

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6595145号
(P6595145)

(45) 発行日 令和1年10月23日 (2019. 10. 23)

(24) 登録日 令和1年10月4日 (2019. 10. 4)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/38 (2006. 01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 E
HO 1 M 4/587 (2010. 01)	HO 1 M 4/36 A
	HO 1 M 4/587
	HO 1 M 4/36 C

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2019-502824 (P2019-502824)	(73) 特許権者	000002004
(86) (22) 出願日	平成30年9月18日 (2018. 9. 18)		昭和電工株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/034337		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(87) 国際公開番号	W02019/069668	(73) 特許権者	502270497
(87) 国際公開日	平成31年4月11日 (2019. 4. 11)		ユミコア
審査請求日	平成31年1月18日 (2019. 1. 18)		ベルギー国, ビー-1000 ブリュッセル, リュ デュ マライ 31
(31) 優先権主張番号	特願2017-195245 (P2017-195245)	(74) 代理人	100081086
(32) 優先日	平成29年10月5日 (2017. 10. 5)		弁理士 大家 邦久
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(74) 代理人	100121050
			弁理士 林 篤史
早期審査対象出願		(72) 発明者	大塚 康成
			東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用負極材料、その製造方法、負極用ペースト、負極シート及びリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一次粒子の数基準累積粒度分布における50%粒子径 (D_{n50}) が5 ~ 100 nmのナノシリコン粒子、黒鉛粒子及び非晶質炭素材料を含有する複合材粒子からなり、
 前記複合材粒子中の前記ナノシリコン粒子は非晶質炭素材料により被覆されており、
 前記複合材粒子中、前記ナノシリコン粒子の含有率が30質量%以上60質量%以下であり、前記非晶質炭素材料の含有率が30質量%以上60質量%以下であり、
 前記複合材粒子の体積基準累積粒度分布における90%粒子径 (D_{v90}) が10 . 0 ~ 40 . 0 μ mであり、
 前記複合材粒子のBET比表面積が1 . 0 ~ 5 . 0 m^2/g であり、
 前記複合材粒子のDTA測定における発熱ピークのピーク温度が830 ~ 950 であるリチウムイオン二次電池用負極材料。

10

【請求項 2】

前記複合材粒子の体積基準累積粒度分布における50%粒子径 (D_{v50}) が5 . 0 ~ 25 . 0 μ mである請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

【請求項 3】

前記黒鉛粒子のBET比表面積が5 . 0 ~ 50 . 0 m^2/g である請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

【請求項 4】

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材料を用いた負極

20

用ペースト。

【請求項 5】

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材料を用いた負極シート。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の負極シートを用いたリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

一次粒子の数基準累積粒度分布における 50% 粒子径 (D_{50}) が 5 ～ 100 nm のナノシリコン粒子と炭素前駆体とを、前記炭素前駆体の軟化点以上の温度で混合して得た混合物を粉砕してナノシリコン含有粒子を得る工程 (工程 1)、

前記ナノシリコン含有粒子と黒鉛粒子とを混合して得た混合物を不活性ガス雰囲気下、900 以上 1200 以下の温度で処理した後粉砕して複合材粒子 (複合材粒子 1) を得る工程 (工程 2)、

前記複合材粒子 1 にさらに前記ナノシリコン含有粒子を混合して得た混合物を不活性ガス雰囲気下、900 以上 1200 以下の温度で処理した後粉砕して複合材粒子 (複合材粒子 2) を得る工程 (工程 3) を含む、複合材粒子からなるリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項 8】

前記炭素前駆体が石油ピッチまたは石炭ピッチである請求項 7 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用負極材料、その製造方法、その材料を用いた負極用ペースト、負極シート及びリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

スマートフォンやタブレット PC などの IT 機器、掃除機、電動工具、電動自転車、ドローン、自動車に使用されるバッテリー (二次電池) には、高容量及び高出力を兼ね備えた負極活物質が必要とされる。負極活物質として、現在使用されている黒鉛 (理論容量: 372 mAh/g) よりも高い理論容量を有するシリコン (理論容量: 4200 mAh/g) が注目されている。

しかし、シリコン (Si) はリチウムの挿入に伴って最大約 3 ～ 4 倍まで体積が膨張して自壊することや、電極から剥離してしまうことが原因となって、シリコンを用いたリチウムイオン二次電池はサイクル特性が著しく低いことが知られている。

【0003】

高容量かつ長寿命な負極材の作製方法としては、炭素と Si をメカノケミカル処理して機械的なエネルギーにより炭素と Si を複合化させる方法 (特許第 4379971 号公報; 特許文献 1)、シリコン粒子と黒鉛質材料及び炭素質材料 A を混合し得られた粒子に該炭素質材料 A よりも残炭率の高い炭素質材料 B を混合し加熱する方法 (特許第 3995050 号公報; 特許文献 2)、黒鉛粒子、Si 微粒子及び非晶質炭素 A を混合して加熱した後、黒鉛またはカーボンブラックから選ばれる炭素質物質粒子と非晶質炭素 B を混合して加熱する方法 (特開 2008 - 277232; 特許文献 3) が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特許第 4379971 号公報

【特許文献 2】特許第 3995050 号公報

【特許文献 3】特開 2008 - 277232 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1のように炭素材料とケイ素化合物に圧縮力及びせん断力を付与するメカノケミカル処理を行うと、ケイ素化合物の一部が炭化ケイ素に転化することが知られている。炭化ケイ素はケイ素化合物の中でも充放電の寄与が小さいため、特許文献1の方法では負極活物質の容量低下を招く。

本発明の課題は、1000mAh/g以上の高い初期放電容量、高い初期クーロン効率及び高いサイクル特性の達成が可能な負極材料及びそれを用いた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】

10

【0006】

すなわち、本発明は以下の構成からなる。

〔1〕 一次粒子の数基準累積粒度分布における50%粒子径(D_{n50})が5~100nmのナノシリコン粒子、黒鉛粒子及び非晶質炭素材料を含有する複合材粒子からなり、

前記複合材粒子中、前記ナノシリコン粒子の含有率が30質量%以上60質量%以下であり、前記非晶質炭素材料の含有率が30質量%以上60質量%以下であり、

前記複合材粒子の体積基準累積粒度分布における90%粒子径(D_{v90})が10.0~40.0 μ mであり、

前記複合材粒子のBET比表面積が1.0~5.0m²/gであり、

前記複合材粒子のDTA測定における発熱ピークのピーク温度が830~950であるリチウムイオン二次電池用負極材料。 20

〔2〕 前記複合材粒子の体積基準累積粒度分布における50%粒子径(D_{v50})が5.0~25.0 μ mである前項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

〔3〕 前記黒鉛粒子のBET比表面積が5.0~50.0m²/gである前項1または2に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

〔4〕 前項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材料を用いた負極用ペースト。

〔5〕 前項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材料を用いた負極シート。

〔6〕 前項5に記載の負極シートを用いたリチウムイオン二次電池。 30

〔7〕 一次粒子の数基準累積粒度分布における50%粒子径(D_{n50})が5~100nmのナノシリコン粒子と炭素前駆体とを、前記炭素前駆体の軟化点以上の温度で混合して得た混合物を粉碎してナノシリコン含有粒子を得る工程(工程1)、

