

(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
2015 年 3 月 5 日(05.03.2015)



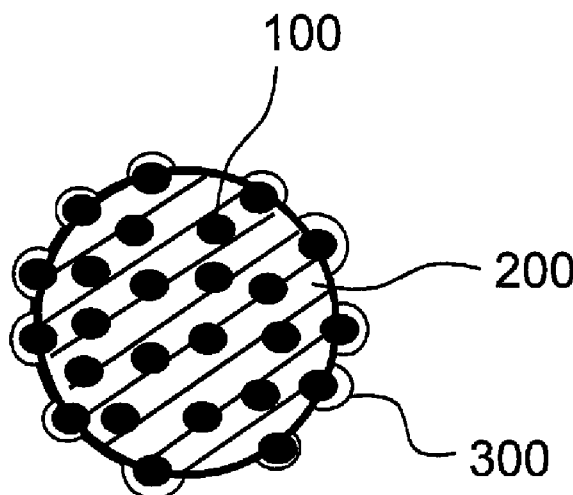
(10) 国際公開番号
WO 2015/029100 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/1391* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072698
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 26 日(26.08.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日立オートモティブシステムズ株式会社 (HITACHI AUTOMOTIVE SYSTEMS, LTD.)
[JP/JP]; 〒3128503 茨城県ひたちなか市高場 2 5
2 0 番地 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者: 関 栄二(SEKI, Eiji); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 6 号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 木村 尚貴(KIMURA, Naoki);
〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 6
号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 永井 冬紀(NAGAI, Fuyuki); 〒1000011 東京都千代田区内幸町 2 丁目 2 番 2 号 富国生命ビル 永井特許事務所 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, 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, SA, 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, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NEGATIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERIES, LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY, AND METHOD FOR MANUFACTURING NEGATIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極活物質、リチウムイオン二次電池、およびリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法

図 1



(57) Abstract: A negative-electrode active material for lithium-ion secondary batteries. Negative-electrode active-material particles comprise aggregates of silicon particles and SiO₂ particles. Said aggregates each comprise a plurality of silicon particles dispersed within SiO₂, said silicon particles including silicon particles that have protruding sections wherein part of the surface of the particle protrudes from the surface of the SiO₂. SiO₂ layers are formed on the surfaces of said protruding sections, said SiO₂ layers being between 1 and 9 nm thick, inclusive.

(57) 要約: リチウムイオン二次電池用負極活物質であって、負極活物質粒子は Si 粒子と SiO₂ 粒子との凝集体からなり、凝集体は、SiO₂ 内に複数の Si 粒子が分散されて構成され、複数の Si 粒子には、表面の一部が SiO₂ の表面から突出した突出部を有する Si 粒子を含まれ、突出部の表面には SiO₂ 層が形成され、SiO₂ 層の厚さは、1 nm 以上、かつ、9 nm 以下、である。

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用負極活物質、リチウムイオン二次電池、および
リチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用負極活物質、リチウムイオン二次電池、およびリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、高エネルギー密度を有する二次電池としてリチウムイオン二次電池が着目され、その研究開発及び商品化が急速に進められている。その結果、携帯電話やノートパソコン向け等の小型民生用機器にリチウムイオン二次電池が幅広く普及している。さらに、地球温暖化、燃料枯渇、脱原子力発電等の観点から、家庭用、産業用、車載用等の蓄電池として、従来よりも高容量な大型のリチウムイオン二次電池が求められている。リチウムイオン二次電池の高容量化のための一つの方策として、負極活物質材料にSi（ケイ素）を用いることが知られている。しかし、Siは、充放電による体積変化が黒鉛の4倍もあるため、充放電に伴って負極の崩壊が発生すること、また、電解液が分解され易くサイクル特性が劣る等の課題がある。

[0003] 特許文献1には、Siの微結晶がSi系化合物に分散した構造を有する粒子を負極活物質として用いた非水電解質二次電池について開示されている。また、特許文献2には、 SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.6$) で表されるSi酸化物からなる粒状体と、該粒状体の表面を被覆する炭化ケイ素被膜と、で構成した負極活物質を用いたリチウムイオン二次電池について開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-323284

特許文献2：特開 2 0 1 2 - 1 7 8 2 6 9

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献 1 に開示された構造を有する粒子を負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池においては、粒子表面に露出した S i が電解液を分解するため、容量維持率が低い（サイクル特性が悪い）という問題がある。また、特許文献 2 に開示された構成の負極活物質を作製するためには、C V D 装置等の高価で大がかりな製造装置が必要となるため、製造コストが高くなるという問題がある。

[0006] 本発明は、容量維持率の優れたリチウムイオン二次電池用負極活物質を、高価で大がかりな製造設備を用いずに製造コストを抑えて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] 本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質は、S i 粒子と S i O 2 粒子との凝集体からなり、該凝集体は、S i O 2 内に複数の S i 粒子が分散されて構成され、複数の S i 粒子には、表面の一部が S i O 2 の表面から突出した突出部を有する S i 粒子を含まれ、突出部の表面には S i O 2 層が形成され、S i O 2 層の厚さは、1 n m 以上、かつ、9 n m 以下、である。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、容量維持率の優れたリチウムイオン二次電池用負極活物質を、高価で大がかりな製造設備を必要とせずに製造コストを抑えて提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図 1 は、本発明に係る負極活物質を模式的に示す断面図である。

[図2]図 2 は、本発明に係る負極活物質の製造工程を示すフローチャートである。

[図3]図 3 は、円筒形リチウムイオン二次電池の断面図である。

[図4]図4は、円筒形リチウムイオン二次電池の分解斜視図である。

[図5]図5は、円筒形リチウムイオン二次電池の発電要素の分解断面斜視図である。

[図6]図6は、実施例および比較例に関して、負極活物質の SiO_2 層厚さとリチウム二次電池の容量維持率を示す表である。

[図7]図7は、 SiO_2 層の厚さと容量維持率の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、図面を参照して、本発明について説明する。図1は、本発明に係る負極活物質を模式的に示す断面図である。図1に示した通り、本発明に係る負極活物質は、 SiO_2 粒子200の内部に Si 粒子100が分散された構造を有している。 Si 粒子100の多くは SiO_2 粒子200の内部に分散されているが、一部の Si 粒子100は SiO_2 粒子200の表面から突出している。この突出した Si 粒子1の表面には SiO_2 層300が設けられている。 SiO_2 層300の厚さは1nm以上、かつ、9nm以下である。ここで、 Si 粒子は活物質の作用を担っている。もし、 Si 粒子が SiO_2 層により被覆されずに電解液に直接接する状態でリチウムイオン二次電池を構成した場合、電位により Si 粒子表面で電解液が分解し塩として析出する。電解液が分解するに従って、リチウムイオン二次電池の抵抗は上昇し、その結果、電池容量が低下する。すなわち、容量維持率の低下（サイクル劣化）が起こる。本発明に係る負極活物質においては、 SiO_2 粒子200の表面から突出した Si 粒子100の表面は SiO_2 層300により被覆されているため、 Si 粒子と電解液が直接接触することがない。その結果、電解液が塩として析出することを抑制し、電池の容量維持率を高い状態に維持することができる。また、 Si 粒子を SiO_2 層により被覆することで、充放電の際の Si 粒子の体積変化を抑制することができる。

