

(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2015-32447
(P2015-32447A)

(43) 公開日 平成27年2月16日(2015.2.16)

(51) Int.Cl.		F 1	テーマコード (参考)	
HO 1 M	4/38 (2006.01)	HO 1 M	4/38	Z 5 H O 5 O
HO 1 M	4/587 (2010.01)	HO 1 M	4/587	
HO 1 M	4/48 (2010.01)	HO 1 M	4/48	
HO 1 M	4/58 (2010.01)	HO 1 M	4/58	
HO 1 M	4/36 (2006.01)	HO 1 M	4/36	E

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-161099 (P2013-161099)	(71) 出願人	000235783 尾池工業株式会社 京都府京都市下京区仏光寺通西洞院西入木 賤山町181番地
(22) 出願日	平成25年8月2日 (2013.8.2)	(72) 発明者	亀井 明果 京都市南区上鳥羽大物町65 尾池工業株 式会社内
		(72) 発明者	竹中 利夫 京都市南区上鳥羽大物町65 尾池工業株 式会社内
		(72) 発明者	榎原 千裕 京都市南区上鳥羽大物町65 尾池工業株 式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極材料、及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 負極材料である炭素の性能を一層向上させられる、シリコンを吸蔵脱離可能とする性質を有する鱗片状微粉末と、従来負極材料として用いられてきた炭素と、を混合させた負極材料と、それを用いたリチウム二次電池とを提供する。

【解決手段】 (A) (ア) リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする金属単体、合金、又は金属化合物、の何れか単体による層、若しくは複数による積層、による薄膜、又は(B) (ア) リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする金属単体、合金、又は金属化合物、の何れか単体による層、及び(イ) リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能としない金属単体、又は合金、の何れか単体による層、の双方の層を用いて、合計2層以上となるように積層してなる薄膜、の何れかの薄膜を微粉碎したものである鱗片状微粉末と、炭素と、を混合して得られてなることを特徴とする負極材料とした。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) (ア) リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする金属単体、合金、又は金属化合物、の何れか単体による層、若しくは複数による積層、による薄膜、

又は

(B) (ア) リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする金属単体、合金、又は金属化合物、の何れか単体による層、及び

(イ) リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能としない金属単体、又は合金、の何れか単体による層、

の双方の層を用いて、合計 2 層以上となるように積層してなる薄膜、

の何れかの薄膜を微粉碎したものである鱗片状微粉末と、

炭素と、

を混合して得られてなることを特徴とする、リチウム二次電池電極に用いるための負極材料。

10

【請求項 2】

樹脂による剥離層を積層してなる高分子樹脂フィルムの剥離層表面に対し、

(A) (ア) リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする金属単体、合金、又は金属化合物、の何れか単体による層、若しくは複数による積層、による薄膜、

又は

(B) (ア) リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする金属単体、合金、又は金属化合物、の何れか単体による層、及び

(イ) リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能としない金属単体、又は合金、の何れか単体による層、

の双方の層を用いて、合計 2 層以上となるように積層してなる薄膜、

の何れかの薄膜を、真空蒸着法、又はスパッタリング法によって前記剥離層表面に積層して積層体を得る積層体製造工程と、

前記樹脂を溶解させることができる溶剤を用いつつ前記積層体から前記薄膜を剥離する薄膜層剥離工程と、

前記溶剤中に存在する前記薄膜を微粉碎する微粉碎工程と、

前記微粉碎工程後に、前記溶剤を除去する溶剤除去工程と、

を実行することにより得られてなる鱗片状微粉末と、

炭素と、

を混合して得られてなることを特徴とする、リチウム二次電池電極に用いるための負極材料。

20

30

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の負極材料であって、

前記鱗片状微粉末の、

1 個の前記鱗片状微粉末の略平面視における端から端の長さのうち最も長い長さ、の前記鱗片状微粉末全体の値の平均値である平均長径が 0.1 μm 以上 100 μm 以下であり、

1 個の前記鱗片状微粉末の略側面視における厚み、の前記鱗片状微粉末全体の値の平均値である平均厚みが 0.01 μm 以上 5 μm 以下であること、

を特徴とする、負極材料。

40

【請求項 4】

請求項 1 ないし請求項 3 の何れか 1 項に記載の負極材料であって、

前記鱗片状微粉末の前記平均長径と前記平均厚みとの比、即ち平均長径 / 平均厚みで示されるアスペクト比が 5 以上であること、

50

を特徴とする、負極材料。

【請求項 5】

請求項 1 ないし請求項 4 の何れか 1 項に記載の負極材料であって、
前記薄膜が、

(ア) リチウムを吸蔵脱離可能とする物質として次の(1)～(3)に示す一群の何れか
を用いてなる単層又は複数層による薄膜であること、
を特徴とする、負極材料。

(1) 金属単体：シリコン、スズ、ゲルマニウム、アルミニウム、インジウム、マグネシウム、カルシウム、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、銀、金、亜鉛、カドミウム

10

(2) 合金：スズ-銅合金(Cu5Sn5)、ケイ素-マグネシウム合金(Mg2Si)、鉄-スズ合金(Sn2Fe)、スズ-ニッケル合金(Ni_xSn)、スズ-コバルト合金(Co_xSn)、ケイ素-ニッケル合金(NiSi)、ケイ素-鉄合金(FeSi)、ニッケル-マグネシウム合金(Mg_xNi)、アンチモン-スズ合金(SnSb)、アンチモン-インジウム合金(InSb)、銀-スズ-アンチモン合金(AgSnSb)、

(3) 金属化合物：(1)で示した金属単体を主とする酸化物又は硫化物、又は遷移金属酸化物又は硫化物

【請求項 6】

請求項 2 ないし請求項 5 の何れか 1 項に記載の負極材料であって、
前記薄膜が、

20

(イ) リチウムを吸蔵脱離可能としない物質として次の(4)～(5)に示す一群の中の
何れかを用いてなること、

を特徴とする、負極材料。

(4) 金属単体：チタン、マンガン、鉄、ニッケル、クロム、銅、ジルコニウム、モリブデン、タンタル、タングステン

(5) 合金：(4)で示した金属単体を主とする合金

【請求項 7】

請求項 1 ないし請求項 6 の何れか 1 項に記載の負極材料であって、
前記鱗片状微粉末と、前記炭素との混合の比率が、

30

前記鱗片状微粉末が重量比で全体の 40% 未満であること、

を特徴とする、負極材料。

【請求項 8】

請求項 1 ないし請求項 6 の何れか 1 項に記載の負極材料であって、
前記鱗片状微粉末と、前記炭素との混合の比率が、
前記鱗片状微粉末が重量比で全体の 40% 以上 60% 以下であること、
を特徴とする、負極材料。

