

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6460960号  
(P6460960)

(45) 発行日 平成31年1月30日 (2019. 1. 30)

(24) 登録日 平成31年1月11日 (2019. 1. 11)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 4/48 (2010. 01)	HO 1 M 4/48	
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36	E
HO 1 M 4/66 (2006. 01)	HO 1 M 4/36	B
HO 1 M 4/38 (2006. 01)	HO 1 M 4/36	C
HO 1 M 4/133 (2010. 01)	HO 1 M 4/66	A
請求項の数 13 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-225477 (P2015-225477)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成27年11月18日 (2015. 11. 18)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2017-97955 (P2017-97955A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成29年6月1日 (2017. 6. 1)	(74) 代理人	100102532
審査請求日	平成29年11月21日 (2017. 11. 21)		弁理士 好宮 幹夫
		(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
		(72) 発明者	加茂 博道
			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
		審査官	富士 美香
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極活物質、混合負極活物質材料、非水電解質二次電池用負極、リチウムイオン二次電池、負極活物質の製造方法、及びリチウムイオン二次電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極活物質粒子を含む負極活物質であって、

前記負極活物質粒子は、ケイ素化合物 ( $\text{SiO}_x$  :  $0.5 < x < 1.6$ ) を含むケイ素化合物粒子を含有し、

前記ケイ素化合物粒子は、 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR スペクトルから得られるケミカルシフト値として、 $-40 \sim -60$  ppm に得られるアモルファスケイ素に由来するピークの強度 A、 $-110$  ppm 付近に得られる二酸化ケイ素に由来するピークの強度 B、及び  $-83$  ppm 付近に得られる Si に由来するピークの強度 C が、下記式 1 及び式 2 を満たし、

前記負極活物質と炭素系活物質との混合物を含む負極電極と対極リチウムとから成る試験セルを作製し、該試験セルにおいて、前記負極活物質にリチウムを挿入するよう電流を流す充電と、前記負極活物質からリチウムを脱離するよう電流を流す放電とから成る充放電を 30 回実施し、各充放電における放電容量 Q を前記対極リチウムを基準とする前記負極電極の電位 V で微分した微分値  $dQ/dV$  と前記電位 V との関係を示すグラフを描いた場合に、X 回目以降 ( $1 < X < 30$ ) の放電時における、前記負極電極の電位 V が  $0.40 \text{ V} \sim 0.55 \text{ V}$  の範囲にピークを有するものであることを特徴とする負極活物質。

 $B > 1.5 \times A \quad \cdots (1)$  $B < C \quad \cdots (2)$ 

【請求項2】

前記負極活物質粒子は、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  及び  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  のうち少なくとも 1 種以上を含むものであることを特徴とする請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 3】

前記  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR スペクトルから得られるケミカルシフト値として、 $-130\text{ ppm}$  付近にピークを有するものであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の負極活物質。

【請求項 4】

前記ケイ素化合物粒子は、X 線回折により得られる  $\text{Si}(111)$  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は  $7.5\text{ nm}$  以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の負極活物質。

10

【請求項 5】

前記負極活物質粒子はメジアン径が  $1.0\text{ }\mu\text{m}$  以上  $15\text{ }\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の負極活物質。

【請求項 6】

前記負極活物質粒子は、表層部に炭素材を含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の負極活物質。

【請求項 7】

前記炭素材の平均厚さは  $10\text{ nm}$  以上  $5000\text{ nm}$  以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の負極活物質。

20

【請求項 8】

請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の負極活物質と炭素系活物質とを含むことを特徴とする混合負極活物質材料。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の混合負極活物質材料を含み、前記負極活物質と前記炭素系活物質の質量の合計に対する、前記負極活物質の質量の割合が 6 質量 % 以上であることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

【請求項 10】

請求項 8 に記載の混合負極活物質材料で形成された負極活物質層と、負極集電体とを有し、前記負極活物質層は前記負極集電体上に形成されており、前記負極集電体は炭素及び硫黄を含むとともに、それらの含有量がいずれも 70 質量  $\text{ppm}$  以下であることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

30

【請求項 11】

負極として、請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の負極活物質を含む負極を用いたものであることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 12】

ケイ素化合物粒子を含有する負極活物質粒子を含む負極活物質を製造する方法であって、

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する負極活物質粒子を作製する工程と、

40

前記負極活物質粒子から、 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR スペクトルから得られるケミカルシフト値として、 $-40 \sim -60\text{ ppm}$  に得られるアモルファスケイ素に由来するピークの強度 A、 $-110\text{ ppm}$  付近に得られる二酸化ケイ素領域に由来するピークの強度 B、及び  $-83\text{ ppm}$  付近に得られる  $\text{Si}$  に由来するピークの強度 C が、下記式 1 及び式 2 を満たし、前記負極活物質と炭素系活物質との混合物を含む負極電極と対極リチウムとから成る試験セルを作製し、該試験セルにおいて、前記負極活物質にリチウムを挿入するよう電流を流す充電と、前記負極活物質からリチウムを脱離するよう電流を流す放電とから成る充放電を 30 回実施し、各充放電における放電容量 Q を前記対極リチウムを基準とする前記負極電極の電位 V で微分した微分値  $dQ/dV$  と前記電位 V との関係を示すグラフ

50

を描いた場合に、 $X$  回目以降 ( $1 \leq X \leq 30$ ) の放電時における、前記負極電極の電位  $V$  が  $0.40 \text{ V} \sim 0.55 \text{ V}$  の範囲にピークを有するものを選別する工程とを含み、

該選別した前記負極活物質粒子を用いて、負極活物質を製造することを特徴とする負極活物質の製造方法。

$$B = 1.5 \times A \quad \dots \quad (1)$$

$$B < C \quad \dots \quad (2)$$

#### 【請求項 13】

請求項 12 に記載の負極活物質の製造方法によって製造した負極活物質を用いて負極を作製し、該作製した負極を用いてリチウムイオン二次電池を製造することを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、負極活物質、混合負極活物質材料、非水電解質二次電池用負極、リチウムイオン二次電池、負極活物質の製造方法、及びリチウムイオン二次電池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】

上記のリチウムイオン二次電池は、正極および負極、セパレータと共に電解液を備えており、負極は充放電反応に関わる負極活物質を含んでいる。

#### 【0005】

この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。電池容量向上のために、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。なぜならば、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。また、活物質形状は、炭素材では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が膨張収縮するため、主に負極活物質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、負極活物質が割れやすい物質となる。負極活物質表層が割れると、それによって新表面が生じ、活物質の反応面積が増加する。この時、新表面において電解液の分解反応が生じるとともに、新表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なされている。

#### 【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）。さらに、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、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）。

【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、サイクル特性改善のため、 $\text{SiO}_x$ （ $0.8 < x < 1.5$ 、粒径範囲 =  $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ ）と炭素材を混合して高温焼成している（例えば特許文献6参照）。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、集電体界面近傍におけるモル比の最大値、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7参照）。また、電池負荷特性を向上させるため、リチウムを含有した金属酸化物を用いている（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 $1.5 < I_{1330}/I_{1580} < 3$ となっている。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11参照）。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 $1:y$ （ $0 < y < 2$ ）に制御したケイ素酸化物を用いている（例えば特許文献12参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2001-185127号公報

【特許文献2】特開2002-042806号公報

【特許文献3】特開2006-164954号公報

【特許文献4】特開2006-114454号公報

【特許文献5】特開2009-070825号公報

【特許文献6】特開2008-282819号公報

【特許文献7】特開2008-251369号公報

【特許文献8】特開2008-177346号公報

【特許文献9】特開2007-234255号公報

【特許文献10】特開2009-212074号公報

【特許文献11】特開2009-205950号公報

【特許文献12】特許第2997741号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上述したように、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、ケイ素系活物質を主材として用いた負極からなるリチウムイオン二次電池の開発が望まれている。また、ケイ素系活物質を

用いたリチウムイオン二次電池は、炭素系活物質を用いたリチウムイオン二次電池と同等に近い初回効率、サイクル特性が望まれている。しかしながら、炭素系活物質を用いたリチウムイオン二次電池と同等の初回効率、サイクル安定性を示す負極活物質を提案するには至っていなかった。

#### 【0012】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、リチウムイオン二次電池の負極活物質として用いた際に、電池容量を増加させ、サイクル特性及び初期充放電特性を向上させることが可能な負極活物質、この負極活物質を含む混合負極活物質材、この混合負極活物質材を含む非水電解質二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

