

(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
2018年7月5日(05.07.2018)



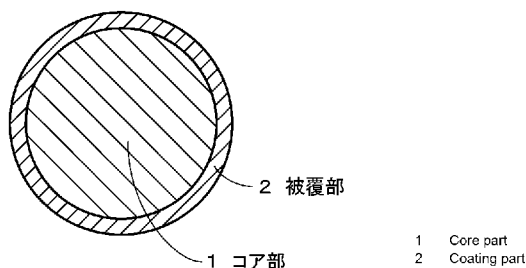
(10) 国際公開番号

WO 2018/123322 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/041201
- (22) 国際出願日: 2017年11月16日(16.11.2017)
- (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 2016-257376 2016年12月29日(29.12.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社 村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足一丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 大輔(ITO, Daisuke); 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 晋(SATO, Susumu); 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 香取 健二(KATORI, Kenji); 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉浦 正知, 外(SUGIURA, Masatomo et al.); 〒1710022 東京都豊島区南池袋1-1-11 カドラービル402 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, IR, IS, 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, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, NEGATIVE ELECTRODE, BATTERY, BATTERY PACK, ELECTRONIC DEVICE, ELECTRIC VEHICLE, POWER STORAGE DEVICE, AND POWER SYSTEM

(54) 発明の名称: 負極活物質、負極、電池、電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システム



(57) Abstract: A negative electrode active material, provided with: a core part containing silicon, tin, and/or germanium; and a coating part for coating at least a part of the surface of the core part. The coating part contains a phosphoric acid-containing compound.

(57) 要約: 負極活物質は、シリコン、スズおよびゲルマニウムのうちの少なくとも1種を含むコア部と、コア部の表面の少なくとも一部を被覆する被覆部とを備え、被覆部は、リン酸含有化合物を含む。

[続葉有]



WO 2018/123322 A1

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

負極活物質、負極、電池、電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システム

技術分野

[0001] 本技術は、負極活物質、負極、電池、電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システムに関する。

背景技術

[0002] 近年、電池の高容量化、高サイクル特性、高負荷特性の要求が高まっており、様々な活物質材料が開発されている。しかしながら、電池において最も重要な事項は電解液との反応性であり、電解液分解物（SEI：Solid Electrolyte Interface）堆積は、導電性の喪失、イオン導電性の喪失、電解液の枯渇、ガス発生等様々な悪影響を及ぼす。

[0003] 特許文献1では、ガス発生を抑制するために、リンおよびイオウからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素またはこの元素の化合物でリチウムチタン複合酸化物粒子の表面の少なくとも一部を被覆する技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-27377号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、炭素系材料を超える高容量化負極材料として、Si系材料の開発が集中して進められている。Si系材料は特にSEIが堆積しやすい傾向にあるため、電解液反応を抑制することが電池の性能維持に重要な因子といえる。しかしながら、Si系材料の被覆は炭素被覆や金属被覆等、導電性維持を

重視した取り組みが多く、表面反応性に着目した取り組みは少ない。上記の特許文献1でも、Si系材料の表面被覆については記載されていない。

[0006] また、フルオロエチレンカーボネート（FEC）等の人為的SEI形成による表面反応抑制の場合、そもそもFECの分解に頼っているため、FEC分解によるガス発生やサイクル時のFEC枯渇等の副作用は不可避である。

[0007] 本技術の目的は、サイクル特性を改善できる負極活物質、負極、電池、それを備える電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上述の課題を解決するために、第1の技術は、シリコン、スズおよびゲルマニウムのうちの少なくとも1種を含むコア部と、コア部の表面の少なくとも一部を被覆する被覆部と

を備え、被覆部は、リン酸含有化合物を含む負極活物質である。

[0009] 第2の技術は、第1の技術の負極活物質を含む負極である。

[0010] 第3の技術は、第1の技術の負極活物質を含む負極と、正極と、電解質とを備える電池である。

[0011] 第4の技術は、第3の技術の電池と、電池を制御する制御部とを備える電池パックである。

[0012] 第5の技術は、第3の技術の電池を備え、電池から電力の供給を受ける電子機器である。

[0013] 第6の技術は、第3の技術の電池と、電池から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置と、電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行う制御装置とを備える電動車両である。

[0014] 第7の技術は、第3の技術の電池を備え、電池に接続される電子機器に電力を供給する蓄電装置である。

[0015] 第8の技術は、第3の技術の電池を備え、電池から電力の供給を受ける電力システムである。

発明の効果

[0016] 本技術によれば、電池のサイクル特性を改善できる。なお、ここに記載された効果は必ずしも限定されるものではなく、本開示中に記載されたいずれかの効果またはそれらと異質な効果であってもよい。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、本技術の第1の実施形態に係る負極活物質の構成の一例を示す断面図である。

[図2]図2は、被覆部を形成するためのスパッタ装置の構成の一例を示す概略図である。

[図3]図3A、図3Bはそれぞれ、本技術の第1の実施形態の変形例2に係る負極活物質の構成の一例を示す断面図である。

[図4]図4は、本技術の第2の実施形態に係る非水電解質二次電池の構成の一例を示す断面図である。

[図5]図5は、図4に示した巻回型電極体の一部を拡大して表す断面図である。

[図6]図6は、本技術の第3の実施形態に係る非水電解質二次電池の構成の一例を示す分解斜視図である。

[図7]図7は、図6のVII-VII線に沿った巻回型電極体の断面図である。

[図8]図8A、図8B、図8Cはそれぞれ、 Li_3PO_4 被覆 SiO_x 粒子のXPS深さ分析の結果を示すグラフである。

[図9]図9は、 Li_3PO_4 被覆 SiO_x 粒子、 SiO_x 粒子および SiO_x 熱処理粒子のXPS価数分析の結果を示すグラフである。

[図10]図10は、応用例としての電子機器の構成の一例を示すブロック図である。

[図11]図11は、応用例としての車両における蓄電システムの構成の一例を示す概略図である。

[図12]図12は、応用例としての住宅における蓄電システムの構成の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本技術の実施形態について以下の順序で説明する。

- 1 第1の実施形態（負極活物質の例）
- 2 第2の実施形態（円筒型電池の例）
- 3 第3の実施形態（ラミネートフィルム型電池の例）
- 4 応用例1（電池パックおよび電子機器）
- 5 応用例2（車両における蓄電システム）
- 6 応用例3（住宅における蓄電システム）

[0019] <1 第1の実施形態>

[負極活物質の構成]

（負極活物質粒子）

本技術の第1の実施形態に係る負極活物質は、負極活物質粒子の粉末を含んでいる。この負極活物質は、例えば、リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池用のものである。この負極活物質は、 LiSi-S 電池または $\text{LiSi-Li}_2\text{S}$ 電池などに用いてもよい。負極活物質粒子は、図1に示すように、コア部1と、コア部1の表面の少なくとも一部を被覆する被覆部2とを備え、被覆部2は、リン酸（ P_xO_y ）を含む化合物（以下「リン酸含有化合物」という。）を含んでいる。コア部1と被覆部2の間において、両者の組成や状態などが不連続的に変化していてもよいし、連続的に変化していてもよい。

[0020] （コア部）

コア部1は、粒子状を有し、シリコン、スズおよびゲルマニウムのうちの少なくとも1種を含んでいる。より具体的には、コア部1は、結晶シリコン、非晶質（アモルファス）シリコン、酸化シリコン、シリコン合金、結晶スズ、非晶質スズ、酸化スズおよびスズ合金、結晶ゲルマニウム、非晶質ゲルマニウム、酸化ゲルマニウムおよびゲルマニウム合金のうちの少なくとも1種を含んでいる。

[0021] 結晶シリコン、結晶スズおよび結晶ゲルマニウムは、結晶質、または結晶質と非晶質とが混在したものである。ここで、結晶質とは、単結晶のみなら

ず、多数の結晶粒が集合した多結晶も含むものとする。結晶質とは、X線回折や電子線回折においてピークが観測されるなど、結晶学的に単結晶や多結晶である状態をいう。非晶質とは、X線回折や電子線回折においてハローが観測されるなど、結晶学的に非晶質である状態をいう。非晶質と結晶質とが混在したものとは、X線回折や電子線回折においてピークおよびハローが観測されるなど、結晶学的に非晶質と結晶質とが混在している状態をいう。

[0022] 酸化シリコンは、例えば SiO_x ($0.33 < x < 2$) である。酸化スズは、例えば SnO_y ($0.33 < y < 2$) である。酸化ゲルマニウムは、例えば GeO_z ($0.33 < z < 2$) である。シリコン合金としては、例えば、シリコン以外の第2の構成元素として、スズ、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロムからなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。スズ合金としては、例えば、スズ以外の第2の構成元素として、シリコン、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロムからなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。ゲルマニウム合金としては、例えば、ゲルマニウム以外の第2の構成元素として、シリコン、スズ、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ビスマス、アンチモンおよびクロムからなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。

[0023] コア部1は、一次粒子であってもよいし、複数の一次粒子が凝集した二次粒子であってもよい。コア部1は、例えば、粒子状、層状または3次元形状を有する。粒子の形状としては、例えば、球状、楕円体状、針状、板状、鱗片状、チューブ状、ワイヤー状、棒状（ロッド状）または不定形状などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。なお、2種以上の形状の粒子を組み合わせ用いてもよい。ここで、球状には、真球状のみならず、真球状がやや扁平または歪んだ形状、真球状の表面に凹凸が形成された形状、またはこれらの形状が組み合わされた形状なども含まれる。楕円体状に

は、厳密な楕円体状のみならず、厳密な楕円体状がやや扁平または歪んだ形状、厳密な楕円体状の表面に凹凸が形成された形状、またはこれらの形状が組み合わされた形状なども含まれる。

[0024] (被覆部)

被覆部 2 は、コア部 1 の表面を部分的に被覆していてもよいし、コア部 1 の表面全体を被覆していてもよいが、サイクル特性の向上の観点からすると、コア部 1 の表面全体を被覆していることが好ましい。被覆部 2 の形状としては、島状または薄膜状などが挙げられるが、特にこれらの形状に限定されるものではない。薄膜状の被覆部 2 は、1 または 2 以上の孔部を有していてもよい。被覆部 2 の平均厚みは、好ましくは 10 nm 以下、より好ましくは 8 nm 以下、さらにより好ましくは 3 nm 以上 5 nm 以下である。

[0025] リン酸含有化合物は、例えば、P と、Li、Mg、Al、B、Na、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Ga、In、Pb、Mo、W、Zr および Hf のうちの少なくとも 1 種と、第 15 族、第 16 族および第 17 族元素のうちの少なくとも 1 種とを含んでいる。リン酸含有化合物は、例えば、P と、Mg、Al、B、Na、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Ga、In、Pb、Mo、W、Zr および Hf のうちの少なくとも 1 種と、第 15 族、第 16 族および第 17 族元素のうちの少なくとも 1 種とを含んでいてもよい。第 15 族、第 16 族および第 17 族元素は、例えば、N、F、S、Cl、As、Se、Br および I のうちの少なくとも 1 種である。

[0026] リン酸含有化合物は、以下の式 (1) で表される。



(但し、M は金属元素のうちの少なくとも 1 種、XX は第 15 族、第 16 族および第 17 族元素のうちの少なくとも 1 種である。z は 0、 $1 \leq z \leq 3$ 、x は 0、 $5 \leq x \leq 2$ 、y は $1 \leq y \leq 5$ である。)

[0027] ここで、上記式 (1) の “ $M_z P_x O_y : X X$ ” との表記は、XX が $M_z P_x O_y$ に含まれている状態を意味しており、XX は $M_z P_x O_y$ と結合を形成していてもよ

いし、結合を形成していなくてもよい。

[0028] Mは、例えば、Li、Mg、Al、B、Na、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Ga、In、Pb、Mo、W、ZrおよびHfのうちの少なくとも1種である。Mは、例えば、Mg、Al、B、Na、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Ga、In、Pb、Mo、W、ZrおよびHfのうちの少なくとも1種であってもよい。XXは、例えば、N、F、S、Cl、As、Se、BrおよびIのうちの少なくとも1種である。

[0029] [スパッタ装置]

図2は、被覆部2を形成するためのスパッタ装置の構成の一例を示す概略図である。このスパッタ装置は、いわゆるRF(高周波)マグネトロンスパッタリングであり、真空チャンバ101と、真空チャンバ101内に設けられたターゲット102および対向電極103とを備える。ターゲット102は、 Li_3PO_4 焼結体ターゲットである。対向電極103は、ターゲット102に対向するように保持されている。また、対向電極103は、ターゲット102に対向する面に、金属バスケット104を有しており、この金属バスケット104に粒子粉末105が供給される。対向電極103にはバイブレータが設けられており、バイブレータにより粒子粉末105を動かしながらスパッタ可能に構成されている。真空チャンバ101は、真空チャンバ101内を排気する真空排気部(図示せず)、および真空チャンバ101内にプロセスガスを供給するガス供給部(図示せず)に接続されている。

[0030] [負極活物質の製造方法]

以下、本技術の第1の実施形態に係る負極活物質の製造方法の一例について説明する。

まず、粒子粉末105を金属バスケット104に供給したのち、真空チャンバ101を所定の圧力になるまで真空引きする。ここで、粒子粉末105は、コア部1の粉末である。その後、真空チャンバ101内にArガスなどのプロセスガスを導入しながら、ターゲット102をスパッタすることによ

り、粒子粉末 105 の表面に Li_3PO_4 を被覆する。この際、バイブレータにより粒子粉末 105 を動かすことで、粒子粉末 105 の表面に Li_3PO_4 をより均一に被覆することができる。

[0031] [効果]

第 1 の実施形態に係る負極活物質は、シリコン、スズおよびゲルマニウムのうちの少なくとも 1 種を含むコア部 1 と、コア部 1 の表面の少なくとも一部を被覆する被覆部 2 とを備え、被覆部 2 は、リン酸含有化合物を含んでいる。これにより、負極活物質粒子の表面の電解質分解 (Li 消費) を抑制することができる。したがって、電池のサイクル特性を改善できる。

[0032] また、ラミネートフィルム型電池などのガス膨れの低減、およびセル抵抗の低減による負荷特性 (サイクル繰り返し後の負荷特性) の維持も可能である。また、リン酸含有化合物は固体電解質との相性も良いため、全固体電池への応用も可能である。この場合、全固体電池の負極界面抵抗の低減 (すなわち、負荷特性の改善) が可能である。

[0033] [変形例]

(変形例 1)

被覆部 2 が、炭素、水酸化物、酸化物、炭化物、窒化物、フッ化物、炭化水素分子および高分子化合物のうちの少なくとも 1 種をさらに含んでもよい。上記の少なくとも 1 種の含有量が、好ましくは 0.05 質量%以上 10 質量%、より好ましくは 0.1 質量%以上 10 質量%以下である。ここで、“上記の少なくとも 1 種の含有量” とは、負極活物質全体に対する、上記の少なくとも 1 種の含有量を意味する。上記の少なくとも 1 種の含有量は、X 線光電子分光法 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)、赤外分光法 (infrared spectroscopy: IR)、飛行時間二次イオン質量分析法 (Time-of-flight secondary ion mass spectrometry: TOF-SIMS) などで負極活物質粒子の表面に含まれる材料種を特定したのち、負極活物質粒子を塩酸などの酸性溶液で溶かして、ICP 発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: ICP-AES) で負極活物

質粒子に含まれる各元素の含有量を測定することにより求められる。

[0034] (変形例 2)