[0011] SiO_2 粒子200の表面から突出した Si 粒子100の表面を被覆する SiO_2 層300の厚さが1nm未満の場合、被覆が十分でないため、電解液の分解を抑制する効果や Si 粒子の体積変化を抑制する効果が小さい。一

方、 SiO_2 層300の厚さが9nmを超える場合、電解液の分解を抑制する効果は高くなるが、リチウムイオンとSiの反応が阻害されるため、電池の容量維持率が低下する。

[0012] SiO_2 粒子200の粒径は、1～30 μm であることが好ましく、3～10 μm であることがより好ましい。 SiO_2 粒子200の粒径は、製造条件を変更することで適宜調節できる。 SiO_2 粒子200の粒径が、1 μm 未満の場合、 SiO_2 粒子の凝集が激しくなり、粒子の取り扱いが難しくなる。また、 SiO_2 粒子の粒径が30 μm を超える場合、 SiO_2 粒子の中心に近い部分のSi粒子までの距離が大きくなる。 SiO_2 の導電性は低いので、このように SiO_2 粒子の中心に近い部分のSi粒子は電池の充放電に関与できなくなる。この結果、電池の初期容量は低下する。

[0013] Si粒子100の粒径は、1～100nmであることが好ましく、3～20nmであることがより好ましい。また、負極活物質全体の質量に対するSi粒子の質量の割合は、40～80質量%であることが好ましい。このような比率となるようにSi粒子を分散させると、 SiO_2 粒子表面から突出するSi粒子の数は多くなる。もし、Si粒子の表面が SiO_2 層により被覆されていない場合には、既に説明したように、分解される電解液の量が多くなり電池の容量維持率は低下する。しかし、本発明の負極活物質においては、 SiO_2 粒子表面から突出したSi粒子は SiO_2 層により被覆されているため、電解液の分解は抑制され、電池の容量維持率を高く保つことができ、また、Si粒子の比率が大きくなるので、電池の容量を大きくすることができる。

[0014] 図2は、本発明に係る負極活物質の製造工程を示すフローチャートである。本発明に係る負極活物質の製造工程は、Si粒子と SiO_2 粒子とを混合する混合工程、 SiO_2 粒子を凝集させ、同時にSi結晶を成長させる不均化反応工程、不均化反応工程により内部にSi結晶粒子が分散した SiO_2 粒子を粉砕する粉砕工程、および、粉砕された粒子の表面に露出したSiの表面を酸化して SiO_2 層で被覆する酸化処理工程からなる。

[0015] (混合工程)

ボールミルのドラムにSi粒子とSiO₂粒子とを適当な比率で投入する。ドラムを約150rpmの回転速度で所定時間回転させ、Si粒子とSiO₂粒子とを混合して混合粒子を調製する。

[0016] (不均化反応工程)

上記混合粒子を、アルゴンガス雰囲気中で1000℃まで昇温後、3時間保持する。これにより不均化反応が起こり、凝集したSiO₂中に、結晶成長したSi粒子が分散したSi分散粒子が得られる。

[0017] (粉砕工程)

上記Si分散粒子を再びボールミルのドラムに投入し、ドラムを約500rpmの回転速度で所定時間回転させる。これにより、上記Si分散粒子を粉砕して所望の大きさの粉砕Si分散粒子を得る。

[0018] (酸化処理工程)

上記粉砕Si分散粒子の表面には結晶化したSi粒子が突出して露出した部分が存在する。この粉砕Si分散粒子を、高温雰囲気中で酸化処理することで、表面に突出し露出したSi粒子の表面を酸化してSiO₂層を形成する。このようにして本発明に係る負極活物質は製造される。

[0019] 本発明に係る負極活物質の組成をSiO_xで表した場合、 x の値は $0.2 \leq x \leq 1.2$ であることが好ましい。なお、露出したSi粒子の表面を被覆するSiO₂層の厚さは、酸化処理する際の条件である温度および時間により適宜調節することができる。この酸化処理工程では、その前工程である不均化反応工程に用いた設備を用いることができる。また、露出したSi粒子の表面を被覆するための材料を特別には必要としない。従って、Si粒子の表面を被覆するために大がかりな製造設備を導入する必用がなく、その結果、製造コストを抑えることができる。

[0020] (負極の作製)

以上の工程により製造された本発明に係る負極活物質を用いて負極を作製する。負極は、負極板としての銅箔表面に、負極活物質と負極バインダから

なる負極合剤を塗布することにより、負極合剤層を形成して作製される。負極合剤には、負極合剤層の導電性を高める目的で、必要に応じて導電剤を添加してもよい。導電剤としては、カーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー及び金属炭化物等のカーボン材料が使用可能である。これらの材料は、それぞれ単独で用いても、あるいは、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0021] 負極バインダとしては、スチレンーブタジエンゴム（SBR）とカルボキシメチルセルロース（CMC）を用いることが好ましく、負極バインダの比率は、負極活物質、SBR、およびCMCの質量比で、98：1：1程度であることが好ましい。なお、負極バインダとしては、負極活物質と負極板を密着させるものであれば、上記のSBRやCMC以外の材料でも使用可能である。例えば、フッ化ビニリデン、四フッ化エチレン、アクリロニトリル、エチレンオキシド等の単独重合体、あるいはこれらの共重合体等も使用可能である。

[0022] 次に、本発明に係る負極活物質を負極に適用したリチウムイオン二次電池について、図3～図5を参照して説明する。図3は、円筒形リチウムイオン二次電池の一実施の形態を示す断面図、図4は、その分解斜視図、図5は、その発電要素の分解断面斜視図である。円筒形リチウムイオン二次電池1は、上部が開口された円筒形の電池缶2と電池缶2の上部を封口する電池蓋3とで構成された電池容器4を有する。電池缶2の材料には鉄等が用いられる。電池容器4の内部には、次に説明する発電用の各構成部材と非水電解液5が収容されている。

[0023] 電池缶2の上端側（開口部2b側）には、内側に突き出した溝2aが形成されている。電池缶2の内部には発電要素10が配置される。発電要素10は、電池缶2の中心軸に沿って中空部を有する円筒形の軸芯15、および軸芯15の周囲にセパレータを介して捲回された正極板と負極板で構成される。軸芯15には、電池缶2の中心軸方向（図3の上下方向）の上端部の内側に中空部に比べて直径の大きな溝15aが形成されている。溝15aには薄