10

#### 【0013】

また本発明は、上記のような電池特性に優れる負極活物質の製造方法及びリチウムイオン二次電池の製造方法を提供することも目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0014】

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負極活物質であって、前記負極活物質粒子は、ケイ素化合物 ( $\text{SiO}_x$ :  $0.5 < x < 1.6$ ) を含むケイ素化合物粒子を含有し、前記ケイ素化合物粒子は、 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR スペクトルから得られるケミカルシフト値として、 $-40 \sim -60 \text{ ppm}$  に得られるアモルファスケイ素 ( $\alpha\text{-Si}$  と記載する) に由来するピークの強度 A、 $-110 \text{ ppm}$  付近に得られる二酸化ケイ素に由来するピークの強度 B、及び  $-83 \text{ ppm}$  付近に得られる  $\text{Si}$  に由来するピークの強度 C が、下記式 1 及び式 2 を満たすものであることを特徴とする負極活物質を提供する。

20

$$B \geq 1.5 \times A \quad \cdots (1)$$

$$B < C \quad \cdots (2)$$

#### 【0015】

このように、式 1 を満たす場合、即ち、アモルファスケイ素成分を基準として、二酸化ケイ素成分が十分に小さい場合、電池の充電時に、二酸化ケイ素の一部がリチウムと反応することにより発生する不可逆成分を十分に低減することができるため、高い電池初期効率を有する負極活物質となる。これに加えて、式 2 を満たす場合、即ち、 $\text{Si}$  成分を基準として、二酸化ケイ素成分が十分に小さい場合、上記同様、電池充電時に発生する不可逆成分をより低減することができるため、より高い電池初期効率を有する負極活物質となる。よって、本発明の負極活物質は、電池容量が大きく、初期効率及びサイクル特性を向上することができる。

30

#### 【0016】

このとき、前記負極活物質粒子は、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  及び  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  のうち少なくとも 1 種以上を含むものであることが好ましい。

#### 【0017】

このような負極活物質は、ケイ素化合物中の、電池の充放電時のリチウムの挿入、脱離時に不安定化する  $\text{SiO}_2$  成分部を予め、比較的安定なりチウムシリケートに改質させたものであるので、充電時に発生する不可逆容量を低減することができる。

40

#### 【0018】

また、前記  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR スペクトルから得られるケミカルシフト値として  $-130 \text{ ppm}$  付近にピークを有するものであることが好ましい。

#### 【0019】

ケミカルシフト値が  $-130 \text{ ppm}$  付近に現れるピークも、アモルファスケイ素に由来するものであると考えられる。よって、アモルファスケイ素成分の比率がより大きい場合、より初期効率及びサイクル特性を向上することができる。

#### 【0020】

また、前記ケイ素化合物粒子は、X線回折により得られる  $\text{Si}(111)$  結晶面に起因

50

する回折ピークの半値幅(2 $\theta$ )が1.2°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は7.5 nm以下であることが好ましい。

【0021】

ケイ素化合物粒子が上記のケイ素結晶性を有する負極活物質をリチウムイオン二次電池の負極活物質として用いれば、より良好なサイクル特性及び初期充放電特性が得られる。

【0022】

また、前記負極活物質と炭素系活物質との混合物を含む負極電極と対極リチウムとから成る試験セルを作製し、該試験セルにおいて、前記負極活物質にリチウムを挿入するよう電流を流す充電と、前記負極活物質からリチウムを脱離するよう電流を流す放電とから成る充放電を30回実施し、各充放電における放電容量Qを前記対極リチウムを基準とする前記負極電極の電位Vで微分した微分値 $dQ/dV$ と前記電位Vとの関係を示すグラフを描いた場合に、X回目以降(1-X-30)の放電時における、前記負極電極の電位Vが0.40V~0.55Vの範囲にピークを有するものであることが好ましい。

【0023】

V-dQ/dV曲線における上記のピークはケイ素材のピークと類似しており、より高電位側における放電カーブが鋭く立ち上がるため、電池設計を行う際、容量発現しやすくなる。また、上記ピークが30回以内の充放電で発現するものであれば、安定したバルクが形成される負極活物質となる。

【0024】

また、前記負極活物質粒子はメジアン径が1.0  $\mu$ m以上15  $\mu$ m以下であることが好ましい。

【0025】

メジアン径が1.0  $\mu$ m以上であれば、質量当たりの表面積の増加により電池不可逆容量が増加することを抑制することができる。一方で、メジアン径を15  $\mu$ m以下とすることで、粒子が割れ難くなるため新表面が出難くなる。

【0026】

また、前記負極活物質粒子は、表層部に炭素材を含むことが好ましい。

【0027】

このように、負極活物質粒子がその表層部に炭素材を含むことで、導電性の向上が得られる。

【0028】

また、前記炭素材の平均厚さは10 nm以上5000 nm以下であることが好ましい。

【0029】

炭素材の平均厚さが10 nm以上であれば導電性向上が得られる。また、被覆する炭素材の平均厚さが5000 nm以下であれば、このような負極活物質粒子を含む負極活物質をリチウムイオン二次電池に用いることにより、ケイ素化合物粒子を十分な量確保できるので、電池容量の低下を抑制することができる。

【0030】

上記の負極活物質と炭素系活物質とを含むことを特徴とする混合負極活物質材料を提供する。

【0031】

このように、負極活物質層を形成する材料として、本発明の負極活物質(ケイ素系負極活物質)とともに炭素系活物質を含むことで、負極活物質層の導電性を向上させることができるとともに、充電に伴う膨張応力を緩和することが可能となる。また、ケイ素系負極活物質を炭素系活物質に混合することで電池容量を増加させることができる。

【0032】

また、上記目的を達成するために、本発明は、上記の混合負極活物質材料を含み、前記負極活物質と前記炭素系活物質の質量の合計に対する、前記負極活物質の質量の割合が6質量%以上である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。

【0033】

10

20

30

40

50

上記の負極活物質（ケイ素系負極活物質）と炭素系活物質の質量の合計に対する、負極活物質（ケイ素系負極活物質）の質量の割合が6質量%以上であれば、電池容量をより向上させることが可能となる。

#### 【0034】

また、上記目的を達成するために、本発明は、上記の混合負極活物質材料で形成された負極活物質層と、負極集電体とを有し、前記負極活物質層は前記負極集電体上に形成されており、前記負極集電体は炭素及び硫黄を含むとともに、それらの含有量がいずれも70質量ppm以下である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。

#### 【0035】

このように、負極電極を構成する負極集電体が、炭素及び硫黄を上記のような量で含むことで、充電時の負極電極の変形を抑制することができる。

10

#### 【0036】

また、上記目的を達成するために、本発明は、上記の負極活物質を含む負極を用いたものであることを特徴とするリチウムイオン二次電池を提供する。

#### 【0037】

このような負極活物質を含む負極を用いたリチウムイオン二次電池であれば、高容量であるとともに良好なサイクル特性及び初期充放電特性が得られる。

#### 【0038】

また、上記目的を達成するために、本発明は、ケイ素化合物粒子を含有する負極活物質粒子を含む負極活物質を製造する方法であって、ケイ素化合物（ $\text{SiO}_x$ ：0.5 x 1.6）を含むケイ素化合物粒子を含有する負極活物質粒子を作製する工程と、前記負極活物質粒子から、 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR スペクトルから得られるケミカルシフト値として、-40~-60ppmに得られるアモルファスケイ素に由来するピークの強度A、-110ppm付近に得られる二酸化ケイ素領域に由来するピークの強度B、及び-83ppm付近に得られるSiに由来するピークの強度Cが、下記式1及び式2を満たすものを選別する工程とを含み、該選別した前記負極活物質粒子を用いて、負極活物質を製造することを特徴とする負極活物質の製造方法を提供する。

20

$$B = 1.5 \times A \quad \dots (1)$$

$$B < C \quad \dots (2)$$

#### 【0039】

ケイ素系活物質粒子をこのように選別して、負極活物質を製造することで、リチウムイオン二次電池の負極活物質として使用した際に高容量であるとともに良好なサイクル特性及び初期充放電特性を有する負極活物質を製造することができる。

30

#### 【0040】

また、上記目的を達成するために、本発明は、上記の負極活物質の製造方法によって製造した負極活物質を用いて負極を作製し、該作製した負極を用いてリチウムイオン二次電池を製造することを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法を提供する。

