

(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
2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)



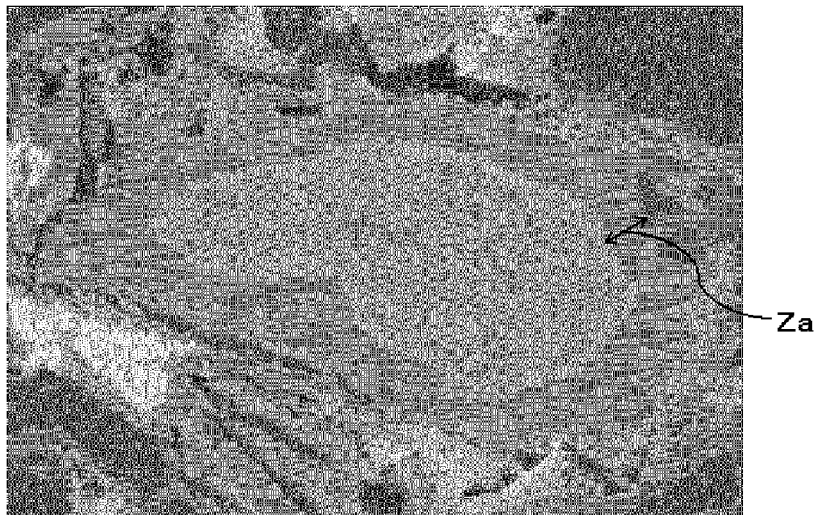
(10) 国際公開番号

WO 2014/148043 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/001536
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 18 日(18.03.2014)
- (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 2013-059222 2013 年 3 月 22 日(22.03.2013) JP
特願 2013-068548 2013 年 3 月 28 日(28.03.2013) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 南 博之(MINAMI, Hiroshi). 横井 麻衣 (YOKOI, Mai). 明楽 達哉(AKIRA, Tatsuya). 井町 直希 (IMACHI, Naoki). 砂野 泰三 (SUNANO, Taizou).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: To improve the cycle characteristics of a nonaqueous electrolyte secondary battery which uses SiO_x ($0 < x < 2$) as a negative electrode active material. A nonaqueous electrolyte secondary battery which is provided with a negative electrode active material that contains a substance represented by SiO_x ($0 < x < 2$), and wherein x_b and x_s satisfy $x_b < x_s$, where x_s is the value of x in the above-mentioned general formula in the surface of the substance and x_b is the value of x in the center part of the substance, and z_a and R satisfy $0.05 < z_a$ and $0.025 \leq z_a/R \leq 0.4$, where z_a (μm) is the depth from the outermost surface of the substance at which $x = (x_s + x_b)/2$ and R (μm) is the average particle diameter of the substance.

(57) 要約: 負極活物質として SiO_x ($0 < x < 2$) を用いる非水電解質二次電池において、サイクル特性を改善する。 SiO_x ($0 < x < 2$) で表される物質を含む負極活物質を備える非水電解質二次電池であって、前記一般式中の x の値を、物質の表面では x_s 、物質の中心部では x_b とした場合、 $x_b < x_s$ であり、前記物質における $x = (x_s + x_b)/2$ となる最表面からの深さを z_a (μm)、前記物質の平均粒子径を R (μm) とした場合、 $0.05 < z_a$ 、 $0.025 \leq z_a/R \leq 0.4$ である、非水電解質二次電池を提供する。



WO 2014/148043 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] シリコン（ Si ）、及び SiO_x で表されるシリコン酸化物は、黒鉛などの炭素材料と比べて単位体積当りの容量が高いことから、負極活物質への適用が検討されている。特に、 SiO_x は、充電時に Li^+ を吸蔵した際の体積膨張率が Si に比べて小さいことから早期の実用化が期待される。例えば、特許文献1では、 SiO_x を黒鉛と混合して負極活物質とした非水電解質二次電池が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-233245号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、 SiO_x 等を負極活物質として用いた非水電解質二次電池は、黒鉛を負極活物質として用いた場合と比較すると、サイクル特性が著しく低下するという課題がある。

