

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4635283号  
(P4635283)

(45) 発行日 平成23年2月23日 (2011.2.23)

(24) 登録日 平成22年12月3日 (2010.12.3)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/38 Z

H O 1 M 4/42 (2006.01)

H O 1 M 4/42

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36 C

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 4/36 E

H O 1 M 10/00 1 O 2

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-281309

(22) 出願日 平成11年10月1日 (1999.10.1)

(65) 公開番号 特開2001-102052 (P2001-102052A)

(43) 公開日 平成13年4月13日 (2001.4.13)

審査請求日 平成18年9月20日 (2006.9.20)

(73) 特許権者 000005821

パナソニック株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100109667

弁理士 内藤 浩樹

(74) 代理人 100109151

弁理士 永野 大介

(74) 代理人 100120156

弁理士 藤井 兼太郎

(72) 発明者 新田 芳明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内

(72) 発明者 芳澤 浩司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水電解質、リチウムの吸蔵・放出が可能な正極およびケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む合金を有する負極を備えた非水電解質二次電池であって、前記ケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む合金は、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相Bによって被覆した複合粒子で、前記固相Aはケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を単体元素として含み、前記固相Bは固相Aの構成元素であるケイ素、スズ、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物である材料を用い、前記複合粒子の表面がガリウムと少なくともインジウム、スズ、亜鉛のいずれかの元素を含む低融点合金で覆われていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】

低融点合金の融点が少なくとも5 以上である共晶合金を用いることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池、特にその負極材料に関するものである。

【0002】

## 【従来の技術】

近年、移動体通信機器、携帯電子機器の主電源として利用されているリチウム二次電池は、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。負極材料としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、エネルギー密度は高いが、充電時に負極にデンドライトが析出し、充放電を繰り返すことによりセパレータを突き破って正極側に達し、内部短絡を起こす恐れがあった。また、析出したデンドライトは比表面積が大きいいため反応活性度が高く、その表面で電解液中の溶媒と反応して電子伝導性に欠いた固体電解質的な界面皮膜を形成する。そのため電池の内部抵抗が高くなったり、電子伝導のネットワークから孤立した粒子が存在するようになり、これらが充放電効率を低下させる要因となっている。これらの理由で負極材料としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、低い信頼性、および短いサイクル寿命に問題があった。

10

## 【0003】

現在、リチウム金属に替わる負極材料として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を使用し実用化に至っている。通常、炭素材料負極には金属リチウムは析出しないため、デンドライトによる内部短絡の問題はない。しかし、炭素材料の一つである黒鉛の理論容量は $372\text{mAh/g}$ であり、 $\text{Li}$ 金属単体の理論容量の10分の1程度と少ない。

## 【0004】

他の負極材料として、リチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料が知られている。例えば、ケイ素( $\text{Si}$ ) (米国特許3,969,139号)、スズ( $\text{Sn}$ ) (米国特許4,436,796号)、亜鉛( $\text{Zn}$ )のリチウムを最も含む化合物の組成式は、それぞれ $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 、 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 、 $\text{LiZn}$ であり、この範囲では金属リチウムは通常析出しないため、デンドライトによる内部短絡の問題はない。そして、これら化合物と各単体材料との間の電気化学容量は、それぞれ $4199\text{mAh/g}$ 、 $993\text{mAh/g}$ 、 $410\text{mAh/g}$ であり、いずれも黒鉛の理論容量よりも大きい。

20

## 【0005】

またリチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料の他に化合物負極材料として、特開平4-126371号公報、特開平7-29602号公報、特開平7-240201号公報、特開平8-153517号公報に遷移元素などからなる金属間化合物が、特開平9-63651号公報には4B族元素及びP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造が $\text{CaF}_2$ 型、 $\text{ZnS}$ 型、 $\text{AlLiSi}$ 型のいずれかからなる負極材料などが提案されている。このほか、特開平10-294112号公報に超急冷の金属硅化物を負極材料として用いることが提案され、さらに特開平11-86853号公報に金属間化合物相を含みかつこの金属間化合物に含まれる元素で構成される上記金属間化合物以外の相を1相以上含む粒子を用いることなどが提案されている。

30

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のような炭素材料よりも高容量の負極材料には、それぞれ以下に示すような課題がある。

