

(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  
2022年12月1日(01.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/250109 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)  
H01M 4/38 (2006.01) C01B 32/05 (2017.01)  
H01M 4/48 (2010.01)

〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/021539

(22) 国際出願日: 2022年5月26日(26.05.2022)

(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 2021-089939 2021年5月28日(28.05.2021) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 伊藤 祐司 (ITO Yuji); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 藤田 雅人 (FUJITA Masato); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 利根川 明央 (TONEGAWA Akihisa); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 栗田 貴行 (KURITA Takayuki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 井上 浩文 (INOUE Hirofumi);

(74) 代理人: 弁理士法人エスエス国際特許事務所 (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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,

(54) Title: COMPOSITE PARTICLES, NEGATIVE ELECTRODE MIXTURE LAYER AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 複合体粒子、負極合剤層およびリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: One embodiment of the present invention provides composite particles which contain silicon and carbon, while having the following characteristics. If the cross-sectional diameter and the silicon content ratio of each one of the composite particles are measured by means of cross-sectional SEM-EDS of the composite particles, and composite particles having a cross-sectional diameter that is not more than half the number average of the cross-sectional diameters are defined as small-diameter composite particles, the proportion of the number of small-diameter composite particles in the number of measured composite particles is from 5% to 50%, the ratio of the average silicon content ratio (% by mass) of particles other than the small-diameter composite particles to the average silicon content ratio (% by mass) of the small-diameter composite particles is 0.90 or less, and the silicon content ratio of the entire composite particles is 45% by mass or more.

(57) 要約: 本発明の一実施形態は、シリコンと炭素を含む複合体粒子であって、次の特徴を持つ。複合体粒子の断面SEM-EDSによって、断面径およびシリコン含有率を測定し、前記断面径の数平均の半分以下の断面径を持つ複合体粒子を小粒径複合体粒子とすると、測定された前記複合体粒子の数に占める小粒径複合体粒子の数の比率は5%以上50%以下であり、小粒径複合体粒子の平均シリコン含有率(質量%)に対する、小粒径複合体粒子以外の粒子の平均シリコン含有率(質量%)の比が0.90以下であり、複合体粒子全体についてのシリコン含有率が45質量%以上である。

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

複合体粒子、負極合剤層およびリチウムイオン二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明の一実施形態は、シリコンおよび炭素を含む複合体粒子、該複合体粒子を含む負極合剤層および該負極合剤層を含むリチウムイオン二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] スマートフォンやタブレットPCなどのIT機器、掃除機、電動工具、電気自転車、ドローン、自動車に使用されるリチウムイオン二次電池には、高容量および高出力を兼ね備えた負極活物質が必要とされる。負極活物質として、現在使用されている黒鉛（理論比容量：372mAh/g）よりも高い理論比容量を有するシリコン（理論比容量：4200mAh/g）が注目されている。

[0003] しかし、シリコン（Si）は電気化学的なりチウム化・脱リチウム化に伴って、最大で約3～4倍まで体積が膨張・収縮する。これによりシリコン粒子が割れてしまったり、電極から剥離したりするため、シリコンを用いたリチウムイオン二次電池は充放電サイクル特性（以後、サイクル特性とも言う。）が著しく低いことが知られている。このため、シリコンを単に黒鉛から置き換えて使うのではなく、負極材全体として膨張・収縮の程度を低減させた構造にして用いることが、現在盛んに研究されている。中でも炭素質材料との複合化が多く試みられている。

[0004] リチウムイオン二次電池の大きな特徴の一つは、その体積エネルギー密度の高さである。このような特徴を得るため、正極や負極は、高い電極密度や高い容量を有することが必要である。したがって、それを構成する負極材や正極材にも、粉体の圧縮密度や比容量の高さが求められる。

[0005] 本明細書において、「電極密度」とは、電極合剤層の見かけ密度を指す。

また、「負極材」とは、負極活物質を指す。「正極材」の定義は負極材と同様、正極活物質を指す。また本明細書では、正極材および／または負極材を「電極材」と呼ぶことがある。

[0006] 所望の粉体物性や電気化学的特性を持った電極材を得るために、異なる種類の、あるいは異なる粉体物性や電気化学特性を持った電極材を混合するということが広く行われている。

[0007] 例えば、特表2020-537324号公報（特許文献1）によれば、負極活物質として比表面積（BET）が $0.1 \sim 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ である人造黒鉛と、前記人造黒鉛よりも大きい比表面積を有する天然黒鉛および軟化炭素からなる群から選択される1種以上を含む負極が開示されている。

[0008] 特表2019-522872号公報（特許文献2）には、集電体と接触する活性層を備える金属イオン電池用電極であって、前記活性層は、ケイ素、式 $\text{SiO}_x$ （式中、 $0 < x \leq 1.5$ ）で表される酸化ケイ素、ゲルマニウム、スズ、アルミニウム、および、それらの混合物から選択される電気活性物質を含む複数の多孔質粒子（i）であって、 $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲の $D_{50}$ 粒径、および30%未満の粒子内空隙率を有する多孔質粒子（i）と、グラファイト、軟質炭素、および硬質炭素のうちの1つ以上から選択され、 $D_{50}$ 粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲である複数の炭素粒子（ii）とを含み、前記活性層は少なくとも50重量%の前記炭素粒子（ii）を含み、前記多孔質粒子（i）の $D_{50}$ 粒径に対する前記炭素粒子（ii）の $D_{50}$ 粒径の比は $1.5 \sim 30$ の範囲である、金属イオン電池用電極が開示されている。

[0009] 米国特許10424786号（特許文献3）には、多孔質カーボンフレームワークが、バイモーダルまたはマルチモーダル細孔サイズ分布を有する微粒子材料が開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0010] 特許文献1：特表2020-537324号公報

特許文献2：特表2019-522872号公報

特許文献3：米国特許 1 0 4 2 4 7 8 6 号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、特許文献 1 において開示された負極は活物質として黒鉛のみを含み、シリコンを含んでいないため、その容量は黒鉛によるもの程度しか期待できない。

特許文献 2 において開示された金属イオン電池用電極では、電気活性物質を含む多孔質粒子 (i) と炭素粒子 (i i) のサイズ比の制御のみであり、その最適化により得られる電極密度や容量しか期待できない。

[0012] 特許文献 3 において開示された微粒子材料は、レート特性の向上に主眼を置いたものであり、必ずしも電極密度や比容量を向上させるものではない。

また、これらの材料は、シリコンの含有率を高くすると、電池において初期の比容量は高いが、充放電時の膨張・収縮が大きいため、電極の劣化が激しく、サイクル特性は悪くなると考えられる。

[0013] 本発明が解決しようとする課題は、高い圧縮密度、高いシリコン濃度、および良好なサイクル特性を持ったリチウムイオン二次電池用負極材を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0014] 上記課題を解決すべく、本発明者らは鋭意検討した結果、シリコンと炭素を含む複合体粒子において、特定の粒子径を持った複合体粒子の全体に占める割合および平均シリコン含有率、ならびに複合体粒子全体についてのシリコン含有率を特定の範囲とすることで、上記課題を十分に解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0015] 本発明の一実施形態の構成例は以下の通りである。

[ 1 ] シリコンと炭素を含む複合体粒子であって、

前記複合体粒子の断面 SEM-EDS によって、断面径およびシリコン含有率を測定し、前記断面径の数平均の  $1/2$  以下の断面径を持つ複合体粒子を小粒径複合体粒子とすると、

測定された前記複合体粒子の数に占める前記小粒径複合体粒子の数の比率は5%以上50%以下であり、

前記小粒径複合体粒子の平均シリコン含有率（質量%）に対する、前記小粒径複合体粒子以外の複合体粒子の平均シリコン含有率（質量%）の比率が0.90以下であり、

複合体粒子全体についてのシリコン含有率が45質量%以上である、  
複合体粒子。

[0016] [2] 前記炭素が多孔質炭素材料を含む、[1]に記載の複合体粒子。

[0017] [3] 細孔容積が $0.10\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である、[1]または[2]に記載の複合体粒子。

[0018] [4] 酸素含有率（質量%）のシリコン含有率（質量%）に対する比が0.001以上0.300以下である、[1]～[3]のいずれかに記載の複合体粒子。

[0019] [5] ラマンスペクトルにおいて、ピークが $450\sim 495\text{ cm}^{-1}$ の間に存在する、[1]～[4]のいずれかに記載の複合体粒子。

[0020] [6] Cu-K $\alpha$ 線を用いた粉末XRD測定によるXRDパターンにおいて、(SiC111面のピーク高さ) / (Si111面のピーク高さ) が0.010以下である、[1]～[5]のいずれかに記載の複合体粒子。

[0021] [7] 前記小粒径複合体粒子をSEM-EDSにて分析を行ったときに、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Mo、Nb、La、Ce、Ta、Wから選択される1種以上の元素が検出される、[1]～[6]のいずれかに記載の複合体粒子。

[0022] [8]  $D_{v50}$ が $1.0\sim 10.0\text{ }\mu\text{m}$ で、細孔容積が $0.8\sim 2.2\text{ cm}^3/\text{g}$ である多孔質炭素(S)にシランガスを作用させて、前記多孔質炭素(S)の細孔内にシリコンを充填して得られた複合体粒子(S)5～50質量%と、

前記多孔質炭素(S)より $D_{v50}$ が大きく、細孔容積が $0.2\sim 0.8\text{ cm}^3/\text{g}$ である多孔質炭素(L)にシランガスを作用させて、前記多孔質炭素(L)

L) の細孔内にシリコンを充填して得られた複合体粒子 (L) 50～95 質量%と、

を含む (複合体粒子 (S) と複合体粒子 (L) との合計を 100 質量%とする)、[1]～[7] のいずれかに記載の複合体粒子。

[0023] [9] [1]～[8] のいずれかに記載の複合体粒子を含む、負極合剤層。

[0024] [10] [9] に記載の負極合剤層を含む、リチウムイオン二次電池。

## 発明の効果

[0025] 本発明の一実施形態の複合体粒子は、高い圧縮密度と高い比容量を持つため、体積エネルギー密度が高く、サイクル特性のよい負極合剤層およびリチウムイオン二次電池を提供することができる。