課題を解決するための手段

[0005] 上記課題が発生する主な要因は、充放電における SiO_x 等の体積変化が黒鉛よりも大きいことと、 SiO_x と電解液との反応による不可逆容量の増加である。

[0006] 上記課題を解決すべく、本発明に係る非水電解質二次電池は、 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）で表される物質を含む負極活物質を備え、前記一般式中の x の値を、表面では x_s 、中心部では x_b とした場合、 $x_b < x_s$ であり、前記物質における $x = (x_s + x_b) / 2$ となる表面からの深さを z_a （ μm ）、前記物質

の平均粒子径を R (μm) とした場合、 $0.05 < z_a$ 、 $0.025 \leq z_a / R \leq 0.4$ であることを特徴とする。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、負極活物質として SiO_x を用いた非水電解質二次電池において、サイクル特性を改善することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1] 実験4で用いた負極活物質粒子（25サイクル後）の断面を示す電子顕微鏡像である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。本明細書において「略**」とは、「略同等」を例に挙げて説明すると、全く同一はもとより、実質的に同一と認められるものを含む意図である。

[0010] 本発明の実施形態の一例である非水電解質二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水溶媒を含む非水電解質とを備える。正極と負極との間には、セパレータを設けることが好適である。非水電解質二次電池の一例としては、正極及び負極がセパレータを介して巻回されてなる電極体と、非水電解質とが外装体に収容された構造が挙げられる。

[0011] [正極]

正極は、正極集電体と、正極集電体上に形成された正極活物質層とで構成されることが好適である。正極集電体には、例えば、導電性を有する薄膜体、特にアルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属箔や合金箔、アルミニウムなどの金属表層を有するフィルムが用いられる。正極活物質層は、正極活物質の他に、導電材及び結着剤を含むことが好ましい。

[0012] 正極活物質は、特に限定されないが、好ましくはリチウム含有遷移金属酸化物である。リチウム含有遷移金属酸化物は、 Mg 、 Al 等の非遷移金属元素を含有するものであってもよい。具体例としては、コバルト酸リチウム、リン酸鉄リチウムに代表されるオリビン型リン酸リチウム、 Ni-Co-Mn 、 Ni-Mn-Al 、 Ni-Co-Al 等のリチウム含有遷移金属酸化物

が挙げられる。正極活物質は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

[0013] 導電材には、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料、及びこれらの2種以上の混合物などを用いることができる。結着剤には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアセテート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、及びこれらの2種以上の混合物などを用いることができる。

[0014] [負極]

負極は、負極集電体と、負極集電体上に形成された負極活物質層とを備えることが好適である。負極集電体には、例えば、導電性を有する薄膜体、特に銅などの負極の電位範囲で安定な金属箔や合金箔、銅などの金属表層を有するフィルムが用いられる。負極活物質層は、負極活物質の他に、結着剤を含むことが好適である。結着剤としては、正極の場合と同様にポリテトラフルオロエチレン等を用いることもできるが、スチレンーブタジエンゴム（SBR）やポリイミド等を用いることが好ましい。結着剤は、カルボキシメチルセルロース等の増粘剤と併用されてもよい。

[0015] 負極活物質には、シリコン酸化物（ SiO_x ）が用いられる。 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）は、例えば、非晶質の SiO_2 マトリックス中にSiが分散した構造を有する。負極活物質として、 SiO_x を単独で用いてもよいが、高容量化とサイクル特性向上の両立の観点から、充放電による体積変化が SiO_x よりも小さい他の負極活物質と混合して用いることが好適である。充放電による体積変化が SiO_x よりも小さい他の負極活物質は、特に限定されないが、好ましくは黒鉛やハードカーボン等の炭素系活物質である。

