

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6433442号  
(P6433442)

(45) 発行日 平成30年12月5日 (2018. 12. 5)

(24) 登録日 平成30年11月16日 (2018. 11. 16)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/48 (2010. 01)

H O 1 M 4/48

H O 1 M 4/36 (2006. 01)

H O 1 M 4/36

C

H O 1 M 4/13 (2010. 01)

H O 1 M 4/36

A

H O 1 M 4/133 (2010. 01)

H O 1 M 4/36

E

C O 1 B 33/113 (2006. 01)

H O 1 M 4/13

請求項の数 20 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-287 (P2016-287)  
 (22) 出願日 平成28年1月4日 (2016. 1. 4)  
 (65) 公開番号 特開2017-123220 (P2017-123220A)  
 (43) 公開日 平成29年7月13日 (2017. 7. 13)  
 審査請求日 平成29年12月21日 (2017. 12. 21)

(73) 特許権者 000002060  
 信越化学工業株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
 (74) 代理人 100102532  
 弁理士 好宮 幹夫  
 (74) 代理人 100194881  
 弁理士 小林 俊弘  
 (72) 発明者 松野 拓史  
 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信  
 越化学工業株式会社 シリコン電子材料  
 技術研究所内  
 (72) 発明者 廣瀬 貴一  
 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信  
 越化学工業株式会社 シリコン電子材料  
 技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極活物質、非水電解質二次電池用負極、及び非水電解質二次電池、並びに非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極活物質粒子を含む非水電解質二次電池用負極活物質であって、  
 前記負極活物質粒子は、表面の少なくとも一部に炭素被膜を形成したケイ素化合物 ( $\text{SiO}_x$ : 0.5  $\times$  1.6) を含むケイ素化合物粒子を含有し、  
 該負極活物質は、二酸化ケイ素粒子を2質量%以下含有しており、かつ、複数の該二酸化ケイ素粒子と炭素を含む二酸化ケイ素-炭素複合二次粒子を含むことを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 2】

前記複合二次粒子が前記ケイ素化合物粒子を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 3】

前記複合二次粒子の平均粒径が1  $\mu\text{m}$ 以上15  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 4】

前記複合二次粒子の長径Lと短径Dが、 $1 \leq L/D \leq 5$ という関係を満たすことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 5】

前記複合二次粒子を構成する二酸化ケイ素粒子の少なくとも一部は実質的に球状であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負

10

20

極活物質。

【請求項 6】

前記複合二次粒子の全体に対する炭素の割合が 60 at % 以上であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 7】

前記複合二次粒子の表面における炭素の被覆率が 30 % 以上であり、かつ平均の膜厚が 30 nm 以上であることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 8】

前記複合二次粒子は、負極活物質の総質量に対して 2 質量 % 以下であることを特徴とする請求項 6 または請求項 7 に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

10

【請求項 9】

前記ケイ素化合物粒子表面に形成された炭素被膜が、ラマンスペクトル分析において、 $1330\text{ cm}^{-1}$  と  $1580\text{ cm}^{-1}$  に散乱ピークを有し、それらの強度比  $I_{1330}/I_{1580}$  が  $0.7 < I_{1330}/I_{1580} < 2.0$  という関係を満たすことを特徴とする請求項 1 から請求項 8 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 10】

前記炭素被膜は、TOF-SIMS によって、 $C_yH_z$  系化合物のフラグメントが検出され、

該  $C_yH_z$  系化合物のフラグメントとして、 $y$  及び  $z$  が、 $6 - y - 2$ 、 $2y + 2 - z$ 、 $2y - 2$  という範囲を満たすものが、前記炭素被膜の少なくとも一部に検出されることを特徴とする請求項 1 から請求項 9 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

20

【請求項 11】

前記炭素被膜が、ポリスチレン標準によるゲルパーミエーションクロマトグラフィにて測定した重量平均分子量が 400 以上 5000 以下であり、かつ、炭化水素溶媒に可溶な炭素系化合物を含み、かつ、該炭素系化合物の含有量が、前記ケイ素化合物粒子の全質量に対して 2 質量 ppm 以上 6000 質量 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 10 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 12】

30

前記炭素被膜の含有率が、前記ケイ素化合物粒子及び前記炭素被膜の合計質量に対し 2 質量 % 以上 20 質量 % 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 11 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 13】

X 線回折スペクトルにおいて、 $2\theta = 21.8^\circ$  付近のピークの強度 ( $I_a$ ) と  $2\theta = 28.4^\circ$  付近のピークの強度 ( $I_b$ ) の関係が、 $0.8 \leq I_b/I_a \leq 4.0$  であることを特徴とする請求項 1 から請求項 12 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 14】

前記ケイ素化合物粒子が、X 線回折により得られるケイ素 (111) 結晶面に起因する回折ピークの半値幅 ( $2\theta$ ) が  $1.2^\circ$  以上であると共に、その結晶面に対応する結晶子サイズが 7.5 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 13 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

40

【請求項 15】

前記ケイ素化合物粒子のメディアン径は  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  以上  $20\text{ }\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 14 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 16】

請求項 1 から請求項 15 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質と、炭素系活物質とを含むことを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

50

## 【請求項 17】

前記炭素系活物質と前記ケイ素化合物粒子の総質量に対する、前記ケイ素化合物粒子の割合が4質量%以上のものであることを特徴とする請求項16に記載の非水電解質二次電池用負極。

## 【請求項 18】

請求項16又は請求項17に記載の非水電解質二次電池用負極を用いたものであることを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【請求項 19】

負極活物質粒子を有する非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法であって、  
一般式  $\text{SiO}_x$  ( $0.5 < x < 1.6$ ) で表されるケイ素化合物を含むケイ素化合物粒子 10  
子を作製する工程と、  
前記ケイ素化合物粒子の表面の少なくとも一部を炭素被膜で被覆する工程と、  
複数の二酸化ケイ素粒子及び炭素を含む二酸化ケイ素 - 炭素複合二次粒子を形成する工程と  
により負極活物質を製造し、

該製造した負極活物質から、二酸化ケイ素粒子を2質量%以下含有しており、かつ、前記二酸化ケイ素 - 炭素複合二次粒子を含むものを選別する工程を有することを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【請求項 20】

前記ケイ素化合物粒子の表面の少なくとも一部を炭素被膜で被覆する工程、及び、前記 20  
二酸化ケイ素 - 炭素複合二次粒子を形成する工程が連続炉により行われ、  
該連続炉が、炉芯管が回転することにより内部の前記負極活物質を混合・攪拌しながら、炭素源ガスを加熱・分解するロータリーキルンであることを特徴とする請求項19に記載の非水電解質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、非水電解質二次電池用負極活物質、非水電解質二次電池用負極、及び非水電解質二次電池、並びに非水電解質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、モバイル端末などに代表される小型の電子機器が広く普及しており、さらなる小型化、軽量化及び長寿命化が強く求められている。このような市場要求に対し、特に小型かつ軽量で高エネルギー密度を得ることが可能な二次電池の開発が進められている。この二次電池は、小型の電子機器に限らず、自動車などに代表される大型の電子機器、家屋などに代表される電力貯蔵システムへの適用も検討されている。

## 【0003】

その中でも、リチウムイオン二次電池は小型かつ高容量化が行いやすく、また、鉛電池、ニッケルカドミウム電池よりも高いエネルギー密度が得られるため、大いに期待されている。

## 【0004】

リチウムイオン二次電池は、正極及び負極、セパレータと共に電解液を備えている。この負極は充放電反応に関わる負極活物質を含んでいる。

## 【0005】

負極活物質としては、炭素材料が広く使用されている一方で、最近の市場要求から、電池容量のさらなる向上が求められている。電池容量向上の要素として、負極活物質材として、ケイ素を用いることが検討されている。ケイ素の理論容量 ( $4199 \text{ mAh/g}$ ) は黒鉛の理論容量 ( $372 \text{ mAh/g}$ ) よりも10倍以上大きいため、電池容量の大幅な向上を期待できるからである。負極活物質材としてのケイ素材の開発はケイ素単体だけではなく、合金、酸化物に代表される化合物などについても検討されている。活物質形状は炭 50

素材で標準的な塗布型から、集電体に直接堆積する一体型まで検討されている。

【0006】

しかしながら、負極活物質としてケイ素を主原料として用いると、充放電時に負極活物質粒子が膨張収縮するため、主に負極活物質粒子の表層近傍で割れやすくなる。また、活物質内部にイオン性物質が生成し、負極活物質粒子が割れやすくなる。負極活物質表層が割れることで新生面が生じ、活物質の反応面積が増加する。この時、新生面において電解液の分解反応が生じるとともに、新生面に電解液の分解物である被膜が形成されるため電解液が消費される。このためサイクル特性が低下しやすくなる。

【0007】

これまでに、電池初期効率やサイクル特性を向上させるために、ケイ素材を主材としたリチウムイオン二次電池用負極材料、電極構成についてさまざまな検討が成されている。

10

【0008】

具体的には、良好なサイクル特性や高い安全性を得る目的で、気相法を用いケイ素及びアモルファス二酸化ケイ素を同時に堆積させている（例えば特許文献1参照）。また、高い電池容量や安全性を得るために、ケイ素酸化物粒子の表層に炭素材（電子伝導材）を設けている（例えば特許文献2参照）。更に、サイクル特性を改善するとともに高入出力特性を得るために、ケイ素及び酸素を含有する活物質を作製し、かつ集電体近傍での酸素比率が高い活物質層を形成している（例えば特許文献3参照）。また、サイクル特性を向上させるために、ケイ素活物質中に酸素を含有させ、平均酸素含有量が40at%以下であり（at%は、原子組成百分率を表す）、かつ集電体に近い場所で酸素含有量が多くなるように形成している（例えば、特許文献4参照）。

20

【0009】

また、初回充放電効率を改善するためにSi相、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{M}_y\text{O}$ 金属酸化物を含有するナノ複合体を用いている（例えば特許文献5参照）。また、初回充放電効率を改善するためにLi含有物を負極に添加し、負極電位が高いところでLiを分解しLiを正極に戻すプレドープを行っている（例えば特許文献6参照）。

【0010】

また、サイクル特性改善のため、 $\text{SiO}_x$ （ $0.8 < x < 1.5$ 、粒径範囲 =  $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ ）と炭素材を混合し高温焼成している（例えば特許文献7参照）。また、サイクル特性改善のために、負極活物質中におけるケイ素に対する酸素のモル比を $0.1 \sim 1.2$ とし、活物質と集電体との界面近傍における、ケイ素量に対する酸素量のモル比の最大値と最小値との差が $0.4$ 以下となる範囲で活物質の制御を行っている（例えば、特許文献8参照）。また、サイクル特性を改善させるために、ケイ素材表層にシラン化合物などの疎水層を形成している（例えば特許文献9参照）。また、サイクル特性改善のため、酸化ケイ素を用い、その表層に黒鉛被膜を形成することで導電性を付与している（例えば特許文献10参照）。特許文献10において、黒鉛被膜に関するRAMANスペクトルから得られるシフト値に関して、 $1330\text{cm}^{-1}$ 及び $1580\text{cm}^{-1}$ にブロードなピークが現れるとともに、それらの強度比 $I_{1330}/I_{1580}$ が $1.5 < I_{1330}/I_{1580} < 3$ となっている。

30

40

【0011】

また、サイクル特性改善のため、酸化ケイ素を用い、その表層に黒鉛被膜を形成することで導電性を付与している（例えば、特許文献11参照）。この場合、特許文献11では、黒鉛被膜に関するラマンスペクトルから得られるシフト値に関して、 $1330\text{cm}^{-1}$ 及び $1580\text{cm}^{-1}$ にブロードなピークが現れるとともに、それらの強度比 $I_{1330}/I_{1580}$ が $1.5 < I_{1330}/I_{1580} < 3$ である。

【0012】

また、高い電池容量、サイクル特性の改善のため、二酸化ケイ素中に分散されたケイ素微結晶相を有する粒子を用いている（例えば、特許文献12参照）。また、過充電、過放電特性を向上させるために、ケイ素と酸素の原子数比を $1:y$ （ $0 < y < 2$ ）と制御した

50

ケイ素酸化物を用いている（例えば、特許文献 1 3 参照）。

【 0 0 1 3 】

このような二次電池用負極材料として使用される酸化ケイ素は、原料であるケイ素粉末及び二酸化ケイ素粉末を反応炉内に供給し、不活性ガスもしくは減圧下で加熱して酸化珪素ガスを発生させ、その酸化珪素ガスを冷却して基体表面に析出させるといった方法で製造される（例えば、特許文献 1 4 参照）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 4 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 1 - 1 8 5 1 2 7 号公報

10

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 2 - 0 4 2 8 0 6 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 6 - 1 6 4 9 5 4 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 6 - 1 1 4 4 5 4 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 9 - 0 7 0 8 2 5 号公報

