【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第７部門第１区分
【発行日】平成28年5月26日(2016.5.26)

【公開番号】特開2015-111547(P2015-111547A)
【公開日】平成27年6月18日(2015.6.18)
【年通号数】公開・登録公報2015-039
【出願番号】特願2014-164177(P2014-164177)
【国際特許分類】
　Ｈ０１Ｍ　4/48　(2010.01)
　Ｈ０１Ｍ　4/36　(2006.01)
　Ｈ０１Ｍ　4/13　(2010.01)
　Ｈ０１Ｍ　4/70　(2006.01)
【ＦＩ】
　Ｈ０１Ｍ　4/48
　Ｈ０１Ｍ　4/36　A
　Ｈ０１Ｍ　4/13
　Ｈ０１Ｍ　4/36　E
　Ｈ０１Ｍ　4/70　A

【手続補正書】
【提出日】平成28年3月29日(2016.3.29)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【発明の詳細な説明】
【発明の名称】負極活物質、負極活物質の製造方法、並びに、リチウムイオン二次電池
【技術分野】
【０００１】
本発明は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質、この負極活物質の製造方法、並びに、この負極活物質を用いた負極電極を有するリチウムイオン二次電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、モバイル端末などに代表される小型の電子機器が広く普及しており、さらなる小型化、軽量化及び長寿命化が強く求められている。このような市場要求に対し、特に小型かつ軽量で高エネルギー密度を得ることが可能な二次電池の開発が進められている。
この二次電池は、小型の電子機器に限らず、自動車などに代表される大型の電子機器、家屋などに代表される電力貯蔵システムへの適用も検討されている。
【０００３】
その中でも、リチウムイオン二次電池は小型かつ高容量化が行いやすく、また、鉛電池、ニッケルカドミウム電池よりも高いエネルギー密度が得られるため、大いに期待されている。
【０００４】
上記のリチウムイオン二次電池は、正極および負極、セパレータと共に電解液を備えており、負極は充放電反応に関わる負極活物質を含んでいる。
【０００５】
この負極活物質としては、炭素材料が広く使用されている一方で、最近の市場要求から電池容量のさらなる向上が求められている。

電池容量向上のために、負極活物質材としてケイ素を用いることが検討されている。なぜならば、ケイ素の理論容量（４１９９ｍＡｈ／ｇ）は黒鉛の理論容量（３７２ｍＡｈ／ｇ）よりも１０倍以上大きいため、電池容量の大幅な向上を期待できるからである。
負極活物質材としてのケイ素材の開発はケイ素単体だけではなく、合金、酸化物に代表される化合物などについても検討されている。
また、活物質形状は、炭素材では標準的な塗布型から、集電体に直接堆積する一体型まで検討されている。

【０００６】
しかしながら、負極活物質としてケイ素を主原料として用いると、充放電時に負極活物質が膨張収縮するため、主に負極活物質表層近傍で割れやすくなる。また、活物質内部にイオン性物質が生成し、負極活物質が割れやすい物質となる。
負極活物質表層が割れると、それによって新表面が生じ、活物質の反応面積が増加する。この時、新表面において電解液の分解反応が生じるとともに、新表面に電解液の分解物である被膜が形成されるため電解液が消費される。このためサイクル特性が低下しやすくなる。

【０００７】
これまでに、電池初期効率やサイクル特性を向上させるために、ケイ素材を主材としたリチウムイオン二次電池用負極材料、電極構成についてさまざまな検討がなされている。

【０００８】
具体的には、良好なサイクル特性や高い安全性を得る目的で、気相法を用いケイ素及びアモルファス二酸化ケイ素を同時に堆積させている（例えば特許文献１参照）。
また、高い電池容量や安全性を得るために、ケイ素酸化物粒子の表層に炭素材（電子伝導材）を設けている（例えば特許文献２参照）。
さらに、サイクル特性を改善するとともに高入出力特性を得るために、ケイ素及び酸素を含有する活物質を作製し、かつ、集電体近傍での酸素比率が高い活物質層を形成している（例えば特許文献３参照）。
また、サイクル特性向上させるために、ケイ素活物質中に酸素を含有させ、平均酸素含有量が４０ａｔ％以下であり、かつ集電体に近い場所で酸素含有量が多くなるように形成している（例えば特許文献４参照）。

【０００９】
また、初回充放電効率を改善するためにＳｉ相、$\mathrm{SiO_2}$、$\mathrm{M_yO}$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、$\mathrm{SiO_x}$（０．８≦ｘ≦１．５、粒径範囲＝１μｍ～５０μｍ）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０．１～１．２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、$1330\,\mathrm{cm^{-1}}$及び$1580\,\mathrm{cm^{-1}}$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、炭素材を用いたリチウムイオン二次電池と同等に近いサイクル特性が望まれている。
しかしながら、炭素材を用いたリチウムイオン二次電池と同等のサイクル安定性を示す負極活物質を提案するには至っていなかった。
【００１２】
本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、リチウムイオン二次電池の負極活物質として用いた際に、電池容量の増加、サイクル特性及び初期充放電特性を向上させることが可能な負極活物質、この負極活物質の製造方法、この負極活物質を用いた負極電極を有するリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。
【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、リチウム二次電池の負極活物質層用の負極活物質であって、前記負極活物質は、ケイ素系材料（SiO_x：０．５≦ｘ≦１．６）を含有し、Ｘ線光電子分光法から得られる<u>Ｏ</u>１ｓ波形において結合エネルギーが５２０ｅＶ以上、５３７ｅＶ以下の範囲に少なくとも２つ以上のピークを有するものであることを特徴とする負極活物質を提供する。
【００１４】
このように、ケイ素系材料として、上記の組成比、及び、上記の２つ以上のピークを有するものを用いることで、このケイ素系材料を含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た際に、高い電池容量を有するとともに、良好なサイクル特性及び初期充放電特性が得られる。
【００１５】
前記少なくとも２つ以上のピークは、SiO_2、Li_4SiO_4、Li_2SiO_3、Li_2O、Li_2CO_3、$Li_2Si_2O_5$、$Li_2Si_2O_3$から選ばれる少なくとも２種以上に起因するピークであることが好ましい。
このような構成のケイ素系材料を好適に用いることができる。
【００１６】

前記負極活物質は、リチウム二次電池に用いた場合に、０Ｖ定電流定電圧充電／１．５Ｖ定電流放電を５０回繰り返す間の少なくとも１点における０Ｖ定電流定電圧充電（７０時間で充電終止）状態において、７Ｌｉ　ＭＡＳ　ＮＭＲ　ｓｐｅｃｔｒｕｍから得られるケミカルシフトピークが１５～５０ｐｐｍの範囲にピークを有するものであることが好ましい。
このような構成の負極活物質を用いることで、より良好なサイクル特性が得られる。
【００１７】
前記負極活物質は、Ｘ線光電子分光法から得られるＳｉ２Ｐ波形において、９０ｅＶ以上、１０５ｅＶ以下の範囲に存在する結合エネルギーピークのピーク強度値Ａと、１０６ｅＶ以上の範囲に存在する結合エネルギーピークのピーク強度値Ｂが、０．３≦Ａ／Ｂ≦３という関係を満たすことが好ましい。
負極活物質として、上記のピーク値強度値比を有するものを用いることで、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。
【００１８】
前記ピーク強度値Ａと、前記ピーク強度値Ｂが、０．５≦Ａ／Ｂ≦２という関係を満たすものであることが特に好ましい。
負極活物質として、上記のピーク値強度値比を有するものを用いることで、さらに良好な初期充放電特性が得られる。
【００１９】
前記負極活物質がLi_2SiO_3を含み、Li_2SiO_3に起因するＸ線回折により得られる３８．２６８０°付近の回折ピークの半値幅（２θ）は、０．７５°以上であることが好ましい。
このような結晶化度のＬｉ化合物を負極活物質粒子が含むことで、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。
【００２０】
前記負極活物質がLi_4SiO_4を含み、Li_4SiO_4に起因するＸ線回折により得られる２３．９６６１°付近の回折ピークの半値幅（２θ）は、０．２°以上であることが好ましい。
このような結晶性を有するＬｉ化合物を負極活物質粒子が含むことで、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。
【００２１】
前記２つ以上のピークを形成するＬｉ化合物は、実質的に非晶質であることが好ましい。
このように、負極活物質粒子が非晶質のＬｉ化合物を２種以上含むことで、より良好なサイクル特性及び初期充放電特性が得られる。
【００２２】
前記負極活物質において、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、その結晶面に起因する結晶子サイズは７．５ｎｍ以下であることが好ましい。
負極活物質が上記の結晶性を有することで、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。
【００２３】
また、本発明は、上記本発明の負極活物質を製造する方法であって、電気化学法を用いて前記ケイ素系材料を改質する工程を含むことを特徴とする負極活物質の製造方法を提供する。
【００２４】
この製造方法は、電気化学法を用いてケイ素系材料を改質する工程を含むことで、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。
【００２５】