## 【0007】

リチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料の負極材料は共通して、炭素負極材料にくらべて充放電サイクル特性が悪い。その理由は充電時と放電時のリチウムの吸蔵・放出に伴う体積差が大きくなるため、材料に大きな歪みや亀裂が生じ、粒子が微細化すると考えられている。さらにこの微細化した粒子間に空間が生じ、電子伝導ネットワークが分断され、電気化学的な反応に関与できない部分が増加し、充放電容量が低下すると考えられる。

40

## 【0008】

すなわちリチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料の負極材料に共通する大きな体積変化と、これによる組織変化が、炭素負極材料に比べて充放電サイクル特性を悪化させる要因であると推察される。

## 【0009】

50

一方、上述の単体材料と異なり、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物や4B族元素及びP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造がCaF<sub>2</sub>型、ZnS型、AlLiSi型のいずれかからなる負極材料などは、サイクル寿命特性の改善された負極材料としてそれぞれ特開平7-240201号公報、特開平9-63651号公報に提案されている。

#### 【0010】

特開平7-240201号公報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電池は、リチウム金属負極材料と比較して充放電サイクル特性は改善されるが、天然黒鉛負極材料と比較して容量は最大でも12%程度しか増加していない。よって、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物負極材料は黒鉛負極材料に比べて大幅な容量増加は期待されない。

10

#### 【0011】

また、特開平9-63651号公報に示された材料は、Li-Pb合金負極材料よりも充放電サイクル特性が改善されており、かつ黒鉛負極材料よりも高容量であることが示されている。しかし、10~20サイクルまでの充放電サイクルで放電容量の減少が著しく、最も良好と思われるMg<sub>2</sub>Snにおいても約20サイクル後には初期容量の70%程度に減少している。単体材料とその金属間化合物を備えた、たとえば特開平4-126371号公報や特開平7-29602号公報記載の材料は確かに単体で用いるよりも金属間化合物や合金などの作用により構造の維持が可能になりサイクル特性の改善がみられるが、単体材料自身が電解液と直接反応する界面が存在するためこの部分での金属間化合物や合金による構造維持の寄与がなくなり単体材料が示す挙動と同様になる。したがって、十分なサイクル特性を得ることが困難であった。

20

#### 【0012】

ニッケル珪化物を負極材料に用いるたとえば特開平8-153517号公報記載の材料は、サイクル特性に優れた特性が得られるが単体材料の存在比率が極端に少なく、故に容量密度の高い特性を得ることが困難であった。

#### 【0013】

また、遷移金属元素などに対し単体材料元素比率を多くした仕込み組成で超急冷して得られるたとえば特開平10-294112号公報記載の材料は確かに単体材料比率が大きい場合高容量が得られるが、全ての粒子において単体材料と金属間化合物の複合あるいは包接化が行えず、金属間化合物などの作用による構造維持が困難になる。この場合、単体材料と電解液との直接反応界面が存在するようになり構造維持を来す金属間化合物などの寄与が得られなくなり単体材料が示す挙動と類似する。したがって十分なサイクル特性を得ることが困難であった。

30

#### 【0014】

このようにこれまでの合金負極を用いた非水電解質二次電池においては、単体材料成分の電解液への露出頻度を制御したり、充放電時に合金組織あるいは表面形態が逐次変化することによる伝導ネットワーク機能の低下を修復したりすることが困難であった。

#### 【0015】

##### 【課題を解決するための手段】

40

上記の課題を解決するために本発明のケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む合金を有する負極を備えた非水電解質二次電池は、その合金材料に、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相Bによって被覆した複合粒子であり、その複合粒子の表面がガリウムと少なくともインジウム、スズ、亜鉛のいずれかの元素を含む低融点合金で覆われたものを用いたものである（固相Aはケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、固相Bは固相Aの構成元素であるケイ素、スズ、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物）。

#### 【0016】

50

このような形態を持つ合金負極を用いることで、粒子表面の高抵抗性被膜の生成を防止したり、粒子内の伝導ネットワーク機能の低下を防止することによって、高容量で、かつサイクル特性、高率充放電特性に優れた非水電解質二次電池が得られる。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

