

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-157867

(P2021-157867A)

(43) 公開日 令和3年10月7日(2021.10.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38	Z
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/36	B
	HO 1 M 4/36	E
	HO 1 M 4/587	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2020-54094 (P2020-54094)  
 (22) 出願日 令和2年3月25日 (2020.3.25)

(71) 出願人 504203572  
 国立大学法人茨城大学  
 茨城県水戸市文京二丁目1番1号  
 (71) 出願人 000004455  
 昭和電工マテリアルズ株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号  
 (74) 代理人 110002572  
 特許業務法人平木国際特許事務所  
 (72) 発明者 西村 悦子  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内  
 (72) 発明者 西村 勝憲  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内

最終頁に続く

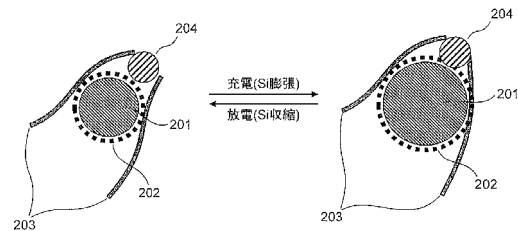
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用負極材料

(57) 【要約】

【課題】リチウムイオン二次電池が充放電によっても高い放電容量比を維持するリチウムイオン二次電池用負極材料を提供することを課題とする。

【解決手段】シリコン粒子と、シリコン粒子に近接した酸化ダイヤモンド触媒微粒子と、シリコン粒子に被覆されている多孔質構造を有する第一の導電性材料と、酸化ダイヤモンド触媒微粒子から伸長する繊維状炭素である第二の導電性材料とを含み、シリコン粒子が、第二の導電性材料にぶどう房状に保持されているリチウムイオン二次電池用負極材料を特徴とする。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

シリコン粒子と、シリコン粒子に近接した酸化ダイヤモンド触媒微粒子と、シリコン粒子に被覆されている多孔質構造を有する第一の導電性材料と、酸化ダイヤモンド触媒微粒子から伸長する繊維状炭素である第二の導電性材料とを含み、

シリコン粒子が、第二の導電性材料にぶどう房状に保持されているリチウムイオン二次電池用負極材料。

## 【請求項 2】

第一の導電性材料がカーボンブラックであり、シリコン粒子と第一の導電性材料の重量比が 95 : 5 ~ 75 : 25 である、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料

10

## 【請求項 3】

第一の導電性材料の被覆厚さが 100 nm 以上であり、シリコン粒子の表面積に対する被覆率が 70 % ~ 90 % である、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

## 【請求項 4】

黒鉛をさらに含む、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料を負極活物質として含むリチウムイオン二次電池。

## 【請求項 6】

シリコン粒子の表面に第一の導電性材料を被覆することにより第一の導電性材料が被覆されているシリコン粒子を調製するステップと、

第一の導電性材料が被覆されているシリコン粒子と酸化ダイヤモンド触媒微粒子とを混合するステップと、

炭化水素の熱分解反応により酸化ダイヤモンド触媒微粒子から第二の導電性材料を成長させるステップと

を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料を製造する方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用負極材料に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池は、高いエネルギー密度を有し、電気自動車用や電力貯蔵用の電池として注目されている。電気自動車には、エンジンを搭載しないゼロエミッション電気自動車、エンジンと二次電池の両方を搭載したハイブリッド電気自動車、さらには系統電源から充電させるプラグイン電気自動車がある。特に、ゼロミッション電気自動車やプラグイン電気自動車では、高エネルギー密度型リチウムイオン二次電池が要求されている。

40

## 【0003】

リチウムイオン二次電池の高容量化には、高容量な電極活物質の開発が必要である。特に、負極に目を向けると、現行の黒鉛負極に対し 8 倍以上の理論容量をもつシリコン負極が、黒鉛に代わる次世代の高容量負極として期待されている。

## 【0004】

例えば、特許文献 1 では、酸化ダイヤモンド触媒微粒子を核として繊維状のナノ炭素材料が放射状に形成されたマリモカーボンの空隙に、Si 微粒子が内包されてなる、ナノ炭素材料複合体及びその製造方法が開示されている。

## 【0005】

特許文献 2 では、炭素元素以外のリチウムイオンを吸蔵・放出可能な元素を含む粒子 (

50

A)と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能であり且つ一次粒子のアスペクト比の数基準分布における中央値が1.4~3.0である黒鉛粒子(B)と、炭素繊維(C)とを含んでなり、1本以上の炭素繊維(C)によって3次元交絡網状構造体が形成されていて、該構造体に粒子(A)が融着していて、且つ該構造体が黒鉛粒子(B)の表面の少なくとも一部に融着しているリチウムイオン二次電池用負極材が開示されている。

【0006】

特許文献3では、シリコン粒子、黒鉛質材料及び炭素質材料からなる複合材料を含むリチウムイオン二次電池用負極材であって、圧縮力及び剪断力を付与する処理が施されて、炭素質材料Aからなる被膜Aを表面の少なくとも一部に有する前記シリコン粒子と、前記黒鉛質材料とが密着している構造を有する複合材料Aを含む、リチウムイオン二次電池用負極材が開示されている。

10

【0007】

特許文献4では、シリコン粒子と、グラフェンと、を有し、前記シリコン粒子の周囲は、前記グラフェンにより覆われた領域を有し、前記グラフェンは、リチウムイオンを通過させる空隙を有する負極が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2014-177389号公報

【特許文献2】国際公開第2016/017583号

【特許文献3】特開2008-235247号公報

【特許文献4】特開2015-181136号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

このようなシリコン負極におけるシリコン粒子では、充放電による体積変化が大きい。したがって、シリコン負極の高容量化と高レート化のためには、充放電時のシリコン粒子の体積変化に追従可能な導電性ネットワークが必要である。このような導電性ネットワークは、シリコン粒子と一緒に導電剤を添加することによって形成される。

【0010】

導電剤は負極作製時においてシリコン粒子とバインダと共に混合されることで導入され、導電剤はシリコン粒子の表面に付着している。充電前にはシリコン粒子の体積変化がないので、電子は導電剤を介して負極全体に行き渡る。

30

【0011】

しかしながら、充電過程において、充電が進行すると、シリコン粒子の体積は徐々に変化し、さらに充電容量が3000mAh/gを超えると、シリコン粒子の体積は充電前の3倍以上に膨張する。この過程で導電性ネットワークが切断されると、電子は一部のシリコン粒子に供給されなくなり、その後、充電が進まなくなることがある。

【0012】

一方で、放電過程では、シリコン粒子から電子が奪われて、シリコン粒子からリチウムイオンが放出される。放電容量の増大とともに、シリコン粒子の大きさは徐々に小さくなり、放電が完了することで、シリコン粒子は充電前のサイズに戻る。このときに、シリコン粒子の表面から導電材が剥がれ、導電剤とシリコン粒子との導電性ネットワークが切断され、シリコン粒子が導電性ネットワークから抜けてしまうと、電子は放電途中でシリコン粒子から導電性ネットワークへ伝達されなくなり、その後、再度の充電はできなくなる。

40

【0013】

このように、負極の充放電過程において、シリコン粒子の体積変化に導電性ネットワークが追従することが重要であり、これが十分に働かないと、充放電サイクルの途中で、負極の充放電ができなくなり、負極の初期容量が低下し、レート特性と充放電サイクルの寿

50

命も低下する。

【0014】

また、シリコン粒子表面は、極薄の酸化物層に覆われているので、表面の電子抵抗が高い。シリコン粒子表面の電子抵抗が高いと、大電流の充放電が難しくなり、リチウムイオン二次電池の入出力密度が低下する。つまり、このシリコン粒子表面の高い電子抵抗の層に電子伝導性を付与するための表面改質も必要である。

【0015】

したがって、本発明では、リチウムイオン二次電池が充放電によっても高い放電容量比を維持するリチウムイオン二次電池用負極材料を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

前記課題を解決するため、本発明者らが鋭意研究を行った結果、リチウムイオン二次電池に、リチウムイオン二次電池用負極材料として、シリコン粒子と、シリコン粒子を被覆する層状の第一の導電性材料と、シリコン粒子に近接した酸化ダイヤモンド触媒微粒子から伸長する繊維状の第二の導電性材料とを含む負極材料を使用して製造した負極を搭載することにより、リチウムイオン二次電池を充放電してもシリコン粒子が導電性ネットワークから抜けなくなることで、前記課題が解決されることを見出し、本発明を完成した。