#### 【0041】

上記のように製造された負極活物質を用いることにより、高容量であるとともに良好なサイクル特性及び初期充放電特性を有するリチウムイオン二次電池を製造することができる。

40

#### 【発明の効果】

#### 【0042】

本発明の負極活物質は、二次電池の負極活物質として用いた際に、高容量で良好なサイクル特性及び初期充放電特性が得られる。また、この負極活物質を含む混合負極活物質材料、負極、及びリチウムイオン二次電池においても同様の効果が得られる。また、本発明の負極活物質の製造方法であれば、二次電池の負極活物質として用いた際に、良好なサイクル特性及び初期充放電特性を有する負極活物質を製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0043】

50

【図１】本発明のリチウムイオン二次電池用負極の構成を示す断面図である。

【図２】本発明のリチウム二次電池の構成例（ラミネートフィルム型）を表す図である。

【図３】アモルファスケイ素を含む $\text{SiO}_x$ を $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMRを用いて測定した場合に得られるスペクトルの一例である。

【図４】実施例１-１、比較例１-１、及び比較例１-２において測定された、 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMRスペクトルである。

【図５】実施例７-１、比較例７-２における電池容量の増加率を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００４４】

以下、本発明について実施の形態を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【００４５】

前述のように、リチウムイオン二次電池の電池容量を増加させる１つの手法として、ケイ素系活物質を主材として用いた負極を用いることが検討されている。このケイ素系活物質を用いたリチウムイオン二次電池は、炭素系活物質を用いたリチウムイオン二次電池と同等に近い初期充放電特性、サイクル特性が望まれているが、炭素系活物質を用いたリチウムイオン二次電池と同等の初期効率及びサイクル安定性を示すケイ素系活物質を提案するには至っていなかった。

【００４６】

そこで、本発明者らは、二次電池に用いた場合、高電池容量となるとともに、サイクル特性及び初回効率が良好となる負極活物質を得るために鋭意検討を重ね、本発明に至った。

【００４７】

本発明の負極活物質は、負極活物質粒子を含む。この負極活物質粒子は、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する。そして、ケイ素化合物粒子は、 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR スペクトルから得られるケミカルシフト値として、 $-40 \sim -60 \text{ ppm}$ に得られるアモルファスケイ素に由来するピークの強度A、 $-110 \text{ ppm}$ 付近に得られる二酸化ケイ素に由来するピークの強度B、及び $-83 \text{ ppm}$ 付近に得られるSiに由来するピークの強度Cが、下記式１及び式２を満たすものである。

$$B \geq 1.5 \times A \quad \cdots (1)$$

$$B < C \quad \cdots (2)$$

【００４８】

このように、式１を満たす場合、即ち、ケイ素化合物粒子において、アモルファスケイ素成分を基準として、二酸化ケイ素成分が十分に小さい場合、電池の充電時に、二酸化ケイ素の一部がリチウムと反応することにより発生する不可逆成分を十分に低減することができるため、高い電池初期効率を有する負極活物質となる。また、負極活物質粒子にリチウムを挿入する場合に、二酸化ケイ素の一部はリチウムと反応して $\text{Si-Li}$ となる。この $\text{Si-Li}$ は水との反応性が高い。しかし、本発明の負極活物質においては、アモルファスケイ素成分を基準として二酸化ケイ素成分が小さいため、 $\text{Si-Li}$ の発生を抑制でき、電極作製時の水系スラリー等に対する負極活物質の安定性が向上する。その結果、二次電池とした場合のサイクル特性が良好な負極活物質となる。これに加えて、式２を満たす場合、即ち、ケイ素化合物粒子において、Si成分を基準として、二酸化ケイ素成分が十分に小さいと、上記同様、より高い電池初期効率を有する負極活物質となる。

【００４９】

なお、アモルファスケイ素（a-Si）に由来するピークは、図３（参考図）に示すように、 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR スペクトルのケミカルシフト値が $-40 \sim -60 \text{ ppm}$ の領域に緩やかなピークとして現れる。また、 $-130 \text{ ppm}$ 付近に得られるピークもアモルファスケイ素に由来するものと推測される。また、 $-83 \text{ ppm}$ 付近にもピークを有する。本発明における負極活物質粒子は、 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR スペクトルから

10

20

30

40

50



得られるケミカルシフト値として - 130 ppm 付近にピークを有するものであることが好ましい。このようなものは、アモルファスケイ素成分の比率がより大きいため、初期効率及びサイクル特性をより向上することができる。

【0050】

また、図3に示すように、アモルファスケイ素に由来する - 40 ~ - 60 ppm の領域には明らかに緩やかなピークを有するが、極大値を取っていない場合がある。このときピーク強度Aは - 40 ~ - 60 ppm の範囲におけるスペクトルの強度の最大値とする。また、二酸化ケイ素に由来する - 110 ppm 付近のピークも同様に極大値を有しない場合があるが、その場合、ピーク強度Bは - 110 ppm における強度とする。

【0051】

< 非水電解質二次電池用負極 >

まず、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、「負極」とも呼称する）の断面構成を表している。

【0052】

[ 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11はなくてもよい。

【0053】

[ 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。

【0054】

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、それぞれ70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。このような変形抑制効果によりサイクル特性をより向上できる。

【0055】

また、負極集電体11の表面は粗化されていてもよいし、粗化されていなくてもよい。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、化学エッチング処理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。

【0056】

[ 負極活物質層 ]

負極活物質層12は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な本発明の負極活物質を含んでおり、電池設計上の観点から、さらに、負極結着剤(バインダ)や導電助剤など他の材料を含んでいてもよい。負極活物質は負極活物質粒子を含み、負極活物質粒子はケイ素化合物( $\text{SiO}_x$ : 0.5 < x < 1.6)を含有するケイ素化合物粒子を含む。

【0057】

また、負極活物質層12は、本発明の負極活物質(ケイ素系負極活物質)と炭素系活物質とを含む混合負極活物質材料を含んでいてもよい。これにより、負極活物質層の電気抵抗が低下するとともに、充電に伴う膨張応力を緩和することが可能となる。炭素系活物質としては、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を使用できる。

【0058】

10

20

30

40

50

また、本発明の負極は、ケイ素系負極活物質と炭素系活物質の質量の合計に対する、ケイ素系負極活物質の質量の割合が6質量%以上であることが好ましい。ケイ素系負極活物質と炭素系活物質の質量の合計に対する、本発明の負極活物質の質量の割合が6質量%以上であれば、電池容量を確実に向上させることが可能となる。

【0059】

また、上記のように本発明の負極活物質は、ケイ素化合物粒子を含み、ケイ素化合物粒子はケイ素化合物( $\text{SiO}_x$ :  $0.5 < x < 1.6$ )を含有する酸化ケイ素材であるが、その組成は $x$ が1に近い方が好ましい。なぜならば、高いサイクル特性が得られるからである。なお、本発明におけるケイ素化合物の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よい。

10

【0060】

また、本発明の負極活物質において、ケイ素化合物粒子は、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  及び  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  のうち少なくとも1種以上を含有することが好ましい。このようなものは、ケイ素化合物中の、電池の充放電時のリチウムの挿入、脱離時に不安定化する $\text{SiO}_2$ 成分部を予め別のリチウムシリケートに改質させたものであるので、充電時に発生する不可逆容量を低減することができる。

【0061】

また、ケイ素化合物粒子のバルク内部に $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ は少なくとも1種以上存在することで電池特性が向上するが、上記2種類の $\text{Li}$ 化合物を共存させる場合に電池特性がより向上する。なお、これらのリチウムシリケートは、NMR(Nuclear Magnetic Resonance:核磁気共鳴)又はXPS(X-ray photoelectron spectroscopy:X線光電子分光)で定量可能である。XPSとNMRの測定は、例えば、以下の条件により行うことができる。

20

XPS

- ・装置: X線光電子分光装置、
- ・X線源: 単色化Al K線、
- ・X線スポット径:  $100\mu\text{m}$ 、
- ・Arイオン銃スパッタ条件:  $0.5\text{kV}/2\text{mm}\times 2\text{mm}$ 。

$^{29}\text{Si}$  MAS NMR (マジック角回転核磁気共鳴)

- ・装置: Bruker社製700NMR分光器、
- ・プローブ:  $4\text{mmHR-MAS}$ ローター  $50\mu\text{L}$ 、
- ・試料回転速度:  $10\text{kHz}$ 、
- ・測定環境温度:  $25^\circ\text{C}$ 。

