

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 7 日(07.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/117991 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/64 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054710
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 27 日(27.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-041379 2011 年 2 月 28 日(28.02.2011) JP
特願 2011-041271 2011 年 2 月 28 日(28.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 古河電気工業株式会社(FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP). 古河電池株式会社(THE FURUKAWA BATTERY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2400006 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川 2 丁目 4 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 谷 俊夫 (TANI, Toshio) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区

丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 西村 健(NISHIMURA, Takeshi) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 島田 道宏(SHIMADA, Michihiro) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 阿部 英俊(ABE, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒9728501 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作 2 3 - 6 古河電池株式会社 いわき事業所内 Fukushima (JP). 久保田 昌明(KUBOTA, Masaaki) [JP/JP]; 〒9728501 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作 2 3 - 6 古河電池株式会社 いわき事業所内 Fukushima (JP). 江黒 高志(EGURO, Takashi) [JP/JP]; 〒9728501 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作 2 3 - 6 古河電池株式会社 いわき事業所内 Fukushima (JP).

(74) 代理人: 井上 誠一(INOUE, Seichi); 〒1600005 東京都新宿区愛住町 2 2 第 3 山田ビル 7 F Tokyo (JP).

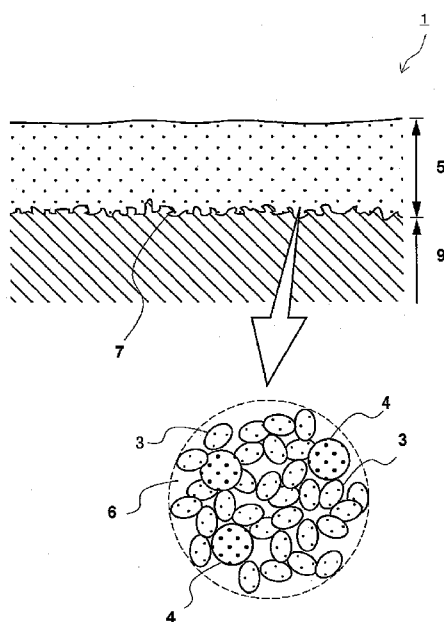
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY CELL, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY CELL, AND LITHIUM ION SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極活物質材料、リチウムイオン二次電池用負極、およびリチウムイオン二次電池

【図1】



(57) Abstract: The present invention can provide a negative electrode active material for a lithium ion secondary cell can be provided, the material having a high capacity, a high charge and discharge efficiency, and exceptional cycle properties. This negative electrode active material is characterized in including silicon as a main component and at least 0.05 % by weight of element A, the atomic radius r_A of element A in relation to the atomic radius r_0 of silicon satisfying the relationship $|(r_A - r_0)/r_0| \leq 0.1$. This negative electrode for a lithium ion secondary cell is obtained by applying the negative electrode active material to a collector or forming the material into a film on the collector.

(57) 要約: 本発明は、高容量で、高い充放電効率を有する、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極活物質材料を提供できる。本発明では、シリコンを主成分とし、少なくとも元素Aを0.05質量%以上含み、シリコンの原子半径 r_0 に対する前記元素Aの原子半径 r_A が、 $|(r_A - r_0)/r_0| \leq 0.1$ の関係を満たすことを特徴とする負極活物質を、塗布または成膜により集電体上に形成したリチウムイオン二次電池用負極を用いる。



GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ

シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用負極活物質材料、リチウムイオン二次電池用負極、およびリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用負極活物質材料、これを用いた負極、およびリチウムイオン二次電池に関するものであり、特に、高容量で、高い充放電効率を有し、さらに、充放電を繰り返しても集電体から剥離、脱落することなく、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を実現可能な負極活物質材料に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、携帯機器を中心に使用されており、使用機器の小型化や多機能化に伴って高容量化が要求されている。しかし、現在のリチウムイオン二次電池に使用されている負極活物質は、人造黒鉛や天然黒鉛などの炭素系材料であり、理論容量が 372mAh/g であって、これ以上の容量増大は望めない。

[0003] そのため、理論容量がより大きいシリコン（Si）や錫（Sn）等の金属材料やその酸化物材料を用いた負極が提案され（例えば、特許文献1参照）、特に高比容量が得られるシリコンが注目されている。これらの材料は、初期の数サイクル程度は非常に高い容量を示すが、充放電を繰り返すことによって活物質の膨張収縮による微粉化が生じ、負極活物質が集電体から脱落するため、従来の炭素系負極活物質材料と比較して、サイクル特性が劣り寿命が短いという問題があった。

[0004] そこで、Si系活物質の表面にカーボンナノファイバを生長させ、その弾性作用により負極活物質粒子の膨張収縮の際の歪を緩和し、サイクル寿命を向上させるという提案が開示されている（例えば、特許文献2参照）。

[0005] また、SiやSnなどのLiと合金化が可能な活物質と、CuやFeなど

のLiと合金化しない元素とを混成合金化させる提案もなされている（例えば、特許文献3参照）。

[0006] また、これらの材料を、CVD法、スパッタリング法、蒸着法またはめっき法等により、集電体上に薄膜として形成して負極を作製する方法が提案されている。この薄膜型負極によると、集電体上に粉末状の負極活物質をバインダー等と共に含むスラリーを塗布して作製する従来の塗布型負極と比較して、負極活物質の微粉化を抑制でき、さらに、集電体と活物質とを密着性良く一体化することができるため、負極における電子伝導性が良好となることが知られている。

[0007] さらに、発泡状の集電体上に負極活物質の薄膜を形成することで、集電体と負極活物質の密着性をより高く維持したまま、電池の容量を確保することが提案されている（例えば、特許文献4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平07-29602号公報

特許文献2：特開2006-244984号公報

特許文献3：特開2005-78999号公報

特許文献4：特開2004-71305号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、負極活物質と導電材と結着材とのスラリー状の塗布液を塗工して負極活物質を形成する従来の負極は、負極活物質と集電体とを導電性の低い樹脂の結着材で結着しており、樹脂の使用量は内部抵抗が大きくならないように最小限に抑える必要があるため結合力が弱い。このため、Si自体の体積膨張を抑制できないと、充放電時における負極活物質の微粉化および剥離、負極の亀裂の発生、活物質間の導電性が低下等の問題が発生して容量が低下してしまう。すなわち、充放電サイクル特性が悪く、2次電池の寿

命が短いという問題を有していた。

[0010] そして、特許文献2に記載の発明は、S iの体積膨張自体を抑制するものではなく、負極活物質と集電体とを結合力の不十分な樹脂で結着しているため、サイクル特性の劣化の抑制には十分な効果を発揮できていない。さらに、カーボンナノファイバの生産工程を必要とするため、生産性と経済性が共に低い。また、特許文献3に記載の技術は、ナノサイズの成分を均質に分散させることが困難であり、充放電サイクル特性の改善には貢献できていないのが実状である。

[0011] このように、負極活物質材料として期待されているS iは、充放電時の体積変化が大きいため、S iを含む活物質粒子は割れが発生し易く、そのため粒子内の集電性が劣化し易く、依然としてサイクル寿命が短いという欠点が残されている。

[0012] また、前記の薄膜型負極は、電極特性が大きく向上するものの、パソコンや携帯電話等の電子機器用途に必要な実容量を満たす活物質量の薄膜を形成すると、充放電サイクル特性が悪化し、繰り返し使用可能な寿命が短くなる傾向があった。そのため、リチウムイオン二次電池に用いる場合は、必然的に活物質量を少なくする必要があるため用途が限定され、汎用的な実用化は困難であった。

[0013] また、特許文献4に記載の発明において、発泡状の集電体の使用は、電極の厚みが大きくなるため、結果として、電極のエネルギー密度の低下および電池のエネルギー密度の低下を導いてしまっていた。そしてさらに、電極加工時に、集電体の発泡部のエッジ部分が露出しやすいために、薄いセパレータを貫通して内部短絡が発生しやすいという問題もあった。

[0014] 本発明は、前述した問題点に鑑みてなされたもので、その目的とすることは、充放電を繰り返しても容易に劣化せず、電池寿命が長く、高い充放電容量が得られるリチウムイオン二次電池用負極活物質材料と、その負極活物質材料を用いた負極、および長寿命で高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、シリコン（Si）を主成分とする負極活物質材料に、Siと同程度の大きさの原子半径を有する第2元素を導入することにより、負極活物質材料の格子または原子間に大きすぎる歪を与えることなく、また、イオン半径の小さなLiイオンの充放電の際の、シリコン活物質格子間への挿入（充電）と脱離（放電）を障害無く容易に生じさせることができ、充電後の放電に伴うLiイオン残留による無駄な不可逆容量の発生を減少することが可能なことを見出すに至った。本発明は、これらの知見に基づきなされたものである。

[0016] すなわち本発明は、以下の発明を提供するものである。

（1）リチウムイオン二次電池用負極に用いられる活物質材料であって、シリコンを主成分とし、少なくとも元素Aを0.05質量%以上含む粒子からなり、シリコンの原子半径 r_0 に対する前記元素Aの原子半径 r_A が、 $|(r_A - r_0) / r_0| \leq 0.1$ の関係を満たすことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質材料。

（2）前記元素Aが、P、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Asからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であることを特徴とする（1）に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料。

（3）さらに、酸素またはフッ素を含むことを特徴とする（1）に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料。

（4）前記粒子は、一次粒子の平均粒径が10nm～5μmであることを特徴とする（1）に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料。

（5）負極集電体の片面または両面に、（1）に記載の負極活物質材料を含む塗布液を塗布・乾燥してなる活物質層を有することを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

（6）表面に突起部を有する負極集電体と、前記負極集電体の表面に成膜され、シリコンを主成分とし、少なくとも元素Aを0.05質量%以上含む薄膜状の負極活物質層とを有し、前記元素Aは、シリコンの原子半径 r_0 に対す

る前記元素Aの原子半径 r_A が、 $|(r_A - r_0) / r_0| \leq 0.1$ の関係を満たす元素であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極。

(7) 前記元素Aが、P、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Asからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であることを特徴とする(6)に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

(8) 前記負極活物質層が、さらに、酸素またはフッ素を含むことを特徴とする(6)に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

(9) 前記負極集電体が、銅箔であり、前記銅箔の、前記活物質層が設けられる表面に電解粗面化処理が施されて突起部が設けられ、表面粗さ R_z が $1\mu m \sim 6\mu m$ であることを特徴とする(5)または(6)に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

(10) 電解粗面化処理前の前記銅箔の、前記活物質層が設けられる表面の表面粗さ R_z が $0.5\mu m \sim 3\mu m$ であることを特徴とする(9)に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

(11) リチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極と、(5)または(6)に記載の負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータとを有し、リチウムイオン伝導性を有する電解質中に、前記正極と前記負極と前記セパレータとを設けていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0017] 本発明により、高容量で、高い充放電効率を有し、さらに、充放電を繰り返しても集電体から剥離、脱落することなく、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を実現する負極活物質材料などを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]第1の実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極の一例を示す断面模式図。

[図2]ナノサイズ粒子の製造装置を示す図。

[図3]第1の実施形態に係る負極の製造に用いられるミキサーを示す図。

[図4]第1の実施形態に係る負極の製造に用いられるコーターを示す図。

[図5]第2の実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極の一例を示す断面模式図。

[図6]本発明に係るリチウムイオン二次電池の一例を示す断面模式図。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、図面に基づいて、本発明の実施形態を詳細に説明する。

(1. 第1の実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極)

まず、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について、図1を参照して説明する。

本発明のリチウムイオン二次電池用負極1は、負極集電体9の片面または両面に、負極活物質材料3と導電材4と結着材6とを含むスラリー状の塗布液を塗布・乾燥してなる活物質層5を有している。そして本発明における負極活物質材料3は、特徴的な成分構成のSi系粒子からなることを特徴としている。