前記ナノシリコン含有粒子と黒鉛粒子とを混合して得た混合物を不活性ガス雰囲気下、900以上1200以下の温度で処理した後粉碎して複合材粒子(複合材粒子1)を得る工程(工程2)、

前記複合材粒子1にさらに前記ナノシリコン含有粒子を混合して得た混合物を不活性ガス雰囲気下、900以上1200以下の温度で処理した後粉碎して複合材粒子(複合材粒子2)を得る工程(工程3)を含む、複合材粒子からなるリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法。 40

〔8〕 前記炭素前駆体が石油ピッチまたは石炭ピッチである前項7に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明に係るリチウムイオン二次電池用負極材料は、Siの含有率が高い場合であっても黒鉛周りのSi分散性が良好であるため、電池特性(初期放電容量、初期クーロン効率及びサイクル特性)を高めることができる。

【0008】

本発明に係るリチウムイオン二次電池用負極材によって上記のような効果が得られる理 50

由は定かではないが、現象的には次のようなことが言える。本発明に係るリチウムイオン二次電池用負極材のDTA（示差熱分析）測定において観測される発熱ピークは非晶質炭素材料及び黒鉛の燃焼を示している。ここで、非晶質炭素材料と黒鉛を単純に混合した混合物の発熱ピークと比較して、黒鉛周りに非晶質炭素材料を熱処理によって被覆させた複合材の発熱ピークの方がピーク温度が高くなる傾向がある。つまり、DTA測定における発熱ピークのピーク温度が高い場合は、黒鉛とSi含有非晶質炭素材料は均一に複合化できていると考えられる。特許文献1、2または3の方法で高容量化を達成しようとする、黒鉛に対するSi含有非晶質炭素材料の割合が多い状態で熱処理をするため、黒鉛周りのSi含有非晶質炭素材料の分散性が悪く、発熱ピークのピーク温度が低くなり、高い初期放電容量、高い初期クーロン効率及び高いサイクル特性を実現できない。SEM（走査型電子顕微鏡）観察やEDX（エネルギー分散X線分光法）ではこのような複合化された状態を評価することは困難であるが、DTA測定を行えば容易に評価できる。

10

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例1の複合材粒子のDTA測定の結果を示す図である。

【図2】比較例1の複合材粒子のDTA測定の結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明の一実施形態に係る負極材料、その製造方法、負極ペースト、負極シート及びこれを用いたリチウムイオン二次電池について詳細に説明する。以下の説明において例示される材料、仕様等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

20

【0011】

本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極材料は、ナノシリコン粒子と黒鉛粒子と非晶質炭素材料とを含有する複合材粒子からなるものである。

本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極材料を構成する複合材粒子は、一次粒子の数基準累積粒度分布における50%粒子径(D_{n50})が5~100nmのナノシリコン粒子と炭素前駆体とを、前記炭素前駆体の軟化点以上の温度で混合して得た混合物を粉砕してナノシリコン含有粒子を得る工程（工程1）、前記ナノシリコン含有粒子と黒鉛粒子とを混合して得た混合物を不活性ガス雰囲気下、900 以上1200 以下の温度で処理した後粉砕して複合材粒子（複合材粒子1）を得る工程（工程2）、及び前記複合材粒子1にさらに前記ナノシリコン含有粒子を混合して得た混合物を不活性ガス雰囲気下、900 以上1200 以下の温度で処理した後粉砕して複合材粒子（複合材粒子2）を得る工程（工程3）を含む方法により製造することができる。

30

【0012】

〔ナノシリコン粒子〕

本発明に係る負極材料に用いられるナノシリコン粒子は、一次粒子の数基準累積粒度分布における50%粒子径(D_{n50})が5~100nmであり、好ましくは10~90nmであり、より好ましくは10~75nmである。また、一次粒子の数基準累積粒度分布における90%粒子径(D_{n90})が10~200nmであることが好ましく、より好ましくは50~180nmであり、より一層好ましくは50~150nmである。一次粒子の数基準累積粒度分布における50%粒子径(D_{n50})が100nmを超えると充放電時に伴う膨張収縮率が大きくなる。また、 D_{n50} が5nm未満になると、ナノシリコン粒子同士が凝集して、放電容量維持率が低下する。

40

一次粒子径はSEMやTEM（透過型電子顕微鏡）等の顕微鏡による観察で測定することができる。具体的な測定方法として、走査型電子顕微鏡JSM-7600（日本電子株式会社製）を用いて倍率10万倍にてナノシリコン粒子を観察し、撮影された画像について画像処理を行うことにより粒子径を計測する方法を挙げることができる。例えば、画像処理ソフトウェアHALCON（登録商標、MVTec Software GmbH製）を用いて撮影された画像において粒子を認識させ、そのうち観察視野の端部で粒子全体が撮影されていない

50

粒子を除いて、それぞれの粒子について、最大長（粒子の外接円の直径）を計測し、これを粒子径にすることができる。このような計測を粒子200個について行って数基準累積粒度分布を得、ここから50%粒子径（ D_{n50} ）及び90%粒子径（ D_{n90} ）算出することができる。

【0013】

本発明に係る負極材料に用いられるナノシリコン粒子は、粒子表層が SiO_x （ $0 < x < 2$ ）を含有するものであることが好ましい。表層以外の部分（コア）は、元素状珪素からなっているてもよいし、 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）からなっているてもよい。 SiO_x を含有する表層の平均厚さは0.5～10.0nmであることが好ましい。 SiO_x を含有する表層の平均厚さが0.5nm以上であると、空気や酸化性ガスによる酸化を抑制することができる。また、 SiO_x を含有する表層の平均厚さが10nm以下であると、初回サイクル時の不可逆容量の増加を抑制することができる。この平均厚さはTEM写真により測定することができる。

10

【0014】

ナノシリコン粒子は、珪素以外に、他の金属元素及び半金属元素（炭素元素、ホウ素元素など）から選択される元素Mを粒子中に含むことができる。元素Mとしては、例えば、ニッケル、銅、鉄、スズ、アルミニウム、コバルト等が挙げられる。元素Mの含有量は、珪素の作用を大きく阻害しない範囲であれば特に制限はなく、例えば珪素原子1モルに対して1モル以下である。

【0015】

ナノシリコン粒子は、その製法は特に制限されない。例えば、国際公開第2012/000858号公報に開示されている方法により製造することができる。

20

【0016】

本発明に用いられるナノシリコン粒子は、複合材粒子中の含有率が30質量%以上であり、32質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることがさらに好ましい。複合材粒子中のナノシリコン粒子の含有率が30質量%より小さいと1000mAh/g以上の放電容量を得ることが難しくなる。また本発明に用いられるナノシリコン粒子は、複合材粒子中の含有率が60質量%以下であり、55質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましい。複合材粒子中のナノシリコン粒子の含有率が60質量%より大きいと良好なサイクル特性を得ることが難しくなる。

30

複合材粒子中のナノシリコン粒子の含有率はICP（誘導結合プラズマ）発光分光分析法により測定することができる。

【0017】

[非晶質炭素材料]