い円筒状の正極集電板 27 が圧入されている。正極集電板 27 は、円板状の基部 27a と、基部 27a から軸芯 15 側に突出して軸芯 15 に圧入される下部筒部 27b と、基部 27a から電池蓋 3 側に突き出た上部筒部 27c とを有する。

[0024] 正極集電板 27 の上部筒部 27c には正極タブ 16 が溶接されている。具体的な溶接方法としては、複数の正極タブ 16 を、正極集電板 27 の上部筒部 27c の外周部に密着させた状態として、その上から押え部材 28 をリング状に巻き付けて仮固定し、その状態で超音波溶接により、正極タブ 16 を上部筒部 27c および押え部材 28 に溶接する。

[0025] 軸芯 15 の下端側外周部には、外径を小さくした段部 15b が形成され、段部 15b には負極集電板 21 が圧入され固定されている。負極集電板 21 は、例えば、銅合金により形成される。円板状の基部 21a には、軸芯 15 の段部 15b に圧入するための開口部 21b が形成され、外周部には、電池缶 2 の底部側に向かって突き出す外周筒部 21c が形成されている。基部 21a には、軸芯 15 の中空軸に注入された非水電解液 5 を発電要素 10 に浸透させるための開口部 21d (図 4 参照) が形成されている。

[0026] 負極集電板 21 の外周筒部 21c には負極タブ 17 が溶接されている。具体的な溶接方法としては、複数の負極タブ 17 を、負極集電板 21 の外周筒部 21c の外周部に密着させ、押え部材 22 をリング状に巻き付けて仮固定し、この状態で超音波溶接により、負極タブ 17 を外周部材 21c および押え部材 22 に溶接する。負極集電板 21 の基部 21a には、接続リード板 50 が超音波溶接等により接合されている。接続リード板 50 は、抵抗溶接等により電池缶 2 の底部 2c に接合されている。

[0027] 複数の正極タブ 16 が正極集電板 27 に溶接され、また、複数の負極タブ 17 が負極集電板 21 に溶接されることにより、正極集電板 27、負極集電板 21、および発電要素 10 により、一体的にユニット化された発電ユニット 20 が構成される。電池容器 4 の内部に注入される非水電解液 5 の一例として、リチウム塩がカーボネート系溶媒に溶解した電界液が挙げられる。

[0028] 正極集電板 27 は、例えば、アルミニウム系金属により形成されている。図 4 に示す通り、正極集電板 27 の基部 27 a には、開口部 27 d および 27 e が形成されている。開口部 27 d は電池内部で発生するガスを放出するための開口部であり、開口部 27 e は接続リード板 50 を電池缶 2 に溶接する際に、電極棒（図示せず）を挿通するための開口部である。具体的には、電極棒を開口部 27 e から差し込み、軸芯 15 の中空部を通してその先端部で接続リード板 50 を電池缶 2 の底部 2 c の内面に押し付け、接続リード板 50 を電池缶 2 に抵抗溶接する。負極集電板 21 に接続されている電池缶 2 の底面は、発電要素 10 に充電された電力を電池缶 2 から取り出す際の出力端子として作用する。正極集電板 27 の基部 27 a の上面には、複数のアルミニウム箔が積層されて構成されたフレキシブルな接続部材 33 が、その一端を溶接されて接合されている。

[0029] 正極集電板 27 の上部筒部 27 c 上には、電池蓋ユニット 30 が配置されている。電池蓋ユニット 30 は、絶縁性樹脂材料によるリング形状の絶縁板 34、絶縁板 34 の開口部 34 a に嵌入された接続板 35、接続板 35 に溶接されたダイアフラム 37、およびダイアフラム 37 にかしめと溶接により固定された電池蓋 3 により構成される。絶縁板 34 は、開口部 34 a および下方に突出する側部 34 b を有している。接続板 35 の下面には、接続部材 33 が、正極集電板 27 の基部 27 a の上面に溶接された一端とは反対側の端部が溶接されることで接合されている。

[0030] 接続板 35 は、アルミニウム系金属で形成され、中央側がゆるやかに下方に撓んだ皿形に形成されている。接続板 35 の中央部は厚さが薄く、その中心部には上方に凸状のドーム形に形成された突起部 35 a が設けられており、突起部 35 a を囲んで複数の開口部 35 b が形成されている。開口部 35 b は、電池内部に発生するガスを放出する機能を有している。接続板 35 の突起部 35 a はダイアフラム 37 の中央部の底面に抵抗溶接または摩擦攪拌接合により接合されている。ダイアフラム 37 はアルミニウム系金属で形成され、ダイアフラム 37 の中央部には、プレスにより上面側を V 字形状に押

し潰して薄肉部分とした円形の切込み 37 a が形成されている。ダイアフラム 37 は、電池の安全性確保のために設けられており、電池内部で発生したガスにより電池の内部圧力が上昇した場合、その圧力により切込み 37 a が開裂して内部のガスを放出する機能を有する。

[0031] ダイアフラム 37 は、周縁部が電池蓋 3 の周縁部に固定されている。ダイアフラム 37 は、部品段階では、その周縁部が電池蓋 3 側（上方）に向かって垂直に起立する側壁 37 b を有している。この側壁 37 b によりダイアフラム 37 の上方に設けられた空間に電池蓋 3 を収容し、側壁 37 b を電池蓋 3 の上面側にかしめ加工により屈曲させて電池蓋 3 を固定する。

[0032] 電池蓋 3 は、炭素鋼等の鉄により形成され、表裏両面にニッケルめっきが施されている。電池蓋 3 は、ダイアフラム 37 に接触する円盤状の周縁部 3 a と、周縁部 3 a から上方に突出する筒部 3 b からなる。筒部 3 b の中央部には開口部 3 c が形成されている。開口部 3 c は、電池内部に発生するガス圧によりダイアフラム 37 の切込み 37 a が開裂した際、ガスを電池外部に放出させるためのものである。電池蓋 3 は、発電要素 10 に蓄電された電力を電池缶 2 から取り出す際の出力端として作用する。

[0033] ダイアフラム 37 と電池蓋 3 とのかしめ部は、絶縁部材からなるガスケット 43 により覆われている。ガスケット 43 は、部品段階では、リング状の基部 43 a の周側縁に、上方にほぼ垂直に起立して形成された外周壁部 43 b を有する形状を有している。ガスケット 43 によりダイアフラム 37 と電池蓋 3 とのかしめ部を覆うには、プレス等により、電池缶 2 と共に外周壁部 43 b を内側に屈曲させて、基部 43 a と外周壁部 43 b により、ダイアフラム 37 と電池蓋 3 のかしめ部を挟み込む。これにより、電池蓋 3、ダイアフラム 37、絶縁板 34、および接続板 35 が一体となった電池蓋ユニット 30 が構成される。ガスケット 43 の具体的な材料としては、ゴムを使用しているが、フッ素系樹脂を用いてもよい。