【 特許文献 6 】 特表 2 0 1 3 - 5 1 3 2 0 6 号公報

【 特許文献 7 】 特開 2 0 0 8 - 2 8 2 8 1 9 号公報

【 特許文献 8 】 特開 2 0 0 8 - 2 5 1 3 6 9 号公報

【 特許文献 9 】 特開 2 0 0 8 - 1 7 7 3 4 6 号公報

【 特許文献 1 0 】 特開 2 0 0 7 - 2 3 4 2 5 5 号公報

【 特許文献 1 1 】 特開 2 0 0 9 - 2 1 2 0 7 4 号公報

20

【 特許文献 1 2 】 特開 2 0 0 9 - 2 0 5 9 5 0 号公報

【 特許文献 1 3 】 特許第 2 9 9 7 7 4 1 号明細書

【 特許文献 1 4 】 特許第 3 8 6 5 0 3 3 号明細書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 5 】

上述のように、近年、電子機器に代表される小型のモバイル機器は高性能化、多機能化がすすめられており、その主電源である非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池は電池容量の増加が求められている。この問題を解決する 1 つの手法として、理論容量の大きいケイ素材を主材として用いた負極からなる非水電解質二次電池の開発が行われているが、炭素材を用いた非水電解質二次電池と同等に近いサイクル特性は得られておらず、さらなる改善が求められている。

30

【 0 0 1 6 】

また、特許文献 1 4 に記載された酸化ケイ素の製造方法では、反応炉内から冷却室への酸化ケイ素ガスの流れに伴って、原料である二酸化ケイ素粉末の一部も冷却室側へ移動し、酸化ケイ素の析出物に混入する。したがって、二次電池の負極材として酸化ケイ素を用いた場合、非導電性の二酸化ケイ素を含むために電池性能が低下するという問題がある。

【 0 0 1 7 】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、電池容量を増加させ、サイクル特性、及び電池初期効率を向上させることが可能な非水電解質二次電池用負極活物質を提供することを目的とする。また、本発明は、その負極活物質を用いた非水電解質二次電池用負極、及びその負極を用いた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。また、本発明は、そのような負極に用いることができる非水電解質二次電池用負極活物質粒子の製造方法を提供することを目的とする。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 8 】

上記目的を達成するために、本発明は、負極活物質粒子を含む非水電解質二次電池用負極活物質であって、前記負極活物質粒子は、表面の少なくとも一部に炭素被膜を形成したケイ素化合物（ $\text{SiO}_x$ ：0.5  $\leq$  x  $\leq$  1.6）を含むケイ素化合物粒子を含有し、該負極活物質は、二酸化ケイ素粒子を 2 質量 % 以下含有しており、かつ、複数の該二酸化ケイ

50

素粒子と炭素を含む二酸化ケイ素 - 炭素複合二次粒子を含むことを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質を提供する。

【0019】

このように、本発明の負極活物質は、ケイ素化合物を含むケイ素化合物粒子を含有する負極活物質粒子（ケイ素系活物質粒子とも呼称する）を含むため、高い電池容量を有する。また、炭素被膜を含むため適度な導電性を持ち、容量維持率及び初回効率を向上できる。さらに、電子伝導性を持った二酸化ケイ素 - 炭素複合二次粒子（複合二次粒子とも呼称する）として二酸化ケイ素粒子を含むため、製造時の二酸化ケイ素混入による電池性能の低下を抑制することができる。

【0020】

このとき、前記複合二次粒子が前記ケイ素化合物粒子を含むことが好ましい。

【0021】

このように、電池容量を持つケイ素化合物粒子を複合二次粒子内に含むため、電池充放電時における容量及び電位の局所的なばらつきを抑えることができる。

【0022】

このとき、前記複合二次粒子の平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  以上  $15\ \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

【0023】

複合二次粒子の平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  以上であれば、比表面積がそれほど大きくないため、複合二次粒子表面での電解液との反応を少量に抑えることができる。また、複合二次粒子の平均粒径が  $15\ \mu\text{m}$  以下であれば、負極活物質粒子と適度な接触面積を持つため、良好な導電性を得ることができる。

【0024】

このとき、前記複合二次粒子の長径  $L$  と短径  $D$  が、 $1 \leq L/D \leq 5$  という関係を満たすことが好ましい。

【0025】

複合二次粒子の長径  $L$  と短径  $D$  が、上記の範囲内であれば、複合二次粒子が負極活物質粒子間に収まりやすく、負極活物質粒子と適度な接触面積を持つため、良好な導電性を得ることができる。

【0026】

またこのとき、前記複合二次粒子を構成する二酸化ケイ素粒子の少なくとも一部は実質的に球状であることが好ましい。

【0027】

このように二酸化ケイ素粒子が球状であれば、複合二次粒子を適度な比表面積に保ちながら、負極活物質粒子との間に大きな接触面積を得られるため、電解液との反応を抑えながら、良好な導電性を得ることができる。

【0028】

このとき、前記複合二次粒子の全体に対する炭素の割合が  $60\ \text{at}\%$  以上であることが好ましい。

【0029】

このような炭素含有率であれば、複合二次粒子の電子伝導性を向上することができる。

【0030】

このとき、前記複合二次粒子の表面における炭素の被覆率が  $30\%$  以上であり、かつ平均の膜厚が  $30\ \text{nm}$  以上であることが好ましい。

【0031】

このように、前記複合二次粒子の表面における炭素の被覆率が  $30\%$  以上であれば、複合二次粒子と負極活物質粒子との接触面において、二酸化ケイ素ではなく炭素が接触する確率が上がるため、導電性を高めることができる。また、平均の膜厚が  $30\ \text{nm}$  以上であれば、良好な電子伝導性を得ることができる。

【0032】

このとき、前記複合二次粒子は、負極活物質の総質量に対して2質量%以下であることが好ましい。

【0033】

このような複合二次粒子の含有率であれば、容量の小さい複合二次粒子が少量であるため、容量のより大きい負極活物質を得ることができる。

【0034】

このとき、前記ケイ素化合物粒子表面に形成された炭素被膜が、ラマンスペクトル分析において、 $1330\text{ cm}^{-1}$ と $1580\text{ cm}^{-1}$ に散乱ピークを有し、それらの強度比 $I_{1330}/I_{1580}$ が $0.7 < I_{1330}/I_{1580} < 2.0$ という関係を満たすことが好ましい。

10

【0035】

このような強度比 $I_{1330}/I_{1580}$ を有するものであれば、炭素被膜に含まれる、ダイヤモンド構造を有する炭素材とグラファイト構造を有する炭素材との割合を最適化することができ、容量維持率や初回効率などの電池特性を向上できる。

【0036】

このとき、前記炭素被膜は、TOF-SIMS（飛行時間型二次イオン質量分析法）によって、 $C_yH_z$ 系化合物のフラグメントが検出され、該 $C_yH_z$ 系化合物のフラグメントとして、 $y$ 及び $z$ が、 $6 \leq y \leq 2$ 、 $2y+2 \leq z \leq 2y-2$ という範囲を満たすものが、前記炭素被膜の少なくとも一部に検出されることが好ましい。

【0037】

20

このような $C_yH_z$ 系化合物のフラグメントが検出される表面状態であれば、負極活物質と結着剤（バインダー）との相性が良くなり、結果として電池特性をより向上させることができる。

【0038】

このとき、前記炭素被膜が、ポリスチレン標準によるゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定した重量平均分子量が400以上5000以下であり、かつ、炭化水素溶媒に可溶な炭素系化合物を含み、かつ、該炭素系化合物の含有量が、前記ケイ素化合物粒子の全質量に対して2質量ppm以上6000質量ppm以下であることが好ましい。

【0039】

このような炭素系化合物を含む炭素被膜であれば、導電性を損なうことなく電解液の分解を抑制することができるため、高い充放電容量及び良好なサイクル特性が得られる負極活物質とすることができる。

30

【0040】

このとき、前記炭素被膜の含有率が、前記ケイ素化合物粒子及び前記炭素被膜の合計質量に対し2質量%以上20質量%以下であることが好ましい。

【0041】

このような割合で炭素被膜を有すれば、高容量のケイ素化合物を適切な割合で含むことができ、十分な電池容量を確保することができる。

【0042】

このとき、本発明の負極活物質は、X線回折スペクトルにおいて、 $2\theta = 21.8^\circ$ 付近のピークの強度（ $I_a$ ）と $2\theta = 28.4^\circ$ 付近のピークの強度（ $I_b$ ）の関係が、 $0.8 \leq I_b/I_a \leq 4.0$ であることが好ましい。

40

【0043】

このようなX線回折スペクトルのピーク強度比を有すれば、適度な強度、安定性及び電子伝導性を兼ね備えた負極活物質とすることができる。

【0044】

またこのとき、前記ケイ素化合物粒子が、X線回折により得られるケイ素（111）結晶面に起因する回折ピークの半値幅（ $2\theta$ ）が $1.2^\circ$ 以上であると共に、その結晶面に対応する結晶子サイズが $7.5\text{ nm}$ 以下であることが好ましい。

【0045】

50

このような半値幅及び結晶子サイズを有するケイ素化合物は結晶性の低いものである。このように結晶性が低くSi結晶の存在量が少ないケイ素化合物粒子を用いることにより、負極活物質の電池特性を向上させることができる。

【0046】

このとき、前記ケイ素化合物粒子のメディアン径は0.5 μm以上20 μm以下であることが好ましい。

【0047】

このようなメディアン径のケイ素化合物粒子を含む負極活物質であれば、容量維持率を向上させることができる。

【0048】

また、本発明は、上記の非水電解質二次電池用負極活物質と、炭素系活物質とを含むことを特徴とする非水電解質二次電池用負極を提供する。

【0049】

このような非水電解質二次電池用負極であれば、負極の容量を増やしつつ、初回効率、容量維持率を向上させることができる。

【0050】

このとき、前記炭素系活物質と前記ケイ素化合物粒子の総質量に対する、前記ケイ素化合物粒子の割合が4質量%以上のものであることが好ましい。

【0051】

このような負極であれば、電池の体積エネルギー密度を向上させることができるものとなる。

【0052】

また、本発明は、上記の非水電解質二次電池用負極を用いたものであることを特徴とする非水電解質二次電池を提供する。

【0053】

本発明の負極を用いた非水電解質二次電池は、高容量で、かつサイクル特性及び初回効率が良好なものとなる。

【0054】

また、本発明は、負極活物質粒子を有する非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法であって、一般式 $SiO_x$  (0.5 ≤ x ≤ 1.6)で表されるケイ素化合物を含むケイ素化合物粒子を作製する工程と、前記ケイ素化合物粒子の表面の少なくとも一部を炭素被膜で被覆する工程と、複数の二酸化ケイ素粒子及び炭素を含む二酸化ケイ素-炭素複合二次粒子を形成する工程とにより負極活物質を製造し、該製造した負極活物質から、二酸化ケイ素粒子を2質量%以下含有しており、かつ、前記二酸化ケイ素-炭素複合二次粒子を含むものを選別する工程を有することを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法を提供する。

【0055】

このような工程を有する負極活物質の製造方法により、電池容量を増加させ、サイクル特性及び電池初期効率を向上させることが可能な、本発明の非水電解質二次電池用負極活物質を安定して得ることができる。

【0056】

このとき、前記ケイ素化合物粒子の表面の少なくとも一部を炭素被膜で被覆する工程、及び、前記二酸化ケイ素-炭素複合二次粒子を形成する工程が連続炉により行われ、該連続炉が、炉芯管が回転することにより内部の前記負極活物質を混合・攪拌しながら、炭素源ガスを加熱・分解するロータリーキルンであることが好ましい。

【0057】

これらの工程を連続炉で行えば、効率よく、低コストで上記負極活物質を得ることができる。また、連続炉としてロータリーキルンを用いれば、混合・攪拌が促進されるため、より均一な上記負極活物質を得ることができる。

【発明の効果】

10

20

30

40

50



## 【 0 0 5 8 】

以上のように、本発明の非水電解質二次電池用負極活物質は、負極活物質粒子が炭素被膜を含むため、適度な導電性を持つため、容量維持率及び初回効率を向上できる。さらに、電子伝導性を持った二酸化ケイ素 - 炭素複合二次粒子として二酸化ケイ素粒子を含むため、製造時の二酸化ケイ素混入による電池性能の低下を抑制することができる。また、この負極活物質を含む負極及び非水電解質二次電池においても同様な効果が得られる。また、本発明の非水電解質二次電池用負極活物質の製造方法により、上記の負極活物質を安定して得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 5 9 】

10

【図 1】本発明の非水電解質二次電池用負極の構成の一例を表す断面図である。

【図 2】本発明の非水電解質二次電池用負極活物質に含まれる二酸化ケイ素 - 炭素複合二次粒子の S E M 撮影像である。

【図 3】本発明の非水電解質二次電池用負極を用いた二次電池（ラミネートフィルム型）の構成の一例を表す分解図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 6 0 】

以下、本発明について、図を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【 0 0 6 1 】

20

前述のように、非水電解質二次電池の電池容量を増加させる 1 つの手法として、ケイ素材を主材として用いた負極を非水電解質二次電池の負極として用いることが検討されている。

## 【 0 0 6 2 】

このケイ素材を用いた非水電解質二次電池は、炭素材を用いた非水電解質二次電池と同等に近いサイクル特性および安全性が望まれているが、炭素材を用いた非水電解質二次電池と同等のサイクル安定性および安全性を示す負極材は提案されていなかった。また、特に酸素を含むケイ素化合物は、炭素材と比較し初回効率が低いため、その分電池容量の向上は限定的であった。さらに、二次電池の負極材として酸化ケイ素を用いた場合、製造時に混入する非導電性の二酸化ケイ素により電池性能が低下するという問題があった。

