

(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2012-178344

(P2012-178344A)

(43) 公開日 平成24年9月13日(2012.9.13)

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

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2012-20936 (P2012-20936)	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成24年2月2日(2012.2.2)	(74) 代理人	100145104 弁理士 藤館 祥治
(31) 優先権主張番号	特願2011-21160 (P2011-21160)	(74) 代理人	100123032 弁理士 小林 美貴
(32) 優先日	平成23年2月2日(2011.2.2)	(74) 代理人	100118072 弁理士 醍醐 美知子
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	安田 陽 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内
		(72) 発明者	大関 克知 千葉県香取郡多古町水戸1 日立化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合材料、その製造方法、リチウムイオン二次電池用負極、及びリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】リチウムイオン二次電池に用いた際に、高容量かつ繰り返し充放電時のサイクル特性に優れ、またサイクル初期の充放電効率に優れる複合材料を提供すること。

【解決手段】Siを主体とする固相Aと、Cr及びTiから選択される少なくとも1種とSiとの金属間化合物からなる固相Bと、を含む粒子が、炭素材料と複合化されてなる複合材料である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

S i を主体とする固相 A と、C r 及び T i から選択される少なくとも 1 種と S i との金属間化合物からなる固相 B と、を含む粒子が、炭素材料と複合化されてなる複合材料。

## 【請求項 2】

前記炭素材料の含有比率が、5 質量% ~ 40 質量% である請求項 1 に記載の複合材料。

## 【請求項 3】

レーザ回折粒度分布計により測定される体積基準のメディアン粒子径が  $0.1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$  であり、窒素吸着測定法より求められる比表面積が  $0.5 \text{m}^2/\text{g} \sim 15 \text{m}^2/\text{g}$  であり、真密度が  $2.2 \text{g}/\text{cm}^3 \sim 4.0 \text{g}/\text{cm}^3$  である請求項 1 又は請求項 2 に記載の複合材料。

10

## 【請求項 4】

前記固相 A における S i の結晶子サイズが  $40 \text{nm}$  以下である請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の複合材料。

## 【請求項 5】

前記固相 A 及び前記固相 B はそれぞれ結晶及び非晶質の少なくとも一方の領域からなり、線源として波長  $1.5406 \text{nm}$  の Cu K 線を使用したときの、前記固相 B に由来する  $2\theta = 40.5^\circ \sim 44.5^\circ$  の X 線回折ピーク強度に対する前記固相 A に由来する  $2\theta = 27.5^\circ \sim 30.5^\circ$  の X 線回折ピーク強度比が  $0.35$  以下である請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の複合材料。

20

## 【請求項 6】

リチウムイオン二次電池用電極に用いる請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の複合材料。

## 【請求項 7】

S i と C r 及び T i から選択される少なくとも 1 種とを含む合金と、炭素材料とを、鉄、クロム鋼又はジルコニアからなる球状のメディアを存在させたボールミル中で粉碎造粒することを含む、請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の複合材料の製造方法。

## 【請求項 8】

集電体と

前記集電体上に設けられた、請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の複合材料を活性物質として含む負極材層と、

30

を有するリチウムイオン二次電池用負極。

## 【請求項 9】

正極と、請求項 8 に記載の負極と、電解質と、を備えるリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、複合材料、その製造方法、それを用いたリチウムイオン二次電池用負極、及びリチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

40

## 【0002】

近年、携帯電話及びパソコン等の通信・電気・電子機器の主電源として利用されているリチウムイオン二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度である特長を有している。

## 【0003】

このリチウムイオン二次電池は、負極材料として金属リチウムを用いた場合、リチウムが卑な金属であるため、高電圧を取り出すことができ、エネルギー密度の高い電池となる。しかしながら、充放電を繰り返すと負極からリチウムがデンドライト状に析出し、絶縁体であるセパレータを貫通し、正極と短絡するようになるため、低い信頼性と充放電のサイクル特性が低下するという課題がある。

## 【0004】

50

このような課題を解消するため、現在では金属リチウムに替わる負極材料として、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素材料を使用した電池が実用化に至っている。通常、負極材料に炭素材料を用いた場合、その充電反応は炭素材料中にリチウムイオンが吸蔵される反応であるため、金属リチウムが析出せず、デンドライトによる内部短絡の問題は解決される。

#### 【0005】

しかし、これまで用いられてきた炭素材料の中で、黒鉛系炭素材料は放電容量に $372 \text{ mAh/g}$ という理論的な容量限界があることが知られている。一方で、非黒鉛系炭素材料は放電容量が大きいものの、不可逆容量は大きく、電池設計段階で非常に大きな損失を生むという課題がある。

10

#### 【0006】

このような背景の中で、年々、電子・電気機器の更なる高性能化に伴い、リチウムイオン二次電池の高容量化が急務となっている。

#### 【0007】

そこで、リチウムイオン二次電池の更なる高容量化を図るため、デンドライトによる内部短絡を起こすおそれがなく、且つ炭素材料と比較して理論容量の高い負極材料の研究が活発に行われている。

#### 【0008】

現在、注目されているのがSiやSnなどの元素を含む合金系負極材料である。SiやSn等の金属元素はリチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出可能であり、更に炭素材料と比較して非常に大きな容量の充放電が可能である。

20

例えば、特許文献1では遷移元素からなる非鉄金属の珪化物材料、特許文献2ではSi、Sn等の相と、Si、Sn等を構成元素の一つとする金属間化合物からなる相を共に含む粒子からなる材料を負極材料とすることが報告されている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0009】