[0016] SiO_x を、充放電による体積変化が SiO_x よりも小さい他の負極活物質と混合して用いる場合、例えば、 SiO_x を黒鉛と混合して用いる場合、 SiO_x と黒鉛との割合は、質量比で1：99～20：80が好ましい。質量比が当該範囲内であれば、高容量化とサイクル特性向上を両立し易くなる。一方、負極活物質の総質量に対する SiO_x の割合が1質量%よりも低い場合は、S

i O_xを添加して高容量化するメリットが小さくなる。

[0017] シリコン酸化物は、一般式S i O_x (0 < x < 2) で表され、上記式中のxの値を、表面ではx_s、中心部ではx_bとした場合、x_b < x_sであり、S i O_xのx = (x_s + x_b) / 2となる表面からの深さをz_a (μm)、S i O_xの平均粒子径をR (μm)とした場合、0.05 < z_a、0.025 ≤ z_a/R ≤ 0.4である。

[0018] S i O_xのxの値がx_b < x_sを満たすということは、S i O_xの中心部よりも表面における酸素濃度が高いことを意味している。また、0.05 < z_aであることは、酸素濃度の高い層の表面からの深さが0.05 μmよりも大きいことを意味している。

[0019] z_a/Rは、0.05 ~ 0.3がより好ましい。z_a/Rが小さいと、即ち、酸素濃度の高い層の表面からの深さが、S i O_xの粒子径に対して小さすぎると、S i O_xと電解液との反応が起こりやすくなる傾向がある。z_a/Rが大きいと、即ち、酸素濃度の高い層の表面からの深さがS i O_xの粒子径に対して大きすぎると、S i O_x中のS iの酸化による活物質の容量低下が起こりやすくなる傾向がある。

[0020] z_aは、0.1 ~ 20 μmがより好ましく、0.25 ~ 10 μm以上がより好ましく、さらに、0.5 ~ 5.0 μm以上がより好ましい。z_aが小さすぎると、S i O_x中のS iと電解液との反応が起こりやすくなる傾向がある。z_aが大きすぎると、S i O_x中の活物質の容量低下が起こりやすくなる傾向がある。

[0021] S i O_xの表面とは、S i O_xを電池に組み込んだ場合に、電解質と接触する部分を意味する。S i O_xの中心部とは、電池の中で電解質と接触しない部分であって、粒子の重心部を意味する。

[0022] S i O_xの表面のx_sは、S i O_xの最表面から中心部に向かって30 nmの深さまでの部分の値を意味する。S i O_xの中心部のx_bとは、粒子内部でS i O_xのxの値が一定値となる部分における値を意味する。

[0023] SiO_x の酸素濃度は、粒子の表面から内部に向かって連続的に減少している場合や酸素濃度の高い表面層と酸素濃度の低い中心部とに明確に分かれる場合が例示される。 SiO_x の酸素濃度が、酸素濃度の高い表面層と酸素濃度の低い中心部とに分かれる場合には、表面層または／及び中心部において、酸素濃度が表面から内部に向かって連続的に減少している場合も含まれる。

SiO_x の酸素濃度が粒子の表面から内部に向かって連続的に減少している場合は、例えば、粒子断面のSEM反射電子像を観察すると、暗い粒子表面から明るい中心部に向かって、連続的に明るさが変化している。 SiO_x の酸素濃度が、酸素濃度の高い表面層と酸素濃度の低い中心部とに分かれる場合は、例えば、粒子断面のSEM反射電子像を観察すると、暗い表面部と明るい中心部とでコントラストが異なっている。

[0024] SiO_x の酸素濃度が、酸素濃度の高い表面層と酸素濃度の低い中心部とに分かれる場合、 SiO_x の最表面から、酸素濃度の高い表面層と酸素濃度の低い中心部との境界部までの距離は、 z_a と略同等である。