前記改質する工程は、電位規制及び電流規制を行いながら、前記ケイ素系材料にＬｉを挿入する段階を含むことが好ましい。
このようにして、効果的にケイ素系材料を改質することができる。
【００２６】
前記改質する工程はさらに、電位規制及び電流規制を行いながら、挿入したＬｉを前記ケイ素系材料から一部離脱させる段階を含むことが好ましい。
上記のように改質を行うことで、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、より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。
【００２７】
前記Ｌｉを挿入する段階及び前記Ｌｉを一部離脱させる段階をそれぞれ複数回繰り返すことが特に好ましい。
上記のように改質を行うことで、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、さらに良好な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。
【００２８】
Ｌｉを挿入するのに用いるＬｉ源として、Ｌｉメタル、塩化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウム、リチウム複合酸化物から選ばれる少なくとも１種以上を用いることが好ましい。
Ｌｉを挿入するのに用いるＬｉ源として、上記のものを好適に用いることができる。
【００２９】
表面を粗化された金属集電体又は表面を粗化されていない金属集電体上に、前記ケイ素系材料を形成する工程をさらに含み、前記金属集電体上に前記ケイ素系材料を形成する工程は、前記金属集電体上に前記ケイ素系材料を気相成長させる段階、前記金属集電体上に前記ケイ素系材料を含むスラリーを塗布する段階、及び、前記金属集電体上に前記ケイ素系材料と炭素活物質材との混合スラリーを塗布する段階のいずれか１つの段階を含み、前記改質する工程は、電気化学法を用いて前記金属集電体上に形成された前記ケイ素系材料を改質する工程であることが好ましい。
このように、気相成長又は塗布により金属集電体上に形成されたケイ素系材料を電気化学法を用いて改質することで、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、より良好なサイクル特性を有する負極活物質を製造することができる。
【００３０】
さらに、本発明は、負極電極として、上記本発明の負極活物質を含む負極活物質層と、負極集電体とからなる負極電極を有するリチウムイオン二次電池を提供する。
【００３１】
このような負極活物質を含む負極電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。
【発明の効果】
【００３２】
以上のように、本発明の負極活物質は、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、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、本発明の負極活物質の製造方法であれば、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用負極活物質を製造することができる。
【図面の簡単な説明】
【００３３】
【図１】本発明のリチウムイオン二次電池用負極の構成を示す断面図である。
【図２】負極活物質の断面構造を表すＴＥＭ写真である。
【図３】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４】本発明の負極活物質を製造する際に使われるバルク内改質装置である。
【図５】Ｘ線光電子分光法により得られるＯ１ｓ波形を示す図である。
【発明を実施するための形態】

【００３４】
　以下、本発明について、実施態様の一例として、図を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。
　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、炭素材を用いたリチウムイオン二次電池と同等に近いサイクル特性が望まれているが、炭素材を用いたリチウムイオン二次電池と同等の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。
【００３５】
　そこで、発明者らは、リチウムイオン二次電池の負極として用いた際に、良好なサイクル特性が得られる負極活物質について鋭意検討を重ねた。
　その結果、ケイ素系材料として、SiO_x（０．５≦ｘ≦１．６）の組成比を有するとともに、Ｘ線光電子分光法から得られるＯ１ｓ波形において結合エネルギーが５２０ｅＶ以上、５３７ｅＶ以下の範囲に少なくとも２つ以上のピークを有するものを用いることで、このケイ素系材料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、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。
【００３６】
<リチウムイオン二次電池用負極>
　まず、リチウムイオン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リチウムイオン二次電池用負極（以下、「負極」と記述）の断面構成を表しており、図２は負極活物質の断面構造を示すＴＥＭ（Ｔｒａｎｓｍｉｓｓｉｏｎ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ：透過型電子顕微鏡）写真である。
【００３７】
［負極の構成］
　図１に示すように、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。また、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。
【００３８】
［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、機械的な強度が大きい物で構成される。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。
　また、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。
【００３９】
　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。なぜならば、負極集電体１１の物理的強度が向上するからである。
　特に、充電時に膨張する活物質層を負極が有する場合、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。
　上記の含有元素の含有量は特に限定されないが、中でも１００ｐｐｍ以下であることが好ましい。なぜならば、より高い変形抑制効果が得られるからである。
【００４０】
　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。
【００４１】

［負極活物質層］
負極活物質層１２は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な複数の粒子状負極活物質（以下、負極活物質粒子と称する）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。
また、負極集電体として上記粗化箔を用いた場合、負極集電体に負極活物質層を直接形成しても良い。この場合、特に形成方法を限定しないが、気相法が望ましく、蒸着法、ＣＶＤ法が挙げられる。
【００４２】
負極活物質粒子は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能なコア部と、その活物質内部、またはその表層部の少なくとも一部に生成したＬｉ化合物からなる。
【００４３】
負極活物質粒子は、ケイ素系材料（SiO_x：０．５≦ｘ≦１．６）を含有する酸化ケイ素材であり、ケイ素系材料の組成としては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材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。
【００４４】
ケイ素系材料は、Ｘ線光電子分光法から得られるＯ１ｓ波形において、結合エネルギー５２０ｅＶ以上、５３７ｅＶの範囲に、少なくとも２つ以上の化合物状態を含む場合（すなわち、上記範囲に２つ以上のピークを有する場合）に、安定した電池特性を得ることができる。
【００４５】
図５に、Ｘ線光電子分光法により得られるＯ１ｓ波形の一例を示す。図５に示すように、Ｏ１ｓ波形のピークが非対称な形状をしているときは、２つのピークが含まれており、ピークフィット１で示される第１のピークと、ピークフィット２で示される第２のピークに分解することができる。
【００４６】
なお、Ｘ線光電子分光法によるＯ１ｓ波形の測定において、Ｘ線光電子分光装置を用い、Ｘ線源は単色化されたＡｌＫα線を用い、Ｘ線スポット径は直径１００μｍとし、Ａｒイオン銃スパッタ条件は、０．５～３．０ｋＶ／２ｍｍ×２ｍｍとした。
【００４７】
２つ以上のピークが上記範囲内とすることで、ケイ素酸化物内に生成するSiO_2成分の一部をＬｉ化合物へ選択的に変更することができる。
２つ以上のピークが、SiO_2、Li_4SiO_4、Li_2SiO_3、Li_2O、Li_2CO_3、$Li_2Si_2O_5$、$Li_2Si_2O_3$から選ばれる少なくとも２種以上に起因するピークであることが好ましい。
その中でも２つ以上のピークが、Li_4SiO_4、Li_2SiO_3、Li_2CO_3、Li_2Oから選ばれる少なくとも２種以上に起因するピークである場合に、特に良い特性を示す。
選択的化合物（Ｌｉ化合物）の作成方法としては、電気化学法を用いることが好ましい。
電気化学法において、リチウム対極に対する電位規制や電流規制などの条件を変更することで選択的化合物の作製が可能となる。また、選択的化合物は一部電気化学法により生成した後に、炭酸雰囲気下、又は、酸素雰囲気下などで乾燥させることでより緻密な物質を得られる。
【００４８】
電気化学法による改質回数は特に限定しないが、１度のリチウム挿入及び一部離脱よりも複数回リチウム挿入及び一部離脱を行う方がより安定的な物質生成が可能である。この時、挿入電位／電流、離脱電位／電流、改質回数は、負極活物質の特性改善と密接な関係を有している。

【００４９】
　また、上記の手法を用いることで、Ｓｉ領域でのＬｉ化合物化を低減、又は、避けることが可能であり、大気中、水系スラリー中、又は、溶剤スラリー中で安定した物質になる。
　また、上記の手法によれば、ランダムに化合物化する熱改質と比較して、より安定した物質を作ることが可能である。
【００５０】
　特に水系、溶剤系スラリーの安定性は活物質の最表層に行う表面処理法が有効である．表面処理法は耐水性や撥水、疎水性物質が少なくとも一部を覆っていると良い。材質は特に限定しないがフッ素化合物が有効であり、その他として、例えばシラザン類、シロキサン類、シラン類、金属、金属酸化物などが適用しやすい．
【００５１】
　また、バルク内部に生成したLi_4SiO_4、Li_2SiO_3、Li_2CO_3は少なくとも１種以上存在することで特性向上となるが、より特性向上となるのは上記Ｌｉ化合物の２種以上を共存させる場合である。
【００５２】
　ケイ素材はリチウム対極を用いた電池において、０Ｖ定電流定電圧（ｃｃｃｖ）充電／１．５Ｖ定電流（ｃｃ）放電サイクルを５０回繰り返す間の少なくとも1点において、０Ｖ定電流定電圧充電（７０時間で充電終止）を行ったときに、^{7}Ｌｉ－ＭＡＳ－ＮＭＲ　ｓｐｅｃｔｒｕｍから得られるケミカルシフトピークが１５ｐｐｍ以上、５０ｐｐｍ以下の範囲に生じることが好ましい。サイクル初期に充放電に寄与する安定したＬｉ化合物が生成されるからである。
【００５３】
　ここで、０Ｖ定電流定電圧充電とは、０Ｖまで定電流（電流密度：０．２ｍＡ／cm^2）モードで充電し、０Ｖから定電圧モードになり、電流密度が０．０５ｍＡ／cm^2で充電終止することを意味する。
　また、１．５Ｖ定電流放電とは、充電後、定電流（電流密度：０．２ｍＡ／cm^2）モードで放電し、電位が１．５Ｖで放電終止することを意味する。
【００５４】
　なお、^{7}Ｌｉ－ＭＡＳ－ＮＭＲ　ｓｐｅｃｔｒｕｍの測定において、装置としてＢｒｕｋｅｒ社製７００ＮＭＲ分光器を用い、プローブとして４ｍｍＨＲ－ＭＡＳローター　５０μＬを用い、試料回転速度は１０ｋＨｚとし、測定環境温度は２５℃とした。
【００５５】
　^{7}Ｌｉ－ＭＡＳ－ＮＭＲ　ｓｐｅｃｔｒｕｍから得られる１５ｐｐｍ以上、５０ｐｐｍ以下の範囲に生じるケミカルシフトピークはＬｉ化合物と示唆される。
　しかしながら、例えば試薬Li_4SiO_4やＬｉ塩の^{7}Ｌｉ－ＭＡＳ－ＮＭＲ　ｓｐｅｃｔｒｕｍではほぼ０ｐｐｍにピークが出現する。
　上記したように、本材料はＸ線光電子分光法から得られる波形からは、化合物としてＬｉ化合物が挙げられる。
　これらを考慮すると、通常試薬として販売されるLi_4SiO_4やＬｉ塩とはＳｉの価数や配位数が異なる可能性が示唆される。
【００５６】
　ケイ素材料は、Ｘ線光電子分光法から得られるＳｉ２Ｐ波形において、結合エネルギーが９０ｅＶ以上、１０５ｅＶの範囲（低結合エネルギー位置）に存在するピークのピーク強度値Ａと、結合エネルギーが１０６ｅＶ以上の範囲（高結合エネルギー位置）に存在するピークのピーク強度値Ｂが$0.3 \leqq A/B \leqq 3$という関係を満たすことが好ましい。ピーク強度値比が上記の範囲内であれば、より安定した電池特性を得ることができる．
【００５７】
　特に、ピーク強度値比が$0.5 \leqq A/B \leqq 2$という関係を満たす場合には、より特性が向上するので、より好ましい。