## 発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。

### (1) 複合体粒子

本発明の一実施形態の複合体粒子 (以下「本複合体粒子」ともいう。) は、シリコンと炭素を含む複合体粒子である。前記炭素は特に限定されないが、多孔質炭素材料を含むことが好ましい。炭素が多孔質炭素材料を含むことにより、リチウム化・脱リチウム化に伴うシリコンの膨張・収縮による体積変化を吸収することができる。シリコンは多孔質炭素材料の細孔内に配置されていることがより好ましいが、シリコンは多孔質炭素材料の粒子表面に存在していてもよい。

[0027] 本発明の一実施形態の複合体粒子は、断面 SEM-EDS によって測定される、断面径とシリコン含有率により制御される。次に断面 SEM-EDS の測定方法の一例を述べる。

まず、均一な状態からサンプリングされた複合体粒子群に対して断面 SEM-EDS を行う。例えば、よく混合された大量の複合体粒子の粉末からミクロスパーテル等で一すくいしたものをカーボンテープに乗せ、例えば、クロスセクションポリッシャー等で断面を出したもののや、よく混ぜられた粉末を樹脂に包埋し、これを研磨して断面を生成したものが挙げられる。

- [0028] 前記複合体粒子とは形状や組成が明らかに異なる別の粒子が混在する状態であっても、上記SEMおよびEDS（SEM-EDS）によって、それらは複合体粒子と区別することができるため、複合体粒子の断面径とシリコン含有率を調べることができる。
- [0029] したがって、前記複合体粒子はリチウムイオン二次電池の電極合剤層として存在しているような状態であっても、その断面のSEM-EDSにより、前記複合体粒子の断面径とシリコン含有率を調べることができる。ただし、電極プレス時に割れた粒子は測定対象から除く。割れが電極プレス時に生じたかどうかは、隣接した複合体粒子形状から容易に見分けられる。
- [0030] 断面SEM-EDS測定する複合体粒子は、例えば、ランダムに選ばれた100個とする。ここで、複合体粒子の断面SEM画像における『断面径』とは、複合体粒子の断面SEM観察によって得られた、個別の粒子の断面の直径であり、例えばImageJなどの画像解析ソフトウェアで当該粒子の断面積から計算した円相当径である。
- [0031] 測定された各複合体粒子の断面径の数平均を、複合体粒子の平均断面径とする。すなわち平均断面径とは、得られた断面径の値の合計を、測定された複合体粒子の個数で除した値である。この平均断面径の $1/2$ 以下の断面径を持つ複合体粒子を『小粒径複合体粒子』と呼ぶことにする。また、前記小粒径複合体粒子以外の複合体粒子を『大粒径複合体粒子』と呼ぶことにする。
- [0032] 本発明の一実施形態では、測定された前記複合体粒子の数に占める小粒径複合体粒子の数の比率は5%以上である。前記比率が5%以上であることにより、小粒径複合体粒子程度の大きさを持つ複合体粒子はそれ以外の粒子の間隙に効率的に入り込むことができ、本複合体粒子による粉体の圧縮密度を上げることができる。この観点から、前記比率は10%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましい。
- [0033] 前記小粒径複合体粒子の数が、測定が行われた複合体粒子の全体数に占める比率は50%以下である。前記比率が50%以下であることにより、本複

合体粒子は小粒径複合体粒子程度の大きさ持つ粒子同士間に生じる空隙が少ないので、前記粉体の圧縮密度を上げることができる。この観点から、前記比率は45%以下であることが好ましく、35%以下であることがより好ましい。

[0034] EDSによって複合体粒子におけるシリコン含有率を分析する際は、前記断面径測定を行った複合体粒子の断面SEM画像について、粒子の中心部におけるシリコンと炭素を、EDSを用いて分析し、それらの元素の占める割合を質量%の単位で算出する。測定を行った個々の複合体粒子から得られたシリコン含有率を、粒子数を用いて平均して得られた数値（数平均）をその複合体粒子の平均シリコン含有率とする。すなわち平均シリコン含有率は、個々の複合体粒子のシリコン含有率の合計を、測定した複合体粒子の個数で除した値である。

[0035] 上記方法で、小粒径複合体粒子のみについて数平均して得られた数値を、『小粒径複合体粒子の平均シリコン含有率（ $x$ ）』と呼ぶ。また、大粒径複合体粒子のみについて数平均して得られた数値を『大粒径複合体粒子の平均シリコン含有率（ $y$ ）』と呼ぶ。

[0036] 本発明の一実施形態の複合体粒子においては、 $(y)/(x)$ の値は0.90以下である。すなわち、本発明の一実施形態の複合体粒子においては、小粒径複合体粒子のほうが大粒径複合体粒子よりもシリコン含有率が高い。これは、小粒径複合体粒子のほうが大粒径複合体粒子に比べて、膨張・収縮によって割れにくいと考えられることを利用した要件である。これにより、全ての複合体粒子について同じシリコン含有率としたときよりも、複合体粒子全体としてのシリコン含有率を高くすることができるため、複合体粒子の比容量を高くすることができる。 $(y)/(x)$ の値は0.85以下であることが好ましく、0.80以下であることがより好ましい。

[0037] 本発明の一実施形態の複合体粒子のシリコン含有率は45質量%以上である。前記シリコン含有率が45質量%以上であることにより、本複合体粒子は十分に高い比容量を持つことができる。この観点から、前記シリコン含有

率は48質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましい。

[0038] 前記シリコン含有率は85質量%以下であることが好ましい。前記シリコン含有率が85質量%以下であることにより、電池において良好なサイクル特性が得られる。この観点から、前記シリコン含有率は75質量%以下であることがより好ましく、65質量%以下であることがさらに好ましい。

[0039] 複合体粒子におけるシリコンの含有率は、例えば、蛍光X線分析（XRF）や誘導結合プラズマ発光分光法（ICP-AES）などによって定量分析することができる。このシリコン含有率を、特に、「定量シリコン含有率」と呼ぶことがある。

[0040] 本発明の一実施形態の複合体粒子の細孔容積は、 $0.10\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることが好ましい。細孔容積が $0.10\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることにより、比表面積が小さくなり、電解液の分解が許容できる程度にしか起こらないため、電池において初回クーロン効率が優れる。また、複合体粒子の細孔内にシリコンが存在する場合には、細孔容積が $0.10\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることにより、シリコンが空気中の酸素や水分に触れる機会が減るため、より酸化されにくくなる。この観点から、前記細孔容積は $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

[0041] 細孔容積は窒素吸着試験によって得られる吸着等温線を公知の方法で解析することによって得られる。詳しくは後述する。

本発明の一実施形態の複合体粒子において、酸素含有率のシリコン含有率に対する比は0.001以上であることが好ましい。ここで、酸素含有率およびシリコン含有率の単位は質量%である。前記比が0.001以上であることにより、シリコンの最表面が酸化被膜によって安定化されるため、電池において初回クーロン効率が優れる。この観点から、前記酸素含有率とシリコン含有率の比は0.002以上がより好ましく、0.005以上がさらに好ましい。

[0042] 本発明の一実施形態の複合体粒子において、酸素含有率のシリコン含有率

に対する比は0.300以下であることが好ましい。前記比が0.300以下であれば、シリコン酸化物による不可逆容量が小さい。この観点から、前記酸素含有率とシリコン含有率の比は0.200以下がより好ましく、0.100以下がさらに好ましい。

[0043] 複合体粒子中の酸素含有率は、例えば、不活性ガス中で試料を炭素とともに高温で加熱し、発生したCOやCO<sub>2</sub>を赤外線検出器で定量する方式の、酸素分析装置によって測定することができる。シリコンの含有率は、上記XRFやICP-AESによって測定することができる。

[0044] 本発明の一実施形態の複合体粒子は、ラマンスペクトルにおいてピークが450～495 cm<sup>-1</sup>の範囲に存在することが好ましい。この範囲にピークが存在することにより、複合体粒子は、アモルファスシリコンを含むと考えられる。本発明の一実施形態の複合体粒子は、ラマンスペクトルにおいてピークが450～495 cm<sup>-1</sup>の範囲に存在し、500～530 cm<sup>-1</sup>の範囲には存在しないことがより好ましい。500～530 cm<sup>-1</sup>の範囲にピークが存在しないことにより、複合体粒子は結晶性のシリコンを含んでいないと考えられる。アモルファスシリコンはリチウム化時の膨張・収縮が結晶性シリコンよりも等方的であるため、機械的劣化に対してより耐性のある複合体粒子および電極合剤層を得ることができると考えられる。

[0045] 本発明の一実施形態の複合体粒子は、Cu-K $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折測定（粉末XRD測定）によるXRDパターンにおいて、（SiCの111面のピーク高さ）と（Siの111面のピーク高さ）の比が0.010以下であることが好ましい。前記比が0.010以下であることにより、複合体粒子は炭化ケイ素（SiC）をより含まないので、比容量が高くなる。この観点から、前記比は0.005以下がより好ましく、0.001以下がさらに好ましく、0.000であることが最も好ましい。前記比を（ $I_{\text{SiC111}}$ ）／（ $I_{\text{Si111}}$ ）とも表記する。

[0046] 本発明の一実施形態の複合体粒子は、粒子表面にコート層を有していてもよい。具体的なコートとしては、炭素コートや無機酸化物コート、ポリマー

コートが挙げられる。炭素コートの手法としては、化学気相成長法（CVD：Chemical Vapor Deposition）や物理気相成長法（PVD：Physical Vapor Deposition）等が挙げられる。無機酸化物コートの手法としては、CVD、PVD、原子層堆積法（ALD：Atomic Layer Deposition）や湿式法等が挙げられる。湿式法は、無機酸化物の前駆体（金属のカルボン酸塩やアルコキシド）を溶媒に溶解または分散させた液体を用いて複合体粒子にコートし、熱処理等で溶媒を除去する方法を含む。ポリマーコートの種類としては、ポリマー溶液を用いてコートする方法や、モノマーを含むポリマー前駆体を用いてコートし、温度や光などを作用させてポリマー化する方法が挙げられ、それらの組み合わせでもよい。