【請求項 9】

請求項 1 ないし請求項 6 の何れか 1 項に記載の負極材料であって、
前記鱗片状微粉末と、前記炭素との混合の比率が、
前記炭素が重量比で全体の 40% 未満であること、
を特徴とする、負極材料。

40

【請求項 10】

請求項 1 ないし請求項 9 の何れか 1 項に記載の負極材料を用いてなること、
を特徴とする、リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は負極材料及びそれを用いたリチウム二次電池に関する発明であり、具体的には

50

、リチウム二次電池の負極に用いる炭素にリチウム二次電池の寿命をより長期化することを可能とした鱗片状微粉末を加えた負極材料、及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池が商業用に開発され発表されて以降、一気に二次電池の主流となつた。これはリチウム二次電池の標準電圧が3.7Vであること、つまりニッケルカドミウム電池の約3倍、鉛蓄電池の約2倍、もあるという長所を備えているからである。さらに他の二次電池に比べ高エネルギー密度を有し、内部抵抗が低く、充放電による電池容量の低下が少ない、即ち充放電サイクル特性が他の方式に比べて高い、即ち電池寿命が長い、という利点を備えていることも、広く流通する要因としてあげられる。

10

【0003】

昨今、このリチウム二次電池にはより一層の高容量が求められるようになってきている。容量が大きくなれば、それを用いるスマートフォンなどの電池の持続時間が長くなり、又は電池の薄型化に寄与でき、航空機や乗用車などに用いられることを想定しても、過重量などの問題に対処するために高容量であることが求められる。

【0004】

そしてそのような電池の特性を決定する大きな要因が負極材料の選択である。

その負極材料として、現在主として黒鉛などの炭素材料が使用されている。ちなみに黒鉛の理論容量は372mAh/gである。

20

【0005】

炭素を負極として用いるリチウム二次電池が商品化されて以来、リチウム二次電池の有するエネルギー密度は2倍以上に向上したが、現在、リチウム二次電池を利用する携帯電話やノートパソコン等のいわゆるモバイル機器が高性能化を進めていくのに対し、炭素を負極として用いる従来のリチウム二次電池のエネルギー密度を向上させることはほぼ限界に達している、という課題がある。つまり、炭素を負極として用いた場合、そのサイクル特性は良好なものである一方、充放電容量が求められるまでに大きく出来ない、という問題が生じるからである。

【0006】

そこで炭素材料の代わりに、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、スズ、鉛、シリコンなどのようなリチウムと合金化する金属または合金を使用する検討が進められた。なかでも、シリコンは理論容量4200mAh/gと極めて大きく、炭素に変わる高容量負極として期待される。

30

【0007】

シリコンの具体的な利用例として例えば、集電体として銅板を用い、この銅板の表面に化学気相成長法(CVD法)などによって薄膜状の非晶質シリコンや微結晶シリコンを積層したものに関する技術が開発されている。

【0008】

しかしシリコンを負極に用いる場合、シリコンはリチウムの吸蔵脱離に伴いシリコン負極が膨張と収縮を繰り返すため、シリコン粒子の割れによる微粒子化や、集電体として用いられる銅板からの剥離により、サイクル特性が悪い、という問題があった。

40

【0009】

つまりこのような現象が繰り返されると、やがて負極が変形してしまい、その結果電池のエネルギー密度が低下してしまうことが考えられ、また膨張と収縮とを繰り返すことにより銅板に積層されているシリコン薄膜がやがて銅板から脱離する現象が生じ、その結果電池のサイクル特性が劣化してしまうことが考えられる。つまりシリコンを負極に用いる場合、サイクル特性が好ましいものと言えず、炭素の場合と比べても良好であるとは言えないものであった。

【0010】

そこで例えば炭素とシリコンとをアロイングしたものを用いることが考えられるが、こ

50

の場合、必ずしも所望の通りにこれらが均質にアロイングされるとは限らず、またアロイングを行う作業そのものが複雑である、という問題点があった。

【0011】

そこで例えば特許文献1に記載の発明では、負極材料層としてシリコンに銅を固溶させた薄膜を用いることによりリチウムの吸蔵量を抑制し、その結果リチウムを吸蔵脱離した場合の負極材料の膨張を抑制する、即ちシリコンを薄膜化したシリコン負極の膨張と収縮に伴う負極材料の劣化を抑制し、良好なサイクル特性を持つようにしたものが開示されている。

【0012】

特許文献2には、シリコンの微結晶がシリコン系化合物に分散した構造を有する粒子の表面を炭素でコーティングすることで、シリコンの膨張と収縮に伴う負極材料の劣化を抑制し、大容量の充放電容量が可能にしたものが開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2002-289177号公報

【特許文献2】特開2004-47404号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

しかしこの特許文献1に記載の発明では、シリコンを銅に固溶させた薄膜を集電体表面に積層しているので、確かにこれをリチウム二次電池の負極に用いてもある程度膨張収縮による影響を回避できるかも知れないが、それはシリコンにリチウムを積極的に吸蔵させないことを前提としているものであり、エネルギー密度を高く維持することが出来ない、という問題を呈していた。また集電体表面に薄膜を積層する前にシリコンを銅に固溶させるという作業が必要であり実際の負極製造において余分な工程を課せられることになり、好ましいものとは言えない。またシリコンを銅に固溶させるとしても、それらが理想的に均等に分散、存在しているかどうかは確実ではなく、つまり薄膜中にシリコンと銅とが偏在してしまうと当初期待した効果がさほど得られない、という問題も呈していた。

20

【0015】

一方、エネルギー密度の観点から検討すると、実用的なリチウム二次電池の負極としてシリコンを薄膜化したシリコン負極を用いる場合、シリコンの薄膜には5 μm程度の膜厚が必要とされる。しかし膜厚が厚くなるとシリコン負極のサイクル特性は急激に低下してしまい、その結果シリコン薄膜を用いたリチウム二次電池を実用化することは大変困難である。そして特許文献1に記載の発明では、シリコンに銅を固溶させた薄膜を用いることによりリチウムの吸蔵量を抑制し、負極材料の膨張を抑制することが開示されているものの、この手法であればシリコンの高いエネルギー密度を有効に利用できず、やはり問題であった。