[0020] (1-1. 負極活物質材料の構成)

そこで、本発明に係るリチウムイオン二次電池用負極活物質材料の実施形態について、以下に詳細に説明する。

本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料は、粒子状の形態を有し、この粒子は、シリコンを主成分とし、第2の元素として、少なくとも元素Aを含んでいる。シリコンは、リチウムを吸蔵しやすい元素であるため、粒子もリチウムの吸蔵能を有する。またシリコンは、リチウム吸蔵能を有する元素の中でも、比較的成本が低いという利点がある。

[0021] 元素Aは、原子半径 r_A がSiの原子半径 r_0 (0.117nm) に近似した元素であり、 $|(r_A - r_0) / r_0| \leq 0.1$ の関係を満たすものとする。元素Aの原子半径 r_A とSiの原子半径 r_0 が上記の関係を満たし、元素AがSiと同程度の原子半径を有すると、この元素AはSi格子やSiを主体とする系において、Si格子のSi原子位置とほぼ同じ位置に置換する可能性が高く、またはSiと化合物を形成し易く、Si格子構造を安定させた状態で存在することができる。一方で、 $|(r_A - r_0) / r_0|$ が0.1を超過す

る場合、S i の原子半径に比べて小さすぎるまたは大きすぎる原子半径を有する元素がS i 格子やS i を主体とする系に含まれることとなる。大きすぎる元素は、S i の格子間位置に侵入したり、空格子点を生じさせたりして、S i 格子に過大な歪をもたらし、また、小さすぎる元素も、過剰な固溶限となり多量の拡散合金化による過大な歪を与える。このような元素は、そのものが、L i イオンの電気化学的移動を阻害したり、充電時にS i 格子に侵入して合金化したL i イオンを放電時に脱離させずにその後の充放電に寄与しない無駄な不可逆容量を発生させる可能性が生じたりするため、本発明の負極活物質材料としては好ましくない。

[0022] 元素Aは、下記表1に示したとおり、P、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ga、Ge、As、Se、Brの群より1種以上を選択して用いることができる。これらの元素Aは、Liと化合しない元素であるか、または、Liと化合してもリチウム吸蔵量が少なく、シリコンと比較して大きな密度変化を生じない化合物を形成する元素であるため、充放電の際のシリコンの体積膨張収縮を抑制することができる。なお、元素Aはシリコンと化合物を形成してもよいし、Feを除き単体もしくは固溶体として存在してもよい。化合物を形成する場合は、結晶質であるか非晶質であるかは問わない。

[0023] さらに、元素Aとしては、P、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Asからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であることが好ましい。P、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Asは、比較的成本の低い経済的な元素であり、実用的である。さらに、PとAs以外の元素については、SiとSi₂M型またはSiM₂型の化合物を形成することができ、体積膨張収縮の抑制効果が高いためである。

[0024]

[表1]

元素	原子半径 r_A (nm)	イオン半径 $r_{A'}$ (nm)	$(r_A - r_0)/r_0$	$(r_{A'} - r_0)/r_0$
Li	0.152	0.078	0.30	-0.33
Si	0.117	0.039	0.00	-0.67
B	0.09	0.02	-0.23	-0.83
C	0.077	<0.02	-0.34	-0.83
N	0.053	0.01-0.2	-0.55	0.71
O	0.061	0.132	-0.48	0.13
F	0.071	0.133	-0.39	0.14
Mg	0.16	0.078	0.37	-0.33
Al	0.143	0.057	0.22	-0.51
P	0.109	0.03-0.04	-0.07	-0.70
S	0.102	0.034	-0.13	-0.71
Cl	0.101	0.181	-0.14	0.55
Ti	0.147	0.064	0.26	-0.45
V	0.132	0.04	0.13	-0.66
Cr	0.125	0.064	0.07	-0.45
Mn	0.112	0.052	-0.04	-0.56
Fe	0.124	0.087	0.06	-0.26
Co	0.125	0.082	0.07	-0.30
Ni	0.125	0.078	0.07	-0.33
Cu	0.128	0.096	0.09	-0.18
Zn	0.133	0.083	0.14	-0.29
Ga	0.124	0.062	0.06	-0.47
Ge	0.123	0.044	0.05	-0.62
As	0.125	0.069	0.07	-0.41
Se	0.116	0.03-0.04	-0.01	-0.70
Br	0.114	0.196	-0.03	0.68
Zr	0.162	0.087	0.38	-0.26
Nb	0.143	0.07	0.22	-0.40
Mo	0.136	0.068	0.16	-0.42
Ru	0.133	0.065	0.14	-0.44
Rh	0.134	0.068	0.15	-0.42
Pd	0.137	0.05	0.17	-0.57
Ag	0.144	0.113	0.23	-0.03
Cd	0.149	0.103	0.27	-0.12
In	0.162	0.091	0.38	-0.22
Sn	0.141	0.074	0.21	-0.37
Sb	0.145	0.09	0.24	-0.23

[0025] 以上の元素Aは、粒子中に0.05質量%以上含むようにする。元素Aを複数含む場合は、それらの元素の含有量の合計が0.05質量%以上となるようにする。含有量を0.05質量%以上とすることで、充放電時のシリコンの体積膨張収縮を効果的に抑制することができる。元素Aの含有量の上限については特に規定しないものの、シリコンのリチウム吸蔵能等を考慮して50質量%未満の範囲で任意に決定することができる。元素Aは、Siに比べて十分に少ない量であっても体積膨張収縮の抑制効果は得られるため、例えば、30質量%以下、さらには20質量%以下等とすることが例示される。

[0026] また、本発明に係る粒子は、さらに、第3の元素として、酸素またはフッ素を含んでもよい。酸素とフッ素は、原子半径は小さいものの、上記表1に示したように、イオン半径 r_A がSiの原子半径 r_0 (0.117 nm) に匹敵する大きさであり、余計な歪を生じさせず、またLiイオンの侵入と脱離の障害となることなく、シリコンの体積変化を抑制し、充放電サイクル寿命をさらに向上させることができる。酸素とフッ素は、Liの一部と化合分散し、活物質を安定化させる効果をも有する。なお、AgとCdについては、イオン半径がSiの原子半径 r_0 に匹敵する大きさであるものの、Siとイオン結合性化合物を形成しないので、本発明の負極活物質を構成する第3の元素としては好ましくない。

[0027] なお、酸素およびフッ素は、粒子の全体に均一に含まれていてもよいし、例えばその表面部等の一部に含まれていてもよい。酸素およびフッ素の含有量については、充放電特性を高く維持するため、0.5質量%以上であることが好ましく、元素Aの含有量との合計を50質量%以下とするのが好ましい。

[0028] このような本発明に係る粒子は、一次粒子の平均粒径が10 nm~5 μ mの大きさを有するものとすることができる。従来のシリコンを主体とする負極活物質材料は、平均粒径を小さくして体積膨張収縮の影響を抑制するものもあるが、本発明の負極活物質材料を構成する粒子は、1次粒子のナノメー

トルオーダーから2次粒子のマイクロメートルオーダーのものとして用いても、十分にその効果を発揮することができる。したがって、用途や多様な目的に応じて、適切な大きさの活物質材料とすることができる。例えば、平均粒径が10 nmのナノスケールからサブミクロンオーダーの粒子で負極活物質材料を構成すれば、Liイオン導電性や電子伝導性のパスが短く、また集電性が良好かつ維持し易くて、サイクル特性も向上させることができる。また、例えば、ミクロンオーダーから5 μ mレベルの粒子で負極活物質材料を構成すれば、集電体表面への塗工性に優れたスラリー状の塗布液を調整することができ、厚膜化が容易で、高い実容量を確保することができる。また、本発明に係る粒子は、1次粒子を造粒処理した2次粒子として用いることもでき、この場合、負極電極を形成する際の負極活物質層の実用厚さを考慮すると、2次粒子の平均粒径は20 μ m以下とすることが好ましく、5 μ m以下程度とすることがより好ましい。また、粒子の取り扱いの観点から、平均粒径は10 nm以上とすることが好ましい。

[0029] なお、粒子の形状は特に限定されず、例えば、略球状体ないしは線状体等であってよい。微粒子は、通常凝集して存在しているので、粒子の平均粒径は、ここでは一次粒子の平均粒径を指す。粒径の計測は、電子顕微鏡（SEM）の画像情報と動的光散乱光度計（DLS）の体積基準メディアン径を併用することができる。平均粒径は、SEM画像によりあらかじめ粒子形状を確認し、画像解析（例えば、旭化成エンジニアリング製「A像くん」（登録商標））で粒径を求めたり、粒子を溶媒に分散してDLS（例えば、大塚電子製DLS-8000）により測定したりすることが可能である。微粒子が十分に分散しており、凝集していなければ、SEMとDLSでほぼ同じ測定結果が得られる。また、粒子の形状が、アセチレンブラックのような高度に発達したストラクチャー形状である場合にも、ここでは一次粒径で平均粒径を定義し、SEM写真の画像解析で平均粒径を求めることができる。

[0030] また、二次粒子の平均粒径も、SEM写真の画像解析で平均粒径を求めることができる。

[0031] そして、本発明において、シリコンを主成分とするとは、粒子を構成する元素のうちシリコンの含有量が最も多いことを意味し、シリコンの含有量が、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上であることを示している。また、第2の元素、第3の元素とは、粒子を構成する元素のうち、シリコン以外で、特徴的な役割をもつ元素群について、第2の元素、第3の元素と呼ぶようにしており、両者の含有量とは関係がない。

[0032] なお、以上の本発明の負極活物質材料は、結晶構造が、結晶質、微結晶質、非晶質あるいはこれらが混在する状態のいずれであってもよい。これは、充電の際のLiイオンとの合金化により、いずれの結晶形態であっても非晶質化するためである。

[0033] (1-2. 負極活物質材料の製造)

本発明の負極活物質材料の製造方法については特に限定されず、例えば公知の各種の粒子（粉末）製造方法を利用して、上記のと通りの組成および平均粒径を有するものを製造することができる。

[0034] 負極活物質材料を構成するナノサイズ粒子の製造としては、代表的には、気相合成法を例示することができる。例えば、プラズマCVD合成法により、所望の組成となるよう配合した原料粉末をプラズマ化して1万K相当にまで加熱し、その後冷却することで、平均粒径が10nm程度～100nm程度のナノサイズ粒子からなる本発明の負極活物質材料を製造することができる。

[0035] ここで、ナノサイズ粒子の製造に用いられる製造装置の一具体例を、図2に基づいて説明する。図2に示すナノサイズ粒子製造装置31において、反応チャンバー33の上部外壁には、プラズマ発生用の高周波コイル43が巻き付けてある。高周波コイル43には、高周波電源45より、数MHzの交流電圧が印加される。好ましい周波数は4MHzである。なお、高周波コイル43を巻きつける上部外壁は石英ガラスなどで構成された円筒形の2重管となっており、その隙間に冷却水を流してプラズマ47による石英ガラスの溶融を防止している。

[0036] また、反応チャンバー 33 の上部には、原料粉末供給口 35 と共に、シースガス供給口 39 が設けてある。原料粉末フィーダーから供給される原料粉末 37 は、キャリアガス 42（ヘリウム、アルゴンなどの希ガス）と共に原料粉末供給口 35 を通してプラズマ 47 中に供給される。また、シースガス 41 はシースガス供給口 39 を通して反応チャンバー 33 に供給される。なお、原料粉末供給口 35 は、必ずしも図 2 のようにプラズマ 47 の上部に設置する必要はなく、プラズマ 47 の横方向にノズルを設置することもできる。また、原料粉末供給口 35 を冷却水により水冷しても良い。なお、プラズマ 47 に供給するナノサイズ粒子の原料の性状は、粉末だけに限られず、原料粉末のスラリー状の塗布液やガス状の原料を供給しても良い。