【００５８】
主にピーク値が高い範囲（高結合エネルギー位置）では、Ｓｉ価数の高い状態が選ばれる。Ｏ１ｓピーク波形からＬｉ化合物状態を記述したが、特にＳｉ価数が高い状態を選択的に低減し、Ｌｉ化合物へ改質するとより安定する。
【００５９】
バルク内に生成したＬｉ化合物Li_2SiO_3、Li_4SiO_4は結晶性が低いほうが好ましく、非晶質であることが特に好ましい。これは、結晶化度が高い場合に負極活物質の抵抗を増加させるからである。
具体的には、Li_2SiO_3に起因するＸ線回折により得られる３８．２６８０°付近の回折ピークの半値幅（２θ）は、０．７５°以上であることが好ましい。
このような結晶化度のＬｉ化合物を負極活物質粒子が含むことで、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。
また、Li_4SiO_4に起因するＸ線回折により得られる２３．９６６１°付近の回折ピークの半値幅（２θ）は、０．２°以上であることが好ましい。
このような結晶性を有するＬｉ化合物を負極活物質粒子が含むことで、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。
【００６０】
負極活物質の結晶性は低いほどよく、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）は１．２以上であるとともに、その結晶面に起因する結晶子サイズは７．５ｎｍ以下であることが望ましい。特にＳｉ結晶が存在することで電池特性を悪化させるだけではなく、安定的なＬｉ化合物の生成が難しくなる。
【００６１】
メジアン径は特に限定されないが、中でも０．５μｍ～２０μｍであることが好ましい。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。
より小さい粒径では表面積が増加するため、電池不可逆容量が増加しやすい。一方、メジアン径が大きすぎる場合、粒子が割れやすく新生面が出やすくなる可能性がある。
【００６２】
負極結着剤として、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。
【００６３】
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、ケチェンブラック、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。
【００６４】
負極活物質層１２は、炭素材料と混合状態で作製してもよい。これにより、負極活物質層１２の電気抵抗を低下するとともに、充電に伴う膨張応力を緩和することが可能となる。この炭素材料は、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がある。
【００６５】
負極活物質層１２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。
【００６６】
バルク改質手法としては電気化学法が望ましい。電位規制、電流規制を用いることで選

択的Ｌｉ化合物の生成が可能であるからである.
【００６７】
バルク改質法として電気化学法を用いる場合、バルク内から可逆なＬｉを離脱する工程を含むことが好ましい。よりバルク安定性が向上するからである.
【００６８】
また、バルク改質法として電気化学法を用いた場合、Ｌｉの挿入及び離脱を行うことが好ましい。特にＬｉの挿入及び離脱複数回行うことでバルク表層に良質な被膜が得られる。
【００６９】
電気化学手法として、Ｌｉ挿入する際に用いられるＬｉ源は特に限定されないが、Ｌｉ源として、Ｌｉメタル、塩化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウム、リチウム複合酸化物を用いることが望ましい。
Ｌｉ源として、特にリチウム複合酸化物が望ましい。高いレート特性、環境安定性が得られるからである。
【００７０】
Ｌｉ挿入する際に用いられるＬｉ源として用いるリチウム複合酸化物は、リサイクルすることが可能である。
特にバルク改質でＬｉが離脱した酸化物を、例えば炭酸リチウムなどと混合し焼成することで再利用が可能となる。
【００７１】
また、気相法を用い銅箔へ直接形成した電極を用いると特性が向上する。集電性及び活物質構造が安定するからである。
【００７２】
［負極の製造方法］
負極１０は、例えば、以下の手順により製造される。
先ず、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、酸化ケイ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の混合物であり、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＜金属珪素粉末／二酸化珪素粉末＜１．３の範囲であることが望ましい。
次に、発生したガスは吸着板上で固体化され、堆積される。
次に、反応炉内温度を１００℃以下に下げた状態で堆積物を取出し、ボールミル、ジェットミルなどを用いて粉砕、粉末化を行う。
なお、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される。
吸着板を銅箔に変更することで直接形成した電極を得ることができる。用いる銅箔はキャンロールを介して走行させることが望ましい。
【００７３】
次に、得られた酸化ケイ素粉末材料の表層に好ましくは炭素層を生成する。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。
先ず、酸化ケイ素粉末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、酸化ケイ素粉末に炭素層を生成する。
また、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≦３であることが望ましい。ｎ≦３であれは、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。
【００７４】

次に、酸化ケイ素粉末にバルク内改質を施す。

バルク内改質は電気化学的にＬｉを挿入することが望ましい。この時、挿入電位、離脱電位の調整や電流密度、浴槽温度、挿入離脱回数を変化させることでバルク内生成物質を制御することができる。

特に装置構造を限定しないが、例えば、図４に示すバルク内改質装置２０を用いて、バルク内改質を行うことができる。

バルク内改質装置２０は、有機溶媒２３で満たされた浴槽２７と、浴槽２７内に配置され、電源２６の一方に接続された陽電極（リチウム源）２１と、浴槽２７内に配置され、電源２６の他方に接続された粉末格納容器２５と、陽電極２１と粉末格納容器２５との間に設けられたセパレータ２４とを有している。

【００７５】

改質した活物質は、その後、酸素雰囲気、炭酸雰囲気、フッ素雰囲気、又は、水素雰囲気などで乾燥させることが望ましい。これにより、より良好なバルク組成となる。また、この時、特に温度は限定しないが、８００℃以下の温度にすることが望ましい。なぜならば、粒子不均化が抑制できるからである。

【００７６】

上記バルク内改質処理において、フッ素化合物は、電位、温度条件を変化させて生成させることが望ましい。これにより、より緻密な膜が得られる。

特に、フッ化リチウムは、Ｌｉ挿入、Ｌｉ離脱のときに４５℃以上で保持することが望ましい。

【００７７】

なお、得られた改質粒子は、炭素層を含んでいなくても良い。ただし、上記バルク内改質処理においてより均一な制御を求める場合、電位分布の低減などが必要であり、炭素層が存在することが望ましい。

【００７８】

浴槽２７内の有機溶媒２３として、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、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を用いることができる。

また、有機溶媒２３に含まれる電解質塩として、六フッ化リン酸リチウム（$ＬｉＰＦ_6$）、四フッ化ホウ酸リチウム（$ＬｉＢＦ_4$）などを用いることができる。

【００７９】

陽電極２１はＬｉ箔を用いてもよく、また、Ｌｉ含有化合物、Ｌｉ含有複合酸化物を用いてもよい。さらに、Ｌｉ含有化合物として、塩化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウムなどを用いることができ、Ｌｉ含有複合酸化物として、コバルト酸リチウム、オリビン鉄リチウムを主成分として用いることができる。

【００８０】

続いて、負極活物質粒子と、負極結着剤、導電助剤などの他の材料とを混合して、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１１の表面に、上記の負極合剤スラリーを塗布し、乾燥させて、負極活物質層１２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。

【００８１】

上述した負極によれば、負極活物質粒子のバルク内に存在する$ＳｉＯ_2$成分を安定したＬｉ化合物へ変化させることで、電池初期効率の向上やサイクル特性に伴う活物質の安定性が向上する。

【００８２】

特に、Ｘ線光電子分光法から得られるＯ１ｓ波形において結合エネルギーが５２０ｅＶ以上、５３７ｅＶ以下の範囲に少なくとも２つ以上のピークを有するものであることが必要であり、その場合、バルク内部又はその表層にＬｉシリケート、炭酸リチウム、酸化リチウムが生成されているとより高い効果を得ることができる。