【特許文献1】特開平7-240201号公報

【特許文献2】特開平11-86853号公報

#### 【発明の概要】

30

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

しかしながら、上記で示した負極材料には、それぞれ以下に示すような課題がある。

特許文献1に示された遷移元素からなる非鉄金属の珪化物負極材料を用いたリチウムイオン二次電池は、天然黒鉛負極材料と同等のサイクル特性を示しているが、その電池容量は最大で12%程度しか増加されておらず、容量の大幅な増加が望まれる。

#### 【0011】

特許文献2に示された負極材料を用いたリチウムイオン二次電池は、充放電に伴う体積変化の大きいSi、Sn等の相を、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{NiSi}_2$ 等の充放電に伴う体積変化の小さい相で被覆することによって、互いの体積変化を緩和しサイクル特性を改善したものである。しかし、初期の不可逆容量が大きいという課題を有しており、電池設計段階で大きな損失を生むという課題がある。

40

#### 【0012】

そこで、本発明は、リチウムイオン二次電池に用いた際に、高容量かつ繰り返し充放電時のサイクル特性に優れ、またサイクル初期の充放電効率に優れる複合材料を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0013】

本発明者らの鋭意検討の結果、上記課題の解決には下記複合材料が有効であることを見出し、本発明の完成に至った。

50

## 【0014】

本発明は、Siを主体とする固相Aと、Cr及びTiから選択される少なくとも1種とSiとの金属間化合物からなる固相Bと、を含む粒子が、炭素材料と複合化されてなる複合材料に関する。

## 【0015】

また、前記炭素材料の含有比率が、5質量%～40質量%であることが好ましい。

## 【0016】

そして、レーザ回折粒度分布計により測定される体積基準のメディアン粒子径が0.1 $\mu\text{m}$ ～20 $\mu\text{m}$ であり、窒素吸着測定法より求められる比表面積が0.5 $\text{m}^2/\text{g}$ ～15 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、真密度が2.2 $\text{g}/\text{cm}^3$ ～4.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ であることが好ましい。

10

## 【0017】

前記固相AにおけるSiの結晶子サイズは、40nm以下であることが好ましい。

## 【0018】

前記固相A及び前記固相Bはそれぞれ結晶及び非晶質の少なくとも一方の領域からなり、線源として波長1.5406nmのCuK $\alpha$ 線を使用したときの、前記固相Bに由来する $2\theta = 40.5$ 度～ $44.5$ 度のX線回折ピーク強度に対する前記固相Aに由来する $2\theta = 27.5$ 度～ $30.5$ 度のX線回折ピーク強度比が0.35以下であることが好ましい。

## 【0019】

前記複合材料は、リチウムイオン二次電池用電極に用いることが好ましい。

20

## 【0020】

また、本発明は、Si、Cr及びTiから選択される少なくとも1種を含む合金と、炭素材料とを、鉄、クロム鋼又はジルコニアからなる球状のメディアを存在させたボールミル中で粉碎造粒することを含む、前記複合材料の製造方法に関する。

## 【0021】

更に、本発明は、集電体と、前記集電体上に設けられた前記複合材料を活物質として含む負極材層と、を有するリチウムイオン二次電池用負極に関するものである。

## 【0022】

また、本発明は、正極と、前記リチウムイオン二次電池用負極と、電解質と、を備えるリチウムイオン二次電池に関する。

30

## 【発明の効果】

## 【0023】

本発明によれば、リチウムイオン二次電池に用いた際に、高容量かつ繰り返し充放電時のサイクル特性に優れ、またサイクル初期の充放電効率に優れた複合材料が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0024】

【図1】実施例2で作製した複合材料の粉末X線回折によるパターン図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0025】

本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

40

さらに本明細書において組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

## 【0026】

## &lt; 複合材料 &gt;

本発明の複合材料は、リチウムイオン電池電極の負極材料として好適に使用されるものである。その複合材料は、Siを主体とする固相Aと、Cr及びTiから選択される少なくとも1種とSiとの金属間化合物を含む固相Bと、を含む粒子であり、更には前記粒子が炭素材料と複合化している。

50

## 【0027】

この複合材料において、固相Aは、リチウムの吸蔵・放出を担う相であり、電気化学的にリチウムとの反応が可逆的な相である。固相Aは、Siを主体とする相である。固相AがSiを主体とする場合、単位質量又は単位体積あたりの放電容量が大きくなる。

## 【0028】

更に、固相Aは、ホウ素、リン、遷移金属元素等の添加元素を含むことが好ましい。固相Aが前記添加元素を含むと、半導体であるSiの電気伝導性の低さが補われる。固相AがSi以外の元素を含む場合、固相A中におけるSiの含有率は、95atm%~99.99atm%であることが好ましく、97atm%~99.99atm%であることがより好ましく、98atm%~99.99atm%であることが更に好ましい。

10

## 【0029】

固相Bは、Cr及びTiから選択される少なくとも1種とSiとの金属間化合物を含んで構成される。その金属間化合物は、固相Aの低い電気伝導性を補助する役割、及び固相Aの充電時の体積膨張においても上記粒子の粒子形状を保持させる役割を担う相である。従って、固相Bは高い電気伝導性及び高強度を有した材料で構成されることが好ましく、固相Aとの親和性が高い材料で構成されることがより好ましい。

## 【0030】

具体的に、本発明における固相Bは、CrSi<sub>2</sub>及びTiSi<sub>2</sub>から選択される少なくとも1種で表されるシリサイド化合物を含んで構成されることが好ましい。前記固相Bは、CrSi<sub>2</sub>又はTiSi<sub>2</sub>の1種で構成されていても、CrSi<sub>2</sub>及びTiSi<sub>2</sub>の2種を含んで構成されていてもよく、充放電効率及びサイクル特性の向上の観点からCrSi<sub>2</sub>及びTiSi<sub>2</sub>の2種を含んで構成されることが好ましい。