【0017】

すなわち、本発明は、シリコン粒子と、シリコン粒子に近接した酸化ダイヤモンド触媒微粒子と、シリコン粒子に被覆されている多孔質構造を有する第一の導電性材料と、酸化ダイヤモンド触媒微粒子から伸長する繊維状炭素である第二の導電性材料とを含み、シリコン粒子が、第二の導電性材料にぶどう房状に保持されているリチウムイオン二次電池用負極材料を特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、リチウムイオン二次電池が充放電によっても高い放電容量比を維持するリチウムイオン二次電池用負極材料が提供される。前記した以外の課題、構成及び効果は以下の実施形態の説明により明らかにされる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明に係るリチウムイオン二次電池の一実施形態の断面を示す図である。

【図2】本発明に係る負極材料が、充電前の状態（放電状態、左側の図）から、充電状態（右側の図）に変化する様子を模式的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、図面を参照して、本発明の実施形態を説明する。図面では、明確化のために各部の寸法及び形状を誇張しており、実際の寸法及び形状を正確に描写してはいない。それ故、本発明の技術的範囲は、これら図面に表された各部の寸法及び形状に限定されるものではない。なお、後述する実施の形態は一例であって、各実施例同士の組み合わせ、公知又は周知の技術との組み合わせや置換による他の態様も可能であることは言うまでもない。

【0021】

本明細書に記載される「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的に記載されている上限値又は下限値に置き換えてもよい。本明細書に記載される数値範囲の上限値又は下限値は、実施例中に示されている値に置き換えてもよい。

【0022】

以下、実施の形態に基づき、本発明を詳細に説明する。

【0023】

（本発明の一実施形態のリチウムイオン二次電池の構成）

10

20

30

40

50

図1は、本発明に係るリチウムイオン二次電池の一実施形態の内部構造を模式的に示している。リチウムイオン二次電池101とは、非水電解質中における電極へのリチウムイオンの吸蔵・放出により、電気エネルギーを貯蔵又は利用可能とする電気化学デバイスである。これは、リチウムイオン電池、非水電解質二次電池、非水電解液二次電池の別の名称で呼ばれるが、いずれの電池も本実施形態の対象である。

#### 【0024】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池101は、正極107、負極108及びセパレータ109からなる電極群を電池容器102に密閉状態で収納した構成を有している。電極群は、短冊状の電極を積層させた構成、帯状の電極を捲回して円筒状、扁平状に成形した構成など、種々の構成を採用することができる。電池容器102は、電極群の形状に対応して、円筒型、偏平長円形状、角型など、任意の形状を選択することができる。電池容器102は、上部に設けられた開口から電極群を収容した後、開口部が蓋103によって塞がれて密閉されている。

10

#### 【0025】

蓋103は、外縁が全周に亘って、例えば、溶接、かしめ、接着などによって電池容器102の開口に接合され、電池容器102を密閉状態で封止している。蓋103は、電池容器102の開口を封止した後に、電池容器102内に電解液Lを注入する注液口を有している。注液口は、電池容器102内に電解液Lを注入した後に、注液栓106によって密閉されている。注液栓106に安全機構を付与することも可能である。その安全機構として、電池容器102内部の圧力を解放するための圧力弁を設けてもよい。

20

#### 【0026】

蓋103には、絶縁シール部材112を介して正極外部端子104及び負極外部端子105が固定され、両端子（正極外部端子104及び負極外部端子105）の短絡が絶縁シール部材112によって防止されている。正極外部端子104は正極リード線110を介して正極107へ、負極外部端子105は負極リード線111を介して負極108へ、それぞれ連結されている。リード線絶縁性シール部材112の材料は、フッ素樹脂、熱硬化性樹脂、ガラスハーメチックシールなどから選択することができ、電解液Lと反応せず、かつ気密性に優れた任意の絶縁材料を使用することができる。

#### 【0027】

電極群は、正極107と負極108とをセパレータ109を介して積層させることによって構成されている。セパレータ109は、正極107と負極108との間に配置されてこれらの短絡を防止するだけでなく、電極群と電池容器102の間にも挿入され、正極107と負極108が電池容器102を通じて短絡しないようにしている。セパレータ109と各電極（正極107及び負極108）の表面及び細孔内部に、電解液Lが保持されている。

30

#### 【0028】

電池容器102の材質は、電解液Lによって腐食したり、電解液Lへ溶解したりしなければ、任意の材料を選択することが可能で、例えば、ステンレス鋼、鋼、ニッケルメッキ鋼板、プラスチック、アルミニウム（例えば、アルミニウムのラミネートシート）などを使用することができる。

40

#### 【0029】

セパレータ109としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどからなるポリオレフィン系高分子シート、又はポリオレフィン系高分子と4フッ化ポリエチレンを代表とするフッ素系高分子シートを溶着させた多層構造のシートなどを用いることができる。また、セパレータ109が電池温度の上昇時に収縮しないように、セパレータ109の表面にセラミックスとバインダの混合物を薄層状に形成してもよい。さらに、セパレータ109としては、セルロース繊維からなるセルロース・セパレータを用いてもよい。セパレータ109は、リチウムイオン二次電池101の充放電時にリチウムイオンを透過させるために、例えば、細孔径が0.01 $\mu$ m～10 $\mu$ mであり、気孔率が20%～90%であることが好ましい。

50

## 【0030】

(正極の製造)

正極107は、正極活物質、導電剤、バインダ、及び正極集電体から構成されている。

## 【0031】

正極活物質を例示すると、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が代表例である。他に、 $\text{LiMnO}_3$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (ただし、 $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $x=0.01\sim 0.2$ )、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$  (ただし、 $\text{M}=\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ )、 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  (ただし、 $\text{A}=\text{Mg}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $x=0.01\sim 0.1$ )、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (ただし、 $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $x=0.01\sim 0.2$ )、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (ただし、 $\text{M}=\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $x=0.01\sim 0.2$ )、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (ただし、 $\text{M}=\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $x=0.01\sim 0.2$ )、 $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  -  $\text{LiMnO}_2$ 系固溶体などを列挙することができる。本実施形態では、正極活物質に $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を選択することが好ましい。ただし、本実施形態は正極材料に何ら制約を受けないので、これらの材料に限定されない。

10

## 【0032】

正極活物質の平均粒径( $D_{50}$ )は、合剤層の厚さ以下になるように規定される。正極活物質粉末中に合剤層厚さ以上のサイズを有する粗粒がある場合、予めふるい分級、風流分級などにより粗粒を除去し、合剤層厚さ以下の粒子を作製する。なお、平均粒径は、レーザー散乱を利用した粒度分布計を用いて、測定することが可能である。

20

## 【0033】

また、正極活物質が酸化物であるとき、一般に、酸化物は導電性が低い(すなわち、電気抵抗が高い)ので、導電剤として炭素粉末を加えて酸化物粒子間の導電性を向上させる。

## 【0034】

導電剤としては、例えば、黒鉛、非晶質炭素、易黒鉛化炭素、カーボンブラック、活性炭、導電性繊維、カーボンナノチューブなどの公知の材料を用いることができる。導電性繊維としては、気相成長炭素、またはピッチ(石油、石炭、コールタールなどの副生成物)を原料に高温で炭化して製造した繊維、アクリル繊維(Polyacrylonitrile)から製造した炭素繊維などがある。また、導電剤の材料は、正極の充放電電位(通常は $2.5\text{V}\sim 2.8\text{V}$ である)にて酸化溶解しない材料であり、正極活物質よりも電気抵抗の低い金属材料、例えばチタン、金等の耐食性金属、 $\text{SiC}$ や $\text{WC}$ などのカーバイド、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{BN}$ などの窒化物からなる繊維を用いてもよい。導電剤は、例えば溶融法、化学気相成長法など既存の製造方法によって製造することができる。導電剤は正極活物質の表面を被覆し、一体になっていてもよい。導電剤の含有量は、正極活物質の重量に対して、通常 $1\%\sim 10\%$ であればよく、好ましくは $5\%\sim 10\%$ である。導電剤は少なすぎると電気伝導度が不足して正極が高抵抗になり、逆に多すぎると正極活物質の含有量が減少し電池容量が低下する。

30

40

## 【0035】

バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(以下、 $\text{PVDF}$ ともいう。)を用いることができる。バインダは、予め1-メチル-2-ピロリドン(以下、 $\text{NMP}$ ともいう。)に溶解されているものを用いることができる。バインダの含有量は、正極活物質の重量に対して、通常 $1\%\sim 10\%$ であればよく、好ましくは $5\%\sim 10\%$ である。バインダは少なすぎると正極の構造が弱くなりサイクル寿命が低下し、逆に多すぎると正極の抵抗が高くなって電池容量が低下する。

## 【0036】

正極集電体には、厚さが通常 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であるアルミニウム箔、孔径が通常 $0.11\text{mm}\sim 10\text{mm}$ である孔を有する、厚さが通常 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であるアルミ

50

ニウム製穿孔箔、エキスパンドメタル、発泡金属板などが用いられ、材質もアルミニウムの他に、ステンレス鋼、チタンなども適用可能である。本発明では、電池の使用中に溶解、酸化などの変化をしないものであれば、材質、形状、製造方法などに制限されることなく、任意の材料を集電体に使用することができる。