[0047] 無機酸化物は、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Mo、Nb、La、Ce、Ta、Wの酸化物およびLi含有酸化物からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

[0048] コート層は単独であっても良いが、複数種の組み合わせであってもよい。

複合体粒子のシリコンが炭素と反応して炭化ケイ素が生成するのを避けるために、コート時に加熱する必要がある場合でも、800℃未満で行うことが好ましい。

[0049] なお、このような複合体粒子を製造するには、後述する複合体粒子の製造方法において、多孔質炭素にシリコンを充填した複合体粒子（S）や複合体粒子（L）を製造した（工程1や2）後に、複合体粒子（S）や複合体粒子（L）、もしくは複合体粒子（S）と複合体粒子（L）両方に対して上記処理を行う必要がある。複合体粒子（S）と複合体粒子（L）との両方に同一のコートを行う場合は、複合体粒子（S）や複合体粒子（L）のそれぞれにコートしてから混合（工程3）してもよいし、混合（工程3）の後にコートしてもよい。

[0050] コート層の効果としては、例えば以下に示すように、複合体粒子中のシリコンの経時酸化の抑制、初回クーロン効率の増大、サイクル特性の改善が挙

げられる。

複合体粒子を空気や酸素含有ガス雰囲気に曝した際には、時間の経過と共にシリコンが酸化していく。複合体粒子表面にコート層が存在することにより、前記複合体粒子内部への空気や酸素含有ガスの侵入を抑制することができる。

[0051] また、リチウムイオン電池内部において複合体粒子内部に最初にリチウムイオンが挿入された後、複合体粒子表面、あるいは複合体粒子へのリチウムイオン侵入口に電解液分解物被膜（SEI＜Solid Electrolyte Interface＞被膜）が形成されると、複合体粒子中の閉塞した細孔から脱離できないリチウムイオンが存在するため、初回クーロン効率が低下する。2回目以降のリチウムイオン挿入時にはSEI被膜が存在するので、複合体粒子にトラップされるリチウムイオンの比率は大きく低下する。このように、ここで、複合体粒子表面にコート層が存在すると、SEI被膜で閉塞しやすい細孔へのリチウムイオン挿入が防げられることにより、初回クーロン効率が増大する。

[0052] また、リチウムイオン電池において充放電を繰り返すと、複合体粒子中のシリコンは電解液の成分元素であるフッ素と反応し、フッ化シリコン化合物として溶出すると考えられる。シリコンが溶出すると複合体粒子の比容量が低下してしまう。複合体粒子表面にコート層が存在すると、Si含有化合物の溶出が抑制され、複合体粒子の比容量低下が抑制され、電解液との副反応も抑制される。また、コート層により抵抗が低減し、レート特性が改善する。

[0053] 本複合体粒子にコート層を有する場合、同じコート層を有していても良いが、粒子径によってコート層の有無や種類が異なってもよい。例えば以下の組み合わせがある。

（i）小粒径複合体粒子がコート層を有し、大粒径複合体粒子がコート層を有さない態様。

（i i）小粒径複合体粒子がコート層を有さず、大粒径複合体粒子がコート

層を有する態様。

( i i i ) 小粒径複合体粒子と大粒径複合体粒子がコート層を有するが、それぞれのコート層の種類が異なる態様。

[0054] 複合体粒子の表面コートは、粒子表面の分析を実施することによって分析することができる。例えば、SEM-EDS、オージェ電子分光法、顕微赤外分光法、顕微ラマン法などが挙げられる。複合体粒子の表面を分析するので、分析装置の空間分解能は複合体粒子の平均粒子径の  $1/2$  以下であることが好ましい。

[0055] 本発明の一実施形態の複合体粒子においては、小粒径複合体粒子のシリコン含有量が高いので、小粒径複合体粒子がコート層を有していることが好ましい。

コート層の厚みは、電池性能を損なわなければ制限はないが、厚すぎると複合体粒子中の定量シリコン含有率が低下するので、薄い方が好ましく、 $0.1 \sim 30 \text{ nm}$  が好ましい。

[0056] コート層の厚みは、透過型電子顕微鏡や断面SEMによって測定することができる。また、複合体粒子の元素分析によって定量したコート層由来の元素の含有率と、前述したSEMによる複合体粒子の平均断面径から求めた球相当表面積から算出した値でもよい。計算方法について詳述する。例えば、SEM-EDSによって小粒径複合体粒子にコートが確認できたときの小粒径複合体粒子のコート厚みの算出は以下の方法で実施する。小粒径複合体粒子の平均Si濃度、炭素濃度、酸素濃度からの小粒径複合体の平均組成と、小粒径複合体粒子が複合体粒子に占める割合から、小粒径複合体粒子が複合体粒子内に占める質量濃度を算出することができる。複合体粒子の元素分析によって定量したコート層由来の元素の含有量とこの質量濃度から小粒径複合体粒子とコート成分の比率が算出できる。複合体粒子内の小粒径複合体粒子の平均断面径からその球相当表面積を求め、小粒径複合体の平均組成から小粒径複合体の平均質量も算出できる。これらの値と先に算出した小粒径複合体粒子とコート成分の比率から、小粒径複合体粒子表面に存在するコー

ト層由来の元素の質量が算出される。この値と先に求めた球相当表面積、コート層種の密度とを用いるとコート層の厚みを算出できる。コート層種の密度は文献値から適宜選択して用いる。

[0057] 本発明の一実施形態の複合体粒子は、小粒径複合体粒子をSEM-EDSにて分析を行ったときに、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Mo、Nb、La、Ce、Ta、Wから選択される1種以上の元素が検出されることが好ましい。

[0058] 前記、小粒径複合体粒子から前記元素が検出されることは、前記小粒径複合体粒子の表面にこれらの元素の酸化物による被覆があることを意味している。複合体粒子の表面にこれらの元素の1種以上の酸化物によるコート層が存在することにより、サイクル特性を向上させることができる。

[0059] (2) 複合体粒子の製造方法

本発明の一実施形態の複合体粒子の製造方法には特に制限はないが、例えば次の工程を含む製造方法を挙げることができる。

工程1： $D_{v50}$ が $1.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ で、細孔容積が $0.8 \sim 2.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ である多孔質炭素(S)にシランガスを作用させて、前記多孔質炭素(S)の細孔内にシリコンを充填した複合体粒子(S)を製造する工程。

工程2： $D_{v50}$ が多孔質炭素(S)より大きく、細孔容積が $0.2 \sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ である多孔質炭素(L)にシランガスを作用させて、細孔内にシリコンを充填した複合体粒子(L)を製造する工程。

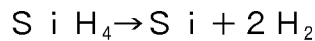
工程3：複合体粒子(S)の比率が5～50質量%となるように、複合体粒子(S)と複合体粒子(L)とを混合する(複合体粒子(S)と複合体粒子(L)との合計を100質量%とする)工程。

[0060] (工程1)

$D_{v50}$ とは、体積基準の累積粒度分布における50%粒子径である。レーザー回折法を用いた粒度分布計を用いて測定可能である。

工程1では、 $D_{v50}$ が $1.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 、例えば $1.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$ で、細孔容積が $0.8 \sim 2.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ である多孔質炭素(S)にシランガスを

作用させる。これにより、 $D_{v50}$ が比較的小さく、シリコン含有率が比較的高い複合体粒子が得られる。例えば、管状炉内に上記多孔質炭素（S）を静置し、アルゴンや窒素ガスなどの不活性雰囲気下で $350^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ に昇温する。この範囲の温度とすることで、多孔質炭素（S）の細孔内および表面のみにシリコンを析出させることができる。次にガスを、シラン（ $\text{SiH}_4$ ）を含む反応ガスに切り替える。反応ガス中のシランの濃度は $100$ 体積％でよいが、例えば窒素ガスやアルゴンガスを混合して、 $0.01\sim 99.9$ 体積％のものを用いることもできる。反応時の圧力は常圧（ $101\pm 10\text{ kPa}$ ）でよい。これにより、シランガスは多孔質炭素（S）内の細孔に吸着し、さらに熱分解する。これにより、シリコンが多孔質炭素（S）の細孔内に析出する。シランガスは次式に示す反応により、シリコンと水素に転化する。



[0061] したがって、排ガスにおける組成を分析し、シランや水素の濃度を調べることで、反応の終点、すなわち、シリコンが多孔質炭素（S）の細孔に限界まで充填された時点を知ることができる。このときに、シリコンが多孔質炭素（S）の細孔内に充填しきってしまう前にシランガスを止めて、シリコン含有率の低い $\text{Si}-\text{C}$ 複合体を調製することもできる。

[0062] 反応後は、ガスをシランから不活性ガスに切り替えるが、後工程として、 $100\sim 50^{\circ}\text{C}$ まで不活性ガス雰囲気下で降温した時点で空気あるいは酸素ガスにさらし、シリコンの表面に酸化被膜を生成させてもよい。また、別の後工程として、シランガスの熱分解の後、ガスをシランから炭化水素ガスに切り替え、 $\text{CVD}$ により炭素の皮膜を複合体粒子の表面に生成させてもよい。これらの後工程は単独で行うこともできるし、併用することもできる。併用する場合はどちらを先に行うこともできる。

工程1によって得られる $\text{Si}-\text{C}$ 複合体を『複合体粒子（S）』と呼ぶ。

[0063] （工程2）

工程2では、 $D_{v50}$ が多孔質炭素（L）より大きく、細孔容積が $0.2\sim 0.$

$8 \text{ cm}^3/\text{g}$  の多孔質炭素（L）にシランガスを作用させる。例えば、多孔質炭素（S）の  $D_{v50}$  が  $4.0 \mu\text{m}$  以下である場合には、 $D_{v50}$  が  $4.0 \mu\text{m}$  より大きい多孔質炭素（L）を使用する。

これにより、 $D_{v50}$  が比較的大きく、シリコン含有率が比較的低い複合体粒子が得られる。反応の条件は工程 1 と同じであり、原料となる多孔質炭素が異なるのみである。

