

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-115137

(P2015-115137A)

(43) 公開日 平成27年6月22日(2015.6.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/38 (2006.01)	HO 1M 4/38	5HO50
HO 1M 4/36 (2006.01)	HO 1M 4/36	C

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2013-255082 (P2013-255082)
 (22) 出願日 平成25年12月10日 (2013.12.10)

(71) 出願人 500323513
 三星精密化学株式会社
 SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.
 大韓民国 680-090 蔚山広域市 南区 呂川路 217番ギル 19
 (74) 代理人 110000981
 アイ・ピー・ディー国際特許業務法人
 (72) 発明者 小林 直哉
 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式会社サムスン日本研究所内
 (72) 発明者 遠藤 守信
 長野県長野市若里4-17-1 国立大学法人信州大学工学部内

最終頁に続く

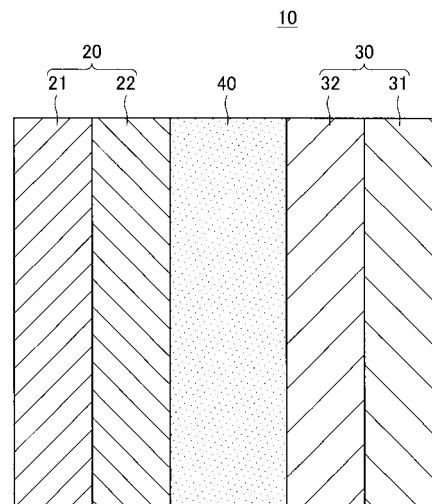
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン (Lithium ion) 二次電池用負極活物質の製造方法、リチウムイオン二次電池用負極活物質、及びリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 ケイ素系活物質の高い放電容量を維持しつつ、リチウムイオン二次電池のサイクル寿命を向上することが可能な新規かつ改良されたリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法等を提供する。

【解決手段】 上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、非水溶媒中でケイ素系活物質を粉砕することで、ケイ素系活物質微粒子が非水溶媒中で分散した分散溶液を作製する第一工程と、非水溶媒に溶解する有機物を分散溶液に溶解させることで、混合溶液を作製する第二工程と、混合溶液を不活性雰囲気下で焼成することで、ケイ素系活物質微粒子の表面に炭素材料が被覆された負極活物質を作製する第三工程と、を含み、炭素材料の総質量は、ケイ素系活物質微粒子及び炭素材料の総質量に対して0.35~3.5質量%であることを特徴とする、リチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法が提供される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水溶媒中でケイ素系活物質を粉砕することで、ケイ素系活物質微粒子が非水溶媒中で分散した分散溶液を作製する第一工程と、

前記非水溶媒に溶解する有機物を前記分散溶液に溶解させることで、混合溶液を作製する第二工程と、

前記混合溶液を不活性雰囲気下で焼成することで、ケイ素系活物質微粒子の表面に炭素材料が被覆された負極活物質を作製する第三工程と、を含み、

前記炭素材料の総質量は、前記ケイ素系活物質微粒子及び前記炭素材料の総質量に対して 0.35 ~ 3.5 質量%であることを特徴とする、リチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

10

【請求項 2】

前記ケイ素系活物質微粒子の平均粒径が 200 nm 以下であることを特徴とする、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 3】

前記炭素材料の厚さは 2 ~ 20 nm であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 4】

前記有機物がヒドロキシ酸、単糖類、及びオリゴ糖類からなる群から選択されるいずれか 1 種以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

20

【請求項 5】

前記ヒドロキシ酸がクエン酸、及びグリコール酸からなる群から選択されるいずれか 1 種以上であることを特徴とする、請求項 4 記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 6】

前記非水溶媒がアルコール及びエーテルからなる群から選択されるいずれか 1 種以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 7】

前記不活性雰囲気は、アルゴン及び窒素からなる群から選択されるいずれか 1 種以上で構成されることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

30

【請求項 8】

前記焼成は、550 ~ 800 の温度範囲内で行われることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 9】

ケイ素系活物質微粒子と、

前記ケイ素系活物質微粒子の表面を覆う炭素材料と、を備え、

前記炭素材料は、前記ケイ素系活物質微粒子及び前記炭素材料の総質量に対して 0.35 ~ 3.5 質量%であることを特徴とする、リチウムイオン二次電池用負極活物質。

40

【請求項 10】

請求項 9 記載の負極活物質を含むことを特徴とする、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン (lithium ion) 二次電池用負極活物質の製造方法、リチウムイオン二次電池用負極活物質、及びリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

50

現在のリチウムイオン電池の負極材料は、主に黒鉛等の炭素材料が用いられている。しかし、黒鉛の単位質量当たりの容量は理論値に近づき、黒鉛を用いた高容量化は主に電極密度向上に軸足が置かれているが、これ以上の高容量化は限界に近付いている。そこで、黒鉛よりも放電容量が大きな次世代材料として、ケイ素系活物質の研究開発が続けられている。しかし、ケイ素系活物質はリチウムと合金化した際に大きな体積変化を伴うために、サイクル寿命が短いといった課題を抱えている。また、ケイ素系活物質は電気化学反応中において溶媒と接触した際に溶媒を分解させる。溶媒の分解生成物は、ケイ素系活物質上に堆積することで、リチウムイオンのケイ素系活物質への出入りを阻害する。特に充放電中の体積変化によってケイ素系活物質が割れて新生面（溶媒の分解生成物が堆積していない面）が現れると、その部分が新たに溶媒と反応する。そして、充放電サイクルを繰り返すにしたがって当該反応が増長される。この点でもサイクル寿命が短くなる。

10

【0003】

これらの問題に関して、非特許文献1に開示された技術は、ケイ素系活物質、具体的にはケイ素粒子を粉砕することで微粒子化し、このケイ素微粒子に炭素材料を被覆させる。この技術によれば、ケイ素粒子が微粒子化されることで体積変化の絶対量が下がり、かつ、炭素材料によってケイ素微粒子と溶媒との接触が抑制されるので、サイクル寿命の向上が期待される。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

20

【非特許文献1】 Journal of Power Sources 222 (2013) 400 - 409

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、ケイ素微粒子は大気中で酸化されやすいという問題があった。酸化されたケイ素微粒子、すなわち酸化ケイ素は、初回充電時にリチウムイオンと不可逆的に反応する。したがって、酸化ケイ素が多いほど不可逆容量が大きくなる。非特許文献1に開示された技術では、ケイ素粒子を大気中で粉砕していたので、粉砕中にケイ素微粒子が大気中に曝されていた。したがって、この問題を何ら解決することができなかった。