本発明に係る負極材料に用いられる非晶質炭素材料は炭素前駆体から製造することができる。炭素前駆体としては、ナノシリコン粒子を包含することができ、熱処理により黒鉛粒子と結着し、900℃以上の高温で炭素に転換する材料が挙げられる。炭素前駆体としては、特に限定されないが、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、熱重質油、熱分解油、ストレートアスファルト、ブローンアスファルト、エチレン製造時に副生するタールまたは石油ピッチなどの石油由来物質、石炭乾留時に生成するコールタール、コールタールの低沸点成分を蒸留除去した重質成分、コールタールピッチ（石炭ピッチ）などの石炭由来物質が好ましく、特に石油ピッチまたは石炭ピッチが好ましい。ピッチは複数の多環芳香族化合物の混合物である。ピッチを用いると、高い炭素化率で、不純物の少ない炭素質材料を製造することができる。ピッチは酸素含有率が少ないため、ナノシリコン粒子を炭素前駆体中に分散する際に、ナノシリコン粒子が酸化されにくい。

40

【0018】

ピッチの軟化点は80～300℃が好ましい。軟化点が80℃以上であると、ピッチを構成する多環芳香族化合物の平均分子量が大きく、かつ揮発分が少ないため、炭素化率が増加する傾向がある。また、軟化点が80℃以上であると、細孔が少なく比表面積が比較的小さい炭素質材料が得られる傾向にあるため好ましい。ピッチの軟化点が300℃以下

50

であると、溶融時の粘度が低くなり、ナノシリコン粒子と均一に混合しやすいため好ましい。ピッチの軟化点はASTM - D 3 1 0 4 - 7 7 に記載のメトラー法に準拠して測定することができる。

【 0 0 1 9 】

炭素前駆体としてのピッチは、炭素化率が20～80質量%であることが好ましく、さらに好ましくは25～75質量%である。炭素化率が20質量%以上であるピッチを用いると、比表面積の小さい炭素質材料が得られる傾向にある。一方、炭素化率が80質量%以下のピッチは、溶融時の粘度が低くなるため、ナノシリコン粒子を均一に分散することが容易になる。

【 0 0 2 0 】

炭素化率は以下の方法で決定される。固体状のピッチを乳鉢等で粉碎し、粉碎物を窒素ガス流通下で熱重量分析する。本明細書では、仕込み質量に対する1100における質量の割合を炭素化率と定義する。炭素化率はJIS K 2 4 2 5において炭化温度1100にて測定される固定炭素量に相当する。

【 0 0 2 1 】

ピッチは、QI（キノリン不溶分）含量が好ましくは0～10質量%、より好ましくは0～5質量%、さらに好ましくは0～2質量%である。ピッチのQI含量はフリーカーボン量に対応する値である。フリーカーボンを多く含むピッチを熱処理すると、メソフェーズ球体が出てくる過程で、フリーカーボンが球体表面に付着し三次元ネットワークを形成して、球体の成長を妨げるため、モザイク状の組織となりやすい。一方、フリーカーボンが少ないピッチを熱処理すると、メソフェーズ球体が大きく成長してニードルコークスを生成しやすい。QI含量が上記の範囲にあることにより、電極特性が一層良好になる。

【 0 0 2 2 】

ピッチは、TI（トルエン不溶分）含量が、好ましくは10～80質量%であり、より好ましくは30～70質量%であり、より一層好ましくは50～70質量%である。TI含量が10質量%以上であると、ピッチを構成する多環芳香族化合物の平均分子量が大きく、揮発分が少ないため、炭素化率が高くなり、細孔が少なく比表面積が小さい炭素質材料が得られる傾向にある。TI含量が80質量%以下であると、ピッチを構成する多環芳香族化合物の平均分子量が小さいため炭素化率が低くなるが、ピッチの粘度が低くなるため、ナノシリコン粒子と均一に混合しやすい。TI含量が上記範囲にあることによりピッチとその他の成分とを均一に混合することが可能となり、かつ、電池用活物質として好適な特性を示す複合材料を得ることができる。

ピッチのQI含量及びTI含量はJIS K 2 4 2 5に準拠して測定することができる。

【 0 0 2 3 】

[ナノシリコン含有粒子とその製造方法]

炭素前駆体中にナノシリコン粒子が分散された粒子をナノシリコン含有粒子と呼ぶ。その製造方法としては、二軸押出機により炭素前駆体とナノシリコン粒子を均一に混合（混練）する方法が好ましい。炭素前駆体とナノシリコン粒子を混練する際は、加熱温度を炭素前駆体の軟化点以上に設定し、ナノシリコン粒子及び炭素前駆体の酸化を防止するため、系内に窒素ガスを流通させることが好ましい。

原料の投入方法は、ドライブレンドしたナノシリコン粒子と炭素前駆体をホッパーから投入する方法や、ホッパーから炭素前駆体を投入し、サイドからナノシリコン粒子を投入する方法がある。

【 0 0 2 4 】

二軸押出機による混練によりナノシリコン粒子が均一に分散した炭素前駆体は、体積基準累積粒度分布における50%粒子径（ D_{V50} ）が3～20 μm となるよう微粉碎することが好ましい。また、3～15 μm がより好ましく、5～13 μm がより一層好ましい。

ナノシリコン含有粒子の D_{V50} が3 μm 以上であれば、微粉碎時の原料供給量を著しく

10

20

30

40

50

下げる必要がなく、生産性の低下が起こらない。また、ナノシリコン含有粒子の D_{V50} が $20\mu\text{m}$ 以下であれば、導電性フィラーと混合して熱処理した際、複合粒子のサイズが大きくなりすぎることがなく適度な大きさとなるため、複合粒子の質量当たりのナノシリコン含有粒子の数が減ることなく、多くの導電性フィラーと有効に複合化することができる。

【0025】

ナノシリコン粒子と炭素前駆体からなるナノシリコン含有粒子中のナノシリコン粒子の含有率は $30\sim 60$ 質量%が好ましく、 $30\sim 55$ 質量%がより好ましく、 $35\sim 55$ 質量%がより一層好ましい。ナノシリコン粒子の含有率が 30 質量%以上であれば、炭素前駆体の割合が高すぎず、熱処理による結着力も強すぎないため、微粒の負極材料を得るために粉碎強度を上げずに済み、粒子に過度なダメージを与えることもない。ナノシリコン粒子の含有率が 60 質量%以下であれば、炭素前駆体中にナノシリコン粒子が均一分散しやすいため、ナノシリコン粒子を容易に炭素前駆体で被覆することができる。また、熱処理時に導電性フィラーとの複合化も容易に行える。

10

【0026】

本発明に用いられる非晶質炭素材料の量は、複合材粒子中に 30 質量%以上含まれ、好ましくは 32 質量%以上、さらに好ましくは 35 質量%以上含まれる。また、本発明に用いられる非晶質炭素材料の量は、複合材粒子中に 60 質量%以下であり、 55 質量%であることが好ましく、 50 質量%であることがより好ましい。複合材粒子中の非晶質炭素材料の量が 30 質量%未満の場合は、ナノシリコン粒子を非晶質炭素材料で十分に被覆することができず、放電容量維持率が低下する。また、非晶質炭素材料の量が 60 質量%を超える場合は、初期クーロン効率が低下する。

20

【0027】

[黒鉛粒子]

