

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6445956号
(P6445956)

(45) 発行日 平成30年12月26日 (2018.12.26)

(24) 登録日 平成30年12月7日 (2018.12.7)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/48 (2010.01)

H O 1 M 4/48

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36

C

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/36

E

H O 1 M 4/40 (2006.01)

H O 1 M 4/38

Z

H O 1 M 4/13 (2010.01)

H O 1 M 4/40

請求項の数 16 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-224343 (P2015-224343)
 (22) 出願日 平成27年11月17日 (2015.11.17)
 (65) 公開番号 特開2017-91978 (P2017-91978A)
 (43) 公開日 平成29年5月25日 (2017.5.25)
 審査請求日 平成29年11月21日 (2017.11.21)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100102532
 弁理士 好宮 幹夫
 (72) 発明者 松野 拓史
 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 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

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

(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 (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、 Li_2SiO_3 及び Li_4SiO_4 のうち少なくとも1種以上を含有し、

前記ケイ素化合物粒子はニッケルを含有し、

前記負極活物質粒子の質量に対する前記ニッケルの質量が2質量ppm以上100質量ppm以下のものであることを特徴とする負極活物質。

【請求項2】

前記ケイ素化合物粒子が、さらにクロムを含有し、前記負極活物質粒子の質量に対する前記ニッケルの質量及び前記クロムの質量の和が2質量ppm以上100質量ppm以下の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】

前記ケイ素化合物粒子が、さらにアルミニウムを含有し、前記負極活物質粒子の質量に対する前記アルミニウムの質量が5質量ppm以上500質量ppm以下の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の少なくとも一部に、アルミニウム - リチウム合金を含有するこ

10

20

とを特徴とする請求項 3 に記載の負極活物質。

【請求項 5】

前記ケイ素化合物粒子が、さらにジルコニウムを含有し、前記負極活物質粒子の質量に対する前記ジルコニウムの質量が 0.5 質量 ppm 以上 500 質量 ppm 以下のもの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の質量に対する前記ジルコニウムの質量が 10 質量 ppm 以上 100 質量 ppm 以下のものであることを特徴とする請求項 5 に記載の負極活物質。

【請求項 7】

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 (2θ) 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 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の負極活物質。

10

【請求項 8】

前記ケイ素化合物粒子において、 ^{29}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 $-60 \sim -95$ ppm で与えられる Si 及び Li シリケート領域の最大ピーク強度値 A と、ケミカルシフト値として $-96 \sim -150$ ppm で与えられる SiO_2 領域のピーク強度値 B が、 $A > B$ という関係を満たすものであることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の負極活物質。

【請求項 9】

20

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 ($1 \sim X-30$) 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請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の負極活物質。

【請求項 10】

前記負極活物質粒子はメジアン径が $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $15 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の負極活物質。

30

【請求項 11】

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 10 のいずれか 1 項に記載の負極活物質。

【請求項 12】

前記炭素材の平均厚さは 10 nm 以上 5000 nm 以下であることを特徴とする請求項 11 に記載の負極活物質。

【請求項 13】

請求項 1 から請求項 12 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。

40

【請求項 14】

請求項 13 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 15】

請求項 13 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 100 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。

50

【請求項 16】

負極として、請求項 1 から請求項 12 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。

【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、及び負極活物質の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

10

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】

20

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、炭素系活物質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 mAh/g ）は黒鉛の理論容量（ 372 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、炭素系活物質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。

30

【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。

40

【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

50

献 4 参照)。

【0009】

また、初回充放電効率を改善するために Si 相、 SiO_2 、 M_yO 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、 SiO_x ($0.8 < x < 1.5$ 、粒径範囲 = $1\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$) 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 RAMAN スペクトルから得られるシフト値に関して、 1330 cm^{-1} 及び 1580 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、ケイ素材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、ケイ素材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及び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及び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】

本発明は前述のような問題に鑑みてなされたもので、二次電池の負極活物質として用いた際に、初期充放電特性及びサイクル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料、この負極活物質材料で形成した負極活物質層を有す

る負極電極、及び、本発明の負極活物質を用いたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。また、初期充放電特性及びサイクル特性を向上させることが可能な本発明の負極活物質を製造する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】

【0013】

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 (SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$) 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、 Li_2SiO_3 及び Li_4SiO_4 のうち少なくとも1種以上を含有し、前記ケイ素化合物粒子はニッケルを含有し、前記負極活物質粒子の質量に対する前記ニッケルの質量が2質量ppm以上100質量ppm以下のものであることを特徴とする負極活物質を提供する。

10

【0014】

本発明の負極活物質は、ケイ素化合物粒子を含む負極活物質粒子（ケイ素系活物質粒子とも呼称する）を含むため、電池容量を向上できる。また、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 SiO_2 成分を予めリチウムシリケートに改質させたものであるため、充電時に発生する不可逆容量を低減することができる。さらに、ケイ素化合物粒子がこのような割合でニッケルを含むことで、負極活物質の電子伝導性が向上する。このような電子伝導性の付与により、負極活物質の初期効率の向上及びサイクル特性の向上に資する。

【0015】

20

このとき、前記ケイ素化合物粒子が、さらにクロムを含有し、前記負極活物質粒子の質量に対する前記ニッケルの質量及び前記クロムの質量の和が2質量ppm以上100質量ppm以下のものであることが好ましい。

【0016】

ケイ素化合物粒子がこのような割合でニッケル及びクロムを含むことで、負極活物質の電子伝導性がより向上する。そのため、負極活物質の初期効率及びサイクル特性をより効果的に向上させることができる。

【0017】

また、前記ケイ素化合物粒子が、さらにアルミニウムを含有し、前記負極活物質粒子の質量に対する前記アルミニウムの質量が5質量ppm以上500質量ppm以下のものであることが好ましい。

30

【0018】

ケイ素化合物粒子がこのような割合で、さらにアルミニウムを含むことで、負極活物質の電子伝導性がより向上する。これにより、負極活物質のサイクル特性をより効果的に向上させることができる。