[0025] SiO_x 粒子の、表面からの深さ(z)と酸素濃度(x)との関係は、二次イオン質量分析法(SIMS)及び高周波誘導結合プラズマ(ICP)を用いて求めることが可能である。ICPでバルク SiO_x の酸素濃度を特定することができ、さらにSIMSでイオンエッチング法により表面から一定の厚さを除去し、残った表面のSiとOとを分析する操作を繰り返すことにより、 z と x との関係を求めることができる。 SiO_x 粒子の、表面からの深さ(z)と酸素濃度(x)との関係は、上記のほかに、イオンミリング法で粒子を切断し、EDS等を用いた粒子断面の組成分析より求めることが可能である。酸素濃度(x)は、粒子表面及び中心部のO/Siの強度比から算出することができる。

[0026] SiO_x の平均粒径は、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、さらに $1 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、さらに $2 \sim 15 \mu\text{m}$ がより好ましい。本明細書において「平均粒径」とは、レーザー回折散乱法で測定される粒度分布において体積積算値が50%となる粒子径(体積平均粒子径; D_{v50})を意味する。 D_{v50} は、例えばH

ORIBA製「LA-750」を用いて測定できる。 SiO_x の平均粒径が小さいと、粒子表面積が大きくなるため、電解質との反応量が増大して容量が低下する傾向にある。一方、平均粒径が大きいと、充放電による体積変化量が大きくなる傾向にある。

[0027] SiO_x は、その表面が電子導電性材料により被覆されていることが好適である。電子導電性材料は、 SiO_x よりも導電性の高い材料から構成される。電子導電性材料としては、電気化学的に安定なものが好ましく、炭素材料、金属、及び金属化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0028] 上記炭素材料としては、カーボンブラックやアセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、及びこれらの2種以上の混合物などを用いることができる。上記金属としては、負極において安定であるCu、Ni、及びこれらの合金などを用いることができる。上記金属化合物としては、Cu化合物、Ni化合物が例示できる。

[0029] SiO_x の表面に対する電子導電性材料の被覆率は100%未満、より好ましくは5～80%である。即ち、 SiO_x の表面は露出していることが好適である。上記被覆率が小さいと、 SiO_x 粒子間の導電性が低くなる傾向にある。上記被覆率が大きいと、即ち、電子導電性材料の被覆率が100%であると、電子導電性材料と電解液との反応による副反応物が生成して、粒子に堆積しやすくなる傾向にある。

[0030] 上記電子導電性材料は、 SiO_x の表面に付着していることが好適である。

[0031] SiO_x の表面を被覆する電子導電性材料の平均厚みは、導電性の確保と SiO_x 等への Li^+ の拡散性を考慮して、1～200nmが好ましく、5～100nmがより好ましい。

[0032] 電子導電性材料により SiO_x の表面を被覆する方法は、例えば、CVD法やスパッタリング法、電解メッキ法、無電解メッキ法及び石炭ピッチ法等を使用して形成できる。例えば、 SiO_x 粒子の表面に炭素材料からなる被覆をCVD法により形成する場合、 SiO_x 粒子と炭化水素系ガスを気相中にて加

熱し、炭化水素系ガスの熱分解により生じた炭素を SiO_x 粒子上に堆積させる。炭化水素系ガスとしては、メタンガスやアセチレンガスを用いることができる。

[0033] SiO_x の表面から z_a までの領域が、リチウムシリケート相を備えることが好適である。 SiO_x の表面の酸素濃度が高いと、 SiO_x 中の Si と電解液とが反応しやすくなり、これにより、リチウムシリケート相が形成される。 SiO_x の表面から z_a までの領域がリチウムシリケート相を備えるようになると、以降の SiO_x と電解液との反応が抑制される。リチウムシリケートは、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 Li_8SiO_6 等が例示される。

[0034] SiO_x ($0 < x < 2$) で表される物質を含む負極活物質を備え、前記一般式中の x の値を、表面では x_s 、中心部では x_b とした場合、 $x_b < x_s$ であり、前記物質における $x = (x_s + x_b) / 2$ となる表面からの深さを z_a (μm)、前記物質の平均粒子径を R (μm) とした場合、 $0.05 < z_a$ 、 $0.025 \leq z_a / R \leq 0.4$ を満たす SiO_x は、例えば、以下の方法で得ることができる。一般式 SiO_x ($0 < x < 2$) で表される物質を含む負極活物質を備え、前記物質の表面の 5%~80% が電子導電性材料により被覆され、前記電子導電性材料は、前記物質の表面に付着している非水電解質二次電池を、25 サイクル以上充放電する。

