

(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
2021年8月5日(05.08.2021)



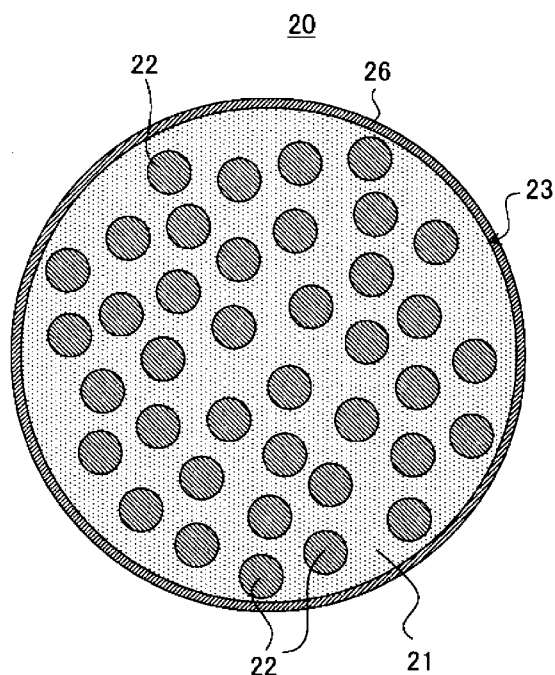
(10) 国際公開番号

WO 2021/153077 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/02 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
C01B 33/32 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/047196
- (22) 国際出願日: 2020年12月17日(17.12.2020)
- (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 2020-015895 2020年1月31日(31.01.2020) 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: 岡崎 敬太 (OKAZAKI Keita). 関直貴(SEKI Naoki).
- (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, 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, IT, 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,

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE FOR SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用負極活物質およびその製造方法、ならびに二次電池



(57) Abstract: This negative electrode active substance for a secondary battery comprises silicate complex particles containing silicon particles and a lithium silicate phase. The silicon particles are dispersed in the lithium silicate phase, and the porosity of the silicate complex particles is 2% or less. In addition, in a diffraction pattern obtained using an X-Ray diffraction method (XRD), the ratio, I_2/I_1 , of the integrated intensity I_2 of peaks derived from the lithium silicate phase occurring within the range $2\theta=23-25^\circ$ relative to the integrated intensity I_1 of peaks derived from the Si (111) face of the silicon particles occurring within the range $2\theta=27-30^\circ$ is 0.3 or less.

(57) 要約: 二次電池用負極活物質は、シリコン粒子と、リチウムシリケート相と、を含むシリケート複合粒子を備える。リチウムシリケート相にはシリコン粒子が分散しており、シリケート複合粒子の空隙率は2%以下である。また、X線回折法(XRD)による回折パターンにおいて、 $2\theta=27^\circ\sim 30^\circ$ の範囲に現れるシリコン粒子のSi(111)面に由来するピークの積分強度 I_1 に対する、 $2\theta=23^\circ\sim 25^\circ$ の範囲に現れるリチウムシリケート相に由来するピークの積分強度 I_2 との比 I_2/I_1 が、0.3以下である。

WO 2021/153077 A1

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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))

明 細 書

発明の名称：

二次電池用負極活物質およびその製造方法、ならびに二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、主として、二次電池用負極活物質の改良に関する。

背景技術

[0002] 近年、非水電解質二次電池等の二次電池は、高電圧かつ高エネルギー密度を有するため、小型民生用途、電力貯蔵装置および電気自動車の電源として期待されている。電池の高エネルギー密度化が求められる中、理論容量密度の高い負極活物質として、リチウムと合金化するケイ素（シリコン）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。

[0004] 複合粒子は、例えば、ガラス状のリチウムシリケート粉末とシリコン粒子との混合物を高温かつ高圧雰囲気中で焼結させることにより製造される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2015-153520号公報

発明の概要

[0006] 上記の複合粒子は、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いが大きいことが知られている。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。また、電解液とシリコン粒子との副反応が促進される。結果、充放電サイクル特性の低下を引き起こす。

[0007] 以上に鑑み、本開示の一側面は、シリコン粒子と、リチウムシリケート相と、を含むシリケート複合粒子を備え、前記リチウムシリケート相に前記シリコン粒子が分散しており、前記シリケート複合粒子の空隙率が2%以下であり、X線回折法(XRD)による回折パターンにおいて、 $2\theta = 27^\circ \sim 30^\circ$ の範囲に現れる前記シリコン粒子のSi(111)面に由来するピークの積分強度 I_1 に対する、 $2\theta = 23^\circ \sim 25^\circ$ の範囲に現れる前記リチウムシリケート相に由来するピークの積分強度 I_2 の比 I_2/I_1 が0.3以下である、二次電池用負極活物質に関する。

[0008] 本開示の他の側面は、正極、負極、電解質および前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備え、前記負極が、集電体と、負極活物質層と、を含み、前記負極活物質層が、上記二次電池用負極活物質を含む、二次電池に関する。

[0009] 本開示のさらに別の側面は、シリコン粒子と、非晶質のリチウムシリケート相と、を備え、前記リチウムシリケート相に前記シリコン粒子が分散したシリケート複合粒子を準備する工程と、前記シリケート複合粒子の粉末を成型する工程と、前記成型後の前記シリケート複合粒子を40秒以上200秒以下の時間、600℃以上1000℃以下に加熱された状態に置く工程と、前記加熱された状態で、前記シリケート複合粒子を加圧する工程と、を有する、二次電池用負極活物質の製造方法に関する。

[0010] 本開示の負極活物質を用いることで、優れた充放電サイクル特性を有する二次電池用負極および二次電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本開示の一実施形態に係る二次電池用負極活物質(LSX粒子

) を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、本開示の一実施形態に係る二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

[図3]図3は、本開示の一実施形態に係る二次電池用負極活物質の製造に用いる装置の概略構成を示す模式図である。

[図4]図4は、LSX粒子のXRDによる回折パターンの例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本開示の実施形態に係る二次電池用負極活物質は、シリコン粒子と、Li元素、O元素、およびSi元素を含むリチウムシリケート相と、を含むシリケート複合粒子（以下、LSX粒子とも称する）を備える。シリケート複合粒子の空隙率は2%以下である。

[0013] LSX粒子は、海部であるリチウムシリケート相内に、島部であるシリコン粒子が分散した海島構造を有する。リチウムシリケート相に分散するシリコン粒子量の制御により高容量化が可能であり、且つ、シリコン粒子がリチウムシリケート相内に分散していることから、充放電時のシリコン粒子の膨張および収縮に伴う応力はリチウムシリケート相によって緩和され、LSX粒子の膨張収縮を低減できる。よって、LSX粒子の亀裂および割れを低減でき、電池の高容量化とサイクル特性の向上の両立が容易に可能である。

[0014] 従来において、複合粒子は、リチウムシリケート粉末とシリコン粒子とを混合し、混合物をボールミル等で粉碎により複合化し、粉碎後の混合物を高温かつ高圧雰囲気中で焼結させることにより製造されていた。リチウムシリケート粉末は、非晶質のものを用いても、結晶性を有するものを用いてもよい。しかしながら、結晶性のリチウムシリケート粉末を用いる場合であっても、混合物の攪拌による剪断力の付加により、結晶性のリチウムシリケートは非晶質に変化し得る。高温での焼結により、リチウムシリケートの結晶性が回復し、結晶性のリチウムシリケート相にシリコン粒子が分散した複合粒子が得られる。