【0019】

このとき、前記ケイ素化合物粒子の少なくとも一部に、アルミニウム-リチウム合金を含有することが好ましい。

【0020】

このようなアルミニウム-リチウム合金の存在により、負極の製造時に、負極活物質粒子を混合したスラリー中へのリチウムの溶出を抑制することができ、スラリーを安定化できる。

40

【0021】

また、前記ケイ素化合物粒子が、さらにジルコニウムを含有し、前記負極活物質粒子の質量に対する前記ジルコニウムの質量が0.5質量ppm以上500質量ppm以下のものであることが好ましい。また、前記負極活物質粒子の質量に対する前記ジルコニウムの質量が10質量ppm以上100質量ppm以下のものであることが好ましい。

【0022】

ケイ素化合物粒子がこのような割合で、さらにジルコニウムを含むことで、電池の充放電時のケイ素化合物粒子の膨張、収縮による応力を緩和することができる。これにより、

50

負極活物質のサイクル特性をより効果的に向上させることができる。

【0023】

また、前記ケイ素化合物粒子は、X線回折により得られるSi(111)結晶面に起因する回折ピークの半値幅(2θ)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7.5nm以下であることが好ましい。

【0024】

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。

【0025】

また、本発明の負極活物質は、前記ケイ素化合物粒子において、 ^{29}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-60~-95ppmで与えられるSi及びLiシリケート領域の最大ピーク強度値Aと、ケミカルシフト値として-96~-150ppmで与えられる SiO_2 領域のピーク強度値Bが、 $A > B$ という関係を満たすものであることが好ましい。

10

【0026】

ケイ素化合物粒子において、 SiO_2 成分を基準としてSi及び Li_2SiO_3 の量が多いものであれば、Liの挿入による電池特性の向上効果を十分に得られる負極活物質となる。

【0027】

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。

20

【0028】

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。

30

【0029】

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

【0030】

メジアン径が1.0μm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15μm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。

【0031】

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。

40

【0032】

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。

【0033】

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

【0034】

炭素材の平均厚さが10nm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5000nm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。

50

【 0 0 3 5 】

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。

【 0 0 3 6 】

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。

【 0 0 3 7 】

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。

10

【 0 0 3 8 】

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。

【 0 0 3 9 】

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100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。

20

【 0 0 4 0 】

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。

【 0 0 4 1 】

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。

【 0 0 4 2 】

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。

30

【 0 0 4 3 】

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（ SiO_x ：0.5 \times 1.6）及びニッケル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にLiを挿入し、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 のうち少なくとも1種以上を含有させる工程と、前記負極活物質粒子から、前記負極活物質粒子の質量に対する前記ニッケルの質量が2質量ppm以上100質量ppm以下の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。

【 0 0 4 4 】

40

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。

【 0 0 4 5 】

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。

【 0 0 4 6 】

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

50

る。

【発明の効果】

【0047】

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】

【0048】

10

【図1】本発明の非水電解質二次電池用負極の構成を示す断面図である。

【図2】酸化還元法により改質を行った場合にケイ素化合物粒子から測定される ^{29}Si -MAS-NMRスペクトルの一例である。

【図3】熱ドープ法により改質を行った場合にケイ素化合物粒子から測定される ^{29}Si -MAS-NMRスペクトルの一例である。

【図4】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5】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である。

【発明を実施するための形態】

【0049】

20

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。

【0050】

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、ケイ素材を主材として用いた負極をリチウムイオン二次電池の負極として用いることが検討されている。このケイ素材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及び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充放電特性及びサイクル特性を有する負極活物質を提案するには至っていなかった。

【0051】

30

そこで、本発明者はこのような問題を解決すべく鋭意検討を重ねた。その結果、負極活物質粒子は、ケイ素化合物(SiO_x : $0.5 < x < 1.6$)を含むケイ素化合物粒子を含有し、ケイ素化合物粒子は、 Li_2SiO_3 及び Li_4SiO_4 のうち少なくとも1種以上を含有し、ケイ素化合物粒子はニッケルを含有し、負極活物質粒子の質量に対するニッケルの質量が2質量ppm以上100質量ppm以下という関係を満たす負極活物質であれば、二次電池に用いた際に、良好なサイクル特性及び初期充放電特性が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

【0052】

<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。

40

【0053】

[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。

【0054】

[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

50

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。

【0055】

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 100 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。

10

【0056】

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。

【0057】

[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 (SiO_x : 0.5 \times 1.6) を含有するケイ素化合物粒子を含む。

20

【0058】

また、負極活物質層 12 は、本発明の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。

【0059】

また、本発明の負極は、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% 以上であることが好ましい。本発明の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。

30

【0060】

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 (SiO_x : 0.5 \times 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。

【0061】

また、本発明の負極活物質において、ケイ素化合物粒子は、 Li_2SiO_3 及び Li_4SiO_4 のうち少なくとも 1 種以上を含有している。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 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。

40

【0062】

また、ケイ素化合物粒子のバルク内部に Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_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 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

50

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。

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 μ m、
- ・Arイオン銃スPUTTA条件： 0.5 kV / 2 mm \times 2 mm。

^{29}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 mm HR - MAS ローター 50 μ L、
- ・試料回転速度： 10 kHz、
- ・測定環境温度： 25 。

10

【0063】

さらに、ケイ素化合物粒子はニッケルを含有し、負極活物質粒子の質量に対するニッケルの質量が2質量ppm以上100質量ppm以下である。ケイ素化合物粒子がこのような割合でニッケルを含むことで、負極活物質の電子伝導性が向上する。負極活物質粒子の質量に対するニッケルの質量が2質量ppm未満であると、電子伝導性の向上効果が十分に得られない。負極活物質粒子の質量に対するニッケルの質量が、100質量ppmより大きいと、ケイ素化合物の構造変化によりリチウム拡散性が低下し、サイクル特性及び容量維持率の低下を招いてしまう。