[0035] [非水電解質]

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水電解質は、液体電解質（非水電解液）に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。非水溶媒には、例えば、エステル類、エーテル類、ニトリル類（アセトニトリル等）、アミド類（ジメチルホルムアミド等）、及びこれらの2種以上の混合溶媒などを用いることができる。

[0036] 上記エステル類の例としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソ

プロピルカーボネート等の鎖状カーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のカルボン酸エステル類などが挙げられる。

[0037] 上記エーテル類の例としては、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキサン、フラン、1, 8-シネオール等の環状エーテル、1, 2-ジメトキシエタン、エチルビニルエーテル、エチルフェニルエーテル、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

[0038] 非水溶媒としては、上記例示した溶媒のうち、少なくとも環状カーボネートを用いることが好ましく、環状カーボネートと鎖状カーボネートを併用することがより好ましい。また、非水溶媒には、各種溶媒の水素をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を用いてもよい。非水溶媒は、ビニレンカーボネートまたはフルオロエチレンカーボネートを含むことが好適である。

[0039] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n は 1 又は 2) などが挙げられる。リチウム塩は、これらを 1 種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。リチウム塩の濃度は、非水溶媒 1 L 当たり 0.8 ~ 1.8 mol とすることが好ましい。

[0040] [セパレータ]

セパレータには、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが好適である。

実施例

[0041] 以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0042] <実験 1>

[正極の作製]

コバルト酸リチウム、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを質量比で、95 : 2.5 : 2.5の割合で混合して、N-メチルピロリドン（NMP）に添加した。これを混合機（プライミクス社製、T. K. ハイビスミックス）を用いて攪拌し、正極合剤層形成用スラリーを調製した。上記スラリーを、アルミニウム箔の両面に塗布し、大気中105℃で乾燥し、圧延することにより正極を作製した。正極合剤層の充填密度は3.6 g/mlであった。

[0043] [負極の作製]

平均一次粒子径が5.0 μmであるSiO_x（x=0.93、）を準備し、その表面に、メタンを使用し、熱CVD法で、SiO_x表面に対する炭素被覆率が5%となるように成膜した。このSiO_xと、黒鉛とを、質量比で5 : 95となるように混合したものを負極活物質として用いた。この負極活物質と、カルボキシメチルセルロース（CMC、ダイセルファインケム社製、#1380、エーテル化度：1.0～1.5）と、SBRとを、質量比で97.5 : 1.0 : 1.5となるように混合し、希釈溶媒としての水を添加した。これを混合機（プライミクス社製、T. K. ハイビスミックス）を用いて攪拌し、負極合剤層形成用スラリーを調製した。上記スラリーを、銅箔の両面上に塗布し、これを大気中105℃で乾燥し、圧延することにより負極を作製した。負極合剤層の充填密度は、1.60 g/mlであった。

[0044] [非水電解液の調製]

六フッ化リン酸リチウムLiPF₆を、エチレンカーボネート（EC）：ジエチルカーボネート（DEC）=3 : 7（容積比）となるように混合した混合溶媒に1.0モル／リットルとなるように添加して、非水電解液を調製し

た。

[0045] [電池C 1の作製]

上記各電極にタブをそれぞれ取り付け、タブが最外周部に位置するようにセパレータを介して上記正極及び上記負極を渦巻き状に巻回して巻回電極体を作製した。当該電極体をアルミニウムラミネートシートで構成される外装体に挿入して、105℃で2時間真空乾燥した後、上記非水電解液を注入し、外装体の開口部を封止して電池C 1を作製した。電池C 1の設計容量は800mAhである。