本発明は、ケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む合金を有する負極であって、この負極の構成は固相 A からなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相 B によって被覆した複合粒子であり、固相 A はケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、固相 B は固相 A の構成元素であるケイ素、スズ、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、周期表の 2 族元素、遷移元素、12 族、13 族元素、ならびに炭素を除く 14 族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物である材料を用い、該複合粒子の表面がガリウムと少なくともインジウム、スズ、亜鉛のいずれかの元素を含む低融点合金で覆われるようにしたものである。さらにこの低融点合金の融点は少なくとも 5 以上である共晶合金を用いることが好ましい。このような形態を持つ合金負極を用いることで従来の課題を解決することを目的としている。

【 0 0 1 8 】

本発明の負極材料で固相 A は高容量のケイ素、スズ、亜鉛の少なくともいずれかを構成元素として含むことから主として充放電容量の高容量化に寄与しているものと考えられる。また固相 A からなる核粒子の周囲の全面または一部を被覆している固相 B は、固相 A の電解液との直接接触を防ぐことにより、充放電サイクル特性の改善に寄与しており、固相 B に含有されるリチウム量は、通常、金属、固溶体、金属間化合物、それぞれ単独の場合より少ない。そして、常温では液状であるガリウムを含む少なくともインジウム、スズ、亜鉛のいずれかの金属元素を含む共晶合金を負極活物質である複合粒子表面に被覆してあるので合金複合粒子間での電子伝導性の付与、固相 A の電解液との直接接触のさらなる激減化、そして充放電に伴う組織・表面形態の変化、膨張収縮などの体積変化に対する柔軟な張力効果を発揮する。

【 0 0 1 9 】

本発明に用いられる正極及び負極は、リチウムイオンを電気化学的かつ可逆的に挿入・放出できる正極活物質や負極材料に導電材、結着剤等を含む合剤層を集電体の表面に塗着して作製されたものである。

【 0 0 2 0 】

本発明に用いられる負極合金の複合粒子の製造方法の一つとしては、複合粒子を構成する各元素の仕込み組成分の溶融物を、乾式噴霧法、湿式噴霧法、ロール急冷法及び回転電極法などで急冷、凝固させ、その凝固物を、仕込み組成から決まる固溶体または金属間化合物の固相線温度より低い温度で熱処理するという方法がある。溶融物の急冷凝固により、核粒子として固相 A 粒子とその固相 A 粒子の周囲の全面または一部を被覆する固相 B を析出させることにより、請求項 1 記載の複合粒子を得ることができる。また上記冷却方法以外の方法においても十分に冷却可能な方法であれば用いることができる。

【 0 0 2 1 】

その他の製造方法としては、固相 A の粉末の表面に、固相 B を形成するのに必要な固相 A に含まれる元素以外の元素からなる付着層を形成させ、それを、仕込み組成から決まる固溶体または金属間化合物の固相線温度より低い温度で熱処理するという方法がある。この熱処理により、固相 A 中の成分元素が付着層に拡散して、被覆層として固相 B が形成される。この付着層の形成方法としては、メッキ法またはメカニカルアロイング法などによって行うことができる。その他、付着層を形成可能な方法であれば用いることができる。

【 0 0 2 2 】

また、活物質合金の複合粒子に被覆しようとする低融点合金としては、たとえばガリウムとインジウム、スズの共晶合金があり、この合金の融点は低く 5 付近にあることが知られている。このような常温付近で液状である性質を利用し、この液状共晶合金と負極活物質合金の複合粒子をたとえばメタノール溶液中で所定量加えて混合すると、表面が液状合

10

20

30

40

50

金で被覆された新たな複合粒子を得ることができる。

#### 【0023】

本発明に用いられる負極用導電材は、電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅、ニッケル等の金属粉末類およびポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電材のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維が特に好ましい。導電材の添加量は、特に限定されないが、負極材料に対して1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。また本発明の負極材料はそれ自身電子伝導性を有するため、導電材を添加しなくても電池として機能させることは可能である。

10

#### 【0024】

本発明に用いられる負極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明において好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリ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（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の（Na<sup>+</sup>）イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の（Na<sup>+</sup>）イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の（Na<sup>+</sup>）イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の（Na<sup>+</sup>）イオン架橋体を挙げる事ができ、これらの材料を単独又は混合物として用いることができる。またこれらの材料の中でより好ましい材料は、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の（Na<sup>+</sup>）イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の（Na<sup>+</sup>）イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の（Na<sup>+</sup>）イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の（Na<sup>+</sup>）イオン架橋体である。