負極活物質粒子が、図 3 A に示すように、コア部 1 と被覆部 2 との間に設けられ、コア部 1 の表面の少なくとも一部を被覆する第 1 の被覆部 3 をさらに備えていてもよいし、図 3 B に示すように、被覆部 2 の表面の少なくとも一部を被覆する第 2 の被覆部 4 をさらに備えていてもよいし、第 1 の被覆部および第 2 の被覆部の両方を備えていてもよい。第 1 の被覆部および第 2 の被覆部は、例えば、炭素、水酸化物、酸化物、炭化物、窒化物、フッ化物、炭化水素分子および高分子化合物のうちの少なくとも 1 種を含んでいる。上記の少なくとも 1 種の含有量が、好ましくは 0.05 質量%以上 10 質量%、より好ましくは 0.1 質量%以上 10 質量%以下である。

[0035] また、負極活物質粒子が、第 1、第 2 の被覆部 3、4 の少なくとも一方を備える場合、2 層以上の被覆部 2 を備えていてもよい。この場合、被覆部 2 の間に第 1 の被覆部 3 または第 2 の被覆部 4 の少なくとも一方が設けられる。2 層以上の被覆部 2 を備える場合、それらの被覆部 2 を構成する材料の種類または組成比が異なってもよい。

[0036] (変形例 3)

第 1 の実施形態では、コア部が粒子状を有する場合について説明したが、コア部が層状または 3 次元形状を有していてもよい。層状としては、薄膜状、板状またはシート状などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。3 次元形状としては、例えば、棒状、円筒状などの筒状、球殻状などの殻状、湾曲状、多角形状、3 次元的な網目形状または不定形状などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。層状または 3 次元形状を有するコア部は、ポーラス体であってもよい。

[0037] (変形例 4)

負極活物質は、リチウムがブレドープされたものであってもよい。この場合、コア部 1 は、リチウムと、シリコン、スズおよびゲルマニウムのうちの少なくとも 1 種とを含んでいる。より具体的には、コア部 1 は、リチウム含

有結晶シリコン、リチウム含有非晶質シリコン、リチウム含有酸化シリコン、リチウム含有シリコン合金、リチウム含有結晶スズ、リチウム含有非晶質スズ、リチウム含有酸化スズ、リチウム含有スズ合金、リチウム含有結晶ゲルマニウム、リチウム含有非晶質ゲルマニウム、リチウム含有酸化ゲルマニウムおよびリチウム含有ゲルマニウム合金のうちの少なくとも１種を含んでいる。

[0038] (変形例５)

第１の実施形態では、スパッタリング法により被覆部を形成する負極活物質の製造方法の例について説明したが、負極活物質の製造方法はこれに限定されるものではなく、スパッタリング法以外の気相法、または液相法を用いることも可能である。スパッタリング法以外の気相法としては、例えば、原子層堆積法 (Atomic Layer Deposition: A L D) 法、真空蒸着法、C V D (Chemical Vapor Deposition) 法などを用いることができる。粒子状の負極活物質 (コア部) に対して気相成膜する場合、均一な気相成膜のために、ロータリーキルン方式や振動方式を用いることが好ましい。層状の負極活物質 (コア部) に対して気相成膜する場合、R o l l - t o - R o l l 方式を用いることが好ましい。液相法としては、例えば、ゾルゲル法、エアロゾル堆積法、スプレーコーティング法が用いられる。

[0039] (変形例６)

第１の実施形態に係る負極活物質が炭素材料をさらに含むようにしてもよい。この場合、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができる。

[0040] 炭素材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維あるいは活性炭などの炭素材料が挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがある。有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいい、一部には難黒鉛化

性炭素または易黒鉛化性炭素に分類されるものもある。これら炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。また、難黒鉛化性炭素は、優れたサイクル特性が得られるので好ましい。更にまた、充放電電位が低いもの、具体的には充放電電位がリチウム金属に近いものが、電池の高エネルギー密度化を容易に実現することができるので好ましい。

[0041] < 2 第2の実施形態 >

第2の実施形態では、上述の第1の実施形態に係る負極活物質を含む負極を備える二次電池について説明する。

[0042] [電池の構成]

以下、図4を参照しながら、本技術の第2の実施形態に係る二次電池の一構成例について説明する。この二次電池は、例えば、負極の容量が、電極反応物質であるリチウム(Li)の吸蔵および放出による容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池である。この二次電池はいわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、一對の帯状の正極21と帯状の負極22とがセパレータ23を介して積層し巻回された巻回型電極体20を有している。電池缶11は、ニッケル(Ni)のめっきがされた鉄(Fe)により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、液状の電解質としての電解液が注入され、正極21、負極22およびセパレータ23に含浸されている。また、巻回型電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一對の絶縁板12、13がそれぞれ配置されている。

[0043] 電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)16とが、封口ガスケット17を介してかしめられることにより取り付けられている。これにより、電池缶11の内部は密閉されてい

る。電池蓋 14 は、例えば、電池缶 11 と同様の材料により構成されている。安全弁機構 15 は、電池蓋 14 と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合に、ディスク板 15A が反転して電池蓋 14 と巻回型電極体 20 との電氣的接続を切断するようになっている。封口ガスケット 17 は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

[0044] 巻回型電極体 20 の中心には、例えばセンターピン 24 が挿入されている。巻回型電極体 20 の正極 21 にはアルミニウム (A1) などよりなる正極リード 25 が接続されており、負極 22 にはニッケルなどよりなる負極リード 26 が接続されている。正極リード 25 は安全弁機構 15 に溶接されることにより電池蓋 14 と電氣的に接続されており、負極リード 26 は電池缶 11 に溶接され電氣的に接続されている。

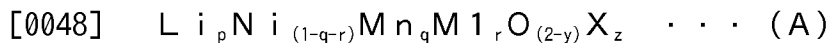
[0045] 以下、図 5 を参照しながら、二次電池を構成する正極 21、負極 22、セパレータ 23、および電解液について順次説明する。

[0046] (正極)

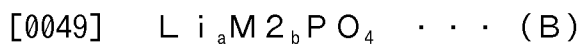
正極 21 は、例えば、正極集電体 21A の両面に正極活物質層 21B が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体 21A の片面のみに正極活物質層 21B を設けるようにしてもよい。正極集電体 21A は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極活物質層 21B は、例えば、電極反応物質であるリチウムを吸蔵および放出することが可能な正極活物質を含んでいる。正極活物質層 21B は、必要に応じて添加剤をさらに含んでもよい。添加剤としては、例えば、導電剤および結着剤のうちの少なくとも 1 種を用いることができる。

[0047] リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、リチウム酸化物、リチウムリン酸化物、リチウム硫化物あるいはリチウムを含む層間化合物などのリチウム含有化合物が適当であり、これらの 2 種以上を混合して用いてもよい。エネルギー密度を高くするには、リチウムと遷移

金属元素と酸素（O）とを含むリチウム含有化合物が好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、式（A）に示した層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物、式（B）に示したオリビン型の構造を有するリチウム複合リン酸塩などが挙げられる。リチウム含有化合物としては、遷移金属元素として、コバルト（Co）、ニッケル、マンガン（Mn）および鉄からなる群のうちの少なくとも1種を含むものであればより好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、式（C）、式（D）もしくは式（E）に示した層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物、式（F）に示したスピネル型の構造を有するリチウム複合酸化物、または式（G）に示したオリビン型の構造を有するリチウム複合リン酸塩などが挙げられ、具体的には、 $\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 、 Li_aCoO_2 （ $a \div 1$ ）、 Li_bNiO_2 （ $b \div 1$ ）、 $\text{Li}_{c1}\text{Ni}_{c2}\text{Co}_{1-c2}\text{O}_2$ （ $c1 \div 1$ 、 $0 < c2 < 1$ ）、 $\text{Li}_d\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ $d \div 1$ ）あるいは Li_eFePO_4 （ $e \div 1$ ）などがある。



（但し、式（A）中、M1は、ニッケル、マンガンを除く2族～15族から選ばれる元素のうち少なくとも一種を示す。Xは、酸素以外の16族元素および17族元素のうち少なくとも1種を示す。p、q、y、zは、 $0 \leq p \leq 1.5$ 、 $0 \leq q \leq 1.0$ 、 $0 \leq r \leq 1.0$ 、 $-0.10 \leq y \leq 0.20$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ の範囲内の値である。）

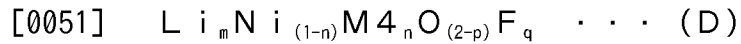


（但し、式（B）中、M2は、2族～15族から選ばれる元素のうち少なくとも一種を示す。a、bは、 $0 \leq a \leq 2.0$ 、 $0.5 \leq b \leq 2.0$ の範囲内の値である。）

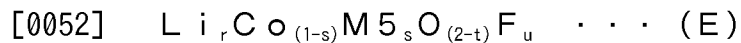


（但し、式（C）中、M3は、コバルト、マグネシウム（Mg）、アルミニウム、ホウ素（B）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、鉄、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、ジルコニウム（Zr）、モリブデン（Mo）、スズ（Sn）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）および

タングステン (W) からなる群のうちの少なくとも1種を表す。f、g、h、j および k は、 $0.8 \leq f \leq 1.2$ 、 $0 < g < 0.5$ 、 $0 \leq h \leq 0.5$ 、 $g + h < 1$ 、 $-0.1 \leq j \leq 0.2$ 、 $0 \leq k \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、f の値は完全放電状態における値を表している。)



(但し、式 (D) 中、M4 は、コバルト、マンガン、マグネシウム、アルミニウム、ホウ素、チタン、バナジウム、クロム、鉄、銅、亜鉛、モリブデン、スズ、カルシウム、ストロンチウムおよびタングステンからなる群のうちの少なくとも1種を表す。m、n、p および q は、 $0.8 \leq m \leq 1.2$ 、 $0.005 \leq n \leq 0.5$ 、 $-0.1 \leq p \leq 0.2$ 、 $0 \leq q \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、m の値は完全放電状態における値を表している。)



(但し、式 (E) 中、M5 は、ニッケル、マンガン、マグネシウム、アルミニウム、ホウ素、チタン、バナジウム、クロム、鉄、銅、亜鉛、モリブデン、スズ、カルシウム、ストロンチウムおよびタングステンからなる群のうちの少なくとも1種を表す。r、s、t および u は、 $0.8 \leq r \leq 1.2$ 、 $0 \leq s < 0.5$ 、 $-0.1 \leq t \leq 0.2$ 、 $0 \leq u \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、r の値は完全放電状態における値を表している。)



(但し、式 (F) 中、M6 は、コバルト、ニッケル、マグネシウム、アルミニウム、ホウ素、チタン、バナジウム、クロム、鉄、銅、亜鉛、モリブデン、スズ、カルシウム、ストロンチウムおよびタングステンからなる群のうちの少なくとも1種を表す。v、w、x および y は、 $0.9 \leq v \leq 1.1$ 、 $0 \leq w \leq 0.6$ 、 $3.7 \leq x \leq 4.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、v の値は完全放電状態における値を表している。)

態における値を表している。)

[0054] $\text{Li}_z\text{M}_7\text{PO}_4 \cdots (\text{G})$

(但し、式 (G) 中、 M_7 は、コバルト、マンガン、鉄、ニッケル、マグネシウム、アルミニウム、ホウ素、チタン、バナジウム、ニオブ (Nb)、銅、亜鉛、モリブデン、カルシウム、ストロンチウム、タングステンおよびジルコニウムからなる群のうちの少なくとも 1 種を表す。 z は、 $0.9 \leq z \leq 1.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、 z の値は完全放電状態における値を表している。)

[0055] Ni を含むリチウム複合酸化物としては、リチウムとニッケルとコバルトとマンガンと酸素とを含むリチウム複合酸化物 (NCM)、リチウムとニッケルとコバルトとアルミニウムと酸素とを含むリチウム複合酸化物 (NCA) などを用いてもよい。Ni を含むリチウム複合酸化物としては、具体的には、以下の式 (H) または式 (I) に示したものをを用いてもよい。

[0056] $\text{Li}_{v1}\text{Ni}_{w1}\text{M1}'_{x1}\text{O}_{z1} \cdots (\text{H})$

(式中、 $0 < v1 < 2$ 、 $w1 + x1 \leq 1$ 、 $0.2 \leq w1 \leq 1$ 、 $0 \leq x1 \leq 0.7$ 、 $0 < z < 3$ であり、 $\text{M1}'$ は、コバルト、鉄、マンガン、銅、亜鉛、アルミニウム、クロム、バナジウム、チタン、マグネシウムおよびジルコニウムなどの遷移金属からなる元素を少なくとも 1 種類以上である。)

[0057] $\text{Li}_{v2}\text{Ni}_{w2}\text{M2}'_{x2}\text{O}_{z2} \cdots (\text{I})$

(式中、 $0 < v2 < 2$ 、 $w2 + x2 \leq 1$ 、 $0.65 \leq w2 \leq 1$ 、 $0 \leq x2 \leq 0.35$ 、 $0 < z2 < 3$ であり、 $\text{M2}'$ は、コバルト、鉄、マンガン、銅、亜鉛、アルミニウム、クロム、バナジウム、チタン、マグネシウムおよびジルコニウムなどの遷移金属からなる元素を少なくとも 1 種類以上である。)

[0058] リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、これらの他にも、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 NiS 、 MoS などのリチウムを含まない無機化合物も挙げられる。

[0059] リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料は、上記以外のものであってもよい。また、上記で例示した正極材料は、任意の組み合わせで 2

種以上混合されてもよい。

[0060] 結着材としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリアクリロニトリル（P A N）、スチレンブタジエンゴム（S B R）およびカルボキシメチルセルロース（C M C）などの樹脂材料、ならびにこれら樹脂材料を主体とする共重合体などから選択される少なくとも１種が用いられる。

[0061] 導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックあるいはケッチェンブラックなどの炭素材料が挙げられ、それらのうちの１種または２種以上が混合して用いられる。また、炭素材料の他にも、導電性を有する材料であれば金属材料あるいは導電性高分子材料などを用いるようにしてもよい。

[0062] （負極）

負極２２は、例えば、負極集電体２２Ａの両面に負極活物質層２２Ｂが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、負極集電体２２Ａの片面のみに負極活物質層２２Ｂを設けるようにしてもよい。負極集電体２２Ａは、例えば、銅箔、ニッケル箔またはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

[0063] 負極活物質層２２Ｂは、リチウムを吸蔵および放出することが可能な１種または２種以上の負極活物質を含んでいる。負極活物質層２２Ｂは、必要に応じて結着剤や導電剤などの添加剤をさらに含んでいてもよい。

[0064] なお、この二次電池では、負極２２または負極活物質の電気化学当量が、正極２１の電気化学当量よりも大きくなっており、理論上、充電の途中において負極２２にリチウム金属が析出しないようになっていることが好ましい。

[0065] 負極活物質としては、第１の実施形態またはその変形例に係る負極活物質が用いられる。

[0066] 結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、スチレンブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルロースなどの樹脂材料、ならびにこれら樹脂材料を主体とする共

重合体などから選択される少なくとも1種が用いられる。導電剤としては、正極活物質層21Bと同様の炭素材料などを用いることができる。

[0067] (セパレータ)

セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータ23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの樹脂製の多孔質膜によって構成されており、これらの2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜は短絡防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。特にポリエチレンは、100℃以上160℃以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性にも優れているので、セパレータ23を構成する材料として好ましい。他にも、化学的安定性を備えた樹脂を、ポリエチレンあるいはポリプロピレンと共重合またはブレンド化した材料を用いることができる。あるいは、多孔質膜は、ポリプロピレン層と、ポリエチレン層と、ポリプロピレン層とを順次に積層した3層以上の構造を有していてもよい。

[0068] セパレータ23は、基材と、基材の片面または両面に設けられた表面層を備える構成を有していてもよい。表面層は、電氣的な絶縁性を有する無機粒子と、無機粒子を基材の表面に結着するとともに、無機粒子同士を結着する樹脂材料とを含んでいる。この樹脂材料は、例えば、フィブリル化し、フィブリルが相互連続的に繋がった三次元的なネットワーク構造を有していてもよい。無機粒子は、この三次元的なネットワーク構造を有する樹脂材料に担持されることにより、互いに連結することなく分散状態を保つことができる。また、樹脂材料はフィブリル化せずに基材の表面や無機粒子同士を結着してもよい。この場合、より高い結着性を得ることができる。上述のように基材の片面または両面に表面層を設けることで、耐酸化性、耐熱性および機械強度を基材に付与することができる。

[0069] 基材は、多孔性を有する多孔質層である。基材は、より具体的には、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を有する絶縁性の膜から構成される多孔質膜であり、基材の空孔に電解液が保持される。基材は、セパレータの主要部として所定の機械的強度を有する一方で、電解液に対する耐性が高く、反応性が低く、膨張しにくいという特性を要することが好ましい。

[0070] 基材を構成する樹脂材料は、例えばポリプロピレン若しくはポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂またはナイロン樹脂などを用いることが好ましい。特に、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状ポリエチレンなどのポリエチレン、若しくはそれらの低分子量ワックス分、またはポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂は熔融温度が適当であり、入手が容易なので好適に用いられる。また、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造、もしくは、2種以上の樹脂材料を熔融混練して形成した多孔質膜としてもよい。ポリオレフィン樹脂からなる多孔質膜を含むものは、正極21と負極22との分離性に優れ、内部短絡の低下をいっそう低減することができる。

[0071] 基材としては、不織布を用いてもよい。不織布を構成する繊維としては、アラミド繊維、ガラス繊維、ポリオレフィン繊維、ポリエチレンテレフタレート（PET）繊維、またはナイロン繊維などを用いることができる。また、これら2種以上の繊維を混合して不織布としてもよい。

[0072] 無機粒子は、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物および金属硫化物などの少なくとも1種を含んでいる。金属酸化物としては、酸化アルミニウム（アルミナ、 Al_2O_3 ）、ペーマイト（水和アルミニウム酸化物）、酸化マグネシウム（マグネシア、 MgO ）、酸化チタン（チタニア、 TiO_2 ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア、 ZrO_2 ）、酸化ケイ素（シリカ、 SiO_2 ）または酸化イットリウム（イットリア、 Y_2O_3 ）などを好適に用いることができる。金属窒化物としては、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）、窒化アルミニウム（ AlN ）、窒化硼素（ BN ）または窒化チタン（ TiN ）などを好適に用いることができる。金属炭化物としては、炭化ケイ素（ SiC ）または炭化ホウ素（ B

4 C)などを好適に用いることができる。金属硫化物としては、硫酸バリウム (BaSO_4)などを好適に用いることができる。また、ゼオライト ($\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 、Mは金属元素、 $x \geq 2$ 、 $y \geq 0$)などの多孔質アルミノケイ酸塩、層状ケイ酸塩、チタン酸バリウム (BaTiO_3)またはチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)などの鉱物を用いてもよい。中でも、アルミナ、チタニア（特にルチル型構造を有するもの）、シリカまたはマグネシアを用いることが好ましく、アルミナを用いることがより好ましい。無機粒子は耐酸化性および耐熱性を備えており、無機粒子を含有する正極対向側面の表面層は、充電時の正極近傍における酸化環境に対しても強い耐性を有する。無機粒子の形状は特に限定されるものではなく、球状、板状、繊維状、キュービック状およびランダム形状などのいずれも用いることができる。

[0073] 表面層を構成する樹脂材料としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどの含フッ素樹脂、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体などの含フッ素ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体またはその水素化物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体またはその水素化物、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体またはその水素化物、メタクリル酸エステル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、エチレンプロピレンラバー、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルなどのゴム類、エチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、全芳香族ポリアミド（アラミド）などのポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリエーテル、アクリル酸樹脂またはポリエステルなどの融点およびガラス転移温度の少なくとも一方が180℃以上の高い耐熱性を有する樹脂などが挙げられる。これ

ら樹脂材料は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。中でも、耐酸化性および柔軟性の観点からは、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系樹脂が好ましく、耐熱性の観点からは、アラミドまたはポリアミドイミドを含むことが好ましい。

[0074] 無機粒子の粒径は、 $1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。 1 nm より小さいと、入手が困難であり、また入手できたとしてもコスト的に見合わない。一方、 $10\text{ }\mu\text{m}$ より大きいと電極間距離が大きくなり、限られたスペースで活物質充填量が十分得られず電池容量が低くなる。

[0075] 表面層の形成方法としては、例えば、マトリックス樹脂、溶媒および無機物からなるスラリーを基材（多孔質膜）上に塗布し、マトリックス樹脂の貧溶媒且つ上記溶媒の親溶媒浴中を通過させて相分離させ、その後、乾燥させる方法を用いることができる。

[0076] なお、上述した無機粒子は、基材としての多孔質膜に含有されていてもよい。また、表面層が無機粒子を含まず、樹脂材料のみにより構成されていてもよい。

[0077] （電解液）

セパレータ23には、液状の電解質である電解液が含浸されている。電解液は、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。電解液が、電池特性を向上するために、公知の添加剤を含んでいてもよい。

[0078] 溶媒としては、炭酸エチレンあるいは炭酸プロピレンなどの環状の炭酸エステルを用いることができ、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンのうちの一方、特に両方を混合して用いることが好ましい。サイクル特性を向上させることができるからである。

[0079] 溶媒としては、また、これらの環状の炭酸エステルに加えて、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸メチルプロピルなどの鎖状の炭酸エステルを混合して用いることが好ましい。高いイオン伝導性を得ることができるからである。

[0080] 溶媒としては、さらにまた、2, 4-ジフルオロアニソールあるいは炭酸

ビニレンを含むこと好ましい。2, 4-ジフルオロアニソールは放電容量を向上させることができ、また、炭酸ビニレンはサイクル特性を向上させることができるからである。よって、これらを混合して用いれば、放電容量およびサイクル特性を向上させることができるので好ましい。

[0081] これらの他にも、溶媒としては、炭酸ブチレン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシピロピロニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N, N-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシドあるいはリン酸トリメチルなどが挙げられる。

[0082] なお、これらの非水溶媒の少なくとも一部の水素をフッ素で置換した化合物は、組み合わせる電極の種類によっては、電極反応の可逆性を向上させることができる場合があるので、好ましい場合もある。

[0083] 電解液が、ハロゲン化炭酸エステル、不飽和環状炭酸エステル、スルトン（環状スルホン酸エステル）、ジフルオロリン酸リチウム (LiPF_2O_2) およびモノフルオロリン酸リチウム ($\text{Li}_2\text{PF}_2\text{O}_3$) からなる群より選ばれる1種以上をさらに含んでもよい。

[0084] ハロゲン化炭酸エステルは、1または2以上のハロゲンを構成元素として含む炭酸エステルである。ハロゲン化炭酸エステルとしては、例えば、下記式(1)～式(2)で表されるハロゲン化炭酸エステルの少なくとも1種が挙げられる。

[0085] [化1]



(式(3)中、R₁₁～R₁₄は、それぞれ独立して、水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基または1価のハロゲン化炭化水素基であり、R₁₁～R₁₄のうちの少なくとも1つはハロゲン基または1価のハロゲン化炭化水素基である。)

[化2]



(式(2)中、R₁₅～R₂₀は、それぞれ独立して、水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基または1価のハロゲン化炭化水素基であり、R₁₅～R₂₀のうちの少なくとも1つはハロゲン基または1価のハロゲン化炭化水素基である。)

[0086] 式(1)で表されるハロゲン化炭酸エステルは、1または2以上のハロゲンを構成元素として含む環状の炭酸エステル(ハロゲン化環状炭酸エステル)である。式(2)で表されるハロゲン化炭酸エステルは、1または2以上のハロゲンを構成元素として含む鎖状の炭酸エステル(ハロゲン化鎖状炭酸エステル)である。

[0087] 1価の炭化水素基としては、例えば、アルキル基などが挙げられる。1価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、ハロゲンアルキル基などが挙げられる。ハロゲンの種類は、特に限定されないが、中でも、フッ素(F)、塩素(Cl)または臭素(Br)が好ましく、フッ素がより好ましい。他のハロゲンよりも高い効果が得られるからである。但し、ハロゲンの数は、1つよりも2つが好ましく、さらに3つ以上でもよい。保護膜を形成する能力が高くなり、より強固で安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応がより抑制されるからである。

[0088] 式(1)で表されるハロゲン化環状炭酸エステルとしては、例えば、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン(FEC(フルオロエチレンカーボネート))、4-クロロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、テトラフルオロ-1,3-

ジオキソラン-2-オン、4-クロロ-5-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ジクロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、テトラクロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ビストリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4-ジフルオロ-5-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-5, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-フルオロ-5-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-5-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-フルオロ-4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、5-(1, 1-ジフルオロエチル)-4, 4-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ジクロロ-4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-5-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-4, 5, 5-トリフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-フルオロ-4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンなどが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。このハロゲン化環状炭酸エステルには、幾何異性体も含まれる。例えば、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンでは、シス異性体よりもトランス異性体が好ましい。容易に入手できると共に、高い効果が得られるからである。式(2)で表されるハロゲン化鎖状炭酸エステルとしては、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ビス(フルオロメチル)、炭酸ジフルオロメチルメチルなどが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

[0089] 不飽和環状炭酸エステルとは、1または2以上の不飽和炭素結合(炭素間二重結合)を含む環状炭酸エステルである。不飽和環状炭酸エステルとしては、例えば、炭酸メチレンエチレン(4MEC: 4-メチレン-1, 3-ジオキソラン-2-オン)などの式(3)で表される化合物、炭酸ビニレン(

V C : ビニレンカーボネート)、炭酸ビニルエチレンなどが挙げられる。

[0090] [化3]



(式(3)中、R21～R22は、それぞれ独立して、水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基または1価のハロゲン化炭化水素基である。)

[0091] スルトンとしては、例えば、式(4)で表される化合物などが挙げられる。式(4)で表される化合物としては、例えば、プロパンスルトン(PS: 1, 3-プロパンスルトン)またはプロペンスルトン(PRS: 1, 3-プロペンスルトン)などが挙げられる。

[0092] [化4]



(式(4)中、RnはS(硫黄)およびO(酸素)と共に環を形成している炭素数n個の2価の炭化水素基である。nは2～5である。環中には不飽和二重結合を含んでいてもよい。)

[0093] 電解質塩としては、例えばリチウム塩が挙げられ、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。リチウム塩としては、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiB(C₆H₅)₄、LiCH₃SO₃、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiC(SO₂CF₃)₃、LiAlCl₄、LiSiF₆、LiCl、ジフルオロ[オキソラト-O, O']ホウ酸リチウム、リチウムビスオキサレートポレート、あるいはLiBrなどが挙げられる。中でも、LiPF₆は高いイオン伝導性を得ることができるとともに、サイクル特性を向上させることができるので好ましい。

[0094] [電池電圧]

第2の実施形態に係る二次電池では、一对の正極21および負極22当た

りの完全充電状態における開回路電圧（すなわち電池電圧）は、4.2 V以下でもよいが、好ましくは4.25 V以上、より好ましくは4.3 V、更により好ましくは4.4 V以上になるように設計されていてもよい。電池電圧を高くすることにより、高いエネルギー密度を得ることができる。一对の正極21および負極22当たりの完全充電状態における開回路電圧の上限値は、好ましくは6.00 V以下、より好ましくは4.60 V以下、さらにより好ましくは4.50 V以下である。

[0095] [電池の動作]

上述の構成を有する非水電解質二次電池では、充電を行うと、例えば、正極活物質層21Bからリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極活物質層22Bに吸蔵される。また、放電を行うと、例えば、負極活物質層22Bからリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極活物質層21Bに吸蔵される。

[0096] [電池の製造方法]

次に、本技術の第2の実施形態に係る二次電池の製造方法の一例について説明する。

[0097] まず、例えば、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）などの溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーを作製する。次に、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aに塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより正極活物質層21Bを形成し、正極21を形成する。

[0098] また、例えば、第1の実施形態に係る負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーを作製する。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体22Aに塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより負極活物質層22Bを形成し、負極22を作製する。

[0099] 次に、正極集電体 2 1 A に正極リード 2 5 を溶接などにより取り付けるとともに、負極集電体 2 2 A に負極リード 2 6 を溶接などにより取り付け。次に、正極 2 1 と負極 2 2 とをセパレータ 2 3 を介して巻回する。次に、正極リード 2 5 の先端部を安全弁機構 1 5 に溶接するとともに、負極リード 2 6 の先端部を電池缶 1 1 に溶接して、巻回した正極 2 1 および負極 2 2 を一対の絶縁板 1 2、1 3 で挟み電池缶 1 1 の内部に収納する。次に、正極 2 1 および負極 2 2 を電池缶 1 1 の内部に収納したのち、電解液を電池缶 1 1 の内部に注入し、セパレータ 2 3 に含浸させる。次に、電池缶 1 1 の開口端部に電池蓋 1 4、安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 を封口ガスケット 1 7 を介してかしめることにより固定する。これにより、図 4 に示した二次電池が得られる。

[0100] [効果]

第 2 の実施形態に係る電池は、第 1 の実施形態に係る負極活物質を含む負極 2 2 を備えるので、サイクル特性を改善できる。また、セル抵抗の低減による負荷特性（サイクル繰り返し後の負荷特性）の維持も可能である。

[0101] <3. 第 3 の実施形態>

[電池の構成]

図 6 は、本技術の第 3 の実施形態に係る二次電池の一構成例を示す分解斜視図である。この二次電池はいわゆる扁平型または角型といわれるものであり、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 が取り付けられた巻回型電極体 3 0 をフィルム状の外装部材 4 0 の内部に収容したものであり、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

[0102] 正極リード 3 1 および負極リード 3 2 は、それぞれ、外装部材 4 0 の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。正極リード 3 1 および負極リード 3 2 は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

[0103] 外装部材 4 0 は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリ

エチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材40は、例えば、ポリエチレンフィルム側と巻回型電極体30とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材40と正極リード31および負極リード32との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム41が挿入されている。密着フィルム41は、正極リード31および負極リード32に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンまたは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

[0104] なお、外装部材40は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムまたは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。あるいは、アルミニウム製フィルムを心材として、その片面または両面に高分子フィルムを積層したラミネートフィルムを用いても良い。

[0105] 図7は、図6に示した巻回型電極体30のVII-VII線に沿った断面図である。巻回型電極体30は、正極33と負極34とをセパレータ35および電解質層36を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ37により保護されている。

