(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
2019年6月6日(06.06.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/107033 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/039809

(22) 国際出願日： 2018年10月26日(26.10.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2017-229468 2017年11月29日(29.11.2017) JP

(71) 出願人:パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 Osaka (JP).

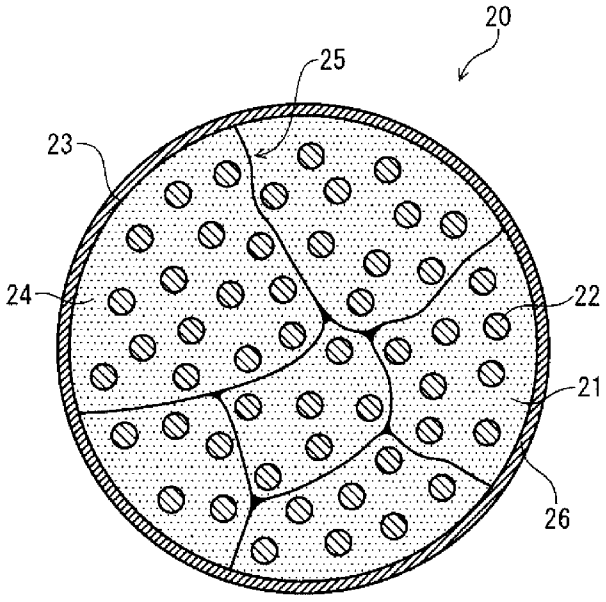
(72) 発明者:内山 洋平(**UCHIYAMA Yohei**). 山本 泰右(**YAMAMOTO Taisuke**). 明楽 達哉(**AKIRA Tatsuya**). 山本 格久(**YAMAMOTO Norihisa**). 南 博之(**MINAMI Hiroshi**).

(74) 代理人:鎌田 健司, 外(**KAMATA Kenji** et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 パナソニックＩＰマネジメント株式会社内 Osaka (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,

(54) **Title:** LITHIUM ION BATTERY

(54) 発明の名称： リチウムイオン電池



(57) **Abstract:** Provided is a lithium ion battery comprising a negative electrode, wherein the negative electrode has a negative electrode active material layer containing lithium silicate particles and a binder. The lithium silicate particles comprise composite particles containing a lithium silicate phase and silicon particles dispersed in the phase. A carbon material is present in the interior of the composite particles, and the area percentage occupied by the carbon material in the composite particle cross section is 0.008 to 6%. The binder contains at least a first resin, wherein the first resin is at least one selected from the group consisting of polyacrylic acid, polyacrylate salts, and derivatives thereof. The content of the first resin present in the negative electrode active material layer is not more than 2 mass%.

WO 2019/107033 A1

［続葉有］

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：リチウムイオン電池が具備する負極は、リチウムシリケート粒子と結着材とを含む負極活物質層とを有し、リチウムシリケート粒子は、リチウムシリケート相とその相内に分散しているシリコン粒子とを含む複合粒子を備え、複合粒子の内部に、炭素材料が存在しており、複合粒子の断面に占める炭素材料の面積割合は０．００８～６％であり、結着材は、少なくとも第１樹脂を含み、第１樹脂は、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩およびそれらの誘導体よりなる群から選択される少なくとも一種であり、負極活物質層に含まれる第１樹脂の含有量は２質量％以下である。

明　細　書

発明の名称 ： リチウムイオン電池

技術分野

[0001] 本発明は、主として、リチウムイオン電池の負極の改良に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン電池は、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）を含む材料の利用が期待されている。

[0003] しかし、ケイ素を含む材料は、不可逆容量が大きいため、初期の充放電効率（特に初回充電容量に対する初回放電容量の比）が低いという問題がある。そこで、不可逆容量に相当するリチウムを、予めケイ素を含む材料に導入する、様々な技術が提案されている。具体的には、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シリコン粒子とを含む複合粒子を用いることが提案されている（特許文献１）。シリコン粒子が、充放電反応（可逆的なリチウムの吸蔵および放出）に寄与する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１５－１５３５２０号公報

発明の概要

[0005] しかし、充放電時において、リチウムの吸蔵および放出に伴うシリコン粒子の膨張および収縮の度合が大きい。このため、シリコン粒子の膨張および収縮に伴いシリコン粒子の周囲に存在するリチウムシリケート相に大きな応力が生じ、それにより複合粒子に亀裂や割れが生じる。これに伴い、複合粒子とその周辺の結着材との結合力が弱まり、特に割れた複合粒子は周囲の粒子との導電経路を失って孤立する。よって、充放電サイクル特性の低下を引

き起こす。

[0006] 以上に鑑み、本発明の一側面は、正極と負極と電解質とを含むリチウムイオン電池であって、負極は、集電体と、集電体上にリチウムシリケート粒子と結着材とを含む負極活物質層と、を有し、リチウムシリケート粒子は、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シリコン粒子と、を含む複合粒子を備え、複合粒子の内部に、炭素材料が存在しており、複合粒子の断面に占める炭素材料の面積割合は０．００８～６％であり、結着材は、第１樹脂を含み、前記第１樹脂は、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩およびそれらの誘導体よりなる群から選択される少なくとも一種であり、負極活物質層に含まれる前記第１樹脂の含有量が２質量％以下である、リチウムイオン電池に関する。

[0007] 本発明によれば、優れた充放電サイクル特性を有するリチウムイオン電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の一実施形態に係る負極材料を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係るリチウムイオン電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池は、正極と負極と電解質とを含み、負極の負極活物質層は、負極材料と結着材とを含んでいる。負極材料（以下、ＬＳＸ粒子とも称する。）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シリコン粒子とを含む複合粒子を備える。シリコン粒子は、ケイ素（Ｓｉ）単体の粒子状の相を有する。複合粒子の内部に、炭素材料が存在しており、複合粒子の断面に占める炭素材料の面積割合は０．００８～６％である。結着材は、少なくとも第１樹脂を含み、第１樹脂は、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩およびそれらの誘導体よりなる群から選択される少なくとも一種であり、第１樹脂の負極活物質層における含有量は２質量％以下である。