#### 【0037】

正極集電体の表面に合剤層を形成する際には、まず、正極活物質、導電剤、バインダの混合比（重量百分率表示）を、例えば、正極活物質を通常80重量%～95重量%、導電剤を通常1重量%～10重量%、バインダを通常1重量%～10重量%とし、これらを配合する。導電剤の混合比は、導電性を十分に発揮させて大電流の充放電を可能にするために、3重量%以上にすることが望ましい。これにより、正極107全体の抵抗が小さくなり、大電流が流れる際のオーム抵抗損失を小さくすることができる。また、リチウムイオン二次電池101のエネルギー密度を向上させる場合は、正極活物質の混合比を85重量%～95重量%の高い範囲にすることが望ましい。

10

#### 【0038】

次に、正極活物質、バインダを含むNMP溶液、導電剤を攪拌、混合しながら、有機溶媒としてのNMPを添加し、なめらかな流動性を有するスラリー（正極スラリーともいう）を調製して正極集電体に塗布し、有機溶媒を蒸発させて乾燥させる。正極集電体に正極スラリーを塗布する方法は特に限定されず、例えばドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法などの既知の方法を採用することができる。また、正極スラリーを集電体に塗布させた後、有機溶媒を蒸発させて乾燥させ、正極集電体の表面に形成された正極合剤層をロールプレスによって加圧成形することにより、正極107を作製することができる。また、正極スラリーの塗布から乾燥までを複数回おこなうことにより、複数の正極合剤層を正極集電体に積層化させることも可能である。

20

#### 【0039】

正極合剤層の厚さは、正極活物質の平均粒径以上とすることが望ましい。正極合剤層の厚さを正極活物質の平均粒径未満にすると、隣接する粒子間の電子伝導性が低下するからである。本実施形態の正極活物質の平均粒径（ $D_{50}$ ）は、レーザー散乱法により測定され、通常 $1\mu\text{m}$ ～ $4\mu\text{m}$ の範囲である。この正極活物質を用いる場合、正極合剤層の厚さは通常 $10\mu\text{m}$ 以上である。正極合剤層の厚さが前記範囲であることで、本実施形態のより高い効果を得ることができる。また、正極合剤層の厚さの上限は、通常 $30\mu\text{m}$ 以下である。それよりも厚くなると、導電剤の量を増加させない限り、合剤の表面と集電体表面近傍の正極活物質の充電レベルにばらつきが生じ、偏った充放電が起こり得るからである。導電剤の量を増加させると、正極体積が嵩高になり、電池のエネルギー密度が低下する。

30

#### 【0040】

（負極の製造）

負極108は、負極活物質、バインダ、及び負極集電体から構成されている。負極活物質は、本発明の負極材料であり、シリコン粒子と、酸化ダイヤモンド触媒微粒子と、第一の導電性材料と、第二の導電性材料とを含む。

#### 【0041】

本発明の負極材料において、シリコン粒子は、結晶質又は非晶質の金属粒子である。粒子表面に微量のシリコン酸化物が存在してもよいし、粒子の内部に微量の酸素や炭素が含まれていてもよく、粒子全体として、シリコンが主成分であればよい。また、シリコン粒子の形状は、球状、塊状、板状の任意の形状を有することができる。負極合剤層の密度が高いほど、リチウムイオン二次電池が小さくなるので、シリコン粒子は、球状又は塊状であることが望ましい。ここで、塊状とは、一次粒子のシリコン粒子が凝集した二次粒子又はそれ以上の凝集体であり、当該凝集体の中心を通る一番短い辺に対する一番長い辺のアスペクト比が1～3である無定形の凝集体であり、球状（アスペクト比が1）に近いものを含むものとする。

40

#### 【0042】

50

リチウムイオン電池101の充放電時におけるシリコン粒子の体積変化により、シリコン粒子に大きな応力が発生し、シリコン粒子が崩壊することがある。この現象は、シリコン粒子の微粉化と呼ばれ、この現象が進行すると、負極の導電性が悪化し、充放電可能なシリコン粒子が減少する。これを回避するために、あらかじめ、シリコン粒子の粒径を小さくすることで、応力を低減し、微粉化を抑制することができる。ただし、粒子が細かすぎると、負極中の充填性が低下し、リチウムイオン二次電池の体積あたりの容量密度が低下する。また、粒子が細かくなると、その表面積が増大するため、充放電以外の副反応量が増大し、リチウムイオン二次電池の初期容量が低下する。したがって、初期の充放電サイクル時の微粉化を抑制し、負極の容量密度を高めるためには、シリコン粒子の一次粒子の平均粒径は、通常5 nm ~ 500 nmである。レート特性とサイクル寿命をさらに向上させるためには、シリコン粒子の一次粒子の平均粒径は、好ましくは100 nm以下であり、より好ましくは70 nm以下である。また、負極の容量密度をさらに高めるためには、シリコン粒子の一次粒子の平均粒径は、好ましくは10 nm以上であり、より好ましくは20 nm以上である。なお、シリコン粒子の一次粒子の平均粒径は、例えば透過型電子顕微鏡写真(TEM写真)において無作為に選択した10個~50個の粒子の円相当径の平均値とすることができる。

10

20

30

40

50

#### 【0043】

また、シリコン粒子の二次粒子の平均粒径は、レーザー散乱粒度分布測定装置において測定したときに、体積基準の粒度分布における累積体積が50%となる二次粒子径 $D_{50}$ が通常5  $\mu\text{m}$  ~ 10  $\mu\text{m}$ であり、体積基準の粒度分布における累積体積が90%となる二次粒子径 $D_{90}$ が通常15  $\mu\text{m}$  ~ 25  $\mu\text{m}$ である。

#### 【0044】

次に、図2にて、1個のシリコン粒子201に焦点を当てて、本発明の負極材料の構造を説明する。図2の左に、上述の条件を満たしたシリコン粒子201を示す。このシリコン粒子202の表面には、層状の導電性材料202が形成されている。これが、第一の導電性材料202である。なお、層状とは、第一の導電性材料202が乱層構造をもつ炭素質又は層構造に乱れない黒鉛質であり、シリコン粒子202の表面に1層、2層、3層、又は4層以上のグラフェン層で被覆されている形態を意味する。なお、グラフェン層は、微視的に層構造を有していればよく、シリコン粒子の表面全体が連続したグラフェン構造になっていなくてもよい。第一の導電性材料202は、シリコン粒子201に層状に被覆しており、シリコン粒子201の体積変化に追従して、電子伝導性を保持することができる。また、第一の導電性材料202は多孔質構造になっており、リチウムイオンの挿入脱離を可能とする。

#### 【0045】

さらに、第一の導電性材料202が被覆されているシリコン粒子201は、当該シリコン粒子201に近接する酸化ダイヤモンド触媒微粒子204から放射状に伸長する複数の繊維状の第二の導電性材料203(図2では2本)により包含されている。第二の導電性材料203は、異なるシリコン粒子201に被覆されている第一の導電性材料202と連結しているので、シリコン粒子201が体積変化して、その位置がずれても、シリコン粒子201間の電子の伝達を可能にする。

#### 【0046】

第一の導電性材料202は、微粒子又は一次粒子の凝集体が望ましく、第一の導電性材料202により形成される層は、細孔を有する多孔質構造である。当該細孔の大きさは、溶媒和しているリチウムイオンを出し入れすることができる大きさであり、シリコン粒子201の粒径の通常1/100~1(等しい粒径)の大きさであり、シリコン粒子201の大きさにも依存するが、通常10 nm ~ 1000 nmである。なお、当該細孔の大きさは、例えば、水銀圧入によるポロシメーターによる細孔分布測定、電極表面又は断面のSEM写真の二値化画像処理によって、無作為に選択した10個~50個の細孔の円相当径の平均値とすることができる。

#### 【0047】



層中の細孔の量は、限定されないが、通常、水銀圧入によるポロシメーターによる細孔分布測定により得られた細孔容積、電極断面のSEM写真の二値化画像処理によって計算された細孔面積の比率とすることができる。

【0048】

第一の導電性材料202により形成されている層中には細孔があるために、当該細孔を介してリチウムイオンが透過し、シリコン粒子がリチウムイオンを吸蔵、放出することができる。なお、第一の導電性材料202は、熱処理によって、第一の導電性材料202からなる層を緻密化してもよいが、層の中に細孔が残ることを条件とする。

【0049】

第一の導電性材料202に使用可能な材料としては、カーボンブラック、ファーネスブラック、黒鉛、非晶質炭素などが挙げられる。第一の導電性材料202の一次粒子の平均粒径は、シリコン粒子201の一次粒子の平均粒径の通常1/10以下であればよい。第一の導電性材料202の平均粒径が前記範囲であることで、第一の導電性材料202はシリコン粒子201の表面を被覆することができる。