30

【0006】

そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、ケイ素系活物質の高い放電容量を維持しつつ、リチウムイオン二次電池のサイクル寿命を向上することが可能な新規かつ改良されたリチウムイオン (lithium ion) 二次電池用負極活物質の製造方法、リチウムイオン二次電池用負極活物質、及びリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、非水溶媒中でケイ素系活物質を粉砕することで、ケイ素系活物質微粒子が非水溶媒中で分散した分散溶液を作製する第一工程と、非水溶媒に溶解する有機物を分散溶液に溶解させることで、混合溶液を作製する第二工程と、混合溶液を不活性雰囲気下で焼成することで、ケイ素系活物質微粒子の表面に炭素材料が被覆された負極活物質を作製する第三工程と、を含み、炭素材料の総質量は、ケイ素系活物質微粒子及び炭素材料の総質量に対して0.35~3.5質量%であることを特徴とする、リチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法が提供される。

40

【0008】

この観点によれば、第一~第三工程内でケイ素系活物質微粒子が大気中に曝されにくくなるので、酸化ケイ素の少ない負極活物質を作製することができる。また、負極活物質は炭素材料で覆われているので、負極活物質の使用中にケイ素系活物質微粒子が大気中に曝されにくくなる。したがって、不可逆容量が低減する。言い換えれば、ケイ素系活物質の

50

高い放電容量を維持することができる。さらに、負極活物質をリチウムイオン二次電池に組み込んだ場合に、ケイ素系活物質微粒子と溶媒との直接の接触が抑制される。

【0009】

ここで、ケイ素系活物質微粒子の平均粒径が200nm以下であってもよい。

【0010】

この観点によれば、リチウムイオン二次電池の不可逆容量が低減し、かつサイクル寿命が向上する。

【0011】

また、炭素材料の厚さは2~20nmであってもよい。

【0012】

この観点によれば、リチウムイオン二次電池の不可逆容量が低減し、かつサイクル寿命が向上する。

【0013】

また、有機物がヒドロキシ酸、単糖類、及びオリゴ糖類からなる群から選択されるいずれか1種以上であってもよい。

【0014】

この観点によれば、リチウムイオン二次電池の不可逆容量が低減し、かつサイクル寿命が向上する。

【0015】

また、ヒドロキシ酸がクエン酸、及びグリコール酸からなる群から選択されるいずれか1種以上であってもよい。

【0016】

この観点によれば、リチウムイオン二次電池の不可逆容量が低減し、かつサイクル寿命が向上する。

【0017】

また、非水溶媒がアルコール及びエーテルからなる群から選択されるいずれか1種以上であってもよい。

【0018】

この観点によれば、リチウムイオン二次電池の不可逆容量が低減し、かつサイクル寿命が向上する。

【0019】

また、不活性雰囲気は、アルゴン及び窒素からなる群から選択されるいずれか1種以上で構成されてもよい。

【0020】

この観点によれば、リチウムイオン二次電池の不可逆容量が低減し、かつサイクル寿命が向上する。

【0021】

また、焼成は、550~800の温度範囲内で行われてもよい。

【0022】

この観点によれば、リチウムイオン二次電池の不可逆容量が低減し、かつサイクル寿命が向上する。

【0023】

本発明の他の観点によれば、ケイ素系活物質微粒子と、ケイ素系活物質微粒子の表面を覆う炭素材料と、を備え、炭素材料は、ケイ素系活物質微粒子及び炭素材料の総質量に対して0.35~3.5質量%であることを特徴とする、リチウムイオン二次電池用負極活物質が提供される。

【0024】

この観点によれば、リチウムイオン二次電池の不可逆容量が低減し、かつサイクル寿命が向上する。

【0025】

10

20

30

40

50

本発明の他の観点によれば、上記の負極活物質を含むことを特徴とする、リチウムイオン二次電池が提供される。

【発明の効果】

【0026】

以上説明したように本発明によれば、ケイ素系活物質の高い放電容量を維持しつつ、リチウムイオン二次電池のサイクル寿命を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の構成を概略的に示す側断面図である。

【図2】焼成温度と初回効率及びサイクル寿命との対応関係を示すグラフである。

【図3】C/Si比率と初回効率及びサイクル寿命との対応関係を示すグラフである。

【図4】Si平均粒径とサイクル寿命との対応関係を示すグラフである。

【図5】負極活物質のTEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【0029】

(本実施形態に係る負極活物質に想到した経緯)

本発明者は、本実施形態の背景技術を鋭意検討することで、本実施形態に係る負極活物質に想到するに至った。そこで、本発明者が本実施形態に係る負極活物質に想到するに至った経緯について説明する。

【0030】

上述したとおり、ケイ素系活物質はリチウムと合金化した際に大きな体積変化を伴う。したがって、ケイ素系活物質をリチウムイオン二次電池の負極活物質として使用した場合に、充放電時に負極活物質層が膨張収縮し、この結果、リチウムイオン二次電池のサイクル寿命が短くなるといった課題を抱えている。また、ケイ素系活物質は電気化学反応中において溶媒と接触した際に溶媒を分解させる。溶媒の分解生成物は、ケイ素系活物質上に堆積することで、リチウムイオンのケイ素系活物質への出入りを阻害する。特に充放電中の体積変化によってケイ素系活物質が割れて新生面(溶媒の分解生成物が堆積していない面)が現れると、その部分が新たに溶媒と反応する。そして、充放電サイクルを繰り返すにしたがって当該反応が増長される。したがって、この点でもサイクル寿命が短くなる。

【0031】

そこで、本発明者は、非特許文献1に開示された技術と同様に、ケイ素系活物質を微粒化することで、ケイ素系活物質を含む負極活物質層の体積変化を抑制する(体積変化の絶対値を下げる)ことを基本とした。

【0032】

ただし、上述したとおり、ケイ素系活物質の微粒子は、大気中の酸素によって酸化され易いという問題があった。酸化されたケイ素系活物質、すなわち酸化ケイ素は、初回充電時にリチウムイオンと不可逆的に反応する。したがって、酸化ケイ素が多いほど不可逆容量が大きくなる。非特許文献1に開示された技術では、ケイ素系活物質を大気中で粉碎していたので、粉碎中にケイ素系活物質が大気中に曝されていた。したがって、この問題を何ら解決することができなかった。

【0033】

そこで、本発明者は、ケイ素系活物質の酸化を抑制するために、まず、ケイ素系活物質を湿式で粉碎する、具体的には非水溶媒中で粉碎することに想到した。さらに、本発明者は、非水溶媒に溶解する有機物をケイ素系活物質微粒子が分散した非水溶媒に添加することで混合溶液を作製し、この混合溶液を不活性雰囲気下で焼成することに想到した。これ