30

【0062】

また、ケイ素化合物粒子は、X線回折により得られる $\text{Si}(111)$ 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は $7.5\text{nm}$ 以下であることが好ましい。ケイ素化合物粒子におけるケイ素化合物のケイ素結晶性は低いほどよく、特に、 $\text{Si}$ 結晶の存在量が少なければ、電池特性を向上でき、さらに、安定的な $\text{Li}$ 化合物が生成できる。

【0063】

また、本発明の負極活物質において、負極活物質粒子は、表層部に炭素材を含むことが好ましい。負極活物質粒子がその表層部に炭素材を含むことで、導電性の向上が得られるため、このような負極活物質粒子を含む負極活物質を二次電池の負極活物質として用いた際に、電池特性を向上させることができる。

40

【0064】

また、負極活物質粒子の表層部の炭素材の平均厚さは、 $10\text{nm}$ 以上 $5000\text{nm}$ 以下であることが好ましい。炭素材の平均厚さが $10\text{nm}$ 以上であれば導電性向上が得られ、被覆する炭素材の平均厚さが $5000\text{nm}$ 以下であれば、このような負極活物質粒子を含む負極活物質をリチウムイオン二次電池の負極活物質として用いた際に、電池容量の低下を抑制することができる。

50

## 【 0 0 6 5 】

この炭素材の平均厚さは、例えば、以下の手順により算出できる。まず、TEM（透過型電子顕微鏡）により任意の倍率で負極活物質粒子を観察する。この倍率は、厚さを測定できるように、目視で炭素材の厚さを確認できる倍率が好ましい。続いて、任意の15点において、炭素材の厚さを測定する。この場合、できるだけ特定の場所に集中せず、広くランダムに測定位置を設定することが好ましい。最後に、上記の15点の炭素材の厚さの平均値を算出する。

## 【 0 0 6 6 】

炭素材の被覆率は特に限定されないが、できるだけ高い方が望ましい。被覆率が30%以上であれば、電気伝導性がより向上するため好ましい。炭素材の被覆手法は特に限定されないが、糖炭化法、炭化水素ガスの熱分解法が好ましい。なぜならば、被覆率を向上させることができるからである。

10

## 【 0 0 6 7 】

また、負極活物質粒子のメジアン径（ $D_{50}$ ：累積体積が50%となる時の粒子径）が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。メジアン径が上記の範囲であれば、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。メジアン径が $1.0\mu\text{m}$ 以上であれば、質量当たりの表面積を小さくでき、電池不可逆容量の増加を抑制することができる。一方で、メジアン径を $15\mu\text{m}$ 以下とすることで、粒子が割れ難くなるため新表面が出難くなる。

## 【 0 0 6 8 】

20

また、本発明の負極活物質（ケイ素系活物質）は、該ケイ素系活物質と炭素系活物質との混合物を含む負極電極と対極リチウムとから成る試験セルを作製し、該試験セルにおいて、ケイ素系活物質にリチウムを挿入するよう電流を流す充電と、ケイ素系活物質からリチウムを脱離するよう電流を流す放電とから成る充放電を30回実施し、各充放電における放電容量 $Q$ を対極リチウムを基準とする負極電極の電位 $V$ で微分した微分値 $dQ/dV$ と電位 $V$ との関係を示すグラフを描いた場合に、 $X$ 回目以降（ $1 \leq X \leq 30$ ）の放電時における、負極電極の電位 $V$ が $0.40\text{V} \sim 0.55\text{V}$ の範囲にピークを有するものであることが好ましい。 $V - dQ/dV$ 曲線における上記のピークはケイ素材のピークと類似しており、より高電位側における放電カーブが鋭く立ち上がるため、電池設計を行う際、容量発現しやすくなる。また、30回以内の充放電で上記ピークが発現する負極活物質であれば、安定したバルクが形成されるものであると判断できる。

30

## 【 0 0 6 9 】

また、負極活物質層に含まれる負極結着剤としては、例えば、高分子材料、合成ゴムなどのいずれか1種類以上を用いることができる。高分子材料は、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリアミドイミド、アラミド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸リチウム、カルボキシメチルセルロースなどである。合成ゴムは、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴム、エチレンプロピレンジエンなどである。

## 【 0 0 7 0 】

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、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の炭素材料のいずれか1種以上を用いることができる。

40

## 【 0 0 7 1 】

負極活物質層は、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の結着剤など、また、必要に応じて導電助剤、炭素材料を混合した後に、有機溶剤や水などに分散させ塗布する方法である。

## 【 0 0 7 2 】

## [ 負極の製造方法 ]

負極は、例えば、以下の手順により製造できる。まず、負極に使用する負極活物質の製造方法を説明する。最初に、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する負極活物質粒子を作製する。その後、負極活物質粒子から、<sup>29</sup>

50

S i - M A S - N M R スペクトルから得られるケミカルシフト値として、 $-40 \sim -60$  ppmに得られるアモルファスケイ素に由来するピークの強度Aと、 $-110$  ppm付近に得られる二酸化ケイ素領域に由来するピークの強度B、及び $-83$  ppm付近に得られるS iに由来するピークの強度Cが、下記式1及び式2を満たすものを選別する。そして、選別した負極活物質粒子を用いて、負極活物質を製造する。

$$B = 1.5 \times A \quad \cdots (1)$$

$$B < C \quad \cdots (2)$$

#### 【0073】

また、負極活物質粒子を作製するのに、さらに、ケイ素化合物粒子に炭素材を被覆する工程を有していても良い。ケイ素化合物粒子の表面に炭素材を被覆した負極活物質粒子は導電性に優れる。

10

#### 【0074】

また、さらに、ケイ素化合物粒子にリチウムを挿入することで、ケイ素化合物粒子を改質する工程を有していても良い。この工程により、例えば、バルク内部に、 $Li_2SiO_3$ や $Li_4SiO_4$ といったリチウムシリケートを生成することで、充電時に発生する不可逆容量を低減することができる。

#### 【0075】

より具体的には以下のように負極活物質を製造できる。まず、酸化珪素ガスを発生する原料を不活性ガスの存在下、減圧下で $900 \sim 1600$  の温度範囲で加熱し、酸化珪素ガスを発生させる。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。

20

#### 【0076】

発生した酸化珪素ガスは吸着板上で固体化され堆積される。次に、反応炉内温度を $100$  以下に下げた状態で酸化珪素の堆積物を取り出し、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。以上のようにして、ケイ素化合物粒子を作製することができる。なお、ケイ素化合物粒子中のS i結晶子は、気化温度の変更、又は、生成後の熱処理で制御できる。

#### 【0077】

ここで、ケイ素化合物粒子の表層に炭素材の層を生成しても良い。炭素材の層を生成する方法としては、熱分解CVD法が望ましい。熱分解CVD法で炭素材の層を生成する方法について説明する。

30

#### 【0078】

まず、ケイ素化合物粒子を炉内にセットする。次に、炉内に炭化水素ガスを導入し、炉内温度を昇温させる。分解温度は特に限定しないが、 $1200$  以下が望ましく、より望ましいのは $950$  以下である。分解温度を $1200$  以下にすることで、ケイ素化合物粒子の意図しない不均化を抑制することができる。所定の温度まで炉内温度を昇温させた後に、ケイ素化合物粒子の表面に炭素層を生成する。これにより負極活物質粒子が製造できる。また、炭素材の原料となる炭化水素ガスは、特に限定しないが、 $C_nH_m$ 組成において $n \geq 3$ であることが望ましい。 $n \geq 3$ であれば、製造コストを低くでき、また、分解生成物の物性を良好にすることができる。

40

#### 【0079】

次に、上記のように作製した負極活物質粒子に、Liを挿入して改質しても良い。このとき、負極活物質粒子に $Li_2SiO_3$ 、 $Li_4SiO_4$ のうち少なくとも1種以上を含有させることが好ましい。Liの挿入は、酸化還元法により行うことが好ましい。

#### 【0080】

酸化還元法による改質では、例えば、まず、エーテル溶媒にリチウムを溶解した溶液Aに負極活物質粒子を浸漬することで、リチウムを挿入できる。この溶液Aに更に多環芳香族化合物又は直鎖ポリフェニレン化合物を含ませても良い。リチウムの挿入後、多環芳香族化合物やその誘導体を含む溶液Bに負極活物質粒子を浸漬することで、負極活物質粒子