30

## 【 0 0 6 3 】

そこで、発明者らは、非水電解質二次電池の負極に用いた際に、良好な初回効率およびサイクル特性が得られる負極活物質について鋭意検討を重ねた。その結果、負極活物質粒子を含む非水電解質二次電池用負極活物質であって、前記負極活物質粒子は、表面の少なくとも一部に炭素被膜を形成したケイ素化合物（ $\text{SiO}_x$ ：0.5  $\times$  1.6）を含むケイ素化合物粒子を含有し、負極活物質が、二酸化ケイ素粒子を 2 質量% 以下含有しており、かつ、複数の該二酸化ケイ素粒子と炭素を含む二酸化ケイ素 - 炭素複合二次粒子を含むものであれば、この負極活物質を非水電解質二次電池の活物質として用いた際に、高い電池容量を有するとともに、良好なサイクル特性及び初期充放電容量が得られることを見出し、本発明に至った。

40

## 【 0 0 6 4 】

< 1 . 非水電解質二次電池用負極 >

本発明の非水電解質二次電池用負極活物質を用いた非水電解質二次電池用負極について説明する。図 1 は、本発明の一実施形態における非水電解質二次電池用負極（以下、単に「負極」と称することがある。）の断面構成を表している。

## 【 0 0 6 5 】

## [ 負極の構成 ]

図 1 に示したように、負極 10 は、負極集電体 11 の上に負極活物質層 12 を有する構成になっている。この負極活物質層 12 は負極集電体 11 の両面、又は、片面だけに設けられていても良い。さらに、本発明の負極活物質が用いられたものであれば、負極集電体

50

11はなくてもよい。

【0066】

[負極集電体]

負極集電体11は、優れた導電性材料であり、かつ、機械的な強度に長けた物で構成される。負極集電体11に用いることができる導電性材料として、例えば銅(Cu)やニッケル(Ni)があげられる。この導電性材料は、リチウム(Li)と金属間化合物を形成しない材料であることが好ましい。

【0067】

負極集電体11は、主元素以外に炭素(C)や硫黄(S)を含んでいることが好ましい。負極集電体の物理的強度が向上するためである。特に、充電時に膨張する活物質層を有する場合、集電体が上記の元素を含んでいれば、集電体を含む電極変形を抑制する効果があるからである。上記の含有元素の含有量は、特に限定されないが、中でも、100質量ppm以下であることが好ましい。より高い変形抑制効果が得られるからである。

【0068】

負極集電体11の表面は、粗化されていても、粗化されていなくても良い。粗化されている負極集電体は、例えば、電解処理、エンボス処理、又は化学エッチングされた金属箔などである。粗化されていない負極集電体は例えば、圧延金属箔などである。

【0069】

[負極活物質層]

負極活物質層12は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な複数の負極活物質粒子を含んでおり、電池設計上、さらに負極結着剤や導電助剤など、他の材料を含んでいても良い。本発明の非水電解質二次電池用負極活物質は、この負極活物質層12を構成する材料となる。

【0070】

上述のように、本発明の非水電解質二次電池用負極活物質は、表面の少なくとも一部に炭素被膜を形成したケイ素化合物( $\text{SiO}_x$ :  $0.5 < x < 1.6$ )を有する負極活物質粒子を含む。また、この負極活物質は、二酸化ケイ素粒子を2質量%以下含有しており、かつ、複数の該二酸化ケイ素粒子および炭素で形成された二酸化ケイ素-炭素複合二次粒子を含むため、製造時の二酸化ケイ素混入による電池性能の低下を抑制することができる。

【0071】

本発明における負極活物質粒子は、上記のように、リチウムイオンを吸蔵、放出可能なケイ素化合物を含むケイ素化合物粒子を含有している。

【0072】

本発明の負極活物質が有する負極活物質粒子は、ケイ素化合物( $\text{SiO}_x$ :  $0.5 < x < 1.6$ )を含有している酸化ケイ素材を有し、ケイ素化合物の組成としてはxが1に近い方が好ましい。これは、高いサイクル特性が得られるからである。本発明におけるケイ素材組成は必ずしも純度100%を意味しているわけではなく、微量の不純物元素を含んでいても良い。

【0073】

また、本発明において、ケイ素化合物( $\text{SiO}_x$ )を含むケイ素化合物粒子(以下「ケイ素化合物( $\text{SiO}_x$ )粒子」とも表記する。)は、表面の少なくとも一部に炭素被膜を含むため、適度な導電性を得ることができる。

【0074】

また、本発明における負極活物質は、二酸化ケイ素粒子を2質量%以下含有している。二酸化ケイ素粒子の大きさは特に限定しないが、ケイ素化合物( $\text{SiO}_x$ )粒子の作製時の原料が混入したものであるため、1 $\mu\text{m}$ 以下の大きさが好ましい。なぜなら、二酸化ケイ素粒子が小さいほど、ケイ素化合物( $\text{SiO}_x$ )粒子作製のためのもう1種の原料である金属ケイ素粒子との接触面積を大きくすることができ、ケイ素化合物( $\text{SiO}_x$ )生成反応の効率を向上することができるためである。

## 【0075】

二酸化ケイ素粒子の負極活物質全体に対する質量分率は、気流分級により二酸化ケイ素粒子とケイ素化合物 ( $\text{SiO}_x$ ) とを分離して確認することができる。なお、この測定は、二酸化ケイ素粒子とケイ素化合物 ( $\text{SiO}_x$ ) 粒子がそれぞれ炭素で被覆されており、この二酸化ケイ素粒子が複合二次粒子を形成した状態で行うことができる。

## 【0076】

このとき、ケイ素化合物 ( $\text{SiO}_x$ ) 粒子に付着した二酸化ケイ素が存在する場合には、気流分級と形態観察・元素分析を組み合わせることで、二酸化ケイ素粒子の負極活物質全体に対する質量分率を算出することができる。

## 【0077】

具体的には以下の手順で二酸化ケイ素粒子の質量分率を算出する。まず、負極活物質粉末について気流分級を行い、粗粉、微粉それぞれの質量を測定する。次に、粗粉、微粉それぞれに対して、無作為に選んだ多数の粒子についてSEM-EDX (走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光) などを用いて形態観察・元素分析を行う。このとき、それぞれの粒子の元素組成から二酸化ケイ素粒子が否かを識別し、二酸化ケイ素粒子の個数分率を求め、その後、各粒子の体積を求めることで、二酸化ケイ素粒子の質量分率を算出することができる。

## 【0078】

このとき、気流分級により粗粉及び微粉のうちどちらか一方に二酸化ケイ素粒子が集中するように分級点を調整することが好ましい。分級後の二酸化ケイ素粒子の濃度が大きいほど、算出した二酸化ケイ素粒子の質量分率も正確な値となるためである。

## 【0079】

また、各粒子の体積は、例えば、各粒子の投影面積から円相当径を求め、球体近似により算出する方法で求めることができる。

## 【0080】

本発明における負極活物質粒子は、上記のように、複合二次粒子がケイ素化合物 ( $\text{SiO}_x$ ) 粒子を含むことが望ましい。このように容量を持つケイ素化合物粒子を複合二次粒子内に含むものであれば、電池充放電時における容量及び電位の局所的なばらつきを抑えるとともに、リチウム金属の析出を抑えることができ、良好なサイクル特性を得ることができる。

## 【0081】

複合二次粒子中のケイ素化合物 ( $\text{SiO}_x$ ) の確認には、例えば元素分析法を用いることができる。元素分析法としては、例えば、SEM-EDX、TEM-EDX (透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法)、などを用いる方法があげられる。具体的には、SEM・TEMを用いた形態観察により識別したそれぞれの一次粒子に対して、EDX測定を用いてSi元素とO元素の組成比を算出することにより、二酸化ケイ素とケイ素化合物を区別することができる。

## 【0082】

本発明の負極活物質においては、このとき、複合二次粒子の平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば、比表面積がそれほど大きくないため、複合二次粒子表面での電解液の分解を少量に抑えることができる。 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、負極活物質粒子と適度な接触面積を持つため、良好な導電性を得ることができる。

## 【0083】

また、複合二次粒子の長径Lと短径Dが、 $1 \leq L/D \leq 5$ という関係を満たすことが好ましい。このような範囲内であれば、複合二次粒子が負極活物質粒子間に収まりやすく、負極活物質粒子と適度な接触面積を持つため、良好な導電性を得ることができるためである。

## 【0084】

このとき、長径L及び短径Dは、SEMやTEMでの形態観察により定義する。具体的には、観察された複合二次粒子の投影面内で最も離れた2点を結んだ直線の長さを長径、

10

20

30

40

50

長径に垂直、かつ、長径の中点を通る直線のうち投影面内にある部分の長さを短径とする。

【0085】

また、複合二次粒子を構成する二酸化ケイ素粒子の少なくとも一部は実質的に球状であることが好ましい。ここで、「実質的に球状」とは、粒子の断面を取ったときの断面の周長 $L_p$ と、粒子の断面積に等しい円の周長 $L_c$ の比で規定される円形度 $L_c / L_p$ が0.95より大きいことを意味する。二酸化ケイ素粒子が球状であれば、比表面積が小さいものとなり、該二酸化ケイ素粒子を構成物として含む複合二次粒子も比表面積が小さいものとなる。さらに、角型などと比較して曲率が小さい球面で負極活物質粒子と接触する可能性が高まり、大きな接触面積が得られる。そのため、複合二次粒子表面での電解液との反応を少量に抑えつつ、良好な導電性を得ることができる。

10

【0086】

二酸化ケイ素粒子の形状確認方法としては、AFM（原子間力顕微鏡）、SEM-EDX、TEM-EDXなどによる形態観察が挙げられる。

【0087】

また、本発明において、複合二次粒子の全体に対する炭素の割合が60at%以上であることが好ましい。このような含有率であれば、複合二次粒子の電子伝導性を向上することができる。

【0088】

複合二次粒子の全体に対する炭素の割合は、元素分析などから算出することができる。元素分析法としては、例えば、カーボン量測定装置（酸素気流中燃焼-赤外線吸収法によるもの）、XPS（X線光電子分光法）、SEM-EDX、TEM-EDXなどを用いる方法があげられる。

20

【0089】

また、複合二次粒子の表面における炭素の被覆率が30%以上であり、かつ炭素被膜の平均の膜厚が30nm以上であることが好ましい。複合二次粒子の表面における炭素の被覆率が30%以上であれば、複合二次粒子と負極活物質粒子との接触面において、二酸化ケイ素ではなく炭素が接触する確率が上がるため、導電性を高めることができる。また、複合二次粒子の表面における炭素被膜の平均の膜厚が30nm以上であれば、良好な電子伝導性を得ることができる。

30

【0090】

複合二次粒子の表面における炭素の被覆率の確認には、表面の元素分析などを用いることができる。表面の元素分析法には、XPS、SEM-EDXなどが挙げられる。また、炭素被膜の厚さを確かめるためには、例えば、TEMを用いることができる。

【0091】

また、複合二次粒子が負極活物質の総質量に対して2質量%以下であることが好ましい。このような複合二次粒子の含有率であれば、容量の小さい複合二次粒子が少量であるため、容量のより大きい負極活物質を得ることができるからである。

【0092】

負極活物質の総質量に対する複合二次粒子の質量分率は、例えば、上述した二酸化ケイ素粒子の質量分率を求める方法と同様に、気流分級と元素分析を組み合わせることで算出することができる。

40

【0093】

また、ケイ素化合物粒子の表面に形成された炭素被膜が、ラマンスペクトル分析において、 $1330\text{ cm}^{-1}$ と $1580\text{ cm}^{-1}$ に散乱ピークを有し、それらの強度比 $I_{1330} / I_{1580}$ が $0.7 < I_{1330} / I_{1580} < 2.0$ という関係を満たすものであることが好ましい。

【0094】

ここで、ラマンスペクトル分析の詳細について以下に示す。顕微ラマン分析（即ち、ラマンスペクトル分析）で得られるラマンスペクトルにより、ダイヤモンド構造を有する炭

50

素材（炭素被膜又は炭素系材料）とグラファイト構造を有する炭素材の割合を求めることができる。即ち、ダイヤモンドはラマンシフトが  $1330\text{ cm}^{-1}$ 、グラファイトはラマンシフトが  $1580\text{ cm}^{-1}$  に鋭いピークを示し、その強度比により簡易的にダイヤモンド構造を有する炭素材とグラファイト構造を有する炭素材の割合を求めることができる。

【0095】

ダイヤモンドは高強度、高密度、高絶縁性であり、グラファイトは電気伝導性に優れている。そのため、上記の強度比  $I_{1330}/I_{1580}$  の範囲を満たす炭素被膜は、ダイヤモンド及びグラファイトの上記のそれぞれの特徴が最適化され、結果として充放電時に伴う電極材料の膨張・収縮による電極破壊を防止でき、且つ良好な導電ネットワークを有する負極材となる。

10

【0096】

ケイ素化合物粒子の表面における炭素被膜の形成方法としては、黒鉛等の炭素材（炭素系化合物）によってケイ素化合物粒子を被覆する方法を挙げることができる。

【0097】

また、上記の炭素被膜は、TOF-SIMSによって、 $C_yH_z$ 系化合物のフラグメントが検出され、該 $C_yH_z$ 系化合物のフラグメントとして、 $y$ 及び $z$ が  $6 \leq y \leq 2y+2 \leq z \leq 2y-2$  という範囲を満たすものが少なくとも一部に検出されることが好ましい。

