

(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2016-143462

(P2016-143462A)

(43) 公開日 平成28年8月8日(2016.8.8)

| | | | | | |
|---------------|--------------|------------------|--------------|-------------|-----------|
| (51) Int.Cl. | | F I | | テーマコード (参考) | |
| HO 1 M | 4/38 | (2006.01) | HO 1 M 4/38 | Z | 5 H O 5 O |
| HO 1 M | 4/587 | (2010.01) | HO 1 M 4/587 | | |
| HO 1 M | 4/36 | (2006.01) | HO 1 M 4/36 | C | |
| | | | HO 1 M 4/36 | E | |

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 13 頁)

| | | | |
|-----------|----------------------------|----------|-------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2015-16299 (P2015-16299) | (71) 出願人 | 000004455 |
| (22) 出願日 | 平成27年1月30日 (2015. 1. 30) | | 日立化成株式会社 |
| | | | 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 |
| | | (74) 代理人 | 100100310 |
| | | | 弁理士 井上 学 |
| | | (74) 代理人 | 100098660 |
| | | | 弁理士 戸田 裕二 |
| | | (74) 代理人 | 100091720 |
| | | | 弁理士 岩崎 重美 |
| | | (72) 発明者 | 岡井 誠 |
| | | | 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 |
| | | | 最終頁に続く |

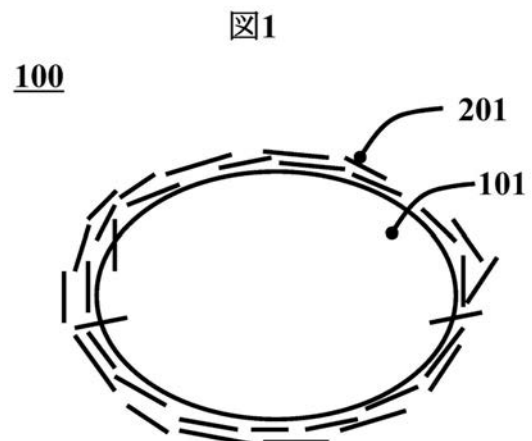
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用負極活物質、およびリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、シリコン粒子の膨張収縮によるシリコン粒子の電氣的孤立を防ぐことにある。

【解決手段】本発明の特徴は、例えば、以下の通りである。炭素基材の表面に、鱗片状シリコン粒子が付着し、前記鱗片状シリコンの一部は前記炭素基材に突き刺さっているリチウムイオン二次電池用負極活物質。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

炭素基材の表面に、鱗片状シリコン粒子が付着し、
前記鱗片状シリコンの一部は前記炭素基材に突き刺さってい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 において、
前記炭素基材は、人造黒鉛または天然黒鉛を少なくとも有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 2 において
前記鱗片状シリコン粒子の厚さは $5 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲であり、
前記鱗片状シリコン粒子の平均最長径は $100 \text{ nm} \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲であ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 3 において
前記鱗片状シリコン粒子の厚さは $10 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲であり、
前記鱗片状シリコン粒子の平均最長径は $100 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲であるリチウムイオン二次電池用負極活物質。

【請求項 5】

請求項 3 または請求項 4 において、
前記炭素基材の平均最長粒径は $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲であるリチウムイオン二次電池用負極活物質。

【請求項 6】

請求項 5 において、
前記炭素基材の平均最長粒径は $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲であるリチウムイオン二次電池用負極活物質。

【請求項 7】

請求項 3 ないし請求項 6 のいずれかにおいて、
前記鱗片状シリコン粒子と前記炭素基材との合計重量に対する前記鱗片状シリコン粒子の重量比は $5 \sim 95 \text{ wt}\%$ の範囲であるリチウムイオン二次電池負極材料。

【請求項 8】

請求項 3 ないし請求項 7 のいずれかにおいて、
前記鱗片状シリコン粒子は、球状シリコン粒子をビーズミルにより粉砕、分散させた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 9】

請求項 3 ないし請求項 8 のいずれかにおいて、
前記鱗片状シリコン粒子は、炭素により被覆されているリチウムイオン二次電池用負極活物質。

【請求項 10】

請求項 3 ないし請求項 8 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質は、炭素により被覆されているリチウムイオン二次電池用負極活物質。

【請求項 11】

正極と負極とを有するリチウムイオン二次電池において、
前記負極は負極活物質を有し、前記負極活物質は、請求項 1 ないし請求項 10 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質であるリチウムイオン二次電池。