[0034] 次に、図 5 を用いて発電要素 10 の構造について説明する。発電要素 10 は、軸芯 15 の周囲に、正極板 11、負極板 12、第 1 のセパレータ 13、

および第2のセパレータ14が捲回されて構成される。第1のセパレータ13および第2のセパレータ14は、例えば、厚さ40 μ mの絶縁性のポリエチレン製多孔質体からなる。

[0035] 軸芯15には内周から、第1のセパレータ13と第2のセパレータ14が重ねられた状態で数周捲回されている。なお、図5においては簡潔に示すために、1周だけ捲回した状態が示されている。この位置から、第2のセパレータ14、負極板12、第1のセパレータ13、正極板11の順となるように、これらを重ねた状態で数回捲回され、外周側から、第1のセパレータ13、負極板12、第2のセパレータ14、正極板11の順となるように捲回されている。従って、負極板12は正極板11より1周多く捲回されている。最外周における第1のセパレータ13の終端は接着テープ19により固定される。

[0036] 正極板11は、アルミニウムからなる長尺形状の正極金属箔11aの両面に正極合剤が塗布されることで正極処理部11bが形成されたものである。正極金属箔11aの上方側の側縁には正極合剤が塗布されずに正極金属箔11aが露出した正極合剤未処理部11cが設けられている。この正極合剤未処理部11cには、軸芯15の軸に沿って上方に突き出すための複数の正極タブ16が等間隔に正極合剤未処理部11cと一体的に形成されている。

[0037] 正極合剤は、正極活物質と正極導電材と正極バインダとからなる。正極活物質としては、コバルト、マンガン、ニッケル等の遷移金属のリチウム酸化物が挙げられる。また、正極バインダとしては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）やフッ素ゴム等が挙げられる。

[0038] 正極合剤を溶媒に分散させて調製した正極合剤スラリーを、正極金属箔11aとしての厚さ20 μ mのアルミニウム箔の両面に均一な厚さに塗布し、溶媒を乾燥させた後、プレス機により所望の形状に裁断する。正極合剤の塗布厚さは、例えば片面約40 μ mである。正極金属箔11aをプレス機により裁断する際、複数の正極タブ16も同時に形成する。複数の正極タブ16の形状は実質的に同一である。なお、正極合剤を正極金属箔11aに塗布す

る方法としては、ロール塗工法、スリットダイ塗工法等が挙げられる。

[0039] 負極板 12 は、銅箔からなる長尺形状の負極金属箔 12 a の両面に負極合剤が塗布されることで負極処理部 12 b が形成されたものである。負極金属箔 12 a の下方側の側縁には負極合剤が塗布されずに負極金属箔 12 a が露出した負極合剤未処理部 12 c が設けられている。この負極合剤未処理部 12 c には、軸芯 15 の軸に沿って正極タブ 16 とは反対方向の下方に突き出すための複数の負極タブ 17 が等間隔に負極合剤未処理部 12 c と一体的に形成されている。

[0040] 負極合剤は、負極活物質と負極バインダと増粘剤とからなる。負極活物質としては、黒鉛炭素が挙げられる。負極を作製するには、負極合剤を溶媒に分散させて調製した負極合剤スラリーを、負極金属箔 12 a としての厚さ 10 μm の圧延銅箔の両面に均一な厚さに塗布し、溶媒を乾燥させた後、プレス機により所望の形状に裁断する。負極合剤の塗布厚さは例えば、片面約 40 μm である。負極金属箔 12 a をプレスにより裁断する際、複数の負極タブ 17 も同時に形成する。複数の負極タブ 17 の形状はいずれも実質的に同一である。なお、負極合剤を負極金属箔 12 a に塗布する方法としては、ロール塗工法、スリットダイ塗工法等が挙げられる。

[0041] 第 1 のセパレータ 13 および第 2 のセパレータ 14 の幅は共に、正極板 11 の幅および負極板 12 のいずれの幅よりも大きい。また、負極板 12 の負極処理部 12 b の幅および長さは、それぞれ正極板 11 の正極処理部 11 b の幅および長さよりも大きい。すなわち、正極処理部 11 b に対応する負極金属箔 12 a の全領域は負極処理部 12 b で覆われる構成となっている。このような構成とする理由は次の通りである。リチウムイオン二次電池においては、正極活物質であるリチウムがイオン化してセパレータを浸透し、負極活物質に吸蔵される。この際、正極活物質の領域に対応する負極金属箔 12 a の領域に負極活物質が形成されずに負極金属箔 12 a が露出していると、負極金属箔 12 a にリチウムが析出して内部短絡が発生する原因となる。上記のように、少なくとも正極処理部 11 b に対応する負極金属箔 12 a の全

領域が負極処理部 12b で覆われることにより、リチウム析出に伴う内部短絡が発生することを防止できる。次に、本実施形態のリチウムイオン二次電池 20 の実施例について説明する。

[0042] (実施例 1)

本発明に係る負極活物質を次の手順により作製した。平均直径が共に $4\ \mu\text{m}$ の Si 粒子と SiO_2 粒子を 1 : 1 のモル比となるようにボールミルのドラムに投入し、ドラムを 150 rpm の回転速度で回転させて、Si 粒子と SiO_2 粒子とを混合して混合粒子を調製した。この混合粒子をアルゴンガス雰囲気中で 1000°C まで昇温し、その状態で 3 時間保持して不均化反応を発生させ、凝集した SiO_2 中に、結晶成長した Si 粒子が分散した Si 分散粒子を調製した。この Si 分散粒子を再びボールミルのドラムに投入し、ドラムを 500 rpm の回転速度で回転させて Si 分散粒子を粉砕し、粉砕 Si 分散粒子を調製した。次に、粉砕 Si 分散粒子を、大気中で 300°C の温度で 15 分間保持することで酸化処理を行い、Si 分散粒子の表面に突出し露出した Si 粒子の表面を酸化して SiO_2 層を形成することで、実施例 1 の負極活物質を得た。上記 SiO_2 層の厚さを測定したところ 1 nm であった。なお SiO_2 層の厚さの測定は、FIB (集束イオンビーム) により、酸化処理後の Si 分散粒子に切断加工を施して断面を形成し、その断面を STEM (走査透過電子顕微鏡) により観察することにより行った。

[0043] (実施例 2)

大気中での酸化処理を、 300°C で 1 時間保持としたこと以外は、実施例 1 と同様の手順で負極活物質を作製した。 SiO_2 層厚さの測定結果は 2 nm であった。

[0044] (実施例 3)