20

30

#### 【0025】

本発明に用いられる負極用集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケルあるいはチタンを処理させたものなどが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1～500μmのものが用いられる。

40

#### 【0026】

本発明に用いられる正極材料には、リチウム含有遷移金属酸化物を用いることができる。例えば、 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xMnO_2$ 、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$ 、 $Li_xCo_yMn_{1-y}O_2$ 、 $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ （ $M=Na, Mg, Sc, Y, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Pb, Sb, B$ のうち少なくとも一種）、（ここで $x=0\sim1.2$ 、 $y=0\sim0.9$ 、 $z=$

50

2.0 ~ 2.3) があげられる。ここで、上記の $\times$ 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。ただし、遷移金属カルコゲン化合物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物等の他の正極材料を用いることも可能である。また、複数の異なった正極材料を混合して用いることも可能である。正極活物質粒子の平均粒径は、特に限定はされないが、1 ~ 30  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

#### 【0027】

本発明で使用する正極用導電材は、用いる正極材料の充放電電位において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電材のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラックが特に好ましい。導電材の添加量は、特に限定されないが、正極材料に対して1 ~ 50重量%が好ましく、特に1 ~ 30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2 ~ 15重量%が特に好ましい。

#### 【0028】

本発明に用いられる正極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明に於いて好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリ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（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の（ $\text{Na}^+$ ）イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の（ $\text{Na}^+$ ）イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の（ $\text{Na}^+$ ）イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の（ $\text{Na}^+$ ）イオン架橋体を挙げる事ができ、これらの材料を単独又は混合物として用いることができる。またこれらの材料の中でより好ましい材料はポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）である。

#### 【0029】

本発明に用いられる正極用集電体としては、用いる正極材料の充放電電位において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボンあるいはチタンを処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1 ~ 500  $\mu\text{m}$ のものが用いられる。

#### 【0030】

電極合剤には、導電材や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤及び

10

20

30

40

50

その他の各種添加剤を用いることができる。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、電極合剤に対して 0 ~ 30 重量% が好ましい。

#### 【0031】

本発明における負極板と正極板の構成は、少なくとも正極合剤面の対向面に負極合剤面が存在していることが好ましい。

#### 【0032】

本発明に用いられる非水電解質は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、ビニレンカーボネート (VC) などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジプロピルカーボネート (DPC) などの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の  $\gamma$ -ラクトン類、1,2-ジメトキシエタン (DME)、1,2-ジエトキシエタン (DEE)、エトキシメトキシエタン (EME) 等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。なかでも環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合系または環状カーボネートと鎖状カーボネート及び脂肪族カルボン酸エステルとの混合系が好ましい。

#### 【0033】

これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等を挙げることができ、これらを使用する電解液等に単独又は二種以上を組み合わせ使用することができるが、特に  $\text{LiPF}_6$  を含ませることがより好ましい。

#### 【0034】

本発明における特に好ましい非水電解質は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含み、支持塩として  $\text{LiPF}_6$  を含む電解液である。これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極材料や負極材料の量や電池のサイズによって必要量を用いることができる。支持電解質の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、0.2 ~ 2 mol/l が好ましい。特に、0.5 ~ 1.5 mol/l とすることがより好ましい。

#### 【0035】

また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiI} - \text{LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4 - (1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質では、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデ

10

20

30

40

50

ン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などのポリマー材料が有効である。

【0036】

さらに、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加することも有効である。例えば、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、*n*-グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム塩、エチレングリコールジアルキルエーテル等を挙げることができる。

【0037】

本発明に用いられるセパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布または織布が用いられる。セパレータの孔径は、電極シートより脱離した正負極材料、結着剤、導電材が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、0.01~1 $\mu$ mであるものが望ましい。セパレータの厚みは、一般的には、10~300 $\mu$ mが用いられる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜厚に応じて決定されるが、一般的には30~80%であることが望ましい。

【0038】

また、ポリマー材料に、溶媒とその溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される有機電解液を吸収保持させたものを正極合剤、負極合剤に含ませ、さらに有機電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性のセパレータを正極、負極と一体化した電池を構成することも可能である。このポリマー材料としては、有機電解液を吸収保持できるものであればよいが、特にフッ化ピニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体が好ましい。