【請求項 12】

炭素基材の表面に、鱗片状シリコン粒子が付着し、
前記鱗片状シリコンの一部は前記炭素基材に突き刺さっている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、

10

20

30

40

50

前記鱗片状シリコン粒子は、球状シリコン粒子をビーズミルにより粉碎、分散させた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。

【発明の詳細な説明】

【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、およびリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池の負極活物質として、黒鉛系の炭素材料が広く用いられている。黒鉛にリチウムイオンを充填した際の化学量論的組成は、 LiC_6 であり、その理論容量は 372 mAh/g と算出できる。

【0003】

これに対してシリコンにリチウムイオンを充填した際の化学量論的組成は、 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ もしくは $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ であり、その理論容量は 3577 mAh/g もしくは 4197 mAh/g と算出できる。このようにシリコンは黒鉛に比べて、9.6倍もしくは11.3倍のリチウムを貯蔵できる魅力的な材料である。しかしながら、シリコン粒子にリチウムイオンを充填すると、体積が2.7倍ないしは3.1倍程度に膨張するため、リチウムイオンの充填と放出を繰り返す間に、シリコン粒子が力学的に破壊する。シリコン粒子が破壊することにより、破壊した微細シリコン粒子が電氣的に孤立し、また、破壊面に新しい電気化学的被覆層ができることにより、不可逆容量が増加し、充放電サイクル特性が著しく低下する。

【0004】

リチウムイオン二次電池の負極活物質としてシリコン粒子をナノ化ことにより、リチウムイオンの充填と放出に伴う機械的破壊を防ぐことができる。しかしながら、リチウムイオンの充填と放出に伴う体積変化により、シリコンナノ粒子の一部が電氣的に孤立し、これが原因で寿命特性が大きく劣化するという問題があった。

【0005】

特許文献1には、炭素質材料Aからなる被膜Aを表面の少なくとも一部に有するシリコン粒子と、黒鉛質材料とが密着している構造を有する複合材料に関する技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-235247号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1のようにシリコン粒子の表面に炭素被覆を設けることで、シリコンへのリチウムイオンの充填放出に伴う体積変化により、シリコンナノ粒子の一部が電氣的に孤立することを防ぐことができる。しかし、球形どうしのシリコンと黒鉛とでは、接面積に限界があるため、電氣的に孤立を十分に解決できない可能性がある。

【0008】

また、特許文献1には、鱗片状の粒子を用いることができる旨の記載があるが、この場合粒子同士が凝集しやすい問題がある。

【0009】

本発明の課題は、シリコン粒子の膨張収縮によるシリコン粒子の電氣的孤立を防ぐことにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

10

20

30

40

50

本発明の特徴は、例えば、以下の通りである。炭素基材の表面に、鱗片状シリコン粒子が付着し、前記鱗片状シリコンの一部は前記炭素基材に突き刺さったりリチウムイオン二次電池用負極活物質。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、シリコン粒子の膨張収縮によるシリコン粒子の電氣的孤立を防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】負極活物質100を模式的に示した概念図

10

【図2】炭素基材101の概念図

【図3】鱗片状シリコン粒子201の概念図

【図4】表面に炭素を被覆した鱗片状シリコン粒子201の概念図

【図5】炭素被覆層301の作製法を模式的に示した概念図

【図6】炭素基材101に鱗片状シリコン粒子201を被覆した負極活物質100に炭素被覆層301を設けた場合の概念図である。

【図7】実施例1の負極活物質100の走査型電子顕微鏡写真

【図8】実施例1の負極活物質100の走査型電子顕微鏡写真（拡大）

【図9】実施例1の負極活物質100の走査型電子顕微鏡写真（鱗片状シリコン粒子201を部分的に取り除いたもの）

20

【図10】電気容量のシリコン重量比依存性を計算した結果

【図11】二次電池の構造概念図

【図12】実施例1および比較例1にて電池を評価した結果

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、図面等を用いて、本発明の実施形態について説明する。以下の説明は本発明の内容の具体例を示すものであり、本発明がこれらの説明に限定されるものではなく、本明細書に開示される技術的思想の範囲内において当業者による様々な変更および修正が可能である。