本発明に係る負極材料に用いられる黒鉛粒子は、 $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折パターンの解析から算出される (002) 面の平均面間隔 d_{002} が、好ましくは 0.3370nm 以下である。 d_{002} が小さいほど、リチウムイオンの質量当たりの挿入及び脱離量が増えるため、質量エネルギー密度の向上に寄与する。なお、 d_{002} が 0.3370nm 以下であると、偏光顕微鏡にて観察される光学組織の大部分が光学異方性の組織となる。

【0028】

黒鉛粒子は、 $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折パターンの解析から算出される結晶子のC軸方向の厚さ L_c が、好ましくは $50\sim 1000\text{nm}$ である。 L_c が大きい場合には、電池の体積当たりエネルギー密度が高くなるため有利である。体積当たりエネルギー密度を高くする観点からは、 L_c は、より好ましくは $80\sim 300\text{nm}$ 、より一層好ましくは $100\sim 200\text{nm}$ である。 L_c が小さい場合には、電池のサイクル特性が維持されるため有利である。電池のサイクル特性を維持する観点からは、 L_c は、より好ましくは $50\sim 200\text{nm}$ 、より一層好ましくは $50\sim 100\text{nm}$ である。

30

なお、 d_{002} 及び L_c は、粉末X線回折(XRD)法を用いて測定することができる(Iwashita et al.: Carbon, vol.42(2004), p.701-714参照)。

【0029】

黒鉛粒子は、体積基準累積粒度分布における 50% 粒子径(D_{V50})が、好ましくは $1.0\sim 15.0\mu\text{m}$ 、より好ましくは $3.0\sim 12.0\mu\text{m}$ 、より一層好ましくは $4.0\sim 10.0\mu\text{m}$ である。 D_{V50} が $1.0\mu\text{m}$ 以上であると、充放電時に副反応が生じにくく、 D_{V50} が $15.0\mu\text{m}$ 以下であると、負極材料中でのリチウムイオンの拡散が速く、充放電速度が向上する傾向がある。

40

D_{V50} は、レーザー回折式粒度分布計、例えば、マルバーン社製マスターサイザー(Mastersizer、登録商標)等を使用して測定することができる。

【0030】

黒鉛粒子は、BET比表面積が、好ましくは $5.0\sim 50.0\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $5.0\sim 30.0\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $7.0\sim 20.0\text{m}^2/\text{g}$ である。BET

50

比表面積がこの範囲にあることにより、バインダーを過剰に使用することなく、かつ、電解液と接触する面積を大きく確保できるため、リチウムイオンが円滑に挿入脱離され、電池の反応抵抗を小さくすることができる。なお、BET比表面積は窒素ガス吸着量から算出する。測定装置としては、例えば、ユアサアイオニクス株式会社製NOVA-1200などが挙げられる。

【0031】

黒鉛粒子の製法は特に制限されない。例えば、国際公開第2014/003135号公報(US2015/162600 A1)に開示されている方法などによって製造することができる。

【0032】

[負極材料(複合材粒子)]

本発明の負極材料に用いられる複合材粒子は、ナノシリコン粒子と黒鉛粒子と非晶質炭素材料とを含んでなり、これらは少なくともその一部が互いに複合化していることが好ましい。複合化とは、例えば、ナノシリコン粒子と黒鉛粒子とが非晶質炭素材料により固定されて結合している状態や、あるいはナノシリコン粒子及び黒鉛粒子の少なくとも一方が非晶質炭素材料により被覆されている状態を挙げることができる。

本発明においては、ナノシリコン粒子が非晶質炭素材料によって完全に被覆され、ナノシリコン粒子の表面が露出していない状態となっていることが好ましく、その中でもナノシリコン粒子と黒鉛粒子とが非晶質炭素材料を介して連結し、その全体が非晶質炭素材料により被覆されている状態、及びナノシリコン粒子と黒鉛粒子とが直接接触し、その全体が非晶質炭素材料により被覆されている状態が好ましい。負極材として電池に用いた際に、ナノシリコン粒子の表面が露出しないことにより電解液分解反応が抑制されクーロン効率を高く維持することができ、非晶質炭素材料を介してナノシリコン粒子と黒鉛粒子が連結することによりそれぞれの間の導電性を高めることができ、またナノシリコン粒子が非晶質炭素材料により被覆されることにより、その膨張及び収縮に伴う体積変化を緩和することができる。

【0033】

本発明に用いられる複合材粒子は、レーザー回折法によって測定される負極材料の体積基準累積粒径分布における10%粒子径(D_{V10})が、好ましくは3.5~9.0 μm 、より好ましくは5.0~8.0 μm である。 D_{V10} が3.5 μm 以上であると、負極材料と集電体との十分な結着力が得られ、充放電時に負極材料が剥離することがない。 D_{V10} が9.0 μm 以下であると、微粉が適度に含まれるため、電極作製時に電極密度を上げることが可能となる。

【0034】

本発明に用いられる複合材粒子は、レーザー回折法によって測定される負極材料の体積基準累積粒径分布における50%粒子径(D_{V50})が、好ましくは5.0~25.0 μm 、より好ましくは8.0~20.0 μm である。 D_{V50} が5.0 μm 以上であると、負極材料の適度な嵩密度が得られるため、電極密度を上げることが可能となる。 D_{V50} が25.0 μm 以下であると、電極作製時に電極密度を上げることが可能となる。

【0035】

本発明に用いられる複合材粒子は、レーザー回折法によって測定される負極材料の体積基準累積粒径分布における90%粒子径(D_{V90})が10.0~40.0 μm であり、13.0~30.0 μm が好ましく、15.0 μm ~25.0 μm がより好ましい。 D_{V90} が10.0 μm より小さくなると、分級効率及び生産性が著しく低下する傾向がある。 D_{V90} が40.0 μm よりも大きくなると、粗大な活物質にリチウムが挿入及び脱離するとき、局所的な膨張及び収縮が大きくなり、電極構造の破壊源となる。

【0036】

本発明に用いられる複合材粒子は、BET比表面積が1.0~5.0 m^2/g であり、好ましくは1.5~4.0 m^2/g 、より好ましくは2.0~3.5 m^2/g である。BET比表面積が5.0 m^2/g を超えると、電解液の分解により不可逆容量が大きくなり初期クーロン効率が低下する。また、BET比表面積が1.0 m^2/g 未満であると、出力特

10

20

30

40

50

性が悪化する。

【0037】

本発明に用いられる複合材粒子は、D T A（示差熱分析）測定における発熱ピークのピーク温度は830～950であり、好ましくは850～950である。この値は黒鉛周りにSi含有非晶質炭素材料が均一に複合化されているかどうかを示していると考えられる。発熱ピークのピーク温度が830より小さいと、黒鉛周りのSi含有非晶質炭素材料の分散性は悪く、局所的な膨張及び収縮が大きくなり、電極構造の破壊源となると考えられる。また、発熱ピークのピーク温度が950を超える場合は複合材粒子において非晶質炭素の量が不足している状態に対応しており、ナノシリコン粒子を非晶質炭素で十分に被覆することができず、放電容量維持率が低下する。

10

【0038】

[ナノシリコン含有粒子と黒鉛粒子の混合]