20

【0064】

また、ケイ素化合物粒子が、さらにクロムを含有することが好ましく、負極活物質粒子の質量に対するニッケルの質量及びクロムの質量の和が2質量ppm以上100質量ppm以下であることが好ましい。ケイ素化合物粒子がこのような割合でニッケル及びクロムを含むことで、負極活物質の電子伝導性がより向上する。上記の和が2質量ppm以上であれば、電子伝導性が効果的に向上し、上記の和が100質量ppm以下であれば、ケイ素化合物の構造変化を抑制できる。その結果、二次電池に用いた際に、初期充放電特性及びサイクル特性をより向上させることが可能な負極活物質となる。

【0065】

また、ケイ素化合物粒子が、さらにアルミニウムを含有することが好ましく、負極活物質粒子の質量に対するアルミニウムの質量が5質量ppm以上500質量ppm以下であることが好ましい。ケイ素化合物粒子がこのような割合で、さらにアルミニウムを含むことで、負極活物質の電子伝導性がより向上する。負極活物質粒子の質量に対するアルミニウムの質量が5質量ppm以上であれば、電子伝導性が効果的に向上し、負極活物質粒子の質量に対するアルミニウムの質量が500質量ppm以下であれば、ケイ素化合物の構造変化を抑制できる。その結果、二次電池に用いた際に、サイクル特性をより向上させることが可能な負極活物質となる。

30

【0066】

また、本発明の負極活物質は、ケイ素化合物粒子の少なくとも一部に、アルミニウム - リチウム合金を含有することが好ましい。これにより、負極の製造時に、負極活物質粒子を混合したスラリー中へのリチウムの溶出を抑制することができ、スラリーを安定化できる。

40

【0067】

また、ケイ素化合物粒子が、さらにジルコニウムを含有することが好ましく、負極活物質粒子の質量に対するジルコニウムの質量が0.5質量ppm以上500質量ppm以下であることが好ましい。特に、負極活物質粒子の質量に対するジルコニウムの質量が10質量ppm以上100質量ppm以下であることがより好ましい。ケイ素化合物粒子がこのような割合で、さらにジルコニウムを含むことで、電池の充放電時のケイ素化合物粒子の膨張、収縮による応力を緩和することができる。負極活物質粒子の質量に対するジルコニウムの質量が0.5質量ppm以上であれば、応力の緩和効果を十分に得られる。また

50

、負極活物質粒子の質量に対するジルコニウムの質量が500質量ppm以下であれば、ケイ素化合物の構造変化を抑制できる。その結果、二次電池に用いた際に、サイクル特性をより向上させることが可能な負極活物質となる。

【0068】

また、ニッケル、クロム、アルミニウム、及びジルコニウムをケイ素系活物質粒子に含ませるためには、後述のようにケイ素化合物を製造する際の原料にニッケル、クロム、アルミニウム、及びジルコニウムを含む物質を添加すればよい。例えば、酸化珪素ガスを発生させる原料を加熱し、発生した酸化珪素ガスを吸着板上に堆積させることでケイ素化合物粒子を得る場合、上記の金属成分を添加した原料を用いることで、酸化珪素ガスと共にニッケル、クロム、アルミニウム、ジルコニウムが蒸発し、ケイ素化合物粒子に混入する。

10

【0069】

ケイ素化合物粒子に含まれる金属元素の元素量は、例えば、ICP-OES（高周波誘導結合プラズマ発光分光質量分析法）などにより測定することができる。

【0070】

また、ケイ素化合物粒子は、X線回折により得られるSi(111)結晶面に起因する回折ピークの半値幅(2 θ)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7.5nm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、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Li化合物が生成できる。

20

【0071】

また、本発明の負極活物質は、ケイ素化合物粒子において、 ^{29}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-60~-95ppmで与えられるSi及びLiシリケート領域の最大ピーク強度値Aと、ケミカルシフト値として-96~-150ppmで与えられるSiO₂領域のピーク強度値Bが、A>Bという関係を満たすことが好ましい。ケイ素化合物粒子において、SiO₂成分を基準とした場合にケイ素成分又はLi₂SiO₃の量が比較的多いものであれば、Liの挿入による電池特性の向上効果を十分に得られる。

【0072】

本発明の負極活物質は、該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、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、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-X/30)の放電時における、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。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ものであると判断できる。

30

40

【0073】

また、本発明の負極活物質は、負極活物質粒子のメジアン径(D₅₀:累積体積が50%となる時の粒子径)が1.0 μm 以上15 μm 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 μm 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 μm 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。

【0074】

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

50

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。

【0075】

また、負極活物質粒子の表層部の炭素材の平均厚さは、10nm以上5000nm以下であることが好ましい。炭素材の平均厚さが10nm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5000nm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。

【0076】

この被覆炭素部の平均厚さは、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、目視で被覆部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、被覆部の厚さを測定する。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点の被覆部の厚さの平均値を算出する。

【0077】

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。

【0078】

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。

【0079】

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。

【0080】

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。

【0081】

[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(SiO_x : 0.5 \times 1.6)及びニッケル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。次に、負極活物質粒子にLiを挿入し、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 のうち少なくとも1種以上を含有させる。次に、負極活物質粒子から、負極活物質粒子の質量に対するニッケルの質量が2質量ppm以上100質量ppm以下のものを選別する。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。

【0082】

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 ~ 1600 の温度範囲で加熱し、酸化珪素ガスを発生させる。このとき、原料は金属珪素粉末と二酸化珪素粉末とニッケルを含む物質との混合物を用いることができる。その他にも、クロム、アルミニウム、及びジルコニウムを含む物質を原料に添加しても良い。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、 $0.8 < \text{金属珪素粉末} / \text{二酸化珪素粉末} < 1$ 、

10

20

30

40

50

3の範囲であることが望ましい。

【0083】

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。この際に、本発明では昇温速度や温度保持時間といった昇温プログラムを調整することで、負極活物質粒子の質量に対するニッケルの質量が2質量ppm以上100質量ppm以下となるように調整しても良い。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碎、粉末化を行う。以上のようにして、ニッケルを含む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Si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。

【0084】

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。

【0085】

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、活物質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。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。