大気中での酸化処理を、 400°C で 1 時間保持としたこと以外は、実施例 1 と同様の手順で負極活物質を作製した。 SiO_2 層厚さの測定結果は 3 nm であった。

[0045] (実施例 4)

大気中での酸化処理を400℃で3時間保持としたこと以外は、実施例1と同様の手順で負極活物質を作製した。SiO₂層厚さの測定結果は4 nmであった。

[0046] (実施例5)

大気中での酸化処理を400℃で5時間保持としたこと以外は、実施例1と同様の手順で負極活物質を作製した。SiO₂層厚さの測定結果は5 nmであった。

[0047] (実施例6)

大気中での酸化処理を500℃で1時間保持としたこと以外は、実施例1と同様の手順で負極活物質を作製した。SiO₂層厚さの測定結果は4 nmであった。

[0048] (比較例1)

大気中での酸化処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同様の手順で負極活物質を作製した。SiO₂層厚さの測定結果は0.3 nmであった。

[0049] (比較例2)

大気中の酸化処理を1000℃で3時間保持としたこと以外は、実施例1と同様の手順で負極活物質を作製した。SiO₂層厚さの測定結果は10 nmであった。

[0050] (リチウム二次電池の作製)

実施例1～6および比較例1～2において作成した負極活物質を用いて負極を作製し、この負極を用いて、図3に示す構造のリチウム二次電池を作製した。

[0051] (サイクル特性の測定)

上記リチウムイオン二次電池に対して容量維持率を以下の手順により測定した。まず、上記リチウム二次電池に対して、25℃の温度で充電と放電を繰り返した。充電条件は、0.5 C相当の充電電流および上限電圧4.2 Vにより4時間の定電流定電圧充電とした。また、放電条件は、0.5 C相当の放電電流および下限電圧2.5 Vの定電流放電とした。上記充放電におい

て、1サイクル目の放電容量を測定し、この放電容量に対する20サイクル目の放電容量の比率（20サイクル目の放電容量／1サイクル目の放電容量）を容量維持率とした。この容量維持率の値によりサイクル特性を評価した。

[0052] 実施例1～6および比較例1～2の各負極活物質において、表面に突出し露出したSi粒子の表面を被覆するSiO₂層の厚さと、各リチウム二次電池の容量維持率について、図6の表に示す。また、図6に示したSiO₂層の厚さと電池の容量維持率の関係をプロットしたグラフを図7に示す。酸化処理工程を経て作製された実施例1～6および比較例2の負極活物質を負極に用いたリチウムイオン二次電池では、Si粒子を被覆したSiO₂層の厚さが1nmの場合に電池の容量維持率は55%となり最も高い値を示した。容量維持率は、SiO₂層の厚さが大きくなるにつれてゆるやかに低下し、SiO₂層の厚さが10nmの比較例2では20%まで低下した。これらの結果から、SiO₂層の厚さが1～9nmの場合、電池の容量維持率を25%以上とすることができるので好ましいことがわかる。また、SiO₂層の厚さが1～5nmの場合、電池の容量維持率を40%以上とすることができるので、より好ましいことがわかる。一方、酸化処理工程を経ていない比較例1の負極活物質を負極に用いたリチウムイオン二次電池では、容量維持率は23%であり、実施例1～6のリチウムイオン二次電池の容量維持率に比べて大幅に低いことがわかる。

[0053] 以上説明した通り、本発明によれば、容量維持率の優れたリチウムイオン二次電池用負極活物質を、高価で大がかりな製造設備を用いずに製造コストを抑えて提供することができる。

[0054] 上記の通り、種々の実施例や変形例について説明したが、本発明はこれらの内容に限定されるものではない。本発明の技術的思想の範囲内で考えられるその他の態様も本発明の範囲内に含まれる。

符号の説明

[0055] 1 リチウムイオン二次電池

- 2 電池缶
- 3 電池蓋
- 4 電池容器
- 5 非水電解液
- 1 1 正極板
- 1 2 負極板
- 1 3 第1のセパレータ
- 1 4 第2のセパレータ
- 1 5 軸芯
- 1 6 正極タブ
- 1 7 負極タブ
- 2 0 発電ユニット
- 2 1 負極集電板
- 2 7 正極集電板
- 3 0 電池蓋ユニット
- 1 0 0 Si粒子
- 2 0 0 SiO₂粒子
- 3 0 0 SiO₂層

請求の範囲

- [請求項1] リチウムイオン二次電池用負極活物質であって、
前記負極活物質はS i 粒子とS i O 2 粒子との凝集体からなり、
前記凝集体は、S i O 2 内に複数のS i 粒子が分散されて構成され、
前記複数のS i 粒子には、表面の一部が前記S i O 2 の表面から突出した突出部を有するS i 粒子を含まれ、
前記突出部の表面にはS i O 2 層が形成され、
前記S i O 2 層の厚さは、1 n m以上、かつ、9 n m以下、であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [請求項2] 請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質において、
前記S i O 2 層の厚さは、1 n m以上、かつ、5 n m以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [請求項3] 請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質において、
前記負極活物質の組成は、S i O x (0. 2 ≤ x ≤ 1. 2) で表されることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質を負極に用いたリチウムイオン二次電池。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法であって、
S i 粒子とS i O 2 粒子とを混合して混合粒子を作成する混合工程と、
前記混合粒子において、前記S i O 2 粒子を凝集させ、同時に、前記S i 粒子においてS i 結晶を成長させて凝集S i O 2 粒子を作製する不均化反応工程と、
前記凝集S i O 2 粒子を粉砕して粉砕S i O 2 粒子を作製する粉砕工程と、

前記粉砕 SiO_2 粒子の表面から突出した Si 粒子の突出部の表面を酸化して、前記突出部の表面を SiO_2 層で被覆する酸化処理工程と、からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

[請求項6] 請求項5に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法において、

前記不均化反応工程においては、前記混合粒子を不活性ガス雰囲気中で加熱し、

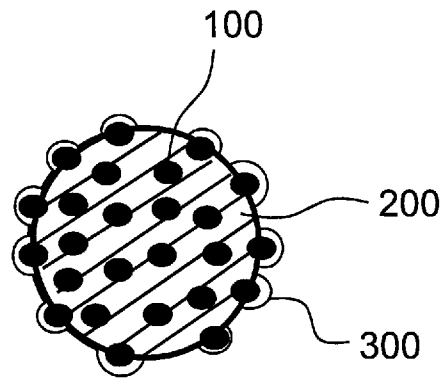
前記酸化処理工程においては、前記粉砕 SiO_2 粒子を、大気中または酸素雰囲気中において、所定温度に所定時間維持することを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

[請求項7] 請求項6に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法において、

前記所定温度は 300°C 以上、かつ、 500°C 以下であり、前記所定時間は、15分以上、かつ、5時間以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