30

【0016】

特許文献2ではシリコン粒子の表面に炭素をコーティングするという高度な技術が必要になり、表面を均一にコーティングできないとシリコン粒子の反応が不均一となり電気特性に影響が出るといった問題がある。

40

【0017】

そこで本発明はこのような問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、サイクル特性に優れたりチウム二次電池を得るために、負極材料である炭素の性能を一層向上させる、シリコンを吸蔵脱離可能とする性質を有する鱗片状微粉末と、従来負極材料として用いられてきた炭素と、を混合させた負極材料と、それを用いたリチウム二次電池とを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0018】

50

以上の課題を解決するために、本願発明の請求項1に記載の負極材料は、(A)(ア)リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする金属単体、合金、又は金属化合物、の何れか単体による層、若しくは複数による積層、による薄膜、又は(B)(ア)リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする金属単体、合金、又は金属化合物、の何れか単体による層、及び(イ)リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能としない金属単体、又は合金、の何れか単体による層、の双方の層を用いて、合計2層以上となるように積層してなる薄膜、の何れかの薄膜を微粉碎したものである鱗片状微粉末と、炭素と、を混合して得られてなることを特徴とする。

【0019】

本願発明の請求項2に記載の負極材料は、樹脂による剥離層を積層してなる高分子樹脂フィルムの剥離層表面に対し、(A)(ア)リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする金属単体、合金、又は金属化合物、の何れか単体による層、若しくは複数による積層、による薄膜、又は(B)(ア)リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする金属単体、合金、又は金属化合物、の何れか単体による層、及び(イ)リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能としない金属単体、又は合金、の何れか単体による層、の双方の層を用いて、合計2層以上となるように積層してなる薄膜、の何れかの薄膜を、真空蒸着法、又はスパッタリング法によって前記剥離層表面に積層して積層体を得る積層体製造工程と、前記樹脂を溶解させることができ可能な溶剤を用いつつ前記積層体から前記薄膜を剥離する薄膜層剥離工程と、前記溶剤中に存在する前記薄膜を微粉碎する微粉碎工程と、前記微粉碎工程後に、前記溶剤を除去する溶剤除去工程と、を実行することにより得られてなる鱗片状微粉末と、炭素と、を混合して得られてなることを特徴とする。

【0020】

本願発明の請求項3に記載の発明は、請求項1又は請求項2に記載の負極材料であって、前記鱗片状微粉末の、1個の前記鱗片状微粉末の略平面視における端から端の長さのうち最も長い長さ、の前記鱗片状微粉末全体の値の平均値である平均長径が0.1μm以上100μm以下であり、1個の前記鱗片状微粉末の略側面視における厚み、の前記鱗片状微粉末全体の値の平均値である平均厚みが0.01μm以上5μm以下であること、を特徴とする。

【0021】

本願発明の請求項4に記載の発明は、請求項1ないし請求項3の何れか1項に記載の負極材料であって、前記鱗片状微粉末の前記平均長径と前記平均厚みとの比、即ち平均長径/平均厚みで示されるアスペクト比が5以上であること、を特徴とする。

【0022】

本願発明の請求項5に記載の発明は、請求項1ないし請求項4の何れか1項に記載の負極材料であって、前記薄膜が、(ア)リチウムを吸蔵脱離可能とする物質として次の(1)～(3)に示す一群の何れかを用いてなる単層又は複数層による薄膜であること、を特徴とする。

(1) 金属単体：シリコン、スズ、ゲルマニウム、アルミニウム、インジウム、マグネシウム、カルシウム、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、銀、金、亜鉛、カドミウム

(2) 合金：スズ-銅合金(Cu5Sn5)、ケイ素-マグネシウム合金(Mg2Si)、鉄-スズ合金(Sn2Fe)、スズ-ニッケル合金(Ni_xSn)、スズ-コバルト合金(Co_xSn)、ケイ素-ニッケル合金(NiSi)、ケイ素-鉄合金(FeSi)、ニッケル-マグネシウム合金(Mg_xNi)、アンチモン-スズ合金(SnSb)、アンチモン-インジウム合金(InSb)、銀-スズ-アンチモン合金(AgSnSb)、

(3) 金属化合物：(1)で示した金属単体を主とする酸化物又は硫化物、又は遷移金属酸化物又は硫化物

【0023】

本願発明の請求項6に記載の発明は、請求項2ないし請求項5の何れか1項に記載の負極材料であって、前記薄膜が、(イ)リチウムを吸蔵脱離可能としない物質として次の(4)～(5)に示す一群の中の何れかを用いてなること、を特徴とする。

10

20

30

40

50

(4) 金属単体：チタン、マンガン、鉄、ニッケル、クロム、銅、ジルコニウム、モリブデン、タンタル、タングステン

(5) 合金：(4)で示した金属単体を主とする合金

【0024】

本願発明の請求項7に記載の発明は、請求項1ないし請求項6の何れか1項に記載の負極材料であって、前記鱗片状微粉末と、前記炭素との混合の比率が、前記鱗片状微粉末が重量比で全体の40%未満であること、を特徴とする。

【0025】

本願発明の請求項8に記載の発明は、請求項1ないし請求項6の何れか1項に記載の負極材料であって、前記鱗片状微粉末と、前記炭素との混合の比率が、前記鱗片状微粉末が重量比で全体の40%以上60%以下であること、を特徴とする。

10

【0026】

本願発明の請求項9に記載の発明は、請求項1ないし請求項6の何れか1項に記載の負極材料であって、前記鱗片状微粉末と、前記炭素との混合の比率が、前記炭素が重量比で全体の40%未満であること、を特徴とする。