【0039】

電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型、電気自動車等に用いる大型のものなどいずれにも適用できる。

【0040】

また、本発明の非水電解質二次電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いることができるが、特にこれらに限定されるわけではない。

【0041】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0042】

負極材料の製造方法を示す。

【0043】

(表1)に本実施例で用いた負極材料(材料A~材料S)の固相Aと固相Bの成分(単体元素、金属間化合物、固溶体)、仕込み時の元素比率、熔融温度、および固相線温度を示す。

【0044】

負極材料を構成する各元素の粉体またはブロックを、(表1)に示す仕込み比率で溶解槽に投入し、(表1)に示す熔融温度で溶解し、その溶融物をロール急冷法で急冷、凝固させ、凝固物を得た。続いて、その凝固物を(表1)に示す仕込み組成から決まる固溶体または金属間化合物の固相線温度より10~50程度低い温度で不活性雰囲気下で20時間熱処理を行った。この熱処理品をボールミルで粉碎し、篩で分級することにより45 $\mu$ m以下の粒子にした材料A~材料Sを得た。これらの材料は電子顕微鏡観察結果から固相A粒子の周囲の全面または一部が固相Bによって被覆されていることが確認できた。

【0045】



【表 1】

負極材料	固相 A	固相 B	熔融温度/°C	固相線温度/°C	仕込み比率/原子%
材料 A	Sn	Mg <sub>2</sub> Sn	770	204	Sn : Mg = 50 : 50
材料 B	Sn	FeSn <sub>2</sub>	1540	513	Sn : Fe = 70 : 30
材料 C	Sn	MoSn <sub>2</sub>	1200	800	Sn : Mo = 70 : 30
材料 D	Sn	Zn、Sn 固溶体	420	199	Sn : Zn = 90 : 10
材料 E	Sn	Cd、Sn 固溶体	232	133	Sn : Cd = 95 : 5
材料 F	Sn	In、Sn 固溶体	235	224	Sn : In = 98 : 2
材料 G	Sn	Sn、Pb 固溶体	232	183	Sn : Pb = 80 : 20
材料 H	Si	Mg <sub>2</sub> Si	1415	946	Si : Mg = 70 : 30
材料 I	Si	CoSi <sub>2</sub>	1495	1259	Si : Co = 85 : 15
材料 J	Si	NiSi <sub>2</sub>	1415	993	Si : Ni = 69 : 31
材料 K	Si	Si、Zn 固溶体	1415	420	Si : Zn = 50 : 50
材料 L	Si	Si、Al 固溶体	1415	577	Si : Al = 40 : 60
材料 M	Si	Si、Sn 固溶体	1415	232	Si : Sn = 50 : 50
材料 N	Zn	Mg <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	650	364	Zn : Mg = 92.2 : 7.8
材料 O	Zn	Cu、Zn 固溶体	1085	425	Zn : Cu = 97 : 3
材料 P	Zn	VZn <sub>13</sub>	700	420	Zn : V = 94 : 6
材料 Q	Zn	Zn、Cd 固溶体	420	266	Zn : Cd = 50 : 50
材料 R	Zn	Zn、Al 固溶体	661	381	Zn : Al = 90 : 10
材料 S	Zn	Zn、Ge 固溶体	938	394	Zn : Ge = 97 : 3

## 【0046】

こうして得られた負極合金粉末とガリウムを含む合金としてガリウム：インジウム：スズ = 62 : 25 : 10 wt % の組成を持つ液状合金を用いてメタノール溶媒中で被覆処理した。これにより処理前に対し 0.007 ~ 0.02 wt % 程度重量が増加した。重量増に幅が生じるのは基の合金粉末自身の粒度分布、比表面積、細孔構造などの分布が合金種によって異なるためと考えている。ここで用いられる液状合金の組成は上記のガリウム：インジウム：スズ = 62 : 25 : 10 wt % の他に、たとえばガリウム：インジウム = 75 : 5 : 24.5 wt %、ガリウム：インジウム：亜鉛 = 67 : 29 : 4 wt %、ガリウム：スズ = 92 : 8、ガリウム：亜鉛 = 95 : 5 wt % などがある。それぞれの純度は 4N 以上の純度であれば問題はない。これらのうち最も低い融点を有するのはガリウム：インジウム：スズ = 62 : 25 : 10 であり 5 である。逆に比較的高いものはガリウム：亜鉛 = 95 : 5 wt % であり 25 である。