工程 2 によって得られる Si-C 複合体を『複合体粒子（L）』と呼ぶ。

[0064] （工程 3）

複合体粒子（S）と複合体粒子（L）を適当な比率で混合することにより、本発明に係る複合体粒子を調製する工程である。ここで、複合体粒子（S）を全体の 5～50 質量%となるように加え、残りは複合体粒子（L）である。つまり、複合体粒子（S）と複合体粒子（L）の合計に占める複合体粒子（S）の比率は 5～50 質量%であり、複合体粒子（L）の比率は 50～95 質量%である。

[0065] 前記『小粒径複合体粒子』は、全てが複合体粒子（S）のみから構成されずとは限らない。また前記『大粒径複合体粒子』も、全てが複合体粒子（L）のみから構成されずとは限らない。本発明の一実施形態の前記構成例 [1] に記載された複合体粒子で、所望の小粒径複合体粒子の比率、平均断面径、平均シリコン含有率、（大粒径複合体粒子の平均シリコン含有率（y））／（小粒径複合体粒子の平均シリコン含有率（x））、および複合体粒子全体についての定量分析によるシリコン含有率のものを製造するためには、複合体粒子（S）および複合体粒子（L）を配合して得られた複合体粒子を断面 SEM-EDS によって分析し、所望のものが得られているか確認しながら作りこむ必要がある。

なお、ここでは異なる  $D_{v50}$  とシリコン含有率を有する 2 種類の複合体粒子の調製と混合を例示したが、3 種類以上の複合体粒子を配合することもできる。

[0066]  $D_{v50}$  が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  で、細孔容積が  $0.8 \sim 2.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  である多孔質

炭素（S）および、 $D_{v50}$ が多孔質炭素（S）より大きく、細孔容積が $0.2 \sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ である多孔質炭素（L）については、市販の活性炭やカーボンモレキュラーシーブを購入して用いてもよく、フェノール樹脂やメラミン樹脂等のポリマーを合成して熱分解、賦活を行うことにより合成してもよい。 $D_{v50}$ については購入したものに対して、あるいは多孔質炭素の製造工程の前後のものあるいは途中のものに対して、粉碎および篩がけや気流分級などを適宜行うことで調整が可能である。

[0067] 上記では、複合体粒子（S）および複合体粒子（L）の $D_{v50}$ の境界値は任意であり、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の間の任意の値、例えば $4 \mu\text{m}$ とすることもできる。例えば、複合体粒子（S）の $D_{v50}$ を $4 \mu\text{m}$ 以下、複合体粒子（L）の $D_{v50}$ を $4 \mu\text{m}$ より大きくしてもよいし、複合体粒子（S）の $D_{v50}$ を $10 \mu\text{m}$ 以下、複合体粒子（L）の $D_{v50}$ を $10 \mu\text{m}$ より大きくしてもよい。

[0068] （3）リチウムイオン二次電池用負極材

本発明の一実施形態の複合体粒子は、広く金属イオン二次電池用の電極材として用いることができるが、特にリチウムイオン二次電池用の負極材として好適に使用することができる。複合体粒子は、単独で使用してもよいが、たとえば例えば電池容量を調整する目的、また、複合体粒子の膨張・収縮による体積変化を吸収させる目的で、他の負極材と一緒に用いてもよい。他の負極材としては、リチウムイオン二次電池において一般的に用いられるものを用いることができる。他の負極材を用いる場合には、通常は複合体粒子と、他の負極材とを混合して用いる。

[0069] 他の負極材としては、例えば黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン、チタン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）、シリコンやスズなどの合金系活物質、およびその複合材料等が挙げられる。これらの負極材は通常粒子状のものが用いられる。複合体粒子以外の負極材としては、一種を用いても、二種以上を用いてもよい。その中でも特に黒鉛やハードカーボンが好ましく用いられる。本発明の負極材は、複合体粒子および黒鉛粒子を含む形態が、容量を調整する点、負極合剤層全体の体積変化を小さくする点で好適形態の一つである。

。負極材として複数種類の材料を用いる場合は、あらかじめ混合してから用いてもよいし、後述する負極合剤形成用のスラリーを調製する際に順次添加してもよい。

[0070] 複合体粒子と他の材料を混合するための装置としては、市販の混合機、攪拌機を用いることができる。具体的な例としては乳鉢、リボンミキサー、V型混合機、W型混合機、ワンプレードミキサー、ナウターミキサー等の混合機を挙げることができる。

[0071] (4) 負極合剤層

本発明の一実施形態の負極合剤層は、前記負極材を含む。すなわち、本発明の一実施形態の負極合剤層は、本複合体粒子を含む。本発明の一実施形態の負極合剤層は、リチウムイオン二次電池用の負極合剤層として用いることができる。負極合剤層は一般に、負極材、バインダー、任意成分としての導電助剤とからなる。

[0072] 負極合剤層の製造方法は例えば以下に示すような公知の方法を用いることができる。負極材、バインダー、任意成分としての導電助剤および、溶媒を用い、負極合剤層形成用のスラリーを調製する。スラリーを銅箔などの集電体に塗工し、乾燥させる。これをさらに真空乾燥して溶媒を除去する。得られたものを負極シートと呼ぶことがある。負極シートは、負極合剤層と集電体からなる。負極シートは必要な形状および大きさに裁断し、あるいは打ち抜いたのち、プレスして電極合剤層の密度（電極密度と呼ぶ事がある）を向上させる。電極密度を向上させると、電池のエネルギー密度が向上する。電極密度は電極合剤層の成分により異なるが、 $1.1 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ である。プレス方法は所望の電極密度に加工することができれば特に限定しないが、一軸プレスやロールプレス等が挙げられる。ここでは、形状加工の後にプレスを行って工程を例示しているが、プレス後に形状加工を行ってもよい。この状態の物を本発明では負極と呼ぶ。負極には、さらに必要に応じて、集電体に集電タブを取り付けた状態ものも含まれる。

[0073] バインダーとしては、リチウムイオン二次電池の負極合剤層において一般

的に用いられるバインダーであれば自由に選択して用いることができる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンターポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、ポリフッ化ビニリデン、ポリ四フッ化エチレン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリル、カルボキシメチルセルロースおよびその塩、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドなどが挙げられる。バインダーは一種を単独で用いても、二種以上を用いてもよい。バインダーの量は、負極材 100 質量部に対して、好ましくは 0.5 ～ 30 質量部である。

[0074] 導電助剤は、電極に対し導電性および寸法安定性（リチウムの挿入・脱離時における複合体粒子の体積変化を吸収する作用）を付与する役目を果たすものであれば特に限定されない。例えば、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、気相成長法炭素繊維（例えば、「V G C F（登録商標）ーH」昭和電工株式会社製）、導電性カーボンブラック（例えば、「デンカブラック（登録商標）」デンカ株式会社製、「SUPER C 6 5」イメリス・グラファイト&カーボン社製、「SUPER C 4 5」イメリス・グラファイト&カーボン社製）、導電性黒鉛（例えば、「K S 6 L」イメリス・グラファイト&カーボン社製、「S F G 6 L」イメリス・グラファイト&カーボン社製）などが挙げられる。また、前記導電助剤を 2 種類以上用いることもできる。

[0075] カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、気相法炭素繊維を含むことが好ましく、これら導電助剤の繊維長は複合体粒子の  $D_{v50}$  の  $1/2$  以上であることが好ましい。この繊維長であると複合体粒子を含む負極活物質間にこれらの導電助剤が橋掛けし、サイクル特性を向上することができる。繊維径が 15 nm 以下のシングルウォールタイプやマルチウォールタイプのカーボンナノチューブやカーボンナノファイバーを用いると、それよりも太いものを用いた場合に比べて同量の添加量で、より橋掛けの数が増える。また、より柔軟であるので電極密度を向上する観点からもより好ましい。

[0076] 導電助剤の量は、負極材 100 質量部に対して、好ましくは 1 ~ 30 質量部である。

電極塗工用のスラリーを調製する際の溶媒としては、特に制限はなく、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、イソプロパノール、水などが挙げられる。溶媒として水を使用するバインダーの場合は、増粘剤を併用することも好ましい。溶媒の量はスラリーが集電体に塗工しやすい粘度となるように調整される。

[0077] (5) リチウムイオン二次電池

本発明にかかるリチウムイオン二次電池は、前記負極合剤層を含む。前記リチウムイオン二次電池は、通常は前記負極合剤層および集電体からなる負極と、正極合剤層および集電体からなる正極、その間に存在する非水系電解液および非水系ポリマー電解質の少なくとも一方、並びにセパレータ、そしてこれらを収容する電池ケースを含む。前記リチウムイオン二次電池は、前記負極合剤層を含んでいればよく、それ以外の構成としては、従来公知の構成を含め、特に制限なく採用することができる。

[0078] 正極合剤層は通常、正極材、導電助剤、バインダーからなる。前記リチウムイオン二次電池における正極は、通常のリチウムイオン二次電池における一般的な構成を用いることができる。

[0079] 正極材としては、電気化学的なりチウム挿入・脱離が繰り返し行えて、これらの反応の酸化還元電位が負極反応の酸化還元電位よりも十分に高い材料であれば特に制限されない。例えば  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、炭素被覆された  $\text{LiFePO}_4$ 、またこれらの混合物を好適に用いることができる。

導電助剤、バインダー、スラリー調製用の溶媒としては、負極の項で挙げたものを用いることができる。集電体としては、アルミニウム箔が好適に用いられる。

[0080] リチウムイオン電池に用いられる非水系電解液および非水系ポリマー電解質はリチウムイオン二次電池で公知であるものが使用できる。非水系電解液

としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ などのリチウム塩を以下の溶媒やポリマーに溶解したものを使用する。溶媒としては、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどの非水系溶媒が挙げられる。

[0081] 非水系ポリマー電解質としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビリニデン、およびポリメチルメタクリレートなどを含有するゲル状のポリマー電解質；エチレンオキサイド結合を有するポリマーなどを含有する固体状のポリマー電解質が挙げられる。