[0015] しかしながら、リチウムシリケート相の結晶性が高いほど、充放電時にL

S X粒子の膨張収縮により割れが生じ易くなる。割れが生じると、新たな表面が生成されることにより電解液との副反応が増大する場合がある。また、割れによりシリコン粒子が孤立して充放電に寄与しなくなる場合がある。この結果、充放電サイクル特性が低下し得る。この観点からは、リチウムシリケート相の結晶性は低い方がよく、リチウムシリケート相は非晶質であってもよい。

[0016] 例えば、上記従来の方法において、粉碎により複合化した後の混合物の焼結工程を省略すれば、結晶性の低い（非晶質の）リチウムシリケート相にシリコン粒子が分散したL S X粒子が得られる。この場合、リチウムシリケート相が非晶質であることによって、L S X粒子の膨張収縮は抑制される。しかしながら、十分に焼結されない場合、リチウムシリケート相の結晶性を低くできるものの、L S X粒子内部の空隙率が大きくなり易い。結果、電解液と反応する表面積が大きくなり、副反応が増大し易い。この結果、低い充放電サイクル特性を得るのが困難となる場合がある。

[0017] これに対し、本実施形態では、例えば、高温（例えば、600℃以上1000℃以下）で比較的短時間（例えば、40秒以上200秒以下）の加熱処理を行い、加熱された混合物を加圧することで、リチウムシリケート相の結晶化を抑制しながら、空隙率が少なく、且つ硬度の高い焼結体を得られる。これにより、充放電に伴うL S X粒子の亀裂および割れが抑制される。また、L S X粒子の空隙率は2%以下であり、L S X粒子の表面積も抑制されている。よって、副反応が増大することもなく、サイクル特性の低下が抑制される。加圧処理は、加熱処理と同時に行ってもよいし、加熱後の高温が維持された状態で加圧処理を施してもよい。

[0018] L S X粒子の空隙率（%）は、1.7%以下であってもよく、0.6%以下であってもよい。ここで「空隙率」とは、粒子断面における母粒子の総面積に対する空隙が占める面積の割合を意味し、粒子断面のSEM観察により求めることができる。空隙率の具体的な測定方法は、下記の通りである。

（1）日立ハイテク社製のイオンミリング装置（ex. IM4000）を用い

て、母粒子の断面を露出させる。

(2) 露出させた粒子断面をSEMで観察して、粒子断面の総面積に対する空隙の面積の割合を測定し、空隙率(空隙の面積×100/粒子断面の総面積)を算出する。空隙率は、粒子10個についての平均値とする。

[0019] L S X粒子のB E T比表面積は、例えば、 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。B E T比表面積が小さいほど、副反応が低減され得る。なお、B E T比表面積は、後述の方法で放電状態の電池から負極を取り出し、負極活物質層から分離したL S X粒子に対して、B E T法に基づいて測定される。B E T法は、分子の大きさが既知の不活性ガスを測定試料の表面に吸着させ、その吸着量と不活性ガスの占有面積とから表面積を求める分析方法である。不活性ガスとしては、窒素ガスを用いる。

[0020] L S X粒子のビッカース硬度は、例えば、 800 HV 以上である。ビッカース硬度が大きいほど、硬度が高く、充放電に伴うL S X粒子の亀裂および割れが抑制される。なお、ビッカース硬度は、後述の方法で負極活物質層から分離したL S X粒子を樹脂に埋め込んでから研磨したサンプルを用意し、三角錐上の圧子で加圧した際の試験力と押し込み深さから算出する。

[0021] このL S X粒子は、非晶質のリチウムシリケート相を多く含むことにより、初回充放電における充電容量は増加する傾向にある。さらに、非晶質のリチウムシリケート相は柔軟性が高いためシリコンの膨張収縮に追随し易く、シリコン粒子が孤立して充放電できなくなる頻度が低下する。この結果、初回以降の充放電サイクルにおける容量低下が顕著に抑制される。よって、多数回の充放電サイクルを考慮すると、本実施形態のL S X粒子が有利である。

[0022] L S X粒子には、また、結晶性の酸化シリコン相が含まれ得る。L S X粒子は、シリコンとリチウムシリケートが粉砕および複合化されて製造される。このとき、リチウムシリケートの製造工程において、リチウム原料に対してシリコン原料が過多であると、酸化シリコンが生成し得る。粉砕工程で多くの酸化シリコンが非晶質になるものの、その後の加熱工程で結晶の酸化シ

リコンがリチウムシリケート相中に微細析出し得る。結晶の酸化シリコンは、安定であり充電時にもリチウムイオンと反応して不可逆反応の要とはならず、微細であるためシリコン粒子の膨張収縮の妨げとなり難い。

[0023] 一方、LSX粒子は、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ などのリチウムシリケートの結晶が多いと膨張収縮で粒子の割れの原因となり易い。また、リチウムシリケート相は、結晶よりも非晶質の方が柔軟性は高いためシリコン粒子の膨張収縮に追従し易い。よって、結晶の酸化シリコン相と非晶質のリチウムシリケート相の2相が介在することにより、シリコン粒子の膨張および収縮に伴う応力を一層緩和することができる。これにより、サイクル特性が良好で不可逆容量が小さい負極活物質を実現できる。

[0024] 酸化シリコン相は、LSX粒子内において、リチウムシリケート相内に分散して存在し得る。すなわち、非晶質のリチウムシリケート相内に、酸化シリコン相およびシリコン粒子が、それぞれ、分散して存在し得る。

[0025] X線回折法(XRD)による本実施形態のLSX粒子の回折パターンには、シリコン粒子およびリチウムシリケート相に由来するピークが現れ得る。しかしながら、非晶質のリチウムシリケート相を多く含むため、従来と比べて、リチウムシリケート相に由来するピーク強度は小さい。具体的に、 $2\theta = 27^\circ \sim 30^\circ$ の範囲には、シリコン粒子のSi(111)面に由来するピーク(ピーク位置)が現れ得る。また、 $2\theta = 23^\circ \sim 25^\circ$ の範囲には、リチウムシリケート相($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)に由来するピーク(ピーク位置)が現れ得る。XRD回折パターンからシリコン粒子のSi(111)面に由来するピークを分離し、分離したピークを $2\theta = 23^\circ \sim 30^\circ$ の範囲において積分した積分強度を I_1 とする。同様に、XRD回折パターンからリチウムシリケート相に由来するピークを分離し、分離したピークを $2\theta = 23^\circ \sim 30^\circ$ の範囲において積分した積分強度を I_2 とする。なお、範囲内に複数のピークが存在する場合、それぞれのピークの積分強度の合計を求める。 I_2/I_1 は、0.3以下である。 I_2/I_1 は、0.2以下であってもよく、0.1以下であってもよい。なお、XRD法で用いられるX線には、Cuの $K\alpha$