[0010] 複合粒子の内部に炭素材料が特定の割合で存在することで、充放電時のシリコン粒子の膨張収縮によりリチウムシリケート相に生じる応力が緩和される。また、負極活物質層が２質量％以下の第１樹脂を含むことによって、複合粒子とその周辺の結着材との結合力が高まり、膨張収縮による複合粒子の孤立を抑制することができる。これにより、充放電の繰り返しに伴う複合粒子の亀裂や割れの発生が十分に抑制され、その結果、充放電サイクル特性が向上する。

[0011] 炭素材料は、リチウムシリケート相内に存在していてもよく、リチウムシリケート相とシリコン粒子との間に存在していてもよい。炭素材料は、複合粒子の断面において、点状に分布していてもよく、線状に分布していてもよい。

[0012] 複合粒子の断面に占める炭素材料の面積割合が０．００８～６％である場合、高容量および優れた充放電サイクル特性を有するリチウムイオン電池が得られる。複合粒子の断面に占める炭素材料の面積割合は０．００８％未満である場合、複合粒子の亀裂や割れの発生の抑制が不十分となり、充放電サイクル特性が低下する。複合粒子の断面に占める炭素材料の面積割合は６％超である場合、充放電に寄与するシリコン粒子の存在割合が小さくなるため、電池容量が低下する。

[0013] 電池容量および充放電サイクル特性を更に高めるためには、複合粒子の断面に占める炭素材料の面積割合は、好ましくは０．５～６％であり、更に好ましくは１～３％である。

[0014] 複合粒子の断面に占める炭素材料の面積割合は、例えば、以下の手法により求められる。まず、電池を解体して、負極を取り出し、クロスセクションポリッシャ（ＣＰ）を用いて負極合剤層の断面を得る。走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて負極合剤層の断面を観察する。負極合剤層の断面画像から、粒子の最大径が５μｍ以上のＬＳＸ粒子を無作為に１０個選び出して、それぞれについてエネルギー分散型Ｘ線（ＥＤＸ）による炭素のマッピング分析を行う。得られた１０個の測定値を平均して求める。

[0015] なお、充放電の過程で、電解質の分解などにより、ＬＳＸ粒子の表面に被膜が形成される。また、後述のように、ＬＳＸ粒子が、更に、複合粒子の表面を被覆する導電層を備える場合がある。よって、ＥＤＸによるマッピング分析は、測定範囲に薄い被膜や導電層が含まれないように、ＬＳＸ粒子の断面の周端縁から１μｍ内側の範囲に対して行われる。ＥＤＸによるマッピング分析により、複合粒子の内部における炭素材料の分布の状態も確認することができる。

[0016] 炭素材料は、炭素化合物および炭素質物よりなる群から選択される少なくとも１つを含むことが好ましい。中でも、炭素質物がより好ましい。

[0017] 炭素化合物としては、例えば、炭素および水素を含む化合物や、炭素、水素、および酸素を含む化合物が挙げられる。

[0018] 炭素質物としては、カーボンブラック、石炭、コークス、木炭、および活性炭のような結晶性の低い無定形炭素や、結晶性の高い黒鉛などを用いることができる。中でも、硬度が低く、充放電で体積変化するシリコン粒子に対する緩衝作用が大きいことから、無定形炭素が好ましい。無定形炭素は、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）でもよく、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）でもよい。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が挙げられる。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が挙げられる。

[0019] リチウムシリケート相は、リチウムと反応し得るサイトを多くは有さないため、充放電時に新たな不可逆反応を起こしにくい。よって、充放電の初期に、優れた充放電効率を示す。

[0020] 化学的安定性およびリチウムイオン伝導性の観点から、リチウムシリケート相の組成は、式：$Li_{2x}SiO_{(2+x)}$で表され、０＜ｘ＜２を満たすことが好ましい。この場合、リチウムシリケート相の組成はLi_4SiO_4（ｘ＝２）を含まない。Li_4SiO_4は、化学的に不安定であり、水分と反応してアルカリ成分を溶出させやすく、負極の製造時に不具合を生じ、もしくは負極を劣化

させることがある。

[0021] リチウムシリケート相の化学的安定性の更なる向上の観点から、より好ましくはｘ≦１／２である。更に好ましくは１／４≦ｘ≦１／２である。

[0022] 負極材料（ＬＳＸ粒子）は、更に、複合粒子の表面の少なくとも一部を被覆する導電性材料を備えることが好ましい。リチウムシリケート相は、電子伝導性に乏しいため、複合粒子の導電性も低くなりがちである。一方、導電性材料で複合粒子の表面を被覆することで、導電性を飛躍的に高めることができる。

[0023] 導電性材料の被覆により複合粒子の表面に形成される導電層は、実質上、複合粒子の平均粒径に影響しない程度に薄いことが好ましい。導電層の厚さは、導電性の確保とリチウムイオンの拡散性を考慮すると、１～２００ｎｍが好ましく、５～１００ｎｍがより好ましい。導電層の厚さは、ＳＥＭまたはＴＥＭを用いた粒子の断面観察により計測できる。

[0024] 次に、負極材料の製造方法について詳述する。

[0025] 工程（ｉ）

リチウムシリケートの原料には、二酸化ケイ素とリチウム化合物の混合物を用いることができる。上記の混合物を焼成することにより、所定の組成比を有するリチウムシリケートが得られる。例えば、Ｓｉ／Ｌｉの原子比が１となるように原料を仕込んだ場合、$Li_2Si_2O_5$が得られる。

[0026] リチウム化合物には、炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、水素化リチウムなどを用いることができる。これらは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。

[0027] 二酸化ケイ素とリチウム化合物の混合物は、空気中で、４００℃～１２００℃、好ましくは８００℃～１１００℃で加熱して、二酸化ケイ素とリチウム化合物とを反応させることが好ましい。

[0028] 工程（ｉｉ）

次に、リチウムシリケートに原料シリコンを配合して複合化が行われる。例えば、以下の工程（ａ）～（ｃ）を経て、複合粒子が作製される。

[0029] 工程（ａ）

まず、原料シリコンの粉末とリチウムシリケートの粉末とを、例えば、２０：８０～９５：５の質量比で混合する。原料シリコンには、平均粒径が数μｍ～数十μｍ程度のシリコンの粗粒子を用いればよい。