【実施例1】

30

【0014】

< 負極活物質 >

図1は、負極活物質100を模式的に示した概念図である。

【0015】

負極活物質100は、炭素基材101の表面に鱗片状シリコン粒子201が付着したものである。

鱗片状シリコン粒子201は、ファンデルワールス力により、炭素基材101の表面に付着している。また、一部の鱗片状シリコン粒子201は、その一部が炭素基材101に突き刺さるように挿入し、より強く結合している。リチウムイオンの吸蔵放出は主に、鱗片状シリコン粒子201が行う。炭素基板の表面に鱗片状シリコン粒子201が付着することで、さらに導電性を確保することができる。シリコン粒子が鱗片状であることにより、シリコン粒子が球状である場合と比較してシリコン粒子と炭素基材101との接面積を大きくすることができる。このため、電池の充放電によりシリコン粒子が膨張収縮した場合であっても、粒子が孤立して電氣的結合が断たれる可能性を低くすることができる。

40

【0016】

鱗片状シリコン粒子201同士も、ファンデルワールス力により、付着して、多層構造を形成している。多層構造であるため、シリコン粒子同士の接面積を大きくすることができる。電池の充放電により膨張収縮が起こった場合であっても、粒子が孤立しにくく、導電性が高い負極活物質を実現することができる。

< 炭素基材 >

50

図2は、炭素基材101の概念図である。炭素基材101は、粒子状であり、人造黒鉛、天然黒鉛、あるいはそれらを加工した黒鉛材料を用いることができる。粒径の最も長い部分、最長粒径の平均は1~50 μm 、さらに望ましくは5~30 μm である。最長粒径が1 μm 以下の場合、寸法が小さすぎるために、表面の湾曲が大きく、後述する鱗片状シリコン粒子201を、その表面に十分に付着できない。さらに鱗片状シリコン粒子201の付着量を十分に確保するためには、その最長粒径が5 μm 以上であることが望ましい。最長粒径が50 μm 以上の場合、比表面積が小さすぎるため、表面に多くの鱗片状シリコン粒子201を付着させる必要がある。しかしながら、多数の鱗片状シリコン粒子201を付着させると、鱗片状シリコン粒子201間の電気抵抗のために、炭素基材表面近傍にある鱗片状シリコン粒子201しか効率的に活物質として利用できなくなり、結果として寿命特性が劣化する可能性がある。さらに、すべての付着した鱗片状シリコン粒子201を効率的に利用するためには、最長粒径が30 μm 以下であることが望ましい。

< 鱗片状シリコン粒子 >

図3は鱗片状シリコン粒子201の概念図である。鱗片状シリコン粒子201は、鱗片状の形状を有しており、図3(a)は上面、図3(b)は側面から見た場合の概念図である。鱗片状シリコン粒子201の厚さは5~100nm、さらに望ましくは10~50nmであり、平坦部分の最も長い径、最長径が100nm~3 μm 、さらに望ましくは100nm~1 μm である。鱗片状シリコン粒子201の厚さが5nm以下の場合、機械的強度が弱く、負極ペースト作製工程中に粉々に破壊する可能性がある。十分な機械強度を確保するためには、その厚さが10nm以上であることが望ましい。また、その厚さが100nm以上になると、リチウムイオン充填時の体積膨張により破壊する可能性が高い。高速充放電時にも破壊しないためには、50nm以下であることが望ましい。また、最長径が100nm以下の場合、鱗片形状とは言い難い形状となるため、積層構造を形成しにくくなる可能性がある。最長径が3 μm 以上になると、リチウムイオン充填時の体積膨張により破壊する可能性が高い。高速充放電時にも破壊しないためには、1 μm 以下であることが望ましい。

< 鱗片状シリコン粒子の作製方法 >

鱗片状シリコン粒子201は、平均直径が1ミクロンの球状シリコン粒子を、イソプロピルアルコールを溶媒とするビーズミル粉砕法により粉砕することにより作製した。球状シリコン粒子50gと、イソプロピルアルコール450gを混合し、直径が500ミクロンにジルコニア性ビーズを用いて、2時間粉砕した。ビーズミルを用いることで、球状シリコン粒子を粉砕するだけでなく、鱗片状シリコン粒子同士を分散させ、ダマとなることを防ぐことができる。