線が用いられる。

- [0026] 図4に、本実施形態のLSX粒子、および、従来におけるLSX粒子のXR D回折パターンの例を示す。図4において、実線で示すLSX粒子X1の回折パターンは本実施形態のLSX粒子に関し、破線で示すLSX粒子Y1の回折パターンは従来例のLSX粒子に関する。
- [0027] LSX粒子X1、Y1のいずれも、 $2\theta = 28^\circ$ 付近に、シリコン粒子のSi(111)面に由来するピークのピーク位置が存在する。また、 $2\theta = 23^\circ \sim 25^\circ$ の範囲には、リチウムシリケート相(Li₂Si₂O₅)に由来する複数のピークのピーク位置が存在する。また、 $2\theta = 26^\circ$ 付近に、酸化シリコン相のSiO₂(011)面に由来するピークが観察される。また、 $2\theta = 19^\circ$ 付近には、リチウムシリケートLi₂SiO₃に由来するピークが、 $2\theta = 20^\circ \sim 21^\circ$ の範囲には、SiO₂に由来するピークが観察される。
- [0028] しかしながら、LSX粒子X1とY1とを比較すると、LSX粒子X1におけるリチウムシリケート相に由来するピークの積分強度I₂は、LSX粒子Y1におけるそれよりも小さい。
- [0029] LSX粒子において、リチウムシリケート相は、例えば、式：Li_{2z}SiO_{2+z} ($0 < z < 1$) で表される酸化物相を含む。安定性、作製容易性、リチウムイオン伝導性等の観点から、 $z = 1/2$ が好ましい。
- [0030] リチウムシリケート相には、Li、Si、O(酸素)以外の他の元素が含まれていてもよい。リチウムシリケート相は、例えば、アルカリ金属元素(Liを除く)およびII族元素からなる群より選択される少なくとも1種の元素を含んでいてもよい。
- [0031] リチウムシリケート相にLi以外のアルカリ金属元素を含ませることで、結晶化し難くなり、軟化状態の粘度が低く、流動性が高くなる。よって、低温での熱処理においても、シリコン粒子間の隙間を埋めやすく、緻密な複合粒子を生成し易い。アルカリ金属元素は、安価であることから、Naおよび/またはKであってもよい。リチウムシリケート相に含まれるLi以外のア

ルカリ元素X（例えば、K）のLiに対する原子比：X/Liは、例えば0.1～7.1であればよく、0.4以上5以下であってもよく、0.7以上2以下であってもよい。

[0032] リチウムシリケート相は、第II族元素を含んでもよい。一般に、シリケート相はアルカリ性を呈するが、第II族元素はシリケート相からのアルカリ金属の溶出を抑制する作用を有する。よって、負極活物質を含むスラリーを調製する際にスラリー粘度が安定化しやすい。よって、LSX粒子のアルカリ成分を中和するための処理（例えば酸処理）の必要性も低くなる。

[0033] 第II族元素としては、Be、Mg、Ca、Sr、BaおよびRaからなる群より選択される少なくとも1種を用い得る。中でもCaはリチウムシリケート相のピッカース硬度を向上させ、サイクル特性を更に向上させ得る点で好ましい。第II族元素の含有量は、リチウムシリケート相に含まれるO以外の元素の全量に対し、例えば20モル%以下であり、15モル%以下であってもよく、10モル%以下であってもよい。

[0034] リチウムシリケート相は、アルカリ金属元素および第II族元素以外の他の元素Mを含んでもよい。元素Mは、B、Al、Zr、Nb、Ta、La、V、Y、Ti、P、Bi、Zn、Sn、Pb、Sb、Co、Er、FおよびWからなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。具体的には、例えば、Bは、融点が低く焼結での流動性を向上させるのに有利である。Caは、イオン伝導を低下させるものの、リチウムシリケート相の硬度を上げる作用がある。Al、Zr、Nb、TaおよびLaは、イオン伝導性を保持したままで硬度を向上させ得る。元素Mの含有量は、リチウムシリケート相に含まれるO以外の元素の全量に対し、例えば10モル%以下であり、5モル%以下であってもよい。

[0035] リチウムシリケート相に含まれるB、Na、KおよびAlの含有量は、JIS R3105（1995）（ほうけい酸ガラスの分析方法）に準拠して定量分析することにより、Ca含有量はJIS R3101（1995）（ソーダ石灰ガラスの分析方法）に準拠して定量分析することにより、求めら

れる。

[0036] その他の含有元素は、以下の手法により求められる。まず、リチウムシリケート相もしくはこれを含むL S X粒子の試料を、加熱した酸溶液（フッ化水素酸、硝酸および硫酸の混酸）中で全溶解し、溶液残渣の炭素を濾過して除去する。その後、得られた濾液を誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）で分析して、各元素のスペクトル強度を測定する。続いて、市販されている元素の標準溶液を用いて検量線を作成し、リチウムシリケート相に含まれる各元素の含有量を算出する。

[0037] シリケート複合粒子中には、リチウムシリケート相と、酸化シリコン相と、シリコン粒子とが存在するが、Si-NMRを用いることによりこれらを区別して定量することができる。上記のようにICP-AESにより得られたSi含有量は、シリコン粒子を構成するSi量とリチウムシリケート相中のSi量と、酸化シリコン相中のSi量との合計である。一方、シリコン粒子を構成するSi量は、別途、Si-NMRを用いて定量し得る。よって、ICP-AESにより得られたSi含有量からシリコン粒子を構成するSi量および酸化シリコン相中のSi量を差し引くことで、リチウムシリケート相中のSi量を定量し得る。なお、定量のために必要な標準物質には、Si含有量が既知のシリケート相とシリコン粒子とを所定割合で含む混合物を用いればよい。

[0038] 以下に、望ましいSi-NMRの測定条件を示す。

[0039] <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（INOV A - 400）

プローブ：Varian 7mm CP MAS-2

MAS：4.2 kHz

MAS速度：4 kHz

パルス：DD（45°パルス+シグナル取込時間1Hデカップル）

繰り返し時間：1200 sec~3000 sec

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

高容量化およびサイクル特性の向上のためには、LSX粒子中のシリコン粒子の含有量は、例えば30質量%以上、80質量%以下であればよい。シリコン粒子の含有量を30質量%以上とすることで、リチウムシリケート相が占める割合が小さくなり、初期の充放電効率が向上しやすくなる。シリコン粒子の含有量を80質量%以下とすることで、充放電時のLSX粒子の膨張収縮の度合いを低減しやすくなる。LSX粒子中のシリコン粒子の含有量は、40質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましい。

[0040] リチウムシリケート相内に分散しているシリコン粒子は、ケイ素(Si)単体の粒子状の相を有し、単独または複数の結晶子で構成される。シリコン粒子の結晶子サイズは、30nm以下であることが好ましい。シリコン粒子の結晶子サイズが30nm以下である場合、充放電に伴うシリコン粒子の膨張収縮による体積変化量を小さくでき、サイクル特性が更に高められる。例えば、シリコン粒子の収縮時にシリコン粒子の周囲に空隙が形成されて当該粒子の周囲との接点が減少することによる当該粒子の孤立が抑制され、当該粒子の孤立による充放電効率の低下が抑制される。シリコン粒子の結晶子サイズの下限值は、特に限定されないが、例えば5nmである。