[0106] 正極33は、正極集電体33Aの片面あるいは両面に正極活物質層33Bが設けられた構造を有している。負極34は、負極集電体34Aの片面あるいは両面に負極活物質層34Bが設けられた構造を有しており、負極活物質層34Bと正極活物質層33Bとが対向するように配置されている。正極集電体33A、正極活物質層33B、負極集電体34A、負極活物質層34Bおよびセパレータ35の構成は、それぞれ第2の実施形態における正極集電体21A、正極活物質層21B、負極集電体22A、負極活物質層22Bおよびセパレータ23と同様である。

[0107] 電解質層36は、電解液と、この電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。ゲル状の電解質層36は高い

イオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液を防止することができるので好ましい。電解液は、第1の実施形態に係る電解液である。高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレンーブタジエンゴム、ニトリルーブタジエンゴム、ポリスチレンまたはポリカーボネートが挙げられる。特に電気化学的な安定性の点からはポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドが好ましい。

[0108] なお、第2の実施形態にてセパレータ23の樹脂層の説明で述べた無機物と同様の無機物が、ゲル状の電解質層36に含まれていても良い。より耐熱性を向上できるからである。また、電解質層36に代えて電解液を用いるようにしてもよい。

[0109] [電池の製造方法]

次に、本技術の第3の実施形態に係る二次電池の製造方法の一例について説明する。

[0110] まず、正極33および負極34のそれぞれに、溶媒と、電解質塩と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させて電解質層36を形成する。次に、正極集電体33Aの端部に正極リード31を溶接により取り付けると共に、負極集電体34Aの端部に負極リード32を溶接により取り付ける。次に、電解質層36が形成された正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ37を接着して巻回型電極体30を形成する。最後に、例えば、外装部材40の間に巻回型電極体30を挟み込み、外装部材40の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード31および負極リード32と外装部材40との間には

密着フィルム 41 を挿入する。これにより、図 6 および図 7 に示した二次電池が得られる。

[0111] また、この二次電池は、次のようにして作製してもよい。まず、上述のようにして正極 33 および負極 34 を作製し、正極 33 および負極 34 に正極リード 31 および負極リード 32 を取り付け。次に、正極 33 と負極 34 とをセパレータ 35 を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ 37 を接着して、巻回体を形成する。次に、この巻回体を外装部材 40 に挟み、一边を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材 40 の内部に収納する。次に、溶媒と、電解質塩と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材 40 の内部に注入する。

[0112] 次に、電解質用組成物を外装部材 40 内に注入したのち、外装部材 40 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次に、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状の電解質層 36 を形成する。以上により、図 7 に示した二次電池が得られる。

[実施例]

[0113] 以下、実施例により本技術を具体的に説明するが、本技術はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0114] [実施例 1]

(負極活物質の作製)

まず、 SiO_x 粒子の粉末（高純度化学研究所製）を準備した。次に、図 2 に示した粉体被覆用スパッタ装置を用いて、 SiO_x 粒子の表面に Li_3PO_4 を被覆した。具体的には、4 インチφ（直径）の Li_3PO_4 焼結体ターゲットを用いた RF（高周波）マグネトロンスパッタリング法で、アルゴンイオンをターゲットに加速衝突させ、電離したターゲット材分子（または原子）を基材としての SiO_x 粒子の表面に堆積させた。この際、バイブレータにより粉体を動かすことによって均一な被覆を実現した。但し、堆積速度が遅い（～1 nm/h）ため、厚さ 10 nm 以上の被覆は現実的ではない。本実施例で

は、厚さ3～5 nmの被覆を実施した。

[0115] 実施例1では、Liイオン伝導性とSi酸化物との密着性の観点から、酸化物固体電解質である Li_3PO_4 を被覆部の材料として採用した。表1に示すように、 Li_3PO_4 は LiSi_xO_y （充電後の SiO_x 成分）と同等のLiイオン伝導性を有し、ヤング率も近い値であるため、界面応力が小さいと予想される。また、互いに相溶性を示す材料であり、 Li_3PO_4 – Li_4SiO_4 系混合ガラスは $2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ とそれぞれ単体と比較して1000倍のLiイオン伝導性を示すことから、 Li_3PO_4 は有望な被覆材と考えられる。

[0116] 表1は、 Li_3PO_4 と LiSi_xO_y の物性を示す。

[表1]

	Li_3PO_4	LiSi_xO_y
Liイオン伝導度(S/cm)	1×10^{-8}	4×10^{-8}
ヤング率(GPa)	~50	~70

[0117] (電池の作製)

上述のようにして得られた Li_3PO_4 被覆 SiO_x 粒子の粉末を含む負極を作用極とし、リチウム金属箔を対極とする、2016サイズ（直径20 mm、高さ1.6 mmのサイズ）のコイン型の半電池（以下「コインセル」という。）を以下のようにして作製した。

[0118] まず、実施例1の負極活物質と、ポリイミドワニスとを質量比（負極活物質：ポリイミドワニス）で7：2となるように秤量し、これらを適量のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に分散し、負極合剤スラリーを調製した。

[0119] 次に、調製した負極合剤スラリーを銅箔（負極集電体）上に塗布した後、真空焼成炉により700℃で乾燥し、負極活物質層を銅箔上に形成することにより、負極を得た。次に、この負極を直径15 mmの円形状に打ち抜いたのち、プレス機により圧縮した。これにより、目的とする負極が得られた。

[0120] 次に、対極として直径15 mmの円形状に打ち抜いたリチウム金属箔を準備した。次に、セパレータとしてポリエチレン製の微多孔フィルムを準備し

た。次に、エチレンカーボネート（EC）とフルオロエチレンカーボネート（FEC）とジメチルカーボネート（DMC）とを質量比（EC：FEC：DMC）で40：10：50となるように混合した溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を 1 mol/kg の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した。

[0121] 最後に、作製した正極と負極とを微多孔フィルムを介して積層して積層体とし、この積層体とともに非水電解液を外装カップおよび外装缶の内部に収容させてガスケットを介してかしめた。これにより、目的とするコインセルが得られた。

[0122] [実施例2]

まず、負極活物質としてSi粒子の粉末を準備した。次に、図2に示した粉体被覆用スパッタ装置を用いて、Si粒子の表面に Li_3PO_4 を被覆した。なお、ターゲットとしてはSiターゲットを用いた。上述のようにして得られた Li_3PO_4 被覆Si粒子の粉末を負極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にしてコインセルを得た。

[0123] [実施例3]

電解液としてFECを含まないものを用いた。具体的には、ECとDMCとを質量比（EC：DMC）で40：50となるように混合した溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を 1 mol/kg の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した。これ以外のことは実施例1と同様にしてコインセルを得た。

[0124] [比較例1]

SiO_x 粒子の粉末（高純度化学研究所製）を Li_3PO_4 で被覆せずに、そのままの状態を負極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にしてコインセルを得た。

[0125] [比較例2]

Si粒子の粉末を Li_3PO_4 で被覆せずに、そのままの状態を負極活物質として用いたこと以外は実施例2と同様にしてコインセルを得た。

[0126] [比較例 3]

負極活物質として炭素被覆 SiO_x 粒子の粉末（高純度化学研究所製）を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコインセルを得た。

[0127] [比較例 4]

負極活物質として SiO_x 熱処理粒子の粉末を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコインセルを得た。なお、 SiO_x 熱処理粒子の粉末は、 SiO_x 粒子の粉末（高純度化学研究所製）を熱処理したものである。

[0128] [比較例 5]

負極活物質として炭素被覆 SiO_x 熱処理粒子の粉末を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコインセルを得た。なお、炭素被覆 SiO_x 熱処理粒子の粉末は、炭素被覆 SiO_x 粒子の粉末（高純度化学研究所製）を熱処理したものである。

[0129] [比較例 6]

電解液として FEC を含まないものを用いた。具体的には、EC と DMC とを質量比（EC : DMC）で 40 : 50 となるように混合した溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を 1 mol/kg の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した。これ以外のことは比較例 1 と同様にしてコインセルを得た。

[0130] [負極活物質の評価]

（XPS 深さ分析）

上述の実施例 1 で用いた負極活物質（ Li_3PO_4 被覆 SiO_x 粒子）について、XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）により深さ分析を行った。以下に、XPS の測定条件を示す。

装置：JEOL JPS9010

測定：ワイドスキャン、ナロースキャン（ $\text{Si} 2p$ 、 $\text{P} 2p$ 、 $\text{C} 1s$ 、 $\text{O} 1s$ ）

すべてのピークは、 $\text{C} 1s$ の 284.6 eV で補正し、バックグラウンド除去とピークフィッティングを行うことにより結合状態を解析した。また、

深さ分析にはアルゴンイオンによる気相エッチングをin-situで施し、厚さ方向のXPS分析を実施した。

[0131] 図8は、 Li_3PO_4 被覆 SiO_x 粒子のXPS深さ分析の結果を示すグラフである。想定通り、最表面では Li_3PO_4 起因ピークが検出され、且つ SiO_x ピークが小さく、数nm相当の深さでは Li_3PO_4 消失し、且つ SiO_x が増大を示した。この結果から、厚さ数nmの Li_3PO_4 が比較的均一に SiO_x 粒子の表面に被覆されていることがわかる。

[0132] (XPS価数分析)

上述の実施例1で用いた負極活物質(Li_3PO_4 被覆 SiO_x 粒子)、および比較例1、4で用いた負極活物質(SiO_x 粒子、 SiO_x 熱処理粒子)をArエッチングした後、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)により SiO_x 粒子内部のSi価数を分析した。

[0133] 図9は、 Li_3PO_4 被覆 SiO_x 粒子、 SiO_x 粒子および SiO_x 熱処理粒子のXPS価数分析の結果を示すグラフである。 SiO_x 熱処理粒子の Si^0 、 Si^{1+} は、 SiO_x 粒子の Si^0 、 Si^{1+} に対して変化している、すなわち還元されているが、 Li_3PO_4 被覆粒子の Si^0 、 Si^{1+} は、 SiO_x 粒子の Si^0 、 Si^{1+} に対して変化が見られない、すなわち SiO_x バルクの変化がみられない。

[0134] [コインセルの評価]

実施例1～3、比較例1～6のコインセルに対して、50サイクルの充放電試験を行い、コインセルの初回充電容量、初回放電容量、初回充放電効率、50サイクル時の容量維持率、50サイクル時の充放電効率、50サイクル時の放電後開回路電圧および50サイクル時のインピーダンスを求めた。

[0135] 以下に、充放電試験の条件を示す。

[初回効率]

Charge:0V CCCV(Constant Current/Constant Voltage) 0.05C 0.04mA cut

Discharge:CC(Constant Current) 1.5V 0.05C

[サイクル特性]

サイクル特性では50サイクルまで下記充放電試験を繰り返す。

Charge:0V CCCV(Constant Current/Constant Voltage) 0.5C 0.025C cut

Discharge:CC(Constant Current) 1.5V 0.5C

[0136] 初回充放電効率およびサイクル特性（50サイクル時の容量維持率、50サイクル時の充放電効率）はそれぞれ、以下の式により求めた。

初回充放電効率 [%] = (初回放電容量 / 初回充電容量) × 100

50サイクル時の容量維持率 [%] = (50サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

50サイクル時の充放電効率 [%] = (50サイクル目の放電容量 / 50サイクル目の充電容量) × 100

なお、上記の50サイクル時の容量維持率、および50サイクル時の充放電効率を算出する式において、“1サイクル”、“50サイクル”とはそれぞれ、上記サイクル特性の1サイクル、50サイクルを意味している。

[0137] 50サイクル時のインピーダンスは、充放電50サイクル目終了後に室温25℃にて交流インピーダンス測定をおこない、Cole-Coleプロットを作成した。表2に示す50サイクル時のインピーダンスは周波数：1kHzにおける数値である。

[0138] 表2は、実施例1、2、比較例1～5のコインセルの評価結果を示す。

[表2]

	負極活物質 構成	FEC 有無	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	初回 充電効率率 (%)	50サイクル時の 容量維持率 (%)	50サイクル時の 充電効率率 (%)	50サイクル時の 放電後開回路電圧 (V)	50サイクル時の インピーダンス (Ω , 1kHz)
実施例1	$\text{SiO}_x/\text{Li}_3\text{PO}_4$	有り	2170	1540	71	98	99.97	0.8	3
実施例2	$\text{Si}/\text{Li}_3\text{PO}_4$	有り	3420	2950	86	83	99.5	0.55	15
実施例3	$\text{SiO}_x/\text{Li}_3\text{PO}_4$	無し	2150	1520	71	85	99.85	0.65	8
比較例1	SiO_x	有り	2360	1770	75	91	99.82	0.55	10
比較例2	Si	有り	3450	2990	87	73	99.2	0.5	22
比較例3	SiO_x/C	有り	2330	1720	74	91	99.86	0.55	9
比較例4	SiO_x 熱処理	有り	2140	1580	74	94	99.6	0.7	6
比較例5	SiO_x 熱処理/C	有り	2135	1540	72	94	99.7	0.65	6
比較例6	SiO_x	無し	2210	1640	74	69	99.7	0.5	18

[0139] 表 1 から以下のことがわかる。

実施例 1 (Li_3PO_4 被覆 SiO_x 粒子、FEC 含有) のサイクル特性は、比較例 1 (非被覆 SiO_x 粒子、FEC 含有)、3 (炭素被覆 SiO_x 粒子、FEC 含有)、4 (非被覆 SiO_x 熱処理粒子、FEC 含有)、5 (炭素被覆 SiO_x 熱処理粒子、FEC 含有) のサイクル特性に比べて向上している。具体的には、50 サイクル時の容量維持率および充放電効率が向上し、放電後開回路電圧が高くなり、またインピーダンスが低下している。

同様に実施例 2 (Li_3PO_4 被覆 Si 粒子、FEC 含有) のサイクル特性は、比較例 2 (非被覆 Si 粒子、FEC 含有) のサイクル特性に比べて向上している。

容量維持率および充放電効率の向上は、サイクル中の Li ロスが非常に小さくなっていることを意味している。上記のような容量維持率および充放電効率の向上は、 SiO_x 粒子および Si 粒子の表面の電解質分解 (Li 消費) が抑制されたことが要因と考えられる。

高い放電後開回路電圧は、 SiO_x 粒子および Si 粒子からの Li 引き抜き性が高いことを意味している。すなわち、高効率な Li 脱挿入が可能なことを示唆している。

低いインピーダンスは、電解質堆積物 (SEI) の成長阻害を意味している。このような電解質堆積物の成長阻害は、 Li_3PO_4 の被覆効果と考えられる。

[0140] 実施例 3 (Li_3PO_4 被覆 SiO_x 粒子、FEC 非含有) のサイクル特性は、比較例 6 (非被覆 SiO_x 粒子、FEC 非含有) のサイクル特性と比較し、FEC 無しにもかかわらず容量維持率およびインピーダンス共に良好である。この結果から、固体電解質 Li_3PO_4 被覆が SEI 堆積抑制効果、言い換えれば FEC 低減効果を有することが明らかになった。

[0141] 以下に、非被覆 SiO_x 粒子 (比較例 1、6)、炭素被覆 SiO_x 粒子 (比較例 3)、非被覆 SiO_x 熱処理粒子 (比較例 4)、炭素被覆 SiO_x 熱処理粒子 (比較例 5) および Li_3PO_4 被覆 SiO_x 粒子 (実施例 1、3) の評価結果に