【0027】

本願発明の請求項10に記載のリチウム二次電池に関する発明は、請求項1ないし請求項9の何れか1項に記載の負極材料を用いてなること、を特徴とする。

20

【発明の効果】

【0028】

以上のように、本願発明にかかる負極材料であれば、従来リチウム二次電池の負極材料として用いられてきた炭素に、リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする鱗片状微粉末を加えることで、リチウム二次電池のサイクル特性を良好なものに出来る。また炭素よりも充電容量を拡大しようとしてシリコン又はシリコン系物質を負極材料に用いた場合、負極材料の体積膨張率があまりにも大きく、即ち負極材料の体積変化があまりにも激しすぎるために結果としてリチウム二次電池の破損という問題が生じていたが、本発明に係る負極材料であれば従来より使用されている炭素を主として用いることもあり、故に安全性が確立していると言えるので、容易に破損するという問題を解消することが出来る。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本願発明の実施の形態について説明する。尚、ここで示す実施の形態はあくまで一例であって、必ずしもこの実施の形態に限定されるものではない。

30

【0030】

(実施の形態1)

本願発明にかかる負極材料につき、第1の実施の形態として説明する。尚、以下の説明においてかかる負極材料はリチウム二次電池に用いることを想定して説明をする。

【0031】

本実施の形態にかかる負極材料は以下の構成を有する。即ち、

(A) (ア) リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする金属単体、合金、又は金属化合物、の何れか単体による層、若しくは複数による積層、による薄膜

40

と炭素と、を混合して得られてなるものである。

【0032】

以下、順次説明をする。尚、本願発明において鱗片状微粉末の個々の形状は、単純に薄膜を微粉碎することで鱗片状となっている点に特徴がある。即ち、文字通り個々を拡大するとあたかも魚の鱗のようにも見える、扁平で平面が強調された微粉末と言える。

【0033】

まず鱗片状微粉末につき説明する。

この鱗片状微粉末は本実施の形態においては金属単体、合金、又は金属化合物の何れか1種類からなる薄膜が微粉碎されたものであるが、重要なことは上述の通り、これらの何れを選択しても、その物質はリチウムを吸蔵脱離可能とすることが可能な物質とすること

50

である。そしてそのような物質は多種存在するが、例えば以下のようなものが挙げられる。

【0034】

即ち、

(1) 金属単体としては、シリコン、スズ、ゲルマニウム、アルミニウム、インジウム、マグネシウム、カルシウム、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、銀、金、亜鉛、カドミウム、等であり、

(2) 合金としては、スズ-銅合金 (Cu 5 Sn 5)、ケイ素-マグネシウム合金 (Mg 2 Si)、鉄-スズ合金 (Sn 2 Fe)、スズ-ニッケル合金 (Ni x Sn)、スズ-コバルト合金 (Co x Sn)、ケイ素-ニッケル合金 (Ni Si)、ケイ素-鉄合金 (Fe Si)、ニッケル-マグネシウム合金 (Mg x Ni)、アンチモン-スズ合金 (Sn Sb)、アンチモン-インジウム合金 (In Sb)、銀-スズ-アンチモン合金 (Ag Sn Sb)、等であり、

さらに

(3) 金属化合物、として(1)で示した金属単体を主とする酸化物又は硫化物、又は遷移金属酸化物又は硫化物、等であるもの、

が挙げられる。

【0035】

以下の本実施の形態の説明においてはシリコン単体からなるシリコン薄膜を微粉碎したものを想定する。そしてこのシリコン薄膜を微粉碎した薄膜微粉末の形状は前述の通り基本的に鱗片状である。

【0036】

ここで鱗片状微粉末の形状の平均厚みと平均長径につき説明する。

本実施の形態にかかる微粉末は、文字通り鱗片状の外観を有している。つまりそれぞれ非常に微細な粉状となっているが、その個々を観察するとその殆ど何れもが鱗片状の外観を有している。これは薄膜を微粉碎することにより得られるものだからであり、当然、破碎された個々の物質は偏平なものとなっている。

【0037】

そして個々の鱗片状微粉末につきさらに観察すると、略平面視において、その端から端の長さは当然個々にあっては全く異なるが、その個々の有する長さのうち最長のものを定め、個の有する最大長の鱗片状微粉末における平均値、即ち端から端の長さの平均値である平均長径であって、本実施の形態において好適な値の範囲を考察すると、本実施の形態にかかる鱗片状微粉末では0.1 μm以上100 μm以下であることが好ましい。さらによくは0.1 μm以上50 μm以下であり、よりよくは0.1 μm以上10 μm以下とすることである。

【0038】

また、この鱗片状の金属微粉の略側面視における厚みは、これも当然個々により厚みが違い、また単一の金属微粉であっても拡大して観察すれば完全に均一な厚みを有するものではないが、個々の厚みを平均した平均厚みは本実施の形態においては0.01 μm以上5 μm以下であることが好ましい。さらによくは0.01 μm以上3 μm以下とすることである。

【0039】

そして鱗片状微粉末のアスペクト比、即ち平均長径/平均厚みが5以上、よりよくは10以上となるような鱗片状微粉末としておけば、その鱗片状微粉末の形状は本実施の形態において好ましい偏平形状を有したものであることを意味する。

【0040】

これら平均長径、平均厚み、アスペクト比の数値範囲が前述の通りであることが好ましい理由については別途後述する。

【0041】

以上、本実施の形態において鱗片状微粉末の平均長径、平均厚み、アスペクト比に関する

10

20

30

40

50

る数値範囲をこのように定めることにより、必要以上に小さすぎず、また必要以上に大きすぎない、適正なサイズの鱗片状微粉末としている。

【0042】

尚、上記で述べた金属微粉の平均長径と平均厚みは、次の方法にて求めた。また本実施の形態に限らず、本願発明においては全て同様であることを断つておく。

【0043】

まず平均長径はレーザ回折・散乱式粒度分布測定装置を用いて測定し、その結果得られた50%平均粒子径（メディアン径）を平均長径とした。

【0044】

また平均厚みは、後述の本実施の形態にかかる鱗片状微粉末を製造する際に用いる積層の手法において、鱗片状微粉末のもととなる積層箇所の厚みがそのまま鱗片状微粉末の厚みとなるものであって、その厚み測定として蛍光X線分析装置により積層箇所を複数箇所測定し、その平均値として得られた値を平均厚みとした。

【0045】

以上説明した鱗片状微粉末は例えば次のようにして得られる。

まず基材フィルムである高分子樹脂フィルムの表面に樹脂による剥離層を積層する。この際、選択する基材フィルムによっては剥離層を必ずしも設ける必要はないことを断つておく。