50

から活性なリチウムを脱離できる。この溶液 B の溶媒は例えば、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒、アミン系溶媒、又はこれらの混合溶媒を使用できる。さらに、溶液 B に浸漬した後、アルコール系溶媒、カルボン酸系溶媒、水、又はこれらの混合溶媒を含む溶液 C に負極活物質粒子を浸漬することで、負極活物質粒子から活性なリチウムをより多く脱離できる。また、溶液 C の代わりに、溶質として分子中にキノイド構造を持つ化合物を含み、溶媒としてエーテル系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、又はこれらの混合溶媒を含む溶液 C' を用いても良い。また、溶液 B、C、C' への負極活物質粒子の浸漬は繰り返し行っても良い。このようにして、リチウムの挿入後、活性なリチウムを脱離すれば、ケイ素化合物粒子内の Si - Li を低減することができ、より耐水性の高い負極活物質となる。その後、アルコール、炭酸リチウムを溶解したアルカリ水、弱酸、又は純水などで洗浄する方法などで洗浄しても良い。また、本手法により負極活物質粒子に生成するリチウムシリケートはアモルファスである。

10

#### 【0081】

次に、改質後の負極活物質粒子から、 $^{29}\text{Si} - \text{MAS} - \text{NMR}$  スペクトルから得られるケミカルシフト値として、 $-40 \sim -60 \text{ ppm}$  に得られるアモルファスケイ素に由来するピークの強度 A と、 $-110 \text{ ppm}$  付近に得られる二酸化ケイ素領域に由来するピークの強度 B、及び  $-83 \text{ ppm}$  付近に得られる Si に由来するピークの強度 C が、下記式 1 及び式 2 を満たすものを選別する。

$$B = 1.5 \times A \quad \dots (1)$$

$$B < C \quad \dots (2)$$

20

#### 【0082】

$^{29}\text{Si} - \text{MAS} - \text{NMR}$  は以下のような条件にて実施できる。

$^{29}\text{Si} - \text{MAS} - \text{NMR}$

- ・装置： Bruker 社製 700 NMR 分光器、
- ・プローブ： 4 mm HR - MAS ローター 50  $\mu\text{L}$ 、
- ・試料回転速度： 10 kHz、
- ・測定環境温度： 25 。

#### 【0083】

ピークの強度は、 $^{29}\text{Si} - \text{MAS} - \text{NMR}$  スペクトルから算出されたベースラインからのピークの高さで表される。この際、ベースラインは通常の方法によって定めることができる。

30

#### 【0084】

尚、負極活物質粒子の選別は、必ずしも負極活物質の製造の都度行う必要はなく、上記の式 1 及び式 2 を満たす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活物質を製造することができる。

#### 【0085】

以上のようにして作製した負極活物質を、負極結着剤、導電助剤などの他の材料と混合して、負極合剤とした後に、有機溶剤又は水などを加えてスラリーとする。次に負極集電体の表面に、上記のスラリーを塗布し、乾燥させて、負極活物質層を形成する。この時、必要に応じて加熱プレスなどを行ってもよい。また、負極集電体が炭素および硫黄をそれぞれ 70 ppm 以下含んでいれば、負極の変形を抑える効果を得ることができる。以上のようにして、負極を作製できる。

40

#### 【0086】

< リチウムイオン二次電池 >

次に、本発明のリチウムイオン二次電池について説明する。本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明の負極活物質を含む負極を用いたものである。ここでは具体例として、ラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池を例に挙げる。

#### 【0087】

[ ラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池の構成 ]

図 2 に示すラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池 20 は、主にシート状の外

50

装部材 25 の内部に巻回電極体 21 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 22 が取り付けられ、負極に負極リード 23 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。

【0088】

正負極リードは、例えば、外装部材 25 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 22 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 23 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。

【0089】

外装部材 25 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 21 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。融着部は、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、金属部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。

【0090】

外装部材 25 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 24 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。

【0091】

[正極]

正極は、例えば、図 1 の負極 10 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。

【0092】

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。

【0093】

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。

【0094】

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、 $Li_x M1O_2$  あるいは  $Li_y M2PO_4$  で表される。式中、M1、M2 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  $0.05 < x < 1.10$ 、 $0.05 < y < 1.10$  で示される。

【0095】

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 ( $Li_x CoO_2$ )、リチウムニッケル複合酸化物 ( $Li_x NiO_2$ ) などが挙げられる。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 ( $LiFePO_4$ ) あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物 ( $LiFe_{1-u}Mn_uPO_4$  ( $0 < u < 1$ )) 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。

【0096】

[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 10 と同様の構成を有し、例えば、集電体 11 の両面に負極活物質層 12 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

10

20

30

40

50

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。

【0097】

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。これは、安定した電池設計を行うためである。

【0098】

非対向領域、すなわち、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組成などを正確に調べることができる。

10

【0099】

〔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、ポリエチレンなどが挙げられる。

【0100】

〔電解液〕

20

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いても良い。

【0101】

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などが挙げられる。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ことにより、より優れた特性を得ることができる。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。

30

【0102】

合金系負極を用いる場合、特に溶媒として、ハロゲン化鎖状炭酸エステル、又は、ハロゲン化環状炭酸エステルのうち少なくとも1種を含んでいることが望ましい。これにより、充放電時、特に充電時において、負極活物質表面に安定な被膜が形成される。ここで、ハロゲン化鎖状炭酸エステルとは、ハロゲンを構成元素として有する（少なくとも1つの水素がハロゲンにより置換された）鎖状炭酸エステルである。また、ハロゲン化環状炭酸エステルとは、ハロゲンを構成元素として有する（すなわち、少なくとも1つの水素がハロゲンにより置換された）環状炭酸エステルである。

40

【0103】

ハロゲンの種類は特に限定されないが、フッ素が好ましい。これは、他のハロゲンよりも良質な被膜を形成するからである。また、ハロゲン数は多いほど望ましい。これは、得られる被膜がより安定的であり、電解液の分解反応が低減されるからである。

【0104】

ハロゲン化鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ジフルオロメチルメチルなどが挙げられる。ハロゲン化環状炭酸エステルとしては、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンなどが挙げられる。

50

## 【0105】

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挙げられる。

## 【0106】

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。

## 【0107】

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。

## 【0108】

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、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。

## 【0109】

電解質塩の含有量は、溶媒に対して0.5mol/kg以上2.5mol/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。

## 【0110】

## [ラミネートフィルム型二次電池の製造方法]

本発明では、上記の本発明の負極活物質の製造方法によって製造した負極活物質を用いて負極を作製し、該作製した負極を用いてリチウムイオン二次電池を製造する。

## 【0111】

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、ナイフロール又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、加熱しても良く、また加熱又は圧縮を複数回繰り返しても良い。

## 【0112】

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。

## 【0113】

正極及び負極を作製する際に、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）。

## 【0114】

続いて、電解液を調整する。続いて、超音波溶接などにより、図2のように正極集電体に正極リード22を取り付けると共に、負極集電体に負極リード23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21を作製し、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25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、及び負極リードと外装部材の間に密着フィルムを挿入する。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。以上のようにして、ラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池20を製造することができる。

## 【実施例】



## 【0115】

以下、本発明の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、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

## 【0116】

(実施例1-1)

以下の手順により、図2に示したラミネートフィルム型リチウム二次電池20を作製した。

## 【0117】

最初に正極を作製した。正極活物質はリチウムニッケルコバルト複合酸化物(NCA)である $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}$ を95質量%と、正極導電助剤2.5質量%と、正極結着剤(ポリフッ化ビニリデン:PVDF)2.5質量%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 $15\mu\text{m}$ のものをを用いた。最後にロールプレスで圧縮成型を行った。

## 【0118】

次に負極を作製した。まず、負極活物質を以下のようにして作製した。金属ケイ素と二酸化ケイ素を混合した原料を反応炉に導入し、 $10\text{Pa}$ の真空度の雰囲気中で気化させたものを吸着板上に堆積させ、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た。このようにして得たケイ素化合物粒子の $\text{SiO}_x$ の $x$ の値は1.0であった。続いて、ケイ素化合物粒子の粒径を分級により調整した。その後、熱分解CVDを行うことで、ケイ素化合物粒子の表面に炭素材を被覆した。これを負極活物質粒子とした。