【0086】

次に、上記のように作製したケイ素活物質粒子を含む負極活物質粒子に、Liを挿入し、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 のうち少なくとも1種以上を含有させる。ケイ素活物質粒子にAlが含まれている場合には、Liの挿入によって、アルミニウム-リチウム合金も生成する。Liの挿入は、酸化還元法により行うことが好ましい。

【0087】

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に酸化珪素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に酸化珪素粒子を浸漬することで、酸化珪素粒子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に酸化珪素粒子を浸漬することで、酸化珪素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'への酸化珪素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、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を使用できる。

【0088】

また、熱ドープ法によって、負極活物質粒子にLiを挿入しても良い。この場合、例えば、負極活物質粒子をLiH粉やLi粉と混合し、非酸化雰囲気下で加熱をすることで改質可能である。非酸化雰囲気としては、例えば、Ar雰囲気などが使用できる。より具体的には、まず、Ar雰囲気下でLiH粉又はLi粉と酸化珪素粉末を十分に混ぜ、封止を行い、封止した容器ごと攪拌することで均一化する。その後、700～750の範囲で加熱し改質を行う。またこの場合、Liをケイ素化合物から脱離するには、加熱後の粉末を十分に冷却し、その後アルコールやアルカリ水、弱酸や純水で洗浄する方法などを使用できる。

【0089】

なお、熱ドープ法によって改質を行った場合、ケイ素化合物粒子から得られる ^{29}Si -MAS-NMRスペクトルは酸化還元法を用いた場合とは異なる。図2に酸化還元法により改質を行った場合にケイ素化合物粒子から測定される ^{29}Si -MAS-NMRスペクトルの一例を示す。図2において、 -75 ppm 近辺に与えられるピークが Li_2SiO_3 に由来するピークであり、 $-80\sim-100\text{ ppm}$ に与えられるピークが Si に由来するピークである。なお、 $-80\sim-100\text{ ppm}$ にかけて、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 以外の Li シリケートのピークを有する場合もある。

【0090】

また、図3に熱ドープ法により改質を行った場合にケイ素化合物粒子から測定される ^{29}Si -MAS-NMRスペクトルの一例を示す。図3において、 -75 ppm 近辺に与えられるピークが Li_2SiO_3 に由来するピークであり、 $-80\sim-100\text{ ppm}$ に与えられるピークが Si に由来するピークである。なお、 $-80\sim-100\text{ ppm}$ にかけて、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 以外の Li シリケートのピークを有する場合もある。なお、XPSスペクトルから、 Li_4SiO_4 のピークを確認できる。

【0091】

次に、改質後の負極活物質粒子から、負極活物質粒子の質量に対するニッケルの質量が2質量 ppm 以上100質量 ppm 以下のものを選別する。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、一度ニッケルの含有量の測定を行い、負極活物質粒子の質量に対するニッケルの質量が2質量 ppm 以上100質量 ppm 以下となる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。

【0092】

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。以上のようにして、負極を作製できる。

【0093】

<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。

【0094】

[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4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。

【0095】

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。

【0096】

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。

【0097】

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。

【0098】

〔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。

【0099】

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。

10

【0100】

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いても良い。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。

【0101】

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、 $Li_x M_1 O_2$ あるいは $Li_y M_2 P O_4$ で表される。式中、 M_1 、 M_2 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 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ で示される。

20

【0102】

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 ($Li_x Co O_2$)、リチウムニッケル複合酸化物 ($Li_x Ni O_2$) 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 ($Li Fe P O_4$) あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物 ($Li Fe_{1-u} Mn_u P O_4$ ($0 < u < 1$)) 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。

30

【0103】

〔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。

【0104】

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。

40

【0105】

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。

【0106】

〔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

50

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。

【0107】

[電解液]

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。

【0108】

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、より優位な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。

【0109】

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。

【0110】

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。

【0111】

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。

【0112】

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。

【0113】

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。

【0114】

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。

【0115】

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

10

20

30

40

50

る。リチウム塩として、例えば、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) などが挙げられる。

【0116】

電解質塩の含有量は、溶媒に対して 0.5 mol/kg 以上 2.5 mol/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。

【0117】

[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。

【0118】

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。

【0119】

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。

【0120】

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)。

【0121】

続いて、電解液を調整する。続いて、超音波溶接などにより、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。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】

【0122】

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。

【0123】

(実施例 1 - 1)

以下の手順により、図 4 に示したラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池 20 を作製した。

【0124】

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 $15 \mu\text{m}$ のものを用いた。最後にロールプレスで圧縮成型を行った。

10

20

30

40

50

【0125】

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の混合物に、ニッケル、クロム、アルミニウム、及びジルコニウムを添加した原料を反応炉に導入し、10 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 SiO_x の x の値は0.5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、これを負極活物質粒子とした。

【0126】

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、直鎖ポリフェニレン化合物であるビフェニルと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A₁）に浸漬した。実施例1-1の溶液A₁は、THF溶媒にビフェニルを1 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℃で、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。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。

10

【0127】

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 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℃、浸漬時間は20時間とした。その後、負極活物質粒子を濾取した。

20

【0128】

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 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2時間とした。その後、負極活物質粒子を濾取した。

【0129】

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。

【0130】

30

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 μmであった。

【0131】

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。

40

【0132】

また、負極集電体としては、厚さ15 μm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℃×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/cm²であった。

【0133】

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（

50

六フッ化リン酸リチウム： 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。

【0134】

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。

10

【0135】

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。

【0136】

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。

20

【0137】

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、 $\text{初回効率}(\%) = (\text{初回放電容量} / \text{初回充電容量}) \times 100$ 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。

【0138】

（実施例1-2～実施例1-3、比較例1-1、1-2）

30

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1-1～1-3、比較例1-1、1-2における、 SiO_x で表されるケイ素化合物の x の値を表1中に示した。

【0139】

このとき、実施例1-1～1-3及び比較例1-1、1-2のケイ素系活物質粒子は以下のような性質を有していた。負極活物質粒子中のケイ素化合物粒子の内部には、 Li_2SiO_3 及び Li_4SiO_4 が含まれていた。また、ケイ素化合物粒子は、アルミニウム-リチウム合金を含有していた。また、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（ 2θ ）が 2.257° であり、 $\text{Si}(111)$ 結晶面に起因する結晶子サイズは 3.77 nm であった。