ついて、より詳しく説明する。

[0142] <非被覆 SiO_x 粒子>

サイクル維持率の低い Si 系活物質において、 SiO_x は $\text{SOC} 100\%$ においてもバルク崩壊を起こしにくい特徴を有し、比較的優れたサイクル維持率を示す。しかしながら、表 1 に示すように、比較例 6（非被覆 SiO_x 粒子、 FEC 非含有）では 50 サイクル時の容量維持率は 69% であり、比較例 1（非被覆 SiO_x 粒子、 FEC 含有）でも 50 サイクル時の容量維持率は 91% である。特に FEC 非含有の比較例 6 では、サイクル毎の急激なインピーダンス（1 kHz）上昇が観測された。これは、活物質表面の SEI 堆積がサイクル毎に生じているためと考えられる。一方、 FEC 含有の比較例 1 の場合、1 kHz インピーダンス上昇が抑止され、サイクル維持率も改善する。これは FEC 由来の LiF や C-P-O-F 複合被膜が安定形成され、過剰な電解質分解が抑止されているためである。しかし、この FEC 由来被膜自体も FEC を消費しながら分解生成を繰り返すため（膨張収縮による剥離含む）、 FEC 枯渇による急劣化を避けることはできていない。

[0143] FEC 非含有の比較例 6 では、 Cole-Cole プロットの円弧（界面抵抗）増大が確認された。また、 Bode 線図から FEC 有無の影響は界面抵抗にのみ現れることも確認済みである。

[0144] <炭素被覆 SiO_x 粒子>

比較例 3（炭素被覆 SiO_x 粒子、 FEC 含有）では、急劣化（容量維持率、界面抵抗）をある程度抑止できているが、長期サイクルに対応できるほどの効果はみられない。 Si 活物質の被覆として炭素被覆が一般化しているが、 SEI 堆積抑止効果については疑問符が付くと思われる。また、50 サイクル時の充放電効率が低い（99.86%）点も SEI 形成を抑止できていないことを示唆している。これは炭素被覆自体が、界面保護以上に Si の導電性不足を解消する目的で用いられているためである。但し、界面保護の観点としては、一般的に炭素は Si や SiO_x との密着性が悪い物質であり、 SiO_x の膨張収縮による炭素剥離が発生しているものと考えられる。

[0145] <非被覆 SiO_x 熱処理粒子、炭素被覆 SiO_x 熱処理粒子>

比較例 4（非被覆 SiO_x 熱処理粒子、FEC 含有）、比較例 5（炭素被覆 SiO_x 熱処理粒子、FEC 含有）でも、急劣化（容量維持率、界面抵抗）をある程度抑止できているが、比較例 3 と同様に長期サイクルに対応できるほどの効果はみられない。

[0146] < Li_3PO_4 被覆 SiO_x 粒子>

実施例 1（ Li_3PO_4 被覆 SiO_x 粒子）では、急劣化なく 50 サイクル時の容量維持率は 98% と非常に優れた維持率を示した。インピーダンスの急上昇も見られず、50 サイクル時の充放電効率も 99.97% と非常に優れた特性を示した。同様の結果が、Cole-Cole プロットからも観測され、 Li_3PO_4 被覆 SiO_x 粒子は 50 サイクル後においても円弧増大がほとんどみられないことが確認された。

[0147] 実施例 3（ Li_3PO_4 被覆 SiO_x 粒子、FEC 非含有）のサイクル特性は、比較例 6（非被覆 SiO_x 粒子、FEC 非含有）と比較して、FEC 無しにもかかわらず容量維持率およびインピーダンス共に良好に推移し、固体電解質 Li_3PO_4 被覆が SEI 堆積抑制効果、言い換えれば FEC 低減効果を有することが明らかになった。しかしながら、実施例 3（ Li_3PO_4 被覆 SiO_x 粒子、FEC 非含有）と実施例 1（ Li_3PO_4 被覆 SiO_x 粒子、FEC 含有）との評価結果を比較すると、実施例 3 のサイクル特性が実施例 1 のサイクル特性に比して劣化する傾向がみられた。この点を考慮すると、 Li_3PO_4 被覆と FEC とを組み合わせることが、サイクル特性の向上の観点からすると好ましいことがわかる。

[0148] <4 応用例 1>

「応用例としての電池パックおよび電子機器」

応用例 1 では、一実施形態またはその変形例に係る電池を備える電池パックおよび電子機器について説明する。

[0149] [電池パックおよび電子機器の構成]

以下、図 10 を参照して、応用例としての電池パック 300 および電子機

器４００の一構成例について説明する。電子機器４００は、電子機器本体の電子回路４０１と、電池パック３００とを備える。電池パック３００は、正極端子３３１ aおよび負極端子３３１ bを介して電子回路４０１に対して電氣的に接続されている。電子機器４００は、例えば、ユーザにより電池パック３００を着脱自在な構成を有している。なお、電子機器４００の構成はこれに限定されるものではなく、ユーザにより電池パック３００を電子機器４００から取り外しできないように、電池パック３００が電子機器４００内に内蔵されている構成を有していてもよい。

[0150] 電池パック３００の充電時には、電池パック３００の正極端子３３１ a、負極端子３３１ bがそれぞれ、充電器（図示せず）の正極端子、負極端子に接続される。一方、電池パック３００の放電時（電子機器４００の使用時）には、電池パック３００の正極端子３３１ a、負極端子３３１ bがそれぞれ、電子回路４０１の正極端子、負極端子に接続される。

[0151] 電子機器４００としては、例えば、ノート型パーソナルコンピュータ、タブレット型コンピュータ、携帯電話（例えばスマートフォン等）、携帯情報端末（Personal Digital Assistants：PDA）、表示装置（LCD、ELディスプレイ、電子ペーパー等）、撮像装置（例えばデジタルスチルカメラ、デジタルビデオカメラ等）、オーディオ機器（例えばポータブルオーディオプレイヤー）、ゲーム機器、コードレスフォン子機、電子書籍、電子辞書、ラジオ、ヘッドホン、ナビゲーションシステム、メモリーカード、ペースメーカー、補聴器、電動工具、電気シェーバー、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、照明機器、玩具、医療機器、ロボット、ロードコンディショナー、信号機等が挙げられるが、これに限定されるものでない。

[0152] （電子回路）

電子回路４０１は、例えば、CPU、周辺ロジック部、インターフェース部および記憶部等を備え、電子機器４００の全体を制御する。

[0153] （電池パック）

電池パック 300 は、組電池 301 と、充放電回路 302 とを備える。組電池 301 は、複数の二次電池 301 a を直列および／または並列に接続して構成されている。複数の二次電池 301 a は、例えば n 並列 m 直列（n、m は正の整数）に接続される。なお、図 10 では、6 つの二次電池 301 a が 2 並列 3 直列（2 P 3 S）に接続された例が示されている。二次電池 301 a としては、一実施形態またはその変形例に係る電池が用いられる。

[0154] ここでは、電池パック 300 が、複数の二次電池 301 a により構成される組電池 301 を備える場合について説明するが、電池パック 300 が、組電池 301 に代えて 1 つの二次電池 301 a を備える構成を採用してもよい。

[0155] 充放電回路 302 は、組電池 301 の充放電を制御する制御部である。具体的には、充電時には、充放電回路 302 は、組電池 301 に対する充電を制御する。一方、放電時（すなわち電子機器 400 の使用時）には、充放電回路 302 は、電子機器 400 に対する放電を制御する。

[0156] < 5. 応用例 2 >

「応用例としての車両における蓄電システム」

本開示を車両用の蓄電システムに適用した例について、図 11 を参照して説明する。図 11 に、本開示が適用されるシリーズハイブリッドシステムを採用するハイブリッド車両の構成の一例を概略的に示す。シリーズハイブリッドシステムはエンジンで動かす発電機で発電された電力、あるいはそれをバッテリーに一旦貯めておいた電力を用いて、電力駆動力変換装置で走行する車である。

[0157] このハイブリッド車両 7200 には、エンジン 7201、発電機 7202、電力駆動力変換装置 7203、駆動輪 7204 a、駆動輪 7204 b、車輪 7205 a、車輪 7205 b、バッテリー 7208、車両制御装置 7209、各種センサ 7210、充電口 7211 が搭載されている。バッテリー 7208 に対して、上述した本開示の蓄電装置が適用される。

[0158] ハイブリッド車両 7200 は、電力駆動力変換装置 7203 を動力源とし

て走行する。電力駆動力変換装置 7203 の一例は、モータである。バッテリー 7208 の電力によって電力駆動力変換装置 7203 が作動し、この電力駆動力変換装置 7203 の回転力が駆動輪 7204 a、7204 b に伝達される。なお、必要な個所に直流－交流（DC－AC）あるいは逆変換（AC－DC 変換）を用いることによって、電力駆動力変換装置 7203 が交流モータでも直流モータでも適用可能である。各種センサ 7210 は、車両制御装置 7209 を介してエンジン回転数を制御したり、図示しないスロットルバルブの開度（スロットル開度）を制御したりする。各種センサ 7210 には、速度センサ、加速度センサ、エンジン回転数センサなどが含まれる。

[0159] エンジン 7201 の回転力は発電機 7202 に伝えられ、その回転力によって発電機 7202 により生成された電力をバッテリー 7208 に蓄積することが可能である。

[0160] 図示しない制動機構によりハイブリッド車両が減速すると、その減速時の抵抗力が電力駆動力変換装置 7203 に回転力として加わり、この回転力によって電力駆動力変換装置 7203 により生成された回生電力がバッテリー 7208 に蓄積される。

[0161] バッテリー 7208 は、ハイブリッド車両の外部の電源に接続されることで、その外部電源から充電口 211 を入力口として電力供給を受け、受けた電力を蓄積することも可能である。

[0162] 図示しないが、二次電池に関する情報に基いて車両制御に関する情報処理を行なう情報処理装置を備えていても良い。このような情報処理装置としては、例えば、電池の残量に関する情報に基づき、電池残量表示を行う情報処理装置などがある。

[0163] なお、以上は、エンジンで動かす発電機で発電された電力、或いはそれをバッテリーに一旦貯めておいた電力を用いて、モーターで走行するシリーズハイブリッド車を例として説明した。しかしながら、エンジンとモーターの出力がいずれも駆動源とし、エンジンのみで走行、モーターのみで走行、エンジンとモーター走行という 3 つの方式を適宜切り替えて使用するパラレル

ハイブリッド車に対しても本開示は有効に適用可能である。さらに、エンジンを用いず駆動モータのみによる駆動で走行する所謂、電動車両に対しても本開示は有効に適用可能である。

[0164] 以上、本開示に係る技術が適用され得るハイブリッド車両 7200 の一例について説明した。本開示に係る技術は、以上説明した構成のうち、バッテリー 7208 に好適に適用され得る。

[0165] < 6. 応用例 3 >

「応用例としての住宅における蓄電システム」

本開示を住宅用の蓄電システムに適用した例について、図 12 を参照して説明する。例えば住宅 9001 用の蓄電システム 9100 においては、火力発電 9002a、原子力発電 9002b、水力発電 9002c 等の集中型電力系統 9002 から電力網 9009、情報網 9012、スマートメータ 9007、パワーハブ 9008 等を介し、電力が蓄電装置 9003 に供給される。これと共に、家庭内発電装置 9004 等の独立電源から電力が蓄電装置 9003 に供給される。蓄電装置 9003 に供給された電力が蓄電される。蓄電装置 9003 を使用して、住宅 9001 で使用する電力が給電される。住宅 9001 に限らずビルに関しても同様の蓄電システムを使用できる。

[0166] 住宅 9001 には、発電装置 9004、電力消費装置 9005、蓄電装置 9003、各装置を制御する制御装置 9010、スマートメータ 9007、各種情報を取得するセンサー 9011 が設けられている。各装置は、電力網 9009 および情報網 9012 によって接続されている。発電装置 9004 として、太陽電池、燃料電池等が利用され、発電した電力が電力消費装置 9005 および／または蓄電装置 9003 に供給される。電力消費装置 9005 は、冷蔵庫 9005a、空調装置 9005b、テレビジョン受信機 9005c、風呂 9005d 等である。さらに、電力消費装置 9005 には、電動車両 9006 が含まれる。電動車両 9006 は、電気自動車 9006a、ハイブリッドカー 9006b、電気バイク 9006c である。

[0167] 蓄電装置 9003 に対して、上述した本開示のバッテリーユニットが適用さ

れる。蓄電装置 9003 は、二次電池又はキャパシタから構成されている。例えば、リチウムイオン電池によって構成されている。リチウムイオン電池は、定置型であっても、電動車両 9006 で使用されるものでも良い。スマートメータ 9007 は、商用電力の使用量を測定し、測定された使用量を、電力会社へ送信する機能を備えている。電力網 9009 は、直流給電、交流給電、非接触給電の何れか一つまたは複数を組み合わせても良い。

[0168] 各種のセンサー 9011 は、例えば人感センサー、照度センサー、物体検知センサー、消費電力センサー、振動センサー、接触センサー、温度センサー、赤外線センサー等である。各種センサー 9011 により取得された情報は、制御装置 9010 に送信される。センサー 9011 からの情報によって、気象の状態、人の状態等が把握されて電力消費装置 9005 を自動的に制御してエネルギー消費を最小とすることができる。さらに、制御装置 9010 は、住宅 9001 に関する情報をインターネットを介して外部の電力会社等へ送信することができる。

[0169] パワーハブ 9008 によって、電力線の分岐、直流交流変換等の処理がなされる。制御装置 9010 と接続される情報網 9012 の通信方式としては、UART (Universal Asynchronous Receiver-Transmitter: 非同期シリアル通信用送受信回路) 等の通信インターフェースを使う方法、Bluetooth (登録商標)、ZigBee、Wi-Fi 等の無線通信規格によるセンサーネットワークを利用する方法がある。Bluetooth 方式は、マルチメディア通信に適用され、一対多接続の通信を行うことができる。ZigBee は、IEEE (Institute of Electrical and Electronics Engineers) 802.15.4 の物理層を使用するものである。IEEE 802.15.4 は、PAN (Personal Area Network) または W (Wireless) PAN と呼ばれる短距離無線ネットワーク規格の名称である。

[0170] 制御装置 9010 は、外部のサーバ 9013 と接続されている。このサーバ 9013 は、住宅 9001、電力会社、サービスプロバイダーの何れかによって管理されていても良い。サーバ 9013 が送受信する情報は、たとえ

ば、消費電力情報、生活パターン情報、電力料金、天気情報、天災情報、電力取引に関する情報である。これらの情報は、家庭内の電力消費装置（たとえばテレビジョン受信機）から送受信しても良いが、家庭外の装置（たとえば、携帯電話機等）から送受信しても良い。これらの情報は、表示機能を持つ機器、たとえば、テレビジョン受信機、携帯電話機、PDA(Personal Digital Assistants)等に、表示されても良い。

[0171] 各部を制御する制御装置9010は、CPU(Central Processing Unit)、RAM(Random Access Memory)、ROM(Read Only Memory)等で構成され、この例では、蓄電装置9003に格納されている。制御装置9010は、蓄電装置9003、家庭内発電装置9004、電力消費装置9005、各種センサー9011、サーバ9013と情報網9012により接続され、例えば、商用電力の使用量と、発電量とを調整する機能を有している。なお、その他にも、電力市場で電力取引を行う機能等を備えていても良い。