20

以下、CrSi<sub>2</sub>及びTiSi<sub>2</sub>の2種のシリサイド化合物を含んで構成される固相Bを、(Cr, Ti)Si<sub>2</sub>相と示す場合がある。

## 【0031】

また、固相Bは、CrSi<sub>2</sub>及びTiSi<sub>2</sub>以外の、Siとの金属間化合物が混在していてもよい。例えば、M<sup>1</sup>Si<sub>2</sub>及びM<sup>2</sup>Si<sub>2</sub>(M<sup>1</sup>及びM<sup>2</sup>は、Cr及びTi以外の遷移金属元素を表す。)が上記粒子内に存在していてもよい。Cr及びTi以外の遷移金属元素としては、Fe、Ni、Cu、Zr、Hf、V、Nb、Mo、Mn、Co、Mg、Wなどを例示することができ、CrSi<sub>2</sub>及びTiSi<sub>2</sub>以外のSiとの金属間化合物としては、例えばFeSi<sub>2</sub>、NiSi<sub>2</sub>などを挙げるができる。

30

## 【0032】

上述の通り、前記固相Aの占める割合が多くなるほど単位質量又は単位体積あたりの放電容量が大きくなる。一方、前記固相Bの占める割合が多くなるほど電気伝導性が高くなり、また体積膨張においても粒子形状が保持されることから、サイクル特性が向上する。これら両者の利点のバランスから、前記固相Aと前記固相Bとの比率(at%)は、90:10~70:30であることが好ましく、85:15~75:25であることがより好ましく、85:15~80:20であることが更に好ましい。

## 【0033】

前記固相Aと前記固相Bとを含む粒子は、炭素材料と複合化されて、複合材料を形成している。ここでいう、複合化とは、固相A及び固相Bを含む粒子中のSiと炭素材料とがSi-C結合を形成している状態、あるいはそれぞれ単数又は複数の前記粒子と炭素材料とが一体となって同一の挙動を示す微小粒子の集合体を形成している状態をいう。これらの状態は、例えば、X線吸収微細構造(XAFS)、又はTEM-EELS法(透過電子顕微鏡-電子エネルギー損失分光法)を解析することによって分析することができる。

40

## 【0034】

炭素材料としては、例えば、鱗片状黒鉛、球状黒鉛等の天然黒鉛類、人造黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック等のカーボンブラック類などが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、複数を組み合わせて使用してもよい。

## 【0035】

50

前記炭素材料は、複合材料中5質量%~40質量%で添加されることが好ましく、5質量%~35質量%で添加されることがより好ましく、10質量%~30質量%で添加されることが更に好ましい。炭素材料の配合量が5質量%以上では、サイクル特性が向上する傾向にあり、一方で炭素材料の配合量が40質量%以下では、高容量化される。

【0036】

更に、本発明の複合材料は、炭素又はポリマーで被覆してもよい。複合材料を炭素又はポリマーで被覆することにより、充放電効率が向上する。被覆によって初回充放電効率が低下して、負極材の特性が低下しないように、被覆量を適宜決定することが好ましい。

【0037】

炭素又はポリマーの被覆方法としては、湿式混合法、化学蒸着法、メカノケミカル法などが挙げられる。均一かつ反応系の制御が容易で、複合粒子の形状が維持できるといった点から、化学蒸着法及び湿式混合法が好ましい。また、湿式混合法及びメカノケミカル法では、フェノール樹脂、スチレン樹脂などの高分子化合物、ピッチなどの炭化可能な固体物などを、固形のまま、または溶解物などにして処理を行うことができる。

10

【0038】

被覆層を形成する炭素源については特に限定はなく、化学蒸着法では脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素など用いることができる。具体的にはメタン、エタン、プロパン、トルエン、ベンゼン、キシレン、スチレン、ナフタレン、クレゾール、アントラセン、またはこれらの誘導体などが挙げられる。これら炭素源は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

20

【0039】

被覆するポリマーとしては、澱粉の誘導体、多糖類、水溶性セルロース誘導体、水溶性合成樹脂等が挙げられ、具体的には、デンプン、デンプンの誘導体、デキストリン、デキストリンの誘導体、シクロデキストリン、セルロースの誘導体、アルギン酸、アルギン酸の誘導体、プルラン、グリコーゲン、アガロース、カラギーナン、ペクチン、リグニンの誘導体、キシログルカン、ゼラチン、カゼイン、アラビノース、グルコース、マンノース、ガラクトース、スクロース、マルトース、ラクトース、セロビオース、トレハロース、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、システイン、シスチン、メチオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、リシン、アルギニン、フェニルアラニン、チロシン、ヒスチジン、トリプトファン、プロリン、オキシプロリン、グリシルグリシン、没食子酸、茶カテキン、柿カテキン、サッカリン、サッカリンの塩、ブチンジオール等が挙げられる。これらポリマーは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

30

【0040】

前記複合材料の体積基準のメディアン粒子径(D50%)は、0.1 $\mu$ m~20 $\mu$ mであることが好ましく、0.5 $\mu$ m~10 $\mu$ mであることがより好ましい。平均粒子径が20 $\mu$ m以下の場合、リチウムイオン二次電池用負極に用いた際に負極内での複合材料の分布が均一化し、更には、充放電時の膨張及び収縮が均一化することでサイクル特性の低下が抑えられる。また、メディアン粒子径が0.1 $\mu$ m以上では、負極密度が大きくなりやすく、高容量化しやすい。メディアン粒子径の測定には、レーザ回折粒度分布計などの既知の方法を採用することができる。