[0030] 工程（ｂ）

次に、ボールミルのような粉砕装置を用いて、原料シリコンとリチウムシリケートの混合物を微粒子化しながら攪拌する。このとき、混合物に有機溶媒を添加して、湿式粉砕することが好ましい。所定量の有機溶媒を粉砕初期に一度に粉砕容器に投入してもよく、粉砕過程で所定量の有機溶媒を複数回に分けて間欠的に粉砕容器に投入してもよい。有機溶媒は、粉砕対象物の粉砕容器の内壁への付着を防ぐ役割と、複合粒子に内在させる炭素材料の原料としての役割とを兼ねる。

[0031] 有機溶媒としては、アルコール、エーテル、脂肪酸、アルカン、シクロアルカン、珪酸エステル、金属アルコキシドなどを用いることができる。アルコールとしては、第一級アルコール、第二級アルコール、第三級アルコールが挙げられる。アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、オクタノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、リノリルアルコールが挙げられる。エーテルとしては、例えば、ジエチルエーテルが挙げられる。

[0032] 脂肪酸は、飽和脂肪酸でもよく、不飽和脂肪酸でもよい。脂肪酸としては、例えば、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン、イコサン酸が挙げられる。

[0033] アルカンとしては、例えば、メタン、エタン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタ

デカン、ノナデカン、イコサンが挙げられる。シクロアルカンとしては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、シクロウンデカン、シクロドデカン、シクロトリデカン、シクロテトラデカン、シクロペンタデカン、シクロヘキサデカン、シクロヘプタデカン、シクロオクタデカン、シクロノナデカン、シクロイコサンが挙げられる。珪酸エステルとしては、例えば、正珪酸エチル、正珪酸メチルが挙げられる。金属アルコキシドとしては、例えば、メチルトリメトキシシランが挙げられる。有機溶媒は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0034] 有機溶媒を使用しない場合は、原料シリコンの粉末と、リチウムシリケートの粉末と、炭素材料の粉末との混合物を、粉砕容器に投入してもよい。

[0035] なお、原料シリコンとリチウムシリケートとを、それぞれ別々に微粒子化してから混合してもよい。また、粉砕装置を使用せずに、シリコンナノ粒子、リチウムシリケートナノ粒子、およびカーボンナノ粒子を作製し、これらを混合してもよい。ナノ粒子の作製には、気相法（例えばプラズマ法）や液相法（例えば液相還元法）などの公知の手法を用いればよい。

[0036] 工程（ｃ）

次に、微粒子化された混合物を、例えば不活性雰囲気（例えば、アルゴン、窒素などの雰囲気）中で、４５０℃～１０００℃で加熱し、焼成する。このようにして、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シリコン粒子とを含む複合粒子を得てもよい。

[0037] また、上記加熱時に、ホットプレスなどで混合物（一次粒子）に圧力を印加しながら（一次粒子を凝集させながら）焼成して、混合物の焼結体を作製してもよい。得られる焼結体は、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シリコン粒子とを含む複数の一次粒子の凝集体で構成される。

[0038] リチウムシリケートは、４５０℃～１０００℃では安定で、シリコンとほとんど反応しないため、容量低下は生じても軽微である。

[0039] 焼結体（一次粒子の凝集体）は、その後、粒状物になるまで粉砕して、複合粒子（二次粒子）とすればよい。このとき、粉砕条件を適宜選択することにより、所定の平均粒径の二次粒子を得ることができる。二次粒子の平均粒径は、例えば、１～２０μｍである。なお、二次粒子の平均粒径は、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。

[0040] 工程（ｂ）で混合物に有機溶媒を添加して微粒子化する場合、上記微粒子化された混合物は有機溶媒を含む。粉砕過程で、有機溶媒は、粉砕に伴う微粒子の衝突エネルギーによる温度上昇で変化し、微粒子と化学結合し、当該微粒子の表面に局在化しやすい。よって、得られる二次粒子（焼結片）の内部において、有機溶媒由来の炭素材料（例えば、無定形炭素）が一次粒子（微粒子）の表面に沿って網目状に形成されやすい。有機溶媒の添加のタイミングなどにより一次粒子の内部にも有機溶媒由来の炭素材料は形成され得る。有機溶媒の添加量を変えることで、複合粒子に占める炭素材料の面積割合を制御することができる。

[0041] 工程（iii）

次に、複合粒子（二次粒子）の表面の少なくとも一部を、導電性材料で被覆して導電層を形成してもよい。導電性材料は、電気化学的に安定であることが好ましく、導電性炭素材料が好ましい。導電性炭素材料で複合粒子の表面を被覆する方法としては、アセチレン、メタンなどの炭化水素ガスを原料に用いるＣＶＤ法、石炭ピッチ、石油ピッチ、フェノール樹脂などを複合粒子と混合し、加熱して炭化させる方法などが例示できる。また、カーボンブラックを複合粒子の表面に付着させてもよい。

[0042] 工程（iv）

複合粒子（表面に導電層を有する場合を含む。）を酸で洗浄する工程を行ってもよい。例えば、酸性水溶液で複合粒子を洗浄することで、原料シリコンとリチウムシリケートとを複合化させる際に生じ得る、複合粒子の表面に存在する微量のアルカリ成分を溶解させ、除去することができる。酸性水溶

液としては、塩酸、フッ化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、炭酸などの無機酸の水溶液や、クエン酸、酢酸などの有機酸の水溶液を用いることができる。

[0043] 図１に、負極材料の一例としてＬＸＳ粒子２０の断面を模式的に示す。

[0044] ＬＸＳ粒子２０は、複数の一次粒子２４が凝集した二次粒子で構成される母粒子２３を備える。母粒子２３（一次粒子２４）は、リチウムシリケート相２１と、リチウムシリケート相２１内に分散しているシリコン粒子２２とを備える。

[0045] 図１に示すように、炭素材料２５は、母粒子２３の内部において、隣り合う一次粒子２４の界面の少なくとも一部に存在していることが好ましい。また、炭素材料（図示しない）は、一次粒子２４の内部（例えば、リチウムシリケート相２１の内部や、リチウムシリケート相２１とシリコン粒子２２との間）に存在してもよい。