【0098】

$C_yH_z$ 系化合物のフラグメントは、CVD法等によってケイ素化合物粒子表面に成長させた炭素被膜に由来し、そのような化合物フラグメントが検出される表面状態であれば、CMC（カルボキシメチルセルロース）やポリイミドなどの結着剤（バインダー）との相性がよくなり、結果として電池特性が向上する。また、上記の範囲を満たす $C_yH_z$ 系化合物のフラグメントが検出される表面状態であれば、結着剤（バインダー）との相性が更に良くなり、結果として電池特性をより向上させることができる。

20

【0099】

$C_yH_z$ 系化合物のフラグメントの検出は、例えば下記条件で行うことができる。

- ・使用装置 : アルバック・ファイ社製 PHI TRIFT 2
- ・一次イオン源 : Ga
- ・試料温度 : 25
- ・加速電圧 : 5 kV
- ・スポットサイズ :  $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$
- ・スパッタ : Ga、 $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ 、10 s
- ・陰イオン質量スペクトル
- ・サンプル : 圧粉ペレット

30

【0100】

また、上記のケイ素化合物粒子表面の炭素被膜は、ポリスチレン標準によるゲルパーミエーションクロマトグラフィにて測定した重量平均分子量が400以上5000以下であり、かつ、炭化水素溶媒に可溶な炭素系化合物を含むことが好ましい。また、その炭素系化合物の含有量がケイ素化合物粒子の全質量に対して2質量ppm以上6000質量ppm以下であることが好ましい。炭素系化合物の重量平均分子量が400以上であれば、炭素系化合物の電解液への溶出を抑制することができ、重量平均分子量が5000以下であれば、炭素膜の導電性低下を抑制できる。そのため、充放電挙動への悪影響を低減することができる。さらに、重量平均分子量が600以上3000以下であることがより好ましい。このような範囲内であれば、導電性炭素膜の導電性を維持しつつ、充放電時の電解液の分解を抑制する効果を特に発揮するためである。

40

【0101】

上述のような炭素系化合物を含んだ炭素被膜を得る方法としては、例えば、炭化水素ガスの熱分解CVD（化学蒸着堆積法）を用いることができる。炭化水素ガスの熱分解CVDでは、高温下において炭素-水素結合の連続的な開裂と生成を繰り返しながら、前駆体

50

の熱分解、脱水素反応が行われる。この連続反応は、炭素被膜を形成する粒子表面だけでなく、気相においても発生する。反応条件を制御することにより、気相での連続反応生成物の一部を溶剤可溶の炭素系化合物として、粒子表面の炭素膜に吸着させることができる。

【0102】

炭化水素溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、オクタンが挙げられる。

【0103】

更に、ケイ素化合物粒子表面の炭素被膜の含有率が、ケイ素化合物粒子及び前記炭素被膜の合計質量に対し2質量%以上20質量%以下であることが好ましい。

10

【0104】

このようにケイ素化合物粒子表面の炭素被膜の含有率が2質量%以上であれば、電気伝導性を確実に向上させることが可能である。また、この炭素被膜の含有率が20質量%以下であれば、電池特性が向上し、電池容量が大きくなる。このような割合で炭素被膜を有すれば、高容量のケイ素化合物を適切な割合で含むことができ十分な電池容量を確保することができる。

【0105】

本発明の負極活物質は、X線回折スペクトルにおいて、 $2\theta = 21.8^\circ$  付近のピークの強度 ( $I_a$ ) と  $2\theta = 28.4^\circ$  付近のピークの強度 ( $I_b$ ) の関係が、 $0.8 \leq I_b / I_a \leq 4.0$  であることが好ましい。このようなX線回折スペクトルのピーク強度比を有すれば、負極活物質が適切な強度、安定性と電子伝導性を兼ね備えているため、良好な電池特性を得ることができる。

20

【0106】

本発明において、ケイ素化合物粒子中のケイ素結晶性は低いほどよい。具体的には、ケイ素化合物粒子のX線回折により得られるケイ素 ( $111$ ) 結晶面に起因する回折ピークの半値幅 ( $2\theta$ ) が  $1.2^\circ$  以上であるとともに、その結晶面に対応する結晶子サイズが  $7.5 \text{ nm}$  以下であることが望ましい。ケイ素結晶性の低いケイ素化合物が存在することで、電池特性を向上させることができる。また、ケイ素化合物の内部又は表面若しくはその両方に安定的な  $\text{Li}$  化合物の生成を行うことができる。

【0107】

30

ケイ素化合物粒子のメディアン径は、特に限定されないが、 $0.5 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。この範囲であれば、充放電時においてリチウムイオンの吸蔵放出がされやすくなるとともに、粒子が割れにくくなるからである。メディアン径が  $0.5 \mu\text{m}$  以上であれば表面積が増加することがないため、電池不可逆容量を低減することができる。一方、メディアン径が  $20 \mu\text{m}$  以下であれば、粒子が割れにくく、新生面が出にくいいため好ましい。なお、メディアン径の測定における測定環境の温度は  $25^\circ\text{C}$  としている。

【0108】

負極活物質層には、負極活物質の他に、負極導電助剤を含んでも良い。負極導電助剤としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、鱗片状黒鉛等の黒鉛、ケチエンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーなどいずれか1種以上があげられる。これらの導電助剤は、ケイ素化合物粒子よりもメディアン径の小さい粒子状のものであることが好ましい。

40

【0109】

本発明において、図1に示すような負極活物質層12は、本発明の負極活物質に加え、さらに、炭素材料(炭素系活物質)を含んでもよい。これにより、負極活物質層12の電気抵抗を低下させるとともに、充電に伴う膨張応力を緩和することが可能となる。この炭素系活物質は、例えば、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、カーボンブラック類などがある。

【0110】

50

この場合、本発明の負極は、炭素系活物質とケイ素化合物粒子の総質量に対する、ケイ素化合物の割合が４質量％以上のものであることが好ましい。このような非水電解質二次電池用負極であれば、初回効率、容量維持率が低下することがない。また、この含有量の上限は、９０質量％未満であることが好ましい。

【０１１１】

負極活物質層１２は、例えば塗布法で形成される。塗布法とは負極活物質粒子と上記した結着剤など、また必要に応じて導電助剤、炭素材料を混合したのち、有機溶剤や水などに分散させ塗布する方法である。

【０１１２】

[ 負極の製造方法 ]

本発明の負極を製造する方法について説明する。まず、一般式  $\text{SiO}_x$  ( $0.5 < x < 1.6$ ) で表されるケイ素化合物を含むケイ素化合物粒子を作製する工程と、ケイ素化合物粒子の表面の少なくとも一部を炭素被膜で被覆する工程と、複数の二酸化ケイ素粒子及び炭素を含む二酸化ケイ素-炭素複合二次粒子を形成する工程とにより負極活物質を製造し、該製造した負極活物質から、二酸化ケイ素粒子を２質量％以下含有しており、かつ、二酸化ケイ素-炭素複合二次粒子を含むものを選別することにより負極活物質を製造する。このように、負極活物質を製造した後に、負極活物質を導電助剤、結着剤および溶媒と混合し、スラリーを得る。次に、スラリーを負極集電体の表面に塗布し、乾燥させて負極活物質層を形成する。

【０１１３】

より具体的には、負極は、例えば、以下の手順により製造される。

【０１１４】

まず、酸化ケイ素ガスを発生する原料（気化出発材とも称する）を不活性ガスの存在下もしくは減圧下  $900 \sim 1600$  の温度範囲で加熱し、酸化ケイ素ガスを発生させる。この場合、原料は金属珪素粉末と二酸化珪素粉末との混合物であり、金属珪素粉末の表面酸素及び反応炉中の微量酸素の存在を考慮すると、混合モル比が、 $0.8 < \text{金属珪素粉末} / \text{二酸化珪素粉末} < 1.3$  の範囲であることが望ましい。ケイ素化合物粒子中の  $\text{Si}$  結晶子は仕込み範囲や気化温度の変更、また生成後の熱処理で制御される。発生したガスは析出板に堆積される。ここで、析出板の位置を制御することで、原料の二酸化ケイ素粉末の混入量を制御する。酸化ケイ素反応炉内温度を  $100$  以下に下げた状態で堆積物を取り出し、ボールミル、ジェットミルなどを用いて粉砕、粉末化を行う。このようにして、酸化ケイ素粉末の作製が行われる本発明において、この粉末材料は、大部分が  $\text{SiO}_x$  ( $0.5 < x < 1.6$ ) であるが、一部に二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) 粒子が混入されている。

【０１１５】

次に、得られた粉末材料の表層に炭素被膜を生成する。

【０１１６】

得られた粉末材料の表層に炭素被膜を形成する手法としては、熱分解  $\text{CVD}$  が望ましい。熱分解  $\text{CVD}$  では、酸化ケイ素粉末をセットした炉内に炭化水素ガスを充満させ炉内温度を昇温させる。分解温度は特に限定しないが特に  $1200$  以下が望ましく、より望ましいのは  $950$  以下である。これは、活物質粒子の不均化を抑制することが可能であるからである。

【０１１７】

熱分解  $\text{CVD}$  によって炭素被膜を生成する場合、例えば、炉内の圧力、温度を調節することによって、ラマンスペクトルにおいて所望のピーク強度比  $I_{1330} / I_{1580}$  を満たす炭素被膜を粉末材料の表層に形成することができる。

【０１１８】

熱分解  $\text{CVD}$  で使用する炭化水素ガスは特に限定することはないが、 $\text{C}_n\text{H}_m$  組成のうち  $3 < n$  が望ましい。製造コストを低くすることができ、分解生成物の物性が良いからである。

【０１１９】

さらに、複数の二酸化ケイ素粒子と炭素を含む二酸化ケイ素 - 炭素複合二次粒子を形成する。

【 0 1 2 0 】

上記の複合二次粒子を形成する手法としては、例えば、上述の熱分解 C V D が挙げられる。炉内の圧力、温度、粉末投入量、炭化水素ガス組成などを調整することで、複合二次粒子の粒径や炭素含有量、活物質の総量に対する複合二次粒子の質量分率などを制御できる。

【 0 1 2 1 】

ケイ素化合物粒子表層に炭素被膜を形成する工程、及び複合二次粒子を形成する工程は、同時に行っても逐次的に行ってもよいが、同時に行う方が好ましい。同時に行う方が、簡便であり、低コストでの製造が可能となるからである。

10

【 0 1 2 2 】

また、ケイ素化合物粒子表層に炭素被膜を形成する工程、及び複合二次粒子を形成する工程の後に、ケイ素化合物の結晶性を制御する工程として非大気雰囲気下、かつ、熱分解 C V D よりも高い温度にて熱処理を行ってもよい。

【 0 1 2 3 】

炭素被覆ケイ素化合物粒子及び二酸化ケイ素 - 炭素複合二次粒子を製造した後、気流分級及び S E M - E D X などの形態観察を用いて、負極活物質が二酸化ケイ素粒子を 2 質量 % 以下含有し、かつ、複合二次粒子を含むか否かを評価する。

【 0 1 2 4 】

このようにして、二酸化ケイ素粒子の質量分率及び複合二次粒子の有無を評価し、二酸化ケイ素粒子を 2 質量 % 以下含有しており、かつ、複合二次粒子を含む負極活物質を選別し、非水電解質二次電池用負極材を製造する。

20

【 0 1 2 5 】

尚、上記負極活物質の選別は、必ずしも負極活物質の製造の都度行う必要はなく、一度二酸化ケイ素の質量分率及び複合二次粒子の有無の評価を行い、二酸化ケイ素粒子を 2 質量 % 以下含有しており、かつ、複合二次粒子を含むような製造条件を見出して選択すれば、その後は、その選択された条件と同じ条件で負極材を製造することができる。

【 0 1 2 6 】

また、前記ケイ素化合物粒子の表面の少なくとも一部を炭素被膜で被覆する工程、および前記二酸化ケイ素 - 炭素複合二次粒子を形成する工程には、負極活物質粉末を連続的に供給、排出する連続炉を用いることが好ましい。特に、上述の加熱温度に設定した加熱炉を、上述のプロセス雰囲気とし、負極活物質粉末を投入し、一定時間加熱炉内に保持する間に炭素被膜を形成する工程、及び複合二次粒子を形成する工程を同時に行い、その後処理された負極活物質粉末を取り出すシステムがよい。具体的な製造装置としては、ローラーハースキルン、ロータリーキルンが適用できる。特に高い生産性の観点からロータリーキルンが適している。

30

【 0 1 2 7 】

< 2 . リチウムイオン二次電池 >

次に、上記した非水電解質二次電池用負極を用いたリチウムイオン二次電池について説明する。

40

【 0 1 2 8 】

[ ラミネートフィルム型二次電池の構成 ]

図 3 に示すラミネートフィルム型二次電池 3 0 は、主にシート状の外装部材 3 5 の内部に巻回電極体 3 1 が収納されたものである。この巻回体は正極、負極間にセパレータを有し、巻回されたものである。また正極、負極間にセパレータを有し積層体を収納した場合も存在する。どちらの電極体においても、正極に正極リード 3 2 が取り付けられ、負極に負極リード 3 3 が取り付けられている。電極体の最外周部は保護テープにより保護されている。