ナノシリコン含有粒子と黒鉛粒子を混合する機構としては、一般的な移動混合、拡散混合、せん断混合を利用することができる。

混合装置としては、容器内で攪拌ブレードが回転する攪拌混合装置、気流により原料を流動させる流動混合装置、V型混合器など容器自体が回転し、重力を利用した混合装置などがある。

ナノシリコン含有粒子と黒鉛を混合する装置としては、攪拌混合装置が好ましく、ヘンシェルミキサー（日本コークス工業株式会社製）、ナウターミキサー（ホソカワミクロン株式会社製）、バイトミックス（ホソカワミクロン株式会社製）、サイクロミックス（登録商標、ホソカワミクロン株式会社製）などを使用することができる。

20

ただし、ボールミルなどの圧縮力とせん断力を同時に付与するメカノケミカルを利用した装置の場合、低温においてもナノシリコン粒子と炭素が反応、あるいは中間物を形成し、熱処理で炭化珪素が生成しやすくなる。

【0039】

ナノシリコン含有粒子と黒鉛の混合物の熱処理は、好ましくは900～1200、より好ましくは1000～1100で行う。この熱処理によって、ナノシリコン含有粒子を構成する炭素前駆体が熔融して黒鉛と結着し、さらに炭素化することにより複合化することができる。熱処理温度が900以上であれば炭素前駆体の炭素化が十分に行われ、負極材料中に水素や酸素が残留することはない。一方、熱処理温度が1200以下であればナノシリコン粒子が炭化珪素に転化することはない。

30

また、熱処理は、不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。不活性ガス雰囲気としては、アルゴンガス、窒素ガスなどの不活性ガスを熱処理系内に流通した雰囲気が挙げられる。

【0040】

ナノシリコン粒子と炭素前駆体からなるナノシリコン含有粒子と黒鉛の混合物の合計質量に対して炭素前駆体を35質量%以下加えて上記熱処理を行うことが好ましい。炭素前駆体を35質量%以下加えて熱処理を行うと、炭素前駆体が熔融しても塊状となることがなく、ナノシリコン粒子の良好な分散性が得られる。なお、分散性をさらに改善させるために、熱処理を2回に分けて行ってもよい。

40

【0041】

[負極用ペースト]

本発明に用いられる負極用ペーストは、前記負極材料とバインダーと溶媒と必要に応じて導電助剤などを含むものである。この負極用ペーストは、例えば、前記負極材料とバインダーと溶媒と必要に応じて導電助剤などを混練することによって得られる。負極用ペーストは、シート状、ペレット状などの形状に成形することができる。

【0042】

バインダーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンターポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、イオン伝導率の大きな高分子化合物などが挙げられる。イオン伝導率の大きな高分子化合物

50

としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。ペーストに使用するバインダーの量は、負極材料 100 質量部に対して、好ましくは 0.5 ~ 100 質量部である。

【0043】

導電助剤は、電極に対し導電性及び電極安定性（リチウムイオンの挿入・脱離における体積変化に対する緩衝作用）を付与する役目を果たすものであれば特に限定されない。例えば、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、気相法炭素繊維（例えば、「V G C F（登録商標）」昭和電工株式会社製）、導電性カーボンブラック（例えば、「デンカブラック（登録商標）」電気化学工業株式会社製、「Super C65」イメリス・グラファイト&カーボン社製、「Super C45」イメリス・グラファイト&カーボン社製）、導電性黒鉛（例えば、「KS6L」イメリス・グラファイト&カーボン社製、「SFG6L」イメリス・グラファイト&カーボン社製）などが挙げられる。また、前記導電助剤を2種類以上用いることもできる。ペーストに使用する導電助剤の量は、負極材料 100 質量部に対して、好ましくは 5 ~ 100 質量部である。

【0044】

溶媒は、特に制限はなく、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、イソプロパノール、水などが挙げられる。溶媒として水を使用する場合は、増粘剤を併用することが好ましい。溶媒の量は、集電体に塗布しやすいペーストの粘度が得られるように適宜決められる。

【0045】

[負極シート]

本発明に用いられる負極シートは、集電体と、集電体を被覆する電極層とを有するものである。集電体としては、例えば、ニッケル箔、銅箔、ニッケルメッシュまたは銅メッシュなどが挙げられる。電極層は、バインダーと前記の負極材料とを含有するものである。電極層は、例えば、前記の負極用ペーストを集電体上に塗布し乾燥させることによって得ることができる。ペーストの塗布方法は特に制限されない。電極層の厚さは、通常、50 ~ 200 μm である。電極層の厚さが 200 μm 以下であれば、規格化された電池容器に負極シートを収容可能である。電極層の厚さは、ペーストの塗布量によって調整できる。また、電極層の厚さは、ペーストを乾燥させた後、加圧成形することによっても調整することができる。加圧成形法としては、ロール加圧、プレート加圧などの成形法が挙げられる。プレス成形するときの圧力は、好ましくは 100 ~ 500 MPa (1 ~ 5 t/cm²) である。負極シートの電極密度は次のようにして計算することができる。すなわち、プレス後の負極シート（集電体 + 電極層）を直径 16 mm の円形状に打ち抜き、その質量と厚さを測定する。ここから、別途測定しておいた集電体（直径 16 mm の円形状）の質量と厚さを差し引いて電極層の質量と厚さを求め、これらの値を基に電極密度を計算する。

【0046】

[リチウムイオン二次電池]

本発明に係るリチウムイオン二次電池は、非水系電解液及び非水系ポリマー電解質からなる群から選ばれる少なくとも1つ、正極シート、及び前記負極シートを有するものである。

【0047】

正極シートとしては、リチウムイオン二次電池に従来から使われていたもの、具体的には正極活物質を含んでなるシートを用いることができる。リチウムイオン二次電池の正極には、正極活物質として、通常、リチウム含有遷移金属酸化物が用いられ、好ましくは Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo 及び W から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属元素のモル比（リチウム / 遷移金属元素）が 0.3 ~ 2.2 の化合物が用いられ、より好ましくは V、Cr、Mn、Fe、Co 及び Ni から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムと含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属元素のモル比が 0.3 ~ 2.2 の化

合物が用いられる。なお、遷移金属元素に対し30モル%以下の範囲でAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを含有していてもよい。上記の正極活物質の中で、一般式 Li_yMO_2 (MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、 $y = 0 \sim 1.2$)、または $Li_zN_2O_4$ (Nは少なくともMnを含む。 $z = 0 \sim 2$)で表わされるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0048】

リチウムイオン二次電池に用いられる非水系電解液及び非水系ポリマー電解質は特に制限されない。例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSO_3CF_3$ 、 CH_3SO_3Li 、 CF_3SO_3Li などのリチウム塩を、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトンなどの非水系溶媒に溶かしてなる有機電解液；ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビリニデン、及びポリメチルメタクリレートなどを含有するゲル状のポリマー電解質；エチレンオキシド結合を有するポリマーなどを含有する固体状のポリマー電解質が挙げられる。

また、電解液には、リチウムイオン二次電池の初回充電時に分解反応が起きる物質を少量添加してもよい。このような物質としては、例えば、ビニレンカーボネート(VC)、ビフェニール、プロパンスルホン(PS)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、エチレンスルホン(ES)などが挙げられる。添加量としては0.01～50質量%が好ましい。