[0046] 図１に示すように、ＬＳＸ粒子２０は、更に、母粒子２３の表面の少なくとも一部を被覆する導電性材料（導電層２６）を備えることが好ましい。この場合、図１に示すように、炭素材料２５は、隣り合う一次粒子２４の界面に沿って、母粒子２３の内部から表面に向かって線状に延びるように存在しており、炭素材料２５における母粒子２３の表面側の端部が、導電性材料（導電層２６）に接していることが好ましい。炭素材料２５および導電性材料（導電層２６）により、母粒子２３の表面から内部にかけて、良好な導電ネットワークが形成され、電池容量および充放電サイクル特性を更に高めることができる。

[0047] リチウムシリケート相２１内には、シリコン粒子２２が略均一に分散していることが好適である。母粒子２３（一次粒子２４）は、例えば、リチウムシリケート相２１のマトリックス中に微細なシリコン粒子が分散した海島構造を有する。この場合、母粒子２３（一次粒子２４）の任意の断面において、シリコン粒子２２（単体Ｓｉ）が一部の領域に偏在することなく、略均一に点在している。

[0048] リチウムシリケート相２１およびシリコン粒子２２は、いずれも微細粒子

の集合により構成されることが好適である。リチウムシリケート相２１は、シリコン粒子２２よりも更に微細な粒子から構成されることが好ましい。この場合、負極材料ＬＳＸ２０のＸ線回折（ＸＲＤ）パターンでは、単体Ｓｉの（１１１）面に帰属される回折ピーク強度は、リチウムシリケートの（１１１）面に帰属される回折ピーク強度よりも大きくなる。

[0049] 母粒子２３は、リチウムシリケート相２１、シリコン粒子２２、および炭素材料以外に、他の成分を含んでもよい。例えば、リチウムシリケート相２１は、リチウムシリケートの他に、結晶性または非晶質のSiO_2を少量含んでもよい。Ｓｉ－ＮＭＲにより測定される母粒子２３中に占めるSiO_2含有量は、例えば３０質量％以下が好ましく、７質量％未満がより好ましい。

[0050] Ｓｉ－ＮＭＲにより測定される母粒子２３に占めるシリコン粒子２２（単体Ｓｉ）の含有量は、高容量化およびサイクル特性の向上の観点から、２０質量％～９５質量％が好ましく、３５質量％～７５質量％がより好ましい。これにより、高い充放電容量を確保できるとともに、リチウムイオンの拡散が良好になり、優れた負荷特性を得やすくなる。また、リチウムシリケート相で覆われずに露出して電解質と接触するシリコン粒子の表面が減少するため、サイクル特性の低下が抑制される。

[0051] 化学的安定性、作製容易性、およびリチウムイオン伝導性の観点から、リチウムシリケート相２１は、$Li_2Si_2O_5$（ｘ＝１／２）およびLi_2SiO_3（ｘ＝１）の少なくとも一方を主成分とすることが好ましく、$Li_2Si_2O_5$を主成分とすることがより好ましい。リチウムシリケート相２１は、上記主成分の他に、例えば$Li_2Si_3O_7$、$Li_2Si_4O_9$、$Li_2Si_5O_{11}$、$Li_2Si_6O_{13}$、$Li_2Si_7O_{15}$、$Li_2Si_8O_{17}$、$Li_2Si_9O_{19}$、$Li_2Si_{10}O_{21}$などの相を少量含んでもよい。

[0052] Ｓｉ－ＮＭＲにより測定される、リチウムシリケート相２１に占める上記主成分の含有量は、５０質量％以上であることが好ましく、８０質量％以上がより好ましい。この場合、リチウムシリケート相からのアルカリ成分の溶出が抑制され、アルカリ成分による負極の劣化等の不具合の発生が抑制され

る。以下に、望ましいＳｉ－ＮＭＲの測定条件を示す。

[0053] ＜Ｓｉ－ＮＭＲ測定条件＞

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　ＣＰＭＡＳ－２

ＭＡＳ：４．２ｋＨｚ

ＭＡＳ速度：４ｋＨｚ

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：１２００ｓｅｃ

観測幅：１００ｋＨｚ

観測中心：－１００ｐｐｍ付近

シグナル取込時間：０．０５ｓｅｃ

積算回数：５６０

試料量：２０７．６ｍｇ

一次粒子２４の平均粒径は、０．２～１０μｍが好ましく、２～８μｍがより好ましい。これにより、充放電に伴う負極材料の体積変化による応力を更に緩和しやすく、良好なサイクル特性を得やすくなる。また、複合粒子の表面積が適度になるため、電解質との副反応による容量低下も抑制される。

[0054] なお、一次粒子２４の平均粒径は、負極材料の断面をＳＥＭを用いて観察することにより測定される。具体的には、任意の１００個の一次粒子２４の断面積の相当円（一次粒子の断面積と同じ面積を有する円）の直径を平均して求められる。

[0055] シリコン粒子２２の平均粒径は、初回充電前において、５００ｎｍ以下であり、２００ｎｍ以下が好ましく、５０ｎｍ以下がより好ましい。シリコン粒子２２を、このように適度に微細化することにより、充放電時の体積変化が小さくなり、構造安定性が向上する。シリコン粒子２２の平均粒径は、負極材料の断面をＳＥＭまたはＴＥＭを用いて観察することにより測定される。具体的には、任意の１００個のシリコン粒子２２の最大径を平均して求め

られる。

[0056] 本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池は、上記の負極材料を含む負極と、正極と、電解質とを備える。以下、負極、正極、および電解質について説明する。

[0057] ［負極］

負極は、例えば、負極集電体と、負極集電体の表面に形成され、かつ負極活物質を含む負極合剤層とを具備する。負極合剤層は、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。

[0058] 負極合剤は、負極活物質として、上記の負極材料を必須成分として含み、任意成分として、結着剤、導電剤、増粘剤などを含むことができる。負極材料中のシリコン粒子は、多くのリチウムイオンを吸蔵できることから、負極の高容量化に寄与する。