[0037] 反応チャンバー 33 は、プラズマ反応部の圧力の保持や、製造された微粉末の分散を抑制する役割を果たす。反応チャンバー 33 も、プラズマ 47 による損傷を防ぐため、水冷されている。また、反応チャンバー 33 の側部には、吸引管が接続しており、その吸引管の途中には合成された微粉末を捕集するためのフィルター 49 が設置してある。反応チャンバー 33 とフィルター 49 を連結する吸引管も、冷却水により水冷されている。反応チャンバー 33 内の圧力は、フィルター 49 の下流側に設置されている真空ポンプ（VP）の吸引能力によって調整する。

[0038] ナノサイズ粒子の製造方法は、プラズマから気体、液体を経由して固体となり、ナノサイズ粒子を析出させるボトムアップの手法なので、液滴の段階で球形状となる。一方で、破碎法やメカノケミカル法のような、大きな粒子を小さくするトップダウンの手法では、粒子の形状はごつごつしたものとなり、形状が大きく異なったものとなる。

なお、原料粉末に Si と元素 A のそれぞれの粉末の混合粉末を用いることで、本発明に係る負極活物質材料を構成するナノサイズ粒子が得られる。元素 A が複数の場合は、複数種類の粉末の混合粉末を用いることができる。

[0039] 負極活物質材料を構成するミクロンサイズ粒子の製造としては、代表的には、アトマイズ法を例示することができ、例えば、ガスアトマイズ法により

、所望の組成となるよう配合した合金溶湯を不活性ガス流中に供給して急冷させることで、サブミクロン～5 μm 程度のミクロンサイズ粒子からなる本発明の負極活物質材料を製造することができる。

[0040] さらに、得られた負極活物質材料を酸素またはフッ素雰囲気に暴露させることで、S i 系の活物質を酸化またはフッ素化させることができ、第3の元素としての酸素またはフッ素を含有した負極活物質材料を製造することができる。酸素を含有させる場合には、加温した大気雰囲気に暴露させてもよい。

[0041] (1-3. 負極活物質材料の効果)

本発明の負極活物質材料によれば、シリコンの他に、シリコンと同程度の大きさの原子半径を有する元素Aを少なくとも含む粒子からなり、元素AはS i 格子またはS i 原子間に大きすぎる歪を与えることなく、イオン半径の小さなL i イオンの充放電の際の、S i 系活物質格子間への挿入（充電）と脱離（放電）を障害なく容易に生じさせることができ、充電後の放電に伴うL i イオン残留による無駄な不可逆容量の発生を減少させることができる。

[0042] また、シリコンはリチウムを吸蔵すると体積膨張するのに対し、元素Aはリチウムを吸蔵しないか、または吸蔵し難いため、膨張収縮による体積変化および歪が少なく、サイクル特性時の放電容量の低下が抑制された負極活物質材料が提供される。

さらに、S i 原子半径に近いイオン半径を有する酸素またはフッ素を第3元素として含むことで、充放電サイクル特性と電池寿命がより改善された負極活物質材料が提供される。

[0043] この負極活物質材料は平均粒径を10 nm～5 μm の広い範囲で設定することができ、用途に応じた粒径を有する負極活物質材料を簡便に調整することができる。

[0044] (1-4. スラリー塗布による負極の作製)

本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、上記の本発明の負極活物質材料、導電材および結着材を含むスラリー状の塗布液を、負極集電体の片面ま

たは両面に塗布・乾燥して作製することができる。例えば、上記の本発明の負極活物質材料、導電材、結着材、増粘材、溶媒等の塗布液原料をミキサーに投入し、混練してスラリー状の塗布液を形成し、これを集電体に塗布して負極活物質層を形成することで製造することができる。

[0045] 塗布液の固形分配号は、上記の本発明の負極活物質材料 25～90 質量%、導電材 0～70 質量%、結着材 1～30 質量%、増粘材 0～25 質量%を目安に適宜調整することができる。

[0046] ミキサーは、例えば図 3 に示したような、スラリー状の塗布液の調製に用いられる一般的な混練機を用いることができ、ニーダー、攪拌機、分散機、混合機、ボールミルなどと呼ばれる塗布液を調製可能な装置を用いてもよい。また、水系の塗布液を調整するときは、結着材としてスチレン・ブタジエン・ラバー（SBR）等のラテックス（微粒子のゴム分散体）を使用することができ、増粘材としてはカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の多糖類等を 1 種または 2 種以上の混合物として用いることが適している。また、有機系の塗布液を調製するときは、結着材としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）等を使用することができ、溶媒として N-メチル-2-ピロリドンを用いることができる。

[0047] 導電材は、炭素、銅、スズ、亜鉛、ニッケル、銀からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の導電性物質からなる粉末である。炭素、銅、スズ、亜鉛、ニッケル、銀の単体の粉末でもよいし、それぞれの合金の粉末でもよい。例えば、ファーネスブラックやアセチレンブラックなどの一般的なカーボンブラックを使用することができる。特に、本発明の負極活物質材料の表面にシリコンが露出している場合は導電性が低くなるため、カーボンナノホーンを導電材として加えることが好ましい。ここで、カーボンナノホーン（CNH）とは、グラフェンシートを円錐形に丸めた構造をしており、実際の形態は多数の CNH が頂点を外側に向けて、放射状のウニの様な形態の集合体として存在する。CNH のウニ様集合体の外径は 50 nm～250 nm 程度である。特に、平均粒径 80 nm 程度の CNH を用いるのが好ましい。

- [0048] 導電材の平均粒径も一次粒子の平均粒径を指す。アセチレンブラック（A B）のような高度にストラクチャー形状が発達している場合にも、ここでは一次粒径で平均粒径を定義し、SEM写真の画像解析で平均粒径を求めることができる。
- [0049] また、粒子状の導電材とワイヤー形状の導電材の両方を用いても良い。ワイヤー形状の導電材は導電性物質のワイヤーであり、粒子状の導電材に挙げられた導電性物質を用いることができる。ワイヤー形状の導電材は、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、銅ナノワイヤー、ニッケルナノワイヤーなどの外径が300nm以下の線状体を用いることができる。ワイヤー形状の導電材を用いることで、負極活物質や集電体などと電氣的接続が保持しやすくなり集電性能が向上すると共に、ポラス膜状の負極に繊維状物質が増え、負極にクラックが生じにくくなる。例えば粒子状の導電材としてA Bや銅粉末を用い、ワイヤー形状の導電材として気相成長炭素繊維（V G C F : V a p o r G r o w n C a r b o n F i b e r）を用いることが考えられる。なお、粒子状の導電材を加えずに、ワイヤー形状の導電材のみを用いても良い。
- [0050] ワイヤー形状の導電材の長さは、好ましくは0.1 μ m~2mmである。導電材の外径は、好ましくは4nm~1000nmであり、より好ましくは25nm~200nmである。導電材の長さが0.1 μ m以上であれば、導電材の生産性を上げるのには十分な長さであり、長さが2mm以下であれば、塗布液の塗布が容易である。また、導電材の外径が4nmより太い場合、合成が容易であり、外径が1000nmより細い場合、塗布液の混練が容易である。導電材の外径と長さの測定方法は、SEMによる画像解析により行うことができる。
- [0051] 結着材は、樹脂の結着材であり、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）などのフッ素樹脂、スチレンブタジエンゴム（S B R）などのゴム系、さらには、ポリイミド（P I）やアクリルなどの有機材料を用いることができる。
- [0052] 塗布液の集電体への塗布は、例えば、コーターを用いて、集電体の片面に

塗布液を塗布することができる。コーターとしては、塗布液を集電体に塗布可能な一般的な塗布装置を用いることができ、例えば、図4に示したようなロールコーターや、ドクターブレードによるコーター、コンマコーター、ダイコーターなどである。

[0053] 集電体は、リチウムと合金化しない材料で構成することができ、例えば、銅、ニッケル、ステンレスからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属からなる箔を用いることができる。これらの金属は、単体で用いてもよいし、それぞれの合金であってもよい。厚さは、用途にもよるが $4\ \mu\text{m}\sim 35\ \mu\text{m}$ 程度が好ましく、さらに $6\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$ 程度であることがより好ましい。箔の薄さ、強度、導電率等の観点から、銅箔を用いるのが好ましい。

[0054] そして本発明において、負極集電体は、銅箔の表面に電解粗面化処理が施されて、突起部が設けられたものであることが好ましい。この突起部を有する集電体の表面粗さ R_z は、 $1\ \mu\text{m}\sim 6\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。負極活物質材料は、リチウムとの合金化によって膨張するため、集電体の表面形状を電解粗面化処理により表面粗さ R_z で $1\ \mu\text{m}\sim 6\ \mu\text{m}$ という適度な微細粗面形状にして比表面積を大きくし、単位面積当たりの活物質量が少なくなるように負極を形成すると、充放電により負極活物質材料に体積変化が生じる場合においても、突起部間の空隙により負極活物質材料の膨張収縮による応力を緩和することができ、サイクル特性を向上させることができる。また、表面積が増大されるため、集電体表面に形成される負極活物質層を、負極として必要な量だけ、密着性良く担持することができる。

[0055] 電解粗面化処理による表面粗さ R_z が $1\ \mu\text{m}$ 未満であると、集電体の表面積は十分に大きくないため、担持できる負極活物質材料の量では容量不足になってしまい、また、単位面積当たりの充放電サイトが減少するためサイクル特性も低下するので、好ましくない。電解粗面化処理による表面粗さ R_z が $6\ \mu\text{m}$ を越えると、集電体の厚さが大きくなりすぎて、負極活物質層の形成に悪影響が生じ、例えば、ジェリーロール型の円筒形や角型のリチウムイオン二次電池の負極用集電体として実用化することが困難となるため好まし

くない。なお、本発明における表面粗さ R_z は、日本工業規格 J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4 の十点平均粗さで規定される。

[0056] このような突起部は、金属箔表面に、湿式(電気めっき、無電界めっき、化学エッチングまたは電気化学的エッチング等)法、乾式(蒸着、化学イオン蒸着等)法、および塗装、研磨などの粗面化処理の手法を利用して形成することができる。そして、本発明においては、表面粗さ R_z が $0.5 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ の金属箔に、電解粗面化処理を施すことで形成することが望ましい態様として示される。

[0057] 粗面化処理を施す前の金属箔(いわゆる、未処理箔)には、電解法または圧延法により形成した両面光沢箔または両面平滑箔を用いることができる。表面粗さ R_z を $0.5 \mu\text{m}$ 以上とするのは、両面光沢箔または両面平滑箔にとって現実的な小さな粗度であるからであり、 $3 \mu\text{m}$ を超えると突起形成後の粗さのバラツキが大きくなってしまいうために好ましくない。なお、未処理箔であっても表面粗さ R_z が $1 \mu\text{m}$ 以上のものがあるが、箔の製造の際に形成される凹凸にはなだらかな凹凸も含まれ、活物質層との密着性を確実に向上させることができないため、未処理箔をそのまま用いることは好ましくない。粗面化処理により、形状が複雑な凹凸を形成することが重要である。そしてさらに、上記の範囲の表面粗さの金属箔に粗面化処理を施すことで、集電体に形成される突起部が同一面内、および表裏両面共に均一となり、負極活物質層とより一層良好な密着性を示し、負極活物質層が脱落し難く、負極の長寿命化と実容量の確保に寄与することができる。

[0058] 電解粗面化処理は、未処理箔の表面に凹凸を有するめっき膜を形成することにより表面を粗面化するものであり、例えば、一般的に用いられているめっきによる粗面化方法を用いることができる。すなわち、いわゆる焼けめっきにより、硫酸銅水溶液を用いて電気めっきを行い、箔表面に粒粉状銅めっき層を形成した後、この粒粉状銅めっき層の上に、通常の被膜状めっき(カプセルめっき)を行い、粉粒の脱落を防止した突起部を形成することができる。この焼けめっきは、めっき層の均質な制御と再現性の確保が可能で、品