## 【0047】

後に加えられる液状の共晶合金を構成する各元素の存在状態は活物質として用いる液相温度付近から冷却されて得られる複合粒子の構成元素の存在状態と異なるため、仮りに共通元素が存在しても種々の機器分析によって区別が可能であり、その機能も異なるものである。

## 【0048】

次に、円筒型電池の製造方法を示す。

## 【0049】

図 1 に本発明における円筒型電池の縦断面図を示す。正極板 5 及び負極板 6 がセパレータ 7 を介して複数回渦巻状に巻回されて電池ケース 1 内に収納されている。そして、上記正極板 5 からは正極リード 5a が引き出されて封口板 2 に接続され、負極板 6 からは負極リード 6a が引き出されて電池ケース 1 の底部に接続されている。電池ケースやリード板は

、耐有機電解液性の電子伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。特に、電池ケースはステンレス鋼板、Al-Mn合金板を加工したもの、正極リードはアルミニウム、負極リードはニッケルが最も好ましい。また、電池ケースには、軽量化を図るため各種エンジニアリングプラスチック及びこれと金属の併用したものをを用いることも可能である。8は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。そして、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池ケースの内圧上昇の対策として、電池ケースに切込を入れる方法、ガasket亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させてもよい。また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としては $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ などの炭酸塩などがあげられる。キャップ、電池ケース、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

#### 【0050】

負極板6は、得られた前記液状合金を被覆した合金粉末負極材料75重量%に対し、導電材である炭素粉末20重量%と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂5重量%を混合し、これらを脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

#### 【0051】

一方、正極板5は、コバルト酸リチウム粉末85重量%に対し、導電材の炭素粉末10重量%と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂5重量%を混合し、これらを脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、アルミ箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

#### 【0052】

また、有機電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1.5モル/リットル溶解したものを使用した。

#### 【0053】

以上のようにして、(表2)に示す材料A~Sを負極に用いた電池A~Sを作製した。尚、作製した円筒型電池は直径18mm、高さ65mmである。これらの電池を100mAの定電流で、まず4.1Vになるまで充電した後、100mAの定電流で2.0Vになるまで放電する充放電サイクルを繰り返した。また充放電は20の恒温槽の中で行った。尚、充放電は100サイクルまで繰り返し行い、初期の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比を容量維持率として(表2)に示す。

#### 【0054】

#### 【表2】

電池	負極材料	固相A	固相B	初期放電容量 (mAh)	100 時間目 放電容量(mAh)	容量維持率 (%)
電池 A	材料 A	Sn	Mg <sub>2</sub> Sn	1 8 7 0	1 6 8 7	9 0
電池 B	材料 B	Sn	FeSn <sub>2</sub>	1 8 6 4	1 6 6 0	8 9
電池 C	材料 C	Sn	MoSn	1 8 4 7	1 6 2 5	8 8
電池 D	材料 D	Sn	ZnSn <sub>2</sub>	1 8 5 3	1 7 0 6	9 0
電池 E	材料 E	Sn	Cd、Sn 固溶体	1 8 7 5	1 7 0 8	9 1
電池 F	材料 F	Sn	In、Sn 固溶体	1 8 4 1	1 6 9 4	9 2
電池 G	材料 G	Sn	SnPb	1 8 7 0	1 6 8 3	9 0
電池 H	材料 H	Si	Mg <sub>2</sub> Si	1 9 5 6	1 7 6 3	9 0
電池 I	材料 I	Si	CoSi <sub>2</sub>	1 9 4 0	1 7 8 5	9 3
電池 J	材料 J	Si	NiSi <sub>2</sub>	1 9 3 4	1 7 9 6	9 3
電池 K	材料 K	Si	Si、Zn 固溶体	1 9 6 9	1 7 7 2	9 0
電池 L	材料 L	Si	SiAl	1 9 8 9	1 7 4 9	8 8
電池 M	材料 M	Si	Si、Sn 固溶体	1 9 8 1	1 7 8 4	9 0
電池 N	材料 N	Zn	Mg <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	1 9 3 8	1 7 6 4	9 1
電池 O	材料 O	Zn	Cu、Zn 固溶体	1 9 4 5	1 7 5 1	9 0
電池 P	材料 P	Zn	VZn <sub>16</sub>	1 9 0 3	1 6 9 2	8 9
電池 Q	材料 Q	Zn	ZnCd	1 9 1 0	1 7 2 0	9 0
電池 R	材料 R	Zn	ZnAl	1 9 4 9	1 7 5 4	9 0
電池 S	材料 S	Zn	ZnGe	1 9 0 7	1 6 9 7	8 9
電池 T	黒鉛	—	—	1 5 1 0	1 3 9 0	9 2