【0017】

実施例1では、表面に炭素を被覆した鱗片状シリコン粒子201を用いることにより鱗片状シリコン同士の電気伝導度を高めた。

< 炭素基材への鱗片状シリコン粒子の被覆方法 >

鱗片状シリコン粒子は、平板状の形状を有することから、粒子間の接面積が大きく、だまになりやすい性質を有する。したがって、これを分散するために、炭素基材への被覆前に、例えばビーズミルと混合して攪拌する分散工程を設けることが好ましい。分散工程は、その条件を変更することで、鱗片状シリコン粒子の分散だけでなく、粉砕することもできる。

< 鱗片状シリコンへの炭素被覆 >

図4(a)は表面に炭素を被覆した鱗片状シリコン粒子の概念図である。

【0018】

鱗片状シリコン粒子201の表面に炭素被覆層301で覆うこともできる。炭素被覆層301は、電気伝導性を有しており、鱗片状シリコン粒子201の粒子間の電気伝導を向上させる効果がある。鱗片状シリコン粒子201の表面全体ではなく、部分的に炭素被覆層301で覆われていても、一定の効果が期待できる。図4(b)は、表面に炭素を被覆した鱗片状シリコン粒子201の断面概念図である。

【 0 0 1 9 】

図 5 は炭素被覆層 3 0 1 の作製法を模式的に示した概念図である。

【 0 0 2 0 】

サンプルポートに鱗片状シリコン粒子 2 0 1 を入れて、反応炉の中央付近に設置する。反応炉は、例えば石英製であり、直径が 5 c m、長さが 4 0 c m のものを用いることができる。図 5 の水素ラインを用いて、水素ガスを 2 0 0 m L / m i n の流速で流し、成長炉を室温から 1 0 0 0 まで、1 0 / m i n の速度で昇温し、さらに 1 0 0 0 で 1 h r 保持した。この熱処理工程により、鱗片状シリコン粒子 2 0 1 の表面に形成された自然酸化膜を還元することが可能である。その後、水素ラインを閉じ、アルゴンガスを 2 0 0 m L / m i n の流速で流し、1 0 / m i n の速度で降温し、8 0 0 まで降温した。8 0 0 に達したところで、プロピレンガスを 1 0 m L / m i n の流速で導入し、同時にアルゴンガスの流速を 1 9 0 m L / m i n にして、炭素被覆層を 1 時間成長した。その後、プロピレンガスラインを閉じ、アルゴンガスを 2 0 0 m L / m i n の流速で流し、1 5 m i n 保持した後、自然冷却した。これにより、鱗片状シリコンナノ粒子の表面に、ナノグラフェン多層構造を有する炭素被覆層 3 0 1 (膜厚 5 n m) を作製することが可能である。

10

【 0 0 2 1 】

図 6 は、炭素基材 1 0 1 に鱗片状シリコン粒子 2 0 1 を被覆した負極活物質 1 0 0 に炭素被覆層 3 0 2 を設けた図である。炭素基材 1 0 1 の表面に、鱗片状シリコン粒子 2 0 1 が付着もしくはその一部分が挿入し、さらに全体の表面が炭素被覆層 3 0 2 で覆われた構造である。図 6 の構造体は、図 1 の構造体を作製した後、炭素被覆層 3 0 2 を形成することにより得ることができる。実施例 1 では、表面に炭素を被覆した鱗片状シリコン粒子 2 0 1 を用い、全体への被覆は施していないが、電気伝導度の観点からは、炭素被覆を用いることがより好ましい。

20

【 0 0 2 2 】

炭素基材 1 0 1 に鱗片状シリコン粒子 2 0 1 を被覆した負極活物質 1 0 0 に炭素被覆層 3 0 2 を設ける方法は、鱗片状シリコンナノ粒子の表面に炭素被覆層 3 0 1 を設ける方法と同様のものを用いることができる。