質管理に優れるため好ましい。また、例えば、集電体の材質が銅の場合、電気めっきにより形状が複雑な突起部を形成することができるために好ましい。電解銅箔を用いることによりばらつきの少ない集電体を容易に形成することが可能である。

[0059] また、突起部が形成された集電体には、ニッケルや亜鉛のめっき、クロメート処理、シランカップリング処理により、防錆層を形成することもできる。この防錆層により、例えば、製造から在庫期間での経時劣化や、負極活物質層の形成の際の高温雰囲気による劣化を防止または抑制することができる。また、集電体の成分と負極活物質の成分との過剰拡散を防止して、密着性を良好に保つことにも寄与する。実用的には、突起部が形成された集電体に対し、このような公知の硫酸塩水溶液等による電気めっきや、浸漬処理、置換めっき、または気相法による機能表面処理、防錆処理、密着向上処理のいずれか1種以上を行うことが好ましい。

[0060] 次に、調整した塗布液を集電体に均一に塗布し、その後、50～150℃程度で乾燥し、厚みを調整するためロールプレスを通すなどして、リチウムイオン電池用負極を得ることができる。

[0061] (1-5. リチウムイオン二次電池用負極の効果)

本発明によれば、本発明の負極活物質材料を用いているため、リチウムイオン吸蔵時の体積膨張が抑制され、負極活物質の微粉化や剥離、負極の亀裂の発生、負極活物質間の導電性の低下等の問題が解消された高容量で長寿命の負極が提供される。

[0062] 本発明によれば、集電体の表面が粗面化されているため、負極活物質層と集電体の間の結合力が高く、また負極活物質材料の膨張収縮による応力を緩和することができ、さらに電極のサイクル特性を向上させることができる。

[0063] (2. 第2の実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極)

(2-1. リチウムイオン二次電池用負極の構成)

まず、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を、図5を参照して説明する。本発明のリチウムイオン二次電池用負極61は、表面

に突起部 6 5 を有する負極集電体 6 7 と、前記負極集電体 6 7 の表面に成膜される薄膜状の負極活物質層 6 3 とを有する。

本発明における負極活物質層 6 3 は、特徴的な成分構成のシリコン系薄膜からなり、また、この負極活物質層 6 3 に対しては、特異な形態を有する負極集電体 6 7 を使用するようにしている。

[0064] (2-2. 負極活物質層)

本発明の負極活物質層 6 3 は、負極集電体 6 7 の表面に一体的に成膜される薄膜であって、シリコンを主成分とし、第 2 の元素として、少なくとも元素 A を含んでいる。シリコンは、リチウムを吸蔵しやすい元素であるため、この負極活物質層も高いリチウム吸蔵能を有する。またシリコンは、リチウム吸蔵能を有する元素の中でも、比較的成本が低いという利点がある。

[0065] 元素 A は、負極活物質層中に 0.05 質量%以上含むようにする。元素 A を複数含む場合は、それらの元素の含有量の合計が 0.05 質量%以上となるようにする。含有量を 0.05 質量%以上とすることで、充放電時のシリコンの体積膨張収縮を効果的に抑制することができる。元素 A の含有量の上限については特に規定しないものの、シリコンのリチウム吸蔵能等を考慮して 50 質量%未満の範囲で任意に決定することができる。元素 A は、Si に比べて十分に少ない量であっても体積膨張収縮の抑制効果は得られるため、例えば、30 質量%以下、さらには 20 質量%以下等とすることが例示される。

[0066] また、本発明に係る負極活物質層は、さらに、第 3 の元素として、酸素またはフッ素を含んでもよい。酸素とフッ素は、原子半径は小さいものの、上記表 1 に示したように、イオン半径 r_{A^+} が Si の原子半径 r_0 (0.117 nm) に匹敵する大きさであり、余計な歪を生じさせず、また Li イオンの侵入と脱離の障害となることなく、シリコンの体積変化を抑制し、充放電サイクル寿命をさらに向上させることができる。酸素とフッ素は、Li の一部と化合分散し、活物質を安定化させる効果をも有する。なお、Ag と Cd については、イオン半径が Si の原子半径 r_0 に匹敵する大きさであるものの、イ

オン結合性化合物は形成し難いので、本発明に係る負極活物質層を構成する第3の元素としては好ましくない。

[0067] なお、酸素およびフッ素は、活物質層の全体に均一に含まれていてもよいし、例えばその表面部等の一部に含まれていてもよい。酸素およびフッ素の含有量については、充放電特性を高く維持するため、0.5質量%以上であることが好ましく、元素Aの含有量との合計を50質量%以下とするのが好ましい。

[0068] このような本発明に係る負極活物質層は、実用的には、少なくとも1 μm 以上の厚みが必要であり、電子機器等の高エネルギー密度用途には、1 μm ～6 μm 程度の厚みを有していることが望ましい。

[0069] なお、本発明において、シリコンを主成分とすとは、活物質層を構成する元素のうちシリコンの含有量が最も多いことを意味し、シリコンの含有量が、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上であることを示している。また、第2の元素、第3の元素とは、粒子を構成する元素のうち、シリコン以外で、特徴的な役割をもつ元素群について、第2の元素、第3の元素と呼ぶようにしており、両者の含有量とは関係がない。

[0070] 以上の本発明の負極活物質層は、結晶構造が、結晶質、微結晶質、非晶質あるいはこれらが混在する状態のいずれであってもよい。これは、充電の際のLiイオンとの合金化により、いずれの結晶形態であっても非晶質化するためである。

[0071] また、本発明に係る負極活物質層の製膜の方法については特に限定されず、例えば公知の各種の製膜方法を利用して、上記のと通りの組成および厚みを有する薄膜を形成することができる。具体的には、例えば、スパッタリング法、蒸着法、CVD法などを例示することができ、これらの手法によると、均一な薄膜の形成が容易である。

[0072] (2-3. 負極集電体)

本発明に係る負極集電体は、リチウムと合金化しない材料で構成することができ、例えば、銅、ニッケル、ステンレスからなる群より選ばれる少なく

とも1種の金属からなる箔を用いることができる。これらの金属は、単体で用いてもよいし、それぞれの合金であってもよい。箔の薄さ、強度、導電率等の観点から、銅箔を用いるのが好ましい。集電体は、用途によるが突起部を除いた厚さが $4\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$ 程度であるのが好ましく、さらに $6\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 程度であることがより好ましい。

[0073] そして本発明における負極集電体は、突起部を有している。この突起部は、銅箔の表面に電解粗面化処理が施されて設けられたものであることが好ましく、表面粗さ R_z は $1\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ であるのが望ましい。というのは、負極活物質材料は、リチウムとの合金化によって膨張するため、集電体の表面形状を表面粗さ R_z で $1\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ という適度な微細粗面形状にして比表面積を大きくし、単位面積当たりの負極活物質量が少なくなるように負極を形成することで、充放電により負極活物質層に体積変化が生じる場合においても、突起部間の空隙により負極活物質層の膨張収縮による応力を緩和することができ、サイクル特性を向上させることができるからである。また、表面積が増大されるため、集電体表面に形成される負極活物質層を、負極として必要な量だけ、密着性良く担持することができる。

[0074] 突起部による表面粗さ R_z が $1\mu\text{m}$ 未満であると、集電体上に薄膜として直接形成される負極活物質層を、剥離なく担持しておくことが困難となる。そしてまた、たとえ上記の本発明に係る負極活物質層を用いても、集電体の表面積が十分に大きくないため、担持できる負極活物質量では容量不足になってしまい、また、単位面積当たりの充放電サイトが減少するためサイクル特性も低下してしまうために好ましくない。表面粗さ R_z が $6\mu\text{m}$ を越えると、集電体のマイクロメータ測定厚さが大きくなりすぎて、負極活物質層の形成に悪影響が生じ、例えば、ジェリーロール型の円筒形や角型のリチウムイオン二次電池の負極用集電体として実用化することが困難となるため好ましくない。なお、本発明における表面粗さ R_z は、日本工業規格JIS B 0601-1994の十点平均粗さで規定される。

[0075] このような突起部は、金属箔の平滑な表面に、湿式(電気めっき、無電界め

つき、化学エッチングまたは電気化学的エッチング等)法、乾式(蒸着、化学イオン蒸着等)法、および塗装、研磨などの粗面化処理の手法を利用して形成することができる。そして、本発明においては、表面粗さ R_z が $0.5\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ の銅箔に、電解粗面化処理を施すことで形成することが望ましい態様として示される。

[0076] 粗面化処理を施す前の金属箔（いわゆる、未処理箔）には、電解法または圧延法により形成の両面光沢箔または両面平滑箔を用いることができる。表面粗さ R_z を $0.5\mu\text{m}$ 以上とするのは、両面光沢箔または両面平滑箔にとって現実的な小さな粗度であるからであり、 $3\mu\text{m}$ を超えると突起形成後の粗さのバラツキが大きくなってしまいうために好ましくない。なお、未処理箔であっても表面粗さ R_z が $1\mu\text{m}$ 以上のものがあるが、箔の製造の際に形成される凹凸にはなだらかな凹凸も含まれ、活物質層との密着性を確実に向上させることができないため、未処理箔をそのまま用いることは好ましくない。粗面化処理により、形状が複雑な凹凸を形成することが重要である。そしてさらに、上記の表面粗さの両面平滑箔に粗面化処理を施すことで、集電体に形成される突起部が同一面内、および表裏両面共に均一となり、負極活物質層とより一層良好な密着性を示し、負極活物質層が脱落し難く、負極の長寿命化と実容量の確保に寄与することができる。

[0077] 電解粗面化処理は、未処理箔の表面に凹凸を有するめっき膜を形成することにより表面を粗面化するものであり、例えば、一般的に用いられているめっきによる粗面化方法を用いることができる。すなわち、いわゆる焼けめっきにより、硫酸銅水溶液を用いて電気めっきを行い、箔表面に粒粉状銅めっき層を形成した後、この粒粉状銅めっき層の上に、通常の被膜状のめっき（カプセルめっき）を行い、突起部を形成することができる。この焼けめっきは、めっき層の均質な制御と再現性の確保が可能で、品質管理に優れるため好ましい。また、例えば、集電体の材質が銅の場合、電気めっきにより形状が複雑な突起部を形成することができるために好ましい。電解銅箔を用いることによりばらつきの少ない集電体突起を容易に形成することが可能である。

。

[0078] また、突起部が形成された集電体には、ニッケルや亜鉛のめっき、クロメート処理、シランカップリング処理により、防錆層を形成することもできる。この防錆層により、例えば、製造から在庫期間での経時劣化や、負極活物質層の形成の際の高温雰囲気による劣化を防止または抑制することができる。また、集電体の成分と負極活物質の成分との過剰拡散を防止して、密着性を良好に保つことにも寄与する。実用的には、突起部が形成された集電体に対し、このような公知の硫酸塩水溶液等による電気めっきや、浸漬処理、置換めっき、または気相法による機能表面処理、防錆処理、密着向上処理のいずれか1種以上を行うことが好ましい。

[0079] (2-4. リチウムイオン二次電池用負極の効果)

本発明のリチウムイオン二次電池用負極によれば、負極活物質層が、シリコンの他に、シリコンと同程度の大きさの原子半径を有する元素Aを少なくとも含むため、元素AはSi格子またはSi原子間に大きすぎる歪を与えることなく、イオン半径の小さなLiイオンの充放電の際の、シリコン系活物質格子間への挿入(充電)と脱離(放電)を障害無く容易に生じさせることができ、充電後の放電に伴うLiイオン残留による無駄な不可逆容量の発生を減少させることができる。