【 0 1 2 9 】

50



正負極リードは、例えば外装部材 3 5 の内部から外部に向かって一方向で導出されている。正極リード 3 2 は、例えば、アルミニウムなどの導電性材料により形成され、負極リード 3 3 は、例えば、ニッケル、銅などの導電性材料により形成される。

#### 【 0 1 3 0 】

外装部材 3 5 は、例えば融着層、金属層、表面保護層がこの順に積層されたラミネートフィルムであり、このラミネートフィルムは融着層が電極体 3 1 と対向するように、2 枚のフィルムの融着層における外周縁部同士が融着、又は接着剤などで張り合わされている。融着層は、例えばポリエチレンやポリプロピレンなどのフィルムであり、金属層はアルミ箔などである。保護層は例えば、ナイロンなどである。

#### 【 0 1 3 1 】

外装部材 3 5 と正負極リードとの間には、外気侵入防止のため密着フィルム 3 4 が挿入されている。この材料は、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン樹脂である。

#### 【 0 1 3 2 】

##### [ 正 極 ]

正極は、例えば、図 1 の負極 1 0 と同様に、正極集電体の両面又は片面に正極活物質層を有している。

#### 【 0 1 3 3 】

正極集電体は、例えば、アルミニウムなどの導電性材により形成されている。

#### 【 0 1 3 4 】

正極活物質層は、リチウムイオンの吸蔵放出可能な正極材のいずれか 1 種又は 2 種以上を含んでおり、設計に応じて結着剤、導電助剤、分散剤などの他の材料を含んでも良い。この場合、結着剤、導電助剤に関する詳細は、例えば既に記述した負極結着剤、負極導電助剤と同様である。

#### 【 0 1 3 5 】

正極材料としては、リチウム含有化合物が望ましい。このリチウム含有化合物は、例えばリチウムと遷移金属元素からなる複合酸化物、又はリチウムと遷移金属元素を有するリン酸化合物があげられる。これら記述される正極材の中でもニッケル、鉄、マンガン、コバルトの少なくとも 1 種以上を有する化合物が好ましい。これらの化学式として、例えば、 $Li_x M_1 O_2$  あるいは  $Li_y M_2 P O_4$  で表される。式中、 $M_1$ 、 $M_2$  は少なくとも 1 種以上の遷移金属元素を示す。 $x$ 、 $y$  の値は電池充放電状態によって異なる値を示すが、一般的に  $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$  で示される。

#### 【 0 1 3 6 】

リチウムと遷移金属元素とを有する複合酸化物としては、例えば、リチウムコバルト複合酸化物 ( $Li_x Co O_2$ )、リチウムニッケル複合酸化物 ( $Li_x Ni O_2$ )、リチウムと遷移金属元素とを有するリン酸化合物としては、例えば、リチウム鉄リン酸化合物 ( $Li Fe P O_4$ ) あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物 ( $Li Fe_{1-u} Mn_u P O_4$  ( $0 < u < 1$ )) などが挙げられる。これらの正極材を用いれば、高い電池容量が得られるとともに、優れたサイクル特性も得られるからである。

#### 【 0 1 3 7 】

##### [ 負 極 ]

負極は、上記した図 1 のリチウムイオン二次電池用負極 1 0 と同様の構成を有し、例えば、集電体 1 1 の両面に負極活物質層 1 2 を有している。この負極は、正極活物質剤から得られる電気容量 (電池として充電容量) に対して、負極充電容量が大きくなることが好ましい。負極上でのリチウム金属の析出を抑制することができるためである。

#### 【 0 1 3 8 】

正極活物質層は、正極集電体の両面の一部に設けられており、負極活物質層も負極集電体の両面の一部に設けられている。この場合、例えば、負極集電体上に設けられた負極活物質層は対向する正極活物質層が存在しない領域が設けられている。安定した電池設計を行うためである。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 3 9 】

非対向領域、即ち、上記の負極活物質層と正極活物質層とが対向しない領域では、充放電の影響をほとんど受けることが無い。そのため負極活物質層の状態が形成直後のまま維持される。これによって負極活物質の組成など、充放電の有無に依存せずに再現性良く正確に組成などを調べることができる。

## 【 0 1 4 0 】

## 〔 セパレータ 〕

セパレータは正極負極を隔離し、両極接触に伴う電流短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータは、例えば合成樹脂、あるいはセラミックからなる多孔質膜により形成されており、2種以上の多孔質膜が積層された積層構造を有しても良い。合成樹脂として例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどが挙げられる。

10

## 【 0 1 4 1 】

## 〔 電解液 〕

活物質層の少なくとも一部、又はセパレータには液状の電解質（電解液）が含浸されている。この電解液は、溶媒中に電解質塩が溶解されており、添加剤など他の材料を含んでも良い。

## 【 0 1 4 2 】

溶媒は、例えば非水溶媒を用いることができる。非水溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、1,2-ジメトキシエタン、又はテトラヒドロフランが挙げられる。

20

## 【 0 1 4 3 】

この中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルのうちの少なくとも1種以上を用いることが望ましい。より良い特性が得られるからである。またこの場合、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどの高粘度溶媒と、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒を組み合わせるとより優位な特性を得ることができる。これは、電解質塩の解離性やイオン移動度が向上するためである。

## 【 0 1 4 4 】

溶媒添加物として、不飽和炭素結合環状炭酸エステルを含んでいることが好ましい。充放電時に負極表面に安定な被膜が形成され、電解液の分解反応が抑制できるからである。不飽和炭素結合環状炭酸エステルとして、例えば炭酸ビニレン又は炭酸ビニルエチレンなどがあげられる。

30

## 【 0 1 4 5 】

また溶媒添加物として、スルトン（環状スルホン酸エステル）を含んでいることが好ましい。電池の化学的安定性が向上するからである。スルトンとしては、例えばプロパンスルトン、プロペンスルトンが挙げられる。

## 【 0 1 4 6 】

さらに、溶媒は、酸無水物を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性が向上するからである。酸無水物としては、例えば、プロパンジスルホン酸無水物が挙げられる。

40

## 【 0 1 4 7 】

電解質塩は、例えば、リチウム塩などの軽金属塩のいずれか1種類以上含むことができる。リチウム塩として、例えば、次の材料があげられる。六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）、四フッ化ホウ酸リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）などが挙げられる。

## 【 0 1 4 8 】

電解質塩の含有量は、溶媒に対して0.5 mol/kg以上2.5 mol/kg以下であることが好ましい。高いイオン伝導性が得られるからである。

## 【 0 1 4 9 】

50

## 〔ラミネートフィルム型二次電池の製造方法〕

最初に上記した正極材を用い正極電極を作製する。まず、正極活物質と、必要に応じて結着剤、導電助剤などを混合し正極合剤としたのち、有機溶剤に分散させ正極合剤スラリーとする。続いて、ナイフロールまたはダイヘッドを有するダイコーターなどのコーティング装置で正極集電体に合剤スラリーを塗布し、熱風乾燥させて正極活物質層を得る。最後に、ロールプレス機などで正極活物質層を圧縮成型する。この時、加熱を行っても良い。また、圧縮、加熱を複数回繰り返しても良い。

## 【0150】

次に、上記したリチウムイオン二次電池用負極10の作製と同様の作業手順を用い、負極集電体に負極活物質層を形成し負極を作製する。

10

## 【0151】

正極及び負極を上記した同様の作製手順により作製する。この場合、正極及び負極集電体の両面にそれぞれの活物質層を形成することができる。この時、どちらの電極においても両面部の活物質塗布長がずれていても良い(図1を参照)。

## 【0152】

続いて、電解液を調整する。続いて、超音波溶接などにより、正極集電体に正極リード32を取り付けると共に、負極集電体に負極リード33を取り付ける。続いて、正極と負極とをセパレータを介して積層、又は巻回させて巻回電極体を作成し、その最外周部に保護テープを接着させる。次に、扁平な形状となるように巻回体を成型する。続いて、折りたたんだフィルム状の外装部材35の間に巻回電極体を挟み込んだ後、熱融着法により外装部材の絶縁部同士を接着させ、一方向のみ解放状態にて、巻回電極体を封入する。正極リード32、及び負極リード33と外装部材35の間に密着フィルム34を挿入する。解放部から上記調整した電解液を所定量投入し、真空含浸を行う。含浸後、解放部を真空熱融着法により接着させる。

20

## 【0153】

以上のようにして、ラミネートフィルム型二次電池30を製造することができる。

## 【実施例】

## 【0154】

以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

## 【0155】

## (実施例1-1)

以下の手順により、図3に示したラミネートフィルム型の二次電池30を作製した。

## 【0156】

最初に正極を作製した。正極活物質はリチウムコバルト複合酸化物である $\text{LiCoO}_2$ を95質量部と、正極導電助剤2.5質量部と、正極結着剤(ポリフッ化ビニリデン:Pvdf)2.5質量部とを混合し正極合剤とした。続いて正極合剤を有機溶剤(N-メチル-2-ピロリドン:NMP)に分散させてペースト状のスラリーとした。続いてダイヘッドを有するコーティング装置で正極集電体の両面にスラリーを塗布し、熱風式乾燥装置で乾燥した。この時正極集電体は厚み $15\mu\text{m}$ を用いた。最後にロールプレスで圧縮成型を行った。

40

## 【0157】

次に負極を作成した。負極活物質を作製するため、まず金属ケイ素と二酸化ケイ素を混合した気化出発材を反応炉へ設置し、 $10\text{Pa}$ の真空中で堆積し、十分に冷却した後、堆積物を取り出しボールミルで粉碎し、粒径を調節した。

## 【0158】

粒径を調整した後、炭素被膜及び複合二次粒子を得るために熱分解CVDを行った。熱分解CVD装置として、反応ガス導入口、キャリアガス導入口を備え、内径 $200\text{mm}$ 、長さ $3\text{m}$ の回転式円筒炉を備えたロータリーキルンを準備した。このとき、炉長軸方向の傾斜角を $1$ 度とした。その後、粉末 $20\text{kg}$ をタンクに仕込み、窒素雰囲気下、炉内を $1$

50

050 まで昇温、保持した。

【0159】

昇温完了後、原料粒子を1.0 Kg/hの速度で炉に投入し、さらに反応ガスとしてメタン12 L/min、キャリアガスとして窒素15 L/minを導入した。この時、炉の回転数は1 rpmとし、炉内圧は大気圧に対して20 Pa陽圧となるように調整した。この熱分解CVDプロセスにより、ケイ素化合物( $\text{SiO}_x$ )粒子表面に炭素被膜を形成し、同時に、複合二次粒子を得た。

【0160】

得られた負極活物質粉末は、ケイ素化合物 $\text{SiO}_x$ の $x$ の値は0.5、ケイ素化合物のメディアン径 $D_{50}$ は5.4  $\mu\text{m}$ であった。また、ケイ素化合物粒子は、X線回折により得られる(111)結晶面に起因する回折ピークの半値幅(2 $\theta$ )が1.85°であり、その結晶面(111)に起因する結晶子サイズは4.72 nmであった。このとき、X線回折において2 $\theta$  = 21.8°(ピーク強度 $I_a$ )、及び2 $\theta$  = 28.4°(ピーク強度 $I_b$ )にピークが見られ、それらのピーク強度比 $I_b/I_a$  = 1.95であった。

【0161】

炭素被膜の含有率は、ケイ素化合物( $\text{SiO}_x$ )粒子及び炭素被膜の合計に対し5質量%、炭素被膜の膜厚は100 nm、炭素被膜のケイ素化合物粒子表面における被覆率は80%であった。また、ラマンスペクトルのピーク強度比 $I_{1330}/I_{1580}$  = 1.2であった。また、複合二次粒子の全体に対する炭素の割合が60 at%以上であった。また、複合二次粒子の表面における炭素の被覆率が90%であり、かつその炭素被膜の平均の膜厚が150 nmであった。また、ケイ素化合物粒子の表面における炭素被膜については、TOF-SIMSによって、 $\text{C}_y\text{H}_z$ 系化合物のフラグメントが検出され、この $\text{C}_y\text{H}_z$ 系化合物のフラグメントにおいて、 $y$  = 2、3、4であり、 $z$ が $2y-2$ 、 $2y$ 、 $2y+2$ であった。また、ケイ素化合物粒子の表面における炭素被膜は、ポリスチレン標準によるゲルパーミエーションクロマトグラフィにて測定した重量平均分子量が840であり、その炭化水素溶媒に可溶な炭素系化合物の含有量がケイ素化合物粒子の全質量に対して330質量ppmであった。ここで、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(以下、「GPC」と表記することがある。)による重量平均分子量の測定方法について説明する。まず、ケイ素化合物粒子の炭素被膜に含まれている炭素系化合物を抽出するため、炭素被覆されたケイ素化合物粒子(A1)100 gを1 Lセパラフラスコに仕込み、トルエン500 gを加え、攪拌機にて攪拌した。トルエン還流下、3時間抽出を行った後、粒子をろ別し、トルエン層を濃縮することにより、炭素系化合物(A2)を33 mg得た。これにより、ケイ素化合物粒子に対する炭素系化合物の含有量は、330質量ppmと算出できた。続いて、炭素系化合物(A2)をテトラヒドロフランに溶解させ、GPC測定を行い、その分子量をポリスチレン標準より作成した検量線から算出した。GPCチャートが、いくつかのピークを示していることから、分子量の異なる成分の混合物であることがわかった。全ピークから得られる重量平均分子量は840であった。