【００８３】

また、炭素材で負極活物質粒子を被覆する事でバルク内部の化合物状態をより均一化にすることができ、また、フッ化物が負極活物質粒子の表層に存在することで活物質としての安定性が向上し、より高い効果を得ることができる。
【００８４】
また、負極集電体１１が炭素および硫黄を９０ｐｐｍ以下含んでいれば、集電体を含む電極の変形を抑える効果を得ることができる。
【００８５】
＜リチウムイオン二次電池＞
次に、上記したリチウムイオン二次電池用負極を用いたリチウムイオン二次電池について、図３を参照しながら説明する。
【００８６】
［ラミネートフィルム型二次電池の構成］
図３に示すラミネートフィルム型二次電池３０は、主にシート状の外装部材３５の内部に倦回電極体３１が収納されたものである。この倦回体は正極、負極間にセパレータを有し、倦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３２が取り付けられ、負極に負極リード３３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。
【００８７】
正負極リードは、例えば、外装部材３５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３２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３３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。
【００８８】
外装部材３５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３１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。
【００８９】
外装部材３５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３４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。
【００９０】
［正極］
正極は、例えば、図１の負極１０と同様に、正極集電体の両面または片面に正極活物質層を有している。
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。
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種または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よい。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とすることができる。
【００９１】
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、また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。これらの正極材の中でも、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。
これらの正極材の化学式は、例えば、Li_xM1O_2、又は、Li_yM2PO_4で表される。上記の化学式中、Ｍ１、Ｍ２は少なくとも1種以上の遷移金属元素を示しており、ｘ、ｙの値は電池充放電状態によって異なる値を示すが、一般的に、０．０５≦ｘ≦１．

１０、０．０５≦ｙ≦１．１０で示される。

【００９２】

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_xCoO_2）、リチウムニッケル複合酸化物（Li_xNiO_2）などが挙げられ、リチウムと遷移金属元素とを有するリン酸化合物としては、例えば、リチウム鉄リン酸化合物（$LiFePO_4$）、リチウム鉄マンガンリン酸化合物（$LiFe_{1-u}Mn_uPO_4$（０＜ｕ＜１））などが挙げられる。上記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を得られる。

【００９３】

［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、集電体の両面に負極活物質層を有している。この負極は、正極活物質剤から得られる電気容量（電池としての充電容量）に対して、負極充電容量が大きくなることが好ましい。これにより、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。

【００９４】

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。

【００９５】

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、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。

【００９６】

［セパレータ］

セパレータは正極、負極を隔離し、両極接触に伴う電流短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータは、例えば、合成樹脂、あるいはセラミックからなる多孔質膜により形成されており、２種以上の多孔質膜が積層された積層構造を有しても良い。合成樹脂として、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。

【００９７】

［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。

【００９８】

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、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とを組み合わせて用いることで、電解質塩の解離性やイオン移動度を向上させることができる。

【００９９】

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。

【０１００】

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。

【０１０１】

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。

【０１０２】

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。これは、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は、例えば炭酸ビニレン、炭酸ビニルエチレンなどが挙げられる。

【０１０３】

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）を含んでいることも好ましい。これは、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。

【０１０４】

さらに、溶媒は、酸無水物を含んでいることが好ましい。これは、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。

【０１０５】

電解質塩は、例えば、リチウム塩などの軽金属塩のいずれか１種類以上含むことができる。リチウム塩としては、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。

【０１０６】

電解質塩の含有量は、溶媒に対して０．５ｍｏｌ／ｋｇ以上２．５ｍｏｌ／ｋｇ以下であることが好ましい。これは、高いイオン伝導性が得られるからである。

【０１０７】

［ラミネートフィルム型二次電池の製造方法］

最初に上記した正極材を用い正極電極を作製する。

先ず、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後に、有機溶剤に分散させ正極合剤スラリーとする。

続いて、ナイフロールまた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、加熱または複数回繰り返しても良い。

ここで、正極集電体の両面に正極活物質層を形成する。この時、両面部の活物質塗布長がずれていても良い。

【０１０８】

次に、上記したリチウムイオン二次電池用負極１０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。

【０１０９】

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）。

【０１１０】

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３２を取り付けると共に、負極集電体に負極リード３３を取り付ける。

続いて、正極と負極とをセパレータを介して積層、または倦回させて倦回電極体３１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の間に倦回電極体を挟み込んだ後、熱融着法により外装部材３５の絶縁部同士を接着させ、一方向のみ解放状態にて、倦回電極体を封入する。正極リード、およ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二次電池３０を製造することができる。

【実施例】

【０１１１】

以下、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、本発明はこれらに限定されるものではない。

【０１１２】

（比較例１－１～比較例１－６）

以下の手順により、図３に示したラミネートフィルム型リチウム二次電池３０を作製した。

【０１１３】

最初に正極を作製した。正極活物質はリチウムコバルト複合酸化物であるＬｉＣｏＯ$_2$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１５μｍ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。

【０１１４】

次に負極を作製した。負極活物質は金属ケイ素と二酸化ケイ素を混合した原料を反応炉に導入し、１０Ｐａ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、堆積物を取出しボールミルで粉砕した。

粒径を調整した後、必要に応じて熱分解ＣＶＤを行うことで炭素層で被覆した。

作製した粉末は、バルク内改質装置２０を用いて、プロピレンカーボネート及びエチレンカーボネートの１：１混合溶媒（電解質塩を１．３ｍｏｌ／Ｋｇ含んでいる）中で電気化学法を用いバルク内改質を行った。

得られた材料は必要に応じて炭酸雰囲気下で乾燥処理を行った。

続いて、負極活物質粒子と負極結着剤の前駆体、導電助剤１と導電助剤２とを８０：８：１０：２の乾燥重量比で混合した後、ＮＭＰで希釈してペースト状の負極合剤スラリーとした。この場合には、ポリアミック酸の溶媒としてＮＭＰを用いた。

続いて、コーティング装置で負極集電体の両面に負極合剤スラリーを塗布してから乾燥させた。この負極集電体としては、電解銅箔（厚さ＝１５μｍ）を用いた。

最後に、真空雰囲気中で４００℃１時間焼成した。これにより、負極結着剤（ポリイミド）が形成された。

【０１１５】

次に、溶媒（エチレンカーボネート（ＥＣ）およびジメチルカーボネート（ＤＭＣ））を混合した後、電解質塩（六フッ化リン酸リチウム：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ＥＣ：ＤＭＣ＝３０：７０とし、電解質

塩の含有量を溶媒に対して１.２ｍｏｌ／ｋｇとした。
【０１１６】
　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、長手方向に倦回させ倦回電極体を得た。その捲き終わり部分を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１２μｍ）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。
【０１１７】
　ここで、比較例１－１～比較例１－６において、$ＳｉＯ_{ｘ}$のｘは０．９に固定し、低結合エネルギー領域のピーク強度値Ａと高結合エネルギー領域のピーク強度値Ｂの比：Ａ／Ｂは１に固定し、電気化学法においてＬｉ挿入、Ｌｉ離脱条件を変化させて、生成する物質を制御し、バルク内に生成される物質を変化させた。なお、比較例１－１～比較例１－６においては、Ｘ線光電子分光法から得られるＯ１ｓ波形において、結合エネルギーが５２０ｅＶ以上、５３７ｅＶ以下の範囲内でピークの数は１以下であった。また、比較例１－２、比較例１－３、比較例１－４、比較例１－５、比較例１－６の生成物質は、それぞれ、$ＳｉＯ_{２}$、$Ｌｉ_{４}ＳｉＯ_{４}$、$Ｌｉ_{２}ＳｉＯ_{３}$、$Ｌｉ_{２}ＣＯ_{３}$、$Ｌｉ_{２}Ｏ$であり、比較例１－１では、Ｘ線光電子分光法から得られるＯ１ｓ波形においてピークが出現せず、生成物質の特定ができなかった。
　また、負極活物質粒子のメジアン径は４μｍであり、負極活物質のＸ線回折により得られる（１１１）結晶面に起因する回折ピークの半値幅（２θ）は１．２２°であり、負極活物質のＳｉ（１１１）結晶子は７．２１ｎｍであった。
【０１１８】
　比較例１－１～比較例１－６について、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。
【０１１９】
　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、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１００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、１００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、容量維持率を算出した。
　なお、サイクル条件として、４．２Ｖに達するまで定電流密度、２．５ｍＡ／$ｃｍ^{２}$で充電し、電圧が４．２Ｖに達した段階で４．２Ｖ定電圧で電流密度が０．２５ｍＡ／$ｃｍ^{２}$に達するまで充電した。また、放電時は２．５ｍＡ／$ｃｍ^{２}$の定電流密度で電圧が２．５Ｖに達するまで放電した。
【０１２０】
　初回充放電特性については、初回効率（％）＝（初回放電容量／初回充電容量）×１００を算出した。
　なお、雰囲気及び温度はサイクル特性を調べた場合と同様にし、充放電条件はサイクル特性の０．２倍で行った。すなわち、４．２Ｖに達するまで定電流密度、０．５ｍＡ／$ｃｍ^{２}$で充電し、電圧が４．２Ｖに達した段階で４．２Ｖ定電圧で電流密度が０．０５ｍＡ／$ｃｍ^{２}$に達するまで充電し、放電時は０．５ｍＡ／$ｃｍ^{２}$の定電流密度で電圧が２．５

Ｖに達するまで放電した。
【０１２１】
　比較例１－１～比較例１－６の測定結果を表１に示す。
【０１２２】
【表１】

	O1s波形で2以上のピーク有/無	生成物質	容量維持率[%]	初期効率[%]
比較例1-1	無	−	51	46
比較例1-2	無	SiO_2	60	52
比較例1-3	無	Li_4SiO_4	61	61
比較例1-4	無	Li_2SiO_3	62	62
比較例1-5	無	Li_2CO_3	61	62
比較例1-6	無	Li_2O	61	61