【0046】

次に、前述した、リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする金属単体、合金、又は金属化合物、の何れか単体による層（本実施の形態ではシリコン）を薄膜層として、真空蒸着法、又はスパッタリング法等のいわゆるドライコーティング法により前述の剥離層表面に積層して積層体を得る積層体製造工程を実行する。

【0047】

次に、得られた積層体に対し、前述した剥離層を形成する樹脂を溶解させることができ溶剤を用いつつ、積層体から薄膜を剥離する薄膜層剥離工程を実行する。

【0048】

そして溶剤中に存在する薄膜を微粉碎する微粉碎工程を実行し、そしてさらにその後に、溶剤を除去する溶剤除去工程とを経ることにより、本実施の形態にかかる鱗片状微粉末を得る。

【0049】

この手順につき説明する。

基材フィルムとしては従来公知の高分子樹脂フィルムを利用すれば良く、例えばポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルムやポリプロピレンフィルム、ポリアミドフィルムなどが考えられるが、ここでは厚みが25μmのP E Tフィルムを用いることとする。ちなみに、P E Tフィルムであればその扱い等も周知なものであり、容易であるため用いるものである。またP E Tフィルムの厚みに関しては特段制限するものではないが、12μm以上100μm以下程度の厚みであれば以後説明する操作性の観点からも好ましいと言える。

【0050】

尚、本実施の形態において基材フィルムをP E Tフィルムに限定するものではなく、例えば後述する剥離層を溶解させることができる溶剤に対しても耐性を有する高分子樹脂フィルムを基材フィルムとして用いるならば、後述の薄膜層剥離工程を経ても基材フィルムが溶剤により溶解したり損傷したりする事がないので、それを再び基材フィルムとして利用することが可能となり、即ち再利用可能な基材フィルムとして用いることが出来るので好適なものとすることも可能であることを述べておく。

【0051】

P E Tフィルムの表面に剥離層を積層する。この剥離層は、後述の薄膜層剥離工程において特定の溶剤により容易に溶解するものでなければならず、その厚みとしては後述のように特定の溶剤に溶解するレベルの厚みであれば特段これを制限するものではない。そし

10

20

30

40

50

て本実施の形態において剥離層としてはセルロースアセテートブチレート（CAB）等のように、酢酸ブチルなどの有機溶剤にも水にも溶解するものが好適であると考えられ、本実施の形態ではCABを用いるものとする。このCABをグラビアコート法等の、いわゆる公知のウェットコーティング法によりPETフィルムの表面に積層する。さらに述べるならば、PETフィルムをロール・ツー・ロールで搬送しつつ、その途中でCABをグラビアコート法によりPETフィルムに積層していくことでCABが積層されたPETフィルムが得られることとなる。

【0052】

またこのCABによる剥離層の厚みは適宜設定すれば良く、要は、薄すぎて剥離層として充分機能しないことのないように、また厚すぎて後述する薄膜層剥離工程に悪影響を及ぼすことのないような厚みとしておけば良い。

【0053】

PETフィルムの表面にCABによる剥離層を積層してなるフィルムが準備できれば、次にこの剥離層表面にシリコンを積層する積層体製造工程を実行する。

【0054】

ここでシリコンを積層する手法として従来公知のドライコーティングと称される一群の手法の何れかであって良いが、本実施の形態では一般的に行われるところの真空蒸着法によるものとする。

【0055】

シリコンを積層するに際してシリコン薄膜層の厚みは0.01μm以上5μm以下であれば良く、0.01μm以上3μm以下とすればなお良い。これは後述するように、本実施例にかかる鱗片状微粉末は、この積層体製造工程において積層されるシリコン薄膜層が原料となるからである。即ち、このシリコン薄膜層が基材フィルムから剥離し、それを微粉末になるまでに微粉碎されることによって鱗片状微粉末が得られるのであり、得られた鱗片状微粉末の厚みは0.01μm以上5μm以下、より好ましくは0.01μm以上3μm以下であることが望まれるので、そもそも最初に積層する際の厚みを上記範囲内としておけば良いのである。

【0056】

次に、得られた積層体に対し、前述した剥離層を形成する樹脂を溶解させることができ溶剤を用いつつ、積層体から薄膜を剥離する薄膜層剥離工程を実行する。尚本実施の形態では、溶剤として有機溶剤を用いるが、これは剥離層を形成する樹脂に応じて選定すれば良く、例えば水を溶剤としても構わない。何れにせよ、用いられる剥離層に応じたものを選択すれば良い。そしてこの工程を経ることで、溶剤中に剥離された薄膜が存在した溶液を得ることとなる。

【0057】

次に溶剤中に存在する薄膜を微粉碎する微粉碎工程を実行する。この微粉碎工程における粉碎方法は、本実施の形態において特段制限したり特別な方法を選択するものではなく、結果として前述した鱗片状微粉末の大きさ等の数値条件を満たせるように粉碎できれば良い。

【0058】

そして最後に溶剤を除去する溶剤除去工程を実行する。

この段階では鱗片状微粉末は溶剤中に存在した状態であるが、鱗片状微粉末そのものを得るためにには一旦溶剤を除去する必要がある。例えば、最初に高温槽を用いて溶剤を蒸発させ、その後真空乾燥機に移し約1時間乾燥させ、完全に溶剤を蒸発させる、という方法が考えられる。このように加熱及び真空乾燥により溶剤を除去することも考えられるし、分散液を濾過することによって溶剤を除去することも考えられるが、いずれにせよ、溶剤を除去するための手法は特段制限はされない。

【0059】

以上の工程を経ることにより、本実施の形態に鱗片状微粉末を得る。そして得られた鱗片状微粉末と炭素とを混合する。尚、本実施の形態により得られた鱗片状微粉末と炭素と

を混合すること、及びそれを用いてリチウム二次電池用負極材料を得ることに関しては後述する。

【0060】

(実施の形態2)

以上説明した第1の実施の形態にかかる鱗片状微粉末はシリコン単体による単層であるものとしたが、次にこれとは異なる場合につき説明する。

【0061】

発明者の研究により、本願発明により得られる鱗片状微粉末を炭素と共にリチウム二次電池電極として成型しそれを用いる場合、鱗片状微粉末としてシリコン単体による単層である薄膜により得られる微粉末でも好適に利用可能であることがわかったが、それ以外に、リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする物質であるが異なる種類のものを2種類以上積層してなる薄膜を準備し、これを微粉碎した微粉末としても第1の実施の形態の場合と同様の効果を得られることが見いだされた。