【0162】

続いて、負極活物質粉末中の二酸化ケイ素粒子、及び複合体二次粒子の質量分率を求めるため、気流分級及びSEM-EDXを用いた元素分析を行った。その結果、負極活物質粉末に対する質量分率は、それぞれ二酸化ケイ素粒子が0.75質量%、複合二次粒子が1.8質量%であった。また、ケイ素化合物( $\text{SiO}_x$ )粒子を含む球状の二酸化ケイ素凝集体が見られ、複合二次粒子の平均粒子径は6  $\mu\text{m}$ であり、長径 $L$ に対する短径 $D$ の比 $L/D$  = 3であった。得られた二酸化ケイ素-炭素複合二次粒子のSEM撮影像を図2に示す。図2において、二酸化ケイ素-炭素複合二次粒子20(図2中の直径約7  $\mu\text{m}$ の凝集体である)は、二酸化ケイ素粒子21及びケイ素化合物( $\text{SiO}_x$ )粒子22を含んでいる。なお、二酸化ケイ素粒子21及びケイ素化合物( $\text{SiO}_x$ )粒子22はそれぞれ、炭素被覆されている。

【0163】

次に、負極活物質粒子と負極結着剤1(ポリアクリル酸)、負極結着剤2(カルボキシ

10

20

30

40

50

メチルセルロース)、負極結着剤3(SBR(スチレン・ブタジエンゴム))、導電助剤1(鱗片状黒鉛)、導電助剤2(アセチレンブラック)、導電助剤3(カーボンナノチューブ)とを90:2:2.5:2.5:1:0.5:1.5の乾燥質量比で混合したのち、水で希釈してペースト状の負極合剤スラリーとした。負極結着剤として用いたポリアクリル酸の溶媒としては、水を用いた。続いて、コーティング装置で負極集電体の両面に負極合剤スラリーを塗布してから乾燥させた。この負極集電体としては、電解銅箔(厚さ=15 $\mu$ m)を用いた。最後に、真空雰囲気中90℃で1時間焼成した。これにより、負極活物質層が形成される。

#### 【0164】

続いて、溶媒(4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)、エチレンカーボネート(EC)及びジメチルカーボネート(DMC))を混合したのち、電解質塩(六フッ化リン酸リチウム:LiPF<sub>6</sub>)を溶解させて電解液を調製した。この場合には、溶媒の組成を体積比でFEC:EC:DMC=10:20:70とし、電解質塩の含有量を溶媒に対して1.0mol/kgとした。

#### 【0165】

次に、以下のようにして二次電池を組み立てた。最初に、正極集電体の一端にアルミリードを超音波溶接し、負極集電体にはニッケルリードを溶接した。続いて、正極、セパレータ、負極、セパレータをこの順に積層し、長手方向に巻回させ巻回電極体を得た。その巻き終わり部分をPET保護テープで固定した。セパレータは多孔性ポリプロピレンを主成分とするフィルムにより多孔性ポリエチレンを主成分とするフィルムに挟まれた積層フィルム12 $\mu$ mを用いた。続いて、外装部材間に電極体を挟んだのち、一辺を除く外周縁部同士を熱融着し、内部に電極体を収納した。外装部材はナイロンフィルム、アルミ箔及び、ポリプロピレンフィルムが積層されたアルミラミネートフィルムを用いた。続いて、開口部から調整した電解液を注入し、真空雰囲気下で含浸した後、熱融着し封止した。

#### 【0166】

(実施例1-2~1-5、比較例1-1、比較例1-2)

ケイ素化合物粒子のバルク内酸素量を調整したことを除き、実施例1-1と同様に、二次電池の製造を行った。この場合、気化出発材の比率や温度を変化させることで、酸素量を調整した。実施例1-1~1-5、比較例1-1、1-2における、SiO<sub>x</sub>で表されるケイ素化合物のxの値を表1中に示した。

#### 【0167】

実施例1-1~1-5、比較例1-1、1-2の二次電池の初回充放電特性(初回効率(%))及びサイクル特性(維持率(%))を調べたところ、表1に示した結果が得られた。

#### 【0168】

サイクル特性については、以下のようにして調べた。最初に電池安定化のため25℃の雰囲気下、2サイクル充放電を行い、2サイクル目の放電容量を測定した。続いて総サイクル数が100サイクルとなるまで充放電を行い、その都度放電容量を測定した。最後に100サイクル目の放電容量を2サイクル目の放電容量で割り、%表示のため100を掛け、容量維持率(以下では単に維持率と呼ぶ場合もある)を算出した。サイクル条件として、4.3Vに達するまで定電流密度、2.5mA/cm<sup>2</sup>で充電し、4.3Vの電圧に達した段階で4.3V定電圧で電流密度が0.25mA/cm<sup>2</sup>に達するまで充電した。また放電時は2.5mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度で電圧が3.0Vに達するまで放電した。

#### 【0169】

初回充放電特性を調べる場合には、初回効率(以下では初期効率と呼ぶ場合もある)を算出した。初回効率は、初回効率(%)=(初回放電容量/初回充電容量)×100で表される式から算出した。雰囲気温度は、サイクル特性を調べた場合と同様にした。充放電条件はサイクル特性の0.2倍で行った。すなわち、4.3Vに達するまで定電流密度、0.5mA/cm<sup>2</sup>で充電し、電圧が4.3Vに達した段階で4.3V定電圧で電流密度が0.05mA/cm<sup>2</sup>に達するまで充電し、放電時は0.5mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度

10

20

30

40

50

で電圧が 3.0 V に達するまで放電した。

【0170】

下記の表 1 から表 10 に示される維持率及び初回効率、天然黒鉛（例えば平均粒径 20  $\mu\text{m}$ ）等の炭素系活物質を含有せず、主に、炭素被膜を有するケイ素化合物粒子からなる活物質のみを負極活物質として使用した場合の維持率及び初回効率、すなわち、ケイ素化合物の維持率及び初回効率を示す。これにより、ケイ素化合物の変化（酸素量、結晶性、メディアン径の変化）、炭素被膜の変化（含有率、膜質）、複合二次粒子の変化（質量分率、組成比、形状）のみに依存した維持率及び初回効率の変化を測定することができた。

【0171】

【表 1】

SiO<sub>x</sub>, d50=5.4 $\mu\text{m}$ , XRD半値幅2 $\theta$ =1.85, Si(111)結晶子: 4.72nm, lb/la=1.95,  $I_{1330}/I_{1580}$ =1.2,  
C含有率: 5質量%, C層厚: 100nm、C層被覆率: 80%, SiO<sub>2</sub>粒子: 球状, SiO<sub>2</sub>質量分率: 0.75質量%,  
複合粒子: SiO<sub>x</sub>含有, 複合粒子径: 6 $\mu\text{m}$ , L/D=3, 複合粒子質量分率: 1.8質量%  
複合粒子C含有率: 80at%, 複合粒子C膜被覆率: 90%, 複合粒子C膜厚: 150 nm,  
TOF-SIMS: (y,z)={2,3,4}, {2y-1, 2y+1, 2y+3}, GPC重量平均分子量: 840, 抽出有機物量: 330質量ppm,  
結着剤: ポリアクリル酸, カルボキシル系樹脂-SBR, 電解液: FEC:EC:DMC(1:2:7 vol%) LiPF<sub>6</sub> 1.0mol/kg, 正極LiCoO<sub>2</sub>

	SiO <sub>x</sub> のx	初回効率 (%)	容量維持率 (%)
比較例 1 - 1	0.3	74.9	64.0
実施例 1 - 1	0.5	72.3	77.1
実施例 1 - 2	0.7	70.1	78.6
実施例 1 - 3	0.9	68.4	80.3
実施例 1 - 4	1.2	68.1	81.3
実施例 1 - 5	1.6	67.0	79.3
比較例 1 - 2	1.8	-	-

【0172】

表 1 に示すように、SiO<sub>x</sub> で表わされるケイ素化合物において、x の値が、0.5  $\times$  1.6 の範囲外の場合、電池特性が悪化した。例えば、比較例 1 - 1 に示すように、酸素が十分にない場合（x = 0.3）初回効率が向上するが、容量維持率が著しく悪化する。一方、比較例 1 - 2 に示すように、酸素量が多い場合（x = 1.8）導電性の低下が生じ維持率、初回効率とも低下し、測定不可となった。

【0173】

（実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 4、比較例 2 - 1 ~ 比較例 2 - 3）

基本的に実施例 1 - 3 と同様に二次電池の製造を行ったが、SiO<sub>x</sub> で表わされるケイ素化合物において、気化出発材と析出板の位置関係を変えることで、負極活物質粉末中の二酸化ケイ素粒子の質量分率、複合二次粒子の有無、複合二次粒子中のケイ素化合物粒子の有無を表 2 に示すように変化させた。実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 4、比較例 2 - 1 ~ 比較例 2 - 3 の二次電池の初回充放電特性及びサイクル特性を調べたところ、表 2 に示した結果が得られた。

【0174】

10

20

30

40

## 【表 2】

SiO<sub>x</sub>(x=0.9), d50=5.4μm, XRD半値幅2θ=1.85, Si(111)結晶子: 4.72nm, lb/la=1.95, I<sub>1330</sub>/I<sub>1580</sub>=1.2, C含有率: 5質量%, C層厚: 100nm, C層被覆率: 80%, SiO<sub>2</sub>粒子: 球状, 複合粒子径: 6μm, L/D=3, 複合粒子質量分率: 1.8質量%  
 複合粒子C含有率: 80at%, 複合粒子C膜被覆率: 90%, 複合粒子C膜厚: 150 nm,  
 TOF-SIMS: (y,z)={2,3,4}, {2y-1, 2y+1, 2y+3}), GPC重量平均分子量: 840, 抽出有機物量: 330質量ppm,  
 結着剤: ポリアクリル酸, カルボキシル化SBR, 電解液: FEC:EC:DMC(1:2:7 vol%) LiPF<sub>6</sub> 1.0mol/kg, 正極LiCoO<sub>2</sub>

	SiO <sub>2</sub> 含有率 (質量%)	複合二次 粒子	含有SiO <sub>x</sub>	初回効率 (%)	容量維持率 (%)
比較例 2 - 1	1	無	-	63.0	69.6
比較例 2 - 2	2.5	無	-	61.0	64.1
実施例 2 - 1	0.1	有	有	68.6	81.0
実施例 2 - 2	0.75	有	無	68.0	78.0
実施例 1 - 3	0.75	有	有	68.4	80.3
実施例 2 - 3	1.8	有	無	67.7	77.7
実施例 2 - 4	1.8	有	有	68.0	78.8
比較例 2 - 3	2.5	有	有	67.0	67.8

10

## 【0175】

表 2 に示すように、実施例 2 - 1 ~ 2 - 4 の複合二次粒子を含むケイ素化合物は、比較例 2 - 1、比較例 2 - 2 の複合二次粒子を含まないケイ素化合物に比べて、良好な初回効  
 率及び容量維持率が得られた。また、二酸化ケイ素粒子を 2 質量%を超えて含む場合、複  
 合二次粒子を含んでいても、初回効率及び容量維持率は悪化した。さらに、複合二次粒子  
 中にケイ素化合物 (SiO<sub>x</sub>) 粒子を含む場合は、SiO<sub>x</sub> を含まない場合に比べて容量  
 維持率の改善が見られた。

20

## 【0176】

(実施例 3 - 1 ~ 実施例 3 - 11)

負極活物質粉末に含まれる複合二次粒子の平均粒子径、短径に対する長径の比 L/D、  
 及び二酸化ケイ素粒子の形状を変化させたこと以外、実施例 1 - 3 と同様に二次電池の製  
 造を行った。負極活物質粉末に含まれる複合二次粒子の平均粒子径及び L/D は、熱分解  
 CVD 時のロータリーキルンの回転数、傾きを調節することで制御した。また、二酸化ケ  
 イ素粒子の形状は、気化出発材中の二酸化ケイ素原料の種類を変えることで制御した。実  
 施例 3 - 1 ~ 実施例 3 - 11 の二次電池のサイクル特性及び初回充放電特性を調べたところ、表 3 に示した結果が得られた。

30

## 【0177】

## 【表 3】

SiO<sub>x</sub>(x=0.9), d<sub>50</sub>=5.4μm, XRD半値幅2θ=1.85, Si(111)結晶子: 4.72nm, I<sub>b</sub>/I<sub>a</sub>=1.95, I<sub>1330</sub>/I<sub>1580</sub>=1.2,  
 C含有率: 5質量%, C層厚: 100nm、C層被覆率: 80%, SiO<sub>2</sub>質量分率: 0.75質量%, 複合粒子: SiO<sub>x</sub>含有,  
 複合粒子質量分率: 1.8質量%, 複合粒子C含有率: 80at%, 複合粒子C膜被覆率: 90%,  
 複合粒子C膜厚: 150 nm,  
 TOF-SIMS: (y,z)={2,3,4}, {2y-1, 2y+1, 2y+3}, GPC重量平均分子量: 840, 抽出有機物量: 330質量ppm,  
 結着剤: ポリアクリル酸, カルボキシル化ポリブタジエン-SBR, 電解液: FEC:EC:DMC(1:2:7 vol%) LiPF<sub>6</sub> 1.0mol/kg, 正極LiCoO<sub>2</sub>