【0049】

リチウムイオン二次電池の正極シートと負極シートとの間にはセパレータを設けることができる。セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンの主成分とした不織布、クロス、微孔フィルムまたはそれらを組み合わせたものなどが挙げられる。

【0050】

リチウムイオン二次電池は、スマートフォン、タブレットPC、携帯情報端末などの電子機器の電源；電動工具、掃除機、電動自転車、ドローン、電動自動車などの電動機の電源；燃料電池、太陽光発電、風力発電などによって得られる電力の貯蔵などに用いることができる。

【実施例】

【0051】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において、X線回折法による平均面間隔(d_{002})、結晶子のC軸方向の厚さ(L_c)、粒子径(D_{n50} 、 D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90})、BET法による比表面積は本明細書の「発明を実施するための形態」に詳述した方法により測定する。また、その他の物性の測定及び電池評価は下記のように行った。

【0052】

[DTA測定]

DTA(示差熱分析、differential thermal analysis)とは試料及び基準物質の温度を一定のプログラムによって変化させながら、その試料と基準物質との温度差を温度の関数として測定する方法(JIS K 0129“熱分析通則”)である。以下の条件で測定し、発熱ピークのピーク温度を求めた。

なお、DTA測定を行う装置としては、熱重量測定(TG)との同時測定が行える熱重量-示差熱同時測定(TG-DTA)装置が広く普及しており、ここではこれを使用した。

測定装置：TG-DTA 2000 SA (NETZSCH Japan株式会社製)

測定温度：室温～1000

昇温速度：20 / min

測定雰囲気：大気

【 0 0 5 3 】

サンプルはアルミパン（ $\phi 5.2 \times H 5.1$ ）に入れて十分にタップをした後、測定した。

【 0 0 5 4 】

〔 正極シートの製造 〕

$LiCoO_2$ を90 gと導電助剤としてカーボンブラック（イメリス・グラファイト&カーボン社製SUPER C 45）5 g、及び結着材としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）5 gにN - メチル - ピロリドンに適宜加えながら攪拌・混合し、スラリー状の正極用ペーストを得た。

前記の正極用ペーストを厚さ20 μm のアルミ箔上にロールコーターにより塗布し、乾燥させて正極用シートを得た。乾燥した電極はロールプレスにより密度を3.6 g / cm^3 とし、電池評価用正極シートを得た。

10

【 0 0 5 5 】

〔 負極シートの製造 〕

バインダーとしてスチレンブタジエンゴム（SBR）及びカルボキシメチルセルロース（CMC）を用いた。具体的には、固形分比40質量％のSBRを分散した水溶液、及び固形分比2質量％のCMC粉末を溶解した水溶液を得た。

導電助剤としてカーボンブラック（イメリス・グラファイト&カーボン社製SUPER C 45）及び気相成長法炭素繊維（昭和電工株式会社製V G C F（登録商標）- H）を用いし、両者を3 : 2（質量比）で混合したものを混合導電助剤とした。

20

後述の実施例及び比較例で製造した負極材料90質量部と、上記混合導電助剤5質量部、CMC水溶液（固形分換算で2.5質量部）、SBR水溶液（固形分換算で2.5質量部）を混合し、これに粘度調整のための水を適量加え、自転・公転ミキサーにて混練し負極用ペーストを得た。

前記の負極用ペーストを厚さ20 μm の銅箔上にドクターブレードを用いて厚さ150 μm となるよう均一に塗布し、ホットプレートにて乾燥後、真空乾燥させて負極シートを得た。乾燥した電極は300 MPa（3 t / cm^2 ）の圧力にて一軸プレス機によりプレスして電池評価用負極シートを得た。

【 0 0 5 6 】

〔 正負極容量比の微調整 〕

30

正極シートと負極シートを対向させてリチウムイオン二次電池を作製する際、両者の容量バランスを考慮する必要がある。すなわち、リチウムイオンを受け入れる側の負極容量が少な過ぎれば過剰なLiが負極側に析出してサイクル特性劣化の原因となり、逆に負極容量が多過ぎればサイクル特性は向上するものの負荷の小さい状態での充放電となるためエネルギー密度は低下する。これを防ぐため、正極シートの容量は一定に固定し、負極シートは対極Liのハーフセルにて予め活物質質量当たりの放電量を測定しておき、正極シートの容量（ Q_C ）に対する負極シートの容量（ Q_A ）の比が1.2の一定値となるよう負極シートの容量を微調整した。

【 0 0 5 7 】

〔 評価用電池の作製 〕

40

露点 - 80 以下の乾燥アルゴンガス雰囲気を保ったグローブボックス内で下記のようにして二極セル及び対極リチウムセルを作製した。

【 0 0 5 8 】

二極セル：

上記負極シート及び正極シートを打ち抜いて面積20 cm^2 の負極片及び正極片を得た。正極片のAl箔にAlタブを、負極片のCu箔にNiタブをそれぞれ取り付けた。ポリプロピレン製マイクロポラスフィルム（ハイボア（登録商標）NB630B、旭化成株式会社製）を負極片と正極片との間に挟み入れ、その状態で袋状のアルミラミネート包材の中に入れ、これに電解液を注入した。その後、開口部を熱融着によって封止して評価用の電池を作製した。なお、電解液は、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート

50

、及びジエチルカーボネートを体積比で3：5：2の割合で混合した溶媒にビニレンカーボネート（VC）を1質量%、フルオロエチレンカーボネート（FEC）を10質量%混合し、さらに電解質LiPF₆を1mol/Lの濃度になるように溶解させた液である。

【0059】

対極リチウムセル：

ポリプロピレン製のねじ込み式フタ付きのセル（内径約22mm）内において、直径20mmに打抜いた上記負極シートと直径16mmに打ち抜いた金属リチウム箔をセパレータ（ポリプロピレン製マイクロポラスフィルム（ハイポア（登録商標）NB630B、旭化成株式会社製）を介して積層し、電解液を加えて試験用セルとした。なお、電解液は、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びジエチルカーボネートが体積比で3：5：2の割合で混合した溶媒にビニレンカーボネート（VC）を1質量%、フルオロエチレンカーボネート（FEC）を10質量%混合し、さらにこれに電解質LiPF₆を1mol/Lの濃度になるように溶解させた液である。

10

【0060】

〔初期放電容量、初期クーロン効率の測定〕

対極リチウムセルを用いて初期放電容量及び初期クーロン効率の測定を行った。レストポテンシャルから0.005Vまで電流値0.1CでCC（コンスタントカレント：定電流）充電を行った。次に0.005VでCV（コンスタントボルト：定電圧）充電に切り替え、カットオフ電流値0.005Cで充電を行った。上限電圧を1.5VとしてCCモードで電流値0.1Cで放電を行った。充放電は25に設定した恒温槽内で行った。ここで、初回放電時の容量を初期放電容量とした。また初回充放電時の電気量の比率、すなわち放電電気量/充電電気量を百分率で表した値を初期クーロン効率とした。