[0046] <実験2>

平均一次粒子径が1.0μmである SiO_x ($x=0.93$ 、)を用い、 SiO_x 表面に対する炭素被覆率が50%となるよう成膜したこと以外は、実験1と同様の方法で、電池C 2を作製した。

[0047] <実験3>

SiO_x に対して10質量%の石炭ピッチを添加して、800℃で2時間、熱処理を行うことにより、 SiO_x 表面に対する炭素被覆率が50%となるよう成膜したこと以外は、実験1と同様の方法で、電池C 3を作製した。

[0048] <実験4>

SiO_x 表面に対する炭素被覆率が50%となるよう成膜したこと以外は、実験1と同様の方法で、電池C 4を作製した。

[0049] <実験5>

平均一次粒子径が20μmである SiO_x ($x=0.93$ 、)を用い、 SiO_x 表面に対する炭素被覆率が50%となるよう成膜したこと以外は、実験1と同様の方法で、電池C 5を作製した。

[0050] <実験6>

SiO_x 表面に対する炭素被覆率が80%となるよう成膜したこと以外は、実験1と同様の方法で、電池C 6を作製した。

[0051] <実験7>

SiO_x 表面に炭素被覆しなかったこと以外は、実験1と同様の方法で、電

池 R 1 を作製した。

[0052] <実験 8>

SiO_x 表面に対する炭素被覆率が 100% となるよう成膜したこと以外は、実験 1 と同様の方法で、電池 R 2 を作製した。

[0053] <実験 9>

平均一次粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ である SiO_x ($x=0.93$) を用い、 SiO_x 表面に対する炭素被覆率が 100% となるよう成膜したこと以外は、実験 1 と同様の方法で、電池 R 3 を作製した。

[0054] <実験 10>

平均一次粒子径が $2.0\ \mu\text{m}$ である SiO_x ($x=0.93$) を用い、 SiO_x 表面に対する炭素被覆率が 100% となるよう成膜したこと以外は、実験 1 と同様の方法で、電池 R 4 を作製した。

[0055] <電池性能評価>

電池 C 1 ~ C 6 及び R 1 ~ R 4 について、サイクル特性評価を行い、表 1 に示した。

[0056] [サイクル試験]

- ・ 充電； $1.0\ \text{A}$ の電流で電圧が $4.2\ \text{V}$ になるまで定電流充電を行い、その後電圧が $4.2\ \text{V}$ で $0.05\ \text{A}$ の電流になるまで定電圧充電を行った。

- ・ 放電； $1.0\ \text{A}$ の電流で電圧が $2.75\ \text{V}$ になるまで定電流放電を行った。

- ・ 休止；上記充電と上記放電との間の休止時間は 10 分とした。

1 サイクル目の放電容量の 80% に達するまでのサイクル数を測定し、サイクル寿命とした。なお、サイクル寿命は、電池 C 4 のサイクル寿命を 100 とした指数である。

[0057] < z_a 及び z_a/R >

不活性雰囲気下、25 サイクル後及び 100 サイクル後の電池を分解し、負極を、イオンミリング装置を用いて切断し、切断面を SEM で観察すると

共に、EDSを用いて組成分析を行い、 SiO_x 表面付近の O/Si 比(x_s)、中心付近の O/Si 比(x_b)を測定すると共に、 $x = (x_s + x_b) / 2$ となる点の表面からの距離を z_a (μm)とした。また、レーザー回折散乱法で測定した平均粒子径(D_{50})を R (μm)とし、 z_a/R の値を算出した。また、電池C4の負極の断面SEM像を図1に示した。

[0058] [表1]

	25サイクル			100 サイクル	炭素 被覆率 (%)	サイクル 寿命
	z_a/R	z_a (μm)	R (μm)	z_a/R		
R1	0.45	2.25	5.0	未測定	0	21
C1	0.4	2.0	5.0	0.4	5	61
C2	0.3	0.3	1.0	0.3	50	89
C3	0.1	0.5	5.0	未測定	50 (石炭ピッチ法)	128
C4	0.05	0.25	5.0	未測定	50	100
C5	0.025	0.5	20	0.03	50	82
C6	0.025	0.125	5.0	未測定	80	59
R2	- (均一組成)	均一組成	5.0	- (均一組成)	100	43
R3	- (均一組成)	均一組成	1.0	- (均一組成)	100	39
R4	- (均一組成)	均一組成	20	- (均一組成)	100	41