10

20

30

40

50

らの処理により、ケイ素系活物質微粒子が炭素材料で覆われる。したがって、炭素材料で覆われたケイ素系活物質微粒子は、炭素材料によって酸化が抑制される。また、粉碎時及び焼成時にはケイ素系活物質微粒子は非水溶媒中に存在するので、大気中に曝されにくい。したがって、粉碎時及び焼成時の酸化も抑制される。また、本実施形態による炭素材料の被覆方法は非特許文献 1 に開示された被覆方法（アセチレンガスを用いた化学気相法により炭素材料をケイ素微粒子に被覆する方法）よりも低コストで実現可能である。

【0034】

そして、本発明者は、炭素材料で覆われたケイ素系活物質微粒子をリチウムイオン二次電池用の負極活物質として使用することに想到した。これにより、炭素材料によってケイ素微粒子と溶媒との接触が抑制される。

10

【0035】

なお、ケイ素系活物質自体は導電性が弱いため、ケイ素系活物質をそのまま負極活物質として使用した場合、負極活物質層（負極活物質を含む層）内にリチウムイオンを導入しにくい。しかし、本実施形態では、ケイ素系活物質を微粒子化することで負極活物質層の比表面積を向上し、かつ、ケイ素系活物質の表面を炭素材料で覆うことで負極活物質の導電性を向上することができる。したがって、負極活物質層内にリチウムイオンを導入しやすくなる。以上により、本実施形態によれば、ケイ素系活物質の高い放電容量を維持しつつ、低コストでリチウムイオン二次電池のサイクル寿命を向上することが可能となる。

【0036】

（リチウムイオン二次電池の構成）

20

まず、図 1 に基づいて、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池 10 の構成について説明する。

【0037】

リチウムイオン二次電池 10 は、正極 20 と、負極 30 と、セパレータ層 40 とを備える。リチウムイオン二次電池 10 の充電到達電圧（酸化還元電位）は、例えば 4.3 V（vs. Li/Li⁺）以上 5.0 V 以下、特に 4.5 V 以上 5.0 V 以下となる。リチウムイオン二次電池 10 の形態は、特に限定されない。即ち、リチウムイオン二次電池 10 は、円筒形、角形、ラミネート（laminated）形、ボタン（button）形等のいずれであってもよい。

【0038】

30

正極 20 は、集電体 21 と、正極活物質層 22 とを備える。集電体 21 は、導電体であればどのようなものでも良く、例えば、アルミニウム（aluminum）、ステンレス（stainless）鋼、及びニッケルメッキ（nickel coated）鋼等で構成される。

【0039】

正極活物質層 22 は、少なくとも正極活物質を含み、導電剤と、バインダとをさらに含んでいてもよい。正極活物質は、例えばリチウムを含む固溶体酸化物であるが、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵及び放出することができる物質であれば特に制限されない。固溶体酸化物は、例えば、 $\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ （ $1.150 \leq a \leq 1.430$ 、 $0.45 \leq x \leq 0.6$ 、 $0.10 \leq y \leq 0.15$ 、 $0.20 \leq z \leq 0.28$ ）、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ （ $0.3 \leq x \leq 0.85$ 、 $0.10 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.10 \leq z \leq 0.3$ ）、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ となる。

40

【0040】

導電剤は、例えばケッチェンブラック（Ketjenblack）、アセチレンブラック（acetylene black）等のカーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛等であるが、正極の導電性を高めるためのものであれば特に制限されない。

【0041】

バインダは、正極活物質及び導電剤を集電体 21 上に結着させることができるものであれば、特に制限されない。バインダとしては、例えば、ポリイミド（polyimide）、ポリフッ化ビニリデン（polyvinylidene fluoride）、エチ

50

レンプロピレンジエン(ethylene-propylene-diene)三元共重合体、スチレンブタジエンゴム(styrene-butadiene rubber)、アクリロニトリルブタジエンゴム(acrylonitrile-butadiene rubber)、フッ素ゴム(fluororubber)、ポリ酢酸ビニル(polyvinyl acetate)、ポリメチルメタクリレート(polymethylmethacrylate)、ポリエチレン(polyethylene)、ニトロセルロース(cellulose nitrate)等であるが、正極活物質及び導電剤を集電体21上に結着させることができるものであれば、特に制限されない。

【0042】

負極30は、集電体31と、負極活物質層32とを含む。集電体31は、導電体であり、かつ電気化学的に安定で溶解しないものやリチウムと合金化しにくい材料が好ましく、例えば、銅、ステンレス鋼、及びニッケルメッキ鋼等で構成される。

10

【0043】

負極活物質層32は、負極活物質及びバインダを含む。負極活物質は、ケイ素系活物質微粒子が炭素材料で被覆されたものである。ここで、ケイ素系活物質は、ケイ素(原子)を含み、かつ、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵及び放出することができる物質である。ケイ素活物質としては、例えば、ケイ素単体の微粒子、ケイ素化合物の微粒子等が挙げられる。ケイ素化合物は、リチウムイオン二次電池の負極活物質として使用されるものであれば特に制限されない。ケイ素化合物としては、例えばケイ素合金等が挙げられる。ケイ素合金としては、例えばSi-Ti-Ni合金、Si-Al-Fe合金等が挙げられる。

20

【0044】

ケイ素系活物質微粒子の平均粒径は、できる限り小さい方が好ましい。負極30でケイ素系活物質微粒子をリチウムと合金化させた場合、ケイ素系活物質微粒子の粒径が小さい方が粒子1個当たりの膨張の絶対値が小さくなる。このため、負極30の膨張を抑制できる。具体的には、ケイ素系活物質微粒子の平均粒径は、200nm以下が好ましく、100nm以下がさらに好ましい。ケイ素系活物質微粒子の平均粒径がこれらの範囲内となる場合に、サイクル寿命が特に向上する。なお、ケイ素系活物質微粒子の平均粒径の下限値には特に制限はないが、例えば50~60nmであってもよい。すなわち、後述する湿式粉碎において、例えば粉碎時間を30時間以上とすることで、平均粒径を50~60nm程度にすることが可能である。

30

【0045】

ここで、ケイ素系活物質微粒子の平均粒径はケイ素系活物質微粒子を球体とみなしたときの直径であり、例えばレーザ回折/散乱式粒度分布測定装置で測定されうる。この場合、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置によってケイ素系活物質微粒子の粒度分布を測定し、この粒度分布に基づいてケイ素系活物質微粒子の粒度の算術平均値を平均粒径として算出する。