	複合二次粒子径 (μm)	L/D	SiO <sub>2</sub> 粒子 形状	初回効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 3 - 1	0.5	3.0	球状	65.0	75.5
実施例 3 - 2	1.2	3.0	球状	67.0	78.2
実施例 3 - 3	6	1.4	球状	68.7	81.1
実施例 1 - 3	6	3.0	球状	68.4	80.3
実施例 3 - 4	6	3.0	角型	67.2	76.6
実施例 3 - 5	6	4.6	球状	68.1	79.8
実施例 3 - 6	6	4.6	角型	66.9	76.0
実施例 3 - 7	6	5.3	球状	67.0	76.6
実施例 3 - 8	6	7.0	球状	66.5	75.0
実施例 3 - 9	13	3.0	球状	68.6	79.5
実施例 3 - 10	17	3.0	球状	67.2	76.9
実施例 3 - 11	30	3.0	球状	66.5	75.0

10

20

## 【0178】

表 3 に示すように、負極活物質粉末中の複合二次粒子の平均粒子径、短径に対する長径の比 L / D、及び二酸化ケイ素粒子の形状を変えたところ、容量維持率及び初回効率が変化した。複合粒子径が 1 μm 以上 15 μm 以下の範囲にある場合、良好な初回効率及び容量維持率が得られた。また、1 L / D 5 の範囲にある場合は、L / D > 5 の場合と比較して良好な容量維持率が得られた。さらに、二酸化ケイ素粒子の形状が球状である場合には、角型である場合と比較して良好な初回効率及び容量維持率が得られた。

## 【0179】

30

(実施例 4 - 1 ~ 実施例 4 - 6、比較例 4 - 1)

負極活物質粉末中における複合二次粒子の炭素元素比率、表面被覆率、被覆炭素膜厚、及び負極活物質粉末の総量に対する複合二次粒子の質量分率を表 4 に示すように変化させた他は、実施例 1 - 3 と同様に二次電池の製造を行った。複合二次粒子の炭素元素比率、表面被覆率、被覆炭素膜厚、及び質量分率は、熱分解 CVD 時のロータリーキルンの炭素源ガス流量、及びキャリアガス流量を調節することで制御した。実施例 4 - 1 ~ 実施例 4 - 6、及び比較例 4 - 1 の二次電池の初回充放電特性及びサイクル特性を調べたところ、表 4 に示した結果が得られた。

## 【0180】



## 【表 4】

SiOx(x=0.9), d50=5.4 $\mu$ m, XRD半値幅2 $\theta$ =1.85, Si(111)結晶子: 4.72nm, lb/la=1.95,  
 $I_{1330}/I_{1580}$ =1.2, C含有率: 5質量%, C層厚: 100nm、C層被覆率: 80%, SiO<sub>2</sub>粒子: 球状,  
 SiO<sub>2</sub>質量分率: 0.75質量%, 複合粒子: SiOx含有, 複合粒子径: 6 $\mu$ m, L/D = 3,  
 TOF-SIMS: (y,z)={2,3,4}, {2y-1, 2y+1, 2y+3}, GPC重量平均分子量: 840, 抽出有機物量: 330質量ppm,  
 結着剤: ホリブアクリル酸, カルボキシル化シリカ, SBR, 電解液: FEC:EC:DMC(1:2:7 vol%) LiPF<sub>6</sub> 1.0mol/kg, 正極LiCoO<sub>2</sub>

	複合二次粒子 C含有率 (at%)	複合二次粒子 被覆率 (%)	複合二次粒子 C膜厚(nm)	複合二次粒子 比率 (質量%)	初回効率 (%)	容量維持率 (%)
比較例 4 - 1	0	0	0	0.5	65.0	69.3
実施例 4 - 1	10	10.0	10.0	0.8	66.8	74.0
実施例 4 - 2	25	25.0	26.0	0.9	67.4	75.8
実施例 4 - 3	55	40.0	35.0	1.3	67.7	77.0
実施例 4 - 4	63	25.0	26.0	1.5	67.6	77.0
実施例 4 - 5	63	60.0	80.0	1.5	68.0	79.5
実施例 1 - 3	80	90.0	150.0	1.8	68.4	80.3
実施例 4 - 6	95	90.0	150.0	3.3	66.8	76.3

10

## 【0181】

表 4 からわかるように、複合二次粒子中に炭素を含まない場合、初回効率及び容量維持率が悪化した。それに対して、複合二次粒子中に炭素を含む場合には良好な初回効率及び容量維持率が見られ、炭素元素比率が 60 at % 以上の時、より良好な電池特性が得られた。また、複合二次粒子の炭素被覆率が 30 % 以上、かつ、炭素膜厚が 30 nm 以上の場合、良好な初回効率及び容量維持率が見られた。さらに、複合二次粒子の質量分率が 2 質量 % 以下の範囲にある場合、2 質量 % 以上の場合と比較して良好な結果となった。

20

## 【0182】

(実施例 5 - 1 ~ 実施例 5 - 4)

TOF-SIMS においてケイ素化合物粒子表面の炭素被膜から検出される CyHz フラグメントを表 5 に示すように変化させた他は、実施例 1 - 3 と同様に二次電池を作製した。CyHz フラグメント種は、熱分解 CVD の際に用いるガス種、CVD 温度、及び CVD 後処理温度を調整することで制御した。実施例 5 - 1 ~ 実施例 5 - 4 の二次電池の初回充放電特性及びサイクル特性を調べたところ、表 5 に示した結果が得られた。

30

## 【0183】

## 【表 5】

SiOx(x=0.9), d50=5.4 $\mu$ m, XRD半値幅2 $\theta$ =1.85, Si(111)結晶子: 4.72nm, lb/la=1.95,  
 $I_{1330}/I_{1580}$ =1.2, C含有率: 5質量%, C層厚: 100nm、C層被覆率: 80%, SiO<sub>2</sub>粒子: 球状,  
 SiO<sub>2</sub>質量分率: 0.75質量%, 複合粒子: SiOx含有, 複合粒子径: 6 $\mu$ m, L/D = 3,  
 複合粒子質量分率: 1.8質量%, 複合粒子C含有率: 80at%, 複合粒子C膜被覆率: 90%,  
 複合粒子C膜厚: 150 nm, GPC重量平均分子量: 840, 抽出有機物量: 330質量ppm,  
 結着剤: ホリブアクリル酸, カルボキシル化シリカ, SBR, 電解液: FEC:EC:DMC(1:2:7 vol%) LiPF<sub>6</sub> 1.0mol/kg, 正極LiCoO<sub>2</sub>

	TOF-SIMS CyHzフラグメント		初回効率 (%)	容量維持率 (%)
	y	z		
実施例 5 - 1	-	-	65.0	69.3
実施例 1 - 3	2,3,4,	2y-1,2y+1,2y+3	68.4	80.3
実施例 5 - 2	2,3,4,	2y-2,2y,2y+2	67.7	79.8
実施例 5 - 3	2,3,4,5	2y-2,2y,2y+2	67.3	78.5
実施例 5 - 4	2,3,4,5,6	2y-2,2y,2y+2	66.7	77.1

40

## 【0184】

表 5 からわかるように、y 及び z が、 $6 \leq y \leq 2$ 、 $2 \leq y \leq 2$ 、 $2 \leq y \leq 2$  という範囲を満たす CyHz 系化合物のフラグメントが検出された場合、電池特性が向上した。特に

50

、 $y$ の値が小さい場合、すなわち、 $y = 2, 3, 4$ の $C_yH_z$ 系化合物のフラグメントのみが検出される場合、電池特性がより向上した。

【0185】

(実施例6-1～実施例6-11)

ケイ素化合物粒子表面の炭素被膜が含む炭化水素溶媒に可溶な炭素系化合物の重量平均分子量及び含有量を表6に示すように変化させた以外は、実施例1-3と同様に二次電池の製造を行った。このとき、熱分解CVD時のロータリーキルンの炭素源ガスの流量と導入口の位置、キャリアガスの流量と導入口の位置を変えることで、炭素系化合物の重量平均分子量及び含有量を変化させた。実施例6-1～6-11の二次電池の初回充放電特性、及びサイクル特性を調べたところ、表6に示した結果が得られた。

10

【0186】

【表6】

SiOx( $x=0.9$ ),  $d_{50}=5.4\mu\text{m}$ , XRD半値幅 $2\theta=1.85$ , Si(111)結晶子:  $4.72\text{nm}$ ,  $I_b/I_a=1.95$ ,  $I_{1330}/I_{1580}=1.2$ , C含有率: 5質量%, C層厚: 100nm, C層被覆率: 80%, SiO<sub>2</sub>粒子: 球状, SiO<sub>2</sub>質量分率: 0.75質量%, 複合粒子: SiOx含有, 複合粒子径:  $6\mu\text{m}$ ,  $L/D=3$ , 複合粒子質量分率: 1.8質量%, 複合粒子C含有量: 80at%, 複合粒子C膜被覆率: 90%, 複合粒子C膜厚: 150 nm, TOF-SIMS: ( $y,z$ )={2,3,4}, {2y-1, 2y+1, 2y+3}), 結着剤: ポリアクリル酸, カボキシルセルロース, SBR, 電解液: FEC:EC:DMC(1:2:7 vol%) LiPF<sub>6</sub> 1.0mol/kg, 正極LiCoO<sub>2</sub>

表6	GPC重量平均	抽出有機物量	初回効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例6-1	840	1	65.1	72.6
実施例6-2	810	2	68.1	77.6
実施例6-3	320	150	66.1	74.8
実施例6-4	220	620	66.4	75.1
実施例6-5	400	360	67.7	78.2
実施例1-3	840	330	68.4	80.3
実施例6-6	1030	510	68.6	79.7
実施例6-7	920	230	68.3	80.7
実施例6-8	5000	260	67.5	79.0
実施例6-9	5100	160	66.9	76.7
実施例6-10	880	6000	67.8	78.1
実施例6-11	840	6500	65.3	72.8

20

【0187】

表6からわかるように、炭素被膜に含まれる炭化水素化合物においてポリスチレン標準で検量線を作成したGPCから得られる重量平均分子量が400以上5000以下の範囲にある場合、良好な初回効率及び充放電効率を得られた。また、この炭素系化合物の含有量が2質量ppm以上6000質量ppm以下の範囲にある場合、電池特性は良好な結果となった。

【0188】

(実施例7-1～実施例7-4)

ケイ素化合物粒子表面に含まれる炭素質分率、炭素層厚み、及び炭素層被覆率を表7に示すように変化させた以外は、実施例1-3と同様に二次電池の製造を行った。それぞれの含有量は、熱分解CVDの処理時間を変えることで変化した。実施例7-1～実施例7-4の二次電池のサイクル特性及び初回充放電特性を調べたところ、表7に示した結果が得られた。

40

【0189】

## 【表 7】

SiOx(x=0.9), d50=5.4 $\mu$ m, XRD半値幅2 $\theta$ =1.85, Si(111)結晶子: 4.72nm, Ib/Ia=1.95, I<sub>1330</sub>/I<sub>1580</sub>=1.2,  
 SiO<sub>2</sub>粒子: 球状, SiO<sub>2</sub>質量分率: 0.75質量%, 複合粒子: SiOx含有, 複合粒子径: 6 $\mu$ m, L/D = 3,  
 複合粒子質量分率: 1.8質量%, 複合粒子C含有率: 80at%, 複合粒子C膜被覆率: 90%,  
 複合粒子C膜厚: 150 nm,  
 TOF-SIMS: (y,z)={2,3,4}, {2y-1, 2y+1, 2y+3}, GPC重量平均分子量: 840, 抽出有機物量: 330質量ppm,  
 結着剤: ホリカル酸, カキマシタル-ス, SBR, 電解液: FEC:EC:DMC(1:2:7 vol%) LiPF<sub>6</sub> 1.0mol/kg, 正極LiCoO<sub>2</sub>

	SiOx C含有率 (質量%)	SiOx C層厚 (nm)	SiOx C被覆率 (%)	初回効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 7 - 1	1.8	60	60	66.4	76.7
実施例 7 - 2	2.5	65	72	68.0	79.0
実施例 1 - 3	5.0	100	80	68.4	80.3
実施例 7 - 3	15	220	100	67.9	79.5
実施例 7 - 4	30	490	100	67.0	76.3

10

## 【0190】

ケイ素化合物粒子表面の炭素被膜の含有率が、2質量%以上20質量%以下の範囲にある場合、初回効率及び容量維持率は、より良い特性となった。ケイ素化合物粒子表面の炭素被膜の含有率が2質量%以上であればケイ素化合物粒子の電子伝導性が良好となる。また、ケイ素化合物粒子表面の炭素被膜の含有率が20質量%以下であればイオン伝導性が良好となる。従って、ケイ素化合物粒子表面の炭素被膜の含有率が上記範囲であれば、容量維持率、初回効率が良好な値となる。

20

## 【0191】

(実施例 8 - 1 ~ 実施例 8 - 6)