[0041] シリコン粒子の結晶子サイズは、より好ましくは2nm以上、30nm以下であり、更に好ましくは2nm以上、20nm以下である。シリコン粒子の結晶子サイズが20nm以下である場合、シリコン粒子の膨張収縮を均一化でき、充放電のシリコン粒子の膨張収縮による粒子の微細クラックを低減することで、サイクル特性を向上させることができる。シリコン粒子の結晶子サイズは、シリコン粒子のX線回折(XRD)パターンのSi(111)面に帰属される回折ピークの半値幅からシェラーの式により算出される。

- [0042] L S X粒子の表面の少なくとも一部が、導電性材料で被覆されていてもよい。リチウムシリケート相は、電子伝導性に乏しいため、L S X粒子の導電性も低くなりがちである。しかしながら、母粒子の表面を導電性材料で被覆して導電層を形成することで、L S X粒子の導電性を飛躍的に高めることができる。導電性材料としては炭素材料が好ましい。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種を含むことが好ましい。
- [0043] 導電層の厚さは、実質上、L S X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、1~200 nmが好ましく、5~100 nmがより好ましい。導電層の厚さは、SEMまたはTEM（透過型電子顕微鏡）を用いたL S X粒子の断面観察により計測できる。
- [0044] 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、炭素、水素および酸素を含む化合物が挙げられる。炭素質物としては、結晶性の低い無定形炭素、結晶性の高い黒鉛などを用いることができる。無定形炭素としては、カーボンブラック、石炭、コークス、木炭、活性炭などが挙げられる。黒鉛としては、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン粒子等が挙げられる。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等が挙げられる。
- [0045] L S X粒子は、以下の手法により、電池から取り出すことができる。まず、電池を解体して負極を取り出し、負極を無水のエチルメチルカーボネートまたはジメチルカーボネートで洗浄し、電解液を除去する。次に、銅箔から負極合剤を剥がし取り、乳鉢で粉砕して試料粉を得る。次に、試料粉を乾燥雰囲気中で1時間乾燥し、弱く煮立てた6 M塩酸に10分間浸漬して、結着剤等に含まれ得るNa、Li等のアルカリ金属を取り除く。次に、イオン交

換水で試料粉を洗浄し、濾別して200℃で1時間乾燥する。その後、酸素雰囲気中、900℃に加熱して炭素成分を除去することで、LSX粒子だけを単離することができる。

[0046] LSX粒子の断面観察は、例えば、以下の手法により行うことができる。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。負極合剤層の反射電子像の断面画像から、粒子の最大径が5 μm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）による元素（例えば、炭素）のマッピング分析を行う。画像解析ソフトを用いて対象となる元素の含有面積を算出する。観察倍率は2000～20000倍が望ましい。得られた粒子10個の所定の元素の含有面積の測定値を平均して求める。

[0047] 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1 μm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、LSX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。サイクル末期では電解質の分解生成物との判別が付きにくくなるためサイクル前またはサイクル初期のサンプルの測定が好ましい。

[0048] 以下に、望ましい断面SEM-EDX分析の測定条件を示す。

[0049] <SEM-EDX測定条件>

加工装置：JEOL製、SM-09010（Cross Section Polisher）

加工条件：加速電圧6kV

電流値：140 μA

真空度： $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3}$ Pa

測定装置：電子顕微鏡HITACHI製SU-70

分析時加速電圧：10kV
フィールド：フリーモード
プローブ電流モード：Medium
プローブ電流範囲：High
アノード Ap.：3
OBJ Ap.：2
分析エリア：1 μ m四方
分析ソフト：EDAX Genesis
CPS：20500
Lsec：50
時定数：3.2

また、放電状態における負極活物質層に含まれるシリケート複合粒子中の各元素の定量は、SEM-EDX分析の他、オージェ電子分光分析(AES)、レーザアブレーションICP質量分析(LA-ICP-MS)、X線光電子分光分析(XPS)などでも可能である。

[0050] 次に、LSX粒子の製造方法の一例について、詳述する。

[0051] 工程(i)

リチウムシリケートの原料には、Siを含む原料と、Li原料とを所定の割合で含む原料混合物を用いる。原料混合物に、上述のアルカリ金属元素、第II族元素、および/または、元素Mを含ませてもよい。上記原料を所定量混合した混合物を溶解し、融液を金属ロールに通してフレーク化してリチウムシリケートを作製する。その後フレーク化したシリケートを大気雰囲気中で、ガラス転移点以上、融点以下の温度で熱処理により結晶化させる。なおフレーク化したシリケートは結晶化させずに使用することも可能である。また所定量混合した混合物を溶解せずに、融点以下の温度で焼成して固相反応によりシリケートを製造することも可能である。

[0052] Si原料は酸化ケイ素を用いることができる。Li原料は、例えば、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用いてもよい。アルカリ金属元素、第ⅠⅠ族元素、元素Mの原料は、各元素の酸化物、水酸化物、炭酸化合物、水素化物、硝酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

[0053] リチウムシリケート内には、Li原料と反応しなかったSi原料が残存し得る。残存するSi原料は、酸化シリコン相として、リチウムシリケート内に分散している。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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粉砕および複合化する。このとき、混合物に有機溶媒を添加して、湿式粉砕してもよい。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を果たす。

[0057] 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。

[0058] 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、および非晶質のリチウムシリケートナノ粒子を作製し、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。

[0059] 工程(c)

次に、混合物を、例えば不活性ガス雰囲気（例えばアルゴン、窒素などの雰囲気）中で600℃～1000℃に加熱された状態で加圧し、焼結させる。加熱時間は、200秒以下の短時間であってよい。加圧は、加熱と同時に（または並行して）行ってもよいし、加熱後に行ってもよい。加圧は、加熱による高温状態が維持されている期間内に行えばよい。焼結には、ホットプレスなど、不活性雰囲気下で加圧できる焼結装置を用い得る。焼結時、シリケートが軟化し、シリコン粒子間の隙間を埋めるように流動する。その結果、シリケート相を海部とし、シリコン粒子を島部とする緻密なブロック状の焼結体を得ることができる。

[0060] 得られた焼結体を粉砕すれば、シリケート複合粒子が得られる。粉砕条件を適宜選択することにより、所定の平均粒径のシリケート複合粒子を得ることができる。

[0061] 予めシート状に成型した混合物の粉末を圧延することにより、加圧処理を行ってもよい。圧延は、通常、2つの回転するロールの間隙に混合物のシートを通過させることで行われる。混合物のシートを加熱したロールの間隙に通過させることで、混合物の加熱と加圧を同時に行うことができる。ロールを通過する前、および／または、通過した後の混合物のシートを加熱してもよい。シート状に成型した混合物を圧延しながら、加熱処理を施すことで、二次電池用負極活物質（LSX粒子）を高い生産性で連続して製造できる。圧延により加える加圧圧力は、例えば、200MPa～600MPaである。

[0062] 工程 (iii)

次に、複合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。導電性炭素材料の被覆は、例えば、微粒子を取り除いたものと導電性炭素材料との混合物を、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、700℃～950℃で加熱することで行われ得る。