40

【0140】

また、上記の全ての実施例及び比較例において、 ^{29}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 $-60 \sim -95 \text{ ppm}$ で与えられる Si 及び Li シリケート領域のピークが発現した。また、上記全ての実施例、比較例で、 ^{29}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 $-60 \sim -95 \text{ ppm}$ で与えられる Si 及び Li シリケート領域の最大ピーク強度値 A と、 $-96 \sim -150 \text{ ppm}$ で与えられる SiO_2 領域のピーク強度値 B との関係が $A > B$ であった。

【0141】

50

また、負極活物質粒子に含まれる炭素材の平均厚さは100nmであった。

【0142】

また、負極活物質粒子を1g取り出し、ICP-OES(Agilent 730)を用いて、負極活物質粒子に含まれているニッケル、クロム、アルミニウム、及びジルコニウムの濃度を定量した。このとき、前処理として、1gの負極活物質粒子にフッ酸・硝酸混合水溶液(フッ酸：硝酸=1：1)を加え、加熱下で溶解、乾固後に硝酸水溶液を添加して処理液を調整し、測定試料とした。

【0143】

その結果、負極活物質粒子の質量に対するニッケルの質量が25ppm、負極活物質粒子の質量に対するクロムの質量が25ppmであった。よって、負極活物質粒子の質量に対するニッケルの質量及びクロムの質量の和が、50ppmであった。

【0144】

また、負極活物質粒子の質量に対するアルミニウムの質量が150ppm、負極活物質粒子の質量に対するジルコニウムの質量が20ppmであった。

【0145】

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 $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 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 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 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、 SiO_x のxが0.5未満である比較例1では、上記ピークが得られなかった。その他の実施例、比較例では、30回以内の充放電において上記ピークは得られ、上記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上記ピークが得られた。

【0146】

実施例1-1~1-3、比較例1-1、1-2の評価結果を表1に示す。

【0147】

【表1】

SiO_x $D_{50}=4\mu\text{m}$ 黒鉛(天然黒鉛：人造黒鉛=5:5) $D_{50}=20\mu\text{m}$

SiO_x 比率 10質量%, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , 炭素材 平均厚さ100nm

dQ/dV 有, 半値幅 2.257° , 結晶子3.77nm, 改質方法：酸化還元, $A>B$

Ni 25ppm, Cr 25ppm, Al 150ppm, Zr 20ppm, Al-Li合金有り

表1	x	容量維持率 (%)	初期効率 (%)
比較例1-1	0.3	46	88.3
実施例1-1	0.5	80.1	86.9
実施例1-2	1	81.0	87.5
実施例1-3	1.6	80.2	87.0
比較例1-2	1.8	-	-

【0148】

表1に示すように、 SiO_x 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の範囲外の場合、電池特性が悪化した。例えば、比較例1-1に示すように、酸素が十分でない場合(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1-2に示すように、酸素量が多い場合(x=1.8)は導電性の低下が生じ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。

【0149】

(実施例2-1、実施例2-2)

ケイ素化合物粒子の内部に含ませるリチウムシリケートの種類を表2のように変更したこと以外、実施例1-2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 0 】

(比較例 2 - 1)

負極活物質粒子にリチウムの挿入を行わなかったこと以外、実施例 1 - 2 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 1 】

実施例 2 - 1、実施例 2 - 2、比較例 2 - 1 の結果を表 2 に示す。

【 0 1 5 2 】

【表 2】

SiO_x x=1, D₅₀=4 μ m 黒鉛(天然黒鉛：人造黒鉛=5:5) D₅₀=20um
SiO_x比率 10質量%, 炭素材 平均厚さ100nm
dQ/dV有, 半値幅2.257°, 結晶子3.77nm, 改質方法：酸化還元, A>B
Ni 25ppm, Cr 25ppm, Al 150ppm, Zr 20ppm, Al-Li合金有り

表 2	リチウムシリケート	容量維持率 (%)	初期効率 (%)
実施例 2-1	Li ₂ SiO ₃	80.0	86.5
実施例 2-2	Li ₄ SiO ₄	80.1	86.1
実施例 1-2	Li ₂ SiO ₃ , Li ₄ SiO ₄	81.0	87.5
比較例 2-1	-	78.0	82.5

【 0 1 5 3 】

ケイ素化合物が Li₂SiO₃、Li₄SiO₄ のような安定したリチウムシリケートを含むことで、容量維持率、初期効率が向上した。特に、Li₂SiO₃ と Li₄SiO₄ の両方のリチウムシリケートを含む場合に、容量維持率、初期効率がより向上した。一方で、改質を行わず、上記のリチウムシリケートを含ませなかった比較例 2 - 1 では容量維持率、初期効率が低下した。

【 0 1 5 4 】

(実施例 3 - 1 ~ 実施例 3 - 6、比較例 3 - 1、3 - 2)

負極活物質粒子の質量に対するニッケルの質量を、表 3 に示すように変化させたこと以外、実施例 1 - 2 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。ニッケルの質量は、原料に添加するニッケルの量を変更することで調整した。

【 0 1 5 5 】

【表 3】

SiO_x x=1, D₅₀=4 μ m 黒鉛(天然黒鉛：人造黒鉛=5:5) D₅₀=20um
SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ 炭素材 平均厚さ100nm
dQ/dV有, 半値幅2.257°, 結晶子3.77nm, 改質方法：酸化還元, A>B
Cr 25ppm, Al 150ppm, Zr 20ppm, Al-Li合金有り

表3	ニッケル濃度 (質量 ppm)	容量維持率 (%)	初期効率 (%)
比較例3-1	1	75.0	85.5
実施例3-1	2	79.0	87.1
実施例3-2	20	80.0	87.3
実施例1-2	25	81.0	87.5
実施例3-3	40	81.3	87.8
実施例3-4	60	81.5	88.0
実施例3-5	80	80.2	87.2
実施例3-6	100	79.1	87.0
比較例3-2	110	76.0	85.3