10

【0062】

そこで第2の実施の形態としてこの場合につき説明する。尚、基本的に先に説明した第1の実施の形態の場合と同様のものは、その説明を省略する。

【0063】

第1の実施の形態では基材フィルム(PETフィルム)／剥離層、という構成の剥離層側表面にシリコンを単体で単層となるように積層し、これを用いて最終的に微粉末を得ることにつき説明したが、本実施の形態ではこの剥離層の表面に形成される層は単層ではなく、2層以上の複数層であるものとした。

20

【0064】

選択されるべき物質は本実施の形態の場合、何れの層もリチウムを吸蔵脱離可能とすることが可能な物質であり、それらは第1の実施の形態にて示した通りである。

【0065】

例えば「PETフィルム／剥離層」という構成の剥離層側表面に「シリコン／スズ」という構成の薄膜を積層しても構わないし、同じく「シリコン／スズ-銅合金」であっても良く、さらに「スズ／シリコン」や「スズ-銅合金／シリコン」としてあっても構わない。さらには「シリコン／スズ／シリコン」というように3層になっても良いし、同様にさらに複数の層を積層しても構わない。

30

【0066】

これらを、PETフィルム／剥離層の剥離層側に積層する手法は従来公知のいわゆるドライコーティング法によるものであって良く、特段制限するものではない。ここでは積層する薄膜を「シリコン／スズ」という構成としたものとしてさらに説明する。

【0067】

シリコン／スズという構成の薄膜による層の平均厚みは、しかしながら第1の実施の形態の場合と同様0.01μm以上5μm、より好ましくは0.01μm以上3μm以下であることが好ましい。同様にこの薄膜層を微粉碎して得られる薄膜微粉末の平均長径も同様に0.1μm以上100μm以下、より好ましくは0.1μm以上50μm以下、さらに好ましくは0.1μm以上30μm以下、であることが好ましく、アスペクト比についても同様に5以上、より好ましくは10以上、であるものとする。つまり、たとえ層構成が変わろうとも、特に全体としての厚みは第1の実施の形態の場合と同様でなければ同様の効果が得られない。よって、例えば「シリコン／スズ」という構成であって、シリコン層の厚みが2μmであり、そこに積層されているスズ層の厚みが1μmである、という組み合わせでも良いし、シリコン層が0.1μm、スズ層が2.5μm、という組み合わせでも良い。

40

【0068】

そして本実施の形態にかかる鱗片状微粉末は、第1の実施の形態と同様の工程を実施することで得られる。得られた鱗片状微粉末の使い方については後述する。

【0069】

50

(実施の形態 3)

さらに、第1の実施の形態及び第2の実施の形態とは異なる構成を有する鱗片状微粉末について説明する。

【0070】

第1の実施の形態では鱗片状微粉末は例えばシリコン等のリチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする物質1種類のみを用いた単層によるものであり、第2の実施の形態では例えばシリコン/スズといったようなリチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする物質2種類以上を積層した複数層を原料に、それぞれを微粉碎して得られるものであったが、発明者はこれら以外にも、リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能しない物質を、リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする物質と同時に積層してなる薄膜を微粉碎して得られるものであっても同様の効果を生じることを見いだした。そこで本実施の形態ではこの場合につき説明する。尚、本実施の形態にあっても、第1及び第2の実施の形態と同様である部分に関してはその説明を省略する。

10

【0071】

第1及び第2の実施の形態において基材フィルム(PETフィルム)/剥離層、という構成の剥離層側表面にシリコンを単体で単層となるように積層すること、さらに2種類以上のリチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする物質を複数積層してなる場合、につき説明したが、本実施の形態では、(ア)リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする物質と、(イ)リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能としない物質と、を同時に積層した薄膜を用いて鱗片状微粉末分散液を得るものである。

20

【0072】

ここで(ア)リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする物質としては先に述べた通りである。

【0073】

(イ)リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能としない物質としては、
(4)金属単体：チタン、マンガン、鉄、ニッケル、クロム、銅、ジルコニウム、モリブデン、タンタル、タングステン
(5)合金：(4)で示した金属単体を主とする合金
を用いることが考えられる。

30

【0074】

以下、単純に(ア)リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする物質を、(イ)リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能としない物質を×、とすると、本実施の形態における薄膜としては「/×」であっても良く、「/×/」であっても良いし、また「×/ /×」であっても良いし「/ / ×」であっても良く(隣接する×は異なるものとする。)、さらには「×/ ×/」であっても良い。(隣接する×は異なるものとする。)要するに、本実施の形態における薄膜は複数層より構成されるものであって、かつ複数層には必ず1つ以上の(ア)リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする物質と、1つ以上の(イ)リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能としない物質と、を同時に用いる、という条件を満たす、いうことが特徴である。そして本実施の形態としては「シリコン/ニッケル/シリコン」(「/×/」)であるものとする。

40

【0075】

これらの物質を順次PETフィルム/剥離層の剥離層側に積層していくための手法は従来公知のいわゆるドライコーティング法によるものであって良く、特段制限するものではない。

【0076】

また本実施の形態においてもやはり第2の実施の形態において述べたのと同様、シリコン/ニッケル/シリコンという複数の層からなる薄膜層の平均厚みは第1の実施の形態の場合と同様、0.01μm以上5μm、より好ましくは0.01μm以上3μm以下であることが好ましい。そしてこれも同様であるが、各層の厚みは前述の全体の厚み、即ち0.01μm以上5μm以下、より好ましくは0.01μm以上3μm以下となれば良いの

50

であって、例えばシリコン／ニッケル／シリコンの各層厚みがそれぞれ同一に0.3μmであっても良く、また両端のシリコン層厚みは0.5μm、ニッケル層厚みは0.3μm、といったように不均等であっても構わない。

【0077】

同様にこの薄膜層を微粉碎して得られる鱗片状微粉末の平均長径も同様に0.1μm以上100μm以下、より好ましくは0.1μm以上50μm以下、さらに好ましくは0.1μm以上30μm以下、であることが良く、アスペクト比についても同様に5以上、より好ましく亜10以上、あるものとする。