## 【0119】

続いて、負極活物質粒子に酸化還元法によりリチウムを挿入し改質した。まず、負極活物質粒子を、リチウム片とビフェニルをテトラヒドロフラン(以下、THFとも呼称する)に溶解させた溶液(溶液A<sub>1</sub>)に浸漬した。実施例1-1の溶液A<sub>1</sub>は、THF溶媒にビフェニルを $1\text{mol/L}$ の濃度で溶解させた後に、このTHFとビフェニルの混合液に対して10質量%の質量分のリチウム片を加えることで作製した。また、負極活物質粒子を浸漬する際の溶液の温度は $20^\circ\text{C}$ で、浸漬時間は48時間とした。その後、負極活物質粒子を濾取した。以上の処理により、負極活物質粒子にリチウムを挿入した。

## 【0120】

次に、THFにナフタレンを溶解させた溶液(溶液B)に、リチウム挿入後の負極活物質粒子を浸漬した。実施例1-1の溶液Bは、THF溶媒にナフタレンを $2\text{mol/L}$ の濃度で溶解させて作製した。また、負極活物質粒子を浸漬する際の溶液の温度は $20^\circ\text{C}$ 、浸漬時間は30時間とした。その後、負極活物質粒子を濾取した。

## 【0121】

次に、溶液Bに接触させた後の負極活物質粒子を、THFにp-ベンゾキノン $1\text{mol/L}$ の濃度で溶解させた溶液(溶液C)に浸漬した。浸漬時間は10時間とした。その後、負極活物質粒子を濾取した。

## 【0122】

次に、負極活物質粒子を洗浄処理し、洗浄処理後の負極活物質粒子を減圧下で乾燥処理した。

## 【0123】

ここで、実施例1-1で作製した負極活物質粒子を $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ によって測定したところ、図4のようなスペクトルが得られた。図4のスペクトルにおいてベースラインを設定し、ピーク強度を算出したところ、ケミカルシフト値が $-40\sim-60\text{ppm}$ に得られるアモルファスケイ素に由来するピークの強度A、ケミカルシフト値が $-110\text{ppm}$ 付近に得られる二酸化ケイ素領域に由来するピークの強度B、ケミカルシフト値が $-83\text{ppm}$ 付近に得られるSiに由来するピークの強度Cが、下記の式1及び式2を満たしていた。

$$B = 1.5 \times A \quad \dots (1)$$

$$B < C \quad \dots (2)$$

**【0124】**

また、ケミカルシフト値が - 130 ppm 近辺の位置にもピークが得られた。このピークもアモルファスケイ素に由来するピークと推測される。

**【0125】**

以上のようにして作製した負極活物質粒子と、炭素系活物質を 1 : 9 の質量比で配合し、負極活物質を作製した。ここで、炭素系活物質としては、ピッチ層で被覆した天然黒鉛及び人造黒鉛を 5 : 5 の質量比で混合したものを使用した。また、炭素系活物質のメジアン径は 20  $\mu\text{m}$  であった。

10

**【0126】**

次に、作製した負極活物質、導電助剤 1 (カーボンナノチューブ、CNT)、導電助剤 2 (メジアン径が約 50 nm の炭素微粒子)、スチレンブタジエンゴム (スチレンブタジエンコポリマー、以下、SBR と称する)、カルボキシメチルセルロース (以下、CMC と称する) 92.5 : 1 : 1 : 2.5 : 3 の乾燥質量比で混合した後、純水で希釈し負極合剤スラリーとした。尚、上記の SBR、CMC は負極バインダー (負極結着剤) である。

**【0127】**

また、負極集電体としては、厚さ 15  $\mu\text{m}$  の電解銅箔を用いた。この電解銅箔には、炭素及び硫黄がそれぞれ 70 質量 ppm の濃度で含まれていた。最後に、負極合剤スラリーを負極集電体に塗布し真空雰囲気中で 100  $\times$  1 時間の乾燥を行った。乾燥後の、負極の片面における単位面積あたりの負極活物質層の堆積量 (面積密度とも称する) は 5 mg /  $\text{cm}^2$  であった。

20

**【0128】**

次に、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) およびジメチルカーボネート (DMC)) を混合した後、電解質塩 (六フッ化リン酸リチウム :  $\text{LiPF}_6$ ) 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  $\text{FEC} : \text{EC} : \text{DMC} = 10 : 20 : 70$  とし、電解質塩の含有量を溶媒に対して 1.2 mol / kg とした。

**【0129】**

30

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、負極集電体の一端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 (厚さ 12  $\mu\text{m}$ ) を用いた。続いて、外装部材間に電極体を挟んだ後、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。

40

**【0130】**

以上のようにして作製した二次電池のサイクル特性及び初回充放電特性を評価した。

**【0131】**

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、0.2 C で 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 499 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、0.2 C 充放電で得られた 500 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、容量維持率 (以下、単に維持率ともいう) を算出した。通常サイクル、すなわち 3 サイクル目から 499 サイクル目までは、充電 0.7 C、放電 0.5 C で充放電を行った。

50

## 【0132】

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。

## 【0133】

また、上記のように作製した負極と対極リチウムとから、2032サイズのコイン電池型の試験セルを作製し、その放電挙動を評価した。より具体的には、まず、対極Liで0Vまで定電流定電圧充電を行い、電流密度が0.05mA/cm<sup>2</sup>に達した時点で充電を終止させた。その後、1.2Vまで定電流放電を行った。この時の電流密度は0.2mA/cm<sup>2</sup>であった。この充放電を30回繰り返し、各充放電において得られたデータから、縦軸を容量の変化率（dQ/dV）、横軸を電圧（V）としてグラフを描き、Vが0.4～0.55（V）の範囲にピークが得られるかを確認した。その結果、30回以内の充放電においてVが0.4～0.55（V）の範囲にピークが得られ、このピークが初めて発現した充放電から30回目の充放電まで、全ての充放電においてこのピークが得られた。

10

## 【0134】

また、以下のようにして、ケイ素系活物質単独（SiO<sub>x</sub>単独）の初回効率を算出した。まず、上記作製した負極活物質粒子とポリアクリル酸を85：15の質量比で混ぜ、この混合物を銅箔に塗布した。この時塗布した混合物の面積密度は約2mg/cm<sup>2</sup>であった。その後、90℃で1時間真空乾燥した後に2032サイズのコイン電池形態で、対極Liを用いて、電圧0Vで電流密度0.2mA/cm<sup>2</sup>で定電流定電圧充電を開始した。そして、電流値が0.1mAとなった時点で定電流定電圧充電を終止させた。続いて、定電流放電を行い電圧が1.2Vに達した時点で放電を終止させた。放電時の電流密度は充電と同じとした。この時、負極にLiをインプットする条件を充電、負極からLiを取り出す条件を放電とした場合、ケイ素系活物質単独（SiO<sub>x</sub>単独）の初回効率は（放電容量）／（充電容量）×100（％）となる。この式を用いてSiO<sub>x</sub>単独の初回効率を算出した。その結果、SiO<sub>x</sub>単独の初回効率は85.4％であった。

20

## 【0135】

（比較例1-1）

図4に示すように、<sup>29</sup>Si-MAS-NMRスペクトルにおけるピーク強度A、B、Cが式1及び式2を満たさない負極活物質粒子を用いたこと以外、実施例1-1と同様に、二次電池の製造を行った。図4からわかるように、ケミカルシフト値が-110ppm付近に得られる二酸化ケイ素領域に由来するピークの強度Bが最も大きいスペクトルとなっている。なお、<sup>29</sup>Si-MAS-NMRスペクトルのケミカルシフト値が-130ppm付近にピークが有るか否かは判別することができなかった。比較例1-1では、実施例1-1の改質を行っていないこと以外、実施例1-1と同様の手順で作製した負極活物質粒子を用いた。

30

## 【0136】

また、比較例1-1で作製した二次電池と同様の負極と対極リチウムとから、2032サイズのコイン電池型の試験セルを作製し、その放電挙動を実施例1-1と同様に評価した。その結果、30回以内の充放電においてVが0.4～0.55（V）の範囲にピークが得られた。また、この改質を行っていない粒子について、実施例1-1と同様にSiO<sub>x</sub>単独の初回効率を算出したところ、SiO<sub>x</sub>単独の初回効率は71％であった。