40

【0041】

複合材料の比表面積は、0.5 $m^2/g$ ~15 $m^2/g$ であることが好ましく、1.0 $m^2/g$ ~14 $m^2/g$ であることがより好ましく、3.0 $m^2/g$ ~13 $m^2/g$ であることが更に好ましい。比表面積が15 $m^2/g$ 以下の場合、得られるリチウムイオン二次電池の第一サイクル目の不可逆容量が減少する。更には、負極を作製する際に結着材の使用量が抑えられる。比表面積が0.5 $m^2/g$ 以上の場合では、電解液との接触面積が増加し、充放電効率が増大する。

比表面積の測定には、BET法(窒素ガス吸着法)などの既知の方法を採用することができる。

50

## 【0042】

また、複合材料の真密度は、前記比表面積との相関関係にあり比表面積が小さくなると真密度が大きくなる傾向にある。その真密度は  $2.2 \text{ g/cm}^3 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$  であることが好ましく、 $2.4 \text{ g/cm}^3 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$  であることがより好ましい。真密度の測定には、気相置換法などの既知の方法をとることができる。

## 【0043】

次に、複合材料における固相 A 及び固相 B の結晶状態について説明する。

固相 A 及び固相 B は、それぞれ結晶及び非晶質の少なくとも一方の領域からなることが好ましい。前記固相 A 及び前記固相 B がそれぞれ結晶及び非晶質の少なくとも一方の領域からなる複合材料をリチウムイオン二次電池用電極材料に用いた場合、充放電に伴う体積変化が抑制されて、粒子の割れが抑えられ、結果として、複合材料の集電体からの剥離によってサイクル特性が低下するのが抑えられる。

10

## 【0044】

ここで、上記固相 A 及び固相 B の結晶状態は、粉末 X 線回折装置を用いることによって確認することができる。X 線源として波長  $1.5406 \text{ nm}$  の Cu K 線を用い、 $2\theta = 10 \text{ 度} \sim 80 \text{ 度}$  の範囲で測定を行う。得られる回折スペクトルにおいて、固相 A 及び固相 B の結晶面に帰属されるピークの有無により判断する。それらの相が微細な結晶の領域からなる場合、比較的ブロードな回折ピークが観測される。また、それらの相が非晶質な領域からなる場合、粉末 X 線回折測定から得られる複合材料の回折スペクトルは、半値幅を認識できない程度のハローパターンが観測され、回折ピーク強度としては低下する。

20

## 【0045】

前記固相 A は、結晶であっても、非晶質であっても、結晶と非晶質の両方を含んでもよい。サイクル特性の向上の観点からは、前記固相 A において非晶質の占める割合が多くなっていることが好ましく、具体的には、結晶と非晶質の両方を含んでいる場合、又は非晶質の場合が好ましい。より好ましくは、前記固相 A に由来する  $2\theta = 27.5 \text{ 度} \sim 30.5 \text{ 度}$  の X 線回折ピーク強度が検出されない場合である。なお、回折ピークが観察されないとは、固相 A に由来する X 線回折ピーク近辺におけるベースラインからの変位がノイズレベル以下であることを意味し、具体的にはベースラインから変位がノイズ幅の 95% 以下であることを意味する。

前記固相 B は、結晶であっても、非晶質であっても、結晶と非晶質の両方を含んでもよく、好ましくは、結晶と非晶質の両方を含んでいる場合である。

30

## 【0046】

前記固相 A の結晶領域は、更に微結晶の状態であることが好ましい。具体的には、固相 A を構成する Si の結晶子サイズが  $40 \text{ nm}$  以下であることが好ましく、より好ましくは、 $25 \text{ nm}$  以下であり、更に好ましくは、 $10 \text{ nm}$  以下である。結晶子サイズが  $40 \text{ nm}$  以下の場合には、Si の充放電時の体積変化が抑えられて粒子割れが抑制され、集電体からの剥離によるサイクル特性の低下が抑制される。

固相 A を構成する Si の結晶子サイズは、透過型電子顕微鏡 (TEM) により直接観察でき、粉末 X 線回折分析で得られるピークの半値幅から、Scherrer の式を用いて求めることができる。

40

## 【0047】

なお、得られた回折スペクトルにおいて、Si の結晶面に帰属するピークが複数存在する場合には、回折強度が一番大きいメインピークに対して、Scherrer の式を用いて結晶子サイズを算出すればよい。

## 【0048】

前記固相 B の結晶子領域も、微結晶の状態であることが好ましい。固相 B の結晶子領域の長さも、透過型電子顕微鏡 (TEM) により直接観察でき、粉末 X 線回折分析で得られるピークの半値幅から求めることができる。固相 B の結晶子領域の長さは  $100 \text{ nm}$  以下であることが好ましく、 $80 \text{ nm}$  以下であることが好ましく、 $70 \text{ nm}$  以下であることが好ましい。

50

## 【0049】

固相Bに由来する $2\theta = 40.5^\circ \sim 44.5^\circ$ のX線回折ピーク強度に対する前記固相Aに由来する $2\theta = 27.5^\circ \sim 30.5^\circ$ のX線回折ピーク強度の面積比(XRD強度比)は、0.35以下であることが好ましく、より好ましくは0.30以下であり、更に好ましくは0.15以下である。XRD強度比が0.35以下の場合には、固相Bの結晶子領域の長さが抑えられることにより結晶子間の粒界が特定量存在し、充放電時の体積変化に粒子の機械的強度が追従してサイクル特性が向上する傾向にある。

## 【0050】

一例として、固相AがSi相からなり、固相Bが(Cr, Ti)Si<sub>2</sub>相から構成される合金粒子と、天然黒鉛と、を10時間、メカニカルアロイング法により処理した複合材料の回折パターンを図1に示す。この図1は、後述の実施例2で作製した複合材料の粉末X線回折である。メカニカルアロイング法については後述する。