【0046】

炭素材料は、有機物をケイ素系活物質微粒子と共に焼成することでケイ素系活物質微粒子の表面に形成されたものである。炭素材料は炭素を主成分として含む。炭素材料の厚さは特に制限されないが、2~20nmの範囲内であることが好ましい。炭素材料の厚さが20nmを超えると、ケイ素系活物質へのリチウムの出入りが阻害される場合があり、また炭素材料の厚さが2nmより小さいと、炭素材料がケイ素系活物質と電解液との直接接触を抑制しにくくなる。なお、炭素材料の厚みは、TEMでの直接観察や、XPSによるアルゴンエッチング(Argon etching)によって測定されうる。図5にTEM像の一例をしめす。領域Aがケイ素系活物質を示し、領域Bが炭素材料を示す。

40

【0047】

また、炭素材料の被覆量、すなわちケイ素系活物質微粒子及び炭素材料の総質量に対する炭素材料の総質量は、0.35~3.5質量%である。後述する実施例で示されるとおり、炭素材料の被覆量がこの範囲内の値となる場合に、サイクル寿命が特に向上するから

50

である。なお、炭素材料の被覆量は、例えば示差熱分析装置等によって測定可能である。炭素材料の好ましい被覆量は0.7～1.75質量%である。

【0048】

本実施形態の負極活物質では、ケイ素系活物質微粒子が炭素材料で覆われているので、ケイ素系活物質微粒子が大気中に曝されにくくなる。したがって、ケイ素系活物質微粒子の酸化が抑制される。このため、初期不可逆容量が低下する。さらに、ケイ素系活物質微粒子と電解液との直接の接触が抑制されるので、溶媒の分解が抑制される。したがって、サイクル寿命が向上する。

【0049】

バインダは、正極活物質層22を構成するバインダと同様のものでもある。負極活物質層32を集電体31上に塗布する際に、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（以下、CMC）を結着剤の質量の1/10以上同質量以下で併用してもよい。増粘剤を含めた結着剤の含有量は、負極合剤の総質量に対して1質量%以上10質量%以下であることが好ましい。増粘剤を含めた結着剤の含有量がこのような範囲のときに、電池特性が特に向上する。

10

【0050】

セパレータ層40は、セパレータ(separator)と、電解液とを含む。セパレータは、特に制限されず、リチウムイオン二次電池のセパレータとして使用されるものであれば、どのようなものであってもよい。セパレータとしては、優れた高率放電性能を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。セパレータを構成する樹脂としては、例えばポリエチレン(polyethylene)、ポリプロピレン(polypropylene)等に代表されるポリオレフィン(polyolefin)系樹脂、ポリエチレンテレフタレート(Polyethylene terephthalate)、ポリブチレンテレフタレート(polybutylene terephthalate)等に代表されるポリエステル(Polyester)系樹脂、PVDF、フッ化ビニリデン(VDF)-ヘキサフルオロプロピレン(HFP)共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル(par-fluorovinyl ether)共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン(tetrafluoroethylene)共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン(trifluoroethylene)共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン(fluoroethylene)共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン(hexafluoroacetone)共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン(ethylene)共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン(propylene)共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン(trifluoropropylene)共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン(tetrafluoroethylene)-ヘキサフルオロプロピレン(hexafluoropropylene)共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン(ethylene)-テトラフルオロエチレン(tetrafluoroethylene)共重合体等を挙げることができる。

20

30

【0051】

非水電解液は、従来からリチウム二次電池に用いられる非水電解液と同様のものを特に限定なく使用することができる。非水電解液は、非水溶媒に電解質塩を含有させた組成を有する。非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート(propylene carbonate)、エチレンカーボネート(ethylene carbonate)、ブチレンカーボネート(butylene carbonate)、クロロエチレンカーボネート(chloroethylene carbonate)、ビニレンカーボネート(vinylene carbonate)等の環状炭酸エステル(ester)類；-ブチロラクトン(butyrolactone)、-バレロラクトン(valerolactone)等の環状エステル類；ジメチルカーボネート(dimethyl carbonate)、ジエチルカーボネート(diethyl carbonate)、エチルメチルカーボネート(ethyl methyl carbonate)等の鎖

40

50

状カーボネート類；ギ酸メチル (methyl formate)、酢酸メチル (methyl acetate)、酪酸メチル (butyric acid methyl) 等の鎖状エステル類；テトラヒドロフラン (Tetrahydrofuran) またはその誘導体；1,3-ジオキサン (dioxane)、1,4-ジオキサン (dioxane)、1,2-ジメトキシエタン (dimethoxyethane)、1,4-ジブトキシエタン (dibutoxyethane)、メチルジグリム (methyl diglyme) 等のエーテル (ether) 類；アセトニトリル (acetonitrile)、ベンゾニトリル (benzotrile) 等のニトリル (nitrile) 類；ジオキソラン (Dioxolane) またはその誘導体；エチレンスルフィド (ethylene sulfide)、スルホラン (sulfolane)、スルトン (sultone) またはその誘導体等の単独またはそれら2種以上の混合物等を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

10

【0052】

また、電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 $\text{LiPF}_6 \cdot x(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ [但し、 $1 < x < 6$, $n = 1 \text{ or } 2$]、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 KClO_4 、 KSCN 等のリチウム (Li)、ナトリウム (Na) またはカリウム (K) の1種を含む無機イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 、ステアリルスルホン酸リチウム (stearyl sulfonic acid lithium)、オクチルスルホン酸リチウム (octyl sulfonic acid)、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム (dodecyl benzene sulphonic acid) 等の有機イオン塩等が挙げられ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。なお、電解質塩の濃度は、従来のリチウム二次電池で使用される非水電解液と同様でよく、特に制限はない。本実施形態では、適当なリチウム化合物 (電解質塩) を $0.8 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ 程度の濃度で含有させた非水電解液を使用することができる。

20

30

【0053】

なお、非水電解液には、各種の添加剤を添加してもよい。このような添加剤としては、負極作用添加剤、正極作用添加剤、エステル系の添加剤、炭酸エステル系の添加剤、硫酸エステル系の添加剤、リン酸エステル系の添加剤、ホウ酸エステル系の添加剤、酸無水物系の添加剤、及び電解質系の添加剤等が挙げられる。これらのうちいずれか1種を非水電解液に添加しても良いし、複数種類の添加剤を非水電解液に添加してもよい。

【0054】

(リチウムイオン二次電池の製造方法)