40

## 【0137】

（比較例1-2）

図4に示すように、<sup>29</sup>Si-MAS-NMRスペクトルにおけるピーク強度A、B、Cが式2を満たさない負極活物質粒子を用いたこと以外、実施例1-1と同様に、二次電池の製造を行った。なお、<sup>29</sup>Si-MAS-NMRスペクトルのケミカルシフト値が-130ppm付近にピークが発現していた。

## 【0138】

50

比較例 1 - 2 では、酸化還元法による改質時の負極活物質粒子の各溶液への浸漬時間を実施例 1 - 1 の半分としたこと以外、実施例 1 - 1 と同様の手順で作製した負極活物質粒子を用いた。酸化還元法では溶液への浸漬時間や攪拌条件を調整することで、負極活物質粒子へ  $\text{Li}$  を挿入する深度が調整可能である。これにより、ピーク強度 A、B、C を調整できる。実施例 1 - 1 では比較例 1 - 2 よりも深い深度まで  $\text{Li}$  が挿入されていた。

#### 【0139】

また、比較例 1 - 2 で作製した二次電池と同様の負極と対極リチウムとから、2032 サイズのコイン電池型の試験セルを作製し、その放電挙動を実施例 1 - 1 と同様に評価した。その結果、30 回以内の充放電において  $V$  が 0.4 ~ 0.55 (V) の範囲にピークが得られた。また、この粒子について、実施例 1 - 1 と同様に  $\text{SiO}_x$  単独の初回効率を算出したところ、 $\text{SiO}_x$  単独の初回効率は 80.1 % であった。

10

#### 【0140】

このとき、実施例 1 - 1 及び比較例 1 - 1、1 - 2 の負極活物質粒子は以下のような性質を有していた。負極活物質粒子のメジアン径  $D_{50}$  は 4.0  $\mu\text{m}$  であった。また、ケイ素化合物は、X 線回折により得られる  $\text{Si}(111)$  結晶面に起因する回折ピークの半値幅 (2  $\theta$ ) が 2.593° であり、 $\text{Si}(111)$  結晶面に起因する結晶子サイズは 3.29 nm であった。また、負極活物質粒子の表面の炭素材の平均厚さは 100 nm であった。

#### 【0141】

表 1 に実施例 1 - 1、比較例 1 - 1、1 - 2 の結果を示す。

20

#### 【0142】

#### 【表 1】

$\text{SiO}_x$   $x=1$   $D_{50}=4\mu\text{m}$ , 銅箔:炭素70ppm,硫黄70ppm,  $\text{SiO}_x$ 比率 10質量%, 正極NCA, 炭素材平均厚さ100nm,  $\text{Si}(111)$ 半値幅2.593° 結晶子3.29nm,  $dQ/dV$ ピーク有

表1	式1	式2	-130ppmピークの有無	維持率 (%)	初期効率 (%)
比較例1-1	満たさず	満たさず	判別不可	75.0	84.0
比較例1-2	満たさず	満たす	有り	77.0	86.5
実施例1-1	満たす	満たす	有り	82.0	89.1

#### 【0143】

30

表 1 から分かるように、式 1 及び式 2 を両方とも満たす実施例 1 - 1 では、比較例 1 - 1、1 - 2 よりも初期効率が向上した。また、サイクル特性については、実施例 1 - 1 では、負極効率が向上することで負極終止電位が低くなり、 $\text{Li}$  シリケート分解領域を使用しづらい方向へシフトするため、サイクル維持率も向上した。特に、NCA を用いた正極と本発明の負極を組み合わせることで電池特性の向上効果を効果的に発揮することができる。さらに、NCA を用いた正極は実電池使用範囲における初期効率が約 89 % 程度であり、実施例 1 - 1 で作製した負極の効率と類似している。そのため正極側を安全に使うことができる。

#### 【0144】

(実施例 2 - 1、2 - 2、比較例 2 - 1、2 - 2)

40

ケイ素化合物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、ケイ素化合物の原料中の金属ケイ素と二酸化ケイ素との比率や加熱温度を変化させることで、酸素量を調整した。実施例 2 - 1、2 - 2、比較例 2 - 1、2 - 2 における、 $\text{SiO}_x$  で表されるケイ素化合物の  $x$  の値を表 2 中に示した。

#### 【0145】

## 【表 2】

SiO<sub>x</sub> D<sub>50</sub>=4 μm, 銅箔:炭素70ppm, 硫黄70ppm, SiO<sub>x</sub>比率 10質量%,  
正極NCA, 炭素材平均厚さ100nm, Si(111)半値幅2.593° 結晶子3.29nm,  
式1及び式2を満たす, -130ppmピーク有

表2	x	dQ/dVピーク の有無	維持率 (%)	初期効率 (%)
実施例1-1	1	有	82.0	89.1
比較例2-1	0.3	無	69.0	91.0
実施例2-1	0.5	無	78.5	90.0
実施例2-2	1.5	有	80.0	89.0
比較例2-2	1.8	有	-	-

10

## 【0146】

表2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  
x 1.6の範囲内の場合、電池特性がより向上した。比較例2-1のように、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2-2に示すように、酸素量が多い場合(x=1.8)は、酸素量が多過ぎる  
ため、リチウムの吸蔵脱離が起きづらいため、実質的にケイ素酸化物の容量が発現しない  
ため、評価を停止した。

## 【0147】

(実施例3-1~3-4、比較例3-1、3-2)

20

ケイ素化合物粒子の結晶性を表3のように変化させたこと以外、実施例1-1と同じ条  
件で二次電池を作製し、サイクル特性及び初回効率を評価した。なお、ケイ素化合物粒子  
中の結晶性は、原料の気化温度の変更、又は、ケイ素化合物粒子の生成後の熱処理で制御  
できる。また、比較例3-1、3-2のようにケイ素化合物粒子の結晶性が高い場合、二  
酸化ケイ素のピーク強度Bに対して、アモルファスケイ素に由来するピーク強度Aの値が  
小さくなるため、式1を満たさなかった。

## 【0148】

## 【表 3】

SiO<sub>x</sub> x=1 D<sub>50</sub>=4 μm, 銅箔:炭素70ppm, 硫黄70ppm, SiO<sub>x</sub>比率 10質量%,  
正極NCA, 炭素材平均厚さ100nm, dQ/dVピーク有, 式2を満たす, -130ppmピーク有

30

表3	式1	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)	維持率 (%)	初期効率 (%)
実施例3-1	満たす	10.123	1.524	82.5	89.0
実施例1-1	満たす	2.593	3.29	82.0	89.1
実施例3-2	満たす	1.845	4.62	81.5	89.0
実施例3-3	満たす	1.755	4.86	81.0	89.0
実施例3-4	満たす	1.218	7.21	80.0	89.1
比較例3-1	満たさず	1.025	8.55	76.0	89.2
比較例3-2	満たさず	0.796	10.84	75.0	89.3

## 【0149】

ケイ素化合物粒子の結晶性に応じて容量維持率および初回効率が変化した。特に半値幅  
が1.2°以上で、尚且つSi(111)面に起因する結晶子サイズが7.5nm以下の  
低結晶性材料で高い容量維持率が得られた。

40

## 【0150】

(実施例4-1~4-5)

負極活物質粒子のメジアン径を表4のように変化させたこと以外、実施例1-1と同じ  
条件で二次電池を作製し、サイクル特性及び初回効率を評価した。

## 【0151】

## 【表 4】

SiO<sub>x</sub> x=1, 銅箔:炭素70ppm, 硫黄70ppm, SiO<sub>x</sub>比率 10質量%,  
正極NCA, 炭素材平均厚さ100nm, dQ/dVピーク有, -130ppmピーク有, 式1及び式2を満たす,  
Si(111)半値幅2.593° 結晶子3.29nm

表4	メジアン径 ( $\mu\text{m}$ )	維持率 (%)	初期効率 (%)
実施例1-1	4	82.0	89.1
実施例4-1	0.5	78.0	88.5
実施例4-2	1	81.5	88.7
実施例4-3	10	81.0	89.2
実施例4-4	15	80.0	89.3
実施例4-5	20	78.0	88.8

10

## 【0152】

ケイ素化合物のメジアン径が0.5  $\mu\text{m}$ 以上であれば、維持率が向上した。これは、ケイ素化合物の質量当たりの表面積が大すぎず、副反応が起きる面積を小さくでき、電解液の消費を抑制できたためと考えられる。一方、メジアン径が15  $\mu\text{m}$ 以下であれば、充電時に粒子が割れ難く、充放電時に新生面によるSEI（固体電解質界面）が生成し難いため、可逆Liの損失を抑制することができる。また、ケイ素系活物質粒子のメジアン径が15  $\mu\text{m}$ 以下であれば、充電時のケイ素化合物粒子の膨張量が大きくなり難いため、膨張による負極活物質層の物理的、電気的破壊を防止できる。