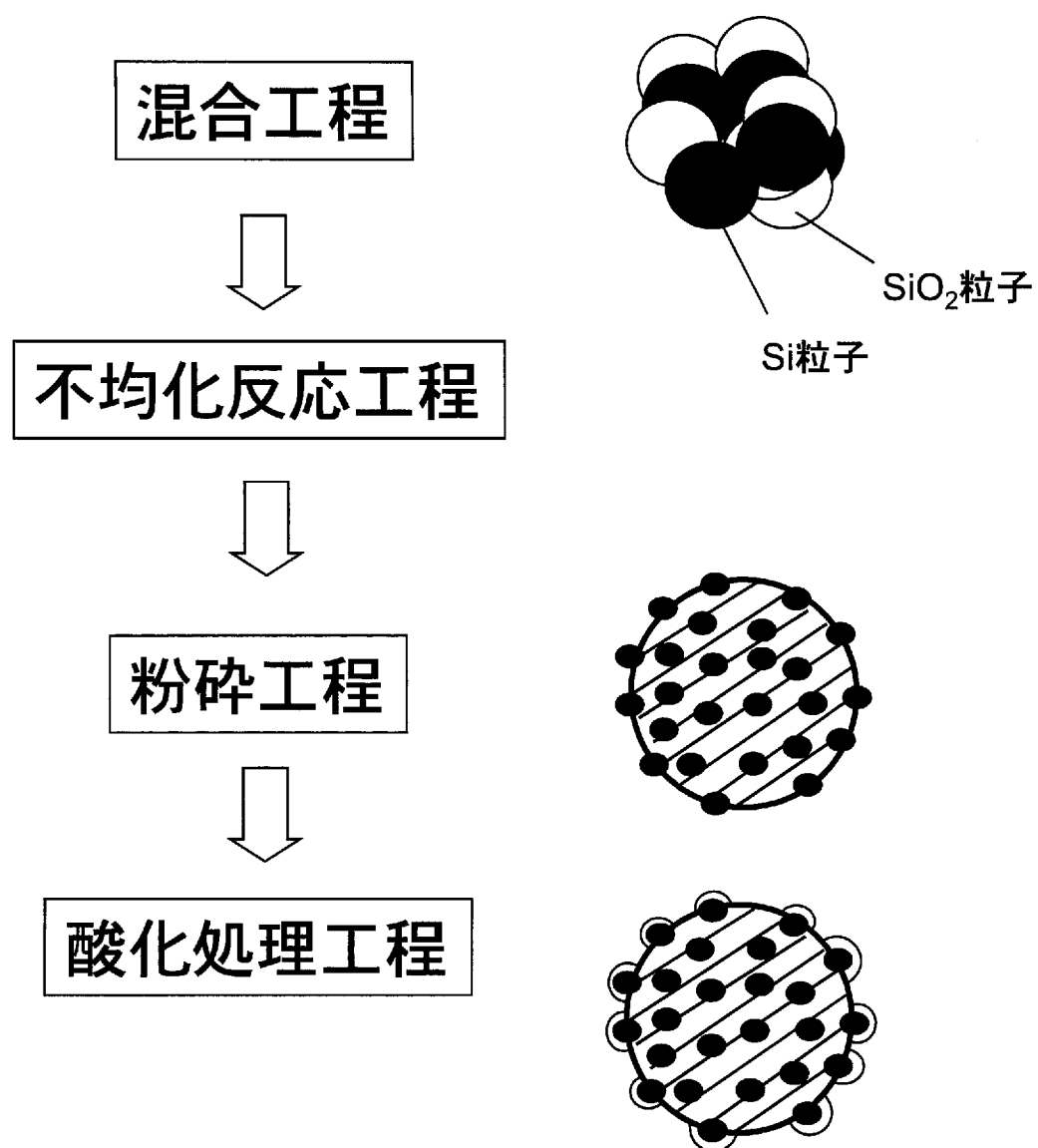
[図1]

図 1



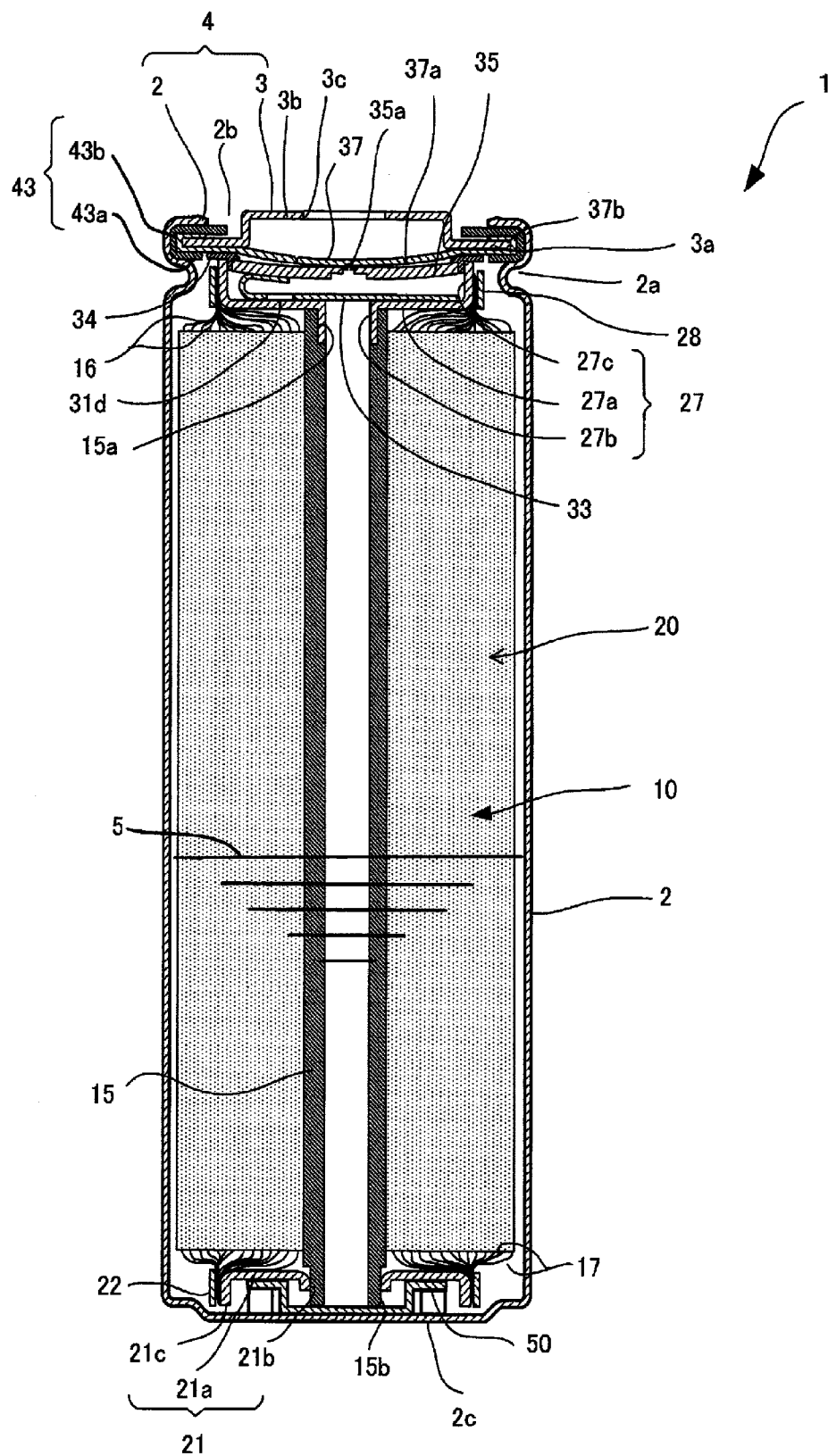
[図2]