[0063] 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。

[0064] 図1に、負極材料の一例としてLSX粒子20の断面を模式的に示す。

[0065] 母粒子23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。母粒子23は、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。母粒子23の表面は、導電層26で被覆され、LSX粒子20が形成される。

[0066] リチウムシリケート相21には、また、酸化シリコン相が分散し得る。Si-NMRにより測定される母粒子23中に占めるSiO₂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。

[0067] 母粒子23は、リチウムシリケート相21、シリコン粒子22、酸化シリコン相および炭素材料以外に、他の成分を含んでもよい。例えば、母粒子23の強度向上の観点から、ZrO₂などの酸化物もしくは炭化物などの補強材を、母粒子23に対して10重量%未満まで含ませてもよい。

[0068] 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。また、シリコン粒子の膨張収縮が均

一化され粒子割れが抑制することでサイクル特性が向上する。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。

[0069] 本開示の実施形態に係る二次電池は、正極、負極、電解質および正極と前記負極との間に介在するセパレータを備える。負極は、集電体と、上記二次電池用負極活物質を含む負極活物質層と、を含む。以下、本開示の実施形態に係る二次電池が備える、負極、正極、電解質およびセパレータについて説明する。

[0070] [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。

[0071] 負極合剤は、負極活物質として、上記の L S X 粒子を含む二次電池用負極活物質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。L S X 粒子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。

[0072] 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他の活物質材料を含んでいてもよい。他の活物質材料としては、例えば、炭素系活物質が好ましい。L S X 粒子は、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、L S X 粒子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。L S X 粒子と炭素系活物質との合計に占める L S X 粒子の割合は、例えば 0.5 ~ 15 質量% が好ま

しく、1～5質量%がより好ましい。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。

[0073] 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。

[0074] 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、1～50 μm が好ましく、5～20 μm がより望ましい。

[0075] 結着剤は、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ビニル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合ゴム（SBR）、ポリアクリル酸およびその誘導体などが例示できる。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。導電剤としては、カーボンブラック、導電性繊維、フッ化カーボン、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。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。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。

[0076] 分散媒としては、水、アルコール、エーテル、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。

[0077] [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

一を、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。

[0078] 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。

[0079] 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 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Ni}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b}\text{M}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{M}_b\text{O}_4$ 、 LiMePO_4 、 $\text{Li}_2\text{MePO}_4\text{F}$ 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）。ここで、 $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq c \leq 2.3$ 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。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] [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、 $0.5 \sim 2 \text{ mol/L}$ である。電解質は、公知の添加剤を含有してもよい。

[0083] 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用いてもよい。

[0084] 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 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 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（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 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用いてもよい。

[0085] [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、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンが用いられ得る。

[0086] 二次電池の構造の一例としては、正極および負極がセパレータを介して巻回されてなる電極群と、電解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。二次電池は、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。

[0087] 図2は、本開示の一実施形態に係る角形の二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

[0088] 電池は、有底角形の電池ケース4と、電池ケース4内に収容された電極群1および電解質と、電池ケース4の開口部を封口する封口板5とを備えている。電極群1は、長尺帯状の負極と、長尺帯状の正極と、これらの間に介在するセパレータとを有する。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電極群1が形成される。封口板5は、封栓8で塞がれた注液口と、ガスケット7で封口板5から絶縁された負極端子6とを有する。

[0089] 負極の負極集電体には、負極リード3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2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3の他端は、負極端子6に電氣的に接続される。正極リード2の他端は、封口板5に電氣的に接続される。電極群1の上部には、電極群1と封口板5とを隔離するとともに負極リード3と電池ケース4とを隔離する樹脂製の枠体が配置されている。

[0090] 本開示の実施形態に係る二次電池用負極活物質の製造方法は、例えば、シリコン粒子と、非晶質のリチウムシリケート相と、を備え、リチウムシリケート相にシリコン粒子が分散したシリケート複合粒子を準備する工程と、シリケート複合粒子の粉末を加圧成型する工程と、加圧成型後のシリケート複合粒子を40秒以上200秒以下の時間、600℃以上1000℃以下に加熱された状態に置く工程と、加熱された状態で、シリケート複合粒子を加圧する工程と、を有する。シリケート複合粒子を加圧する工程は、加熱された状態のシリケート複合粒子を圧延する工程であってもよい。上述した工程(i)～(ii)(b)までが、シリケート複合粒子を準備する工程に相当する。

[0091] 図3は、本開示の一実施形態に係る二次電池用負極活物質の製造に用いられる製造装置の概略構成を示す模式図である。製造装置30は、搬送部31と、加圧部32と、予備加熱部35と、を備える。

[0092] シリケート複合粒子(LSX粒子)の粉末は、例えばシート状に、予め成型される。成型処理は、例えば一對のロールを用いて粉末をシート状に圧縮成形する方法や、金型を用いてプレスする方法を用いることができる。成型

されたLSX粒子は、搬送部31を介して加圧部32に送られる。

[0093] 搬送部31は、成型済みのLSX粒子36を加圧部32へ供給する機能を有する。搬送部31は、例えば、ベルトコンベアで構成され得る。ベルトコンベアとしては、スチールベルト、メッシュベルト等を用いることができる。

[0094] 搬送部31上のLSX粒子36は、加圧部32に搬送されるまでに、予備加熱部35により加熱される。加熱される間、LSX粒子の温度は600℃以上1000℃以下を維持していればよい。また、加熱時間は40秒以上200秒以下であればよい。加熱時間は、LSX粒子36が予備加熱部35を通過するのにかかる時間とする。

[0095] 加圧部32は、上ロール33aおよび下ロール33bからなる一対のロールを備える。上ロール33aおよび下ロール33bは、それぞれ、内部に加熱部34aおよび34bを備えている。加熱部34aおよび34bの構成としては、シーズヒータ、セラミックヒータ、ハロゲンランプヒータ、カーボンヒータ、フラッシュランプヒータ、誘導加熱ヒータ等を用いることができる。加熱部34aおよび34bは、それぞれ、上ロール33aおよび下ロール33bの内部に設けてもよく、および／または、上ロール33aおよび下ロール33bの外周部に配置してもよい。加圧の際の圧力は、例えば、200MPa以上600MPa以下であり、300MPa以上500MPa以下であってもよい。加圧部32によって、搬送部31から供給されるLSX粒子は加熱された状態で加圧され、焼結が進行し、焼結体37が得られる。

[0096] <実施例>

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

[0097] <実施例1>

[LSX粒子の調製]

炭酸リチウムと二酸化ケイ素とを、 $Li_2CO_3 : SiO_2 = 34 : 66$ のモル比となるように混合し、混合物を不活性ガス雰囲気中で1500℃、5時

間溶解し、融液を金属ローラに通してフレーク状とし、750℃、5時間の熱処理により、非晶質と結晶質の混合相として存在するリチウムシリケート複合酸化物を得た。得られたリチウムシリケート複合酸化物は平均粒径10μmになるように粉碎した。

[0098] 平均粒径10μmのリチウムシリケート複合酸化物と原料シリコン(3N、平均粒径10μm)とを、70:30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25時間粉碎処理した。