[0080] また、シリコンはリチウムを吸蔵すると体積膨張するのに対し、元素Aはリチウムを吸蔵しないか、または吸蔵し難いため、膨張収縮による体積変化および歪が少なく、サイクル特性時の放電容量の低下が抑制されたリチウムイオン二次電池用負極が提供される。

さらに、Si原子半径に近いイオン半径を有する酸素またはフッ素を第3の元素として含むことで、充放電サイクル特性と電池寿命がより改善されたリチウムイオン二次電池用負極が提供される。

[0081] また、負極集電体が所定の表面粗さであるため、上記のとおり負極活物質層の効果が十分に発揮されるリチウムイオン二次電池用負極が提供される。

。

[0082] (3. リチウムイオン二次電池の構成)

本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池を、図6を参照して説明する。本発明のリチウムイオン二次電池11は、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極13と、上記の本発明に係るリチウムイオン二次電池用負極1と、正極13と負極1との間に配置されたセパレータ15とを有し、リチウムイオン伝導性を有する電解質17中に、正極13と負極1とセパレータ15とが設けられている。

[0083] (4. 正極)

正極は、正極活物質の組成物をアルミ箔などの金属集電体上に直接塗布・乾燥し、作製することができる。正極活物質の組成物は、正極活物質、導電助剤、結着剤および溶媒を混合して調製することができる。

[0084] (4-1. 正極活物質)

前記正極活物質としては、一般的に使われるものであればいずれも使用可能であり、例えば LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 などの化合物である。

[0085] (4-2. 導電助剤)

導電助剤は、炭素、銅、スズ、亜鉛、ニッケル、銀からなる群より選ばれた少なくとも1種の導電性物質からなる粉末である。炭素、銅、スズ、亜鉛、ニッケル、銀の単体の粉末でもよいし、それぞれの合金の粉末でもよい。例えば、ファーネスブラックやアセチレンブラックなどの一般的なカーボンブラックを使用できる。また、カーボンナノホーンを導電助剤として加えることが好ましい。ここで、カーボンナノホーン(CNH)とは、グラフェンシートを円錐形に丸めた構造をしており、実際の形態は多数のCNHが頂点を外側に向けて、放射状のウニの様な形態の集合体として存在する。CNHのウニ様集合体の外径は50nm~250nm程度である。特に、平均粒径80nm程度のCNHが好ましい。

[0086] 導電助剤の平均粒径は一次粒子の平均粒径を指す。アセチレンブラック(AB)のような高度にストラクチャー形状が発達している場合にも、ここで

は一次粒径で平均粒径を定義する。粒径の計測は、電子顕微鏡（SEM）の画像情報と動的光散乱光度計（DLS）の体積基準メディアン径を併用することができる。平均粒径は、SEM画像によりあらかじめ粒子形状を確認し、画像解析（例えば、旭化成エンジニアリング製「A像くん」（登録商標））で粒径を求めたり、粒子を溶媒に分散してDLS（例えば、大塚電子製DLS-8000）により測定したりすることが可能である。微粒子が十分に分散しており、凝集していなければ、SEMとDLSではほぼ同じ測定結果が得られる。

[0087] また、粒子状の導電助剤とワイヤー形状の導電助剤の両方を用いても良い。ワイヤー形状の導電助剤は導電性物質のワイヤーであり、粒子状の導電助剤に挙げられた導電性物質を用いることができる。ワイヤー形状の導電助剤は、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、銅ナノワイヤー、ニッケルナノワイヤーなどの外径が300nm以下の線状体を用いることができる。ワイヤー形状の導電助剤を用いることで、負極活物質や集電体などと電気的接続が保持しやすくなり集電性能が向上すると共に、ポーラス膜状の負極に繊維状物質が増え、負極にクラックが生じにくくなる。例えば粒子状の導電助剤としてABや銅粉末を用い、ワイヤー形状の導電助剤として気相成長炭素繊維（VGCF：Vapor Grown Carbon Fiber）を用いることが考えられる。なお、粒子状の導電助剤を加えずに、ワイヤー形状の導電助剤のみを用いても良い。

[0088] ワイヤー形状の導電助剤の長さは、好ましくは0.1 μ m～2mmである。導電助剤の外径は、好ましくは4nm～1000nmであり、より好ましくは25nm～200nmである。導電助剤の長さが0.1 μ m以上であれば、導電助剤の生産性を上げるのには十分な長さであり、長さが2mm以下であれば、スラリーの塗布が容易である。また、導電助剤の外径が4nmより太い場合、合成が容易であり、外径が1000nmより細い場合、スラリーの混練が容易である。導電物質の外径と長さの測定方法は、SEMによる画像解析により行うことができる。

[0089] (4-3. 結着剤)

結着剤は、樹脂の結着剤であり、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) などのフッ素樹脂、スチレンブタジエンゴム (SBR) などのゴム系、さらには、ポリイミド (PI) や水溶性アクリル系バインダーなどの有機材料を用いることができる。

[0090] (4-4. 溶媒)

溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、水などを使用する。このとき、正極活物質、導電助剤、結着剤および溶媒の含量は、リチウムイオン二次電池で通常的に使用するレベルで適宜調整できる。

[0091] (4-5. 正極の作製)

以上のように調整した正極活物質の組成物を、例えば、コーターを用いて、集電体の片面に均一に塗布する。コーターは、組成物を集電体に塗布可能な一般的な塗工装置を用いることができ、例えばロールコーターやドクターブレードによるコーター、コンマコーター、ダイコーターである。

[0092] 集電体は、銅、ニッケル、ステンレスからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属からなる箔である。それぞれを単独で用いてもよいし、それぞれの合金でもよい。厚さは、用途にもよるが4 μm ~ 35 μm が好ましく、さらに6 μm ~ 20 μm がより好ましい。

正極活物質の組成物を塗布した後、50 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ 程度で乾燥し、厚みを調整するため、ロールプレスを通して、正極を得る。

[0093] (5. セパレータ)

セパレータとしては、正極と負極の電子伝導を絶縁する機能を有し、リチウムイオン二次電池で通常的に使われるものであればいずれも使用可能である。例えば、微多孔性のポリオレフィンフィルムを使用できる。

[0094] (6. 電解質)

電解質としては、リチウムイオン伝導性を有する各種の電解液および電解質を使用することができる。例えば、有機電解液 (非水系電解液)、無機固体電解質、高分子固体電解質等が使用できる。

- [0095] 有機電解液の溶媒の具体例として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等のカーボネート；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル；ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルクロロベンゼン、ニトロベンゼン等の非プロトン性溶媒、あるいはこれらの溶媒のうちの2種以上を混合した混合溶媒が挙げられる。
- [0096] 有機電解液の電解質には、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩からなる電解質の1種または2種以上を混合させたものを用いることができる。
- [0097] 有機電解液には、添加剤として、負極活物質の表面に有効な固体電解質界面被膜を形成できる化合物を添加することが望ましい。例えば、分子内に不飽和結合を有し、充電時に還元重合できる物質、例えばビニレンカーボネート（VC）などを添加する。
- [0098] また、上記の有機電解液に代えて固体状のリチウムイオン伝導体を用いることができる。例えばポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンイミン等からなるポリマーに前記リチウム塩を混合した固体高分子電解質や、高分子材料に電解液を含浸させゲル状に加工した高分子ゲル電解質を用いることができる。
- [0099] さらに、リチウム窒化物、リチウムハロゲン化物、リチウム酸素酸塩、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--LiI--LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{--Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{--Li}_2\text{S--SiS}_2$ 、硫化リン化合物などの無

機材料を無機固体電解質として用いてもよい。

[0100] (7. リチウムイオン二次電池の組立て)

本発明のリチウムイオン二次電池は、前述したような正極と本発明のリチウムイオン電池用負極との間にセパレータを配置して、電池素子を形成している。このような電池素子を巻回、または積層して円筒形や角形の電池ケースに入れた後、電解質を注入して、リチウムイオン二次電池とする。

[0101] 具体的には、図2に示したように、本発明のリチウムイオン二次電池11は、正極13、負極1を、セパレータ15を介して、セパレーター負極ーセパレーター正極の順に積層配置し、正極13が内側になるように巻回して極板群を構成し、これを電池缶19内に挿入する。そして正極13は正極リード23を介して正極端子25に、負極1は負極リード21を介して電池缶19にそれぞれ接続し、リチウムイオン二次電池11内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部に取り出し得るようにする。次いで、電池缶19内に電解質17を極板群を覆うように充填した後、電池缶19の上端（開口部）に、円形蓋板とその上部の正極端子25からなり、その内部に安全弁機構を内蔵した封口体27を、環状の絶縁ガスケットを介して取り付けることで製造することができる。

[0102] (8. 本発明に係るリチウムイオン二次電池の効果)

本発明に係るリチウムイオン二次電池は、炭素よりも単位体積あたりの容量の高いSiと、Siと同程度の大きさの原子半径を有する第2の元素を含む粒子からなり、不可逆容量の発生を減少する負極活物質材料を用いているため、従来のリチウムイオン二次電池よりも容量が大きく、かつ、粒子が体積膨張収縮し難く微粉化しにくいためにサイクル特性が良い。

[0103] また、負極活物質層と集電体の間の結合力が高く、また負極活物質材料の膨張収縮による応力の緩和が可能な本発明のリチウムイオン二次電池用負極を用いているため、サイクル特性に優れ、経済的なリチウムイオン二次電池が提供される。

実施例

[0104] 以下、本発明について実施例および比較例を用いて具体的に説明する。

[0105] [実施例1：負極活物質材料を塗布して負極を作製する]

(集電体の作製)

厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の電解銅箔（古河電工製 NC-WS 箔、表面粗さ $R_z 1.5\text{ }\mu\text{m}$ ）に、電解めっきを施して突起部のある集電体を作製した。めっき条件は以下のとおりである。

[0106] (a) 粗面化処理の焼けめっき：銅 30 g/dm^3 、硫酸 150 g/dm^3 を主成分とする電解液中で、加温することなく、電流密度 $10\sim 20\text{ A/dm}^2$ の範囲において、電解時間と共に適宜選択し、あらかじめ決定した所定の表面形状を得る条件によりカソード電解を行った。

(b) 粗面化処理の平滑状銅めっき（カプセルめっき）：銅 70 g/dm^3 、硫酸 100 g/dm^3 を主成分とし液温 40°C に保った電解液中で、電流密度 $5\sim 10\text{ A/dm}^2$ の範囲において、あらかじめ (a) の条件と共に決定した所定の表面形状を得る電解時間と共に適宜選択した条件によりカソード電解を行った。

[0107] さらに、この銅箔にニッケルおよび亜鉛による無機被膜を形成し、クロメート処理を公知の水溶液を用いたカソード電解により行ってナノメートル程度の厚さの被膜を形成したのち、（メタ）アクリロキシ系シランカップリング水溶液に浸漬して各防錆処理層を形成して、集電体とした。

[0108] (負極活物質材料の作製1)

負極活物質材料として、Si、Si-B、Si-P、Si-Fe、Si-Ni 系のナノサイズ粒子を、図2のプラズマCVD装置を用いて作製した。原料には、Si粉末と、原子半径が 0.09 nm のB粉末、同 0.11 nm のP粉末、同 0.12 nm のFe粉末、同 0.12 nm のNi粉末を用い、適宜粉末を配合した。これらの混合粉末を乾燥させて、反応チャンバー内に発生させたArガスのプラズマ中にキャリアガスで連続的に供給することにより、ナノサイズ粒子を製造した。

[0109] 詳細には、反応チャンバー内を真空ポンプで排気した後、Arガスを導入

して大気圧とした。この排気とArガス導入を3回繰り返して、反応容器内の残留空気を排気した。その後、反応容器内にプラズマガスとしてArガスを13 L/minの流量で導入し、高周波コイルに交流電圧をかけて、高周波電磁場（周波数4 MHz）により高周波プラズマを発生させた。この時のプレート電力は、20 kWとした。原料粉末を供給するキャリアガスは、1.0 L/minの流速のArガスを用いた。