【 0 1 5 6 】

表 3 から、実施例 3 - 1 ~ 3 - 6 のように、ケイ素化合物粒子中のニッケルの質量が負極活物質粒子の質量に対して、2 質量 ppm 以上 1 0 0 質量 ppm 以下の範囲であれば、

容量維持率、初期効率が向上した。一方、この範囲外となる比較例 3 - 1、3 - 2 では、容量維持率、初期効率が低下した。

【0157】

(実施例 4 - 1 ~ 4 - 5)

負極活物質粒子の質量に対するニッケルの質量及びクロムの質量の和を表 4 に示すように変更したこと以外、実施例 1 - 2 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。上記の和は、原料に添加するニッケル及びクロムの量を変更することで調整した。

【0158】

【表 4】

SiO_x x=1, D₅₀=4 μm 黒鉛(天然黒鉛:人造黒鉛=5:5) D₅₀=20 μm
SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ 炭素材 平均厚さ100nm
dQ/dV有, 半値幅2.257°, 結晶子3.77nm, 改質方法:酸化還元, A>B
Al 150ppm, Zr 20ppm, Al-Li合金有り

表4	ニッケル濃度 (質量ppm)	クロム濃度 (質量 ppm)	和 (質量 ppm)	容量維持率 (%)	初期効率 (%)
実施例4-1	0.5	0.5	1	79.7	86.9
実施例4-2	1.0	1.0	2	80.0	87.2
実施例1-2	25	25	50	81.0	87.5
実施例4-3	37.5	37.5	75	81.3	87.6
実施例4-4	50	50	100	80.7	87.4
実施例4-5	55	55	110	80.1	87.0

【0159】

表 4 からわかるように、上記の和が、2 質量 p p m 以上 1 0 0 質量 p p m 以下であれば容量維持率、初期効率がより向上した。

【0160】

(実施例 5 - 1 ~ 5 - 5)

負極活物質粒子の質量に対するアルミニウムの質量を、表 5 に示すように変化させたこと以外、実施例 1 - 2 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。アルミニウムの質量は、原料に添加するアルミニウムの量を変更することで調整した。

【0161】

【表 5】

SiO_x x=1, D₅₀=4 μm 黒鉛(天然黒鉛:人造黒鉛=5:5) D₅₀=20 μm
SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ 炭素材 平均厚さ100nm
dQ/dV有, 半値幅2.257°, 結晶子3.77nm, 改質方法:酸化還元, A>B
Ni 25ppm, Cr 25ppm, Zr 20ppm, Al-Li合金有り

表5	アルミニウム 濃度 (質量ppm)	容量維持率 (%)	初期効率 (%)
実施例5-1	3	79.9	87.5
実施例5-2	5	80.7	87.4
実施例1-2	150	81.0	87.5
実施例5-3	300	81.3	87.7
実施例5-4	500	80.5	87.4
実施例5-5	510	79.7	87.4

【0162】

表 5 から分かるように、負極活物質粒子の質量に対するアルミニウムの質量が 5 質量 p p m 以上 5 0 0 質量 p p m 以下であれば、サイクル特性がより向上した。

【0163】

(実施例 6 - 1)

ケイ素化合物粒子をアルミニウム - リチウム合金を含有しないものとしたこと以外、実施例 1 - 2 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。このとき、原料にアルミニウムを添加しなかった。

【 0 1 6 4 】

実施例 6 - 1 では、負極合剤スラリーの安定性を測定するため、作製した負極合剤スラリーの一部を二次電池の作製用のものとは別に 3 0 g 取り出し、2 0 で保存し、負極合剤スラリー作製後から、6 時間後、2 4 時間後、4 8 時間後、7 2 時間後、及び 1 週間後のガス発生状況を確認した。

【 0 1 6 5 】

また、実施例 1 - 2 で作製した負極合剤スラリーの安定性も同様の手順で測定し、実施例 6 - 1 と比較した。

【 0 1 6 6 】

【表 6】

SiO_x x=1, D₅₀=4 μ m 黒鉛(天然黒鉛 : 人造黒鉛=5:5) D₅₀=20 μ m

SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ 炭素材 平均厚さ100nm

dQ/dV有, 半値幅2.257°, 結晶子3.77nm, 改質方法: 酸化還元, A>B

Ni 25ppm, Cr 25ppm, Zr 20ppm,

表6	アルミニウム-リチウム合金の有無	容量維持率 (%)	初期効率 (%)	ガス発生迄の時間 (時間)
実施例6-1	無し	79.0	87.3	6
実施例1-2	有り	81.0	87.5	24

【 0 1 6 7 】

表 6 から分かるように、実施例 1 - 2 では、ケイ素化合物粒子がアルミニウム - リチウム合金を含むため、これを含まない実施例 6 - 1 よりもガス発生までの時間が長かった。

【 0 1 6 8 】

(実施例 7 - 1 ~ 7 - 9)

負極活物質粒子の質量に対するジルコニウムの質量を、表 7 に示すように変化させたこと以外、実施例 1 - 2 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。ジルコニウムの質量は、原料に添加するジルコニウムの量を変更することで調整した。

【 0 1 6 9 】

10

20

30

【表 7】

SiO_x x=1, D₅₀=4 μm 黒鉛(天然黒鉛：人造黒鉛=5:5) D₅₀=20μm
 SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ 炭素材 平均厚さ100nm
 dQ/dV有, 半値幅2.257°, 結晶子3.77nm, 改質方法：酸化還元, A>B
 Ni 25ppm, Cr 25ppm, Al 150ppm, Al-Li合金有り

表7	ジルコニウム 濃度 (質量ppm)	容量維持率 (%)	初期効率 (%)
実施例7-1	0.2	78.5	87.3
実施例7-2	0.5	80.2	87.4
実施例7-3	10	80.9	87.4
実施例1-2	20	81.0	87.5
実施例7-4	70	81.5	87.6
実施例7-5	100	81.3	87.4
実施例7-6	110	80.5	87.3
実施例7-7	250	80.1	87.2
実施例7-8	500	79.0	87.4
実施例7-9	510	78.6	87.5