[0082] また、前記非水系電解液には、一般的なりチウムイオン電池の電解液に用いられる添加剤を少量添加してもよい。該物質としては、例えば、ビニレンカーボネート（VC）、ビフェニール、プロパンスルホン（PS）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、エチレンサルホン（ES）などが挙げられる。好ましくはVCおよびFECが挙げられる。添加量としては、前記非水系電解液100質量%に対して、0.01～20質量%が好ましい。

[0083] セパレータとしては、一般的なりチウムイオン二次電池において用いることのできる物から、その組み合わせも含めて自由に選択することができ、ポリエチレンあるいはポリプロピレン製の微多孔フィルム等が挙げられる。またこのようなセパレータに、 $\text{SiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの粒子をフィラーとして混ぜたもの、表面に付着させたセパレータも用いることができる。

[0084] 電池ケースとしては、正極および負極、そしてセパレータおよび電解液を収容できるものであれば、特に制限されない。通常市販されている電池パックや18650型の円筒型セル、コイン型セル等、業界において規格化されているもののほか、アルミ包材でパックされた形態のもの等、自由に設計して用いることができる。

[0085] 各電極は積層したうえでパックして用いることができる。また、単セルを

直列につなぎ、バッテリーやモジュールとして用いることができる。

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

## 実施例

[0086] 以下、本発明の一実施形態を、実施例を用いて具体的に説明する。なお、下記実施例は本発明を限定するものではない。

実施例および比較例の複合体粒子の評価方法、電池の作製方法、電池の特性の測定方法、および各例で用いた原料は以下の通りである。

[0087] < 1 > 多孔質炭素、複合体粒子の評価

( $D_{V50}$ 、粒度分布測定)

レーザー回折式粒度分布測定装置として株式会社セイシン企業製 L M S - 2 0 0 0 e を用い、5 m g のサンプルを容器に入れ、界面活性剤が 0. 0 4 質量%含まれた水を 1 0 g 加えて 5 分間超音波処理を行った後に測定を行い、多孔質炭素および複合体粒子の体積基準累積粒度分布における 5 0 % 粒子径 ( $D_{V50}$ ) を求めた。

[0088] (細孔容積、窒素吸着試験)

下記の条件で窒素吸着試験を行い、細孔容積を求めた。

サンプルセル (9 m m × 1 3 5 m m) にサンプルの合計表面積が 2 ~ 6 0 m<sup>2</sup> となるようにサンプルを入れ、3 0 0 °C、真空条件下で 1 時間乾燥後、サンプル重量を測定し、以下の方法で測定を行った。

・装置：カンタクローム・インスツルメンツ (Q u a n t a c h r o m e) 社製 N O V A 4 2 0 0 e (登録商標)

・測定ガス：窒素

・測定範囲の相対圧の設定値：0. 0 0 5 ~ 0. 9 9 5

細孔容積は相対圧 0. 9 9 前後 2 点の吸着等温線データから直線近似で相対圧 0. 9 9 での吸着量を算出して求めた。このとき、窒素液体密度 0.

$808 \text{ g/cm}^3$ 、窒素の標準状態の  $1 \text{ mol}$  の体積を  $22.4133 \text{ L}$ 、窒素原子量を  $14.0067$  として計算した。

[0089] (複合体粒子の断面径・平均シリコン含有率、断面SEM-EDS)

よく混ぜられた複合体粒子の粉末から小型スパチュラでサンプリングし、サンプルをカーボンテープ上に担持し、粒子の観察の場合はそのまま観察を実施した。断面の観察の場合は、日本電子株式会社製クロスセクションポリッシャ（登録商標）を用いて断面加工したものを観察した。以下の方法で観察および測定を行った。

SEM：走査型電子顕微鏡装置：Regulus（登録商標）8220（株式会社日立ハイテク製）

EDS：XFlash（登録商標）5060FlatQUAD（ブルカー株式会社製）

加速電圧：1～20 kV

観察倍率：500～5,000倍（粒子の大きさに合わせて適宜選択）

[0090] (粒子径)

粒子径は、断面SEM像から測長して求めた。球形粒子の場合は最大径を粒子径とした。球形以外の粒子の場合は、断面積から円相当径を算出して粒子径とした。

断面積の算出は画像解析ソフト（ImageJ）により行った。断面径の測定方法、小粒径複合体粒子、大粒径複合体粒子への分類方法については、発明を実施する形態の項に記した通りである。

[0091] (EDSによるSi、C（炭素）の含有率)

EDS（XFlash（登録商標）5060FlatQUAD）を用いて断面サンプル各粒子の中心部のSiおよびCを加速電圧5 kVにて分析し、それらの占める割合からそれぞれ、Si含有率（質量%）、C含有率（質量%）を算出した。平均シリコン（Si）含有率の決定方法については、発明を実施する形態の項に記した通りである。

[0092] (金属成分)

EDS (X F l a s h (登録商標) 6-60、ブルカー株式会社製) を用いて、加速電圧 20 k V にて粒子サンプルの表面の金属成分の分析を行った。

[0093] (複合体粒子全体についてのシリコン含有率、X R F)

サンプルカップにサンプルを充填し、以下の方法で測定を行い、ファンダメンタルパラメータ法 (F P 法) を用いてシリコン含有率 (S i 元素の含有率) を質量%にて算出した。

- ・蛍光 X 線装置 : R i g a k u 製 N E X C G
- ・管電圧 : 50 k V
- ・管電流 : 1.00 m A
- ・サンプルカップ : Φ 32 12 m L C H 1530
- ・サンプル重量 : 2 ~ 4 g
- ・サンプル高さ : 5 ~ 18 m m

なお、F P 法は装置付属の解析ソフトにて実施した。

[0094] (酸素含有率)

サンプル約 20 m g をニッケルカプセルに秤量し、以下の方法で酸素含有率の測定を行った。

- ・装置 : 株式会社堀場製作所社製 酸素・窒素分析装置 E M G A - 920
- ・キャリアガス : アルゴン

[0095] (ラマン分光分析)

サンプルを、小型スパチュラを用いてガラスプレパラート上に乗せ、下地のガラスプレパラートが露出しない様に均一に広げた。サンプルを広げる範囲は後述する測定範囲より広くした。これは、測定範囲内には複合体粒子のみが敷き詰められている様にするためである。このサンプルを以下の方法で測定した。

- ・顕微ラマン分光測定装置 : 株式会社堀場製作所製 L a b R A M H R E v o l u t i o n
- ・励起波長 : 532 n m

- ・露光時間：10秒
- ・積算回数：2回
- ・回折格子：300本/mm(600nm)
- ・測定範囲：縦60 $\mu$ m×横60 $\mu$ m
- ・ポイント数：縦送り12.0 $\mu$ m、横送り15.0 $\mu$ mで30ポイント測定を実施し、それらを平均化したスペクトルを取得して、ラマンスペクトルにおける450～495 $\text{cm}^{-1}$ のSiピークを観察し、ピークの値を記録した。

[0096] ( $I_{\text{SiC111}}/I_{\text{Si111}}$ 、粉末XRD測定)

サンプルをガラス製試料板（窓部縦×横：18mm×20mm、深さ：0.2mm）に充填し、以下の方法で粉末XRD測定を行った。

XRD装置：株式会社リガク製 SmartLab（登録商標）

X線源：Cu-K $\alpha$ 線

K $\beta$ 線除去方法：Niフィルター

X線出力：45kV、200mA

測定範囲：10.0～80.0°

スキャンスピード：10.0°/min

得られたXRDパターンに対し、解析ソフト（PDXL2、株式会社リガク製）を用い、バックグラウンド除去、K $\alpha$ 2成分の除去を行い、スムージングを行った後に、プロファイルフィッティングを行い、ピーク位置、高さ（強度）と半値幅を求めた。

ピークの解析結果から（SiCの111面のピーク高さ）/（Siの111面のピーク高さ）を算出した。尚、Siの111面は $2\theta=28^\circ$  付近の回折ピーク。SiCの111面は $2\theta=35^\circ$  付近の回折ピークを用いた。

[0097]（粉体の圧縮密度）

装置：テンシロン万能材料試験機（株式会社エー・アンド・デイ製）

複合体粒子約0.3g秤量し、直径7mmのダイスに入れて上蓋を乗せ、上記装置を用いて196MPaの圧力をかけて成形した。複合体粒子重量、

変位量及びダイス形状から圧縮密度を計算した。なお、あらかじめダイス中に複合体試料を充填しない状態で、同一条件で加圧して、変位量を測定し、それをダイスそのものの変形として粉体の圧縮試験時の変位量を補正した。

[0098] <2>試験用セル

(負極材の調製)

負極材総量におけるシリコン含有率が5.7質量%となるように複合体粒子と黒鉛粒子を混合し、負極材を得た。黒鉛粒子として、 $D_{V50}$  14  $\mu\text{m}$ 、初回放電比容量360 mAh/g、初回クーロン効率92%の人造黒鉛を使用した。

[0099] [2-1] 負極シートの作製

バインダーとしてスチレンブタジエンラバー (SBR) およびカルボキシメチルセルロース (CMC) を用いた。具体的には、固形分40質量%のSBR微粒子を分散したSBR水分散液、およびCMC粉末を溶解した2質量%のCMC水溶液を用いた。

[0100] 混合導電助剤として、カーボンブラック (SUPER C 45、イメリス・グラファイト&カーボン社製) および気相法炭素繊維 (VGCF (登録商標) -H、昭和電工株式会社製) を3:2の質量比で混合したものを調製した。

[0101] 後述の実施例および比較例で製造した負極材 (複合体粒子と人層黒鉛の混合物) 90質量部、混合導電助剤5質量部、CMC固形分2.5質量部、SBR固形分2.5質量部となるように、負極材、混合導電助剤、CMC水溶液とSBR水分散液を混合し、これに粘度調整のための水を適量加え、自転・公転ミキサー (株式会社シンキー製) にて混練し、負極合剤層形成用スラリーを得た。スラリー濃度は45~55質量%であった。