得られた微粉末は、作製後12時間、粉塵爆発防止のための微酸化処理を施した後、フィルターで回収した。

[0110] （負極活物質材料の作製2）

また、負極活物質材料として、Si-B、Si-P系の所定の組成の合金溶湯を準備し、公知の窒素ガスによるアトマイズ法で微粉末化して、Si-P、Si-B系のマイクロメートルサイズの活物質粒子を得た。

[0111] （負極活物質材料の作製3）

得られた負極活物質材料に対し、180℃に加熱した恒温槽にて大気酸化処理を施し、酸素を含有させた。

[0112] （負極活物質組成の分析）

負極活物質材料の2～3成分について、成分定量化のために材料を溶解した水溶液によるICP（高周波誘導結合プラズマ発光分光）分析を行った。その結果を、表2に、材料全体の質量を100とした場合の副成分の質量の割合を副成分濃度（mass%）として示した。

[0113] （負極の作製）

上記のとおり準備した負極活物質材料に対し、導電材として10質量%のカーボンブラックを混合し、内部を窒素置換したボールミルを用いて混合した。この混合粉末と結着材としてのポリイミドを質量比95：5の割合で混合したのち、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）を溶媒として加えて十分混練し、負極塗布液を得た。

[0114] この負極塗布液を、集電体に15 μmの厚さに塗布し、300℃で10分間焼成した。その後、ロールプレスで2 g/cm³の密度になるように圧延加

工し、 2 cm^2 の円盤状に打ち抜いて負極とした。

[0115] [実施例 1-1、1-2]

前記のプラズマ法により合成したP濃度の異なる2種類のナノサイズSi-P粒子を活物質材料として用いた負極を試験極として電気化学特性の評価に使用した。

[0116] [実施例 1-3、1-4]

実施例1のナノサイズSi-P粒子を酸化処理して、酸素を導入したSi-P-O粒子を活物質材料とした負極を試験極として電気化学特性を評価した。

[0117] [実施例 1-5]

前記のアトマイズ法により合成したミクロンサイズSi-P粒子に酸化処理を施して、酸素を導入したSi-P-O粒子を活物質材料として用いた負極を試験極とし、電気化学特性を評価した。

[0118] [実施例 1-6]

前記のプラズマ法により合成したナノサイズSi-Fe粒子を活物質材料として用いた負極を試験極として電気化学特性を評価した。

[実施例 1-7]

前記のプラズマ法により合成したナノサイズSi-Ni粒子を活物質材料として用いた負極を試験極として電気化学特性を評価した。

[0119] [実施例 1-8、1-9]

実施例4~5のSi-FeおよびSi-Ni粒子を酸化処理したSi-Fe-O粒子とSi-Ni-O粒子をそれぞれ活物質材料として用いた負極を試験極として電気化学特性を評価した。

[0120] [比較例 1-1~1-3]

比較例として、ナノサイズSi単体粒子、ナノサイズSi-B粒子、およびミクロンサイズSi-B粒子を活物質材料として用いた負極をそれぞれ試験極として電気化学特性の評価に使用した。

[0121] (シリコン電極の電気化学特性評価セルの作製)

作用極として上記シリコン薄膜板、対極と参照極としてリチウム金属、電解液として 1 mol の LiPF₆ を溶解したエチレンカーボネート+ジエチルカーボネート（体積比で 1 : 1）の混合溶媒を使用して、ビーカーセルを作製した。

[0122] （シリコン電極の電気化学特性評価セルの作製）

得られた負極を、直径 20 mm の円盤状に加工し、電気化学特性評価における作用極とした。また、対極と参照極としてリチウム金属、電解液として 1 mol の LiPF₆ を溶解したエチレンカーボネート+ジエチルカーボネート（体積比で 1 : 1）の混合溶媒を用い、作用極と共にこれらをビーカーに入れて、電気化学特性評価セルを作製した。

[0123] （シリコン電極の電気化学特性の評価）

次に電気化学特性評価セルを用いて、充放電性能を評価するための試験を行った。作用極の電位を卑な方向（還元側）に走査する過程を充電と称し、作用極の電位を貴な方向（酸化側）に走査する過程を放電と称するものとする。

[0124] まず、初回充放電は 0.1 C A で、充電は 0.02 V まで（定電位で 0.05 C A に到達するまで）、放電は 1.5 V まで行なった。2 サイクル目以降の充放電は、充電は 0.2 C A で 0.02 V（定電位で 0.05 C A に到達するまで）、放電は 0.2 C A で 1.5 V まで行なった。評価温度は 25 °C とした。このような条件で評価し、初回充放電の放電容量サイクルと 50 サイクル目の放電容量から容量維持率を求めた。なお、容量維持率の定義は次のようにした。

[0125] 容量維持率 = (50 サイクル目の放電容量 / 初回サイクルの放電容量) × 100

表 2 に、試験極とした負極の仕様と、試験評価結果の容量維持率を示した。表に示す容量は、シリコンの質量当たりの容量である。

[0126]

[表2]

No.	粗面化 処理	集電体 Rz (μm)	活物質粒 子平均粒 径(nm)	活物質 成分	副成分 濃度 (mass%)	初回 放電容量 (mAh/g)	50 サイクル目 放電容量 (mAh/g)	容量 維持率 (%)
実施例 1-1	有	3	80	Si, P	0.1%P	2460	1510	61
実施例 1-2	有	3	90	Si, P	1.5%P	2500	1850	74
実施例 1-3	有	3	130	Si, P, O	0.1%P, 1.0%O	1930	1770	92
実施例 1-4	有	3	130	Si, P, O	1.5%P, 1.0%O	1570	1460	93
実施例 1-5	有	3	1000	Si, P, O	1.5%P, 45%O	1820	1660	91
実施例 1-6	有	3	100	Si, Fe	5%Fe	2330	1580	68
実施例 1-7	有	3	120	Si, Ni	10%Ni	2570	1460	57
実施例 1-8	有	3	150	Si, Fe, O	4.5%Fe, 10%O	1710	1350	79
実施例 1-9	有	3	180	Si, Ni, O	8%Ni, 20%O	1640	1420	87
比較例 1-1	有	3	80	Si	—	2500	750	30
比較例 1-2	有	3	100	Si, B	0.5%B	2050	455	22
比較例 1-3	有	3	1000	Si, B	1%B	2110	340	16

[0127] 以上の結果から、比較例 1-1 の Si のみからなる活物質材料に比べて、実施例 1-1～1-9 の原子半径が Si の原子半径 (0.117 nm) に近似し、 $|(r_A - r_O) / r_O| \leq 0.1$ の関係を満たす第 2 元素 (P, Fe, Ni) を含有する活物質材料を用いた負極は、充放電サイクル後の容量維持率が約 2 倍以上高められることが分かった。集電体が、表面に適切な形態の突起部を有し、活物質との密着性が良好になり、充放電サイクル寿命に寄与していることが判断できる。

[0128] また、実施例 1-3, 1-4, 1-5, 1-8, 1-9 の結果から、活物質材料は酸素分子を含む方がより望ましいことが確認された。なお、この場

合、酸素原子の導入による活物質材料の平均粒径の増大は、容量維持率に大きな影響を与えない。

[0129] 一方、比較例 1-2～1-3 の原子半径が $| (r_A - r_O) / r_O | \leq 0.1$ の関係を満たさない元素 (B) を導入した場合は、負極の容量維持率が大きく低下してしまうことが確認された。

[0130] 本実施例では、負極活物質材料における第 2 の元素として P、Fe、Ni を、さらに第 3 の元素として酸素を用いる場合を示したが、本発明の負極活物質材料はこれに限るものではない。第 2 の元素としては、少なくとも原子半径が $| (r_A - r_O) / r_O | \leq 0.1$ の関係を満たす元素であればよく、P、Fe、Ni の他に、例えば、Cr、Co や Cu 等を使用したり、第 3 の元素としてフッ素を使用しても、同様の結果が得られることが推測される。

[0131] 本実施例では、集電体の粗面化の手法として焼けめっきおよびカプセルめっきを施すようにしたが、本発明の集電体の突起の形成手法はこれに限るものではない。集電体の表面に所定の表面粗さとなる突起部を有する安定な被膜を形成できる手法であれば、本実施例と同じ傾向の結果が得られることが推測される。

[0132] [実施例 2：集電体に成膜して負極を作製する]

(リチウムイオン二次電池用負極の作製 1)

実施例 1 と同様の方法で得られた集電体の表面に、Si、Si-P、Si-As、Si-B、Si-N 系の組成の負極活物質層を形成し、リチウムイオン二次電池用負極を作製した。詳細には、負極活物質層の形成には、触媒化学気相成長 (Cat-CVD) 装置を用い、以下の条件にて製膜した。まず、Si 薄膜の製膜には、原料ガスとしてモノシランガスを用い、流量を 20 sccm とし、集電体温度 250℃、タングステン線触媒体温度 1800℃を基本条件として、製膜厚さに応じて適宜製膜時間を調製した。

[0133] また、第 2 の元素として P を含有させる場合には、原料ガスとして、モノシランガスに加え、フォスフィンガスを 10 sccm または 1 sccm と流量を変えて供給した。同様に、第 2 の元素として As を含有させる場合には

、原料ガスとして、モノシランガスに加え、アルシニングガス10 s c c mを、Bを含有させる場合には、ジボランガス10 s c c mを、Nを含有させる場合には、アンモニアガス100 s c c mを供給した。

[0134] (リチウムイオン二次電池用負極の作製2)

得られた集電体の表面に、第3の元素として酸素を加える場合には、酸素を含有するSiの反応性スパッタリングにより、Si-P-Oの組成の負極活物質層を形成し、リチウムイオン二次電池用負極を作製した。具体的には、酸素含有量の異なるSiとPの基板をスパッタリングして所望の割合の活物質を形成した。

[0135] (リチウムイオン二次電池用負極の作製3)

上記のCat-CVD装置を用いて得られた負極に対し、180℃に加熱した恒温槽にて大気酸化処理を施して、酸素を含有させた。

[0136] [実施例2-1～2-3]

突起部を設けた集電体に、Cat-CVD法によりP含有量と厚みとを変えて、3通りの負極活物質層を形成して負極とした。

[実施例2-4]

突起部を設けた集電体に、Cat-CVD法によりSiとPを含有する負極活物質層を形成し、さらに恒温槽による酸化を施して、SiとPとOを含有する負極とした。

[実施例2-5]

実施例2-3の負極に恒温槽による酸化を施して、SiとPとOを含有する負極活物質層を形成して負極とした。

[実施例2-6]

突起部を設けた集電体に、反応性スパッタリングによりSiとPとOを含有する負極活物質層を形成して負極とした。

[実施例2-7]

突起部を設けた集電体に、Cat-CVD法によりSiとAsを含有する負極活物質層を形成して負極とした。

[実施例 2-8]

実施例 2-7 の負極に恒温槽による酸化を施して、S i と A s と O を含有する負極活物質層を形成して負極とした。

[実施例 2-9]

実施例 2-1 と異なる、平滑な表面の銅箔に、粗面化処理をし、突起部を有するものの表面粗さが小さい銅箔に、C a t -C V D 法により S i と P を含む負極活物質層を形成して負極とした。

[0137] [比較例 2-1]

突起部を設けた銅箔に、C a t -C V D 法により S i 単体からなる負極活物質層を形成して負極とした。

[比較例 2-2]

突起部を設けた銅箔に、C a t -C V D 法により S i と B を含む負極活物質層を形成して負極とした。

[比較例 2-3]

突起部を設けた銅箔に、C a t -C V D 法により S i と N を含む負極活物質層を形成して負極とした。

[比較例 2-4]