[0059] 表1から解るように、 z_a/R が0.025~0.4を満たす電池C1~C6は、R1~R4と比較して、サイクル寿命が向上した。電池C4のサイクル寿命は、250サイクルであった。

[0060] 電池C1~C6で用いた SiO_x (25サイクル後)の表面層の酸素濃度は、電池R2~R4で用いた SiO_x (25サイクル後)の酸素濃度(粒子内均一濃度)よりも高かった。即ち、電池C1~C6で用いた SiO_x (25サイクル後)の表面層は、電池R2~R4で用いた SiO_x (25サイクル後)の表面に比べて、活性なSiが少なかったと考えられる。 SiO_x 表面の活性なSiと電解液との反応が起こりにくくなり、副反応物が堆積しにくくなったことで、電池C1~C6のサイクル寿命が向上したと考えられる。

[0061] 電池C1~C6で用いた SiO_x (25サイクル後)の表面層には、リチウ

ムシリケート相が存在することが、オージェ電子分光法により確認された。

SiO_x の表面層にリチウムシリケート相が生成することにより、 SiO_x と電解液との反応がより一層抑制され、副反応物がより一層堆積しにくくなったことで、電池C 1～C 6のサイクル寿命が向上したと考えられる。

[0062] 電池C 1～C 6で用いた SiO_x （25サイクル後）の表面層の酸素濃度は、電池R 1で用いた SiO_x （25サイクル後）の表面層の酸素濃度よりも低かった。即ち、電池C 1～C 6で用いた SiO_x （25サイクル後）の表面層は、電池R 1で用いた SiO_x （25サイクル後）の表面に比べて、活性なSiが多かったと考えられる。それにも関わらず、電池R 1のサイクル寿命が電池C 1～C 6よりも大きく低下したのは、 SiO_x の表面においてSiの酸化が進行しすぎたことにより、サイクル進行に伴う活物質自体の容量低下が起こったためであると考えられる。

[0063] なお、電池C 1、C 2及びC 6で用いた100サイクル後の SiO_x は、25サイクル後の SiO_x と比べて、 z_a 及びRは共に大きくなる傾向があったが、 z_a/R の値は殆ど変わっていなかった。

[0064] 電池C 1～C 6及びR 1～R 4のサイクル試験は、上述した条件で行ったが、一般に知られているサイクル試験の充放電条件であれば、表1と同等の結果が得られると考えられる。即ち、充放電時の定電流値が0.2It～2.0It、充電終止電圧が4.2～4.7V及び放電終止電圧が2.0～3.1Vであれば、表1と同等の結果が得られると考えられる。

[0065] <実験11>

SiO_x 表面に対する炭素被覆率が50%となるよう成膜し、非水電解液にビニレンカーボネートを2質量%添加したこと以外は、実験1と同様の方法で、電池C 7を作製した。

[0066] <実験12>

SiO_x 表面に対する炭素被覆率が50%となるよう成膜し、非水電解液にフルオロエチレンカーボネートを2質量%添加したこと以外は、実験1と同様の方法で、電池C 8を作製した。

[0067] <電池性能評価>

電池 C 7、C 8 について、上記のサイクル特性評価を行い、表 2 に示した

。

[0068] [表2]