10

## 【0051】

図1において、横軸は回折角 $2\theta$ (度)であり、縦軸は回折強度である。また、図中には、固相Aの結晶面に帰属されるピークを示し、 $2\theta$ は、固相Bの結晶面に帰属されるピークを示す。前記回折角 $2\theta$ の範囲にある固相A及び固相B(点線棒)の回折強度を用いてXRD強度比を算出すると、0.31である。

## 【0052】

<複合材料の製造方法>

本発明の複合材料の製造方法について説明する。

20

本発明における複合材料の製造方法は、SiとCr及びTiから選択される少なくとも1種とを含む合金と、炭素材料とを、鉄、クロム鋼又はジルコニアからなる球状のメディアを存在させたボールミル中で粉碎造粒することを含む。

## 【0053】

まず、Siを主体とする固相Aと、Cr及びTiから選択される少なくとも1種とSiとの金属間化合物からなる固相Bとを含む粒子(合金粒子)を準備する。前記合金粒子は市販品を入手してもよく、調製してもよい。

前記合金粒子は、構成する各元素を所定の割合で溶解槽にて加熱溶解させて合金溶湯を作製し、その合金溶湯を急凝固させて製造される。なお、合金溶湯を作製する際に溶解させる各構成元素は、単体の状態や固溶体などの合金状態で投入してもよい。溶解の方法としては、高周波溶解法、アーク溶解法などの従来公知の方法を用いることができる。急凝固させる方法としては、ロールスピニング法、ガスアトマイズ法、メルトラッグ法、直接鑄造圧延法等の従来公知の方法を用いることができる。

30

## 【0054】

次いで、前記合金粒子と炭素材料とを用いて、前記固相A及び固相Bで構成される粒子と炭素材料とが複合化された複合材料を得る。

前記複合材料は、鉄、クロム鋼、あるいはジルコニアからなる球状のメディアを存在させたボールミル中で粉碎造粒を繰り返すことで作製される。上記した複合材料の所望の物性値を実現できる方法であれば、複合材料の製造方法は特に制限されない。中でも、メカニカルアロイング法を製造方法に用いれば、合金粒子と炭素材料との造粒工程並びに粉碎工程の同時処理を可能にし、更には、作製される複合材料の粒子径、比表面積、真密度及び結晶状態を容易に制御できる。

40

## 【0055】

メカニカルアロイング法では、前記合金粒子及び前記炭素材料を、球状のメディアとともに装置内に投入し、高速振動させる。メカニカルアロイング法によれば、機械的な衝撃エネルギーによる複合化が容易であり、加熱、溶解が抑えられることから、結晶成長が起こりにくく微粒子形成が容易である。

## 【0056】

メカニカルアロイング法に用いる球状のメディアを存在させた装置としては、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、アトライタ、振動ミル等が挙げられる。

50

メカニカルアロイング法による処理では、処理装置の大きさに応じて、球状のメディアの投入量、球状のメディアの粒子径、処理時間などを適宜設定すれば、所望の複合材料のメディア粒子径、固相 A における  $S_i$  の結晶子サイズ、X 線回折ピーク強度比などを得ることができる。

【0057】

具体的には、例えばメカニカルアロイング法による処理時間を長くすると、前記合金粒子は微粒子化し、前記固相 A における  $S_i$  の結晶子サイズが小さくなる。また、前記合金粒子と前記炭素材料との複合化が進行しつつ、複合材料中において合金粒子がより均一に分布するようになる。更に前記固相 A の非晶質化が進行し、前記 X 線回折ピーク強度比 (XRD 強度比、固相 A / 固相 B) は小さくなる。

10

【0058】

本発明の複合材料は、複合材料を活物質として含むリチウムイオン二次電池用負極材料及び負極、リチウムイオンを挿入脱離することを充放電機構とする電気化学装置全般、例えば、ハイブリッドキャパシタ等に用いることができる。リチウムイオン二次電池用負極に用いた際には、高容量かつ繰り返し充放電時のサイクル特性に優れ、またサイクル初期の充放電効率に優れたリチウムイオン二次電池が得られる。

【0059】

<リチウムイオン二次電池用負極>

本発明のリチウムイオン二次電池用負極 (以下「負極」と略称する場合がある) は、集電体と、前記集電体上に設けられた前記複合材料を活物質として含む負極材層と、を有する。例えば、本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、前記複合材料、有機結着剤、溶剤又は水等の溶媒、必要により増粘剤、従来知られている炭素系負極材などを混合した塗布液を調製し、この塗布液を集電体に塗布した後、前記溶剤又は水を乾燥し、加圧成形することにより得られる。一般に、有機結着剤及び溶媒等と混練して、シート状、ペレット状等の形状に成形される。

20

【0060】

前記有機結着剤としては、特に限定されないが、例えば、スチレン - ブタジエン共重合体; エチレン性不飽和カルボン酸エステル (例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロニトリル、及びヒドロキシエチル (メタ) アクリレート)、及びエチレン性不飽和カルボン酸 (例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸) からなる (メタ) アクリル共重合体; ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミドイミドなどの高分子化合物が挙げられる。

30

【0061】

前記イオン導電率の大きな高分子化合物としては、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル等が使用できる。

【0062】

これらの有機結着剤は、それぞれの物性によって、水に分散あるいは溶解したもの、また、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) などの有機溶剤に溶解したものがある。これらの中でも、密着性に優れることから、主骨格がポリアクリロニトリル、ポリイミド、又はポリアミドイミドである有機結着剤が好ましく、主骨格がポリアクリロニトリルである有機結着剤が後述するように熱処理温度が低く、電極の柔軟性が優れることから更に好ましい。ポリアクリロニトリルを主骨格とする有機結着剤としては、例えば、ポリアクリロニトリル骨格に、接着性を付与するアクリル酸、柔軟性を付与する直鎖エーテル基を付加した製品 (日立化成工業株式会社製、LSR7) が使用できる。