突起部を設けない両面平滑銅箔 (R z 1.5 μ m の W S 箔、未処理箔) に、C a t -C V D 法により S i と P を含む負極活物質層を形成して負極とした。

[0138] (負極活物質層組成の分析)

作製した負極の負極活物質層の断面に対して X 線マイクロアナライザ (E P M A) を用いて分析し、2~3 成分について Z A F 補正法による定量化を行った。その結果を、副成分濃度として、表 2 に示した。なお、副成分濃度は、層を構成する成分全体の質量を 100 とした時の副成分の割合 (m a s s %) を示している。

[0139] (シリコン電極の電気化学特性の評価)

実施例 1 と同様の方法で、50 サイクル目容量維持率を測定した。

[0140] (シリコン重量計測)

作製した負極について、負極全体の重量から集電体（突起部含む）の重量の差をとってシリコンの重量とし、その結果を表3に示した。

[0141] [表3]

No.	集電体 表面 突起部	集電体 Rz (μm)	活物質層 成分	膜厚 (μm)	副成分 濃度 (mass%)	シリコン 質量 (mg)	初回 放電容量 (mAh/g)	50 サイクル目 放電容量 (mAh/g)	容量 維持率 (%)
実施例 2-1	有	3	Si, P	1	0.1%P	0.004	3460	2510	73
実施例 2-2	有	3	Si, P	1	1.5%P	0.019	3500	2850	81
実施例 2-3	有	3	Si, P	5	1.5%P	0.019	3570	2460	69
実施例 2-4	有	3	Si, P, O	5	1.5%P, 45%O	0.019	2820	2660	94
実施例 2-5	有	3	Si, P, O	5	1.5%P, 0.7%O	0.019	3330	2580	77
実施例 2-6	有	3	Si, P, O	5	1.5%P, 10%O	0.019	2930	2770	95
実施例 2-7	有	3	Si, As	5	1%As	0.019	3365	2350	70
実施例 2-8	有	3	Si, As, O	5	1%As, 5%O	0.019	2640	2420	92
実施例 2-9	有	0.9	Si, P	1	1.5%P	0.001	3315	1490	45
比較例 2-1	有	3	Si	5	—	0.019	3500	1750	50
比較例 2-2	有	3	Si, B	1	0.1%B	0.0041	3050	1355	44
比較例 2-3	有	3	Si, N	1	0.1%N	0.0039	2225	790	36
比較例 2-4	無	1.5	Si, P	— (剥離)	1.5%P (製膜条件)	—	—	—	—

[0142] 以上の結果から、比較例2-1のSiのみからなる活物質層をもつ負極に比べて、実施例2-1～2-8の原子半径がSiの原子半径（0.117 nm）に近似し、 $|(r_A - r_O) / r_O| \leq 0.1$ の関係を満たす第2元素（P, As）を含有する活物質層を用いた負極は、充放電50サイクル後の容量

維持率が大幅に改善されることが分かった。

- [0143] そして、実施例 2-2 と実施例 2-9 の比較から、本発明に係る負極活物質層は、表面粗さ R_z が十分に大きい集電体との組み合わせにより、著しく放電容量および容量維持率が向上され、より一層充放電サイクル特性が向上されることが確認できた。なお、実施例 2-9 の負極は、比較例 2-1 に比べて膜厚およびシリコン質量が約半分に少ないにもかかわらず、比較例 2-1 の負極に遜色のない放電容量および容量維持率を有している。
- [0144] さらに、実施例 2-4 ~ 2-6, 2-8 の結果から、活物質層は酸素を含む方が容量維持率がさらに高く、より望ましいことが確認された。実施例 2-5 の結果から、酸素の含有量は 0.7 質量% でも十分な効果が発揮されることが確認された。
- [0145] 一方、比較例 2-2 ~ 2-3 から、原子半径が $|(r_A - r_O) / r_O| \leq 0.1$ の関係を満たさない元素 (B, N) を導入した場合は、負極の容量維持率が大きく低下してしまうことが確認された。
- [0146] また、比較例 2-4 の結果から、集電体の表面に突起部が形成されていないと、集電体に負極活物質層を担持させることができないことが分かった。
- [0147] 本実施例では、負極活物質層を構成する第 2 の元素として P、As を、さらに第 3 の元素として酸素を用いる場合を示したが、本発明の負極はこれに限るものではない。第 2 の元素としては、少なくとも原子半径が $|(r_A - r_O) / r_O| \leq 0.1$ の関係を満たす元素であればよく、P、As の他に、例えば、Fe、Ni、Cr、Co や Cu 等を使用したり、第 3 の元素としてフッ素を使用したりしても、同様の結果が得られることが推測される。
- [0148] 本実施例では、集電体の粗面化の手法として焼けめっきおよびカプセルめっきを施すようにしたが、本発明の集電体の突起の形成手法はこれに限るものではない。集電体の表面に所定の表面粗さとなる突起部を有する安定な被膜を形成できる手法であれば、本実施例と同じ傾向の結果が得られることが推測される。
- [0149] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は係る例に限

定されない。当業者であれば、本願で開示した技術的思想の範疇において、各種の変更例または修正例に想到しえることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

符号の説明

- [0150] 1 ……負極
 3 ……活物質材料
 4 ……導電材
 5 ……活物質層
 6 ……結着材
 7 ……突起部
 9 ……集電体
 1 1 ……リチウムイオン二次電池
 1 3 ……正極
 1 5 ……セパレータ
 1 7 ……電解質
 1 9 ……電池缶
 2 1 ……正極リード
 2 3 ……負極リード
 2 5 ……正極端子
 2 7 ……封口体
 3 1 ……ナノサイズ粒子製造装置
 3 3 ……反応チャンバー
 3 5 ……原料粉末供給口
 3 7 ……原料粉末
 3 9 ……シースガス供給口
 4 1 ……シースガス
 4 2 ……キャリアガス
 4 3 ……高周波コイル

- 4 5高周波電源
- 4 7プラズマ
- 4 9フィルター
- 5 3ミキサー
- 5 5塗布液
- 5 7塗布液原料
- 5 9コーター
- 6 1負極
- 6 3負極活物質層
- 6 5突起部
- 6 7負極集電体

請求の範囲

- [請求項1] リチウムイオン二次電池用負極に用いられる活物質材料であって、シリコンを主成分とし、少なくとも元素Aを0.05質量%以上含む粒子からなり、
- シリコンの原子半径 r_0 に対する前記元素Aの原子半径 r_A が、 $| (r_A - r_0) / r_0 | \leq 0.1$ の関係を満たすことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質材料。
- [請求項2] 前記元素Aが、P、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Asからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料。
- [請求項3] さらに、酸素またはフッ素を含むことを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料。
- [請求項4] 前記粒子は、一次粒子の平均粒径が10nm～5μmであることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料。
- [請求項5] 負極集電体の片面または両面に、請求項1に記載の負極活物質材料を含む塗布液を塗布・乾燥してなる活物質層を有することを特徴とする非水電解質二次電池用負極。
- [請求項6] 表面に突起部を有する負極集電体と、前記負極集電体の表面に成膜され、シリコンを主成分とし、少なくとも元素Aを0.05質量%以上含む薄膜状の負極活物質層とを有し、
- 前記元素Aは、シリコンの原子半径 r_0 に対する前記元素Aの原子半径 r_A が、 $| (r_A - r_0) / r_0 | \leq 0.1$ の関係を満たす元素であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項7] 前記元素Aが、P、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Asからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であることを特徴とする請求項6記載のリチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項8] 前記負極活物質層が、さらに、酸素またはフッ素を含むことを特徴

とする請求項6に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

[請求項9]

前記負極集電体が、銅箔であり、

前記銅箔の、前記活物質層が設けられる表面に電解粗面化処理が施されて突起部が設けられ、表面粗さ R_z が $1\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項5または6に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

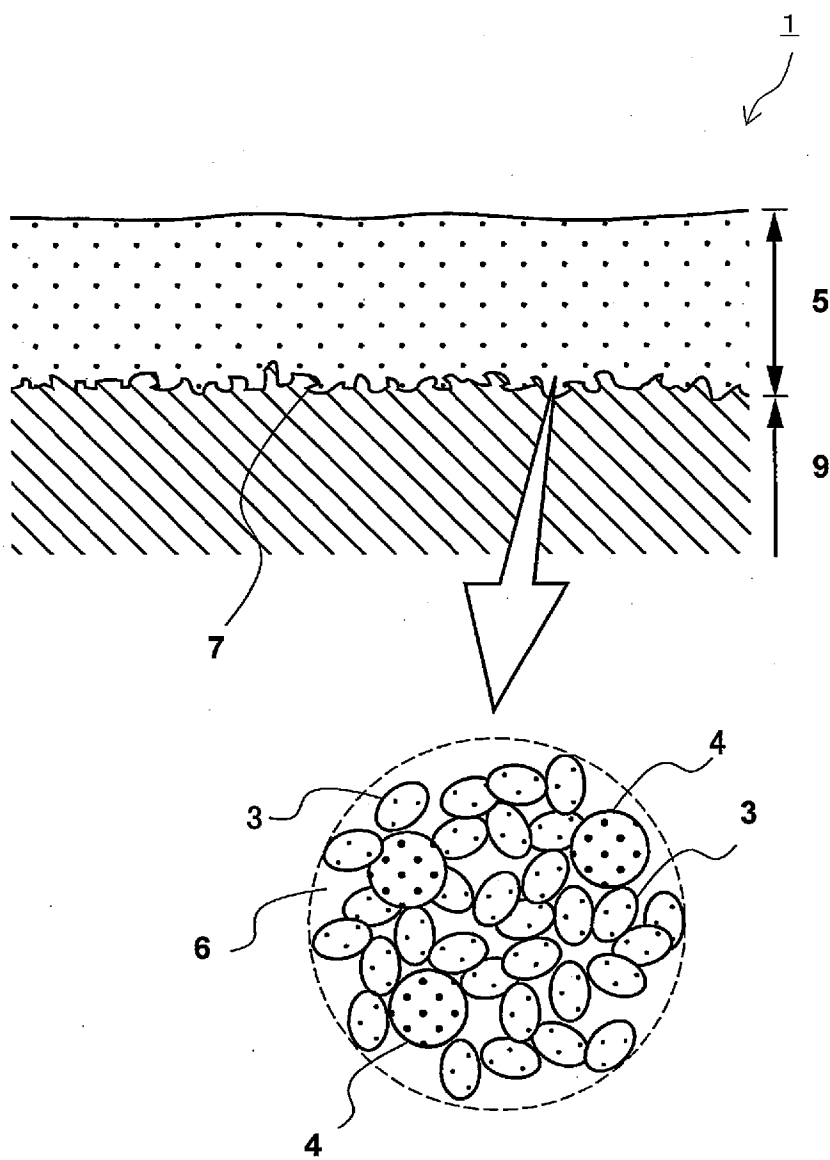
[請求項10]

電解粗面化処理前の前記銅箔の、前記活物質層が設けられる表面の表面粗さ R_z が $0.5\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項9に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