[0059] 負極活物質は、更に、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する炭素系活物質を含むことが好ましい。負極材料は、充放電に伴って体積が膨張収縮するため、負極活物質に占めるその比率が大きくなると、充放電に伴って負極活物質と負極集電体との接触不良が生じやすい。一方、負極材料と炭素系活物質とを併用することで、シリコン粒子の高容量を負極に付与しながらも、優れたサイクル特性を達成することが可能になる。負極材料と炭素系活物質との合計に占める負極材料の割合は、例えば３～３０質量％が好ましい。これにより、高容量化とサイクル特性の向上を両立し易くなる。

[0060] 炭素系活物質としては、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）などが例示できる。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などが含まれる。炭素系活物質は、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。

[0061] 負極集電体としては、無孔の導電性基板（金属箔など）、多孔性の導電性基板（メッシュ体、ネット体、パンチングシートなど）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、銅合金などが例示できる。負極集電体の厚さは、特に限定されないが、負極の強度と軽量化とのバランスの観点から、１～５０μｍが好ましく、５～２０μｍがより望ましい。

[0062] 結着剤は、少なくとも第１樹脂を含む。ここで、第１樹脂とは、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩およびそれらの誘導体よりなる群から選択される少なくとも１種である。ポリアクリル酸塩としては、Ｌｉ塩若しくはＮａ塩が好ましく用いられる。中でも架橋型ポリアクリル酸リチウムを用いることが好ましい。誘導体としては、例えば、ポリアクリル酸メチルなどのポリアクリル酸エステルが挙げられる。

[0063] 負極活物質層における第１樹脂の含有量は、２質量％以下であり、好ましくは０．２質量％以上、２質量％以下である。

[0064] なお、第１樹脂に、その他の第２樹脂を組み合わせてもよい。第２樹脂、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）などのフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂；アラミド樹脂などのポリアミド樹脂；ポリイミド、ポリアミドイミドなどのポリイミド樹脂；ポリ酢酸ビニルなどのビニル樹脂；ポリビニルピロリドン；ポリエーテルサルフォン；スチレン－ブタジエン共重合ゴム（ＳＢＲ）などのゴム状材料などが例示できる。これらは、１種若しくは２種以上を組み合わせて用いてもよい。第２樹脂は、第１樹脂以外のアクリル樹脂であってもよい。第１樹脂以外のアクリル樹脂としては、例えばエチレン－アクリル酸共重合体、ポリアクリルニトリル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸塩およびそれらの誘導体が挙げられる。

[0065] 導電剤としては、例えば、アセチレンブラックなどのカーボンブラック類；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維類；フッ化カーボン；アルミニウム

などの金属粉末類；酸化亜鉛やチタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；フェニレン誘導体など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て用いてもよい。

[0066] 増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）およびその変性体（Ｎａ塩などの塩も含む）、メチルセルロースなどのセルロース誘導体（セルロースエーテルなど）；ポリビニルアルコールなどの酢酸ビニルユニットを有するポリマーのケン化物；ポリエーテル（ポリエチレンオキシドなどのポリアルキレンオキサイドなど）などが挙げられる。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て用いてもよい。

[0067] 分散媒としては、特に制限されないが、例えば、水、エタノールなどのアルコール、テトラヒドロフランなどのエーテル、ジメチルホルムアミドなどのアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、またはこれらの混合溶媒などが例示できる。

[0068] ［正極］

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。

[0069] 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、導電剤などを含むことができる。

[0070] 正極活物質としては、リチウム複合金属酸化物を用いることができる。リチウム複合金属酸化物としては、例えば、Li_aCoO_2、Li_aNiO_2、Li_aMnO_2、$Li_aCo_bNi_{1-b}O_2$、$Li_aCo_bM_{1-b}O_c$、$Li_aNi_{1-b}M_bO_c$、$Li_aMn_2O_4$、$Li_aMn_{2-b}M_bO_4$、$LiMePO_4$、Li_2MePO_4Fが挙げられる。ここで、Mは、Ｎａ、Ｍｇ、Ｓｃ、Ｙ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｐｂ、Ｓｂ、およびＢよりなる群から選択される少なくとも

１種である。Ｍｅは、少なくとも遷移元素を含む（例えば、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉよりなる群から選択される少なくとも１種を含む）。ａ＝０～１．２、ｂ＝０～０．９、ｃ＝２．０～２．３である。なお、リチウムのモル比を示すａ値は、活物質作製直後の値であり、充放電により増減する。

[0071] 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、人造黒鉛などの黒鉛を用いてもよい。

[0072] 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、チタンなどが例示できる。

[0073] ［電解質］

電解質は、溶媒と、溶媒に溶解したリチウム塩を含む。電解質におけるリチウム塩の濃度は、例えば、０．５～２ｍｏｌ／Ｌである。電解質は、公知の添加剤を含有してもよい。

[0074] 溶媒は、水系溶媒若しくは非水溶媒を用いる。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などが用いられる。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）などが挙げられる。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）などが挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、γ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）、γ－バレロラクトン（ＧＶＬ）などが挙げられる。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て用いてもよい。

[0075] リチウム塩としては、例えば、塩素含有酸のリチウム塩（$LiClO_4$、$LiAlCl_4$、$LiB_{10}Cl_{10}$など）、フッ素含有酸のリチウム塩（$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$など）、フッ素含有酸イミドのリチウム塩（$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$など）、リチウムハライド（

ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩなど）などが使用できる。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。

[0076] ［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、不織布など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、ポリエチレンなどのポリオレフィンが好ましい。

[0077] リチウムイオン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、電解質とが外装体に収容された構造が挙げられる。或いは、巻回型の電極群の代わりに、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など、他の形態の電極群が適用されてもよい。リチウムイオン電池は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型など、いずれの形態であってもよい。

[0078] 図２は、本発明の一実施形態に係る角形のリチウムイオン電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

[0079] 電池は、有底角形の電池ケース６と、電池ケース６内に収容された電極群９および電解質（図示せず）とを備えている。電極群９は、長尺帯状の負極と、長尺帯状の正極と、これらの間に介在し、かつ直接接触を防ぐセパレータとを有する。電極群９は、負極、正極、およびセパレータは、平板状の巻芯を中心にして捲回され、巻芯を抜き取ることにより形成される。