【0050】

第一の導電性材料202の含有量は、例えば、第一の導電性材料202がカーボンブラックであるとき、シリコン粒子201と第一の導電性材料202の重量比(シリコン粒子201:第一の導電性材料202)が通常、97:3~70:30、好ましくは95:5~75:25の範囲にあること、換言すると、シリコン粒子201の重量に対する第一の導電性材料202の重量比(第一の導電性材料202/シリコン粒子201)が通常0.031~0.429、好ましくは0.053~0.333の範囲にあることが望ましい。シリコン粒子201の重量に対する第一の導電性材料202の重量比が0.031よりも小さくなると、第一の導電性材料202の量が不足する傾向があり、シリコン粒子201に高い電子抵抗である表面が残ってしまう。一方で、シリコン粒子201の重量に対する第一の導電性材料202の重量比が0.429を超えると、シリコン粒子201の比率が低下し、負極の容量密度が低下する傾向がある。

【0051】

第一の導電性材料202の被覆厚さ(層厚)は、通常100nm以上である。第一の導電性材料202のシリコン粒子201の表面積に対する被覆率は、通常70%~90%である。このような被覆率であれば、シリコン粒子201の表面に露出した面、すなわちシリコン粒子201の第一の導電性材料202に被覆されていない面を、10%~30%にすることができ、リチウムイオンが第一の導電性材料202を透過し、シリコン粒子201に吸蔵、放出され、負極の高容量化が実現される。

【0052】

第一の導電性材料202は、炭素以外に、負極の充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出せず、溶解もしない材料を含んでいてもよい。第一の導電性材料202は、限定されないが、例えばチタン、鉄、ニッケル、アルミナ、シリカ、チタン酸リチウム、チタン酸バリウム、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物などからなる群から選択される1種以上を含むことができる。

【0053】

シリコン粒子201の表面に第一の導電性材料202を被覆させる方法としては、ボールミルやメカニカルフュージョンなどによる機械的被覆方法、ガス熱分解反応を利用した気相被覆などがある。ボールミルによる方法では、シリコン粒子201の粉末と第一の導電性材料202の原料となる炭素粉末とを混合し、高速回転による衝撃によって、シリコン粒子201の表面に第一の導電性材料202となる炭素を被覆させることができる。また、気相被覆法によると、シリコン粒子201の粉末と炭化水素(アセチレン、プロピレンなど)とを例えば800以上の高温に加熱し、炭化水素を分解させて、シリコン粒子201の表面に第一の導電性材料202となる炭素を被覆することができる。

【0054】

例えば、第一の導電性材料202が被覆されているシリコン粒子201は、第一の導電

10

20

30

40

50

性材料 202 としてのカーボンブラック (CB ; Carbon Black) とシリコン粒子 201 とを混合し、乾式で、ボールミルを用いて、混合することで作製することができる。第一の導電性材料 202 が被覆されているシリコン粒子 201 の組成は、CB とシリコン粒子 201 の混合比から決めることができる。

【0055】

第一の導電性材料 202 から形成される層の多孔質構造は、シリコン粒子 201 の表面積に対する第一の導電性材料 202 の添加量で制御可能である。前記表面積は、シリコン粒子 201 の粒径、シリコン粒子 201 の粉末の比表面積などを測定して、シリコン粒子 201 1 個当たりの平均表面積から見積もることができる。第一の導電性材料 202 の添加量は、シリコン粒子 201 の平均粒径、すなわち比表面積に応じて、適宜決定することができる。第一の導電性材料は、ほぼ全量のシリコン粒子 201 の表面積を被覆することが望ましい。第一の導電性材料 202 の被覆量と層厚を変化させることで、シリコン粒子 201 1 個当たりの平均被覆量と、平均細孔サイズを制御することができる。

10

【0056】

シリコン粒子 201 の表面に第一の導電性材料 202 が存在することは、光電子分光測定 of シリコンと炭素のピークから確認することができる。層厚は、簡易な方法として、光電子分光測定をしながら、シリコン粒子表面をイオンスputtaで削ることにより測定することができる。より厳密な方法として、TEM 写真から、第一の導電性材料 202 の厚さを測定することができる。多孔質構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM) によって、観察することができる。

20

【0057】

第一の導電性材料 202 の被覆率 ( ) は、シリコン粒子 201 の比表面積の合計 (S) と、第一の導電性材料 202 の厚さ (t)、重量 (w)、及び密度 ( ) とから計算することができる。第一の導電性材料 202 の密度は、第一の導電性材料 202 を平板上に附着させて、重量及び厚さを求めることで計算することができるが、既知の材料であれば文献値を用いてもよい。第一の導電性材料 202 の被覆率 ( ) の計算式を以下に示す。

$$= w / ( t \cdot \cdot S ) \quad \text{式 1}$$

【0058】

続いて、第一の導電性材料 202 が被覆されているシリコン粒子 201 を包含している第二の導電性材料 203 の生成方法について説明する。ここで、「包含」とは、複数の繊維状の第二の導電性材料 203 が、第一の導電性材料 202 が被覆されているシリコン粒子 201 を囲い込んでいることを意味し、例えば図 2 に示すように、繊維状の複数の第二の導電性材料 203 が、第一の導電性材料 202 が被覆されているシリコン粒子 201 と接触して配置していることを含む。

30

【0059】

はじめに、第二の導電性材料 203 の生成方法の概略を説明する。まず、第一の導電性材料 202 が被覆されているシリコン粒子 201 と酸化ダイヤモンド触媒微粒子 204 とを混合する。次いで、この混合物に、炭化水素を供給し、炭化水素を熱分解させると、複数の第二の導電性材料 203 (図 2 では 2 本) が、酸化ダイヤモンド触媒微粒子 204 を起点としてそこから放射状に成長してゆく。最終的には、第二の導電性材料 203 は、複数のシリコン粒子 201 をぶどう房状に取り込みながら成長し、マリモ状の形態 (球形又は変形した球形) になる。なお、「ぶどう房状」とは、少なくとも 1 つのシリコン粒子 201 の一次粒子又は二次粒子が、少なくとも 2 本以上の第二の導電性材料 203 に包含 (接触) されて分散している形態を意味し、「マリモ状」とは、第二の導電性材料 203 が酸化ダイヤモンド触媒微粒子 204 から放射状に成長している形態を意味する。

40

【0060】

ここで、第二の導電性材料 203 の成長の起点となる酸化ダイヤモンド触媒微粒子 204 は、酸化ダイヤモンド及び当該酸化ダイヤモンドに担持される金属触媒を含む触媒微粒子である。酸化ダイヤモンドに担持される金属触媒としては、Ni、Co、Pd などが使用できる。酸化ダイヤモンドと金属触媒の重量比 (酸化ダイヤモンド : 金属触媒) は、通

50

常 70 : 30 ~ 90 : 10、好ましくは 75 : 25 ~ 85 : 15 である。

【0061】

酸化ダイヤモンドに金属触媒を担持するには、金属触媒となる金属を含む金属塩の水溶液に酸化ダイヤモンドを浸漬し、所定時間、例えば 12 時間放置した後で、過剰の水を蒸発させ、乾燥後、例えば 400 ~ 500 の空气中で焼成し、金属塩の分解と酸化を起こさせ、金属塩を金属酸化物に転換する。次に、空气中での焼成により酸化された酸化ダイヤモンド上に担持された Ni、Co、Pd などからなる金属酸化物を、水素などの還元雰囲気中で金属へと還元し、金属触媒とすることにより酸化ダイヤモンド触媒微粒子 204 を得ることができる。

【0062】

続いて、第二の導電性材料 203 の生成方法の詳細を説明する。まず、酸化ダイヤモンド触媒微粒子 204 と、第一の導電性材料 202 が表面に被覆されているシリコン粒子 201 (以下、炭素被覆シリコン粒子ともいう) とを、それらが均一に分散するように混合する。酸化ダイヤモンド触媒微粒子 204 と炭素被覆シリコン粒子の重量比 (酸化ダイヤモンド触媒微粒子 204 : 炭素被覆シリコン粒子) は、通常 1 : 1 ~ 1 : 99、好ましくは 1 : 4 ~ 1 : 9 の組成になるように混合する。

【0063】

なお、本発明において、酸化ダイヤモンド触媒微粒子 204 は負極材料 (負極) 中に残留する。酸化ダイヤモンド触媒微粒子 204 及びそこに含まれる金属触媒としての Ni、Co 又は Pd 及びそれらの合金は、負極が充放電で動作する電位範囲 (Li 参照極基準で通常 0 V ~ 2 V である) において溶解しないが、リチウムイオンを吸蔵、放出しないので、できるだけ少量を用いることが望ましい。酸化ダイヤモンド触媒微粒子 204 及びそこに含まれる金属触媒の量を少なくすることにより、負極を軽量化し、負極の容量密度を増大することができる。