40

【0063】

前記有機結着剤の配合量は、負極材層の総質量 100 質量% に対して 0.1 質量% ~ 20 質量% 配合することが好ましい。

50

## 【0064】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、負極材層に含む活物質として、本発明の複合材等とともに、従来知られている炭素系負極材を併用してもよい。併用する炭素系負極材の種類に応じて、充放電効率の向上、サイクル特性の向上、電極の膨張抑制効果などが得られる。

従来知られている炭素系負極材としては、鱗片状黒鉛、球状黒鉛等の天然黒鉛類、人造黒鉛、非晶質炭素などが挙げられる。これら炭素系負極材の単独種又は複合種を、複合材料に混合することができる。

## 【0065】

更に、粘度を調製するための増粘剤として、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等を、前述した有機結着剤と共に使用することも好ましい。

有機結着剤の混合に使用する溶剤として特に制限はないが、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、 $\epsilon$ -ブチロラクトン等が用いられる。

## 【0066】

なお、前記塗布液には導電助剤を添加してもよい。前記導電助剤としては、例えば黒鉛粒子、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、炭素繊維、カーボンナノチューブ又は導電性を示す酸化物や窒化物等が挙げられる。これらの導電助剤は単独で又は2種類以上を組み合わせ使用してもよい。導電助剤の含有率は、負極材層の総質量100質量%に対して0.1質量%~20質量%であることが好ましい。

## 【0067】

リチウムイオン二次電池用負極は、前記塗布液を調製した後、この塗布液を例えば集電体に塗布し、乾燥し、加圧成形して該集電体と一体化して作製される。

## 【0068】

また前記集電体の材質及び形状については特に限定されず、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にした帯状のものを用いればよい。また、多孔性材料、たとえばポラスメタル（発泡メタル）やカーボンペーパーなども使用可能である。

## 【0069】

上記塗布液を集電体に塗布する方法としては、特に限定されないが、例えば、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法など公知の方法が挙げられる。塗布後は、必要に応じて平板プレス、カレンダーロール等による圧延処理を行うことが好ましい。

## 【0070】

また、シート状、ペレット状等の形状に成形された塗布液と集電体との一体化は、例えばロール、プレス、もしくはこれらの組み合わせ等、公知の方法により行うことができる。

## 【0071】

前記集電体上に形成された負極層及び集電体と一体化した負極層は、用いた有機結着剤に応じて熱処理することが好ましい。例えば、ポリアクリロニトリルを主骨格とした有機結着剤を用いた場合は、100~180で、ポリイミド、ポリアミドイミドを主骨格とした有機結着剤を用いた場合には150~450で熱処理することが好ましい。

この熱処理により溶媒の除去、有機結着剤の硬化による高強度化が進み、粒子間及び粒子と集電体間の密着性が向上できる。尚、これらの熱処理は、処理中の集電体の酸化を防ぐため、ヘリウム、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気、又は真空雰囲気で行うことが好ましい。

## 【0072】

また、熱処理する前に、負極はプレス（加圧処理）しておくことが好ましい。加圧処理

10

20

30

40

50

することで電極密度を調整することができる。本発明のリチウムイオン二次電池用負極材では、電極密度が  $1.4 \text{ g/cm}^3 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$  であることが好ましく、 $1.5 \text{ g/cm}^3 \sim 1.85 \text{ g/cm}^3$  であることがより好ましく、 $1.6 \text{ g/cm}^3 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$  であることがさらに好ましい。電極密度については、高いほど体積容量が向上するほか、密着性が向上し、サイクル特性も向上する傾向がある。

#### 【0073】

<リチウムイオン二次電池>

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極と、前記負極と、電解質と、を備える。

前記負極は、例えば、セパレータを介して正極を対向して配置し、電解質を含む電解液を注入することにより、リチウムイオン二次電池とすることができる。

10

#### 【0074】

前記正極は、前記負極と同様にして、集電体表面上に正極層を形成することで得ることができる。前記正極における集電体には、前記負極で説明した集電体と同様のものを用いることができる。

#### 【0075】

本発明のリチウムイオン二次電池の正極に用いられる材料については、特に制限はなく、例えば、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能な金属化合物、金属酸化物、金属硫化物、または導電性高分子材料を用いればよく、特に限定されない。例えば、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMnO}_2$ )、およびこれらの複酸化物 ( $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $x+y+z=1$ 、 $0 < x$ 、 $0 < y$ ； $\text{LiNi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 、 $0 < x < 2$ )、リチウムマンガンスピネル ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、リチウムバナジウム化合物、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MoV}_2\text{O}_8$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{S}_5$ 、 $\text{VS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoS}_3$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、オリビン型  $\text{LiMPO}_4$  ( $M: \text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ )、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセン等の導電性ポリマー、多孔質炭素等を単独或いは混合して使用することができる。中でも、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ ) およびその複酸化物 ( $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $x+y+z=1$ ) は、容量が高いため本発明に用いる正極材として好適である。尚、正極活物質は、導電助剤を組み合わせ使用してもよい。

20

#### 【0076】

導電助剤としては、例えば、黒鉛粒子、カーボンブラック等が挙げられる。これらの導電助剤は、単独で又は二種類以上組み合わせ使用してもよい。

30

正極は、上記の正極活物質と、負極で用いる有機結着剤と同じポリ弗化ビニリデン等の有機結着剤と、同じく負極で用いられる溶媒である  $N$ -メチル-2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチラクトン等の溶媒とを混合して正極塗布液を調製し、この正極塗布液をアルミニウム箔等の集電体の少なくとも1面に塗布し、次いで溶媒を乾燥除去し、必要に応じて圧延して作製することができる。