[0080] 負極の負極集電体には、負極リード１１の一端が溶接などにより取り付けられている。正極の正極集電体には、正極リード１４の一端が溶接などにより取り付けられている。負極リード１１の他端は、封口板５に設けられた負極端子１３に電気的に接続される。正極リード１４の他端は、正極端子を兼ねる電池ケース６に電気的に接続される。電極群９の上部には、電極群９と封口板５とを隔離するとともに負極リード１１と電池ケース６とを隔離する樹脂製の枠体４が配置されている。そして、電池ケース６の開口部は、封口

板５で封口される。

実施例

[0081] 以下、本発明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。

[0082] ＜実施例１＞

［ＬＳＸ粒子の調製］

工程（i）

二酸化ケイ素と炭酸リチウムとを原子比：Ｓｉ／Ｌｉ＝１となるように混合し、混合物を９５０℃空気中で１０時間焼成することにより、$Li_2Si_2O_5$で表わされるリチウムシリケートを得た。得られたリチウムシリケートは平均粒径１０μｍになるように粉砕した。

[0083] 工程（ii）

平均粒径１０μｍのリチウムシリケート（$Li_2Si_2O_5$）と原料シリコン（３Ｎ、平均粒径１０μｍ）とを、５０：５０の質量比で混合した。混合物を遊星ボールミル（フリッチュ社製、Ｐ－５）のポット（ＳＵＳ製、容積：５００ｍＬ）に充填し、ＳＵＳ製ボール（直径２０ｍｍ）を２４個入れて蓋を閉め、不活性雰囲気中で、２００ｒｐｍで混合物を５０時間粉砕処理した。上記において、ポットに充填した上記混合物に、有機溶媒としてエタノールを添加した。エタノールの添加量は、リチウムシリケートおよび原料シリコンの混合物１００質量部あたり０．０１６質量部とした。

[0084] 次に、不活性雰囲気中で粉末状の混合物を取り出し、不活性雰囲気中で、ホットプレスで混合物に圧力を印加しながら６００℃で４時間焼成して、混合物の焼結体を得た。

[0085] 工程（iii）

その後、焼結体を粉砕し、４０μｍのメッシュに通した後、石炭ピッチ（ＪＦＥケミカル株式会社製、ＭＣＰ２５０）と混合し、混合物を不活性雰囲気中で、８００℃で５時間焼成し、複合粒子の表面を導電性炭素で被覆して導電層を形成した。導電層の被覆量は、複合粒子と導電層との総質量に対し

て５質量％とした。その後、篩を用いて、複合粒子と、複合粒子の表面に形成された導電層とを備える、平均粒径１０μｍのＬＳＸ粒子（二次粒子）を得た。

[0086] ［複合粒子の分析］

走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いてＬＳＸ粒子の断面を観察したところ、複合粒子は、一次粒子（平均粒径３μｍ）が凝集した二次粒子で構成されることが確認された。また、複合粒子においては、$Li_2Si_2O_5$からなるマトリックス中に平均粒径５０ｎｍのシリコン粒子が略均一に分散していることが確認された。複合粒子のＸＲＤパターンには、主に単体Ｓｉと$Li_2Si_2O_5$に由来する回折ピークが確認され、ピーク強度は、$Li_2Si_2O_5$＜Ｓｉであった。一方、２θ＝２５°にSiO_2のピークは観察されなかった。複合粒子をＳｉ－ＮＭＲで測定した結果、SiO_2の含有量は７質量％未満（検出下限値未満）、複合粒子断面に占める炭素材料の面積割合は０．０１％であった。

[0087] ＳＥＭによるＬＳＸ粒子の断面画像を用いて、エネルギー分散型Ｘ線（ＥＤＸ）による元素分析を行った。ＥＤＸによる元素マッピングの結果、複合粒子の内部において、炭素材料の大部分は、隣り合う一次粒子の界面に存在しており、一次粒子の内部にも炭素材料が存在することが確認された。

[0088] ［負極の作製］

導電層を有する複合粒子と黒鉛とを５：９５の質量比で混合し、負極活物質として用いた。負極活物質と、カルボキシメチルセルロースナトリウム（ＣＭＣ－Ｎａ）と、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ポリアクリル酸リチウム塩とを、９６．５：１：１．５：１の質量比で混合し、水を添加した後、混合機（プライミクス社製、Ｔ．Ｋ．ハイビスミックス）を用いて攪拌し、負極スラリーを調製した。次に、銅箔の表面に１m^2当りの負極合剤の質量が１９０ｇとなるように負極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、銅箔の両面に、密度１．５ｇ／ｃm^3の負極合剤層が形成された負極を作製した。

[0089] ［正極の作製］

コバルト酸リチウムと、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンとを、９５：２．５：２．５の質量比で混合し、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を添加した後、混合機（プライミクス社製、Ｔ．Ｋ．ハイビスミックス）を用いて攪拌し、正極スラリーを調製した。次に、アルミニウム箔の表面に正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、アルミニウム箔の両面に、密度３．６ｇ／ｃｍ^{3}の正極合剤層が形成された正極を作製した。

[0090] ［電解液の調製］

エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）とを３：７の体積比で含む混合溶媒にＬｉＰＦ$_6$を１．０ｍｏｌ／Ｌ濃度で溶解して非水電解液を調製した。

[0091] ［リチウムイオン電池の作製］

各電極にタブをそれぞれ取り付け、タブが最外周部に位置するように、セパレータを介して正極および負極を渦巻き状に巻回することにより電極群を作製した。電極群をアルミニウムラミネートフィルム製の外装体内に挿入し、１０５℃で２時間真空乾燥した後、非水電解液を注入し、外装体の開口部を封止して、リチウムイオン電池を得た。

[0092] ＜比較例１＞

工程（ii）において、粉砕工程においてエタノールを添加せず、ポリアクリル酸リチウム塩を添加しなかった以外は、実施例１と同様の方法によりリチウムイオン電池を作製した。

[0093] ＜実施例２～９および比較例２～１０＞

工程（ii）において、エタノールの添加量を表１に示す値に変え、負極の作製においてポリアクリル酸リチウム塩を表１に示す値に変えた以外は、実施例１と同様の方法によりリチウムイオン電池を作製した。