【0078】

そして第1の実施の形態と同様の工程を実施することで、「シリコン／ニッケル／シリコン」という構成を有する鱗片状微粉末を得る。得られた鱗片状微粉末の用い方については後述する。

【0079】

(実施の形態4)

以上、本願発明にかかる鱗片状微粉末を3つのケースに分けて説明したが、本願発明ではこのようにして得られた鱗片状微粉末と炭素とを混合してまずペーストとし、それを銅板表面に固着させてリチウム二次電池用の負極材料を得るものとする。そこで本実施の形態ではこの負極材料につき説明するが、本実施の形態にあっては何れの鱗片状微粉末であっても同様であることを予め断った上で、第1の実施の形態におけるシリコン単体による薄膜を用いて得られた鱗片状微粉末（以下Si微粉末と称する。）を想定し、また炭素は黒鉛を想定し、説明を続ける。

【0080】

まず最初にペーストにつき説明する。

このペーストは、Si微粉末と炭素とを、結着剤を介して一緒に混合することにより得られるものであり、一例として次のようにして得られる。

【0081】

まずSi微粉末と炭素との重量比が15対75になるよう、それぞれを秤量し、そしてそれらを適宜混合する。10分～20分間程度が好適である。一方、結着剤としてカルボキシメチルセルロースが5wt%になるように水溶液にしたものを用意しておく。ここでカルボキシメチルセルロースの重量とSi微粉末+炭素との重量比が10対75となるようにカルボキシメチルセルロース水溶液を秤量しておく。そして結着剤と前述の混合により得られた混合体とを混合することにより、ペーストを得る。尚、混合は乳鉢を用いてもよいし、均一性を出すためには混練機で混ぜることも好適であると言える。またここで述べた重量比は発明者が種々試みた結果好適であると思われる比率を記したものである。

【0082】

そして得られたペーストを銅板に従来公知の手法により固着させたものを負極として用いる。ペーストにSi微粉末と炭素とが含有されているので、リチウム二次電池を充放電する際にSi微粉末から吸収脱離される電子を銅板に導通させ、外部負荷に電流を供給する回路が構成されるようになる。また炭素とSi微粉末とを相互に結着させるために結着剤も一緒に混合させるのであるが、結着剤にはその他にも、銅板とペーストとを接着させるという目的も有する。さらに、リチウム二次電池を充放電させる過程において生じる銅板やSi微粉末が膨張、収縮する現象に対し、それでもSi微粉末の相互結着や、集電板とSi微粉末層との接着性を維持する、という目的や、Si微粉末をペースト化するに際して製造工程を改善する、つまり各要素が粉体状のままで作業を行っているところから離散してしまうことを防ぐ、という目的も有する。

【0083】

このような目的を達する結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース又はそのアルカリ金属塩、ポリアクリル酸及びそのアルカリ金属塩、の何れか若しくは複数の混合物、等を用いれば良く、本実施の形態では既に述べたようにカルボキシメチルセルロースを用いることとする。そしてこれを用いてSi微粉末と炭素とを混合し

10

20

30

40

50

、粘性を有するペーストを得るのである。

【0084】

一方、集電体たる銅板は予め充分乾燥させておく。そして乾燥させた銅板表面に、得られたペーストをドクターブレード法などの手法によって塗布し、その後高温環境下で一定時間真空乾燥を行うことでこれを固着させ、負極を得る。

【0085】

得られた負極材料をリチウム二次電池の負極として用いると、従来の炭素単体の素材による負極を用いた場合に比して、リチウム二次電池のサイクル特性を向上することが出来るようになる。

【0086】

本実施の形態にかかる電極につき従来例と比較しつつさらに説明する。

従来の負極では炭素を単体で用いているためにサイクル特性は好みしいもののエネルギー密度が低いという問題があった。そこでこの問題に対処すべくシリコン又はシリコン系の合金を高容量負極として用いることが提案されるようになったが、シリコンは体積変化が激しいので、先に述べた諸問題、特に何度も充放電を繰り返すことによる膨張と収縮に耐えられずに、結果としてシリコンによる負極は容易に破損してしまい、よってリチウム二次電池のサイクル特性が悪くなる、という問題があった。

【0087】

しかし本実施の形態にかかる負極材料であれば、まずシリコンによる鱗片状微粉末を製造し、次いでこれと炭素とを混合させて得られるものを用いるので、かかる負極材料は破損しにくいものとなっている。

【0088】

つまり、個々のSi微粉末は、仮に個々のSi微粉末において激しく膨張と収縮を繰り返すとしても、これと炭素とよりなる負極材料を全体として観察した場合、その内部で個々のSi微粉末の伸縮は全て吸収されていることになる。さらに述べると、Si微粉末を用いることで、負極材料表面から合金化したリチウム原子が負極内部に迅速に拡散することを可能としたため、前述した従来の負極材料における負極外部と内部との濃度差が大きくならず、結果として膨張と収縮を繰り返してもそのために負極材料内部に大きなストレスが生じることがなくなり、即ちストレスによる負極材料の破碎、微粉化が生じなくなるのである。

【0089】

本願発明による負極材料であれば、このようにリチウム二次電池の充放電を繰り返すことにより生じるであろう負極材料の伸縮に対しても充分な耐性を有した新たな負極材料とすることが出来るのである。即ちリチウム二次電池を何度も繰り返し利用することが出来るようになり、つまりこれを長寿命化することが出来るようになる。

【0090】

但しSi微粉末を極力微細なものにすれば良い、というものではないことには注意が必要である。これは、単体の負極の体積を「1」とした場合、これに代えてSi微粉末を負極として用いた場合、Si微粉末同士の積み重ね方によっては無為な空間が生じることがある。即ち所望の特定体積内に微粉末を充填し、その結果所望の特定体積内に無為な空間が生じることなく完璧に充填が出来たならば充填率100%となるが、実際には上述通りそのようにはならず、どうしても無為な空間が生じてしまう。そしてリチウム二次電池の負極として用いるのであれば、この充填率は40%以上は必要であるところ、Si微粉末の平均長径を一定の値より大きくしてしまうと前述した無為な空間が多数発生してしまい、必要な充填率を達することが困難となる。さらにSi微粉末それ自体の平均長径が一定の値より大きくなってしまうと、これを含有したペーストを塗布した時にあって、塗布表面をいくら平坦なものにしようとしてもSi微粉末の例えは端部同士が重なり合ってしまい、その結果無視できない凹凸が生じてしまいかねない。つまり電極の表面としては許容できない凹凸が生じてしまうことになりかねないのである。またSi微粉末の平均長径が必要以上に小さくなってしまうと、Si微粉末同士の間に働く力のためにどうしても充