【0064】

混合には、乾式で二種類の粉末を攪拌して混合する方法を採ることができる。炭素被覆シリコン粒子が凝集している場合には、湿式で混合することが望ましい。湿式混合に用いる溶媒としては、アルコール、炭化水素、ケトン、芳香族化合物、1-メチル-2-ピロリドン、水などが挙げられる。取り扱い上、常温で揮発しにくい溶媒が望ましい。アルコールでは、エタノール、プロパノール (1 級又は 2 級)、炭化水素では、ヘキサン、芳香族化合物では、トルエンを選択することができる。また、これらの 2 種以上の混合溶媒を用いてもよい。例えば、溶媒としてプロパノールとヘキサンの混合溶媒を用いることができる。このような溶媒と、酸化ダイヤモンド触媒微粒子 204 及び炭素被覆シリコン粒子とを混合し、攪拌子やプロペラを回転させることで、攪拌する。溶媒と、酸化ダイヤモンド触媒微粒子 204 と炭素被覆シリコン粒子との重量比は、限定されないが、通常 1 : 19 ~ 19 : 1 の範囲にすることができる。本発明で合成した負極材料に含まれるシリコン含有量を高めるためには、前記比率を 1 : 19 ~ 2 : 8 の範囲にすることが望ましい。酸化ダイヤモンド触媒微粒子 204 と炭素被覆シリコン粒子が溶媒中で懸濁すればよいので、溶媒に対する粉体の質量比は、1% ~ 50% の範囲で、適宜、調整することが可能である。混合後に、懸濁液を乾燥して、溶媒を気化させれば、酸化ダイヤモンド触媒微粒子 204 と炭素被覆シリコン粒子とを均一に分散させた粉体を調製することができる。

【0065】

このように、酸化ダイヤモンド触媒微粒子 204 と炭素被覆シリコン粒子とを近接させることにより、酸化ダイヤモンド触媒微粒子 204 から繊維状の第二の導電性材料 203 が成長したときに、炭素被覆シリコン粒子を複数の繊維状の第二の導電性材料 203 に包含させることができる。ここで、近接とは、酸化ダイヤモンド触媒微粒子 204 が炭素被覆シリコン粒子に近い範囲に配置されていることを意味し、例えば図 2 に示すように、第二の導電性材料 203 がシリコン粒子 201 と接触して配置していることを含む。接触状態は現実に接触している炭素被覆シリコン粒子が少なくとも 1 個あればよい。繊維状の第二の導電性材料 203 が炭素被覆シリコン粒子に接触していれば、酸化ダイヤモンド触媒

10

20

30

40

50

微粒子204は、炭素被覆シリコン粒子から離れていてもよい。なぜならば、酸化ダイヤモンド触媒微粒子204から複数の繊維状の第二の導電性材料203が成長するので、最近接の炭素被覆シリコンが少なくとも1個以上あれば十分であり、その他の炭素被覆シリコン粒子は、成長する第二の導電性材料203に包含されるので、酸化ダイヤモンド触媒微粒子204に接触せずに、離れていてもよい。

#### 【0066】

酸化ダイヤモンド触媒微粒子204の表面から放射状に成長している繊維状の第二の導電性材料203である繊維状炭素(カーボンナノ繊維)は、流動気相合成装置を使用し、原料ガス(反応ガス)として炭化水素を用いて、熱分解反応により、酸化ダイヤモンド触媒微粒子204にカーボンナノ繊維を成長させることで製造することができる。酸化ダイヤモンド触媒微粒子204の一次粒子の平均粒径は、大きすぎると流動気相合成装置の反応槽において浮遊し難くなるので、通常500nm以下、好ましくは100nm~400nmにする。なお、酸化ダイヤモンド触媒微粒子の一次粒子の平均粒径は、例えばTEM写真において無作為に選択した10個~50個の粒子の円相当径の平均値とすることができる。例えば、原料ガスとしてメタンを用い、酸化ダイヤモンドに担持させる金属触媒としてNi、Co又はPdを用いる場合には、成長温度は、通常400~600である。また、酸化ダイヤモンド触媒微粒子204を所定の温度で浮遊させ、かつ攪拌させてカーボンナノ繊維を成長させる際に、生成するマリモ状の負極材料の粒径は攪拌時間、つまり反応時間に比例して大きくなるので、触媒含有量が高いときは反応時間を短く、触媒含有量が少ないときは反応時間を長く調整すればよい。

10

20

#### 【0067】

被覆炭素シリコン粒子に近接した酸化ダイヤモンド触媒微粒子204から第二の導電性材料203が繊維状かつ放射状に成長し、結果として、当該第二の導電性材料203は、当該被覆炭素シリコン粒子と共に、酸化ダイヤモンド触媒微粒子204に近接した他の複数の炭素被覆シリコン粒子を巻き込み、絡みつきながら、さらに成長していく。したがって、複数の炭素被覆シリコン粒子は、複数の繊維状の第二の導電性材料203にぶどう房状に保持されて、本発明の負極材料である負極活物質が合成される。

#### 【0068】

第二の導電性材料203が所定時間成長した後、原料ガスの反応槽への供給を停止し、電気炉による加熱を停止して、室温程度まで降温する。反応槽から本発明の負極材料である負極活物質を回収する。

30

#### 【0069】

得られた第二の導電性材料203は、図2に示すように、酸化ダイヤモンド触媒微粒子204から放射状に成長し、第一の導電性材料202と接触し、複数のシリコン粒子201を連結する。第二の導電性材料203は、マリモ状に広がって成長するので、負極材料全体の導電性ネットワークとして機能する。第二の導電性材料203に、第一の導電性材料202が被覆されているシリコン粒子201がぶどう房状に付着し、連結されている。第二の導電性材料203は、繊維状炭素なので、FC(Fiber-like Carbon)とも表記する。

#### 【0070】

第二の導電性材料203の長さは、シリコン粒子201の一次粒子の平均粒径の通常1/2以上であれば、シリコン粒子201同士を連結することが可能になる。第二の導電性材料203の長さの上限は限定されないが、シリコン粒子201の一次粒子の平均粒径の通常1倍~3倍である。また、第二の導電性材料203は充放電に寄与しないので、体積が小さいことが望ましい。第二の導電性材料203の平均直径は、シリコン粒子201の一次粒子の平均粒径の通常1/10以下であればよく、例えば100nm以下であり、好ましくは50nm以下であり、より好ましくは10nm以下である。第二の導電性材料203の平均直径が前記範囲であることで、第二の導電性材料203は体積比率を小さくすることができる。なお、第二の導電性材料203の平均直径及び長さは、平均直径であれば、例えばTEM写真において無作為に選択した10個~50個の第二の導電性材料20

40

50

3の直径の円相当径の平均値とすることができ、長さであれば、例えばSEM写真において無作為に選択した10個～50個の第二の導電性材料203の長さの平均値とすることができる。第二の導電性材料203の長さ及び直径は、触媒含有量、原料ガス組成、流速、反応槽の温度、反応時間などのパラメータを適宜変更することで、制御することができる。

#### 【0071】

第二の導電性材料203の含有量は、シリコン粒子201及び第一の導電性材料202の合計重量と第二の導電性材料203の重量の比（シリコン粒子201及び第一の導電性材料202：第二の導電性材料203）が通常85：15～98：2の範囲、換言すると、シリコン粒子201及び第一の導電性材料202の合計重量に対する第二の導電性材料203の重量比（第二の導電性材料203 / （シリコン粒子201 + 第一の導電性材料202））が通常0.020～0.176の範囲になるように調整される。第二の導電性材料203の含有量が前記範囲であることで、第一の導電性材料202と第二の導電性材料203が、最適な組成となつて、充放電時の体積変化があつても、導電性ネットワークが強固になる。

10

#### 【0072】

第二の導電性材料203の組成は、製造後の負極活物質に含まれるシリコン量を測定し、以下の式によって決定することができる。シリコンの分析には、重量法（JIS G 1212の附属書1、二酸化けい素重量法（1））を適用することができる。第一の導電性材料202の組成は、乾式混合前の混合組成になる。

20

#### 【0073】

第二の導電性材料組成（重量％） = 100 - シリコン組成（重量％） - 第一の導電性材料組成（重量％） 式2

#### 【0074】

図2に、負極材料が、充電前の状態（放電状態、左側の図）から、充電状態（右側の図）に変化する様子を示す。シリコン粒子201及び第一の導電性材料202の合計重量に対する第二の導電性材料203の重量比（第二の導電性材料203 / （シリコン粒子201 + 第一の導電性材料202））を前記範囲にすると、放電状態から充電状態へ変化しても導電性ネットワークが維持され、そのまま放電状態に復帰することができる。