[0094] 実施例および比較例の各電池について、以下の評価を行った。

[0095] ［複合粒子の断面に占める炭素材料の面積割合］

後述する充放電サイクル試験後の電池を解体して、負極を取り出し、クロ

スセクションポリッシャ（ＣＰ）を用いて負極合剤層の断面を得た。ＳＥＭによる負極合剤層の断面画像から、粒子の最大径が５μｍ以上のＬＳＸ粒子を無作為に１０個選び出して、それぞれについてＥＤＸ分析を行い、複合粒子の断面に占める炭素材料の面積割合を求めた。得られた１０個の測定値を平均した。なお、ＥＤＸ分析は、測定範囲に、複合粒子の表面を覆う導電層と、充放電により導電層の表面に形成された被膜とが含まれないようにするために、ＬＳＸ粒子の断面の周端縁から１μｍ内側の範囲に対して行った。

[0096] ［初回充電容量］

１ｌｔ（８００ｍＡ）の電流で電圧が４．２Ｖになるまで定電流充電を行い、その後、４．２Ｖの電圧で電流が１／２０ｌｔ（４０ｍＡ）になるまで定電圧充電した。

[0097] 充電容量を、比較例１の充電容量を１００とした指数として表した。充電容量が９５以上であれば初期容量は良好であると判断した。

[0098] ［充放電サイクル試験］

下記条件で充放電を繰り返し行った。

[0099] ＜充電＞

１ｌｔ（８００ｍＡ）の電流で電圧が４．２Ｖになるまで定電流充電を行い、その後、４．２Ｖの電圧で電流が１／２０ｌｔ（４０ｍＡ）になるまで定電圧充電した。

[0100] ＜放電＞

１ｌｔ（８００ｍＡ）の電流で電圧が２．７５Ｖになるまで定電流放電を行った。

[0101] 充電と放電との間の休止期間は１０分とした。１サイクル目の放電容量に対する１００サイクル目の放電容量の割合を、サイクル維持率とし、実施例５のサイクル数を１００として他を規格化した。

[0102] 評価結果を表１に示す。

[0103]

[表1]

	エタノール添加量	複合粒子の断面に占める炭素材料の面積割合	ポリアクリル酸リチウム	サイクル維持率	初回充電容量
	（質量部）	（%）	（質量部）	（指数）	（指数）
比較例1	0	0	0	90	100
比較例2	0.0016	0.001	0	91	100
比較例3	0.005	0.003	0	90	100
比較例4	0.016	0.01	0	92	100
実施例1	〃	〃	1	96	100
実施例2	〃	〃	2	97	100
比較例5	〃	〃	3	90	100
実施例3	0.1	0.06	1	96	100
実施例4	0.5	0.3	1	98	100
実施例5	1	0.6	1	100	100
実施例6	2	1.19	1	100	100
実施例7	5	2.98	1	99	99
比較例6	10	5.96	0	92	96
実施例8	〃	〃	1	97	95
実施例9	〃	〃	2	95	96
比較例7	〃	〃	3	92	95
比較例8	12	7.15	1	100	90
比較例9	16	9.54	1	100	85
比較例10	20	11.92	1	100	80

[0104] 複合粒子の内部に炭素材料が存在し、複合粒子の断面に占める炭素材料の面積割合が０．００８～６％であり、ポリアクリル酸リチウム塩が２質量％以下である実施例１～７の電池では、初回充電容量（初期容量）が高く、優れた充放電サイクル特性が得られた。

[0105] 複合粒子の内部に炭素材料が存在しない比較例１の電池、および複合粒子の断面に占める炭素材料の面積割合が０．００８％未満である比較例２および３の電池、ポリアクリル酸リチウム塩が２質量％以下でない比較例４～７の電池では、充放電の繰り返しに伴い粒子割れが生じたため、充放電サイクル特性が低下した。

[0106] 複合粒子の断面に占める炭素材料の面積割合が６％超である比較例８～１

０の電池では、複合粒子の内部に存在するシリコン粒子の量が減少したため、初期容量が低下した。

産業上の利用可能性

[0107] 本発明は、高容量かつ良好な充放電サイクル特性を有するリチウムイオン電池を提供することができる。本発明のリチウムイオン電池は、移動体通信機器、携帯電子機器などの主電源に有用である。

符号の説明

[0108] ４　枠体

５　封口板

６　電池ケース

９　電極群

１１　負極リード

１３　負極端子

１４　正極リード

２０　ＬＳＸ粒子

２１　リチウムシリケート相

２２　シリコン粒子

２３　母粒子

２４　一次粒子

２５　炭素材料

２６　導電層

請求の範囲

[請求項1] 正極と負極と電解質とを含む、リチウムイオン電池であって

前記負極は、集電体と、前記集電体上にリチウムシリケート粒子と結着材とを含む負極活物質層と、を有し、

前記リチウムシリケート粒子は、リチウムシリケート相と、前記リチウムシリケート相内に分散しているシリコン粒子と、を含む複合粒子を備え、前記複合粒子の内部に、炭素材料が存在しており、前記複合粒子の断面に占める前記炭素材料の面積割合は０．００８～６％であり、

前記結着材は、少なくとも第１樹脂を含み、前記第１樹脂は、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩およびそれらの誘導体よりなる群から選択される少なくとも一種であり、

前記負極活物質層に含まれる前記第１樹脂の含有量が２質量％以下である、リチウムイオン電池。

[請求項2] 前記第１樹脂の前記含有量が、０．２質量％～２質量％である、請求項１に記載のリチウムイオン電池。

[請求項3] 前記ポリアクリル酸塩が、架橋型ポリアクリル酸リチウムである、請求項１または２記載のリチウムイオン電池。

[請求項4] 前記リチウムシリケート相の組成は、式：$Li_{2x}SiO_{(2+x)}$で表され、０＜ｘ＜２を満たす、請求項１～３のいずれか１項に記載のリチウムイオン電池。