[0172] 以上のように、電力が火力9002a、原子力9002b、水力9002c等の集中型電力系統9002のみならず、家庭内発電装置9004（太陽光発電、風力発電）の発電電力を蓄電装置9003に蓄えることができる。したがって、家庭内発電装置9004の発電電力が変動しても、外部に送出する電力量を一定にしたり、または、必要なだけ放電するといった制御を行うことができる。例えば、太陽光発電で得られた電力を蓄電装置9003に蓄えると共に、夜間は料金が安い深夜電力を蓄電装置9003に蓄え、昼間の料金が安い時間帯に蓄電装置9003によって蓄電した電力を放電して利用するといった使い方もできる。

[0173] なお、この例では、制御装置9010が蓄電装置9003内に格納される例を説明したが、スマートメータ9007内に格納されても良いし、単独で構成されていても良い。さらに、蓄電システム9100は、集合住宅における複数の家庭を対象として用いられてもよいし、複数の戸建て住宅を対象として用いられてもよい。

[0174] 以上、本開示に係る技術が適用され得る蓄電システム9100の一例につ

いて説明した。本開示に係る技術は、以上説明した構成のうち、蓄電装置 9003 が有する二次電池に好適に適用され得る。

[0175] 以上、本技術の実施形態およびその変形例、ならびに実施例について具体的に説明したが、本技術は、上述の実施形態およびその変形例、ならびに実施例に限定されるものではなく、本技術の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

[0176] 例えば、上述の実施形態およびその変形例、ならびに実施例において挙げた構成、方法、工程、形状、材料および数値などはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる構成、方法、工程、形状、材料および数値などを用いてもよい。また、化合物などの化学式は代表的なものであって、同じ化合物の一般名称であれば、記載された価数などに限定されない。

[0177] また、上述の実施形態およびその変形例、ならびに実施例の構成、方法、工程、形状、材料および数値などは、本技術の主旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

[0178] また、上述の実施形態および実施例では、円筒型およびラミネートフィルム型の二次電池に本技術を適用した例について説明したが、電池の形状は特に限定されるものではない。例えば、角型やコイン型などの二次電池に本技術を適用することも可能であるし、スマートウォッチ、ヘッドマウントディスプレイ、iGlass（登録商標）などのウェアラブル端末に搭載されるフレキシブル電池などに本技術を適用することも可能である。

[0179] また、上述の実施形態および実施例では、巻回型に対して本技術を適用した例について説明したが、電池の構造は特に限定されるものではなく、例えば、正極および負極を積層した構造（スタック型電極構造）を有する二次電池、および正極および負極を折り畳んだ構造を有する二次電池などに本技術を適用することも可能である。

[0180] また、上述の実施形態および実施例では、電極（正極および負極）が集電体と活物質層とを備える構成を例として説明したが、電極の構成は特に限定されるものではない。例えば、電極が活物質層のみからなる構成としてもよい。

。

[0181] また、正極活物質層は正極材料を含む圧粉体であってもよいし、正極材料を含むグリーンシートの焼結体であってもよい。負極活物質層も同様に圧粉体またはグリーンシートの焼結体であってもよい。

[0182] また、上述の実施形態および実施例では、本技術をリチウムイオン二次電池およびリチウムイオンポリマー二次電池に適用した例について説明したが、本技術を適用可能な電池の種類はこれに限定されるものではない。例えば、バルク型全固体電池などに本技術を適用してもよい。また、負極にシリコンを含むリチウム硫黄電池に本技術を適用してもよい。

[0183] また、本技術は以下の構成を採用することもできる。

(1)

シリコン、スズおよびゲルマニウムのうちの少なくとも1種を含むコア部と、

前記コア部の表面の少なくとも一部を被覆する被覆部とを備え、

前記被覆部は、リン酸含有化合物を含む負極活物質。

(2)

前記コア部は、結晶シリコン、非晶質シリコン、酸化シリコン、シリコン合金、結晶スズ、非晶質スズ、酸化スズ、スズ合金、結晶ゲルマニウム、非晶質ゲルマニウム、酸化ゲルマニウムおよびゲルマニウム合金のうちの少なくとも1種を含む(1)に記載の負極活物質。

(3)

前記リン酸含有化合物は、以下の式(1)で表される(1)または(2)に記載の負極活物質。



(但し、Mは金属元素のうちの少なくとも1種、XXは第15族、第16族および第17族元素のうちの少なくとも1種である。zは0、 $1 \leq z \leq 3$ 、xは0、 $5 \leq x \leq 2$ 、yは $1 \leq y \leq 5$ である。)

(4)

Mは、Li、Mg、Al、B、Na、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Ga、In、Pb、Mo、W、ZrおよびHfのうちの少なくとも1種であり、

XXは、N、F、S、Cl、As、Se、BrおよびIのうちの少なくとも1種である(3)に記載の負極活物質。

(5)

Mは、Mg、Al、B、Na、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Ga、In、Pb、Mo、W、ZrおよびHfのうちの少なくとも1種であり、

XXは、N、F、S、Cl、As、Se、BrおよびIのうちの少なくとも1種である(3)に記載の負極活物質。

(6)

前記被覆部が、炭素、水酸化物、酸化物、炭化物、窒化物、フッ化物、炭化水素分子および高分子化合物のうちの少なくとも1種をさらに含む(1)から(5)のいずれかに記載の負極活物質。

(7)

前記コア部と前記被覆部との間に設けられ、前記コア部の表面の少なくとも一部を被覆する第1の被覆部、および前記被覆部の表面の少なくとも一部を被覆する第2の被覆部のうちの少なくとも一方を備え、

前記第1の被覆部および前記第2の被覆部は、炭素、水酸化物、酸化物、炭化物、窒化物、フッ化物、炭化水素分子および高分子化合物のうちの少なくとも1種を含む(1)から(5)のいずれかに記載の負極活物質。

(8)

前記少なくとも1種の含有量が、0.05質量%以上10質量%以下である(6)または(6)に記載の負極活物質。

(9)

前記コア部は、粒子状、層状または3次元形状を有する(1)から(8)

のいずれかに記載の負極活物質。

(10)

前記コア部は、薄膜である(1)から(8)のいずれかに記載の負極活物質。

(11)

前記被覆部は、前記コア部の全体を被覆している(1)から(10)のいずれかに記載の負極活物質。

(12)

(1)から(11)のいずれかに記載の負極活物質を含む負極。

(13)

(1)から(11)のいずれかに記載の負極活物質を含む負極と、
正極と、
電解質と
を備える電池。

(14)

前記電解質が、電解液を含む(13)に記載の電池。

(15)

前記電解液は、フルオロエチレンカーボネートを含む(14)に記載の電池。

(16)

(13)から(15)のいずれかに記載の電池と、
前記電池を制御する制御部と
を備える電池パック。

(17)

(13)から(15)のいずれかに記載の電池を備え、
前記電池から電力の供給を受ける電子機器。

(18)

(13)から(15)のいずれかに記載の電池と、

前記電池から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置と、
前記電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行う制御装置と

を備える電動車両。

(19)

(13) から (15) のいずれかに記載の電池を備え、
前記電池に接続される電子機器に電力を供給する蓄電装置。

(20)

(13) から (15) のいずれかに記載の電池を備え、
前記電池から電力の供給を受ける電力システム。

符号の説明

[0184]	1	コア部
	2	被覆部
	3	第1の被覆部
	4	第2の被覆部
	11	電池缶
	12、13	絶縁板
	14	電池蓋
	15	安全弁機構
	15A	ディスク板
	16	熱感抵抗素子
	17	ガスケット
	20	巻回型電極体
	21	正極
	21A	正極集電体
	21B	正極活物質層
	22	負極
	22A	負極集電体

2 2 B 負極活物質層

2 3 セパレータ

2 4 センターピン

2 5 正極リード

2 6 負極リード

請求の範囲

- [請求項1] シリコン、スズおよびゲルマニウムのうちの少なくとも1種を含むコア部と、
前記コア部の表面の少なくとも一部を被覆する被覆部とを備え、
前記被覆部は、リン酸含有化合物を含む負極活物質。
- [請求項2] 前記コア部は、結晶シリコン、非晶質シリコン、酸化シリコン、シリコン合金、結晶スズ、非晶質スズ、酸化スズ、スズ合金、結晶ゲルマニウム、非晶質ゲルマニウム、酸化ゲルマニウムおよびゲルマニウム合金のうちの少なくとも1種を含む請求項1に記載の負極活物質。
- [請求項3] 前記リン酸含有化合物は、以下の式(1)で表される請求項1に記載の負極活物質。

$$M_z P_x O_y : X X \cdots (1)$$
(但し、Mは金属元素のうちの少なくとも1種、XXは第15族、第16族および第17族元素のうちの少なくとも1種である。zは0、 $1 \leq z \leq 3$ 、xは0、 $5 \leq x \leq 2$ 、yは $1 \leq y \leq 5$ である。)
- [請求項4] Mは、Li、Mg、Al、B、Na、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Ga、In、Pb、Mo、W、ZrおよびHfのうちの少なくとも1種であり、
XXは、N、F、S、Cl、As、Se、BrおよびIのうちの少なくとも1種である請求項3に記載の負極活物質。
- [請求項5] Mは、Mg、Al、B、Na、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Ga、In、Pb、Mo、W、ZrおよびHfのうちの少なくとも1種であり、
XXは、N、F、S、Cl、As、Se、BrおよびIのうちの少なくとも1種である請求項3に記載の負極活物質。
- [請求項6] 前記被覆部が、炭素、水酸化物、酸化物、炭化物、窒化物、フッ化物、炭化水素分子および高分子化合物のうちの少なくとも1種をさら

に含む請求項 1 に記載の負極活物質。

[請求項7] 前記コア部と前記被覆部との間に設けられ、前記コア部の表面の少なくとも一部を被覆する第 1 の被覆部、および前記被覆部の表面の少なくとも一部を被覆する第 2 の被覆部のうちの少なくとも一方を備え、

前記第 1 の被覆部および前記第 2 の被覆部は、炭素、水酸化物、酸化物、炭化物、窒化物、フッ化物、炭化水素分子および高分子化合物のうちの少なくとも 1 種を含む請求項 1 に記載の負極活物質。

[請求項8] 前記少なくとも 1 種の含有量が、0.05 質量%以上 10 質量%以下である請求項 6 に記載の負極活物質。

[請求項9] 前記コア部は、粒子状、層状または 3 次元形状を有する請求項 1 に記載の負極活物質。

[請求項10] 前記コア部は、薄膜である請求項 1 に記載の負極活物質。

[請求項11] 前記被覆部は、前記コア部の全体を被覆している請求項 1 に記載の負極活物質。

[請求項12] 請求項 1 に記載の負極活物質を含む負極。

[請求項13] 請求項 1 に記載の負極活物質を含む負極と、
正極と、
電解質と
を備える電池。

[請求項14] 前記電解質が、電解液を含む請求項 13 に記載の電池。

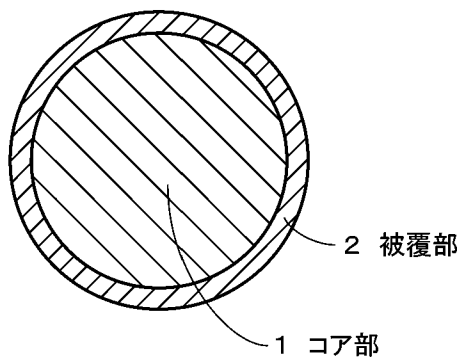
[請求項15] 前記電解液は、フルオロエチレンカーボネートを含む請求項 14 に記載の電池。

[請求項16] 請求項 13 に記載の電池と、
前記電池を制御する制御部と
を備える電池パック。

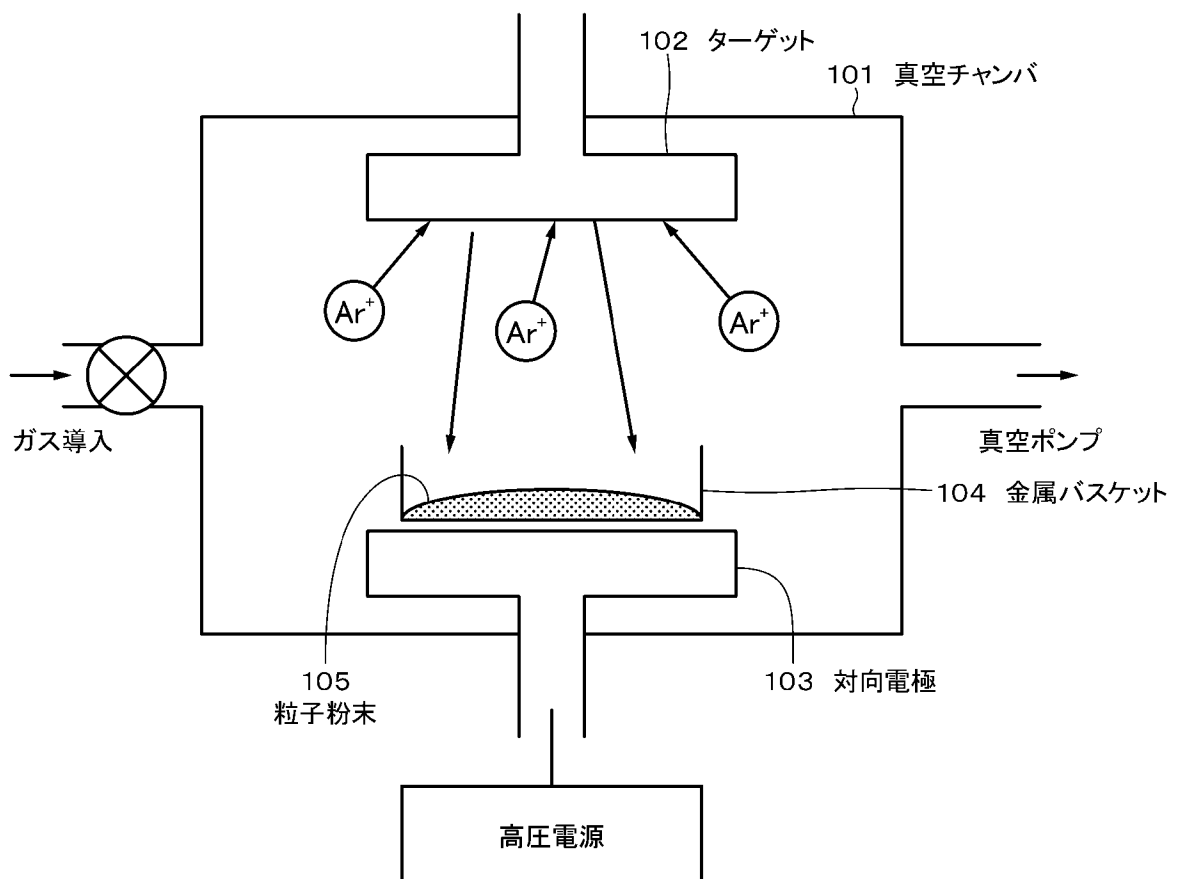
[請求項17] 請求項 13 に記載の電池を備え、
前記電池から電力の供給を受ける電子機器。

- [請求項18] 請求項13に記載の電池と、
前記電池から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置
と、
前記電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行う
制御装置と
を備える電動車両。
- [請求項19] 請求項13に記載の電池を備え、
前記電池に接続される電子機器に電力を供給する蓄電装置。
- [請求項20] 請求項13に記載の電池を備え、
前記電池から電力の供給を受ける電力システム。

[図1]