[0099] その後、粉碎物を、室温で厚みが4.2mmのシート状に加圧成型し、シート状の成型体を得た。成型体を図3に示す装置に投入し、焼結体を得た。加圧部32を介して、成型体に400MPaの圧力を加えた。また、加熱温度を800℃とした。また、加熱時間は100秒となるように搬送速度を設定した。

[0100] その後、焼結体を粉碎し、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、LSX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、LSX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、導電層を備える平均粒径5μmのLSX粒子を得た。LSX粒子について、XRD分析を行い、Si、SiO₂、Li₂Si₂O₅、Li₂SiO₃に由来するピークを測定した。

[0101] [負極の作製]

LSX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1m²当りの負極合剤の質量が190

g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 1.5 g/cm^3 の負極合剤層が形成された負極を作製した。

[0102] [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 3.6 g/cm^3 の正極合剤層が形成された正極を作製した。

[0103] [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 1.0 mol/L 濃度で溶解して非水電解液を調製した。

[0104] [二次電池の作製]

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°C 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、二次電池A1を得た。

[0105] <実施例2>

成形体を図3に示す装置に投入して焼結体を得る際に、成形体の加熱温度を 800°C とし、加熱時間を140秒となるように搬送速度を設定した。

[0106] これ以外については、実施例1と同様にしてLSX粒子を調製し、LSX粒子を備えた負極を作製し、二次電池A2を得た。

[0107] <比較例1>

リチウムシリケート複合酸化物と原料シリコンとの混合物を粉砕処理した

後、粉碎物を、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5時間焼成して、混合物の焼結体を得た。

[0108] その後、焼結体を粉碎し、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、LSX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、LSX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、導電層を備える平均粒径5μmのLSX粒子（二次粒子）を得た。

[0109] 上記のLSX粒子を用いて、実施例1と同様の方法で負極を作製し、二次電池B1を得た。

[0110] <比較例2>

リチウムシリケート複合酸化物と原料シリコンとの混合物を粉碎処理した後、粉碎物を、真空下で、放電プラズマ焼結で混合物に圧力を印加しながら700℃で2時間焼成して、混合物の焼結体を得た。

[0111] その後、焼結体を粉碎し、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、LSX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、LSX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、導電層を備える平均粒径5μmのLSX粒子を得た。

[0112] 上記のLSX粒子を用いて、実施例1と同様の方法で負極を作製し、二次電池B2を得た。

[0113] 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。

[0114] [充放電サイクル試験]

各電池について、下記条件で充放電を繰り返し行った。

[0115] <充電>

25℃で、1It（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1/20It（40mA）

になるまで定電圧充電した。

[0116] <放電>

25℃で、1It（800mA）の電流で電圧が2.75Vになるまで定電流放電を行った。

[0117] 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500サイクル目の放電容量の割合を、サイクル維持率とした。

[0118] 各電池A1、A2、B1およびB2について、評価結果を表1に示す。なお、表1には、各電池の負極活物質として用いたLSX粒子の空隙率、BET比表面積、およびビッカース硬度が示されている。また、表1には、LSX粒子をXRD分析することにより、シリコン粒子のSi（111）面に由来するピークの積分強度 I_1 に対する、リチウムシリケート相に由来するピークの積分強度 I_2 との比 I_2/I_1 も併せて示されている。

[0119] [表1]

電池	LSX粒子				サイクル維持率 (%)
	空隙率 (%)	BET比表面積 (m ² /g)	ビッカース硬度 (HV)	積分強度比 I_2/I_1	
A1	0.52	0.71	877	0.19	82.0
A2	1.69	0.79	819	0.3	80.9
B1	2.51	0.96	781	0.38	80.5
B2	1.33	0.78	823	0.41	80.6

[0120] 表1より、空隙率が2%以下であり、且つ、 I_2/I_1 が0.3以下のLSX粒子を負極活物質に用いた電池A1、A2は、空隙率が2%より大きく、且つ、 I_2/I_1 が0.3より大きいLSX粒子を負極活物質に用いた電池B1や、空隙率は2%以下であるが I_2/I_1 が0.3より大きいLSX粒子を負極活物質に用いた電池B2と比べて、高いサイクル維持率が得られた。

産業上の利用可能性

[0121] 本開示は、高容量かつ良好な充放電サイクル特性を有する非水電解質二次電池を提供することができる。本開示の非水電解質二次電池は、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

- [0122] 1 電極群
- 2 正極リード
- 3 負極リード
- 4 電池ケース
- 5 封口板
- 6 負極端子
- 7 ガスケット
- 8 封栓
- 20 L S X 粒子
- 21 リチウムシリケート相
- 22 シリコン粒子
- 23 母粒子
- 26 導電層
- 30 製造装置
- 31 搬送部
- 32 加圧部
- 33 a 上ロール
- 33 b 下ロール
- 34 a, 34 b 加熱部
- 35 予備加熱部

請求の範囲

- [請求項1] シリコン粒子と、リチウムシリケート相と、を含むシリケート複合粒子を備え、
前記リチウムシリケート相に前記シリコン粒子が分散しており、
前記シリケート複合粒子の空隙率が2%以下であり、
X線回折法(XRD)による回折パターンにおいて、 $2\theta = 27^\circ \sim 30^\circ$ の範囲に現れる前記シリコン粒子のSi(111)面に由来するピークの積分強度 I_1 に対する、 $2\theta = 23^\circ \sim 25^\circ$ の範囲に現れる前記リチウムシリケート相に由来するピークの積分強度 I_2 の比 I_2/I_1 が、0.3以下である、二次電池用負極活物質。
- [請求項2] 前記シリケート複合粒子のBET比表面積が $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、請求項1に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項3] 前記シリケート複合粒子のビッカース硬度が800HV以上である、請求項1または2に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項4] 前記シリケート複合粒子に含まれる前記シリコン粒子の含有量は、30質量%以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項5] 前記リチウムシリケート相は、Liを除くアルカリ金属元素、および、II族元素からなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項6] 前記リチウムシリケート相は、さらに元素Mを含み、
前記元素Mは、B、Al、Zr、Nb、Ta、La、V、Y、Ti、P、Bi、Zn、Sn、Pb、Sb、Co、Er、FおよびWからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項7] 正極、負極、電解質および前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備え、
前記負極が、集電体と、負極活物質層と、を含み、

前記負極活物質層が、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の二次電池用負極活物質を含む、二次電池。

[請求項8]