【 0 0 2 3 】

炭素被覆層 3 0 2 の作製法を図 5 を用いて説明する。サンプルポートに図 1 の構造体 (炭素基材 1 0 1 に鱗片状シリコン粒子 2 0 1 を被覆したもの) を入れて、反応炉の中央付近に設置する。反応炉は、例えば石英製であり、直径が 5 c m、長さが 4 0 c m のものを用いることができる。図 5 の水素ラインを用いて、水素ガスを 2 0 0 m L / m i n の流速で流し、成長炉を室温から 1 0 0 0 まで、1 0 / m i n の速度で昇温し、さらに 1 0 0 0 で 1 h r 保持した。この熱処理工程により、鱗片状シリコン粒子 2 0 1 の表面に形成された自然酸化膜を還元することが可能である。その後、水素ラインを閉じ、アルゴンガスを 2 0 0 m L / m i n の流速で流し、1 0 / m i n の速度で降温し、8 0 0 まで降温した。8 0 0 に達したところで、プロピレンガスを 1 0 m L / m i n の流速で導入し、同時にアルゴンガスの流速を 1 9 0 m L / m i n にして、炭素被覆層 3 0 2 を 1 時間成長した。その後、プロピレンガスラインを閉じ、アルゴンガスを 2 0 0 m L / m i n の流速で流し、1 5 m i n 保持した後、自然冷却した。これにより、図 1 の構造体の表面に、ナノグラフェン多層構造を有する炭素被覆層 3 0 2 を作製することが可能である。

30

40

【 0 0 2 4 】

図 7 は、実施例 1 の負極活物質の走査型電子顕微鏡写真である。実施例 1 では、人造黒鉛粒子の表面に、鱗片状シリコン粒子 2 0 1 が付着した複合材料を作製した。人造黒鉛粒子の最長径は 3 3 μ m である。

【 0 0 2 5 】

図 8 は、実施例 1 の負極活物質の走査型電子顕微鏡写真である。図 7 の人造黒鉛粒子の表面に付着した鱗片状シリコン粒子 2 0 1 の拡大写真である。鱗片状シリコン粒子 2 0 1 の平均厚さは 3 0 n m、平均最長径は 3 0 0 n m である。

50

【0026】

図9は、実施例1の負極活物質の走査型電子顕微鏡写真である。図8の人造黒鉛粒子の表面に付着した鱗片状シリコン粒子201を部分的に取り除いたサンプルであり、鱗片状シリコン粒子201が人造黒鉛粒子の表面に挿入している部分を矢印で示した。この写真から、炭素基材101表面上の鱗片状シリコン粒子201の一部は、炭素基材101表面に挿入されていることがわかる。このような構造を取ることにより、炭素基材101と鱗片状シリコン粒子201との結合が強くなり、シリコンが膨張収縮した場合であっても十分な結合を保つことができる。また、このような炭素基材101表面付近に存在する鱗片状シリコン粒子201がさらにその周りの鱗片状シリコン粒子201同士もファンデルワールス力により結合しているため、炭素基材101から、離れた位置にある鱗片状シリコンも電氣的に独立することなく十分な結合を保つことができる（図9ではファンデルワールス力により結合している鱗片状シリコンは取り除いている）。このような構造をとるためには、鱗片状シリコン粒子201同士がだまになることなく、均一に分散した状態で炭素基材101に被覆されることが重要である。鱗片状シリコン粒子201がより小さな粒子に分散していることで、炭素基材101表面の孔に入り込みやすい（突き刺さる）と考えられる。鱗片状シリコン粒子201が十分に分散されるためには、上述したように、鱗片状シリコン粒子201をビーズミル等とともに攪拌、分散させる等の工程を用いることが好ましい。

10

【0027】

また、炭素基材101と鱗片状シリコン粒子201の混合割合、鱗片状シリコン表面への炭素被覆量、全構造体への炭素被覆量を調整することにより、その電気容量を調整することが可能である。

20

【0028】

図10は、電気容量のシリコン重量比依存性を計算した結果である。炭素に対しては、リチウムイオンを充填した際の化学量論的組成を、 LiC_6 と仮定し、その電気容量を 372mAh/g とした。また、シリコンに対しては、リチウムイオンを充填した際の化学量論的組成を、 $Li_{15}Si_4$ と仮定し、その電気容量を 3577mAh/g とした場合と、 $Li_{22}Si_5$ と仮定し、その電気容量を 4197mAh/g とした場合について計算した。横軸の $Si/(Si+C)$ の Si は、鱗片状シリコン粒子の重量を、 C は、炭素基材101、炭素被覆層301、302等の合計重量である。シリコン重量比を変えることで、炭素固有の電気容量から、シリコン固有の電気容量まで、幅広く制御することが可能である。現実的には、シリコン重量比 $5\sim95\text{wt}\%$ の複合材料を作製することが可能であり、被覆率を上げる観点から特に好ましくは $5\sim50\text{wt}\%$ の範囲である。