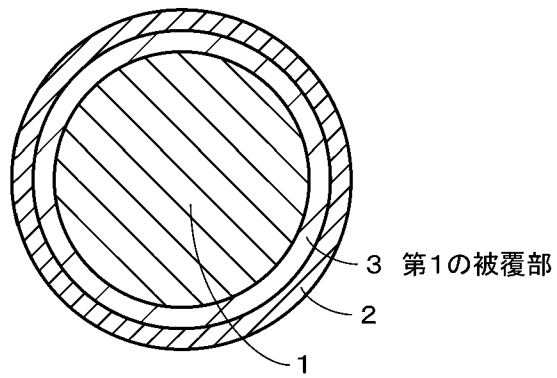


[図2]

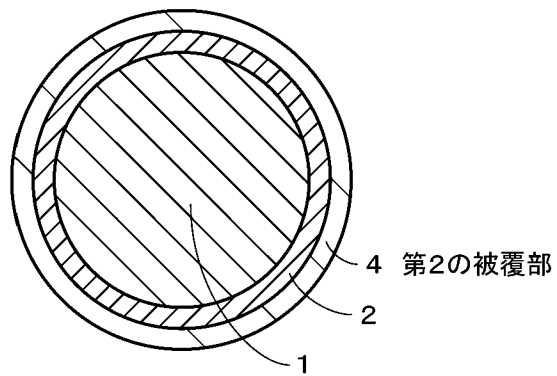


[図3]

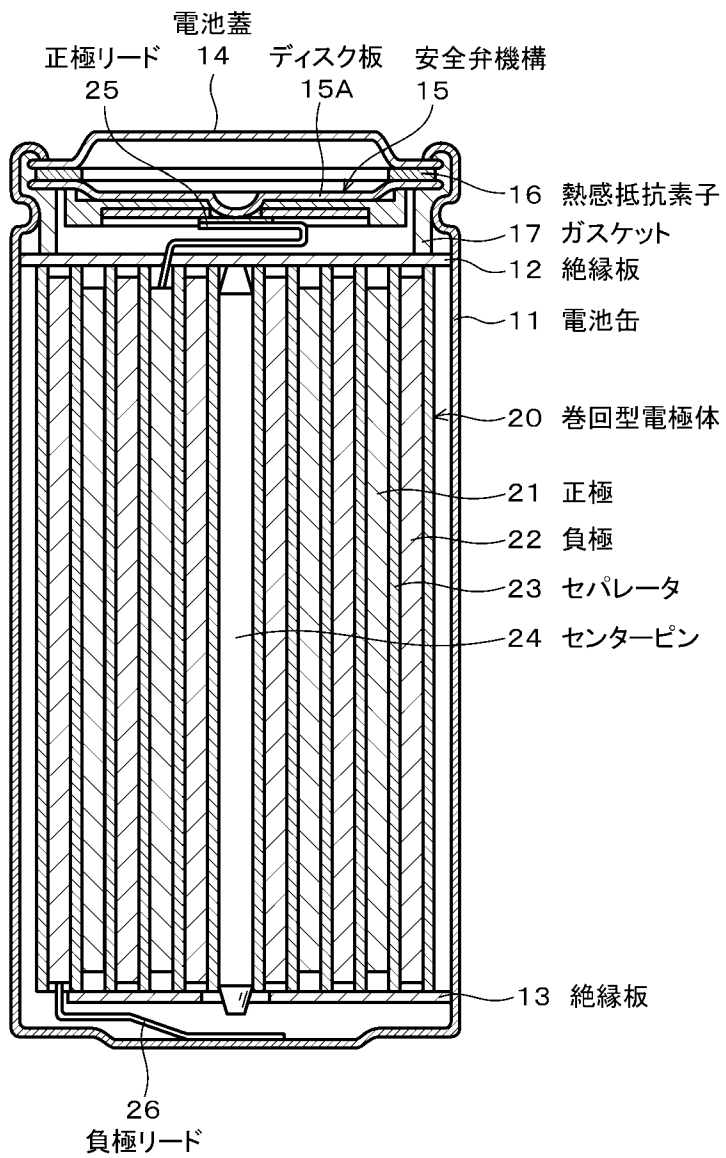
A



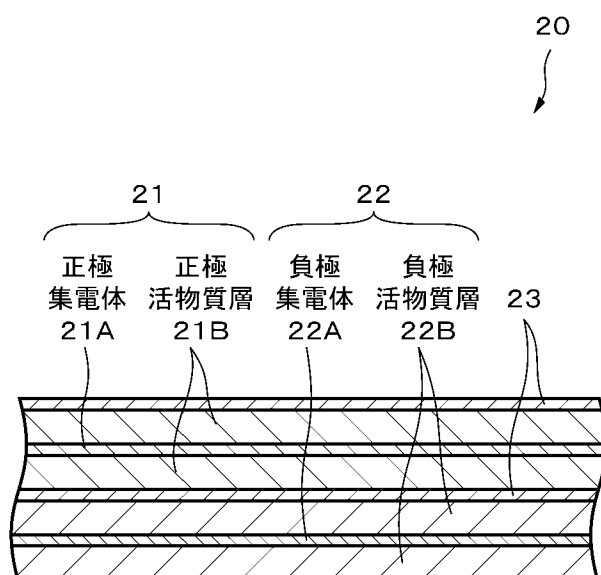
B



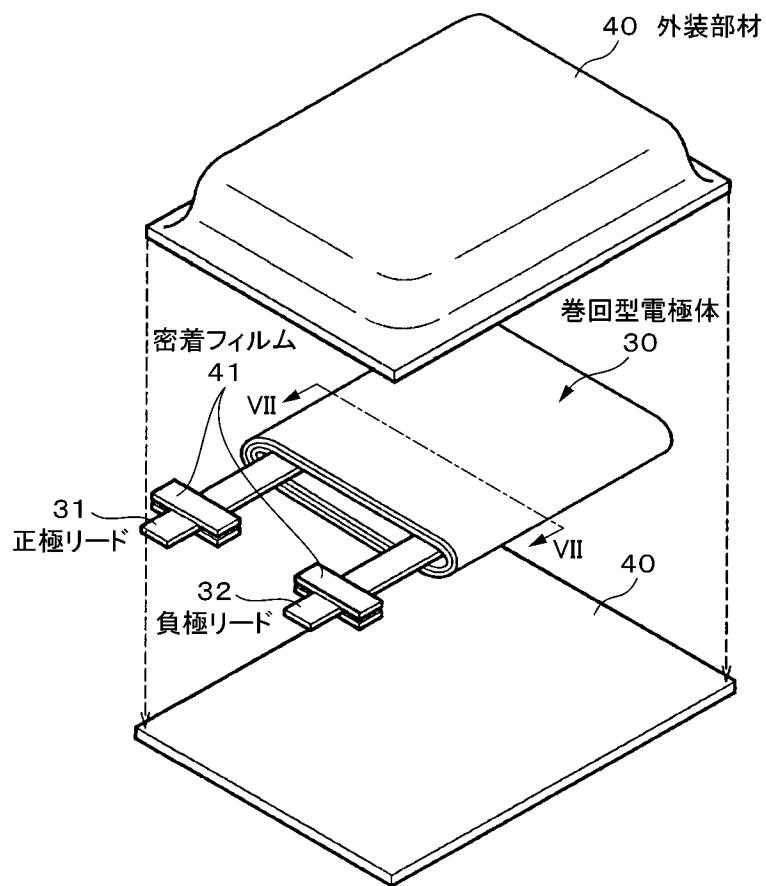
[図4]



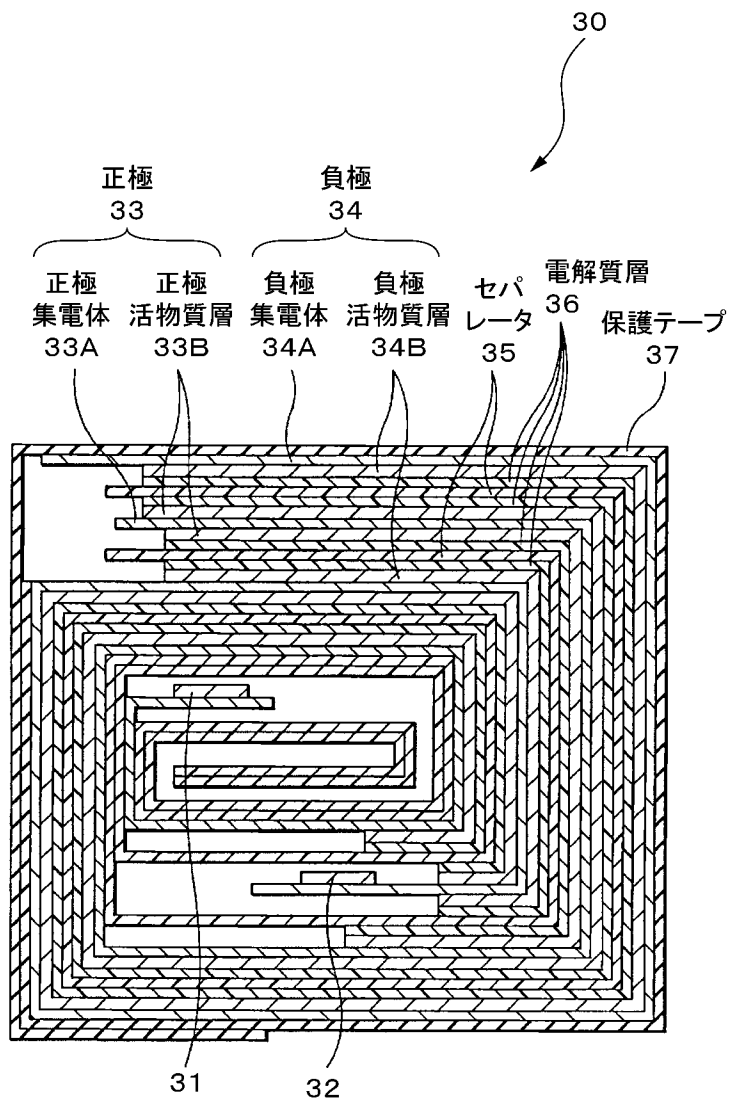
[図5]



[図6]

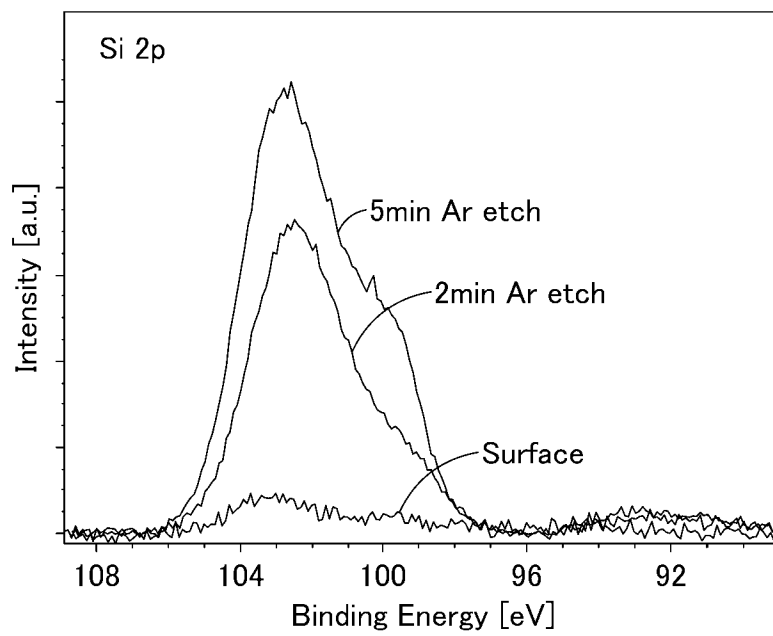


[図7]

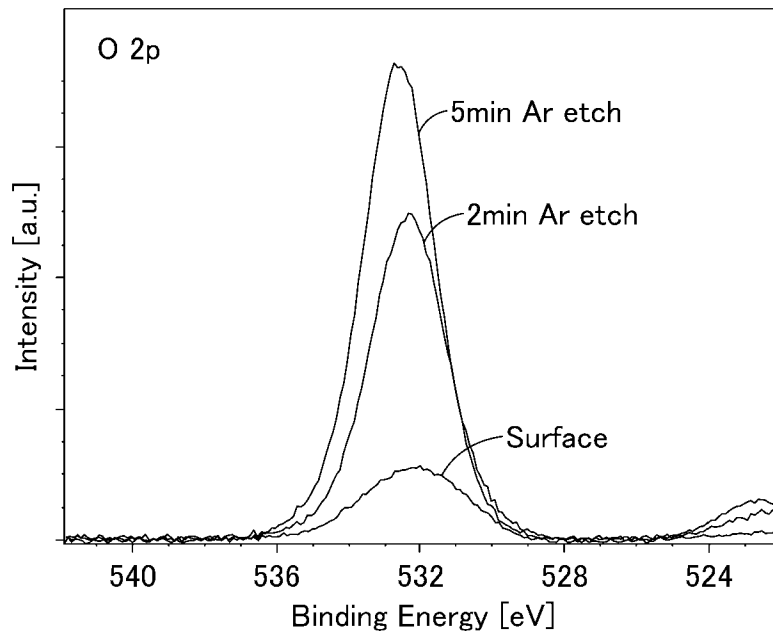


[図8]