#### 【0075】

本発明の負極材料（シリコン粒子複合体ともいう）は、一次粒子と、二次粒子で構成され、負極に含まれる。一次粒子は、シリコン粒子201 1個及び第一の導電性材料202からなり、シリコン粒子複合体を機械的に解砕することで得られる最小単位である。二次粒子は、複数のシリコン粒子201の一次粒子が、第一の導電性材料202により電氣的に接続され、粒子状に集合した塊状の粒子である。負極内部では、二次粒子が、第二の導電性材料203によって電氣的に連絡されているので、全てのシリコン粒子が充電、放電することができる。第二の導電性材料203によって電氣的に連絡された複数の炭素被覆シリコン粒子は、凝集体となつて粉状になるので、他の凝集体と区別することができる。その凝集体は、レーザー散乱による粒度分布測定により測定したときに、 $D_{50}$ が通常 $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ であり、さらに $D_{50}$ が $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ になると、負極スラリを集電体へ塗布したときに平滑な負極面ができるので、さらに好ましい。

30

40

#### 【0076】

本発明のシリコン粒子複合体の二次粒子は、複数のシリコン粒子201の一次粒子及び第一の導電性材料202からなり、その平均粒径（ $D_{50}$ ）は、負極合剤層の厚さ以下になるように規定される。シリコン粉末中に合剤層厚さ以上のサイズを有する粗粒がある場合、予めふるい分級、風流分級などにより粗粒を除去し、合剤層厚さ以下の粒子を作製する。なお、平均粒径は、レーザー散乱を利用した粒度分布計を用いて、測定することが可能である。

#### 【0077】

本発明の負極材料には、黒鉛をさらに混合することができる。黒鉛自身が導電性を有し

50

ているため、第一の導電性材料202や第二の導電性材料203と接触すると、負極材料全体に導電性を付与することができる。また、黒鉛が理論容量372 Ah/kgの容量を有しているため、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能になる。

【0078】

黒鉛の添加量は、以下のように制御すると、高容量な負極材料を得ることができる。第一の導電性材料202及び第二の導電性材料203の二種類の材料に含まれる炭素の合計、又は第一の導電性材料202、第二の導電性材料203、及び黒鉛の三種類の材料に含まれる炭素の合計を総炭素量と定義したときに、シリコンの重量に対する総炭素量の比(総炭素量/シリコン)を、通常0.5~1.5とする。

【0079】

本発明の負極材料を用いて、負極108を製造する。まず、本発明の負極材料である負極活物質とバインダと溶媒とを混合して負極スラリを調製する。

【0080】

バインダとしては、限定されないが、ポリアミドイミド、PVDF、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体(PVDF-HFP)、スチレンブタジエンゴムとカルボキシメチルセルロースのバインダなどが挙げられる。バインダとしては、他にも、フッ素ゴム、エチレン・プロピレンゴム、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸メチル、キトサン、アルギン酸、ポリイミド、ポリアミドなどを用いることができる。バインダとしては、リチウムイオン二次電池における負極表面上で分解せず、電解液に溶解しないものであれば、本発明に使用することができる。バインダとしてはポリアミドイミドが望ましい。

【0081】

バインダとしては、シリコン粒子201表面の少なくとも一部を被覆し、リチウムイオンを透過する材料を選択することが望ましい。充電時には、電解液中のリチウムイオンがバインダを透過し、シリコン粒子201表面に到達すれば、リチウムイオンを吸蔵することができる。逆に、放電時には、シリコン粒子201表面からバインダを経由して、電解液へリチウムイオンを放出する。バインダがシリコン粒子201表面を覆うことで、電解液の還元反応を抑制するので、初回の充放電効率(クーロン効率)を高め、サイクル寿命を向上させることができる。バインダはリチウムイオン伝導体として働き、第一の導電性材料202は電子伝導体として働くので、充放電によってシリコン粒子201の体積変化があっても、バインダなどが体積変化に追従し、イオンと電子の伝導性が悪化しにくくなると考えられる。

【0082】

バインダは、第一の導電性材料202と一体になった複合層として、シリコン粒子201表面の少なくとも一部の上に、形成されていてもよい。複合層が、電子とイオンの両方を伝達する働きをするからである。

【0083】

負極スラリを調製するために用いる溶媒としては、バインダを溶解させるものであればよく、例えばバインドとしてポリアミドイミドを使用するときには1-メチル-2-ピロリドンを用いることができる。バインダの種類に応じて、溶媒は選択される。負極材料の分散処理には、公知の混練機、分散機を用いることができる。

【0084】

負極スラリの調製には、公知の技術を適用可能であり、負極活物質、バインダを分散可能な溶媒を用いることが可能である。

【0085】

次に、負極スラリを負極集電体に塗布し、溶媒を蒸発させて乾燥させ、負極集電体上に負極材料及びバインダからなる混合層である負極合剤層を形成させる。負極集電体上に負極スラリを塗布する方法は特に限定されず、例えばドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法などの既知の方法を採用することができる。また、スラリの塗布から乾燥までを複数回おこなうことにより、複数の負極合剤層を負極集電体に積層化させることも可能

10

20

30

40

50

である。

【0086】

本発明に利用可能な負極集電体には、厚さが通常 $10\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ である銅箔、孔径が通常 $0.1\text{mm}$ ～ $10\text{mm}$ である孔を有する、厚さが通常 $10\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ である銅製穿孔箔、エキスパンドメタル、発泡金属板などが用いられ、材質も銅の他に、ステンレス鋼、チタン、ニッケルなども適用可能である。本発明では、材質、形状、製造方法などに制限されることなく、任意の負極集電体を使用することができる。

【0087】

負極合剤層の厚さは、本発明の負極材料である負極活物質のレーザー散乱法により測定される平均粒径以上とすることが望ましい。負極合剤層の厚さを当該平均粒径未満にする  
10  
と、隣接する粒子間の電子伝導性が低下するからである。本発明の負極材料であるシリコン粒子複合体の二次粒子の平均粒径は、レーザー散乱粒度分布測定装置において測定したときに、 $D_{50}$ が通常 $5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ である。したがって、負極合剤層の厚さを $D_{50}$ より大きくすると、本発明のより高い効果を得ることができる。また、負極合剤層の厚さの上限は、 $50\mu\text{m}$ 以下にすることが望ましい。それ以上厚くなると、導電剤の量を増加させない限り、合剤の表面と負極集電体表面近傍の負極活物質の充電レベルにばらつきが生じ、偏った充放電が起こり得るからである。また、導電剤の量を増加させると、負極体積が嵩高になり、電池のエネルギー密度が低下する。

【0088】

負極スラリーを塗布し、例えば $80$ ～ $120$ で溶媒を気化した後に、例えば $200$   
20  
～ $400$ の熱処理によりバインダを硬化させ、ロールプレスによって加圧成形することにより、負極集電体上に負極合剤層を形成させた負極108を作製することができる。負極合剤層の密度(負極密度ともいう)は、通常 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ ～ $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲である。負極密度が前記範囲であることにより、負極合剤層に空間を確保して、図2のようにシリコン粒子201が膨張したときにも、負極合剤層に空間が残り、電解液のチャンネルが保持される。そのため、充電状態においても、リチウムイオンが負極の内部に拡散することができ、リチウムイオンの吸蔵が可能になる。また、逆に放電する場合にも、シリコン粒子201の近傍に電解液が存在するため、リチウムイオンを電解液に放出することが可能になる。

【0089】

本発明の負極材料を含む負極は、高容量で、レート特性に優れており、したがって、本発明の負極材料を使用することにより、高容量でレート特性に優れたリチウムイオン二次電池を搭載した蓄電装置を提供することが可能になる。  
30

【0090】

(電解液の製造)

本実施形態では、電解液は、溶媒及び電解質を含む。

【0091】

電解液に使用可能な溶媒は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、2-メ  
40  
チルトetraヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、テトラヒドロフラン、1,2-ジエトキシエタン、クロルエチレンカーボネート、クロルプロピレンカーボネートなどからなる群から選択される1種以上の非水溶媒がある。本発明の電池に内蔵される正極あるいは負極上で分解しなければ、これ以外の溶媒を用いてもよい。

【0092】

また、電解質には、化学式で $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$   
3、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、あるいはリチウムトリフルオロメ  
50

タンスルホンイミドで代表されるリチウムのイミド塩などの多種類のリチウム塩がある。これらの塩を、上述の溶媒に溶解してできた非水電解液を電池用電解液として使用することができる。本発明の電池に内蔵される正極あるいは負極上で分解しなければ、これ以外の電解質を用いてもよい。

**【0093】**

本実施形態において使用可能な電解液の代表例として、エチレンカーボネートにジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどを混合した溶媒に、電解質として六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、あるいはホウフッ化リチウム ( $\text{LiBF}_4$ ) を溶解させた溶液がある。