30

<電池の作製>

本発明の第二の実施例について、図11を用いて説明する。図11で、1101は正極、1102はセパレータ、1103は負極、1104は電池缶、1105は正極集電タブ、1106は負極集電タブ、1107は内蓋、1108は内圧開放弁、1109はガスケット、1110は正温度係数（TPC；positive temperature coefficient）抵抗素子、1111は電池蓋である。電池蓋1111は、内蓋1107、内圧開放弁1108、ガスケット1109、正温度係数抵抗素子1110からなる一体化部品である。

40

【0029】

例えば、正極1101は以下の手順により作製できる。正極活物質には、 $LiMn_2O_4$ を用いる。正極活物質の $85.0\text{wt}\%$ に、導電材として黒鉛粉末とアセチレンブラックをそれぞれ $7.0\text{wt}\%$ と $2.0\text{wt}\%$ を添加する。さらに、結着剤として $6.0\text{wt}\%$ のポリフッ化ビニリデン（以下、PVDFと略記）（1-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと略記）に溶解した溶液）を加えて、プラネタリ-ミキサーで混合し、さらに真空下でスラリー中の気泡を除去して、均質な正極合剤スラリーを調製する。このスラリーを、塗布機を用いて厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に均一かつ均等に塗布する。塗布後ロールプレス機により電極密度が 2.55g/cm^3 になるように圧縮成形する。こ

50

れを切断機で裁断し、厚さ $100\mu\text{m}$ 、長さ 900mm 、幅 54mm の正極 1101 を作製する。

【0030】

例えば、負極 1003 は以下の手順により作製できる。負極活物質は、本発明における鱗片状シリコン粒子が被覆された炭素材料からなる負極活物質を用いることができる。負極活物質の $95.0\text{wt}\%$ に、結着剤として $5.0\text{wt}\%$ のPVDF(NMPに溶解した溶液)を加える。それをプラネタリ-ミキサーで混合し、真空下でスラリー中の気泡を除去して、均質な負極合剤スラリーを調製する。このスラリーを塗布機で厚さ $10\mu\text{m}$ の圧延銅箔の両面に均一かつ均等に塗布する。塗布後、その電極をロールプレス機によって圧縮成形して、電極密度が $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ とする。これを切断機で裁断し、厚さ $110\mu\text{m}$ 、長さ 950mm 、幅 56mm の負極 1103 を作製する。

10

【0031】

上のように作製できる正極 1101 と、負極 1103 の未塗布部(集電板露出面)に、それぞれ正極集電タブ 1105 および負極集電タブ 1106 を超音波溶接する。正極集電タブ 1105 はアルミニウム製リード片とし、負極集電タブ 1106 にはニッケル製リード片を用いることができる。

【0032】

その後、厚み $30\mu\text{m}$ の多孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータ 1102 を正極 1101 と負極 1103 に挿入し、正極 1101 、セパレータ 1102 、負極 1103 を捲回する。この捲回体を電池缶 1104 に収納し、負極集電タブ 1106 を電池缶 1104 の缶底に抵抗溶接機により接続する。正極集電タブ 1105 は、内蓋 1107 の底面に超音波溶接により接続する。

20

【0033】

上部の電池蓋 1111 を電池缶 1104 に取り付ける前に、非水電解液を注入する。電解液の溶媒は、例えば、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とジエチルカーボネート(DEC)からなり、体積比として $1:1:1$ などがある。電解質は濃度 $1\text{mol}/\text{L}$ (約 $0.8\text{mol}/\text{kg}$)の LiPF_6 である。このような電解液を捲回体の上から滴下し、電池蓋 1111 を電池缶 1104 に、かしめて密封し、リチウムイオン二次電池を得ることができる。

30

<電池の評価方法>

放電容量および維持率の測定は、 1C の速度で、定電流モードで行った。

(比較例1)

実施例1において、炭素被覆した鱗片状シリコン粒子 201 の代わりに、炭素被覆した球状のシリコンナノ粒子を用いたものを用いた。実施例1と同様の方法にて評価した。

【0034】

人造黒鉛の平均長径は $20\mu\text{m}$ 、シリコンナノ粒子の平均長径は 60nm である。最終的なシリコン重量比は、 $15.6\text{wt}\%$ である。充放電は 1C の速度で行った。本発明の人造黒鉛+鱗片状Si粒子の複合材料では、 200 サイクル後の容量維持率が 96.0% であり、人造黒鉛+シリコンナノ粒子の複合材料の容量維持率は 25.6% であった。