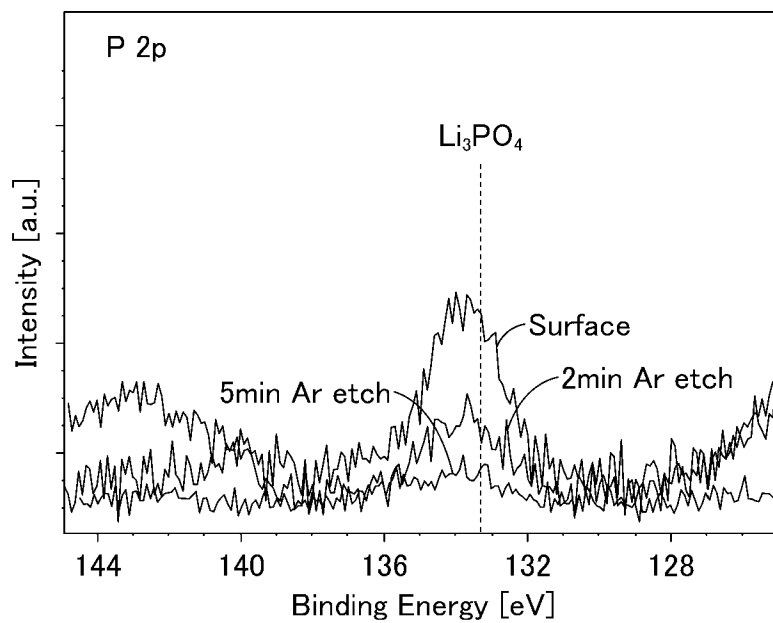
A



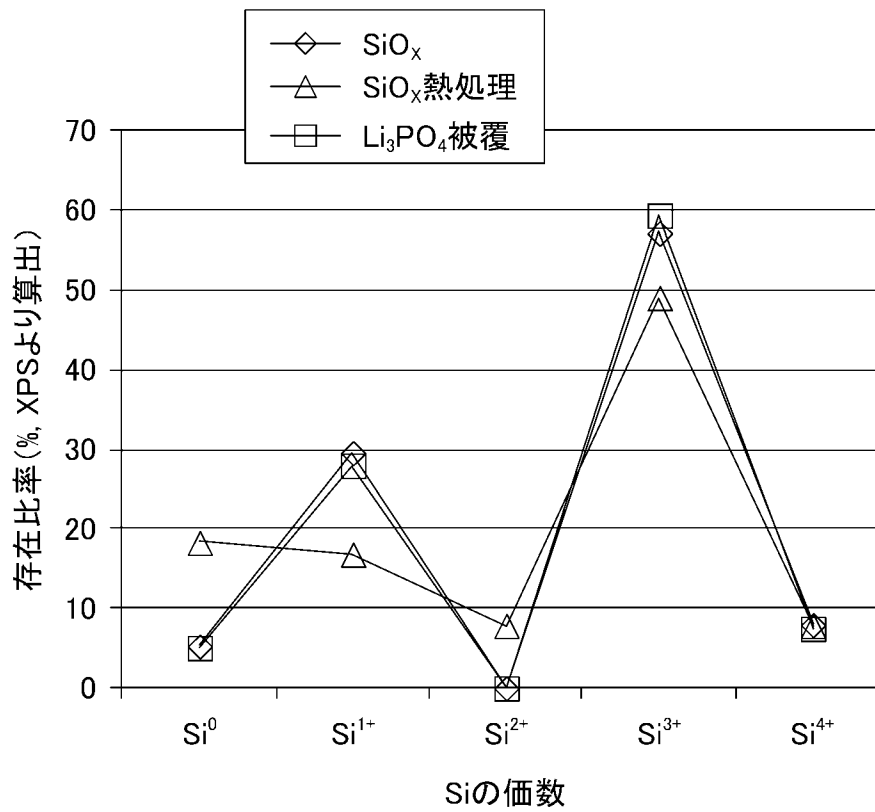
B



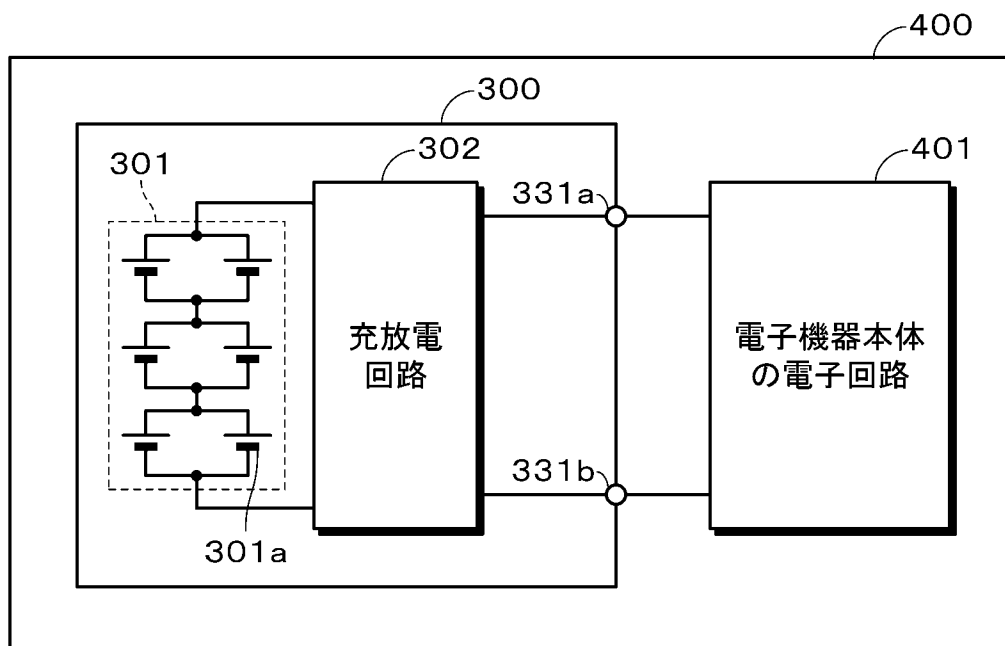
C



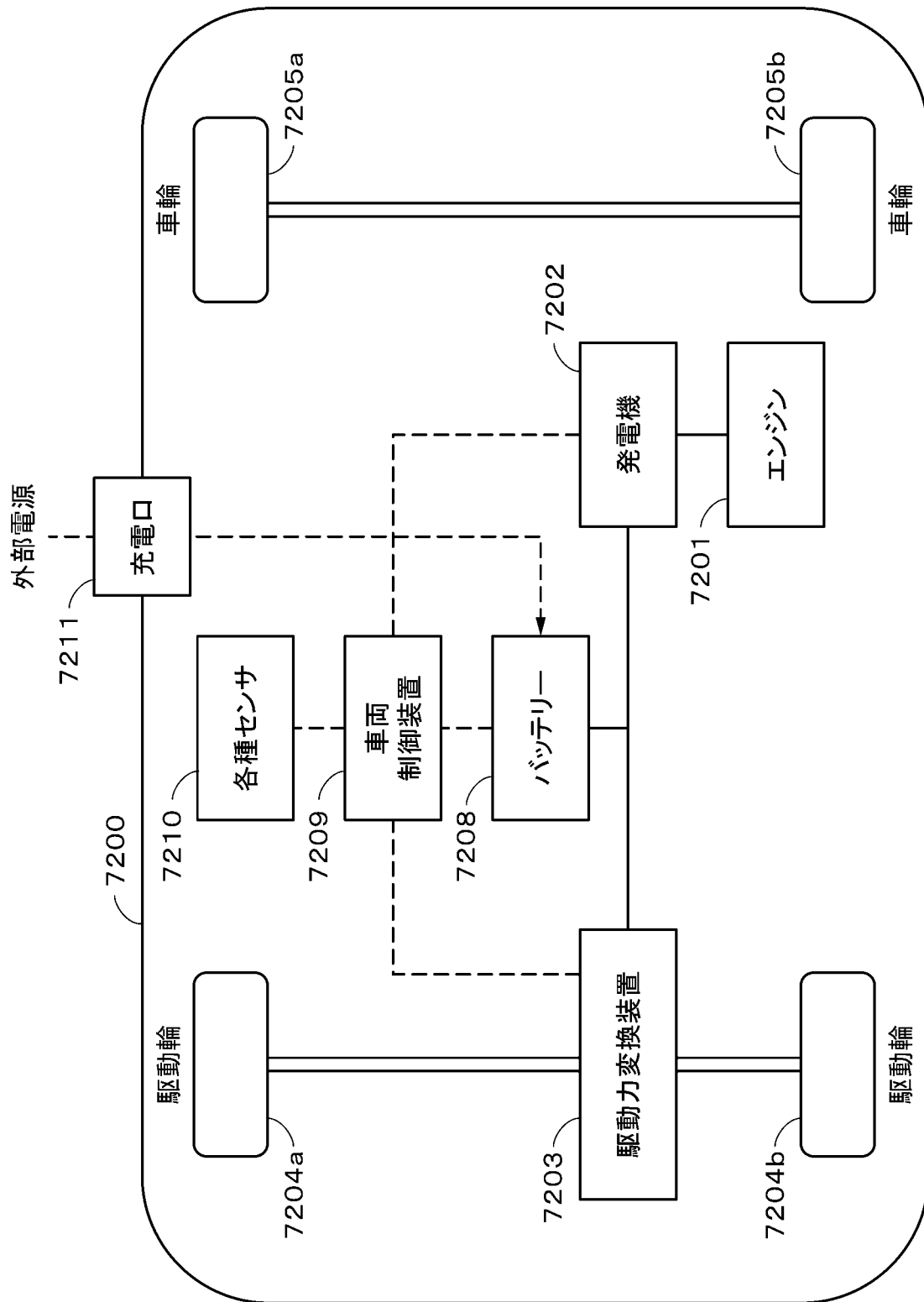
[図9]



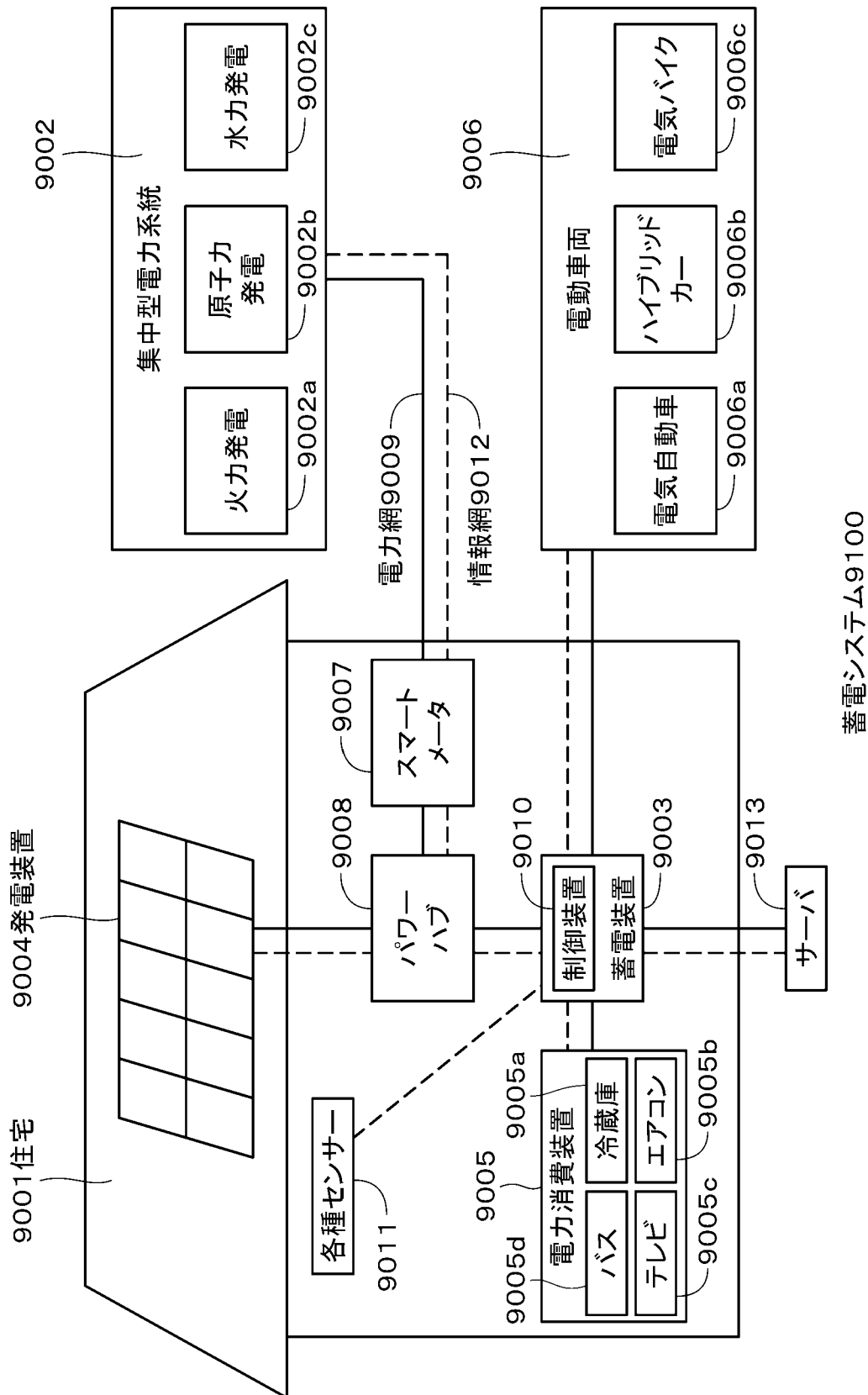
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/041201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/38(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)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)

Int.Cl. H01M4/38, H01M4/36, H01M4/48, H01M10/052, H01M10/0567

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 Y A	JP 2016-157631 A (TDK CORPORATION) 01 September 2016, paragraphs [0047]-[0057], [0062], [0063] (Family: none)	1-3, 9-15 6-8, 16-20 4-5
X Y A	JP 2014-82118 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 08 May 2014, claims 1-13, paragraphs [0024]-[0026], [0040], [0041], [0062], [0073]-[0090] (Family: none)	1-2, 6-15 6-8, 16-20 3-5
Y	JP 2013-73818 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 22 April 2013, claims 1-3, 6, paragraphs [0009]-[0019], [0041]-[0051] (Family: none)	1-20



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 February 2018

Date of mailing of the international search report

20 February 2018

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/041201

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-164888 A (TOSHIBA CORPORATION) 08 September 2016, claim 1 (Family: none)	1-20
Y	JP 2014-146554 A (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION GUNMA UNIVERSITY) 14 August 2014, claim 1, paragraphs [0021]-[0028] & US 2015/0357639 A1, claim 1, paragraphs [0034]-[0052] & CN 104969388 A	1-20
Y	JP 2012-138335 A (SONY CORPORATION) 19 July 2012, claims 15-20 (Family: none)	16-20
P, X	WO 2017/145654 A1 (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 31 August 2017, paragraphs [0118]-[0124], [0136], [0140]-[0143] (Family: none)	1-5, 6-15
E, X	WO 2017/217077 A1 (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 21 December 2017, paragraphs [0109], [0150]-[0215] (Family: none)	1-2, 6-15
P, X	JP 2017-27886 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 02 February 2017, paragraphs [0020]-[0036], [0068]-[0071] & US 2017/0033352 A1, paragraphs [0028]-[0050], [0092]-[0098] & CN 106410129 A	1-4, 6-7, 9-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/38(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)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 (IPC))

Int.Cl. H01M4/38, H01M4/36, H01M4/48, H01M10/052, H01M10/0567

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 Y A	JP 2016-157631 A (TDK株式会社) 2016.09.01, 段落0047-0057、0062-0063 (ファミリーなし)	1-3, 9-15 6-8, 16-20 4-5
X Y A	JP 2014-82118 A (株式会社豊田自動織機) 2014.05.08, 請求項1-13、0024-0026、0040-0041、0062、0073-0090 (ファミリーなし)	1-2, 6-15 6-8, 16-20 3-5
Y	JP 2013-73818 A (日産自動車株式会社) 2013.04.22, 請求項1-3、	1-20

☑ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

07.02.2018

国際調査報告の発送日

20.02.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

瀧 恭子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3559

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
	6、段落 0 0 0 9 - 0 0 1 9、0 0 4 1 - 0 0 5 1 (ファミリーなし)	
Y	JP 2016-164888 A (株式会社東芝) 2016.09.08, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-20
Y	JP 2014-146554 A (国立大学法人群馬大学) 2014.08.14, 請求項 1、段落 0 0 2 1 - 0 0 2 8 & US 2015/0357639 A1, 請求項 1, 段落 0034-0052 & CN 104969388 A	1-20
Y	JP 2012-138335 A (ソニー株式会社) 2012.07.19, 請求項 1 5 - 2 0 (ファミリーなし)	16-20
P, X	WO 2017/145654 A1 (信越化学工業株式会社) 2017.08.31, 段落 0 1 1 8 - 0 1 2 4、0 1 3 6、0 1 4 0 - 0 1 4 3 (ファミリーなし)	1-5, 6-15
E, X	WO 2017/217077 A1 (信越化学工業株式会社) 2017.12.21, 段落 0 1 0 9、0 1 5 0 - 0 2 1 5 (ファミリーなし)	1-2, 6-15
P, X	JP 2017-27886 A (トヨタ自動車株式会社) 2017.02.02, 段落 0 0 2 0 - 0 0 3 6、0 0 6 8 - 0 0 7 1 & US 2017/0033352 A1, 段落 0028-0050, 0092-0098 & CN 106410129 A	1-4, 6-7, 9-13