次に、リチウムイオン二次電池10の製造方法について説明する。正極20は、以下のように作製される。まず、正極活物質、導電剤、及びバインダを上記の割合で混合したものを、溶媒 (例えばN-メチル-2-ピロリドン) に分散させることでスラリーを形成する。次いで、スラリーを集電体21上に形成 (例えば塗工) し、乾燥させることで、正極活物質層22を形成する。なお、塗工の方法は、特に限定されない。塗工の方法としては、例えば、ナイフコーター (knife coater) 法、グラビアコーター (gravure coater) 法等が考えられる。以下の各塗工工程も同様の方法により行われる。次いで、プレス (press) 機により正極活物質層22を上記の範囲内の密度となるようにプレスする。これにより、正極20が作製される。

40

【0055】

負極30は、以下のように作製される。まず、負極活物質の作製方法について説明する

50

。負極活物質の作製方法は、以下の3つの工程に大別される。第一工程では、非水溶媒中でケイ素系活物質を粉砕することで、ケイ素系活物質微粒子が非水溶媒中で分散した分散溶液を作製する。すなわち、第一工程では、ケイ素系活物質を湿式粉砕することで、ケイ素系活物質を微粒子化する。この方法によれば、粉砕の際にケイ素系活物質の酸化が抑制される。

【0056】

第一工程の湿式粉砕に用いる非水溶媒としては、ケイ素系活物質と反応せず、ケイ素系活物質微粒子の再凝集を抑制でき、工業的に経済的で、かつ第二工程における炭素源である有機物を溶解できるものが好ましい。具体的には、エタノールやメタノール等のアルコール類やエーテル等が好ましい。これらの非水溶媒を単独で使用しても良いし、複数種類を混合して用いてもよい。

10

【0057】

第一工程の湿式粉砕に用いる装置としては特に制限はなく、例えばメディアを用いたボールミル装置、遊星ボールミル装置、ビーズミル装置等を用いることができる。メディアや装置の容器には、できる限り不純物の影響を小さくするために、電気化学的に不活性なセラミック材料、例えばジルコニアやアルミナ等を用いることが好ましい。ケイ素系活物質をできる限り細かく粉砕するために、ジルコニアやアルミナ等のメディアの粒径（直径）は小さなものが好ましく、50～100 μm以下が好ましい。

【0058】

第二工程では、非水溶媒に溶解する有機物を分散溶液に溶解させることで、混合溶液を作製する。第二工程で使用可能な有機物は、また、非水溶媒に溶解可能であり、かつ、炭素の含有率が高い材料が好ましい。このような有機物を使用することで、緻密な炭素材料膜を形成し易くなるからである。具体的な含有率として、炭素の含有率は有機物の総質量に対して10.7～44.1質量%であることが好ましい。酸素の含有率は、有機物の総質量に対して16.7～63.1質量%の範囲が好ましい。有機物の具体例としては、例えばヒドロキシ酸、単糖類、及びオリゴ糖類等が挙げられる。

20

【0059】

ここで、ヒドロキシ酸(hydroxy acid)としては、クエン酸、及びグリコール酸等が挙げられる。また、単糖類としては、エリトリール(erythritol)、D-エリトルロース(D-erythrulose)、D-エリトロース(D-erythrose)、D-トレオース(D-threose)、D-アラビノース(D-arabinose)、L-アラビノース(L-arabinose)、D-キシルロース(D-xylose)、L-キシルロース(L-xylose)、D-キシロース(D-xylose)、D-リキソース(D-lyxose)、L-リキソース(L-lyxose)、D-リブロース(D-ribulose)、D-イドース(D-idose)、D-キノボース(D-quinovose)、グルカル酸(glucaric acid)、D-ジギトキソース(D-digitoxose)、D-シマロース(D-cymarose)、2-デオキシ-D-グルコース(2-deoxy-D-glucose)、L-フコース(L-fucose)、D-プシコース(D-psicose)、D-フルクトース(D-fructose)、L-ラムノース(L-rhamnose)、L-イズロン酸(L-Iduronic acid)、D-グルクロン酸(D-glucuronic acid)等が挙げられる。また、オリゴ糖(oligosaccharide)類としては、イソマルトース(isomaltose)、ルチノース(rutinoside)等が挙げられる。有機物は、これらのいずれか1種を使用しても良いし、複数種類を併用してもよい。

30

40

【0060】

有機物の添加量としては、分散溶液の質量に対して10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、2質量%以下がより好ましい。下限値は炭素材料に要求されるパラメータが満たされれば特に制限されない。

【0061】

50

第三工程では、混合溶液を不活性雰囲気下で焼成することで、ケイ素系活物質微粒子の表面に炭素材料を被覆する。これにより、負極活物質を作製する。

【0062】

ここで、不活性雰囲気は、例えばアルゴンや窒素等によって実現可能である。これらの気体を単独で使用しても良いし、混合して使用しても良い。また、焼成温度に関しては、有機物の炭素化が進行する温度を考慮すると、550 以上が好ましい。また、上限温度はケイ素と炭素の反応によるSiCの生成が起こらない800 以下が好ましい。最適温度に関しては、焼成に用いる有機物の種類によって異なる。以上の工程により負極活物質が作製される。このように、第二～第三工程では、ケイ素系活物質微粒子は非水溶媒中に存在するので、大気中に曝されない。したがって、焼成時の酸化も抑制される。また、本実施形態による炭素材料の被覆方法は非特許文献1に開示された被覆方法（アセチレンガスを用いた化学気相法により炭素材料をケイ素微粒子に被覆する方法）よりも低コストで実現可能である。

10

【0063】

その後は正極20と同様の工程が行われる。すなわち、負極活物質、及びバインダを混合したものを、溶媒（例えばN-メチル-2-ピロリドン）に分散させることでスラリーを形成する。次いで、スラリーを集電体31上に形成（例えば塗工）し、乾燥させることで、負極活物質層32を形成する。次いで、プレス機により負極活物質層32をプレスする。これにより、負極30が作製される。

20

【0064】

次いで、セパレータを正極20及び負極30で挟むことで、電極構造体を作製する。次いで、電極構造体を所望の形態（例えば、円筒形、角形、ラミネート形、ボタン形等）に加工し、当該形態の容器に挿入する。次いで、当該容器内に上記組成の電解液を注入することで、セパレータ内の各気孔に電解液を含浸させる。これにより、リチウムイオン二次電池が作製される。

【実施例】

【0065】

（実施例1）

実施例1では、以下の工程により負極活物質を作製した。

30

【0066】

（第一工程）

平均粒径25 μmのケイ素粒子をエタノール及びケイ素粒子の総質量に対して10質量%の配合で添加し、直径（粒径）50 μmのジルコニアビーズと共にアシザワ・ファインテック（Ashizawa Fine Tech）株式会社製ラポスターミニ（Labstar）LMZ015に投入した。なお、ケイ素粒子の平均粒径は、株式会社堀場製作所製レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-920を用いて測定した。具体的には、この装置を用いて粒度分布を測定し、粒度分布に基づいて、粒度の算術平均値を算出した。

