルを、図 4 C は C - K エッジのスペクトルを、図 4 D は O - L エッジのスペクトルをそれぞれ示している。図中、番号 1、2 で指す領域は S i 含有材料 (S i O _x) であり、番号 3、4 で指す領域は、第 1 層を形成する第 1 炭素材料であり、番号 5、6 で指す領域は、シリコンを含む領域である。これらの図から、S i 含有材料の表面に、第 1 炭素材料を含む第 1 層とシリコンを含む第 2 層とが形成されていることが確認できる。なお、第 1 層の厚さは、概ね 2 0 n m、第 2 層の厚さは、概ね 5 n m であった。

10

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 1 6 】

本開示に係る二次電池用負極は、移動体通信機器、携帯電子機器等の主電源として高容量が要求される二次電池において有用である。

20

【 符号の説明 】

【 0 1 1 7 】

- 1 a 正極活物質層
- 1 b 正極集電体
- 1 c 正極タブリード
- 2 a 負極合剤層
- 2 b 負極集電体
- 2 c 負極タブリード
- 4 極板群
- 5 外装ケース
- 6 絶縁タブフィルム
- 1 0 正極
- 2 0 負極
- 3 0 セパレータ
- 1 0 0 非水電解液二次電池

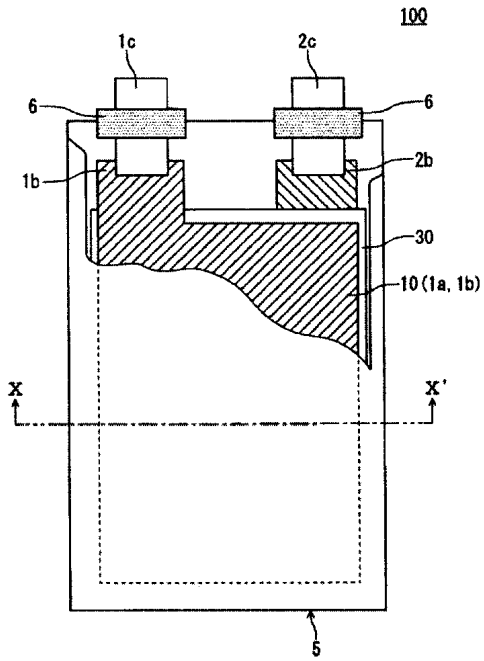
30

40

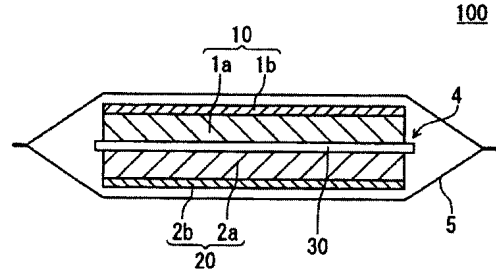
50

【図面】

【図 1 A】



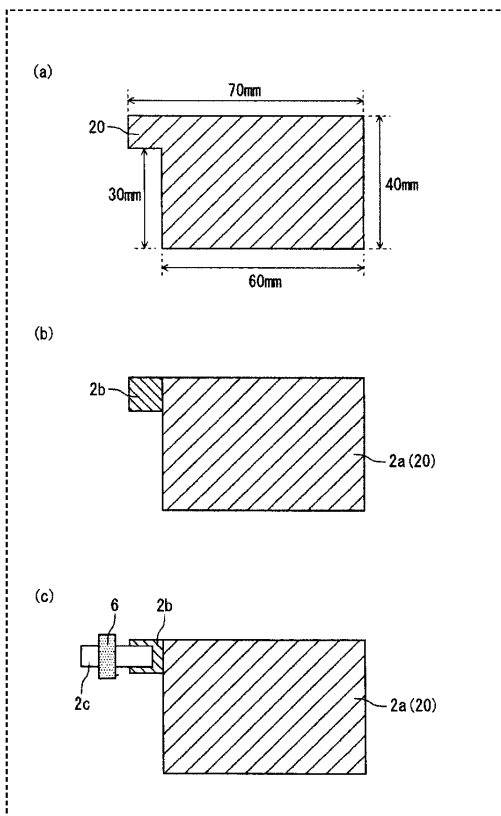
【図 1 B】



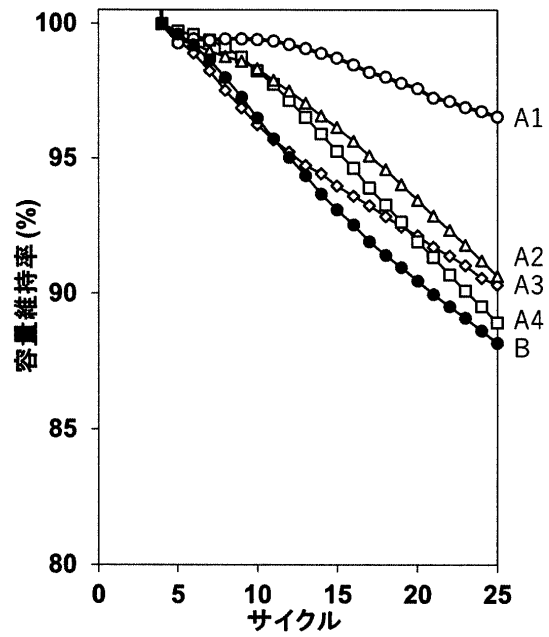