10

【0170】

表7に示すように、負極活物質粒子の質量に対するジルコニウムの質量が0.5質量ppm以上500質量ppm以下であれば、サイクル特性がより向上する。また、負極活物質粒子の質量に対するジルコニウムの質量が10質量ppm以上100質量ppm以下であれば、サイクル特性が特に向上する。

20

【0171】

(実施例8-1～8-9)

ケイ素化合物粒子の結晶性を表8のように変化させたこと以外、実施例1-2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。実施例8-9では半値幅を20°以上と算出しているが、解析ソフトを用いフィッティングした結果であり、実質的にピークは得られていない。よって、実施例8-9のケイ素化合物は、実質的に非晶質であると言える。

30

【0172】

【表 8】

SiO_x x=1, D₅₀=4 μm 黒鉛(天然黒鉛：人造黒鉛=5:5) D₅₀=20μm
 SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ 炭素材 平均厚さ100nm
 dQ/dV有, 改質方法：酸化還元, A>B
 Ni 25ppm, Cr 25ppm, Al 150ppm, Zr 20ppm, Al-Li合金有り

表 8	半値幅 (°)	Si(111)結晶子 サイズ (nm)	容量維持率 (%)	初期効率 (%)
実施例8-1	0.756	11.42	78.5	87.6
実施例8-2	0.796	10.84	78.8	87.4
実施例8-3	1.025	8.55	79.0	87.5
実施例8-4	1.218	7.21	79.0	87.5
実施例8-5	1.271	6.63	79.0	87.6
実施例8-6	1.845	4.62	80.0	87.4
実施例1-2	2.257	3.77	81.0	87.5
実施例8-7	2.593	3.29	81.5	87.4
実施例8-8	10.123	1.524	82.0	87.5
実施例8-9	20.221	0	82.3	87.4

40

50

【 0 1 7 3 】

特に半値幅が 1.2° 以上で、尚且つ $\text{Si}(111)$ 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。なかでも、ケイ素化合物が非晶質である場合には、最も良い特性が得られた。

【 0 1 7 4 】

(実施例 9 - 1)

ケイ素化合物を Si 及び Li シリケート領域の最大ピーク強度値 A と上記 SiO_2 領域に由来するピーク強度値 B との関係が $A < B$ のものとしたこと以外、実施例 1 - 2 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。この場合、改質時にリチウムの挿入量を減らすことで、 Li_2SiO_3 の量を減らし、 Li_2SiO_3 に由来するピークの強度 A を小さくした。

【 0 1 7 5 】

【表 9】

SiO_x $x=1$, $D_{50}=4\mu\text{m}$ 黒鉛(天然黒鉛：人造黒鉛=5:5) $D_{50}=20\mu\text{m}$
 SiO_x 比率 10質量%, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 炭素材 平均厚さ100nm
 dQ/dV 有, 半値幅 2.257° , 結晶子 3.77nm , 改質方法：酸化還元
 Ni 25ppm, Cr 25ppm, Al 150ppm, Zr 20ppm, Al-Li 合金有り

表 9	A.B	容量維持率 (%)	初期効率 (%)
実施例 9-1	$A < B$	80.0	85.8
実施例 1-2	$A > B$	81.0	87.5

【 0 1 7 6 】

表 9 から分かるように、ピーク強度の関係が $A > B$ である場合の方が、電池特性が向上した。

【 0 1 7 7 】

(実施例 10 - 1)

上記試験セルにおける 30 回の充放電で得られた $V - dQ/dV$ 曲線において、いずれの充放電でも V が $0.40\text{V} \sim 0.55\text{V}$ の範囲にピークが得られなかった負極活物質を用いた以外、実施例 1 - 2 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 7 8 】

【表 10】

SiO_x $x=1$, $D_{50}=4\mu\text{m}$ 黒鉛(天然黒鉛：人造黒鉛=5:5) $D_{50}=20\mu\text{m}$
 SiO_x 比率 10質量%, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 炭素材 平均厚さ100nm
半値幅 2.257° , 結晶子 3.77nm , 改質方法：酸化還元, $A > B$
 Ni 25ppm, Cr 25ppm, Al 150ppm, Zr 20ppm, Al-Li 合金有り

表 10	dQ/dV ピーク	容量維持率 (%)	初期効率 (%)
実施例 10-1	無し	80.0	87.0
実施例 1-2	有り	81.0	87.5

【 0 1 7 9 】

放電カーブ形状がより鋭く立ち上がるためには、ケイ素化合物 (SiO_x) において、ケイ素 (Si) と同様の放電挙動を示す必要がある。30 回の充放電で上記の範囲にピークが発現しない、ケイ素化合物は比較的緩やかな放電カーブとなるため、二次電池にした際に、若干初期効率が低下する結果となった。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、容量維持率及び初期効率が向上した。

【 0 1 8 0 】

(実施例 11 - 1 ~ 11 - 6)

ケイ素化合物のメジアン径を表 11 のように変化させたこと以外、実施例 1 - 2 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 8 1 】

【表 1 1】

SiO_x x=1, 黒鉛(天然黒鉛：人造黒鉛=5:5) D₅₀=20μm

SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ 炭素材 平均厚さ100nm

dQ/dV有, 半値幅2.257°, 結晶子3.77nm, 改質方法：酸化還元, A>B

Ni 25ppm, Cr 25ppm, Al 150ppm, Zr 20ppm, Al-Li合金有り

表 11	メジアン径 (μm)	容量維持率 (%)	初期効率 (%)
実施例 11-1	0.1	78.9	87.1
実施例 11-2	0.5	80.0	87.2
実施例 11-3	1	80.5	87.3
実施例 1-2	4	81.0	87.5
実施例 11-4	10	80.5	87.6
実施例 11-5	15	80.5	87.6
実施例 11-6	20	79.0	87.3

10

【 0 1 8 2 】

ケイ素化合物のメジアン径が0.5μm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たためと考えられる。一方、メジアン径が15μm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15μm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らないため、膨張による負極活物質層の物理的、電氣的破壊を防止できる。