[0102] 前記の負極合剤層形成用スラリーを集電箔である厚み20  $\mu\text{m}$ の銅箔上にギャップ150  $\mu\text{m}$ のドクターブレードを用いて均一に塗布し、ホットプレートにて乾燥後、70℃12時間真空乾燥させて、集電箔上に負極合剤層を形成した。これを負極シート (負極合剤層と集電箔からなるシート) と呼ぶ。

[0103] [2-2] コイン電池（リチウム対極セル）の作製

負極シートから16mmφに打ち抜き、一軸プレス機により加圧成形し、負極合剤層密度を $1.4\text{ g/cm}^3$ となるように調整して負極を得た。

[0104] 負極の電極密度（負極密度）は以下の様に計算した。前述の方法で得られた負極の質量と厚みを測定した。そこから別途測定しておいた16mmφに打ち抜いた集電体箔の質量と厚みを差し引いて負極合剤層の質量と厚みを求め、その値から電極密度（負極密度）を計算した。

[0105] ポリプロピレン製の絶縁ガスケット（内径約18mm）内において、前述した負極と17.5mmφに打ち抜いた1.7mm厚みの金属リチウム箔で電解液を含浸させたセパレータ（ポリプロピレン製マイクロポラスフィルム）を挟み込んで積層した。この際、負極合剤層の面がセパレータを挟んで金属リチウム箔と対向するように積層した。これを2320コイン型セルに設置し、カシメ機で封止して試験用セル（リチウム対極セル）とした。

[0106] なお、リチウム対極セルにおける電解液は、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートが体積比で3:5:2の割合で混合した溶媒100質量部にビニレンカーボネート（VC）を1質量部、フルオロエチレンカーボネート（FEC）を10質量部混合し、さらにこれに電解質六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を1mol/Lの濃度になるように溶解させて得られた液とした。

[0107] [2-3] 初回充電比容量、初回放電比容量

リチウム対極セルを用いて試験を行った。OCV（開回路電圧：Open Circuit Voltage）から0.005Vまで、0.1C相当の電流値で定電流（コンスタントカレント：CC）充電を行った。0.005Vに到達した時点で定電圧（コンスタントボルテージ：CV）充電に切り替えた。カットオフ条件は、電流値が0.005C相当まで減衰した時点とした。このときの比容量を初回充電比容量とした。次に、上限電圧1.5Vとして0.1C相当の電流値で定電流放電を行った。このときの比容量を初回放電比容量とした。

[0108] 試験は25℃に設定した恒温槽内で行った。この際、比容量とは容量を負極活物質の質量で除した値である。また、本試験において『1C相当の電流値』とは、負極に含まれる負極活物質のSiと炭素（黒鉛を含む）の質量、および理論比容量（それぞれ、 $4200\text{mAh/g}$ と $372\text{mAh/g}$ ）から見積もられる、負極の容量を、1時間で放電し終えることのできる電流の大きさである。

[0109] [2-4] 初回クーロン効率

初回放電比容量を初回充電比容量で割った値を百分率で表した数値、（初回放電比容量）／（初回充電比容量）×100を初回クーロン効率（％）とした。

[0110] <3>三極ラミネート型ハーフセル

[3-1] 三極ラミネート型ハーフセルの作製

[2-1] で得られた負極シートを、ロールプレスを用いて、負極合剤層密度が $1.3\sim 1.6\text{g/cm}^3$ となるように調整し、負極合剤層塗布部の面積が $4.0\text{cm}^2$ （ $2.0\text{cm}\times 2.0\text{cm}$ ）、負極合剤層未塗布部（タブ部）が $0.5\text{cm}^2$ （ $1.0\text{cm}\times 0.5\text{cm}$ ）となるように打ち抜き、作用極（作用極用負極片）とした。

[0111] Liロールを切り抜いて、面積 $7.5\text{cm}^2$ （ $3.0\text{cm}\times 2.5\text{cm}$ ）の対極用Li片と、面積 $3.75\text{cm}^2$ （ $1.5\text{cm}\times 2.5\text{cm}$ ）の参照極用Li片を得た。対極、参照極用の5mm幅のNiタブを用意し、その先端5mmの部分と重なるように $5\text{mm}\times 20\text{mm}$ のNiメッシュを取り付けた。この際、Niタブの5mm幅とNiメッシュの5mm幅をそろえて取り付けた。上記作用極用負極片のCu箔タブ部にも作用極用にNiタブを取り付けた。対極用Niタブ先端のNiメッシュは対極用Li片の $3.0\text{cm}$ の辺と垂直になるように、Li片の角に貼り付けた。参照極用Niタブ先端のNiメッシュは参照極用Li片の $1.5\text{cm}$ の辺と垂直になるように、Li片の $1.5\text{cm}$ の辺の中央に貼り付けた。ポリプロピレン製フィルム微多孔膜を作用極と対極の間に挟み入れ、参照極は短絡しないように作用極の近くかつ

ポリプロピレン製フィルム微多孔膜を介して液絡させた。その状態を、長方形のアルミラミネート包材2枚で、全てのNiタブの先端を外にはみ出させた状態で挟み、3辺を熱融着した。そして、開口部から電解液を注入した。その後、開口部を熱融着によって封止して評価用の三極ラミネート型ハーフセルを作製した。

電解液は前述した[2-2]で用いたものと同じものを使用した。

[0112] [3-2] Cレートの決定

[2-3]で算出した初回放電比容量と負極上の活物質質量から、それぞれのセルのCレートを算出した。

[0113] [3-3] 三極ラミネート型ハーフセルを用いた充放電サイクル試験

[3-1]で得られた、得られた三極ラミネート型ハーフセルを充放電装置にセットし、以下の条件でエージングを6サイクル行った。エージングの内1サイクル目は、レストポテンシャルから0.005V vs. Li/Li<sup>+</sup>まで、0.05Cの定電流(CC)充電を行った。放電は0.05Cの定電流(CC)で1.5V vs. Li/Li<sup>+</sup>まで行った。エージングの内2~6サイクル目は、0.005V vs. Li/Li<sup>+</sup>まで0.2Cの定電流(CC)で充電し、0.005V vs. Li/Li<sup>+</sup>に達した時点で定電圧(CV)充電に切り替え、カットオフ電流を0.025Cとして充電を行った。放電は0.2Cの定電流(CC)で1.5V vs. Li/Li<sup>+</sup>まで行った。

[0114] 上記エージングを行った後、次の方法で充放電サイクル試験を行った。

充電は、1Cの定電流(CC)で0.005V vs. Li/Li<sup>+</sup>まで行った後、定電圧(CV)充電に切り替え、カットオフ電流を0.025Cとして行った。放電は、1Cの定電流(CC)で1.5V vs. Li/Li<sup>+</sup>まで行った。

[0115] この充放電操作を1サイクルとして20サイクル行い、21サイクル目に上記充放電のレートを0.1Cに置き換えた低レート試験を行った。1Cでの試験開始後50サイクル目の放電容量を50サイクル目脱Li容量とした。

[0116] 50サイクル目の放電（脱Li）容量維持率を次式で定義して計算した。

50サイクル目放電（脱Li）容量維持率（%）

$$= \{ (1\text{C試験開始後50サイクル目脱Li容量}) / (1\text{C試験開始後1サイクル目脱Li容量}) \} \times 100$$

[0117]（多孔質炭素）

多孔質炭素には以下のものを用いた。

多孔質炭素S1（ $D_{v50} = 1.6\ \mu\text{m}$ 、細孔容積 $= 1.10\ \text{cm}^3/\text{g}$ ）

多孔質炭素S2（ $D_{v50} = 4.4\ \mu\text{m}$ 、細孔容積 $= 1.10\ \text{cm}^3/\text{g}$ ）

多孔質炭素L1（ $D_{v50} = 19.8\ \mu\text{m}$ 、細孔容積 $= 0.70\ \text{cm}^3/\text{g}$ ）

多孔質炭素L2（ $D_{v50} = 9.5\ \mu\text{m}$ 、細孔容積 $= 0.66\ \text{cm}^3/\text{g}$ ）

多孔質炭素C1（ $D_{v50} = 6.5\ \mu\text{m}$ 、細孔容積 $= 0.63\ \text{cm}^3/\text{g}$ ）

多孔質炭素C2（ $D_{v50} = 6.5\ \mu\text{m}$ 、細孔容積 $= 0.80\ \text{cm}^3/\text{g}$ ）

[0118]（複合体粒子（S1）の合成：実施例1、2、4、5、7に使用）

多孔質炭素S1を1.9g、管状炉に仕込み、アルゴンガスを1L/min流しながら昇温した。400℃で恒温となったところで、ガスを100体積%のシランガス65mL/minに切り替えた。反応時の炉内の圧力は101kPaであった。1.9時間後、ガスをシランガスからアルゴンガスに切り替え、降温した。これにより、複合体粒子（S1）を得た。

[0119]（複合体粒子（S2）の合成：実施例3に使用）

多孔質炭素S2を1.7g、管状炉に仕込み、アルゴンガスを1L/min流しながら昇温した。400℃で恒温となったところで、ガスを100体積%のシランガス65mL/minに切り替えた。反応時の炉内の圧力は101kPaであった。1.9時間後、ガスをシランガスからアルゴンガスに切り替え、降温した。これにより、複合体粒子（S2）を得た。

[0120]（複合体粒子（L1）の合成：実施例1、3、4、5、9に使用）

多孔質炭素L1を12.9g、管状炉に仕込み、アルゴンガスを1L/min流しながら昇温した。400℃で恒温となったところで、ガスを100体積%のシランガス65mL/minに切り替えた。反応時の炉内の圧力は

101 kPaAであった。2. 6時間後、ガスをシランガスからアルゴンガスに切り替え、降温した。これにより、複合体粒子(L1)を得た。

[0121] (複合体粒子(L2)の合成：実施例2、6に使用)

多孔質炭素L1を20g、管状炉に仕込み、アルゴンガスを1L/min流しながら昇温した。400℃で恒温となったところで、ガスを100体積%のシランガス130mL/minに切り替えた。反応時の炉内の圧力は101 kPaAであった。2時間後、ガスをシランガスからアルゴンガスに切り替え、降温した。これにより、複合体粒子(L1)を得た。

[0122] (コート層を有する複合体粒子の合成)