**【0094】**

本実施形態では、溶媒や電解質の種類、溶媒の混合比に制限されることはない。また、前記の電解液以外にも、他の電解液も利用可能である。

**【0095】**

例えば、非水電解液の代わりに、固体高分子電解質（ポリマー電解質）を用いることができる。この場合には、エチレンオキシド、アクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、メタクリル酸メチル、ヘキサフルオロプロピレンのポリエチレンオキシドなどのイオン導電性ポリマーを電解質に用いることができる。これらの固体高分子電解質を用いた場合、前記セパレータ109を省略することができる利点がある。

**【0096】**

また、ポリフッ化ビニリデンと非水電解液の混合物（ゲル電解質）を用いることも可能である。

**【0097】**

さらに、イオン性液体を用いることができる。例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート ( $\text{EMI-BF}_4$ )、リチウム塩  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  ( $\text{LiTFSI}$ ) とトリグライムとテトラグライムの混合錯体、環状四級アンモニウム系陽イオン（N-メチル-N-プロピルピロリジニウムが例示される。）及びイミド系陰イオン（ビス（フルオロスルホニル）イミドが例示される。）より正極と負極にて分解しない組み合わせを選択して、本発明のリチウムイオン二次電池に用いることができる。

**【0098】**

（リチウムイオン二次電池の組み立て）

電極群の構造は、図1に示した角型構造のものであってもよいし、円筒形あるいは扁平状などの任意の形状に捲回したもの、短冊状など、種々の形状にすることができる。電池容器の形状は、電極群の形状に合わせ、円筒型、偏平長円形状、角型などの形状を選択してもよい。

**【0099】**

正極107と、セパレータ109と、負極108とを積層して電極群を構成する。セパレータ109は、正極107と負極108の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを正極と負極間で移動させる媒体として機能する。

**【0100】**

電極群の末端に配置されている電極と電池容器102の間にも、セパレータ109を挿入し、正極107と負極108が電池容器102を通じて短絡しないようにする。

**【0101】**

電極群は、上部におけるリード線を介して外部端子に電氣的に接続されている。具体的には、正極107は正極リード線110を介して蓋103の正極外部端子104に接続されている。負極108は負極リード線111を介して蓋103の負極外部端子105に接続されている。リード線110、111の形状、材質は、電流を流したときにオーム損失を小さくすることのできる構造であり、かつ電解液と反応しない材質であれば、電池容器102の構造に応じて任意に選択することができる。例えば、リード線110、111は、ワイヤ状、板状、箔状などの任意の形状を採ることができる。

**【0102】**

10

20

30

40

50



その後、蓋 103 を電池容器 102 に密着させ、電池全体を密閉する。例えば、かしめによって、蓋 103 を電池容器 102 に取り付けることができる。電池を密閉する方法には、溶接、接着など公知の技術を適用してもよい。

#### 【0103】

電解液の注入方法は、蓋 103 を電池容器 102 から取り外して電極群に直接、添加する方法、あるいは蓋 103 に設置した注液栓 106 から添加する方法がある。

#### 【0104】

なお、注液栓 106 は、正極 107 又は負極 108 に電解質を添加するときに用いるが、予め電極に電解質を保持させているときには、注液栓 106 は不要である。

#### 【0105】

本発明のリチウムイオン二次電池は、前記負極材料を含むため、高容量で、レート特性に優れている。

#### 【実施例】

#### 【0106】

次に、実施例及び比較例に基づき本実施形態をさらに詳細に説明するが、本実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0107】

実施例では、下記で説明する事項以外は、前記で説明した（本発明の一実施形態のリチウムイオン二次電池の構成）、（正極の製造）、（負極の製造）、（電解液の製造）、及び（リチウムイオン二次電池の組み立て）に基づいて、図 1 に示す構造を有するリチウムイオン二次電池を製造した。

#### 【0108】

#### （正極 107 の製造）

正極活物質は、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  を使用した。

#### 【0109】

正極スラリのバインダには P V D F を使用し、溶媒には 1 - メチル - 2 - ピロリドンを使用した。正極スラリの分散処理には、公知の混練機、分散機を使用した。

#### 【0110】

#### （負極 108 の製造）

負極活物質として、下記の表 1 に示す組成の負極材料を使用した。

#### 【0111】

炭素被覆シリコンの製造は以下の通り行った。まず、シリコン粉末とカーボンブラック（C B）を重量比で 70 : 30 ~ 90 : 10 の組成で混合し、続いて、遊星ボールミルを用いて攪拌し、シリコン粒子表面にカーボンブラック（第一の導電性材料）を付着させ、炭素被覆シリコンを製造した。なお、シリコン粒子とカーボンブラック（C B）の混合比は、表 1 の負極材料の重量組成の欄に示した。

#### 【0112】

次に、第二の導電性材料の作製は以下の通り行った。まず、前記の炭素被覆シリコンと酸化物ダイヤモンド触媒微粒子を、重量比 1 : 9 で採取した。これを湿式 1、2 又は 3 の分散方式によって混合した。なお、湿式 1 では 2 - プロパノールを用い、湿式 2 ではヘキサンを用い、湿式 3 では体積比 1 : 9 の 2 - プロパノールとヘキサンの混合溶媒を用いた。

#### 【0113】

分散処理後に、室温にて溶媒を乾燥させて、さらに真空下で溶媒を完全に除去した。

#### 【0114】

続いて、前記で製造した炭素被覆シリコンと酸化物ダイヤモンド触媒微粒子の混合物を反応槽に設置した。反応槽を電気炉により 600 まで昇温し、続いて、原料ガスとしてプロパンを用いて、希釈ガスとして Ar を用いて、プロパンの流量が 10 % で流量が 100 s c c m（s c c m は  $\text{cm}^3 / \text{分}$  である）になるように、原料ガスとしてのプロパンを反応槽に供給した。反応時間は 60 分とし、60 分経過後に、電気炉の通電を停止し、反

10

20

30

40

50

応槽を自然冷却することにより、負極活物質を製造した。なお、酸化ダイヤモンド触媒微粒子と炭素被覆シリコン粒子の重量比は、1：9とした。

【0115】

また、バインダにはポリアミドイミドを使用し、溶媒には1-メチル-2-ピロリドンを使用して、負極スラリを作製した。なお、負極スラリの分散処理には、公知の混練機、分散機を使用した。当該負極スラリを、厚さ10 $\mu$ mの圧延銅箔上に、ドクターブレード法により一回塗布し、100 で乾燥した後に、真空中にて300 の熱処理を施して、バインダを硬化させた。

【0116】

(電解液Lの製造)

電解液Lは、1モル濃度(1M=1mol/dm<sup>3</sup>)のLiPF<sub>6</sub>をエチレンカーボネート(ECと示す)とエチルメチルカーボネート(EMCと示す)の混合溶媒に溶解させることで調整した。ECとEMCの混合割合は体積比率で1：2とした。電解質濃度は1モル濃度を基準値とした。また、電解液には1重量%のビニレンカーボネートを添加した。

10

【0117】

(リチウムイオン二次電池101の組み立て)

セパレータ109として、厚さ25 $\mu$ m、空隙率45%のポリエチレン単層を使用した。なお、蓋103は、かしめによって、電池容器102に取り付けた。また、製造したりチウムイオン二次電池101の定格容量(計算値)は3Ahとした。電極塗布量を変更した場合には、電極の面積と枚数を変化させ、定格容量が得られるように、電極サイズを調整した。

20

【0118】

(実施例1~7)

表1に、実施例の負極材料の仕様、バインダを含む負極合剤の組成、及び負極密度を示す。本発明の第二の導電性材料は、繊維状炭素(FC; Fiber-like carbon)と表示する。

【0119】

第一の導電性材料は、カーボンブラック(CB)であり、CBの重量組成は、シリコン粒子とCBの混合前の組成である。第二の導電性材料の組成は、CVD装置にて原料ガスを熱分解させた後に得られた負極活物質の重量変化から求めた(式2参照)。

30

【0120】

実施例1~4は、CB/Siの組成を0.333~0.053の範囲で変化させ、FC/(Si+CB)の重量比を一定にしたときの負極活物質の実施態様である。なお、実施例3の炭素被覆シリコン粒子の粉末の粒度分布を、当該粉末と、水と、少量の界面活性剤とを混合して分散させた分散液を用いて、レーザー散乱粒度分布測定装置により測定したところ、D<sub>50</sub>は7.8 $\mu$ mであり、D<sub>90</sub>は20 $\mu$ mであった。また、炭素被覆シリコン粒子と酸化ダイヤモンド触媒微粒子との混合時には、溶媒として2-プロパノールを用いて、湿式法により混合した(湿式1)。これを用いて、CVDにより第二の導電性材料(FB)を成長させた。