ケイ素化合物の2 $\theta$  = 21.8°付近のピーク強度に対する28.4°付近のピーク強度の比I<sub>b</sub>/I<sub>a</sub>を表8に示すように変化させた以外は、実施例1-3と同様に二次電池の製造を行った。ピーク強度比は、熱分解CVD後の非大気雰囲気下の熱処理条件を変えることで変化させた。実施例8-1~8-6の二次電池の初回充放電特性、サイクル特性を調べたところ、表8に示した結果が得られた。

## 【0192】

30

## 【表 8】

SiOx(x=0.9), d50=5.4 $\mu$ m, XRD半値幅2 $\theta$ =1.85, Si(111)結晶子: 4.72nm, I<sub>1330</sub>/I<sub>1580</sub>=1.2,  
 C含有率: 5質量%, C層厚: 100nm, C層被覆率: 80%, SiO<sub>2</sub>粒子: 球状, SiO<sub>2</sub>質量分率: 0.75質量%,  
 複合粒子: SiOx含有, 複合粒子径: 6 $\mu$ m, L/D = 3, 複合粒子質量分率: 1.8質量%,  
 複合粒子C含有率: 80at%, 複合粒子C膜被覆率: 90%, 複合粒子C膜厚: 150 nm,  
 TOF-SIMS: (y,z)={2,3,4}, {2y-1, 2y+1, 2y+3}, GPC重量平均分子量: 840, 抽出有機物量: 330質量ppm,  
 結着剤: ホリカル酸, カキマシタル-ス, SBR, 電解液: FEC:EC:DMC(1:2:7 vol%) LiPF<sub>6</sub> 1.0mol/kg, 正極LiCoO<sub>2</sub>

	XRD Ib/Ia	初回効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 8 - 1	0.73	69.9	75.1
実施例 8 - 2	0.84	69.1	77.3
実施例 8 - 3	1.3	68.9	78.8
実施例 1 - 3	1.95	68.4	80.3
実施例 8 - 4	3.01	68.1	79.4
実施例 8 - 5	3.84	67.7	78.9
実施例 8 - 6	4.13	66.5	76.5

40

## 【0193】

表8からわかるように、0.8 < I<sub>b</sub>/I<sub>a</sub> < 4.0の範囲にある場合、初回効率、及び容量維持率について良好な値が得られた。これは、負極活物質が適切な強度、安定性と

50

電子伝導性を兼ね備えているためと考えられる。

#### 【 0 1 9 4 】

( 実施例 9 - 1 ~ 実施例 9 - 8 )

ケイ素化合物粒子中のケイ素領域の結晶性を变化させた他は、実施例 1 - 3 と同様に二次電池の製造を行った。結晶性の变化は、熱分解 C V D 後に非大気雰囲気下の熱処理を行うことで制御可能である。実施例 9 - 1 ~ 9 - 8 のケイ素系活物質の半値幅を表 9 に示した。実施例 9 - 8 では半値幅を 20 . 221 ° と算出しているが、解析ソフトを用いフィッティングした結果であり、実質的にピークは得られていない。よって実施例 9 - 8 のケイ素系活物質は、実質的に非晶質であると言える。実施例 9 - 1 ~ 実施例 9 - 8 の二次電池のサイクル特性及び初回充放電特性を調べたところ、表 9 に示した結果が得られた。

10

#### 【 0 1 9 5 】

##### 【表 9】

SiOx(x=0.9), d50=5.4μm, lb/la=1.95, I<sub>1330</sub>/I<sub>1580</sub>=1.2, C含有率: 5質量%,  
C層厚: 100nm、C層被覆率: 80%, SiO<sub>2</sub>粒子: 球状, SiO<sub>2</sub>質量分率: 0.75質量%,  
複合粒子: SiOx含有, 複合粒子径: 6μm, L/D = 3, 複合粒子質量分率: 1.8質量%,  
複合粒子C含有率: 80at%, 複合粒子C膜被覆率: 90%, 複合粒子C膜厚: 150 nm,  
TOF-SIMS: (y,z)={2,3,4}, {2y-1, 2y+1, 2y+3}), GPC重量平均分子量: 840, 抽出有機物量: 330質量ppm,  
結着剤: ホリブロン酸、カルボキシメチルセルロース、SBR, 電解液: FEC:EC:DMC(1:2:7 vol%) LiPF<sub>6</sub> 1.0mol/kg, 正極LiCoO<sub>2</sub>

	半値幅 2θ (°)	Si(111)結晶子サイズ (nm)	初回効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 9 - 1	0.756	11.42	70.9	74.2
実施例 9 - 2	0.796	10.84	70.2	75.1
実施例 9 - 3	1.025	8.55	69.3	76.3
実施例 9 - 4	1.218	7.21	68.7	78.7
実施例 1 - 3	1.85	4.72	68.4	80.3
実施例 9 - 5	2.257	3.77	68.0	80.8
実施例 9 - 6	2.593	3.29	67.7	81.2
実施例 9 - 7	10.123	1.524	67.1	81.1
実施例 9 - 8	20.221	0	67.0	81.7

20

#### 【 0 1 9 6 】

表 9 からわかるように、ケイ素化合物の結晶性を变化させたところ、それらの結晶性に応じて容量維持率及び初回効率が变化した。特に S i ( 1 1 1 ) 面に起因する結晶子サイズ 7 . 5 nm 以下の低結晶性材料で高い容量維持率となる。特に非結晶領域では最も良い容量維持率が得られる。

30

#### 【 0 1 9 7 】

( 実施例 1 0 - 1 ~ 実施例 1 0 - 6 )

表 1 0 に示すようにケイ素化合物粒子のメディアン径を表 1 0 に示すように調節した以外は、実施例 1 - 3 と同様に二次電池を製造した。メディアン径の調節はケイ素化合物粒子の製造工程における粉碎時間、分級条件を变化させることによって行った。実施例 1 0 - 1 ~ 1 0 - 6 の二次電池の初回充放電特性、サイクル特性を調べたところ、表 1 0 に示した結果が得られた。

40

#### 【 0 1 9 8 】

## 【表 10】

SiOx(x=0.9), XRD半値幅 $2\theta=1.85$ , Si(111)結晶子: 4.72nm, lb/la=1.95,  
 $I_{1330}/I_{1580}=1.2$ , C含有率: 5質量%, C層厚: 100nm、C層被覆率: 80%, SiO<sub>2</sub>粒子: 球状,  
 SiO<sub>2</sub>質量分率: 0.75質量%, 複合粒子: SiOx含有, 複合粒子径: 6 $\mu$ m, L/D=3, 複合粒子質量分率: 1.8質量%,  
 複合粒子C含有率: 80at%, 複合粒子C膜被覆率: 90%, 複合粒子C膜厚: 150 nm,  
 TOF-SIMS: (y,z)={2,3,4}, {2y-1, 2y+1, 2y+3}), GPC重量平均分子量: 840, 抽出有機物量: 330質量ppm,  
 結着剤: ポリアクリル酸, カルボキシメチルセルロース, SBR, 電解液: FEC:EC:DMC(1:2:7 vol%) LiPF<sub>6</sub> 1.0mol/kg, 正極LiCoO<sub>2</sub>

	D50 ( $\mu$ m)	初回効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 10 - 1	0.3	64.0	73.5
実施例 10 - 2	0.5	65.0	75.5
実施例 10 - 3	1.2	65.5	77.0
実施例 1 - 3	5.4	68.4	80.3
実施例 10 - 4	9.8	68.0	78.7
実施例 10 - 5	19.1	67.2	77.1
実施例 10 - 6	21.1	66.8	74.0

10

## 【0199】

表 10 からわかるように、ケイ素化合物粒子のメディアン径を変化させたところ、それに応じて維持率および初回効率が変化した。実施例 10 - 2 ~ 10 - 5、実施例 1 - 3 に示すように、ケイ素化合物粒子のメディアン径が 0.5  $\mu$ m ~ 20  $\mu$ m の範囲内であると容量維持率及び初回効率がより高くなった。特に、メディアン径が 4  $\mu$ m ~ 10  $\mu$ m である場合（実施例 1 - 3、実施例 10 - 4）、容量維持率の大きな向上がみられた。

20

## 【0200】

(実施例 11 - 1 ~ 11 - 5)

実施例 11 - 1 ~ 実施例 11 - 5 では、基本的に実施例 1 - 3 と同様に二次電池の製造を行ったが、負極活物質として、さらに、炭素系活物質（黒鉛）を加えた。ここでは、負極中の炭素系活物質材の含有量とケイ素化合物粒子の含有量との比を 90 : 10（質量比）に固定した。すなわち、炭素系活物質とケイ素化合物粒子の総量に対する、ケイ素化合物粒子の割合を 10 質量%とした。また、熱分解 CVD 時の温度およびガス圧力を変えることで、ケイ素化合物粒子の表面の炭素被膜の状態を変化させ、ラマンスペクトル分析における、1330  $\text{cm}^{-1}$  と 1580  $\text{cm}^{-1}$  の散乱ピークの強度比  $I_{1330}/I_{1580}$  を表 11 に示すように変化させた。実施例 11 - 1 ~ 11 - 5 の二次電池のサイクル特性、初回充放電特性を調べたところ、表 11 に示した結果が得られた。

30

## 【0201】

## 【表 11】

SiOx(x=0.9), d50=5.4 $\mu$ m, XRD半値幅 $2\theta=1.85$ , Si(111)結晶子: 4.72nm,  
 C含有率: 5質量%, C層厚: 100nm、C層被覆率: 80%, SiO<sub>2</sub>粒子: 球状, SiO<sub>2</sub>質量分率: 0.75質量%,  
 複合粒子: SiOx含有, 複合粒子径: 6 $\mu$ m, L/D=3, 複合粒子質量分率: 1.8質量%,  
 複合粒子C含有率: 80at%, 複合粒子C膜被覆率: 90%, 複合粒子C膜厚: 150 nm,  
 TOF-SIMS: (y,z)={2,3,4}, {2y-1, 2y+1, 2y+3}), GPC重量平均分子量: 840, 抽出有機物量: 330質量ppm,  
 結着剤: ポリアクリル酸, カルボキシメチルセルロース, SBR, 電解液: FEC:EC:DMC(1:2:7 vol%) LiPF<sub>6</sub> 1.0mol/kg, 正極LiCoO<sub>2</sub>

40

	$I_{1330}/I_{1580}$	初回効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 11 - 1	0.6	79.9	82.2
実施例 11 - 2	1	81.1	84.1
実施例 11 - 3	1.2	81.5	84.6
実施例 11 - 4	1.9	81.2	83.9
実施例 11 - 5	2.1	80.8	81.7

## 【0202】

50

表 1 1 に示すように、ラマンスペクトル分析における  $I_{1330} / I_{1580}$  が 2.0 を下回る場合は、表面に  $I_{1330}$  に由来する乱雑な結合様式をもつ炭素成分が多くなり過ぎず、電子伝導性が良好となるため、維持率、初回効率を向上できる。また、 $I_{1330} / I_{1580}$  の値が 0.7 より大きい場合は、表面における  $I_{1580}$  に由来する黒鉛等の炭素成分が多くなり過ぎず、イオン電導性及び炭素被膜のケイ素化合物への Li 挿入に伴う膨張への追従性が向上し、容量維持率を向上できる。

#### 【 0 2 0 3 】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

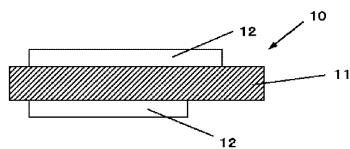
10

#### 【 符号の説明 】

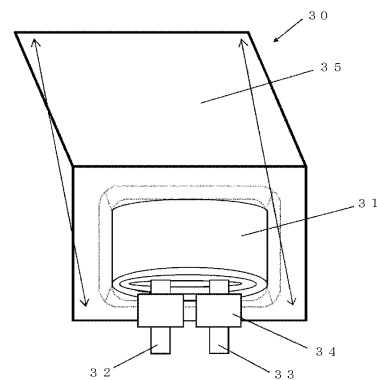
#### 【 0 2 0 4 】

- 1 0 ... 負極、 1 1 ... 負極集電体、 1 2 ... 負極活物質層、
- 2 0 ... 二酸化ケイ素 - 炭素複合二次粒子、 2 1 ... 二酸化ケイ素粒子、
- 2 2 ... ケイ素化合物 ( $SiO_x$ ) 粒子、
- 3 0 ... リチウム二次電池 (ラミネートフィルム型)、 3 1 ... 電極体、
- 3 2 ... 正極リード (正極アルミリード)、
- 3 3 ... 負極リード (負極ニッケルリード)、 3 4 ... 密着フィルム、
- 3 5 ... 外装部材。

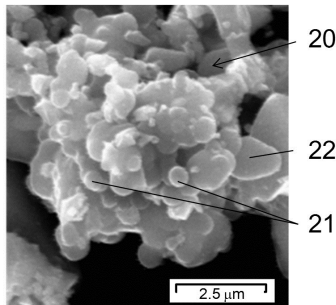
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 4/133  
C 0 1 B 33/113 A

(72)発明者 高橋 広太  
群馬県安中市松井田町人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内  
(72)発明者 古屋 昌浩  
群馬県安中市松井田町人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 5 / 1 9 8 5 1 1 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 4 - 0 6 3 4 3 3 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2  
C 0 1 B 3 3 / 1 1 3