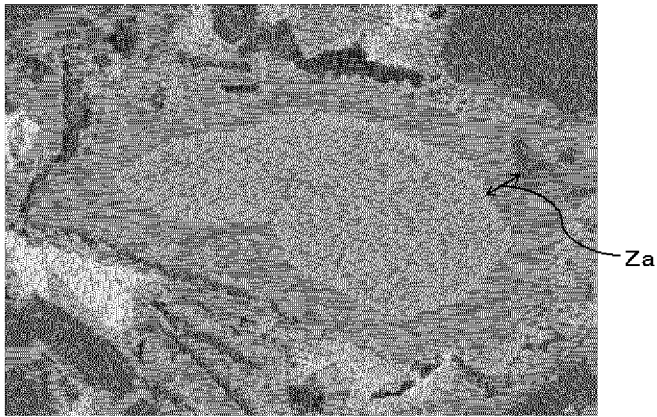
	25サイクル			炭素 被覆率 (%)	サイクル 寿命
	z_p/R	z_p (μm)	R (μm)		
C4	0.05	0.25	5.0	50	100
C7	0.04	0.2	5.0	50	112
C8	0.035	0.175	5.0	50	123

[0069] 表 2 から解るように、電解液がビニレンカーボネートやフルオロエチレンカーボネートを含むと、サイクル寿命が向上する。 SiO_x 表面に緻密な皮膜が形成されることで、 SiO_x の表面と電解液との反応や、 SiO_x 表面を被覆する炭素と電解液との反応が抑制されて、副反応物の生成と堆積が抑制されたことによるものと考えられる。

請求の範囲

- [請求項1] 一般式 SiO_x ($0 < x < 2$) で表される物質を含む負極活物質を備える非水電解質二次電池であって、
- 前記一般式中の x の値を、前記物質の表面では x_s 、前記物質の中心部では x_b とした場合、 $x_b < x_s$ であり、
- 前記物質における $x = (x_s + x_b) / 2$ となる最表面からの深さを z_a (μm)、前記物質の平均粒子径を R (μm) とした場合、 $0.05 < z_a$ 、 $0.025 \leq z_a / R \leq 0.4$ である、非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記物質の表面が電子導電性材料により被覆され、
- 前記物質の表面に対する前記電子導電性材料の被覆率は 100% 未満であり、
- 前記電子導電性材料は、前記物質の表面に付着している、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記物質の表面に対する前記電子導電性材料の被覆率が、5%～80% である、請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記物質の表面から z_a までの領域が、リチウムシリケート相を備える、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/001536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/48(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/48, H01M4/36

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-085717 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 31 March 2005 (31.03.2005), claims 1, 2; paragraphs [0012], [0034], [0067], [0100] to [0102], [0110], [0118] to [0120] (Family: none)	1-4
A	JP 2002-373653 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 December 2002 (26.12.2002), paragraphs [0030] to [0031], [0044] (Family: none)	1-4
P, A	JP 2014-026949 A (LG Chem, Ltd.), 06 February 2014 (06.02.2014), paragraph [0023] (Family: none)	1-4

☒ 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
08 May, 2014 (08.05.14)

Date of mailing of the international search report
20 May, 2014 (20.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/001536

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2014-026950 A (LG Chem, Ltd.), 06 February 2014 (06.02.2014), paragraph [0021] (Family: none)	1-4
E, A	JP 2014-071948 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 21 April 2014 (21.04.2014), entire text (Family: none)	1-4
E, A	WO 2014/049985 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/48(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/48, H01M4/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-085717 A（日本電池株式会社）2005.03.31, 【請求項1】、【請求項2】、【0012】、【0034】、【0067】、【0100】-【0102】、 【0110】、【0118】-【0120】（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2002-373653 A（信越化学工業株式会社）2002.12.26, 【0030】-【0031】、【0044】（ファミリーなし）	1-4
P, A	JP 2014-026949 A（エルジー・ケム・リミテッド）2014.02.06, 【0023】（ファミリーなし）	1-4

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

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

08.05.2014

国際調査報告の発送日

20.05.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

富士 美香

4 X

9 2 7 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	JP 2014-026950 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2014. 02. 06, 【0021】 (ファミリーなし)	1-4
E, A	JP 2014-071948 A (三洋電機株式会社) 2014. 04. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-4
E, A	WO 2014/049985 A1 (三洋電機株式会社) 2014. 04. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-4