シリコン粒子と、非晶質のリチウムシリケート相と、を備え、前記リチウムシリケート相に前記シリコン粒子が分散したシリケート複合粒子を準備する工程と、

前記シリケート複合粒子の粉末を成型する工程と、

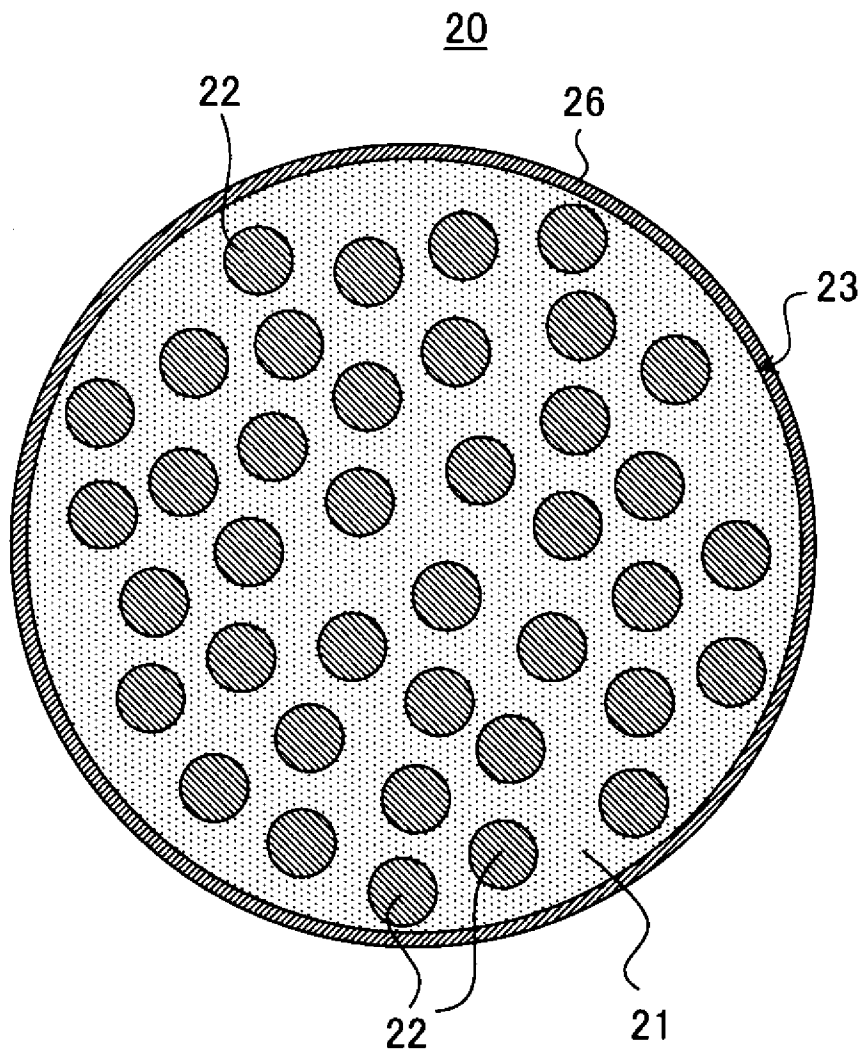
前記成型後の前記シリケート複合粒子を 40 秒以上 200 秒以下の時間、600℃以上 1000℃以下に加熱された状態に置く工程と、

前記加熱された状態で、前記シリケート複合粒子を加圧する工程と、を有する、二次電池用負極活物質の製造方法。

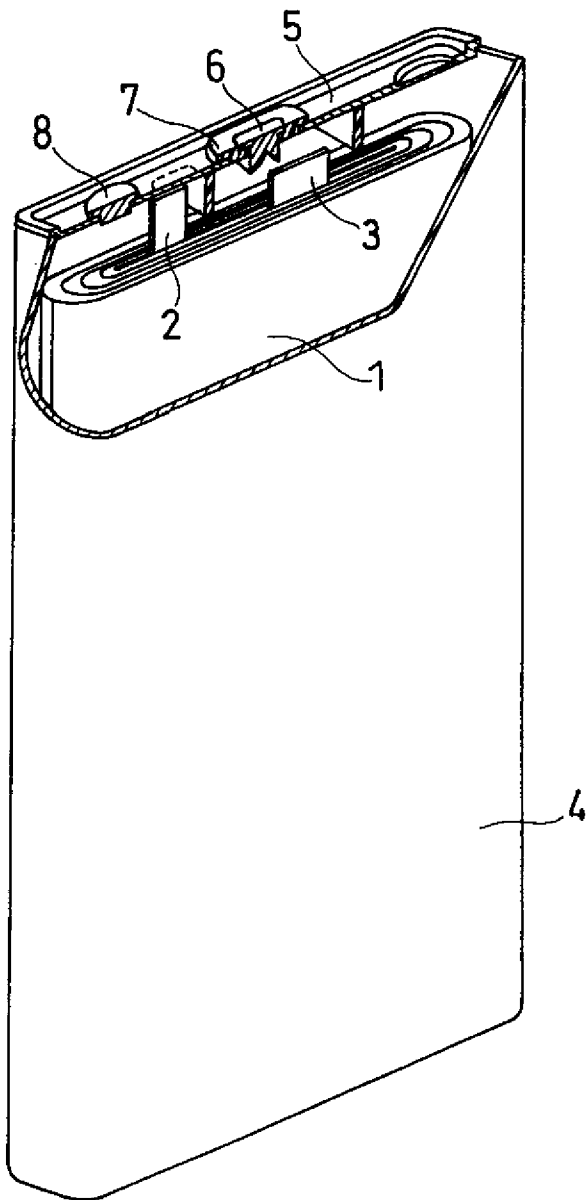
[請求項9]

前記シリケート複合粒子を加圧する工程は、前記加熱された状態の前記シリケート複合粒子を圧延する工程である、請求項 8 に記載の二次電池用負極活物質の製造方法。

[図1]

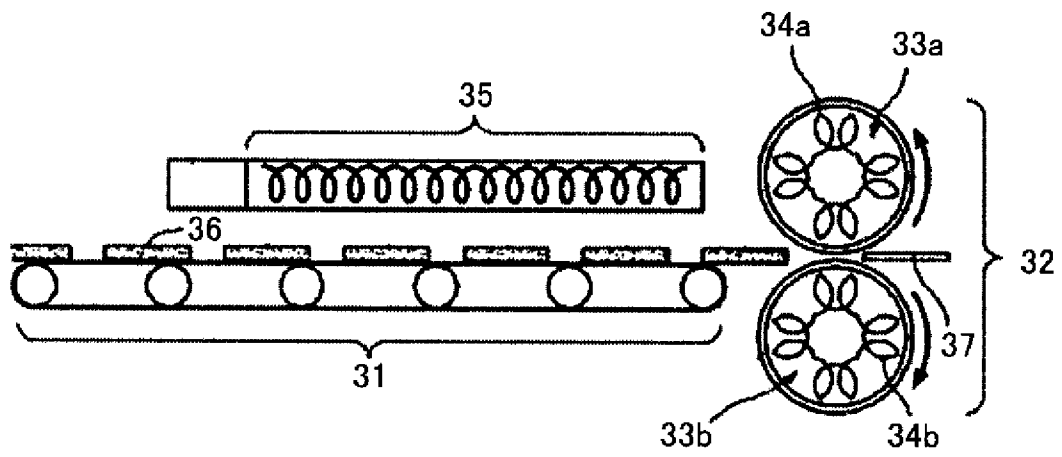


[図2]