40

【0035】

実施例1および比較例1にて電池を評価した結果を図12に示す。

【符号の説明】

【0036】

100 負極活物質

101 炭素基材

201 鱗片状シリコン粒子

301 炭素被覆層

302 炭素被覆層

1101 正極

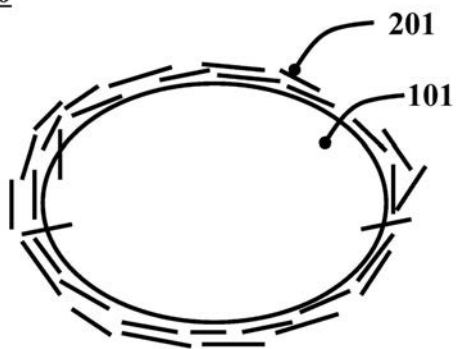
1102 セパレータ

50

| | |
|---------|-----------|
| 1 1 0 3 | 負極 |
| 1 1 0 4 | 電池缶 |
| 1 1 0 5 | 正極集電タブ |
| 1 1 0 6 | 負極集電タブ |
| 1 1 0 7 | 内蓋 |
| 1 1 0 8 | 圧力開放弁 |
| 1 1 0 9 | ガスケット、 |
| 1 1 1 0 | 正温度係数抵抗素子 |
| 1 1 1 1 | 電池蓋 |

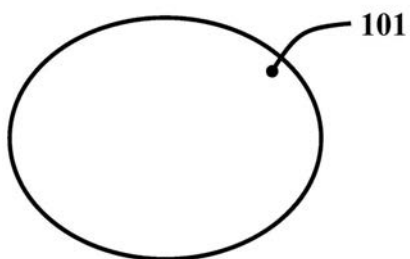
【図1】

図1

100

【図2】

図2



【図3】

図3(a)

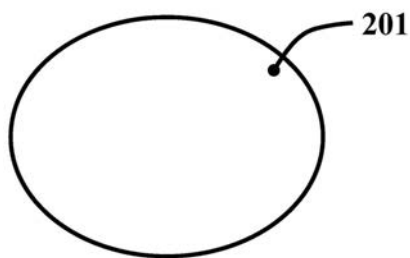


図3(b)



【 図 4 】

図4(a)

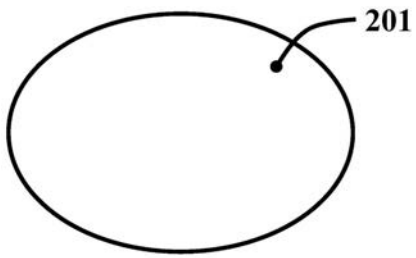
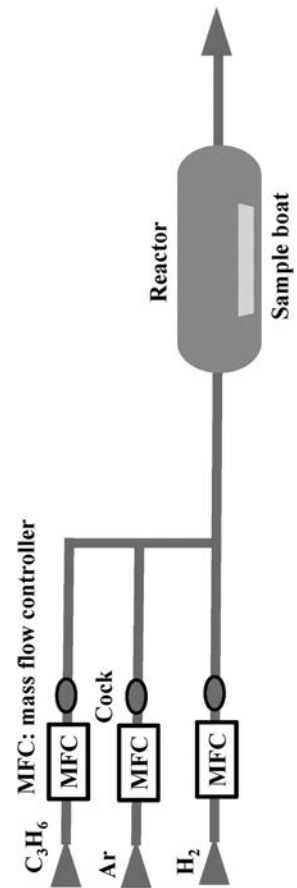


図4(b)