図 2



[図3]

図 3



[図4]

図 4

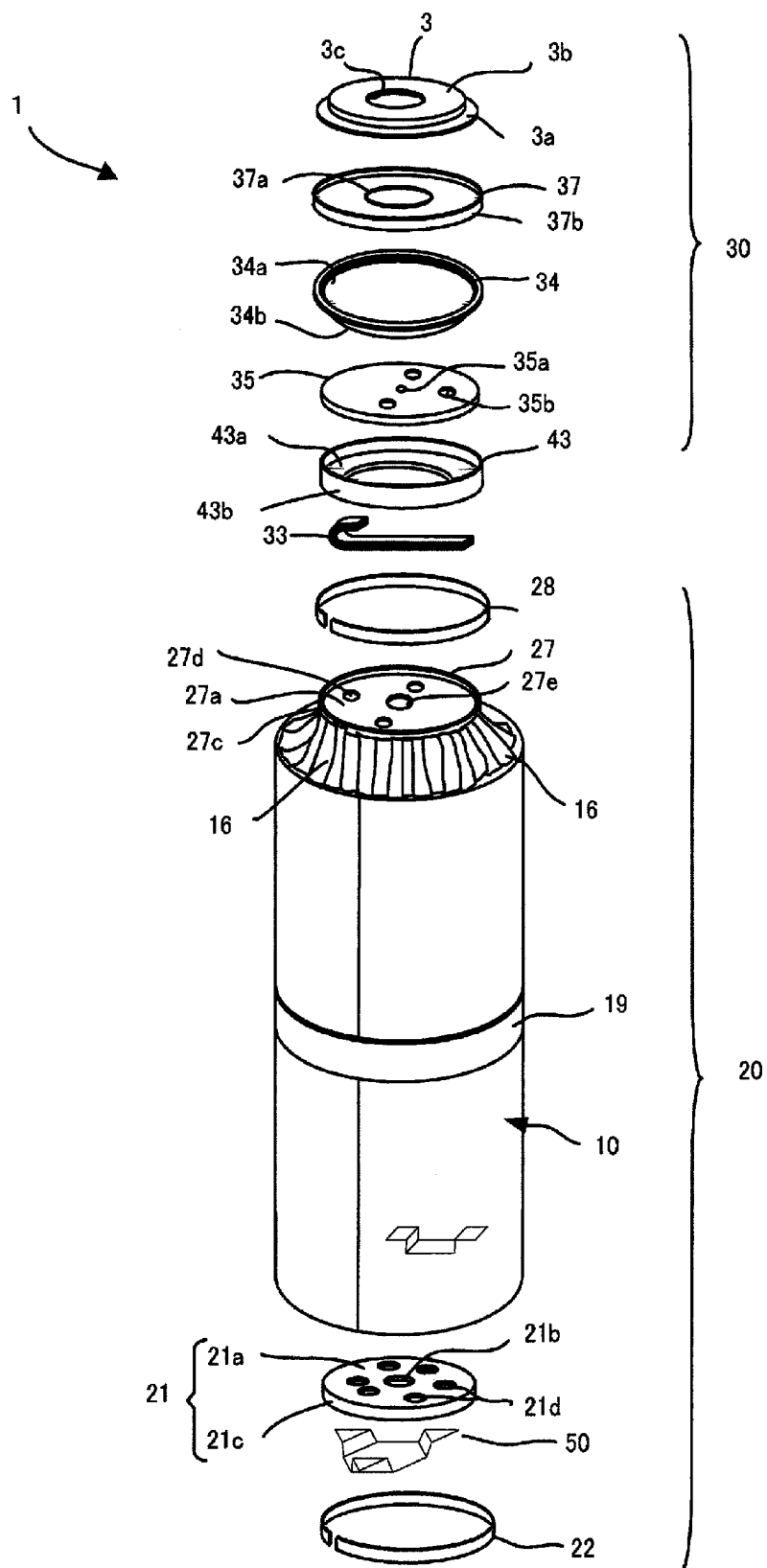
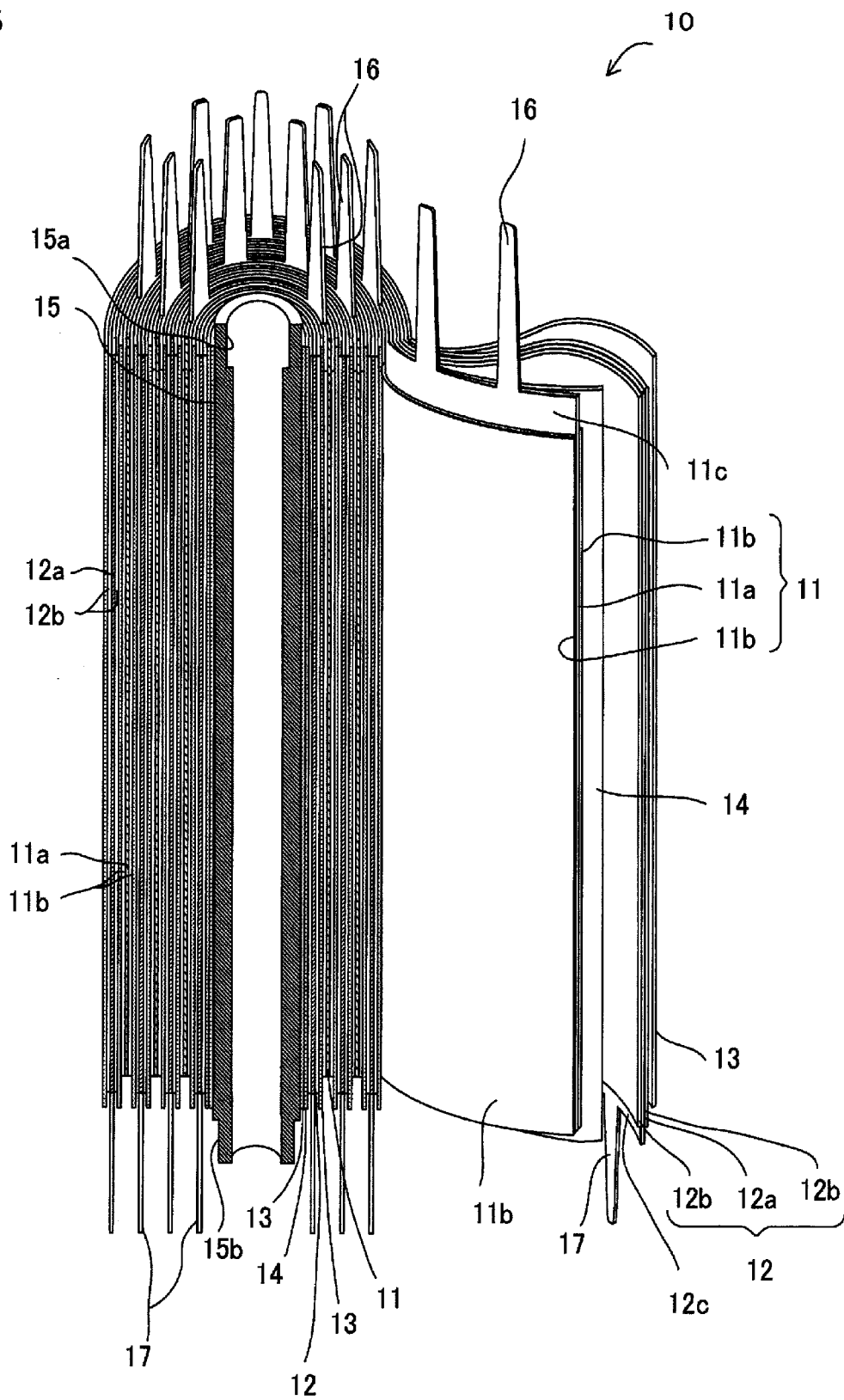