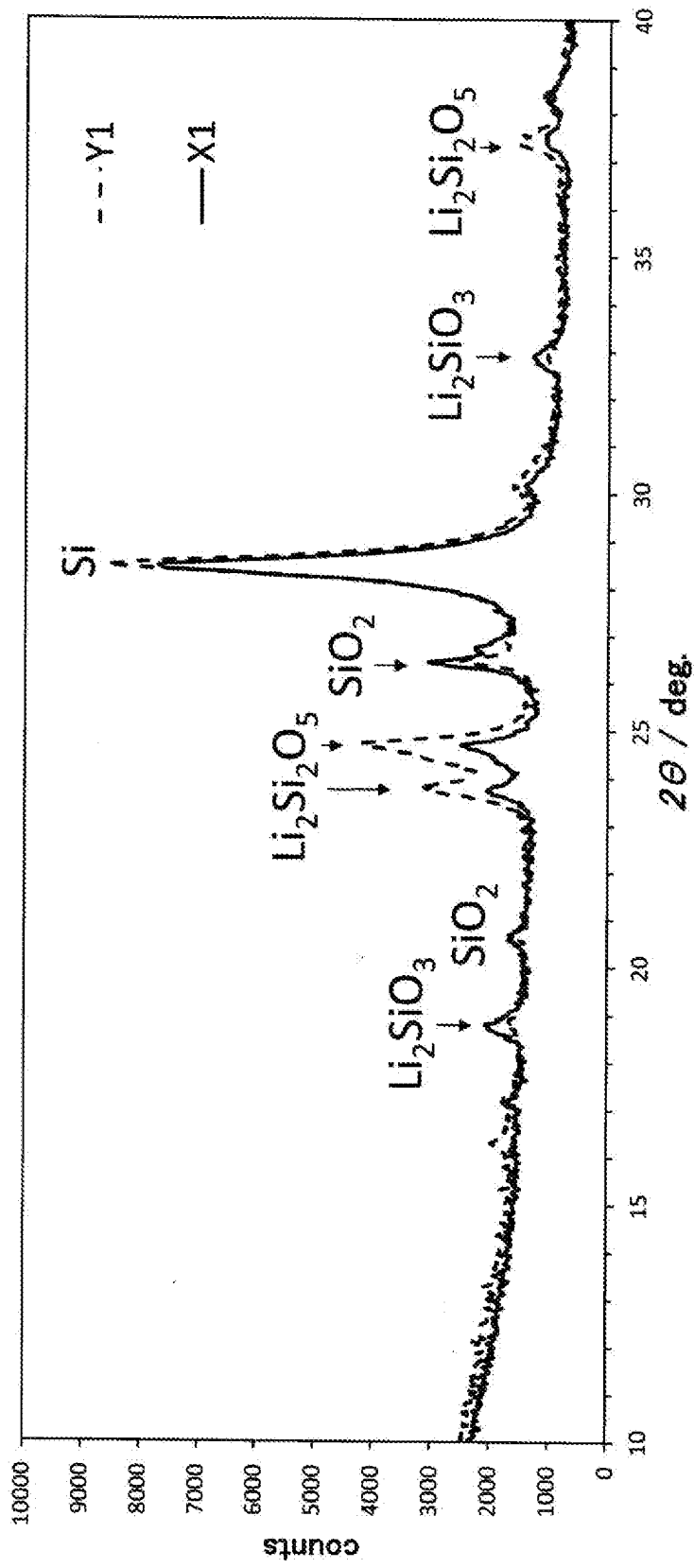


[図3]

30



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/047196

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. C01B33/02 (2006.01) i, C01B33/32 (2006.01) i, H01M4/134 (2010.01) i,
 H01M4/36 (2006.01) i, H01M4/38 (2006.01) i
 FI: H01M4/38Z, H01M4/36A, H01M4/134, C01B33/02Z, C01B33/32
 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. C01B33/02, C01B33/32, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/38

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
Y A	WO 2016/035290 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 10 March 2016 (2016-03-10), claims, paragraph [0024], fig. 2	1-4, 6-7 5, 8-9
Y A	JP 2013-251097 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 12 December 2013 (2013-12-12), claims, paragraph [0032], fig. 1, 6	1-3, 5-7 4, 8-9
Y A	WO 2016/121321 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 04 August 2016 (2016-08-04), example 1	1-7 8-9
Y A	JP 2019-012646 A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 24 January 2019 (2019-01-24), examples 2, 3	2 1, 3-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 18 February 2021	Date of mailing of the international search report 02 March 2021
---	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/047196

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2019/065766 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 04 April 2019 (2019-04-04), example 1	3, 6 1-2, 4-5, 7-9
Y A	WO 2019/130787 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 04 July 2019 (2019-07-04), example 1	3, 6 1-2, 4-5, 7-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/047196

WO 2016/035290 A1	10 March 2016	US 2017/0214041 A1	claims, paragraphs [0032], fig. 2
		CN 106575751 A1	
		WO 2016/121323 A1	
		WO 2016/121324 A	
		WO 2016/121325 A1	
		WO 2016/121326 A1	
JP 2013-251097 A	12 December 2013	(Family: none)	
WO 2016/121321 A1	04 August 2016	US 2017/0331108 A1	example 1
		CN 107112534 A	
JP 2019-012646 A	24 January 2019	(Family: none)	
WO 2019/065766 A1	04 April 2019	CN 111133615 A	
WO 2019/130787 A1	04 July 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 33/02(2006.01)i; C01B 33/32(2006.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 A; H01M4/134; C01B33/02 Z; C01B33/32		
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）） C01B33/02; C01B33/32; H01M4/134; H01M4/36; H01M4/38 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 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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
Y A	WO 2016/035290 A1（三洋電機株式会社）10.03.2016（2016 - 03 - 10） 特許請求の範囲，段落0024，図2	1-4, 6-7 5, 8-9
Y A	JP 2013-251097 A（株式会社豊田自動織機）12.12.2013（2013 - 12 - 12） 特許請求の範囲，段落0032，図1，図6	1-3, 5-7 4, 8-9
Y A	WO 2016/121321 A1（三洋電機株式会社）04.08.2016（2016 - 08 - 04） 実施例1	1-7 8-9
Y A	JP 2019-012646 A（日立化成株式会社）24.01.2019（2019 - 01 - 24） 実施例2-3	2 1, 3-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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 18.02.2021	国際調査報告の発送日 02.03.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 鈴木 雅雄 4X 3493 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

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
Y A	WO 2019/065766 A1 (パナソニック I P マネジメント株式会社) 04.04.2019 (2019 - 04 - 04) 実施例1	3, 6 1-2, 4-5, 7-9
Y A	WO 2019/130787 A1 (パナソニック I P マネジメント株式会社) 04.07.2019 (2019 - 07 - 04) 実施例1	3, 6 1-2, 4-5, 7-9

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2020/047196

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/035290	A1	10.03.2016	US	2017/0214041	A1	
				特許請求の範囲, 段落 0032, 図2			
				CN	106575751	A1	
				WO	2016/121323	A1	
				WO	2016/121324	A1	
				WO	2016/121325	A1	
				WO	2016/121326	A1	
JP	2013-251097	A	12.12.2013	(ファミリーなし)			
WO	2016/121321	A1	04.08.2016	US	2017/0331108	A1	
				実施例1			
				CN	107112534	A	
JP	2019-012646	A	24.01.2019	(ファミリーなし)			
WO	2019/065766	A1	04.04.2019	CN	111133615	A	
WO	2019/130787	A1	04.07.2019	(ファミリーなし)			