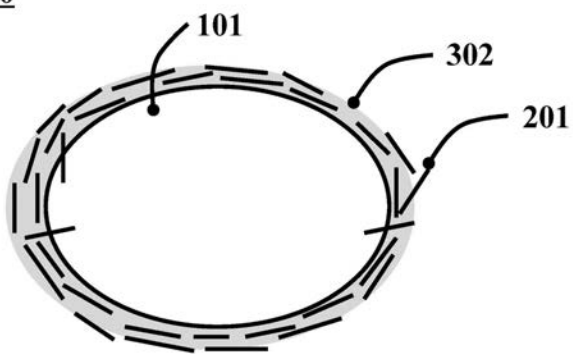
【 図 5 】

図5



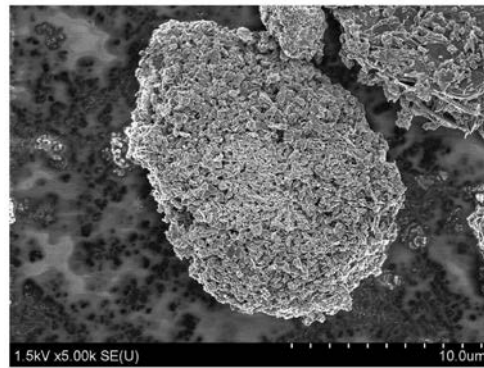
【 図 6 】

図6

100

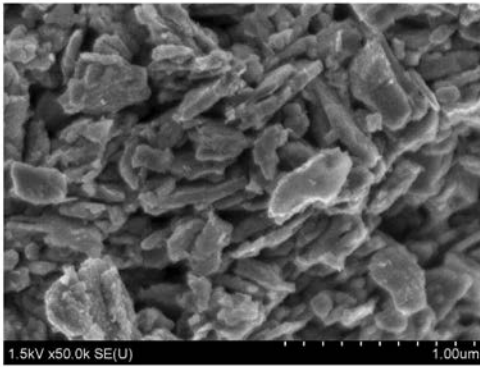
【 図 7 】

図7



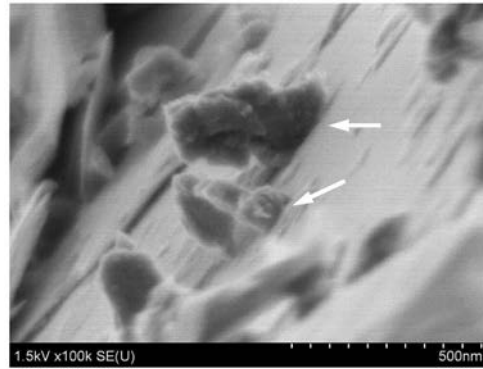
【 図 8 】

図8



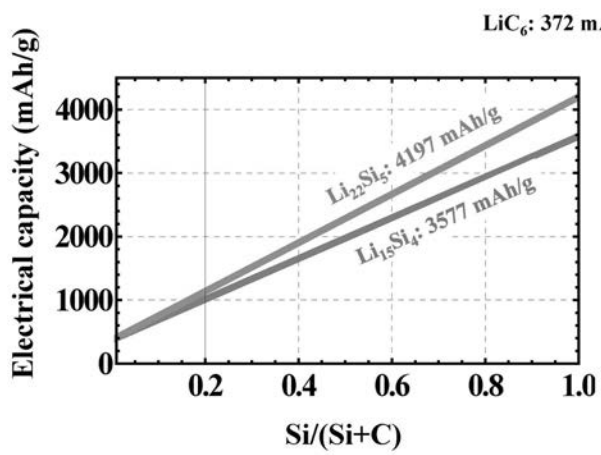
【 図 9 】

図9



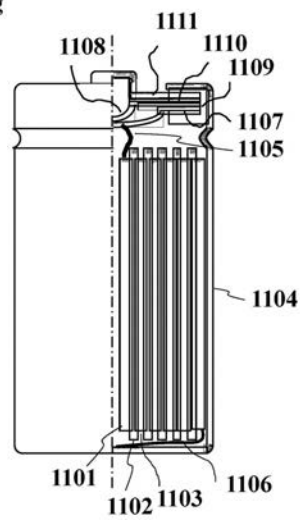
【 図 1 0 】

図10



【 図 1 1 】

図11



【図 12】

図12

| サイクル数 | 実施例1 (人造黒鉛＋炭素被覆鱗片 状シリコン) | | 比較例1 (人造黒鉛＋炭素被覆球状 シリコン) | |
|-------|--------------------------------|--------|-------------------------------|------|
| | 放電容量 | 維持率 | 放電容量 | 維持率 |
| 1 | 802 | 100% | 784 | 100 |
| 10 | 798 | 99.50% | 683 | 87.1 |
| 50 | 790 | 98.50% | 604 | 77.0 |
| 100 | 776 | 96.80% | 382 | 48.7 |
| 200 | 770 | 96.00% | 302 | 38.5 |

フロントページの続き

(72)発明者 荒木 千恵子

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

Fターム(参考) 5H050 AA07 BA16 BA17 CA09 CB08 CB11 CB29 GA05 GA22 HA01

HA04 HA05