[請求項5] 前記複合粒子の断面に占める前記炭素材料の面積割合は１～３％である、請求項１～４のいずれか１項に記載のリチウムイオン電池。

[請求項6] 前記炭素材料は、炭素化合物および炭素質物よりなる群から選択される少なくとも一種を含む、請求項１～５のいずれか１項に記載のリチウムイオン電池。

[請求項7] 前記複合粒子は、前記リチウムシリケート相と前記シリコン粒子とを含む複数の一次粒子が凝集した二次粒子を含み、

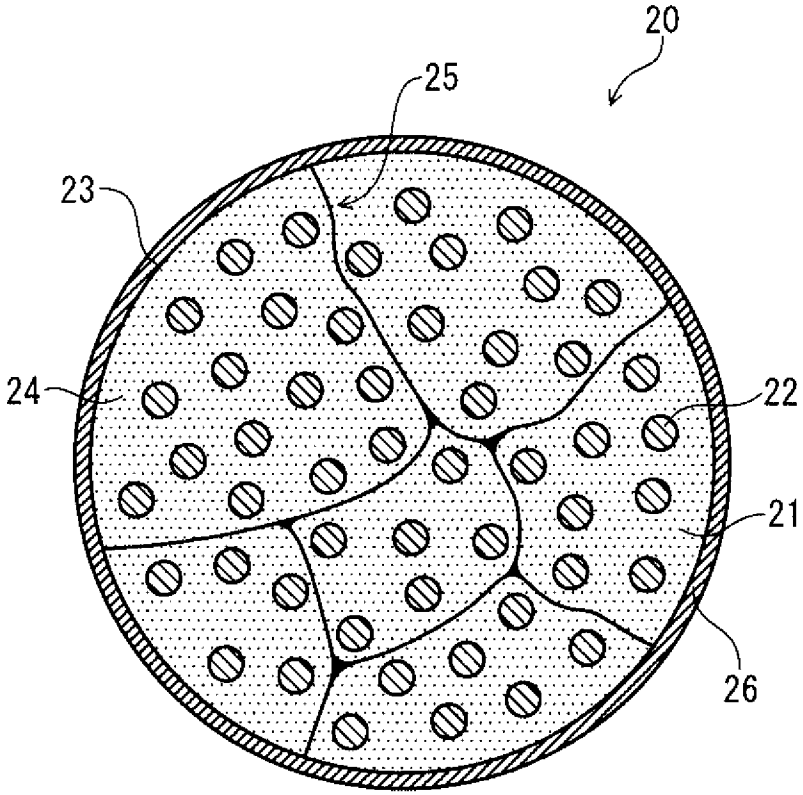
前記炭素材料は、前記二次粒子の内部において、隣り合う前記一次粒子の界面の少なくとも一部に存在している、請求項１～６のいずれか１項に記載のリチウムイオン電池。

[請求項8] 更に、前記二次粒子の表面の少なくとも一部を被覆する導電性材料を備え、

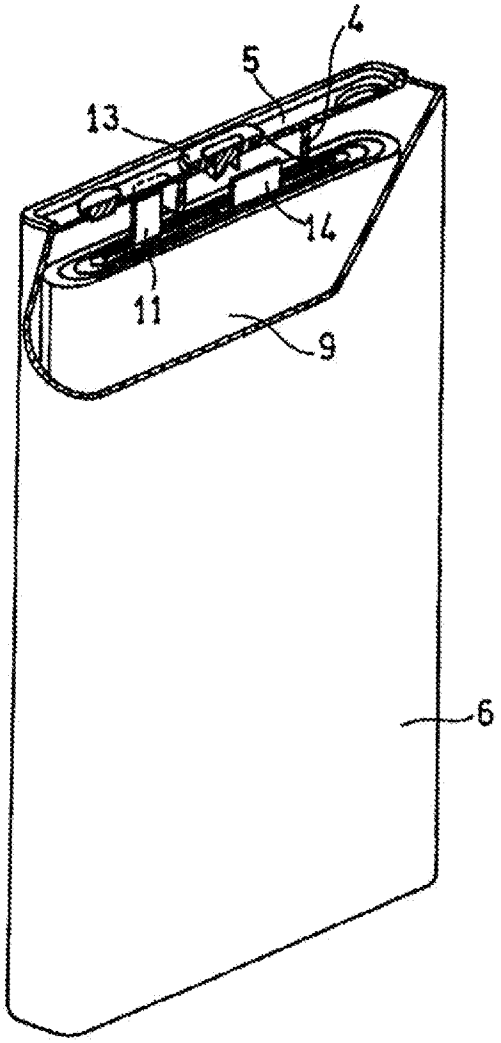
前記炭素材料は、隣り合う前記一次粒子の界面に沿って、前記二次粒子の内部から表面に向かって、前記断面において線状に延びるように存在しており、

前記炭素材料における前記二次粒子の表面側の端部が、前記導電性材料に接している、請求項７に記載のリチウムイオン電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/039809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01M4/136(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)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)
Int.Cl. H01M4/136, H01M4/131, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/58, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	WO 2015/198511 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 30 December 2015 & US 2017/0149050 A1 & EP 3159955 A1 & CN 106463716 A & KR 10-2017-0023832 A	1-8
A	JP 2013-125648 A (TAIHEIYO CEMENT CORP.) 24 June 2013 (Family: none)	1-8
A	JP 2014-80319 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 08 May 2014 (Family: none)	1-8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
17 January 2019 (17.01.2019)	29 January 2019 (29.01.2019)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/039809

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 2011-76793 A (FURUKAWA BATTERY CO., LTD.) 14 April 2011 (Family: none)	1-8
A	JP 2014-107013 A (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 09 June 2014 (Family: none)	1-8
A	JP 2014-82219 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 08 May 2014 (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０３９８０９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/136(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/136, H01M4/131, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/58, H01M4/62

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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	WO 2015/198511 A1 (信越化学工業株式会社) 2015.12.30, & US 2017/0149050 A1 & EP 3159955 A1 & CN 106463716 A & KR 10-2017-0023832 A	1-8
A	JP 2013-125648 A (太平洋セメント株式会社) 2013.06.24, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2014-80319 A (住友金属鉱山株式会社) 2014.05.08, (ファミリーなし)	1-8

☑　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	国際調査報告の発送日
１７．０１．２０１９	２９．０１．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｘ　６２１８
菊地　リチャード平八郎
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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 2011-76793 A（古河電池株式会社）2011.04.14, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2014-107013 A（東レ・ダウコーニング株式会社）2014.06.09, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2014-82219 A（住友金属鉱山株式会社）2014.05.08, (ファミリーなし)	1-8