(複合体粒子(S3)の合成：実施例6、8に使用)

複合体粒子(S1)をバレルスパッタ装置(株式会社豊島製作所製)に投入し下記条件にてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を粒子表面に成膜し、複合体粒子(S3)を得た。

●スパッタ条件

- ・ターゲット：Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- ・ターゲット密度：4.81
- ・成膜処理速度：0.84nm/h
- ・成膜処理時間：3h

[0123] (複合体粒子(L3)の合成：実施例7、8に使用)

複合体粒子(L1)をバレルスパッタ装置(株式会社豊島製作所製)に投入し下記条件にてNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を粒子表面に成膜し、複合体粒子(L3)を得た。

●スパッタ条件

- ・ターゲット：Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- ・ターゲット密度：4.52
- ・成膜処理速度：0.21nm/h
- ・成膜処理時間：14h

[0124] (複合体粒子(S4)の合成：実施例9に使用)

多孔質炭素S1を1.9g、管状炉に仕込み、アルゴンガスを1L/min流しながら昇温した。400℃で恒温となったところで、ガスを100体

積%のシランガス65 mL/minに切り替えた。反応時の炉内の圧力は101 kPa Aであった。1.8時間後、ガスをシランガスからアルゴンガスに切り替え1時間保持した。アルゴンガスから20%アセチレンのアルゴン希釈ガスに切り替えて650℃へ昇温した。650℃30分保持し、20%アセチレンのアルゴン希釈ガスをアルゴンガスに切り替え、降温した。これにより、複合体粒子(S4)を得た。

[0125] (複合体粒子(C1)の合成: 比較例1に使用)

多孔質炭素C1を5.0 g、管状炉に仕込み、アルゴンガスを1 L/min流しながら昇温した。400℃で恒温となったところで、ガスを17.4体積%のアルゴン希釈シランガス230 mL/minに切り替えた。反応時の炉内の圧力は101 kPa Aであった。2時間後、ガスをシランガスからアルゴンガスに切り替え、降温した。これにより、複合体粒子(C1)を得た。

[0126] (複合体粒子(C2)の合成: 比較例2に使用)

多孔質炭素C2を4.1 g、管状炉に仕込み、アルゴンガスを1 L/min流しながら昇温した。400℃で恒温となったところで、ガスを17.4体積%のアルゴン希釈シランガス230 mL/minに切り替えた。反応時の炉内の圧力は101 kPa Aであった。3.25時間後、ガスをシランガスからアルゴンガスに切り替え、降温した。これにより、複合体粒子(C2)を得た。

[0127] [実施例1~9]

複合体粒子として、複合体粒子(S)と複合体粒子(L)を表1記載の複合体粒子の組成になるように、乳鉢を用いて均一に混合して、複合体粒子1~9を得た。複合体粒子1~9について上記の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0128] (比較例1~3)

複合体粒子として、比較例1は複合体粒子(C1)のみ、比較例2は複合体粒子(C2)のみ、比較例3は複合体粒子(L1)のみを用いて、上記の

評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

[0129]

[表1]

表1

| 表1   | 複合体粒子の組成         |                               |                  |                                | 複合体粒子の物性                 |               |               |                      |                              |                                                    |                              |               |                        |                                     | 複合体粒子の評価                            |         |                                    |                  |
|------|------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------|---------------|---------------|----------------------|------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------|---------------|------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------|------------------------------------|------------------|
|      | 複合体<br>粒子<br>(S) | コート：<br>複合体<br>粒子(S)<br>表面    | 複合体<br>粒子<br>(L) | コート：<br>複合体<br>粒子(L)<br>表面     | 複合体粒子<br>(S)の混合<br>比率(%) | S含有率<br>(質量%) | O含有率<br>(質量%) | O含有率<br>(質量%) / S含有率 | Siピーク<br>(cm <sup>-1</sup> ) | (ISiC <sub>111</sub> )<br>/ (ISiH <sub>111</sub> ) | 細孔容積<br>(cm <sup>3</sup> /g) | 平均粒子径<br>(μm) | 小粒径複合体<br>粒子の比率<br>(%) | 小粒径複合体<br>粒子の平均Si<br>濃度(質量%)<br>(x) | 大粒径複合体<br>粒子の平均Si<br>濃度(質量%)<br>(y) | (y)/(x) | 粉体圧縮<br>密度<br>(cm <sup>3</sup> /g) | 容量<br>維持率<br>(%) |
|      | 複合体<br>粒子1       | —                             | (L1)             | —                              | 25                       | 49            | 3             | 0.061                | 469                          | 0                                                  | 0.05                         | 9.8           | 29                     | 53.4                                | 44.9                                | 0.84    | 1.23                               | 84               |
| 実施例1 |                  |                               |                  |                                |                          |               |               |                      |                              |                                                    |                              |               |                        |                                     |                                     |         |                                    |                  |
| 実施例2 | 複合体<br>粒子2       | —                             | (L2)             | —                              | 22                       | 48            | 3             | 0.063                | 470                          | 0                                                  | 0.05                         | 4.5           | 23                     | 54.3                                | 44.0                                | 0.81    | 1.25                               | 89               |
| 実施例3 | 複合体<br>粒子3       | —                             | (L1)             | —                              | 30                       | 51            | 3             | 0.059                | 468                          | 0                                                  | 0.05                         | 10.0          | 31                     | 59.3                                | 44.7                                | 0.75    | 1.23                               | 85               |
| 実施例4 | 複合体<br>粒子4       | —                             | (L1)             | —                              | 40                       | 53            | 3             | 0.057                | 469                          | 0                                                  | 0.05                         | 8.0           | 38                     | 54.8                                | 44.2                                | 0.81    | 1.30                               | 80               |
| 実施例5 | 複合体<br>粒子5       | —                             | (L1)             | —                              | 30                       | 51            | 3             | 0.059                | 469                          | 0                                                  | 0.05                         | 3.2           | 29                     | 54.9                                | 44.2                                | 0.81    | 1.27                               | 82               |
| 実施例6 | 複合体<br>粒子6       | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | (L2)             | —                              | 25                       | 48            | 5             | 0.104                | 469                          | 0                                                  | 0.05                         | 10.1          | 29                     | 53.2                                | 44.1                                | 0.83    | 1.22                               | 86               |
| 実施例7 | 複合体<br>粒子7       | —                             | (L3)             | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 25                       | 48            | 4             | 0.083                | 469                          | 0                                                  | 0.05                         | 9.9           | 29                     | 53.8                                | 44.5                                | 0.83    | 1.23                               | 85               |
| 実施例8 | 複合体<br>粒子8       | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | (L3)             | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 25                       | 47            | 5             | 0.106                | 469                          | 0                                                  | 0.05                         | 10.3          | 29                     | 53.1                                | 44.7                                | 0.84    | 1.22                               | 87               |
| 実施例9 | 複合体<br>粒子9       | 炭素                            | (L1)             | —                              | 30                       | 50            | 1             | 0.020                | 469                          | 0                                                  | 0.03                         | 9.7           | 28                     | 53.3                                | 43.7                                | 0.82    | 1.25                               | 86               |
| 比較例1 | 複合体粒子 (C1) のみ    |                               |                  |                                |                          | 40            | 6             | 0.150                | 470                          | 0                                                  | 0.05                         | 5.6           | 3                      | 45.0                                | 45.3                                | 1.01    | 1.15                               | 90               |
| 比較例2 | 複合体粒子 (C2) のみ    |                               |                  |                                |                          | 50            | 1             | 0.020                | 469                          | 0                                                  | 0.05                         | 5.6           | 3                      | 54.8                                | 54.8                                | 1.00    | 1.15                               | 73               |
| 比較例3 | 複合体粒子 (L1) のみ    |                               |                  |                                |                          | 42            | 3             | 0.071                | 468                          | 0                                                  | 0.05                         | 12.7          | 13                     | 44.5                                | 44.4                                | 1.00    | 1.12                               | 82               |

[0130] 実施例 1 ～ 9 より、本発明の一実施形態の前記構成例 [ 1 ] の要件を満たす複合体粒子、すなわち、断面 SEM-EDS において、測定された複合体粒子の数に占める小粒径複合体粒子の数の比率が 5 ～ 45 % で、（大粒径複合体粒子の平均シリコン含有率（ $y$ ））／（小粒径複合体粒子の平均シリコン含有率（ $x$ ））の値が 0.90 以下であり、XRF による複合体粒子全体についてのシリコン含有率が 45 質量%以上である複合体粒子は、 $1.20 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上の粉体の圧縮密度と、80%以上の容量維持率を併せ持っていることが分かる。

[0131] また、実施例 6 ～ 8 より、複合体粒子に金属酸化物をコートすることにより、三極ラミネート型ハーフセルでサイクル試験の容量維持率が、コートなしの場合に比べ、向上することが分かる。これはコートにより副反応を抑制することができるためである。

[0132] 実施例 9 より、複合体粒子に炭素をコートすることにより、三極ラミネート型ハーフセルでサイクル試験の容量維持率が、コートなしの場合に比べ、向上することが分かる。これはコートにより抵抗を下げることができるためである。

[0133] 比較例 1 ～ 3 の複合体粒子は、本発明の一実施形態の前記構成例 [ 1 ] の要件を満たさない複合体粒子である。

比較例 1 のようにシリコン含有率が 40 質量%程度であれば、Si-C 複合体の膨張・収縮による電極の劣化は小さいと見え、高い容量維持率が得られているが、粉体の圧縮密度は  $1.15 \text{ g} / \text{cm}^3$ と比較的低く、実際の電池においては体積エネルギー密度が低い電極しか得られないことが予想される。

[0134] また、比較例 2 のように、シリコンの担持量を単に上げただけでは、その膨張・収縮により電極の劣化が著しく起こるためと考えられるが、容量維持率が低くなってしまう。また、小粒径の複合体粒子が大粒径の複合体粒子の隙間に効率的に入り込むことがないためと考えられるが、粉体の圧縮密度も低い。