20

【 0 1 8 3 】

(実施例 12 - 1 ~ 12 - 4)

ケイ素系活物質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 - 2 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。

【 0 1 8 4 】

【表 1 2】

SiO_x x=1, D₅₀=4μm 黒鉛(天然黒鉛：人造黒鉛=5:5) D₅₀=20μm

SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄

dQ/dV有, 半値幅2.257°, 結晶子3.77nm, 改質方法：酸化還元, A>B

Ni 25ppm, Cr 25ppm, Al 150ppm, Zr 20ppm, Al-Li合金有り

表 12	平均厚さ (nm)	容量維持率 (%)	初期効率 (%)
実施例 12-1	5	79.3	87.1
実施例 12-2	10	80.9	87.4
実施例 1-2	100	81.0	87.5
実施例 12-3	1000	81.2	87.6
実施例 12-4	5000	81.1	87.6

30

40

【 0 1 8 5 】

表 1 2 からわかるように、炭素層の膜厚が10nm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、炭素層の膜厚が5000nm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。

【 0 1 8 6 】

(実施例 13 - 1)

改質方法を熱ドープ法に変更したこと以外、実施例 1 - 2 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。

50

【 0 1 8 7 】

【表 1 3】

SiO_x x=1, D₅₀=4 μ m 黒鉛(天然黒鉛：人造黒鉛=5:5) D₅₀=20 μ m

SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ 炭素材 平均厚さ100nm

dQ/dV有, A>B

Ni 25ppm, Cr 25ppm, Al 150ppm, Zr 20ppm, Al-Li合金有り

表 13	半値幅 (°)	Si(111)結晶子 サイズ (nm)	改質方法	容量維持率 (%)	初期効率 (%)
実施例 13-1	1.755	4.86	熱ドーピング	80.2	87.5
実施例 1-2	2.257	3.77	酸化還元	81.0	87.5

10

【 0 1 8 8 】

熱ドーピング法を用いた場合であっても良好な電池特性が得られた。また、加熱によりケイ素化合物粒子の結晶性も変化した。いずれの改質方法であっても良好な容量維持率及び初期効率が得られた。

【 0 1 8 9 】

(実施例 1 4 - 1)

負極活物質中の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 - 2 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 9 0 】

20

図 5 に、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 中の A で示すグラフは、本発明の負極の負極活物質において、ケイ素化合物粒子の割合を増加させた場合の電池容量の増加率を示している。一方、図 5 中の B で示すグラフは、Li をドーピングしていないケイ素化合物粒子の割合を増加させた場合の電池容量の増加率を示している。図 5 から分かるように、ケイ素化合物の割合が 6 質量 % 以上となると、電池容量の増加率は従来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。

【 0 1 9 1 】

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。

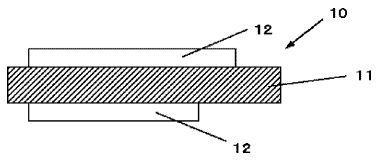
30

【符号の説明】

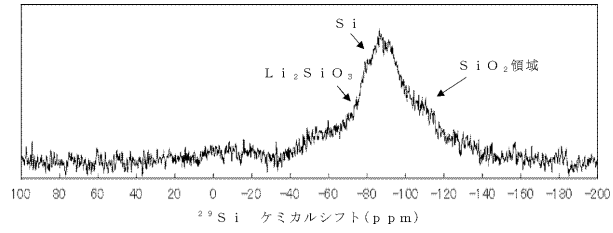
【 0 1 9 2 】

- 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。

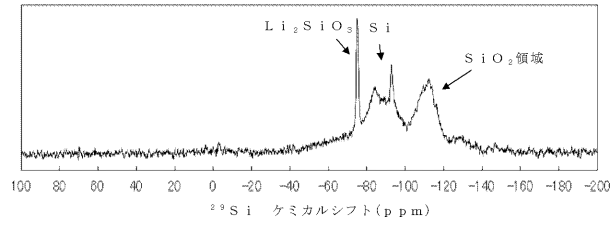
【図 1】



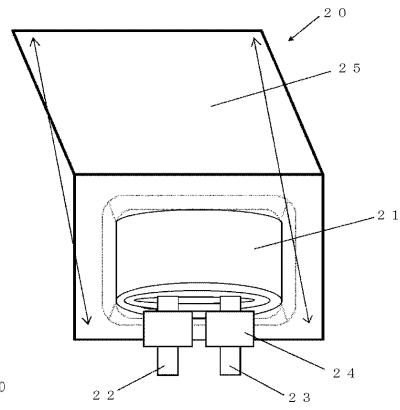
【図 2】



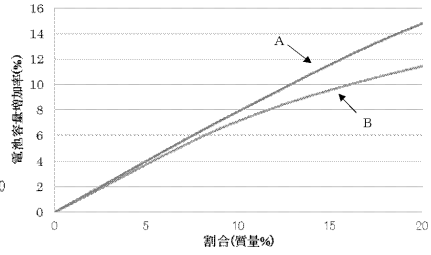
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M 4/133 (2010.01)		H 0 1 M 4/13	
H 0 1 M 4/66 (2006.01)		H 0 1 M 4/133	
C 0 1 B 33/20 (2006.01)		H 0 1 M 4/66	A
		C 0 1 B 33/20	

(72)発明者 加茂 博道
群馬県安中市松井田町人見 1 番地 1 0 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 古屋 昌浩
群馬県安中市松井田町人見 1 番地 1 0 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 栗野 英和
群馬県安中市松井田町人見 1 番地 1 0 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 松村 駿一

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 2 4 4 8 1 3 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 0 0 3 6 4 2 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 2 8 0 9 2 6 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 3 4 9 0 5 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M	4 / 4 8
C 0 1 B	3 3 / 2 0
H 0 1 M	4 / 1 3
H 0 1 M	4 / 1 3 3
H 0 1 M	4 / 3 6
H 0 1 M	4 / 6 6
S c o p u s	