#### 【0077】

本発明のリチウムイオン二次電池に用いられる電解液は、特に制限されず、公知のものを用いることができる。例えば、電解液として、有機溶剤に電解質を溶解させた溶液を用いることにより、非水系リチウムイオン二次電池を製造することができる。

40

#### 【0078】

前記電解質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$  などの溶媒和しにくいアニオンを生成するリチウム塩を例示することができる。

#### 【0079】

前記有機溶剤としては、例えば、カーボネート類 (プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート等)、ラクトン類 ( $\gamma$ -ブチロラクトン等)、鎖状エーテル類 (1,2-ジメトキシエタン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等)、環

50

状エーテル類（テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン等）、スルホラン類（スルホラン等）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシド等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等）、アミド類（N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等）、ポリオキシアルキレングリコール類（ジエチレングリコール等）などの非プロトン性溶媒を例示することができる。

有機溶剤は、単独で用いてもよく2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

#### 【0080】

セパレータとしても、公知の各種セパレータを用いることができる。セパレータの具体例としては、紙製、ポリプロピレン製、ポリエチレン製、ガラス繊維製セパレータなどが挙げられる。

10

#### 【0081】

本発明のリチウムイオン二次電池の作製方法については、本発明の複合材料又は本発明のリチウムイオン二次電池用負極を用いること以外は特に制限はなく、公知の正極、リチウムイオン二次電池用電解液、セパレータ等の材料を用い、また公知のリチウムイオン二次電池の製造方法を利用することにより作製することができる。

#### 【0082】

例えば、まず、正極と負極の2つの電極を、ポリエチレン微多孔膜からなるセパレータを介して捲回する。得られたスパイラル状の捲回群を電池缶に挿入し、予め負極の集電体に溶接しておいたタブ端子を電池缶底に溶接する。得られた電池缶に電解液を注入し、更に予め正極の集電体に溶接しておいたタブ端子を電池の蓋に溶接し、蓋を絶縁性のガスケットを介して電池缶の上部に配置し、蓋と電池缶とが接した部分をかきめて密閉することによって電池を得る。

20

#### 【実施例】

#### 【0083】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限するものではない。尚、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

#### 【0084】

#### [実施例1]

30

（複合材料の作製方法）

表1に記載の複合材料を得るため、まず、Si、Cr及びTiを所定の比率で仕込み、高周波誘導溶解を用いてAr雰囲気中で溶融し、得た溶融物をガスアトマイズ法により合金粒子を得た。この合金粒子については、山陽特殊製鋼株式会社において作製したものをを用いた。

#### 【0085】

次いで、合金粒子/天然黒鉛=80/20（質量割合）の比率で仕込み、振動ミル装置（中央化工機株式会社製、球状のメディアクロム鋼からなる球状のメディア）を用いてメカニカルアロイング処理を30時間実施することにより目的である炭素との複合材料を得た。

40

複合材料の粉体特性については、下記手法を用いて分析を行った。粉体特性の各結果を表1に示す。

#### 【0086】

<メディア粒子径(D50%)の測定>

複合材料を界面活性剤と共に精製水中に分散させた溶液を、島津製作所社製のレーザ回折式粒度分布測定装置(SALD-2100)の試料水槽に入れ、超音波をかけながらポンプで循環させ、レーザ回折式で測定した。得られた粒度分布の体積累積50%粒径(D50%)を平均粒子径とした。

#### 【0087】

<BET比表面積の測定>

50

(株)マウンテック社製の窒素吸脱着測定装置(Mac sorb HM model 1201)を用いて測定を行った。比表面積はBET法より算出した。

【0088】

<真密度の測定>

島津製作所社製の真密度計装置(マイクロメリティックスアキュピック 1330)を用いて、真密度の測定を行った。

【0089】

<Si結晶子サイズの測定>

線源として波長1.5406nmのCuK $\alpha$ 線を使用し、島津製作所社製の粉末X線回折測定装置(XRD-6100)を用いて複合材料の分析を行った。その分析で得られたSi相に由来する回折スペクトルにおいて、 $2\theta = 10$ 度~80度の範囲に観測される最もX線強度の強い回折ピークの半値幅から、Scherrerの式を用いて、Siの結晶子サイズを算出した。

10

【0090】

<XRD強度比の測定>

線源として波長1.5406nmのCuK $\alpha$ 線を使用し、島津製作所社製の粉末X線回折測定装置(XRD-6100)を用いて複合材料の分析を行った。複合材料において、Si相及び(Cr, Ti)Si $_2$ 相に由来する、 $2\theta = 40.5$ 度~44.5度のX線回折ピーク強度に対するSi相に由来する $2\theta = 27.5$ 度~30.5度のX線回折ピーク強度比(XRD強度比)を算出した。

20

【0091】

(負極の作製方法)

上記手法で作製した複合材料の粉末75質量%に、導電助剤としてアセチレンブラック(電気化学工業社製)の粉末15質量%、バインダーとしてLSR-7(日立化成工業株式会社製)を粉末及びバインダーの総質量に対して10質量%添加し、その後混練し均一なスラリーを作製した。このスラリーを、電解銅箔の光沢面に塗布し、90℃で2時間の予備乾燥させた後、更に真空雰囲気下で、120℃で4時間乾燥させることによって硬化処理を行い、電極合剤層を有する負極を得た。

【0092】

(リチウムイオン二次電池の作製)

上記で得られた電極を負極とし、対極として金属リチウム、電解液として1M LiPF $_6$ を含むエチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート(1:1体積比)とビニルカーボネート(VC)(1.0質量%)とフルオロエチレンカーボネート(FEC)(20体積%)の混合液、セパレータとして厚さ25 $\mu$ mのポリエチレン製微孔膜、スパーサーとして厚さの適した銅板を用いて2016型コインセルを作製した。