40

【0121】

実施例5は、実施例3で作製した負極活物質に、平均粒径20 $\mu$ mの天然黒鉛粉末を混合させたものを、負極に用いた実施例である。

【0122】

実施例6は、溶媒としてヘキサンを用いて、湿式法により、炭素被覆シリコン粒子と酸化ダイヤモンド触媒微粒子とを混合した(湿式2)。これを用いて、CVDにより第二の導電性材料(FB)を成長させた。

【0123】

実施例7は、溶媒として体積比1：9の2-プロパノールとヘキサンの混合溶媒を用いて、湿式法により、炭素被覆シリコン粒子と酸化ダイヤモンド触媒微粒子とを混合した(

50

湿式3)。これを用いて、CVDにより第二の導電性材料(FB)を成長させた。

【0124】

実施例8は、乾式法により、炭素被覆シリコン粒子と酸化ダイヤモンド触媒とを混合した(乾式)。これを用いて、CVDにより第二の導電性材料(FB)を成長させた。

【0125】

【表1】

実施例	負極材料の重量組成 (wt%)				重量比		分散 方式*	負極合剤の重量組成 (wt%)		負極密度 (g/cm <sup>3</sup> )
	Si	CB	FC	黒鉛	CB/Si	FC/(Si+CB)		負極材料	バインダ	
実施例1	64.1	21.4	14.5	0.0	0.333	0.170	湿式1	85	15	0.9~1.1
実施例2	68.4	17.1	14.5	0.0	0.250	0.170	湿式1	85	15	0.9~1.1
実施例3	77.0	8.6	14.5	0.0	0.111	0.170	湿式1	85	15	0.9~1.1
実施例4	81.2	4.3	14.5	0.0	0.053	0.170	湿式1	85	15	0.9~1.1
実施例5	46.2	5.1	8.7	40.0	0.111	0.170	湿式1	85	15	0.9~1.1
実施例6	77.0	8.6	14.5	0.0	0.111	0.170	湿式2	85	15	0.9~1.1
実施例7	77.0	8.6	14.5	0.0	0.111	0.170	湿式3	85	15	0.9~1.1
実施例8	77.0	8.6	14.5	0.0	0.111	0.170	乾式	85	15	0.9~1.1

\*分散方式は炭素被覆シリコン粒子と酸化ダイヤモンド触媒微粒子との混合方式を示す。

【0126】

表2に実施例のリチウムイオン二次電池の評価結果を示す。リチウムイオン二次電池の評価では、各実施例の電池について、初期エージングの処理を行った。まず、開回路の状態から充電を開始した。0.2CA電流にて、4.2Vに到達した時点でその電圧を維持し、電流が1/10になるまで充電を継続した。その後30分の休止時間を設けて、0.2CAにて放電を始めた。電池電圧が2.8Vに達したときに放電を停止させ、30分の休止を行った。同じように、充電と放電を5回繰り返して、電池の初期エージングの処理を終了させた。

【0127】

次いで、充電は初期化時の条件とし、0.5CAと1CAの放電試験を実施した。表2に、その放電容量を示す。

【0128】

いずれの実施例においても、初回充放電効率が85%を超え、初期容量は設計値に一致した。また、0.2CAに対する0.5CA、1CAの放電容量比も高い結果となった。本発明の構成により、高容量で、レート特性に優れた負極を得ることができた。

【0129】

10

20

30

【表 2】

実施例	初回充放電効率(%)	放電容量(mAh)				放電容量比(%)	
		設計値	0.2CA	0.5CA	1CA	0.5CA	1CA
実施例1	85	4.0	4.0	3.9	3.5	97	88
実施例2	85	4.3	4.3	4.1	3.7	97	87
実施例3	86	4.8	4.8	4.7	4.1	98	86
実施例4	83	5.1	5.1	4.7	4.2	93	82
実施例5	85	3.3	3.3	3.2	2.8	98	87
実施例6	86	4.8	4.8	4.7	4.1	98	86
実施例7	86	4.8	4.8	4.7	4.1	98	86
実施例8	83	4.3	4.8	4.7	4.1	98	86

10

## 【0130】

(比較例1～3)

比較例では、以下で説明する負極活物質を使用した以外は、実施例と同様にしてリチウムイオン二次電池を製作した。

## 【0131】

比較例1は、負極活物質として、第一の導電性材料が被覆されているシリコン粒子の粉末のみをそのまま使用し、第二の導電性材料の組成をゼロとした。

20

## 【0132】

比較例2は、負極活物質として、シリコン粒子の粉末をそのまま酸化ダイヤモンド触媒微粒子と混合して、第二の導電性材料を成長させたものを使用し、第一の導電性材料の組成をゼロとした。

## 【0133】

比較例3は、負極活物質として、シリコン粒子の粉末と、第一の導電性材料と、第二の導電性材料とを乾式で混合しただけのものを使用した。

## 【0134】

表3に、比較例の負極材料の仕様、バインダを含む負極合剤の組成、及び負極密度を示す。

30

## 【0135】

【表3】

比較例	負極材料の重量組成 (wt%)				重量比		分散方式*	負極合剤の重量組成 (wt%)		負極密度 (g/cm <sup>3</sup> )
	Si	CB	FC	黒鉛	CB/Si	FC/(Si+CB)		負極材料	バインダ	
比較例1	90.0	10.0	0.0	0.0	0.111	0.000	-	85	15	0.9~1.1
比較例2	90.0	0.0	10.0	0.0	0.000	0.111	湿式1	85	15	0.9~1.1
比較例3	64.1	21.4	14.5	0.0	0.333	0.170	-	85	15	0.9~1.1

40

\*分散方式はシリコン粒子と酸化ダイヤモンド触媒微粒子との混合方式を示す。

## 【0136】

表4に、比較例のリチウムイオン二次電池の評価結果を示す。評価方法は、実施例と同様に行った。比較例1では、0.2CAの放電容量は、実施例1及び2と同等であるものの、0.5CA、1CAのレート特性は低下した。また、比較例1の初回充放電効率は低かった。比較例2では、初回充放電効率が低く、放電容量も大きく低下した。比較例3では、初回充放電効率及び0.2CAの放電容量は高かったものの、0.5CA、1CAのレート特性が低下した。

## 【0137】

50

【表 4】

比較例	初回充放電効率(%)	放電容量(mAh)				放電容量比(%)	
		設計値	0.2CA	0.5CA	1CA	0.5CA	1CA
比較例1	65	5.6	3.4	2.0	1.5	60	45
比較例2	55	5.6	2.8	1.5	0.8	55	30
比較例3	82	4.0	3.8	2.6	1.9	68	51

## 【0138】

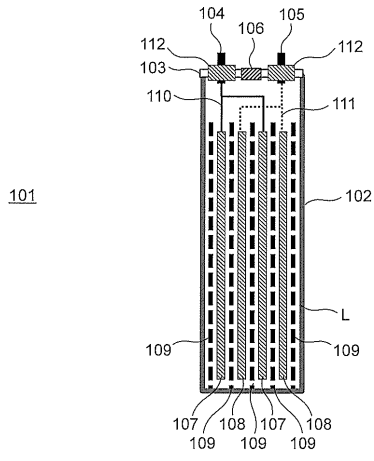
以上、本実施形態の実施の形態を詳述してきたが、具体的な構成はこの実施形態に限定されるものではなく、本実施形態の要旨を逸脱しない範囲における設計変更等があっても、それらは本実施形態に含まれるものである。 10

## 【符号の説明】

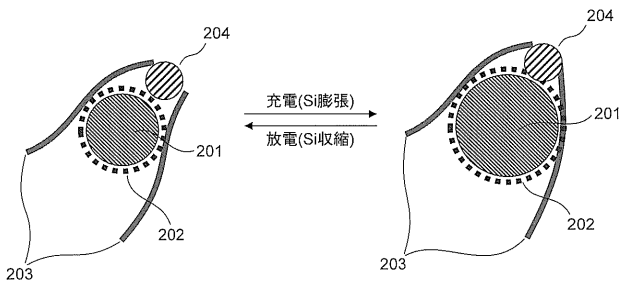
## 【0139】

- 101 リチウムイオン二次電池
- 102 電池容器
- 103 蓋
- 104 正極外部端子
- 105 負極外部端子
- 106 注液栓 20
- 107 正極
- 108 負極
- 109 セパレータ
- 110 正極リード線
- 111 負極リード線
- 112 絶縁シール部材
- L 電解質
- 201 シリコン粒子
- 202 第一の導電性材料
- 203 第二の導電性材料 30
- 204 酸化ダイヤモンド触媒微粒子

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 鵜野 美佳

茨城県日立市中成沢町四丁目1番1号 国立大学法人茨城大学 工学部内

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 AA08 AA12 BA16 BA17 CA07 CA08 CA09 CB08  
CB11 EA10 EA12 FA16 FA17 FA18 GA02 GA10 GA22 HA01  
HA04 HA07