図 5



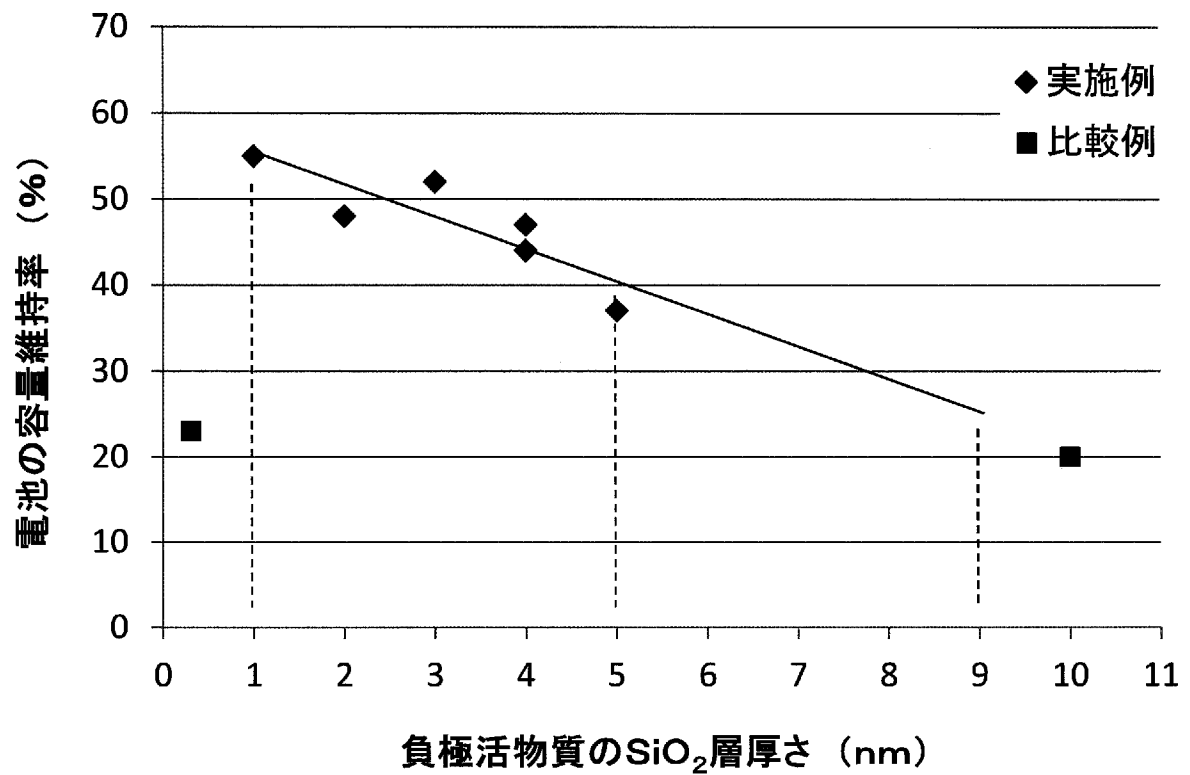
[図6]

図6

	負極活物質のSiO ₂ 層厚さ (nm)	電池の容量維持率 (%)
実施例 1	1	55
実施例 2	2	48
実施例 3	3	52
実施例 4	4	44
実施例 5	5	37
実施例 6	4	47
比較例 1	0.3	23
比較例 2	10	20

[図7]

図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/134(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/1391(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)

H01M4/134, H01M4/131, H01M4/1391

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.
A	JP 2005-183264 A (NEC Corp.), 07 July 2005 (07.07.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 2005-71938 A (NEC Corp.), 17 March 2005 (17.03.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 2006-221830 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 August 2006 (24.08.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 October, 2013 (29.10.13)

Date of mailing of the international search report
05 November, 2013 (05.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072698

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-181767 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 13 August 2009 (13.08.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 2012-48865 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 March 2012 (08.03.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 2012-164481 A (Hitachi Maxell Energy, Ltd.), 30 August 2012 (30.08.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/134(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/1391(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（I P C））

Int.Cl. H01M4/134, H01M4/131, H01M4/1391

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A	JP 2005-183264 A（日本電気株式会社）2005.07.07, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2005-71938 A（日本電気株式会社）2005.03.17, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7

☒ 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

の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

2 9 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 5 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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

4 X

4 1 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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
A	JP 2006-221830 A (松下電器産業株式会社) 2006. 08. 24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2009-181767 A (東海カーボン株式会社) 2009. 08. 13, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2012-48865 A (旭硝子株式会社) 2012. 03. 08, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2012-164481 A (日立マクセルエナジー株式会社) 2012. 08. 30, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7