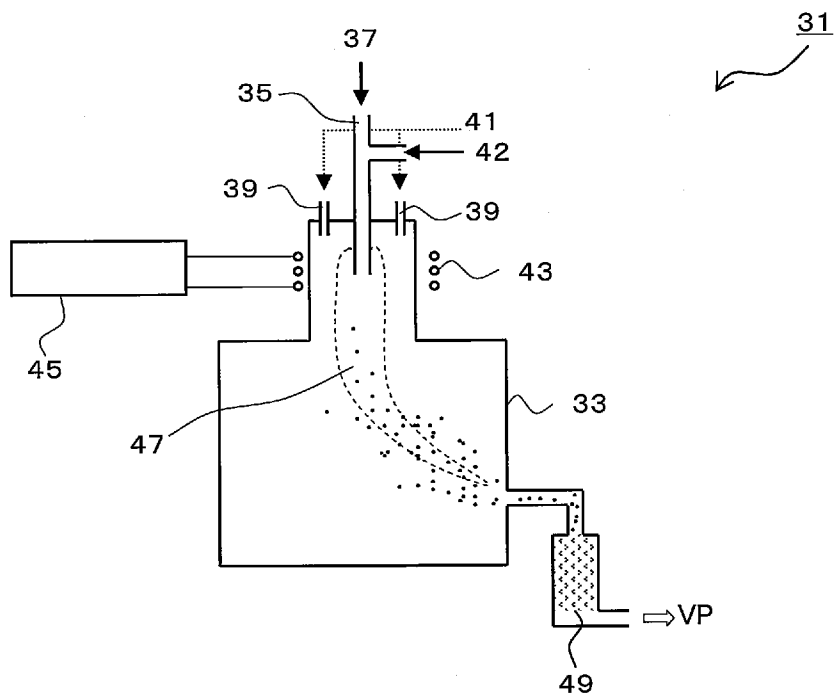
[請求項11]

リチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極と、請求項5または6に記載の負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータとを有し、リチウムイオン伝導性を有する電解質中に、前記正極と前記負極と前記セパレータとを設けていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

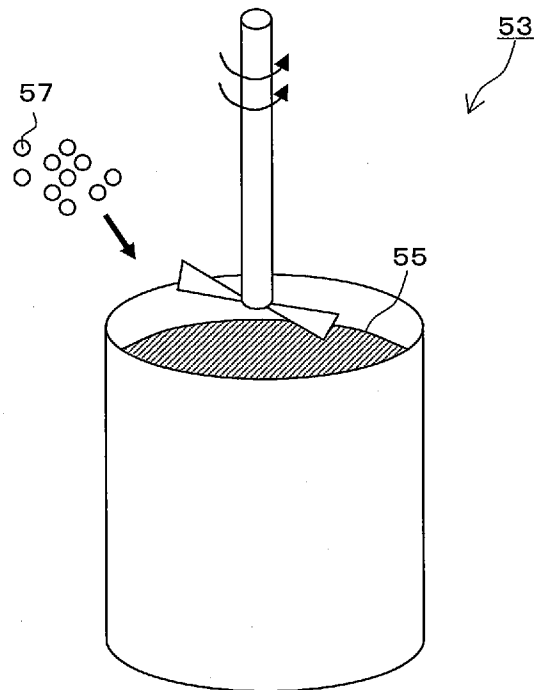
[図1]



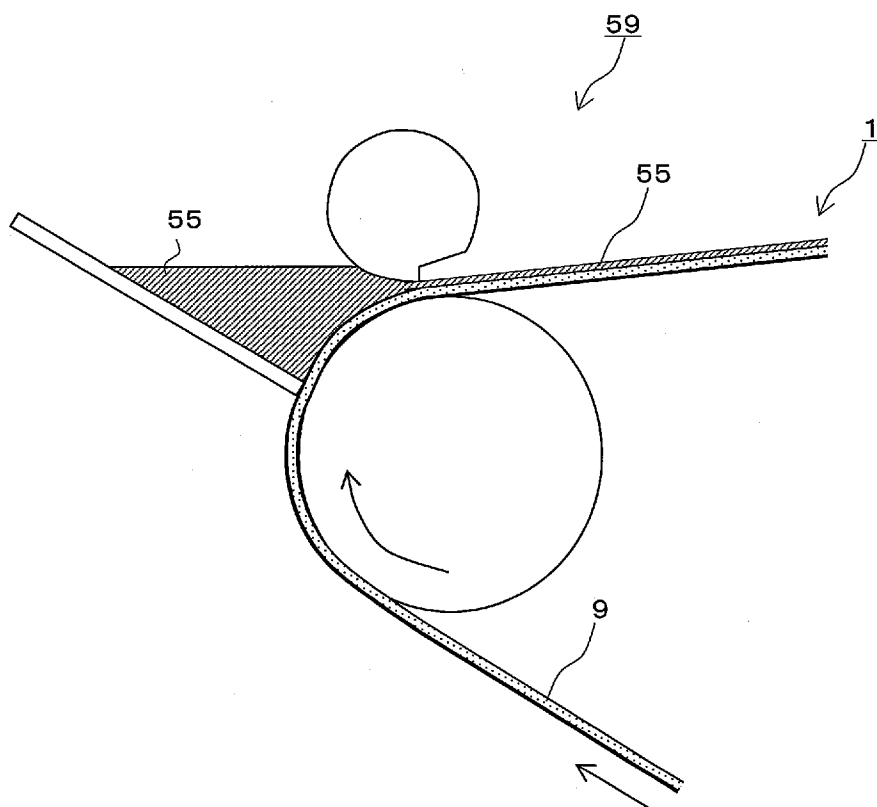
[図2]



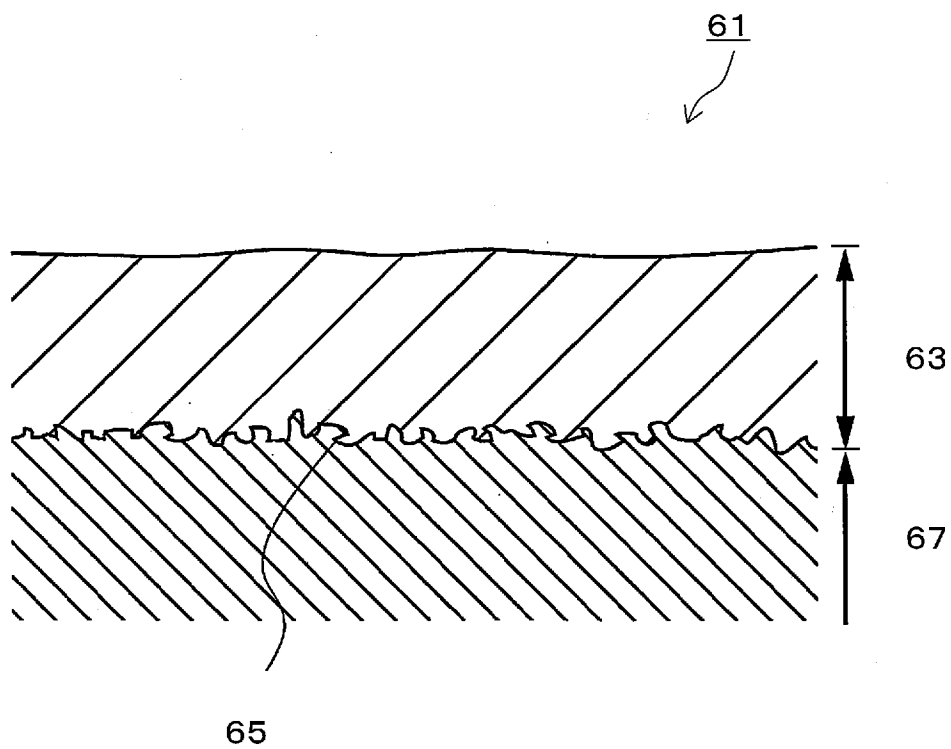
[図3]



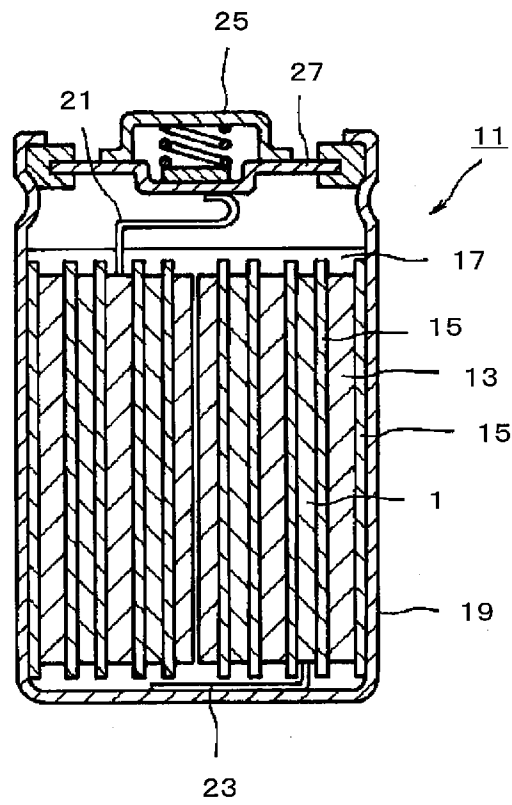
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/38(2006.01) i, H01M4/134(2010.01) i, H01M4/64(2006.01) i, H01M4/66(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/38, H01M4/134, H01M4/64, H01M4/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-252579 A (Sony Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), claims 1 to 36; paragraphs [0019] to [0020], [0084] to [0085]; examples & US 2009/0317726 A1 & CN 101557020 A	1-11 9, 10
X Y	JP 2005-11802 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 January 2005 (13.01.2005), claims 1 to 28; examples & WO 2004/105152 A2 & EP 1638158 A2 & US 2006/0147800 A1 & KR 10-2006-0010727 A & CN 1768438 A	1-11 9, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 May, 2012 (17.05.12)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054710

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-118330 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 27 May 2010 (27.05.2010), claims 1 to 18; examples (Family: none)	1, 2, 4-8, 11 9, 10
X Y	JP 2011-34836 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 17 February 2011 (17.02.2011), claims 1 to 13; examples (Family: none)	1, 2, 4-7, 11 9, 10
X Y	JP 2009-535776 A (KNU-Industry Cooperation Foundation), 01 October 2009 (01.10.2009), claims 1 to 25; examples & WO 2007/136164 A1 & US 2010/0273058 A1 & KR 10-2007-0113066 A & CN 101449410 A	1, 2, 4-7, 11 9, 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054710

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Although the inventions of claims 1-5 and 6-11 are common to each other in only the technical feature specified in claim 1, said technical feature cannot be considered to be a special technical feature since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the disclosures in JP 2009-252579 A, JP 2005-11802 A, JP 2010-118330 A, JP 2011-34836 A and JP 2009-535776 A.

Consequently, it is obvious that the inventions of claims 1-5 and 6-11 do not comply with the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/38(2006.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/64(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/38, H01M4/134, H01M4/64, H01M4/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-252579 A (ソニー株式会社) 2009.10.29, 請求項 1-36、【0019】 - 【0020】、【0084】 - 【0085】、実施例 & US 2009/0317726 A1 & CN 101557020 A	1-11 9, 10
X Y	JP 2005-11802 A (松下電器産業株式会社) 2005.01.13, 請求項 1-28、実施例 & WO 2004/105152 A2 & EP 1638158 A2 & US 2006/0147800 A1 & KR 10-2006-0010727 A & CN 1768438 A	1-11 9, 10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植前 充司

4 X

9 4 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2010-118330 A (古河電気工業株式会社) 2010. 05. 27, 請求項 1-18、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4-8, 11 9, 10
X Y	JP 2011-34836 A (古河電気工業株式会社) 2011. 02. 17, 請求項 1-13、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4-7, 11 9, 10
X Y	JP 2009-535776 A (ケイエヌユー-インダストリー・コオペレイショ ン・ファウンデーション) 2009. 10. 01, 請求項 1-25、実施例 & WO 2007/136164 A1 & US 2010/0273058 A1 & KR 10-2007-0113066 A & CN 101449410 A	1, 2, 4-7, 11 9, 10

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1－5，6－11に係る発明は、請求項1で特定されている技術的特徴でのみ共通するものであるが、当該技術的特徴は、JP 2009-252579 A, JP 2005-11802 A, JP 2010-118330 A, JP 2011-34836 A, JP 2009-535776 Aのそれぞれの開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。してみれば、請求項1－5，6－11に係る発明は、発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。