30

【0093】

(電池評価)

<初回放電容量、充放電効率>

上記で得られた各電池を、25℃に保持した恒温槽に入れ、0.43mA(0.32mA/cm $^2$ )で0Vになるまで定電流充電を行った後、0Vの定電圧で電流が0.043mAに相当する値に減衰するまで更に充電し、初回充電容量を測定した。充電後、30分間の休止を入れた後放電を行った。放電は0.43mA(0.32mA/cm $^2$ )で1.5Vになるまで行い、初回放電容量を測定した。この時、容量は用いた複合材料の質量当たりに換算した。初回放電容量を初回充電容量で割った値を充放電効率(%)として算出した。

40

【0094】

<サイクル特性>

上記で得られた各電池を、25℃に保持した恒温槽に入れ、0.65mA(0.42mA/cm $^2$ )で0Vになるまで定電流充電を行った後、0Vの定電圧で電流が0.043mAに相当する値に減衰するまで更に充電した。充電後、30分間の休止を入れた後放電

50

を行った。放電は  $0.65 \text{ mA}$  ( $0.42 \text{ mA/cm}^2$ ) で  $1.5 \text{ V}$  になるまで行った。  
この充電 - 放電を 1 サイクルとし、100 回サイクル試験を行うことでサイクル特性の評価を行った。

サイクル特性 = 100 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量

【0095】

[ 実施例 2 ]

実施例 1 におけるメカニカルアロイング処理を 10 時間に変更した以外は、実施例 1 と同様にして複合材料を作製し同様の評価を行った。

【0096】

[ 実施例 3 ]

実施例 1 において、メカニカルアロイング処理前の仕込み合金粒子/天然黒鉛の質量割合を 95/5 で混合するように変更した以外は、実施例 1 と同様にして複合材料を作製し同様の評価を行った。

【0097】

[ 実施例 4 ]

実施例 1 において、メカニカルアロイング前の仕込み合金粒子/天然黒鉛の質量割合を 60/40 で混合するように変更した以外は、実施例 1 と同様にして複合材料を作製し同様の評価を行った。

【0098】

[ 比較例 1 ]

実施例 1 の負極の作製方法において、複合材料の代わりに実施例 1 に使用した合金粒子を用いて、実施例 1 と同様の評価を行った。

【0099】

[ 比較例 2 ]

実施例 2 において、合金粒子の代わりに Si 金属粉末を用いた以外は、実施例 2 と同様にして複合材料を作製し同様の評価を行った。

【0100】

以上の実施例及び比較例の評価結果を下記表 1 に示す。

【0101】

10

20

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
合金粒子	81.0Si9.5Cr9.5Ti(atm%)					Si
合金粒子:天然黒鉛 (質量%)	80:20	80:20	95:5	60:40	100:0	80:20
処理時間(hr)	30	10	30	30	-	10
メディアン粒子径 (D50%) ( $\mu\text{m}$ )	2.3	2.4	2.3	2.5	29	2.4
比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	6.1	12.8	1.1	14.7	0.5	20.9
真密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3.4	3.1	3.6	2.4	3.3	2.5
Siの結晶子サイズ (nm)	0 (非晶質)	11	24	10	39	70
XRD比	0	0.31	0.35	0.27	-	-
放電容量 (mAh/g)	765	1229	908	540	980	1129
充放電効率(%)	83	87	86	74	62	59
サイクル特性 100cy(%)	90	79	71	81	5	4

10

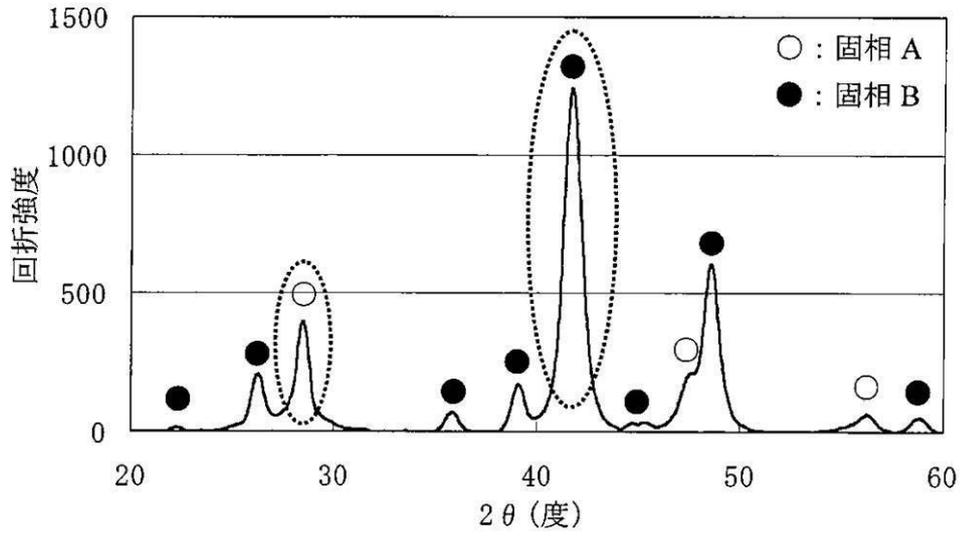
20

## 【0102】

表 1 より、実施例のリチウムイオン二次電池用複合材料は、高容量で、サイクル特性及びサイクル初期の充放電効率に優れた負極材料であることが分かる。なお、実施例 4 の放電容量は、540 mAh/g であり、黒鉛系炭素材料を用いた場合の放電容量 372 mAh/g に比べて、45% も放電容量が増大している。

30

【 図 1 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA16 CB07 CB11 CB29 FA17 GA05 GA06 GA30  
HA01 HA05 HA08 HA13