[0135] 比較例 3 では、小粒径複合体粒子の比率は 5 %を超えているが、この要件だけを満たしただけでは、本発明における効果は得られないことが分かる。

また比較例 1 ～ 3 のように、粒子径やシリコン含有率の異なる複合体粒子を配合しないで作製された Si-C 複合体では、 $(y)/(x)$  の値は 1.00 の前後をわずかに変動するだけであり、0.90 以下にはなっていない。

[0136] 以上から、前記小粒径複合体粒子の比率が 5 %以上 45 %以下であること、および前記  $(y)/(x)$  が 0.90 以下であること、が両立できていることが重要であることが分かる。そしてそのような場合、複合体粒子全体としてのシリコン含有率が 45 質量%以上であっても、サイクル特性が良好な電池を与える複合体粒子となることが、実施例 1 ～ 9 と比較例 1 ～ 3 の比較から分かる。

## 請求の範囲

- [請求項1] シリコンと炭素を含む複合体粒子であって、  
前記複合体粒子の断面SEM-EDSによって、断面径およびシリコン含有率を測定し、前記断面径の数平均の $1/2$ 以下の断面径を持つ複合体粒子を小粒径複合体粒子とすると、  
測定された前記複合体粒子の数に占める小粒径複合体粒子の数の比率は5%以上50%以下であり、  
小粒径複合体粒子の平均シリコン含有率（質量%）に対する、小粒径複合体粒子以外の粒子の平均シリコン含有率（質量%）の比が0.90以下であり、  
複合体粒子全体についてのシリコン含有率が45質量%以上である、  
複合体粒子。
- [請求項2] 前記炭素が多孔質炭素材料を含む、請求項1に記載の複合体粒子。
- [請求項3] 細孔容積が $0.10\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である、請求項1に記載の複合体粒子。
- [請求項4] 酸素含有率（質量%）のシリコン含有率（質量%）に対する比が $0.001$ 以上 $0.300$ 以下である、請求項1に記載の複合体粒子。
- [請求項5] ラマンスペクトルにおいて、ピークが $450\sim 495\text{ cm}^{-1}$ の間に存在する、請求項1に記載の複合体粒子。
- [請求項6] Cu-K $\alpha$ 線を用いた粉末XRD測定によるXRDパターンにおいて、（SiC111面のピーク高さ）／（Si111面のピーク高さ）が $0.010$ 以下である、請求項1に記載の複合体粒子。
- [請求項7] 前記小粒径複合体粒子をSEM-EDSにて分析を行ったときに、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Mo、Nb、La、Ce、Ta、Wから選択される1種以上の元素が検出される、請求項1に記載の複合体粒子。
- [請求項8]  $D_{V50}$ が $1.0\sim 10.0\text{ }\mu\text{m}$ で、細孔容積が $0.8\sim 2.2\text{ cm}^3$

／gである多孔質炭素（S）にシランガスを作用させて、前記多孔質炭素（S）の細孔内にシリコンを充填して得られた複合体粒子（S）5～50質量%と、

前記多孔質炭素（S）より $D_{v50}$ が大きく、細孔容積が $0.2 \sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ である多孔質炭素（L）にシランガスを作用させて、前記多孔質炭素（L）の細孔内にシリコンを充填して得られた複合体粒子（L）50～95質量%と、

を含む（複合体粒子（S）と複合体粒子（L）との合計を100質量%とする）、請求項1に記載の複合体粒子。

[請求項9]           請求項1～8のいずれか1項に記載の複合体粒子を含む、負極合剤層。

[請求項10]           請求項9の負極合剤層を含む、リチウムイオン二次電池。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/021539

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/48**(2010.01)i; **H01M 4/587**(2010.01)i; **C01B 32/05**(2017.01)i  
 FI: H01M4/38 Z; C01B32/05; H01M4/36 A; H01M4/36 D; H01M4/48; H01M4/587

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)

H01M4/36; H01M4/38; H01M4/48; H01M4/587; C01B32/05

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2009-289417 A (NEC TOKIN CORP) 10 December 2009 (2009-12-10)<br>paragraphs [0019]-[0021]                                | 1-10                  |
| A         | JP 2015-069762 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 13 April 2015 (2015-04-13)<br>paragraph [0019]                                     | 1-10                  |
| A         | WO 2020/128523 A1 (NEXEON LIMITED) 25 June 2020 (2020-06-25)<br>p. 1, lines 21-31, p. 5, lines 10-34                       | 1-10                  |
| A         | JP 2018-163776 A (PANASONIC IP MAN CORP) 18 October 2018 (2018-10-18)<br>paragraphs [0002], [0017], [0021], [0027], [0029] | 1-10                  |
| A         | JP 2018-534720 A (ENERG2 TECHNOLOGIES, INC.) 22 November 2018 (2018-11-22)<br>paragraphs [0002], [0014]                    | 1-10                  |
| A         | CN 112582589 A (WANHUA CHEMICAL (SICHUAN) CO., LTD.) 30 March 2021<br>(2021-03-30)<br>paragraphs [0003], [0009]            | 1-10                  |



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

**07 July 2022**

Date of mailing of the international search report

**19 July 2022**

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)**  
**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**  
**Japan**

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/021539**

| Patent document<br>cited in search report |             |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s)    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|----|--------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| JP                                        | 2009-289417 | A  | 10 December 2009                     | (Family: none)             |                                      |
| JP                                        | 2015-069762 | A  | 13 April 2015                        | (Family: none)             |                                      |
| WO                                        | 2020/128523 | A1 | 25 June 2020                         | US 2022/074045             | A1                                   |
|                                           |             |    |                                      | paragraphs [0003], [0018]- |                                      |
|                                           |             |    |                                      | [0022]                     |                                      |
|                                           |             |    |                                      | EP 3900080                 | A1                                   |
|                                           |             |    |                                      | KR 10-2021-0118087         | A                                    |
|                                           |             |    |                                      | CN 113508474               | A                                    |
|                                           |             |    |                                      | JP 2022-515227             | A                                    |
| JP                                        | 2018-163776 | A  | 18 October 2018                      | (Family: none)             |                                      |
| JP                                        | 2018-534720 | A  | 22 November 2018                     | US 2017/0170477            | A1                                   |
|                                           |             |    |                                      | paragraphs [0003], [0016]  |                                      |
|                                           |             |    |                                      | US 2019/0280298            | A1                                   |
|                                           |             |    |                                      | US 2020/0075954            | A1                                   |
|                                           |             |    |                                      | US 2020/0152983            | A1                                   |
|                                           |             |    |                                      | WO 2017/040299             | A1                                   |
|                                           |             |    |                                      | EP 3341990                 | A1                                   |
|                                           |             |    |                                      | EP 3836261                 | A1                                   |
|                                           |             |    |                                      | CN 108475779               | A                                    |
|                                           |             |    |                                      | KR 10-2018-0113187         | A                                    |
|                                           |             |    |                                      | CN 113224274               | A                                    |
| CN                                        | 112582589   | A  | 30 March 2021                        | (Family: none)             |                                      |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i;<br>C01B 32/05(2017.01)i<br>FI: H01M4/38 Z; C01B32/05; H01M4/36 A; H01M4/36 D; H01M4/48; H01M4/587                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                         |                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 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（IPC））<br>H01M4/36; H01M4/38; H01M4/48; H01M4/587; C01B32/05                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                         |                                                                       |
| 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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2022年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2022年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2022年                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                         |                                                                       |
| 国際調査で利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<br>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<br>請求項の番号                                                        |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2009-289417 A (NEC トーキン株式会社) 10.12.2009 (2009-12-10)<br>[0019]-[0021]                                | 1-10                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2015-069762 A (三菱化学株式会社) 13.04.2015 (2015-04-13)<br>[0019]                                           | 1-10                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | WO 2020/128523 A1 (NEXEON LIMITED) 25.06.2020 (2020-06-25)<br>p.1 1.21-31, p.5 110-34                   | 1-10                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2018-163776 A (パナソニックIPマネジメント株式会社) 18.10.2018 (2018-10-18)<br>[0002], [0017], [0021], [0027], [0029] | 1-10                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2018-534720 A (エナジー・テクノロジー・インコーポレイテッド)<br>22.11.2018 (2018-11-22)<br>[0002], [0014]                  | 1-10                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | CN 112582589 A (WANHUA CHEMICAL (SICHUAN) CO., LTD.) 30.03.2021 (2021-03-30)<br>[0003], [0009]          | 1-10                                                                  |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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<br>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの<br>“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<br>“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）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |                                                                                                         |                                                                       |
| 国際調査を完了した日<br>07.07.2022                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                         | 国際調査報告の発送日<br>19.07.2022                                              |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                         | 権限のある職員（特許庁審査官）<br><br>上野 文城 4X 1780<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3477 |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/021539

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献           | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|-----------------------|-----|
| JP   | 2009-289417 | A  | 10.12.2009 | (ファミリーなし)             |     |
| JP   | 2015-069762 | A  | 13.04.2015 | (ファミリーなし)             |     |
| WO   | 2020/128523 | A1 | 25.06.2020 | US 2022/074045        | A1  |
|      |             |    |            | [0003], [0018]-[0022] |     |
|      |             |    |            | EP 3900080            | A1  |
|      |             |    |            | KR 10-2021-0118087    | A   |
|      |             |    |            | CN 113508474          | A   |
|      |             |    |            | JP 2022-515227        | A   |
| JP   | 2018-163776 | A  | 18.10.2018 | (ファミリーなし)             |     |
| JP   | 2018-534720 | A  | 22.11.2018 | US 2017/0170477       | A1  |
|      |             |    |            | [0003], [0016]        |     |
|      |             |    |            | US 2019/0280298       | A1  |
|      |             |    |            | US 2020/0075954       | A1  |
|      |             |    |            | US 2020/0152983       | A1  |
|      |             |    |            | WO 2017/040299        | A1  |
|      |             |    |            | EP 3341990            | A1  |
|      |             |    |            | EP 3836261            | A1  |
|      |             |    |            | CN 108475779          | A   |
|      |             |    |            | KR 10-2018-0113187    | A   |
|      |             |    |            | CN 113224274          | A   |
| CN   | 112582589   | A  | 30.03.2021 | (ファミリーなし)             |     |