【0067】

ジルコニアビーズの投入量は、容器の容積に対して80体積%とした。そして、アジテータ（Agitator）の周速を12 m/sで24時間運転を行った。これにより、ケイ素系活物質微粒子（ケイ素微粒子）が分散した分散溶液を作製した。ケイ素系活物質微粒子の平均粒径をケイ素粒子と同様の方法により測定したところ、平均粒径は110 nmであった。

40

【0068】

（第二工程）

上記第一工程で作製した分散溶液100 gに対して、クエン酸2 g（分散溶液の総質量に対して2質量%）を添加混合することで、混合溶液を作製した。

【0069】

（第三工程）

第二工程で作製した混合溶液をセラミック（ceramic）製の坩堝に移し、石英製

50

の硝子チューブ (tube) 炉に設置した。このチューブ炉内にアルゴンガスを $500 \text{ cm}^3 / \text{min}$ でフロー (flow) させ、十分に置換を行った後、 $2.5 / \text{min}$ のスピードでチューブ炉内を 600 まで昇温させた。その後、チューブ炉内を 600 で5時間保持し、自然冷却して室温に到達した後に坩堝を取り出した。

【0070】

次いで、坩堝内の試料をメノウ乳鉢 (Agate mortar) 内で粉碎することで、負極活物質を作製した。ケイ素系活物質への炭素材料の被覆量は、以下のように算出した。すなわち、セイコーインスツルメンツ (Seiko Instruments) 株式会社製示差熱分析装置 EXSTAR 6000 を用いてクエン酸の重量減少を測定し、この結果からクエン酸の炭素化率を算出したところ、 3.57 質量%であった。そして、この結果から炭素材料のケイ素系活物質微粒子及び炭素材料の総質量に対する質量%を算出したところ、 0.7 質量%であった。

10

【0071】

また、負極活物質の表面をアルゴンエッチングしながら Kratos 社製の X 線光電子分光分析装置 AXIS - ULTRA - DLD で分析することで、負極活物質の厚み方向の元素分析を行った。これにより、炭素材料の厚みを測定した。この結果、炭素材料の厚さは 3 nm と測定された。また、負極活物質の表面を日本電子株式会社製透過型電子顕微鏡 (TEM) JEOL - 2010FEF を用いて分析した結果、炭素材料の厚みは $2 \sim 10 \text{ nm}$ であった。

20

【0072】

(負極の作製)

ポリイミド 15 質量部対して N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて混合溶解させたポリイミド溶液に、負極活物質 40 質量部及び黒鉛 45 質量部を投入することで、混合溶液を作製した。ついで、この混合溶液をメノウ製の乳鉢 (Agate mortar) で混合することで、スラリーを作製した。ついで、このスラリーをアプリケーション (Applicator) を用いて厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔上に塗布した。ついで、スラリーをアルゴンフロー下 ($500 \text{ cm}^3 / \text{min}$)、 $2.5 / \text{min}$ のスピードで 350 まで昇温し、この温度で 30 分間熱処理 (乾燥) した。これにより、負極活物質層、すなわち負極を作製した。負極活物質層のプレス前の密度は $0.8 \text{ g} / \text{cm}^3$ でプレス後は $1.1 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、厚みはプレス前で $40 \mu\text{m}$ であった。

30

【0073】

次いで、対極としてリチウム箔を用意し、リチウム箔と負極とを厚さ $20 \mu\text{m}$ のポリエチレン製セパレータを介して積層することで、電極構造体を作製した。ついで、電極構造体に $1 \text{ M} - \text{LiPF}_6 \text{ EC} / \text{DEC} (1 : 1)$ 電解液を 0.1 cm^3 加えることで、 2032 型コイン (coin) 電池を作製した。

【0074】

(初回効率及びサイクル寿命の測定)

この電池を、有限会社インテックス (Index) 製充放電試験機 BTS 2010 を用いて充放電試験を行った。1 から 2 サイクル目は 0.05 C 、3 から 4 サイクル目に 0.1 C 、その後は 0.5 C で充放電した。充電は定電流定電圧、放電は定電流で行い、電圧範囲は $0.02 \sim 1.5 \text{ V}$ 、試験温度 25 とした。

40

【0075】

そして、リチウムイオン二次電池の初回効率、及びサイクル寿命を測定した。ここで、初回効率を 1 サイクル目の充放電効率 (放電容量 / 充電容量) とし、サイクル寿命は 0.5 C での充放電によって放電容量が 90% を下回った時のサイクル数とした。

【0076】

(実施例 2)

有機物としてオリゴ糖類のイソマルトースを使用した他は実施例 1 と同様の処理を行った。

【0077】

50

(実施例 3)

有機物として単糖類のエリトリールを使用した他は実施例 1 と同様の処理を行った。

【0078】

(比較例 1)

負極活物質として実施例 1 の第一工程で作製されたケイ素系活物質微粒子を使用した他は実施例 1 と同様の処理を行った。

【0079】

(評価)

実施例 1 ~ 3 と比較例 1 との初回効率及びサイクル寿命を表 1 に対比して示す。なお、表 1 では、実施例 1 ~ 3 の初回効率及びサイクル寿命を比較例 1 で規格化して示す。

10

【0080】

【表 1】

(表 1)

	初回効率	サイクル寿命
実施例 1 / 比較例 1	1. 16	2. 7
実施例 2 / 比較例 1	1. 18	2. 5
実施例 3 / 比較例 1	1. 13	2. 8

【0081】

表 1 に示したように、実施例 1 (ケイ素系活物質微粒子に炭素材料を被覆したもの) の初期効率は比較例 1 (ケイ素系活物質微粒子に炭素材料を被覆していないもの) に比べて 16% 向上し、サイクル寿命は 2.7 倍に向上した。初期効率が向上した理由としては、実施例 1 では、炭素材料によってケイ素系活物質微粒子が覆われているので、ケイ素系活物質微粒子と大気中の酸素との直接の接触が抑制されたことが考えられる。すなわち、実施例 1 では、初回不可逆容量の主因となる酸化ケイ素の生成が抑制された。また、サイクル寿命が向上した理由としては、炭素材料によってケイ素系活物質微粒子と溶媒との直接の接触が抑制されたことが考えられる。