## 【 0 0 5 5 】

なお本実施例で用いた負極材料を構成する元素は、固相 A が S n の場合、2 族元素として M g、遷移元素として F e および M o、1 2 族元素として Z n および C d、1 3 族元素として I n、1 4 族元素として P b を用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。また固相 A が S i の場合、2 族元素として M g、遷移元素として C o および N i、1 2 族元素として Z n、1 3 族元素として A l、1 4 族元素として S n を用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。また固相 A が Z n の場合、2 族元素として M g、遷移元素として C u および V、1 2 族元素として C d、1 3 族元素として A l、1 4 族元素として G e を用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。

## 【 0 0 5 6 】

また負極材料構成元素の仕込み比率については、特に限定されたものではなく、相が 2 相になり、1 相（固相 A）が主に S n、S i、Z n を主体とした相で、もう一つ別の相（固相 B）がその周りを一部または全部を被覆するような状態になればよく、仕込み組成を特に限定するものではない。さらに、相 A は、S n、S i、Z n のみからだけでなく、各元素以外の元素、例えば、O、C、N、S、C a、M g、A l、F e、W、V、T i、C u、C r、C o、P 等の元素が微量存在している場合も含まれる。相 B は表 1 に示した固溶体、金属間化合物のみからなるだけでなく、それぞれの各固溶体、金属間化合物を構成している元素やそれ以外の元素、例えば、O、C、N、S、C a、M g、A l、F e、W、V、T i、C u、C r、C o、P 等の元素が微量存在している場合も含まれる。

## 【 0 0 5 7 】

## 【 発明の効果 】

以上のように本発明は、合金複合粒子の表面を低融点合金で覆うことにより、前記複合粒

10

20

30

40

50

子表面の高抵抗被膜の生成を防止したり、粒子内の伝導ネットワーク機能を防止することができ、高容量で、かつサイクル特性、高率充放電特性に優れた非水電解質二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

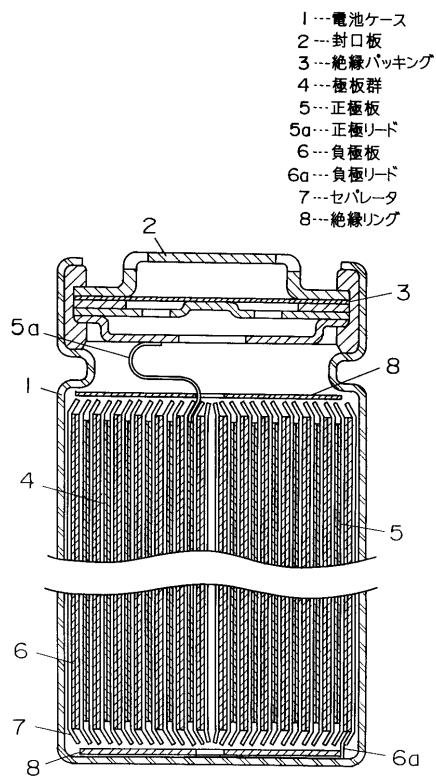
【図 1】本発明の円筒形電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 4 極板群
- 5 正極板
- 6 負極板
- 7 セパレータ

10

【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 島村 治成  
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特開昭 6 3 - 2 7 4 0 5 8 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 2 4 5 7 9 9 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 3 2 9 9 2 9 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 1 2 1 9 6 1 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 0 7 8 0 1 6 ( J P , A )  
特開昭 5 3 - 0 4 6 4 1 8 ( J P , A )  
特開昭 5 0 - 1 0 1 2 0 8 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 0 3 0 7 0 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 7 3 6 6 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 7 3 5 8 5 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H01M 4/00-4/62、10/05-10/0587