【０１２３】
（実施例１－１～実施例１－１１）
　比較例１－１～比較例１－６と同様にして二次電池を作製し、電気化学法におけるＬｉ挿入、Ｌｉ離脱条件を変化させて、生成する物質を制御し、バルク内に生成される物質を変化させた。ただし、実施例１－１～実施例１－１１においては、Ｘ線光電子分光法から得られるＯ１ｓ波形において、結合エネルギーが５２０ｅＶ以上、５３７ｅＶ以下の範囲内でピークの数は２以上であり、０Ｖ定電流定電圧充電／１．５Ｖ定電流放電を５０回繰り返す間の少なくとも１点における０Ｖ定電流定電圧充電（７０時間で充電終止）状態において、^{7}Ｌｉ－ＭＡＳ－ＮＭＲ　ｓｐｅｃｔｒｕｍから得られるケミカルシフトピーク１５～５０ｐｐｍの範囲にピークを有していた。また、実施例１－１～実施例１－１１の生成物質は、表２の通りであった。
　実施例１－１～実施例１－１１について、比較例１－１～比較例１－６と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。
【０１２４】
　実施例１－１～実施例１－１１の測定結果を表２に示す。
【０１２５】
【表２】

	生成物質	Li_2SiO_3の結晶性	Li_4SiO_4の結晶性	容量維持率[%]	初期効率[%]
実施例1-1	SiO_2,Li_4SiO_4	−	非晶質	73	75
実施例1-2	SiO_2,Li_2SiO_3	非晶質	−	74	76
実施例1-3	SiO_2,Li_4SiO_4,Li_2O	−	非晶質	74	75
実施例1-4	SiO_2,Li_4SiO_4,Li_2CO_3	−	非晶質	81	80
実施例1-5	Li_2SiO_3,Li_4SiO_4,Li_2O	非晶質	非晶質	81	81
実施例1-6	Li_2SiO_3,Li_4SiO_4,Li_2CO_3	非晶質	非晶質	82	81
実施例1-7	Li_2SiO_3,Li_4SiO_4,Li_2CO_3,Li_2O	非晶質	非晶質	82	81
実施例1-8	Li_2SiO_3,SiO_2,Li_4SiO_4,Li_2O	非晶質	非晶質	82	81
実施例1-9	SiO2,Li_2SiO_3,Li_4SiO_4,Li_2CO_3,Li_2O	非晶質	非晶質	81	80.5
実施例1-10	$Li_2Si_2O_5$,Li_4SiO_4,Li_2O	−	非晶質	82	81
実施例1-11	$Li_2Si_2O_3$,Li_4SiO_4,Li_2O	−	非晶質	82	81

【０１２６】
　表１、表２からわかるように、Ｘ線光電子分光法から得られるＯ１ｓ波形において、５２０ｅＶ以上、５３７ｅＶ以下の範囲内でピークの数は２以上である実施例１－１～実施例１－１１では、ピークの数は１以下である比較例１－１～比較例１－６と比較して、容量維持率、初期効率が向上した。
また、生成物質は、シリコン酸化物、リチウム酸化化合物、リチウムシリケートに大きく分類され、特にリチウム酸化化合物、リチウムシリケートが生成されると容量維持率、初期効率が向上した。
　なお、生成物作製条件は、珪素系材料作成時の雰囲気や原料比、添加剤を制御することで、バルク内バランスを制御し、その後の電気化学法で浴槽電解液の添加剤や特に電位規制で制御することできる。
【０１２７】
（実施例２－１～実施例２－４）
　実施例１－１～実施例１－１１と同様にして二次電池を作製した。ただし、バルク内改質は、電気化学法のＬｉ挿入離脱法を用いて行い、Li_2SiO_3、SiO_2、Li_4SiO_4、Li_2Oを生成した（すなわち、Ｏ１ｓ波形において、結合エネルギーが５２０ｅＶ以上、５３７ｅＶ以下の範囲内でピークの数は２以上であった）。なお、生成されたLi_2SiO_3、Li_4SiO_4は非晶質であった。さらに、バルク内酸素量を調整して、SiO_xのｘを変化させた。この場合、気化出発材の比率や気化温度を変化させることで、堆積物の酸素量を変化させた。
　実施例２－１、実施例２－２、実施例２－３、実施例２－４のSiO_xのｘは、それぞれ、０．５、０．７、１．２、１．６であった。
　実施例２－１～実施例２－４について、比較例１－１～比較例１－６と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。
【０１２８】
（比較例２－１～比較例２－２）
　実施例１－１～実施例１－１１と同様にして二次電池を作製した。ただし、バルク内改質は、電気化学法のＬｉ挿入離脱法を用いて行い、Li_2SiO_3、SiO_2、Li_4SiO_4、Li_2Oを生成した（すなわち、Ｘ線光電子分光法から得られるＯ１ｓ波形において、結合エネルギーが５２０ｅＶ以上、５３７ｅＶ以下の範囲内でピークの数は２以上であった）。さらに、バルク内酸素量を調整して、SiO_xのｘを変化させた。この場合、気化出発材の比率や気化温度を変化させることで、堆積物の酸素量を変化させた。
　比較例２－１、比較例２－２のSiO_xのｘは、それぞれ、０．３、１．８であった。
　また、比較例２－１～比較例２－２についても、比較例１－１～比較例１－６と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。
【０１２９】
　比較例２－１～比較例２－２、実施例２－１～実施例２－４の測定結果を表３に示す。
　また、SiO_xのｘが０．９である実施例１－８も表３に示されている。
【０１３０】

【表３】

	SiO_XのX	容量維持率[%]	初期効率[%]
比較例2-1	0.3	61	80
実施例2-1	0.5	76	79
実施例2-2	0.7	78	80
実施例1-8	0.9	82	81
実施例2-3	1.2	83	80
実施例2-4	1.6	81	80
比較例2-2	1.8	69	79

【０１３１】
表３からわかるように、酸素が十分にない場合（ｘ＝０．３）は初期効率が向上するが、容量維持率が著しく悪化する。一方、酸素量が多い場合（ｘ＝１．８）は導電性の低下が生じ、容量維持率が低下した。
【０１３２】
（比較例３－１～比較例３－４）
比較例１－１～比較例１－６と同様にして二次電池を作製した。ただし、０Ｖ定電流定電圧充電／１．５Ｖ定電流放電を５０回繰り返す間の少なくとも１点における０Ｖ定電流定電圧充電（７０時間で充電終止）状態において、^{7}Ｌｉ－ＭＡＳ－ＮＭＲ　ｓｐｅｃｔｒｕｍから得られるケミカルシフトピーク１５～５０ｐｐｍの範囲にピークを有しており、電気化学法におけるＬｉ挿入、Ｌｉ離脱条件を変化させて、生成する物質を制御し、バルク内に生成される物質を変化させるとともにＳｉＯ$_{x}$のｘを変化させた。ただし、比較例３－１～比較例３－４においては、Ｘ線光電子分光法から得られるＯ１ｓ波形において、結合エネルギーが５２０ｅＶ以上、５３７ｅＶ以下の範囲内でピークの数は１であった。また、比較例３－１、比較例３－３の生成物質はＬｉ$_{4}$ＳｉＯ$_{4}$であり、比較例３－２、比較例３－４の生成物質はＬｉ$_{2}$Ｏであった。さらに、比較例３－１、比較例３－２のＳｉＯ$_{x}$のｘを０．７とし、比較例３－３、比較例３－４のＳｉＯ$_{x}$のｘを１．２とした。
比較例３－１～比較例３－４について、比較例１－１～比較例１－６と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。
【０１３３】
比較例３－１～比較例３－４の測定結果を表４に示す。
【０１３４】
【表４】

	生成物質	SiO_XのX	容量維持率[%]	初期効率[%]
比較例3-1	Li_4SiO_4	0.7	60	61
比較例3-2	Li_2O	0.7	61	60
比較例3-3	Li_4SiO_4	1.2	61	60
比較例3-4	Li_2O	1.2	60	61

【０１３５】
表１、表４からわかるように、バルク内生成物が１種類の場合（すなわち、Ｏ１ｓ波形におけるピークが１つの場合）には、酸素量を調整しても、容量維持率、初期効率が向上しない。
【０１３６】
（実施例３－１）

実施例１－１～実施例１－１１と同様にして二次電池を作製した。ただし、バルク内改質は、電気化学法のＬｉ挿入離脱法を用いて行い、Li_2SiO_3、SiO_2、Li_4SiO_4、Li_2Oを生成した。なお、生成されたLi_2SiO_3、Li_4SiO_4は非晶質であった。また、０Ｖ定電流定電圧充電／１．５Ｖ定電流放電を５０回繰り返す間の少なくとも１点における０Ｖ定電流定電圧充電（７０時間で充電終止）状態において、^{7}Ｌｉ－ＭＡＳ－ＮＭＲ　ｓｐｅｃｔｒｕｍから得られるケミカルシフトピーク１５～５０ｐｐｍの範囲にピークを有していなかった。

【０１３７】

実施例３－１について、比較例１－１～比較例１－５と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。

実施例３－１の測定結果を表５に示す。また、^{7}Ｌｉ－ＭＡＳ－ＮＭＲ　ｓｐｅｃｔｒｕｍから得られるケミカルシフトピーク１５～５０ｐｐｍの範囲にピークを有している実施例１－８についても表５に示されている。