20

【0082】

また、実施例 2、3 と実施例 1 とを比較すると、実施例 2 の初回効率は実施例 1 の初回効率よりも良好であった。この理由として、イソマルトース中の炭素含有率 (C = 42 質量%) はクエン酸の炭素含有率 (C = 37.5 質量%) よりも高いので、より緻密な炭素皮膜が形成されたことが考えられる。また、実施例 3 のサイクル寿命は実施例 1 のサイクル寿命よりも良好であった。この理由として、イソマルトースの酸素量の含有率 (O = 51 質量%) はクエン酸の酸素含有率 (O = 58 質量%) よりも低いので、ケイ素系活物質微粒子の酸化をさらに抑制できたことが考えられる。

30

【0083】

(実施例 4)

次に、本発明者は、焼成温度とリチウムイオン二次電池の特性との対応関係を確認するために、実施例 4 を行った。実施例 4 では、実施例 1 の第三工程において焼成温度を 400 ~ 900 の範囲内で変動させた他は、実施例 1 と同様の処理を行った。この結果を図 2 に示す。図 2 の横軸は焼成温度を示し、縦軸は初回効率及びサイクル寿命を示す。なお、初回効率及びサイクル寿命は、比較例 1 で規格化した値を示す。

40

【0084】

図 2 によれば、初回効率は 400 ~ 900 の間で比較例 1 よりも高く、またサイクル寿命は 550 ~ 800 の間で比較例 1 よりも高かった。したがって、焼成温度は 550 ~ 800 であることが好ましい。焼成温度が 400 未満の時にサイクル寿命及び初回効率が低下する理由としては、低い焼成温度では、有機物の炭素化が進みにくいため、炭素材料の被覆量が低下することが挙げられる。また、焼成温度が 900 となる場合に、初回効率及びサイクル寿命が大幅に低下している。この理由としては、電気化学的に不活性な SiC の生成による悪影響が考えられる。すなわち、ケイ素系活物質を微粒子化した

50

ことによって炭素との反応性が高まり、900でもSiCが部分的に生成したと考えられる。

【0085】

(実施例5)

また、本発明者は、炭素材料の被覆量、すなわちケイ素系活物質微粒子及び炭素材料の総質量に対する炭素材料の質量%とリチウムイオン二次電池の特性との対応関係を確認するために、実施例5を行った。具体的には、実施例1の第二工程においてクエン酸の添加量を変動させることで、炭素材料の被覆量を0.07~6.7質量%の範囲内で変動させた他は実施例1と同様の処理を行った。結果を図3に示す。図3の横軸は炭素材料の被覆量(ケイ素系活物質微粒子及び炭素材料の総質量に対する炭素材料の質量%、C/Si比率)を示し、縦軸は初回効率及びサイクル寿命を示す。なお、初回効率及びサイクル寿命は、比較例1で規格化した値を示す。

10

【0086】

図3によれば、炭素材料の被覆量が0.35~3.5質量%となる場合にサイクル寿命及び初回効率が比較例1よりも良好となり、炭素材料の被覆量が0.7~1.75質量%となる場合にサイクル寿命及び初回効率が極大となる。炭素材料の被覆量が3.5質量%を超えた場合にサイクル寿命及び初回効率が低下する理由としては、炭素材料の構造によると思われる。すなわち、ケイ素系活物質微粒子を覆う炭素材料は、黒鉛構造を有すると推定されるが、この構造は未成熟な(具体的には、非晶質部分が多い)ため、その炭素材料の被覆量が増大すると、炭素材料によってリチウムイオンのケイ素系活物質微粒子への出入りが却って阻害されるからである。また、炭素材料の被覆量が0.7~1.75質量%となる場合にサイクル寿命及び初回効率が極大となる。炭素材料の被覆量がこの範囲内となる場合に、炭素材料がリチウムイオンの移動を阻害しにくく、かつ、炭素材料によるケイ素系活物質微粒子の酸化抑制効果が極大になると考えられる。

20

【0087】

(実施例6)

また、本発明者は、ケイ素系活物質微粒子の平均粒径とリチウムイオン二次電池の特性との対応関係を確認するために、実施例6を行った。具体的には、実施例1の第一工程において粉碎時間を調整することで、ケイ素系活物質微粒子の平均粒径を100~900nmの範囲内で変動させた他は実施例1と同様の処理を行った。結果を図4に示す。図4の横軸はケイ素系活物質微粒子の平均粒径を示し、縦軸はサイクル寿命を示す。なお、サイクル寿命は、比較例1で規格化した値を示す。

30

【0088】

図4によれば、平均粒径が小さいほどサイクル寿命は長くなったが、いずれの粒径でも比較例よりはサイクル寿命が向上した。また、特に200nmを境にサイクル寿命が急激に変動した。また、グラフの形状からは、100nm以下で極大となると推定される。このことから、平均粒径は200nm以下が好ましく、100nm以下がさらに好ましい。なお、実施例1の湿式粉碎法を用いた場合、再凝集や粒子の割れにくさから100nm以下に粉碎するには長時間を要する。工業的にはコストと性能の関係から平均粒径は選択されればよい。

40

【0089】

(実施例7)

本発明者は、他のケイ素系活物質でも同様の効果が得られることを確認するために、以下の実施例7を行った。具体的には、実施例1のケイ素をケイ素合金(Si:Al:Fe=55:29:16(質量比))に代えた他は実施例1と同様の処理を行った。この結果、実施例1と同程度の初回効率及びサイクル寿命が得られた。

【0090】

以上により、本実施形態によれば、第一~第三工程内でケイ素系活物質微粒子が大気中に曝されにくくなるので、酸化ケイ素の少ない負極活物質を作製することができる。また、負極活物質は炭素材料で覆われているので、負極活物質の使用中にケイ素系活物質微粒

50

子が大気中に曝されにくくなる。したがって、不可逆容量が低減する。言い換えれば、ケイ素系活物質の高い放電容量を維持することができる。さらに、負極活物質をリチウムイオン二次電池に組み込んだ場合に、ケイ素系活物質微粒子と溶媒との直接の接触が抑制される。さらに、第一～第三工程は非特許文献1に開示された技術よりも低コストで実現可能である。したがって、低コストでリチウムイオン二次電池のサイクル寿命を向上させることができる。

【0091】

ここで、ケイ素系活物質微粒子の平均粒径が200nm以下であってもよく、この場合、リチウムイオン二次電池の不可逆容量が低減し、かつサイクル寿命が向上する。

【0092】

また、炭素材料の厚さは2～20nmであってもよく、この場合、リチウムイオン二次電池の不可逆容量が低減し、かつサイクル寿命が向上する。

【0093】

また、有機物がヒドロキシ酸、単糖類、及びオリゴ糖類からなる群から選択されるいずれか1種以上であってもよく、この場合、リチウムイオン二次電池の不可逆容量が低減し、かつサイクル寿命が向上する。