20

【0061】

〔充放電サイクル特性の測定〕

二極セルを用いて測定を行った。0.2Cの電流値で5回の充放電を繰り返すエージングを行った後、次の方法で充放電サイクル特性の測定を行った。充電は、上限電圧を4.2Vとして電流値1CのCC（コンスタントカレント）モード及びカットオフ電流0.05CのCV（コンスタントボルテージ）モードで行った。放電は、下限電圧を2.8Vとして電流値1CのCCモードで行った。この充放電操作を1サイクルとして50サイクル繰り返し、次式で定義される50サイクル後の放電容量維持率を計算した。

30

50サイクル後放電容量維持率（%）＝

$$\left(\frac{50 \text{ サイクル時放電容量}}{\text{初回放電容量}} \right) \times 100$$

【0062】

以下に負極材料（複合材粒子）の原料（ナノシリコン含有粒子、黒鉛粒子）及びそれらの調製方法を示す。

〔ナノシリコン含有粒子〕

ナノシリコン粒子（数基準累積粒度分布における50%粒子径：90nm、数基準累積粒度分布における90%粒子径：150nm）45質量部と、石油ピッチ（軟化点：214、炭素化率：72質量%、QI含量：0.1質量%、TI含量：47.8質量%）55質量部を10Lポリ容器に入れ、ドライブレンドを行った。ドライブレンドを行ったナノシリコン粒子と石油ピッチの混合粉を二軸押出機TEM-18SS（東芝機械株式会社製）の原料ホッパーに投入した。二軸押出機での混練条件は、温度250、スクリー回転数700rpm、混合粉投入速度2kg/hである。混練の際、窒素ガスを1.5L/minで流通させた。

40

二軸押出機で混練したものをハンマーで粗砕した後、ジェットミルSTJ-200（株式会社セイシン企業製）で微粉碎してナノシリコン含有粒子1を得た。ナノシリコン含有粒子1中のナノシリコン粒子含有率はICP（誘導結合プラズマ）発光分光分析法により測定したところ36質量%、体積基準累積粒度分布における50%粒子径（D_{v50}）は10μmであった。

【0063】

50

[黒鉛粒子]

石油系コークスをハンマーで粗砕し、バンタムミル（ホソカワミクロン株式会社製、メッシュ 1.5 mm）で粉碎を行った。これをジェットミル STJ-200（株式会社セイシン企業製）で粉碎圧 0.6 MPa、プッシャー圧 0.7 MPa の条件で粉碎した。粉碎したものをアチソン炉にて 3000 で熱処理して黒鉛粒子（ $d_{002} = 0.3357 \text{ nm}$ 、 $L_c = 200 \text{ nm}$ 、BET 比表面積 = $11.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $D_{V50} = 4.4 \text{ }\mu\text{m}$ ）を得た。

【 0064 】

実施例 1：

ナノシリコン含有粒子 1 を 4.4 kg、黒鉛粒子を 3.8 kg 秤量し、サイクロミックス CLX-50（ホソカワミクロン株式会社製）に投入し、周速 24 m/sec で 10 分間混合した。

10

アルミナ製匣鉢に混合粉末を充填し、窒素ガス流通下で 150 /h で 1050 まで昇温し 1 時間保持した後、150 /h で室温まで降温した。アルミナ製匣鉢から熱処理物を回収後、バンタムミル（ホソカワミクロン株式会社製、メッシュ 0.5 mm）で粉碎し、複合材 A を得た。

次に複合材 A を 2.4 kg、ナノシリコン含有粒子 1 を 5.0 kg 秤量し、サイクロミックス CLX-50（ホソカワミクロン株式会社製）に投入し、周速 24 m/sec で 10 分間混合し、混合粉末とした。

アルミナ製匣鉢に前記混合粉末を充填し、窒素ガス流通下で 150 /h で 1050 まで昇温し 1 時間保持を行った後、150 /h で室温まで降温した。アルミナ製匣鉢から熱処理物を回収後、バンタムミル（ホソカワミクロン株式会社製、メッシュ 0.5 mm）で粉碎し、目開き 45 μm のステンレス篩を用いて粗粉をカットし、複合材粒子 A を得た。この複合材粒子 A について D_{V50} 、 D_{V90} 、比表面積、及び DTA 測定における発熱ピークのピーク温度を測定した。これらの結果を表 1 及び図 1 に示す。

20

上記複合材粒子 A を負極材料として対極リチウムセル及び二極セルを作製し、電池特性（初期放電容量、初期クーロン効率、50 サイクル後放電容量維持率）の評価を行った。これらの結果を表 1 に示す。

【 0065 】

実施例 2：

ナノシリコン含有粒子 1 を 22.2 g、黒鉛粒子を 19.0 g 秤量し、ロータリーカッターミルに投入し、窒素ガスを流通させて不活性雰囲気を保ちつつ 25000 rpm（周速 150 m/s）で 1 分間高速攪拌し混合した。

30

アルミナ製匣鉢に混合粉末を充填し、窒素ガス流通下で 150 /h で 1050 まで昇温し 1 時間保持した後、150 /h で室温まで降温した。アルミナ製匣鉢から熱処理物を回収後、バンタムミル（ホソカワミクロン株式会社製、メッシュ 0.5 mm）で粉碎し、複合材 B を得た。

次に複合材 B を 11.9 g、ナノシリコン含有粒子 1 を 25.0 g 秤量し、ロータリーカッターミルに投入し、窒素ガスを流通させて不活性雰囲気を保ちつつ 25000 rpm（周速 150 m/s）で高速攪拌し混合した。

アルミナ製匣鉢に混合粉末を充填し、窒素ガス流通下で 150 /h で 1050 まで昇温し 1 時間保持した後、150 /h で室温まで降温した。アルミナ製匣鉢から熱処理物を回収後、バンタムミル（ホソカワミクロン株式会社製、メッシュ 0.5 mm）で粉碎し、目開き 45 μm のステンレス篩を用いて、粗粉をカットし、複合材粒子 B を得た。

40

以下、実施例 1 と同様にして複合材粒子 B の材料物性を測定し、複合材料粒子 B を負極材料として用いた電池特性の評価を行った。これらの結果を表 1 に示す。

【 0066 】

比較例 1：

ナノシリコン含有粒子 1 を 7.1 kg、黒鉛粒子を 1.3 kg 秤量し、サイクロミックス CLX-50（ホソカワミクロン株式会社製）に投入し、周速 24 m/sec で 10 分間混合した。

50

アルミナ製匣鉢に混合粉末を充填し、窒素ガス流通下で $150^\circ\text{C}/\text{h}$ で 1050°C まで昇温し1時間保持した後、 $150^\circ\text{C}/\text{h}$ で室温まで降温した。アルミナ製匣鉢から熱処理物を回収後、バンタムミル（ホソカワミクロン株式会社製、メッシュ 0.5 mm ）で粉碎し、目開き $45\text{ }\mu\text{m}$ のステンレス篩を用いて粗粉をカットし、複合材粒子Cを得た。

以下、実施例1と同様にして複合材粒子Cの材料物性及びDTA測定における発熱ピークのピーク温度を測定し、複合材料粒子Cを負極材料として用いた電池特性の評価を行った。これらの結果を表1及び図2に示す。

【0067】

比較例2：

ナノシリコン含有粒子1を 6.4 kg 、黒鉛粒子を 1.3 kg 秤量し、サイクロミックスCLX-50（ホソカワミクロン株式会社製）に投入し、周速 24 m/sec で10分間混合した。