【０１３８】

【表５】

	^{7}Li MAS NMR spectrum でケミカルシフトピーク有／無	容量維持率 [%]	初期効率 [%]
実施例1-8	有	82	81
実施例3-1	無	76	81

【０１３９】

表５からわかるように、^{7}Ｌｉ－ＭＡＳ－ＮＭＲ　ｓｐｅｃｔｒｕｍから得られるケミカルシフトピーク１５～５０ｐｐｍの範囲にピークを有している場合には、ピークを有していない場合と比較して、容量維持率が向上している。

^{7}Ｌｉ－ＭＡＳ－ＮＭＲ　ｓｐｅｃｔｒｕｍから得られるケミカルシフトピーク１５～５０ｐｐｍの範囲にピークを有することで、少なくともサイクル初期に充放電を繰り返す中で安定化を実現している。

また、Ｘ線光電子分光法から得られるＯ１ｓ波形、Ｓｉ２ｐ波形から、ＮＭＲで得られるケミカルシフトピークはＬｉシリケートに起因するものと考えられる。しかしながら、一般的なＬｉシリケートは０ｐｐｍ近傍にピークを持つことから、少なくとも第２近接以降の原子の状態が異なることが示唆される。

【０１４０】

（実施例４－１～実施例４－８）

実施例１－１～実施例１－１１と同様にして二次電池を作製した。ただし、バルク内改質は、電気化学法のＬｉ挿入離脱法を用いて行い、Li_2SiO_3、SiO_2、Li_4SiO_4、Li_2Oを生成した。なお、生成されたLi_2SiO_3、Li_4SiO_4は非晶質であった。さらに、Ｘ線光電子分光法から得られるＳｉ２Ｐ波形における低結合エネルギー領域のピーク強度値Ａと高結合エネルギー領域のピーク強度値Ｂの比：Ａ／Ｂを変化させた。

実施例４－１、実施例４－２、実施例４－３、実施例４－４、実施例４－５、実施例４－６、実施例４－７、実施例４－８において、ピーク強度値比Ａ／Ｂは、それぞれ、０．２、０．３、０．５、０．７５、１．５、２、３、４であった。

【０１４１】

実施例４－１～実施例４－８について、実施例１－１～実施例１－５と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。

実施例４－１～実施例４－８の測定結果を表６に示す。

また、ピーク強度値比Ａ／Ｂが１である実施例１－８も表６に示されている。

【０１４２】

【表６】

	A/B	容量維持率[%]	初期効率[%]
実施例4-1	0.2	74	73
実施例4-2	0.3	80	77
実施例4-3	0.5	81	80
実施例4-4	0.75	82	82
実施例1-8	1	82	81
実施例4-5	1.5	81	80
実施例4-6	2	80	80
実施例4-7	3	80	78
実施例4-8	4	76	72

【０１４３】
表６からわかるように、ピーク強度値比Ａ／Ｂが０．３以上、３以下であれば、より良好な容量維持率及び初期効率が得られ、特にピーク強度値比Ａ／Ｂが０．５以上、２以下であれば、さらに良好な初期効率が得られる。
【０１４４】
（実施例５－１～実施例５－１２）
実施例１－１～実施例１－１１と同様にして二次電池を作製した。ただし、バルク内改質は、電気化学法のＬｉ挿入離脱法を用いて行い、Li_2SiO_3、SiO_2、Li_4SiO_4、Li_2Oを生成した。
また、Ｌｉ化合物作成時の電位、電流量、Ｌｉの挿入離脱手法を制御し、生成される含有物の状態を変化させ、生成後にガス雰囲気を調整し熱乾燥させることで含有物の状態を変化させ、生成物の結晶性を変化させた。
実施例５－１～実施例５－１２において、Li_2SiO_3の結晶性、及び、Li_4SiO_4の結晶性を変化させた。
【０１４５】
実施例５－１～実施例５－１２について、比較例１－１～比較例１－６と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。
実施例５－１～実施例５－１２の測定結果を表７に示す。
また、Li_2SiO_3、Li_4SiO_4がともに非晶質である実施例１－８も表７に示されている。
【０１４６】

【表７】

	Li_2SiO_3 半値幅[°]	Li_4SiO_4 半値幅[°]	容量維持率 [%]	初期効率 [%]
実施例1-8	非晶質	非晶質	82	81
実施例5-1	0.4	非晶質	72	75
実施例5-2	0.75	非晶質	76	80
実施例5-3	5	非晶質	78	81
実施例5-4	10	非晶質	80	81
実施例5-5	非晶質	0.1	73	76
実施例5-6	非晶質	0.2	76	80
実施例5-7	非晶質	0.5	77	81
実施例5-8	非晶質	3	79	81
実施例5-9	非晶質	10	80	81
実施例5-10	0.4	0.1	71	71
実施例5-11	0.75	0.5	75	78
実施例5-12	5	1	79	80

【０１４７】
表７からわかるように、Li_2SiO_3に起因するＸ線回折により得られる３８．２６８０°付近の回折ピークの半値幅（２θ）が、０．７５°以上であれば、より良好な容量維持率及び初期効率が得られ、Li_4SiO_4に起因するＸ線回折により得られる２３．９６６１°付近の回折ピークの半値幅（２θ）は、０．２°以上であれば、より良好な容量維持率及び初期効率が得られる。
また、表７からわかるように、生成されるＬｉ化合物は実質的に非晶質であることが望ましい。生成されるＬｉ化合物の結晶化度が高い場合には、活物質の抵抗を増加させるからである。
【０１４８】
（実施例６－１～実施例６－９）
実施例１－１～実施例１－１１と同様にして二次電池を作製した。ただし、バルク内改質は、電気化学法のＬｉ挿入離脱法を用いて行い、Li_2SiO_3、SiO_2、Li_4SiO_4、Li_2Oを生成した。なお、生成されたLi_2SiO_3、Li_4SiO_4は非晶質であった。また、活物質の結晶性を変化させた。
実施例６－１、実施例６－２、実施例６－３、実施例６－４、実施例６－５、実施例６－６、実施例６－７、実施例６－８、実施例６－９において、結晶性を表す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）は、それぞれ、０．７５６°、０．７９６°、１．０２５°、１．２７１°、１．８４５°、２．２５７°、２．５９３°、１０．１２３°、２０．２２１°であり、Ｓｉ（１１１）結晶子サイズは、それぞれ、１１．４２ｎｍ、１０．８４ｎｍ、８．５５ｎｍ、６．６３ｎｍ、４．６２ｎｍ、３．７７ｎｍ、３．２９ｎｍ、１．５２４ｎｍ、０ｎｍであった。
なお、実施例６－９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。従って、実施例６－９では実質的に非晶質であると言える。
【０１４９】
実施例６－１～実施例６－９について、比較例１－１～比較例１－６と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。
実施例６－１～実施例６－９の測定結果を表８に示す。

また、半値幅（２θ）が１．２２、Ｓｉ（１１１）結晶子サイズが７、２１ｎｍである実施例１－８も表８に示されている。

【０１５０】

【表８】

	半値幅2θ[°]	Si(111)結晶子[nm]	容量維持率[%]	初期効率[%]
実施例6-1	0.756	11.42	74	81
実施例6-2	0.796	10.84	76	81
実施例6-3	1.025	8.55	77	81
実施例1-8	1.22	7.21	82	81
実施例6-4	1.271	6.63	83	81
実施例6-5	1.845	4.62	84	81
実施例6-6	2.257	3.77	84.5	81
実施例6-7	2.593	3.29	84.6	81
実施例6-8	10.123	1.524	86	81
実施例6-9	20.221(非晶質)	0	86.5	81

【０１５１】

表８からわかるように、活物質の結晶性を変化させたところ、それらの結晶性に応じて容量維持率が変化し、特に半価幅（２θ）が１．２°以上、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より高い容量維持率が得られる。特に、非結晶領域では最も高い容量維持率が得られる

【０１５２】

（実施例７－１～実施例７－３）

実施例１－１～実施例１－１１と同様にして二次電池を作製した。ただし、バルク内改質により、Li_2SiO_3、SiO_2、Li_4SiO_4、Li_2Oを生成した。なお、生成されたLi_2SiO_3、Li_4SiO_4は非晶質であった。また、ケイ素系材料のバルク内改質方法として、様々なものを用いた。

実施例７－１、実施例７－２、実施例７－３において、改質方法は、それぞれ、電位・電流制御＋Ｌｉ挿入法、電位・電流制御＋Ｌｉ挿入後一部離脱法を３回繰り返す方法、熱ドープ法である。

【０１５３】

ここで、電位・電流制御＋Ｌｉ挿入法とは、図４に示すバルク内改質装置２０を用いて、Ｌｉ源２１に供給する電位・電流を制御しながら、Ｌｉをバルク内に挿入する方法である。

また、電位・電流制御＋Ｌｉ挿入後一部離脱法とは、図４に示すバルク内改質装置２０を用いて、Ｌｉ源２１に供給する電位・電流を制御しながらＬｉをバルク内に挿入した後に、電位・電流を制御しながら挿入したリチウムを一部離脱させる方法である。

また、熱ドープ法とは、ケイ素材料とＬｉ金属、又は、Ｌｉ化合物を混合し、熱処理を行う方法である。

【０１５４】

実施例７－１～実施例７－３について、比較例１－１～比較例１－６と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。