10

20

【図 2】



【図 3】

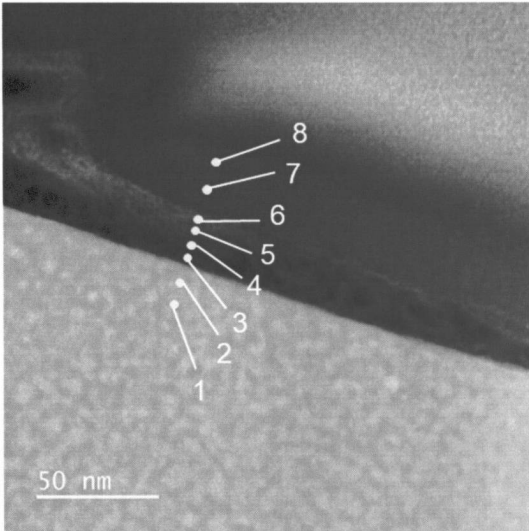


30

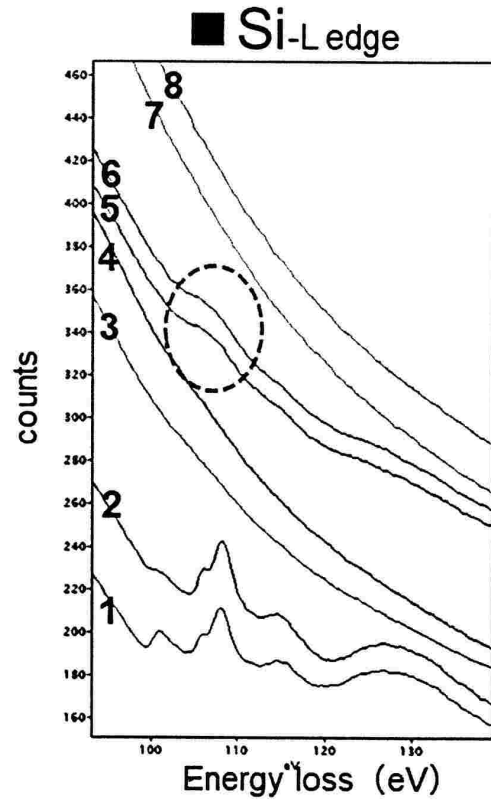
40

50

【 4 A 】



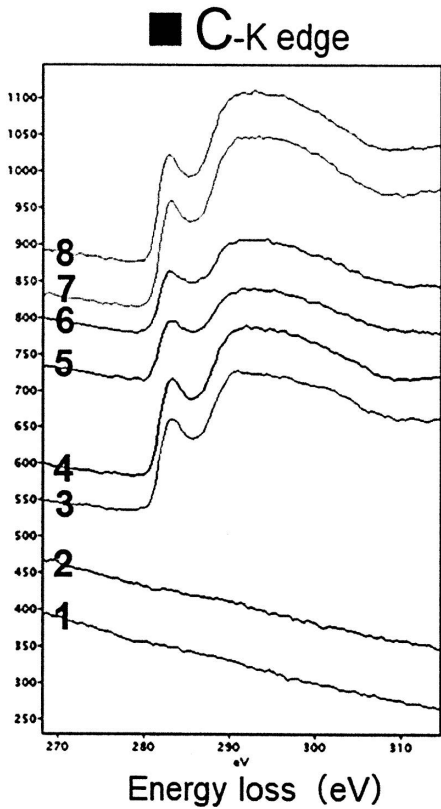
【 4 B 】



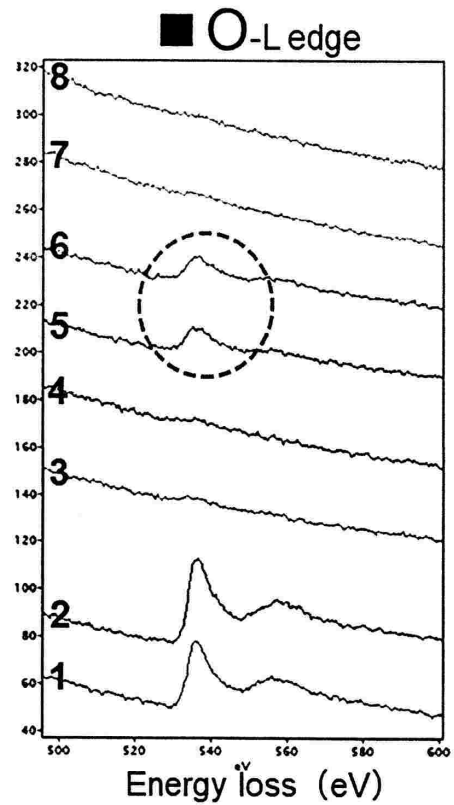
10

20

【 4 C 】



【 4 D 】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

F I

H 0 1 M 4/36

C

H 0 1 M 4/36

A

大阪府守口市松下町 1 番 1 号 パナソニックエナジー株式会社内

(72)発明者 坂田 基浩

大阪府守口市松下町 1 番 1 号 パナソニックエナジー株式会社内

審査官 松嶋 秀忠

(56)参考文献

特開 2 0 0 6 - 0 4 9 2 6 6 (J P , A)

特開 2 0 1 3 - 0 6 9 5 3 1 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 3 / 0 2 4 6 3 9 (W O , A 1)

特開 2 0 1 0 - 2 2 5 5 6 1 (J P , A)

特開 2 0 1 1 - 0 1 4 2 9 8 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 1 3 - 6 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 0 5 8 7