10

アルミナ製匣鉢に混合粉末を充填し、窒素ガス流通下で $150^\circ\text{C}/\text{h}$ で 1050°C まで昇温し1時間保持した後、 $150^\circ\text{C}/\text{h}$ で室温まで降温した。アルミナ製匣鉢から熱処理物を回収後、バンタムミル（ホソカワミクロン株式会社製、メッシュ 0.5 mm ）で粉碎し、複合材Cを得た。

次に複合材Cを 7.0 kg 、石油ピッチ（軟化点： 214°C 、炭素化率： $72\text{ 質量}\%$ 、QI含量： $0.1\text{ 質量}\%$ 、TI含量： $47.8\text{ 質量}\%$ ）を 0.7 kg 秤量し、サイクロミックスCLX-50（ホソカワミクロン株式会社製）に投入し、周速 24 m/sec で10分間混合した。

20

アルミナ製匣鉢に混合粉末を充填し、窒素ガス流通下で $150^\circ\text{C}/\text{h}$ で 1050°C まで昇温し1時間保持した後、 $150^\circ\text{C}/\text{h}$ で室温まで降温した。アルミナ製匣鉢から熱処理物を回収後、バンタムミル（ホソカワミクロン株式会社製、メッシュ 0.5 mm ）で粉碎し、目開き $45\text{ }\mu\text{m}$ のステンレス篩を用いて粗粉をカットし、複合材粒子Dを得た。

以下、実施例1と同様にして複合材粒子Dの材料物性を測定し、複合材料粒子Dを負極材料として用いた電池特性の評価を行った。これらの結果を表1に示す。

【0068】

比較例3：

アルミナ製匣鉢にナノシリコン含有粒子1を充填し、窒素ガス流通下で $150^\circ\text{C}/\text{h}$ で 1050°C まで昇温し1時間保持した後、 $150^\circ\text{C}/\text{h}$ で室温まで降温した。アルミナ製匣鉢から熱処理物を回収後、バンタムミル（ホソカワミクロン株式会社製、メッシュ 0.5 mm ）で粉碎し、複合材Eを得た。

30

複合材Eを 6.7 kg 、黒鉛粒子を 1.3 kg 秤量し、サイクロミックスCLX-50（ホソカワミクロン株式会社製）に投入し、周速 24 m/sec で10分間混合した。

アルミナ製匣鉢に混合粉末を充填し、窒素ガス流通下で $150^\circ\text{C}/\text{h}$ で 1050°C まで昇温し1時間保持した後、 $150^\circ\text{C}/\text{h}$ で室温まで降温した。アルミナ製匣鉢から熱処理物を回収後、バンタムミル（ホソカワミクロン株式会社製、メッシュ 0.5 mm ）で粉碎し、目開き $45\text{ }\mu\text{m}$ のステンレス篩を用いて粗粉をカットし、複合材粒子Eを得た。

以下、実施例1と同様にして複合材粒子Eの材料物性を測定し、複合材料粒子Eを負極材料として用いた電池特性の評価を行った。これらの結果を表1に示す。

40

【0069】

比較例4：

実施例1において黒鉛粒子（ $d_{002} = 0.3355\text{ nm}$ 、 $L_c = 109\text{ nm}$ 、BET比表面積 $= 1.8\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $D_{v50} = 16.8\text{ }\mu\text{m}$ ）を使用したこと以外は同様にして複合材粒子Fを得た。

以下、実施例1と同様にして複合材粒子Fの材料物性を測定し、複合材料粒子Fを負極材料として用いた電池特性の評価を行った。これらの結果を表1に示す。

【0070】

【表 1】

	複合材粒子						電池特性		
	複合材粒子中の ナノシリコン粒子 の量 [質量%]	複合材粒子中の 非晶質炭素材料 の量 [質量%]	TG-DTA測定 発熱ピークの ピーク温度 [°C]	D _{V50} [μm]	D _{V90} [μm]	比表面積 [m ² /g]	初期 放電容量 [mAh/g]	初期クーロン 効率 [%]	50サイクル後 放電容量 維持率 [%]
実施例1	36	46	857	17.0	37.8	2.7	1133	86.8	54.1
実施例2	36	46	890	13.3	25.8	3.1	1147	87.0	48.6
比較例1	36	46	815	18.5	43.4	3.2	1200	87.9	37.2
比較例2	33	49	780	18.2	41.3	2.3	1104	86.3	34.2
比較例3	37	47	691	13.8	21.3	6.8	1167	85.7	10.8
比較例4	36	46	710	24.3	50.1	2.6	1095	86.0	15.8

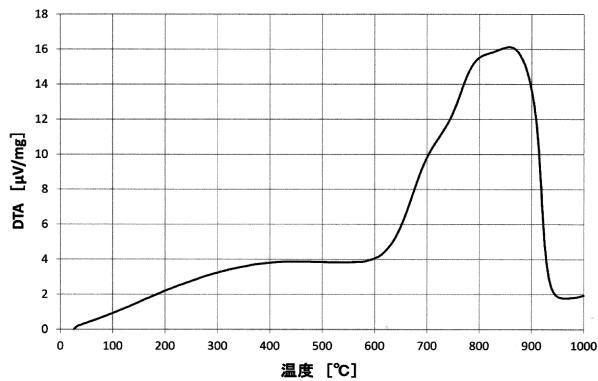
10

【0071】

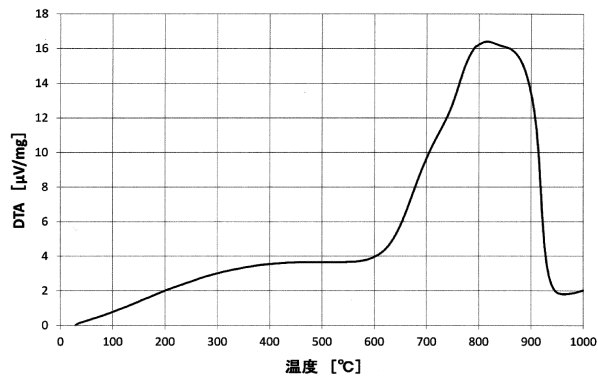
表1より、DTA測定における発熱ピークのピーク温度が830～950の範囲である複合材粒子を負極活物質として使用した実施例1及び2では、ピーク温度がこの範囲外である比較例1～4に較べて、初期放電容量、初期クーロン効率、及び50サイクル後放電容量維持率が優れたリチウムイオン二次電池が得られることがわかる。

以上の結果より、本発明に係る負極材料を用いることにより、初期放電容量、初期クーロン効率及びサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 石井 伸晃

東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内

(72)発明者 マルクス, ニコラ

ベルギー王国, ベー - 2 2 5 0 オレン, ウォータートーレンストラート 3 3

(72)発明者 ブット, スタイン

ベルギー王国, ベー - 2 2 5 0 オレン, ウォータートーレンストラート 3 3

審査官 松嶋 秀忠

(56)参考文献 特開2008-235247(JP, A)

特開2017-088437(JP, A)

国際公開第2014/136609(WO, A1)

特開平06-168725(JP, A)

国際公開第2015/019994(WO, A1)

国際公開第2015/159935(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13-62

H01M 10/05-0587