実施例７－１～実施例７－３の測定結果を表９に示す。

また、改質方法が電位・電流制御＋Ｌｉ挿入後一部離脱法である実施例１－８も表９に示されている。

【０１５５】

【表９】

	改質方法	容量維持率[%]	初期効率[%]
実施例1-8	電位・電流制御+Li挿入後一部離脱	82	81
実施例7-1	電位・電流制御＋Li挿入	81	79
実施例7-2	電位・電流制御+Li挿入後一部離脱3回	82	83
実施例7-3	熱ドープ法	71	78

【０１５６】
表９からわかるように、バルク内改質法として、電位・電流制御＋Ｌｉ挿入後一部離脱法が望ましい。また、挿入・離脱の回数を複数回行うほうがより望ましい。
一方、熱ドープ法は、より良質な活物質に改質される方法にはならないことがわかった。
【０１５７】
（実施例８－１～実施例８－７）
実施例１－１～実施例１－１１と同様にして二次電池を作製した。ただし、バルク内改質は、電気化学法のＬｉ挿入離脱法を用いて行い、Li_2SiO_3、SiO_2、Li_4SiO_4、Li_2Oを生成した。なお、生成されたLi_2SiO_3、Li_4SiO_4は非晶質であった。
そして、改質源（Ｌｉ源）として、さまざまなものを用いた。
実施例８－１、実施例８－２、実施例８－３、実施例８－４、実施例８－５、実施例８－６、実施例８－７において、改質源として、それぞれ、リチウムメタル、塩化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウム、オリビン鉄リチウム、Ｎｉ含有リチウム複合酸化物、Ｍｎ含有リチウム複合酸化物を用いた。
【０１５８】
実施例８－１～実施例８－７について、比較例１－１～比較例１－６と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。
実施例８－１～実施例８－７の測定結果を表１０に示す。
また、改質源として、コバルト酸リチウムを用いた実施例１－８も表１０に示されている。
【０１５９】
【表１０】

	改質源(Li源)	容量維持率[%]	初期効率[%]
実施例1-8	コバルト酸リチウム	82	81
実施例8-1	Liメタル	82	81
実施例8-2	塩化リチウム	81	81
実施例8-3	炭酸リチウム	80.5	81
実施例8-4	酸化リチウム	80.5	81
実施例8-5	オビリン鉄リチウム	82	81
実施例8-6	Ni含有Li複合酸化物	82	81
実施例8-7	Mn含有Li複合酸化物	82	81

【０１６０】

表１０からわかるように、表に記載されるどの改質源においても良好な容量維持率及び初期特性が得られる。
従って、改質源は特に限定することはないが、製造プロセスを考慮した場合に、より安定的な物質が望ましい。
リチウムメタルよりはリチウム複合酸化物が望ましく、例えばコバルト酸リチウム、オリビン鉄リチウムが望ましい。
中でもオリビン鉄リチウムは充電電位が低いことから工業的に低コスト化が可能であり、また出力特性も良好であるので、特に望ましい。
また、リチウム複合酸化物はある一定以上リチウムの挿入・脱離を繰り返した後に、リチウム含有複合物質と混合し、熱処理を行うことで再利用が可能となるという利点を有している。
なお、リチウム複合酸化物は、実質的に電池グレードより大きく劣化した正極材と類似しているが、改質源として使用する場合には、特に電池特性は低くても許容される。
【０１６１】
（実施例９－１～実施例９－６）
実施例１－１～実施例１－１１と同様にして二次電池を作製した。ただし、バルク内改質は、電気化学法のＬｉ挿入離脱法を用いて行い、Li_2SiO_3、SiO_2、Li_4SiO_4、Li_2Oを生成した。なお、生成されたLi_2SiO_3、Li_4SiO_4は非晶質であった。また、負極活物質の結晶性は半値幅（２θ）が２０．２２１（非晶質）であった。
そして、実施例９－１においては、改質形態として、蒸着により銅箔に直接ＳｉＯ膜を形成した状態でバルク内改質を行っており、実施例９－２においては、改質形態として、熱分解ＣＶＤ（すなわち、シロキサンとアルゴンガスを真空チャンバーに導入させた状態で６５０℃以上の熱を加えることで、熱分解させて基板上に析出させて成膜する方法）により銅箔に直接ＳｉＯ膜を形成した状態でバルク内改質を行った。
さらに、実施例９－３においては、未改質のケイ素材を含むスラリーを電極に塗布した後にバルク内改質を行い、実施例９－４～実施例９－６においては、炭素材と未改質のケイ素材との混合スラリーを電極に塗布した後にバルク内改質を行った。
実施例９－４では、ケイ素材と炭素材の質量比が５０：５０の混合スラリーの塗布を行い、実施例９－５では、ケイ素材と炭素材の質量比が３０：７０の混合スラリーの塗布を行い、実施例９－６では、ケイ素材と炭素材の質量比が１５：８５の混合スラリーの塗布を行った。
【０１６２】
実施例９－１～実施例９－６について、比較例１－１～比較例１－６と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。
実施例９－１～実施例９－６の測定結果を表１１に示す。
また、改質形態として粉末状態でバルク内改質を行う実施例６－９も表１１に示されている。
【０１６３】

【表１１】

	改質形態	容積維持率[%]	初期効率[%]
実施例6-9	粉末状態	86.5	81
実施例9-1	蒸着SiO	88.0	81.0
実施例9-2	CVD-SiO	87.0	81.0
実施例9-3	SiOx塗布電極	87.0	81.0
実施例9-4	SiOx 50wt%＋炭素材 50wt% 塗布電極	89.0	84.0
実施例9-5	SiOx 30wt%＋炭素材 70wt% 塗布電極	91.0	85.0
実施例9-6	SiOx 15wt%＋炭素材 85wt% 塗布電極	93.0	86.0

【０１６４】

表１１からわかるように、蒸着により銅箔に直接ＳｉＯ膜を作成し電気化学法を用い改質を行うことで、容量維持率（サイクル特性）が向上し、熱分解ＣＶＤにより銅箔に直接ＳｉＯ膜を作成し電気化学法を用い改質を行うことで、容量維持率が向上している。なお、ＣＶＤ－ＳｉＯは炭素を含んでいてもよい。また、ＣＶＤに用いるケイ素材が有機ケイ素材であることが望ましい。

また、ケイ素材を塗布により形成し電気化学法を用い改質を行うことで、容量維持率が向上している。

特に、炭素材と未改質ケイ素材とを含む混合スラリーを電極に塗布した後に電気化学法を用いて改質を行うことで、選択的にケイ素材へ改質を行うことが可能であり、炭素材本来の特性を生かしつつ、ケイ素材によって電池エネルギー密度の向上が可能となり、炭素材の割合が増えるとともに、容量維持率、初期効率が向上している。

ケイ素材は炭素材よりも高い対Ｌｉ電位でＬｉと反応するため、Ｌｉがケイ素材に入りやすい電位で電位制御を行うことでケイ素材に選択的にＬｉを挿入できるので、電気化学法を用いると改質が容易である。

また、塗布を用いたプロセスでは、塗布後に改質を行うことが可能であるため、製造コストを抑えることができる。

【０１６５】

（実施例１０－１～実施例１０－８）

実施例１－１～実施例１－１１と同様にして二次電池を作製した。ただし、バルク内改質は、電気化学法のＬｉ挿入離脱法を用いて行い、Li_2SiO_3、SiO_2、Li_4SiO_4、Li_2Oを生成した。なお、生成されたLi_2SiO_3、Li_4SiO_4は非晶質であった。

さらに、負極結着剤として、様々なものを用いた。

実施例１０－１、実施例１０－２、実施例１０－３、実施例１０－４、実施例１０－５、実施例１０－６、実施例１０－７、実施例１０－８において、負極結着剤は、それぞれ、ポリアミドイミド、ポリフッ化ビニリデン、アラミド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸リチウム、炭化ポリイミド、ポリエチレン、ポリマレイン酸であった。

【０１６６】

実施例１０－１～実施例１０－８について、比較例１－１～比較例１－６と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。

実施例１０－１～実施例１０－８の測定結果を表１２に示す。

また、負極結着剤がポリイミドである実施例１－８も表１２に示されている。

【０１６７】

【表１２】

	負極結着剤	容量維持率[%]	初期効率[%]
実施例1-8	ポリイミド	82	81
実施例10-1	ポリアミドイミド	82	81
実施例10-2	ポリフッ化ビニリデン	80	82
実施例10-3	アラミド	82	82
実施例10-4	ポリアクリル酸	82	83
実施例10-5	ポリアクリル酸リチウム	81	83
実施例10-6	炭化ポリイミド	82	82
実施例10-7	ポリエチレン	81	81
実施例10-8	ポリマレイン酸	80	81