20

## 【0153】

(実施例5-1)

ケイ素化合物粒子の表面に炭素材を被覆しなかったこと以外、実施例1-1と同じ条件で二次電池を作製し、サイクル特性及び初回効率を評価した。

## 【0154】

(実施例5-2～5-6)

ケイ素化合物粒子の表面に被覆された炭素材の平均厚さを変更したこと以外、実施例1-1と同じ条件で二次電池を作製し、サイクル特性及び初回効率を評価した。炭素材の平均厚さは、CVD条件を変更することで調整できる。

## 【0155】

30

## 【表 5】

SiO<sub>x</sub> x=1 D<sub>50</sub>=4  $\mu\text{m}$ , 銅箔:炭素70ppm, 硫黄70ppm, SiO<sub>x</sub>比率 10質量%,  
正極NCA, dQ/dVピーク有, -130ppmピーク有, 式1及び式2を満たす,  
Si(111)半値幅2.593° 結晶子3.29nm

表5	平均厚さ (nm)	維持率 (%)	初期効率 (%)
実施例1-1	100	82.0	89.1
実施例5-1	0	79.0	88.0
実施例5-2	5	82.0	89.0
実施例5-3	10	82.2	89.1
実施例5-4	500	82.5	89.0
実施例5-5	1000	82.6	89.0
実施例5-6	5000	82.5	88.5

40

## 【0156】

表5からわかるように、炭素材の平均厚さが10 nm以上で導電性が特に向上するため、容量維持率及び初期効率を向上させることができる。一方、炭素材の平均厚さが5000 nm以下であれば、電池設計上、ケイ素化合物粒子の量を十分に確保できるため、電池容量が低下することが無い。

## 【0157】

(実施例6-1)

50

負極の集電体として、炭素及び硫黄を含まない銅箔を用いたこと以外、実施例 1 - 1 と同じ条件で二次電池を作製し、サイクル特性及び初回効率を評価した。

【 0 1 5 8 】

【表 6】

SiO<sub>x</sub> x=1 D<sub>50</sub>=4 μm, SiO<sub>x</sub>比率 10質量%, 正極NCA, 炭素材平均厚さ100nm,  
dQ/dVピーク有, -130ppmピーク有, 式1及び式2を満たす,  
Si (111)半値幅2.593° 結晶子3.29nm

表6	銅箔中の炭素及び硫黄 の有無	維持率 (%)	初期効率 (%)
実施例1-1	有	82.0	89.1
実施例6-1	無	80.0	89.0

10

【 0 1 5 9 】

負極の集電体に炭素及び硫黄をそれぞれ70質量ppm以下含む場合、集電体の強度が向上する。従って、二次電池の充放電時における膨張、収縮が大きいケイ素系負極活物質を用いる場合、これに伴う集電体の変形及び歪みを抑制でき、実施例 1 - 1 のように電池特性、特にサイクル特性が向上する。

【 0 1 6 0 】

(実施例 7 - 1)

負極活物質中の負極活物質粒子(ケイ素系活物質粒子)の質量の割合を変更したこと以外、実施例 1 - 1 と同じ条件で二次電池を作製し、電池容量の増加率を評価した。

20

【 0 1 6 1 】

(比較例 7 - 1)

負極活物質中の負極活物質粒子(ケイ素系活物質粒子)の質量の割合を変更したこと以外、比較例 1 - 1 と同じ条件で二次電池を作製し、電池容量の増加率を評価した。

【 0 1 6 2 】

図5に、実施例 7 - 1 と比較例 7 - 1 における負極活物質の総量に対するケイ素系活物質粒子の割合と二次電池の電池容量の増加率との関係を表すグラフを示す。図5から分かるように、実施例 7 - 1 においてケイ素系の化合物の割合が6質量%以上となると、電池容量の増加率は比較例 7 - 1 に比べて大きくなり、体積エネルギー密度が、特に顕著に増加する。

30

【 0 1 6 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。

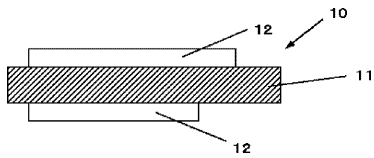
【符号の説明】

【 0 1 6 4 】

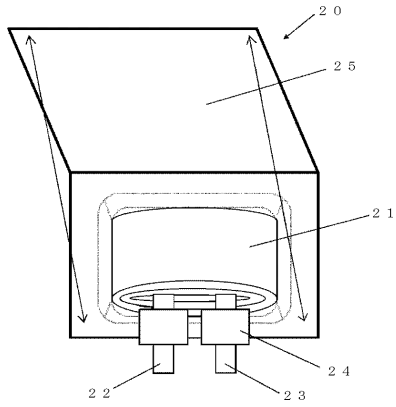
1 0 ... 負極、 1 1 ... 負極集電体、 1 2 ... 負極活物質層、  
2 0 ... リチウム二次電池(ラミネートフィルム型)、 2 1 ... 巻回電極体、  
2 2 ... 正極リード、 2 3 ... 負極リード、 2 4 ... 密着フィルム、  
2 5 ... 外装部材。

40

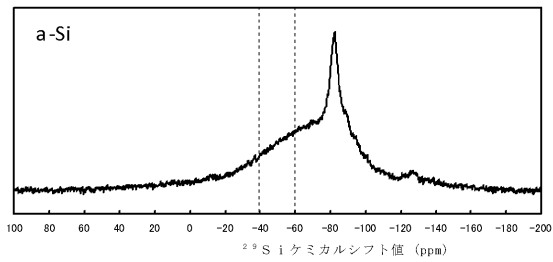
【図 1】



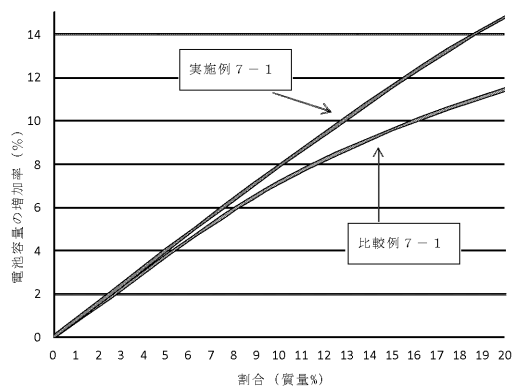
【図 2】



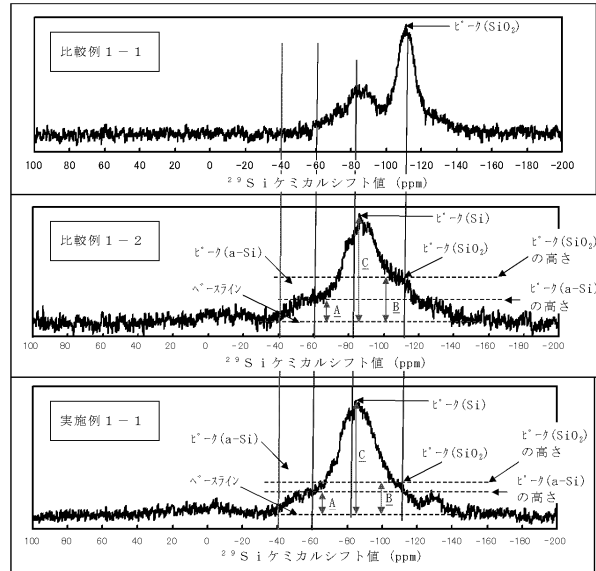
【図 3】



【図 5】



【図 4】





---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<b>H 0 1 M</b>	<b>4/13</b>	<b>(2010.01)</b>	H 0 1 M	4/38 Z
			H 0 1 M	4/133
			H 0 1 M	4/13

(56)参考文献 国際公開第2015/025443(WO, A1)  
 特開2014-132529(JP, A)  
 特開2014-164871(JP, A)  
 特開2001-220125(JP, A)  
 特表2014-528893(JP, A)  
 国際公開第2015/098024(WO, A1)  
 特開2002-184411(JP, A)  
 国際公開第2015/015795(WO, A1)

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