10

20

30

40

50

填率を必要なまでに引き上げることが困難となってしまうのである。

【0091】

本願発明における平均長径の考え方を加味しつつさらに述べると、リチウムイオン二次電池の電極の表面は極力均一でなければならず、即ち本願発明にあっては銅板の表面に塗布等により積層されるペーストの塗布後表面は極力平坦でなければならないことが望ましい。しかもその厚みは1μm以上30μm以下であることが望ましい。1μm以下であるとそもそも負極材料としての効果を発揮できず、30μmを超えててしまうとリチウムの吸蔵脱離が効果的に発生しない。

【0092】

よってSi微粒子の平均厚みが一定値以上厚いものとなってしまうと、ペーストを平坦に塗布しようとしてもペーストに含有されるSi微粉末の厚みが原因で互いのSi微粉末が重なり合ってしまうことによりどうしても表面に凹凸が生じてしまう可能性がある。そこで本願発明にあってはその平均長径を100μm以下としているのである。換言するならば、この値を超えるようになると、ペーストを略均一に積層することが出来なくなってしまうのである。また逆に0.1μmに満たない平均長径のSi微粉末を用いると、今度は先に述べた充填率を達成することが出来なくなることより、結果として体積当たりの電池容量を向上させられなくなってしまう。

【0093】

またSi微粉末の厚みが一定の厚みを超えててしまうと、先に述べたように、従来単体を負極とした場合における説明と同様な現象が個々のSi微粉末に生じてしまうことがわかった。つまり、リチウムを吸蔵するSi微粉末と言えど限界以上に急激に膨張し、その後リチウムを脱離すると急激に収縮し、その結果Si微粉末自体がさらに微粉碎されてしまい、その機能を失う現象を生じてしまうことを見いだしたのである。また厚みが一定の厚み以下となってしまうと、そもそもリチウムの吸蔵脱離機能を発揮できなくなってしまうし、薄すぎるSi微粉末の扱いが非常に困難となる、という問題も生じてしまう。

【0094】

本願発明における平均厚みにつきさらに述べると、発明者が種々検討した結果、平均厚みが3μmを超えててしまうとSi微粉末自体の微粉碎が観測されたので、本願発明ではその上限を3μmとした。またSi微粉末それ自体の扱いを容易に行える厚みの下限は、やはり発明者が種々検討した結果0.01μmであった。

【0095】

さらに平均長径及び平均厚みそれぞれに関しては上記の通りであったが、Si微粉末個体の形状を左右するアスペクト比としては5以上であることが好ましいことも、やはり発明者が種々検討した結果判明した。

【0096】

よって本願発明にあっては、Si微粉末の平均長径は0.1μm以上100μm以下、より好ましくは0.1μm以上50μm以下、さらに好ましくは0.1μm以上30μm以下であることが、平均厚みは0.01μm以上5μm以下、より好ましくは0.01μm以上3μm以下であることが、またアスペクト比は5以上であることが、それぞれ好適であるとした。

【0097】

以上、鱗片状微粉末として第1の実施の形態において説明したものを用いたが、第2の実施の形態において説明したものを用いても同様であるため、その説明は省略する。

【0098】

さらに第3の実施の形態において説明した鱗片状微粉末を用いても、同様であることを述べておくが、これに関してさらに以下簡単に説明しておく。

【0099】

第3の実施の形態にかかる微粉末は、(A)リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする物質と、(B)リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能としない物質と、を同時に積層してなる構成を有しているものである。これは、リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする物質のみを

10

20

30

40

50

用いた微粉末を利用したものであれば、リチウムを吸蔵脱離可能とする速度等を制御しにくくなる状況が生じる可能性があるため、結果、リチウム二次電池の寿命をさほど長くさせられない場合が生じることが考えられる。そこでそのような現象が生じないようにするために、(A)と(B)とを同時に積層した微粉末としているのである。

【0100】

つまり、従来のリチウム二次電池に用いるシリコンによる負極であれば、リチウムの吸蔵を制御するためとして、集電体の表面にリチウムを吸蔵可能とするシリコンと、吸蔵可能としない物質(例えばニッケル)とを交互に積層することが提案されていたが、この場合繰り返し相互の積層工程を実行する必要があり、負極製造に多工程を要し、時間がかかってしまう問題があった。さらに交互に積層したとしても、特にシリコンがリチウム二次電池の充放電に伴い負極が激しく膨張収縮を繰り返すのは変わらないため、結局負極が破損してしまうという現象が生じていた。しかし第3の実施の形態で説明したものであれば、最初から個々の微粉末には(A)リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能とする物質と(B)リチウムを可逆的に吸蔵脱離可能としない物質とが同時に含有されていることより、これを含んだペースト全体を観察すると、ペースト全体としてリチウムを吸蔵脱離可能とすることを制御しやすくしたものを得られるのである。

【0101】

当然、この負極材料は先に述べたのと同等の理由により、激しい伸縮にも追従可能な負極材料となせるので、リチウム二次電池を何度も繰り返し利用することが出来るようになり、つまりこれを長寿命化することが出来るようになる。

【0102】

ちなみに、ここで述べた負極を用いたリチウム二次電池にあって、正極としては従来のものと同様にコバルト酸リチウムなどのリチウム遷移金属酸化物が用いられ、また電解液としては以下のものが好適なものとしてあげられることを付言しておく。

【産業上の利用可能性】

【0103】

本願発明にかかる負極材料であれば、これをリチウム二次電池の負極として用いることで、高容量でかつ良好なサイクル特性を有するリチウム二次電池を得ることが出来る。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 01M 4/36

B

(72)発明者 富田 明

京都市南区上鳥羽大物町65 尾池工業株式会社内

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA15 BA16 BA17 CA07 CA08 CB01 CB02 CB05 CB07
CB11 CB13 CB14 CB15 CB29 GA05 GA12 GA24 HA01 HA04
HA05