【０１６８】
表１２からわかるように、負極結着剤として表に記載される材料で評価を行った結果、表に記載されるどの負極結着剤においても良好な容量維持率及び初期特性が得られる。
【０１６９】
（実施例１１－１～実施例１１－３）
実施例１－１～実施例１－１１と同様にして二次電池を作製した。ただし、バルク内改質は、電気化学法のＬｉ挿入離脱法を用いて行い、$Ｌｉ_2ＳｉＯ_3$、$ＳｉＯ_2$、$Ｌｉ_4ＳｉＯ_4$、$Ｌｉ_2Ｏ$を生成した。なお、生成された$Ｌｉ_2ＳｉＯ_3$、$Ｌｉ_4ＳｉＯ_4$は非晶質であった。
さらに、負極活物質組成を変化させた。
実施例１１－１、実施例１１－２、実施例１１－３において、黒鉛（粒径がおよそ２０μｍ）、ＳｉＯの組成比は、それぞれ、９０：１０、８０：２０、６５：３５であった。
【０１７０】
実施例１１－１～実施例１１－３について、比較例１－１～比較例１－６と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。
実施例１１－１～実施例１１－３の測定結果を表１３に示す。
また、黒鉛、ＳｉＯの組成比が、０：１００である実施例１－８も表１３に示されている。
【０１７１】
【表１３】

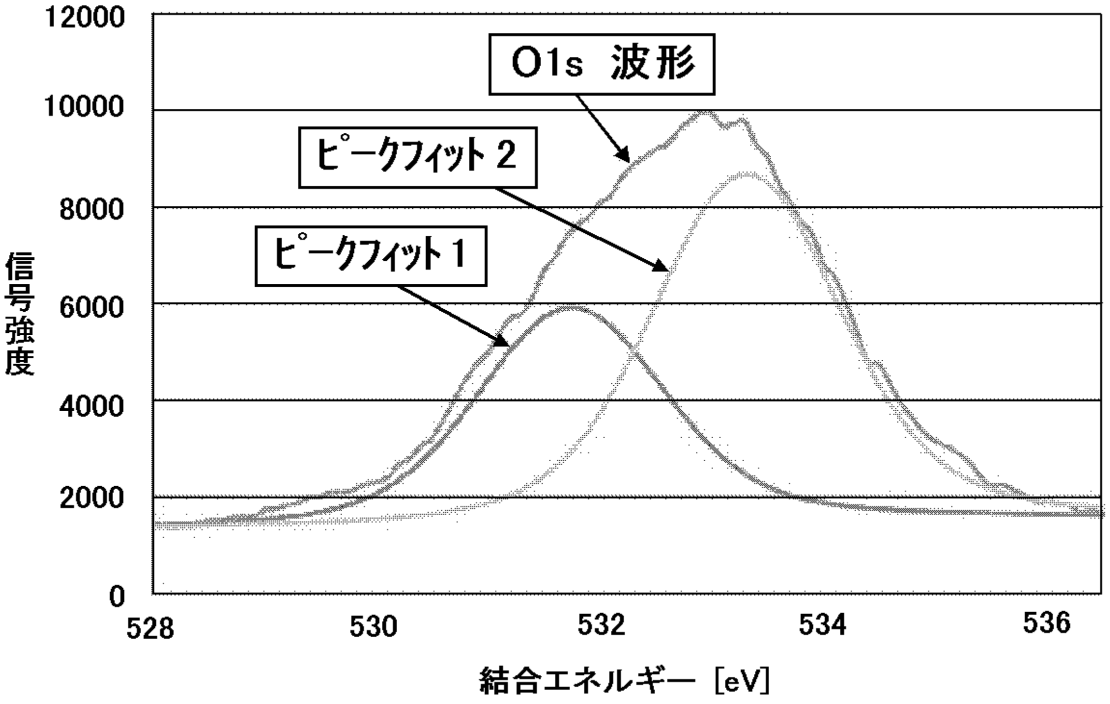
	負極活物質組成	容量維持率[%]	初期効率[%]
実施例1-8	SiO100%	82	81
実施例11-1	黒鉛90%＋SiO10%	91	89
実施例11-2	黒鉛80%＋SiO20%	90	87
実施例11-3	黒鉛65%＋SiO35%	88	86

【０１７２】
表１３からわかるように、黒鉛を多く用いることで、容量維持率、初期効率ともに向上する。しかしながら、エネルギー密度は低下するため、電池設計が重要となる。
【０１７３】
なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であ

り、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。
【符号の説明】
【０１７４】
１０…負極、　１１…負極集電体、　１２…負極活物質層、
２０…バルク内改質装置、　２１…陽電極（リチウム源、改質源）、
２２…酸化ケイ素粉末、　２３…有機溶媒、　２４…セパレータ、
２５…粉末格納容器、　２６…電源、　２７…浴槽、
３０…リチウム二次電池（ラミネートフィルム型）、　３１…電極体、
３２…正極リード（正極アルミリード）、
３３…負極リード（負極ニッケルリード）、　３４…密着フィルム、
３５…外装部材。
【手続補正２】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
リチウム二次電池の負極活物質層用の負極活物質であって、
前記負極活物質は、ケイ素系材料（SiO_x：０．５≦ｘ≦１．６）を含有し、Ｘ線光電子分光法から得られるＯ１ｓ波形において結合エネルギーが５２０ｅＶ以上、５３７ｅＶ以下の範囲に少なくとも２つ以上のピークを有するものであることを特徴とする負極活物質。
【請求項２】
前記少なくとも２つ以上のピークは、SiO_2、Li_4SiO_4、Li_2SiO_3、Li_2O、Li_2CO_3、$Li_2Si_2O_5$、$Li_2Si_2O_3$から選ばれる少なくとも２種以上に起因するピーク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】
前記負極活物質は、リチウム二次電池に用いた場合に、０Ｖ定電流定電圧充電／１．５Ｖ定電流放電を５０回繰り返す間の少なくとも１点における０Ｖ定電流定電圧充電（７０時間で充電終止）状態において、７Ｌｉ　ＭＡＳ　ＮＭＲ　ｓｐｅｃｔｒｕｍから得られるケミカルシフトピーク１５～５０ｐｐｍ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又は請求項２に記載の負極活物質。
【請求項４】
前記負極活物質は、Ｘ線光電子分光法から得られるＳｉ２Ｐ波形において、９０ｅＶ以上、１０５ｅＶ以下の範囲に存在する結合エネルギーピークのピーク強度値Ａと、１０６ｅＶ以上の範囲に存在する結合エネルギーピークのピーク強度値Ｂが、０．３≦Ａ／Ｂ≦３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３のいずれか一項に記載の負極活物質。
【請求項５】
前記ピーク強度値Ａと、前記ピーク強度値Ｂが、０．５≦Ａ／Ｂ≦２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４に記載の負極活物質。
【請求項６】
前記負極活物質がLi_2SiO_3を含み、Li_2SiO_3に起因するＸ線回折により得られる３８．２６８０°付近の回折ピークの半値幅（２θ）は、０．７５°以上であることを特徴とする請求項２から請求項５のいずれか一項に記載の負極活物質。
【請求項７】
前記負極活物質がLi_4SiO_4を含み、Li_4SiO_4に起因するＸ線回折により得られる２３．９６６１°付近の回折ピークの半値幅（２θ）は、０．２°以上であること

を特徴とする請求項２から請求項６のいずれか一項に記載の負極活物質。
【請求項８】
前記２つ以上のピークを形成するＬｉ化合物は、実質的に非晶質であることを特徴とする請求項２に記載の負極活物質。
【請求項９】
前記負極活物質において、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、その結晶面に起因する結晶子サイズは７．５ｎｍ以下であることを特徴とする請求項１から請求項８のいずれか一項に記載の負極活物質。
【請求項１０】
請求項１から請求項９のいずれか一項に記載の負極活物質を製造する方法であって、電気化学法を用いて前記ケイ素系材料を改質する工程を含むことを特徴とする負極活物質の製造方法。
【請求項１１】
前記改質する工程は、電位規制及び電流規制を行いながら、前記ケイ素系材料にＬｉを挿入する段階を含むことを特徴とする請求項１０に記載の負極活物質の製造方法。
【請求項１２】
前記改質する工程はさらに、電位規制及び電流規制を行いながら、挿入したＬｉを前記ケイ素系材料から一部離脱させる段階を含むことを特徴とする請求項１１に記載の負極活物質の製造方法。
【請求項１３】
前記Ｌｉを挿入する段階及び前記Ｌｉを一部離脱させる段階をそれぞれ複数回繰り返すことを特徴とする請求項１２に記載の製造方法。
【請求項１４】
Ｌｉを挿入するのに用いるＬｉ源は、Ｌｉメタル、塩化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウム、リチウム複合酸化物から選ばれる少なくとも１種以上であることを特徴とする請求項１１から請求項１３のいずれか一項に記載の負極活物質の製造方法。
【請求項１５】
表面を粗化された金属集電体又は表面を粗化されていない金属集電体上に、前記ケイ素系材料を形成する工程をさらに含み、
前記金属集電体上に前記ケイ素系材料を形成する工程は、前記金属集電体上に前記ケイ素系材料を気相成長させる段階、前記金属集電体上に前記ケイ素系材料を含むスラリーを塗布する段階、及び、前記金属集電体上に前記ケイ素系材料と炭素活物質材との混合スラリーを塗布する段階のいずれか１つの段階を含み、
前記改質する工程は、電気化学法を用いて前記金属集電体上に形成された前記ケイ素系材料を改質する工程であることを特徴とする請求項１０から請求項１４のいずれか一項に記載の負極活物質の製造方法。
【請求項１６】
請求項１から請求項９のいずれか一項に記載の負極活物質を含む負極活物質層と、負極集電体とからなる負極電極を有するリチウムイオン二次電池。
【手続補正３】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】図５
【補正方法】変更
【補正の内容】

【図５】


12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
528
530
532
534
536
信号強度
結合エネルギー [eV]
O1s 波形
ピークフィット２
ピークフィット１