【0094】

また、ヒドロキシ酸がクエン酸、及びグリコール酸からなる群から選択されるいずれか1種以上であってもよく、この場合、リチウムイオン二次電池の不可逆容量が低減し、かつサイクル寿命が向上する。

【0095】

また、非水溶媒がアルコール及びエーテルからなる群から選択されるいずれか1種以上であってもよく、この場合、リチウムイオン二次電池の不可逆容量が低減し、かつサイクル寿命が向上する。

【0096】

また、不活性雰囲気は、アルゴン及び窒素からなる群から選択されるいずれか1種以上で構成されてもよく、この場合、リチウムイオン二次電池の不可逆容量が低減し、かつサイクル寿命が向上する。

【0097】

また、焼成は、550～800の温度範囲内で行われてもよく、この場合、リチウムイオン二次電池の不可逆容量が低減し、かつサイクル寿命が向上する。

【0098】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【符号の説明】

【0099】

- 10 リチウムイオン二次電池
- 20 正極
- 21 集電体
- 22 正極活物質層
- 30 負極
- 31 集電体
- 32 負極活物質層

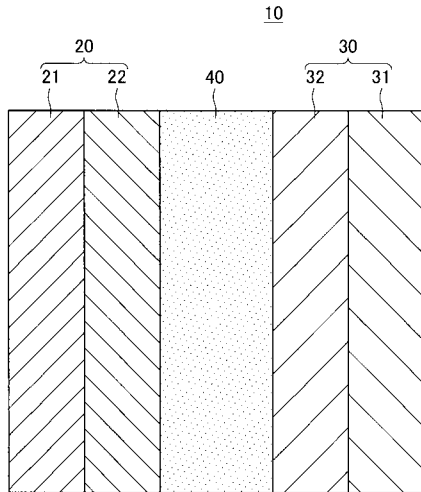
10

20

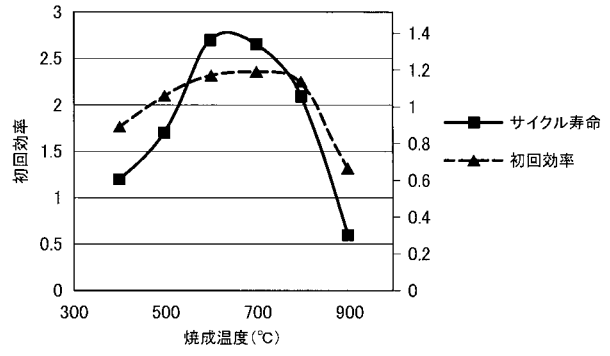
30

40

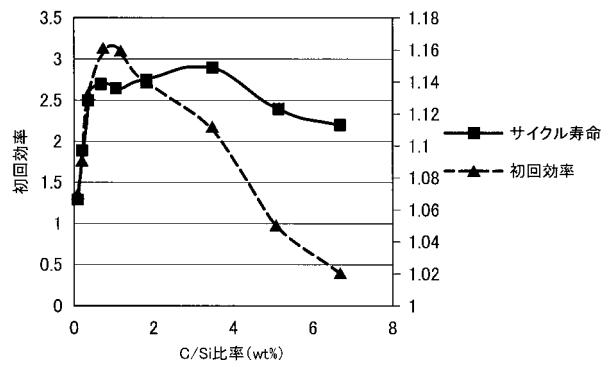
【図1】



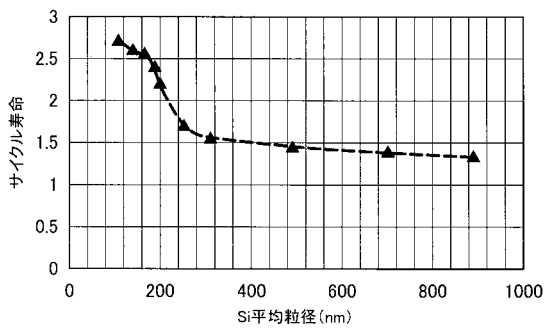
【図2】



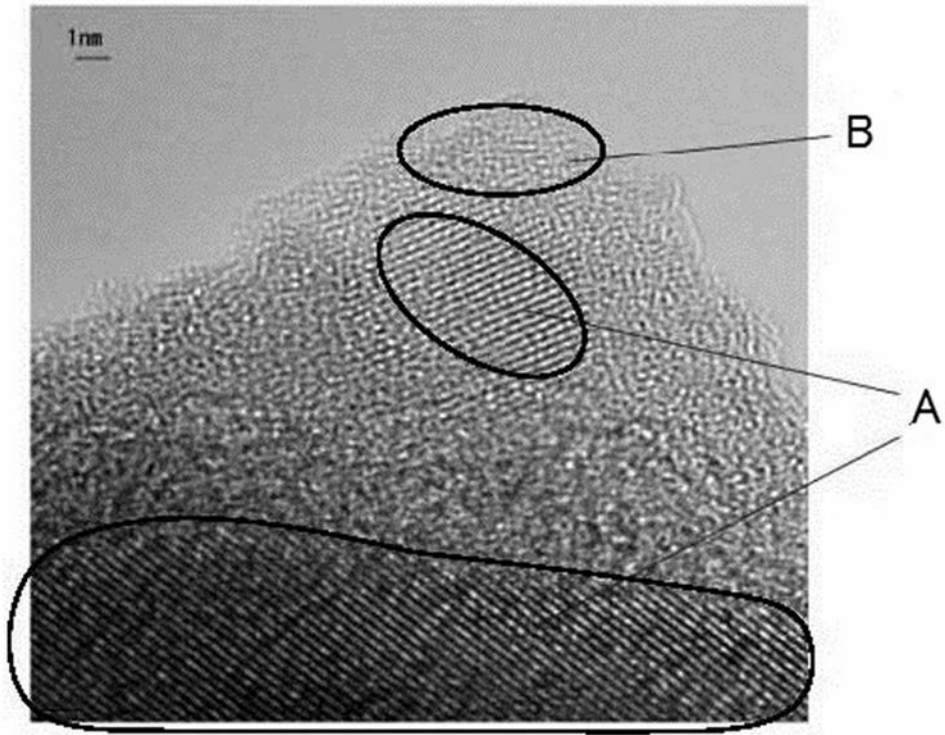
【図3】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CA09 CB11 DA09 EA08 EA09 EA10
EA23 EA24 EA28 FA18 GA02 HA01 HA04 HA05