

(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 1 月 9 日(09.01.2014)

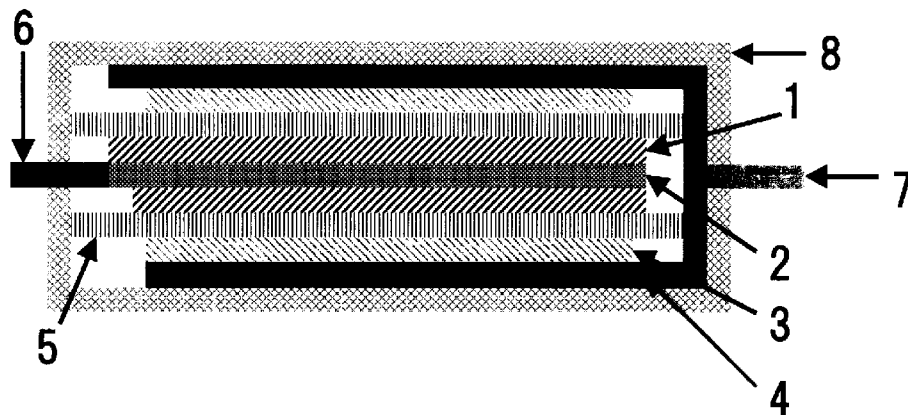


(10) 国際公開番号
WO 2014/007183 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0585 (2010.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067928
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 28 日(28.06.2013)
- (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 2012-149487 2012 年 7 月 3 日(03.07.2012) JP
- (71) 出願人: 日本電気株式会社(NEC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 笠原 竜一(KASAHARA, Ryuichi); 〒
1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電
気株式会社内 Tokyo (JP). 井上 和彦(INOUE,
Kazuhiko); 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1
号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 伊藤 克博, 外(ITO, Katsuhiko et al.); 〒
1030025 東京都中央区日本橋茅場町 3 丁目 1 0
番 9 号 ティーエスビル 7 階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
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, 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: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池



(57) Abstract: The present invention relates to a lithium ion secondary battery which has a structure wherein a positive electrode, a separator and a negative electrode are sequentially laminated in this order. This lithium ion secondary battery is characterized in that: the negative electrode contains a negative electrode active material that contains at least silicon oxide and carbon and a negative electrode binder that contains a compound having an amide bond; and the negative electrode is doped with lithium in advance.

(57) 要約: 本発明は、正極、セパレータ、負極の順に積層した構造を有するリチウムイオン二次電池であって、前記負極は、少なくともケイ素酸化物と炭素とを含む負極活物質と、アミド結合を有する化合物を含む負極バインダとを含み、かつ、前記負極にリチウムがあらかじめドーピングされていることを特徴とするリチウムイオン二次電池に関する。



WO 2014/007183 A1

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話やノートパソコン等のモバイル機器の普及により、その電力源となる二次電池の役割が重要視されている。これらの二次電池には、小型、軽量でかつ高容量であり、充放電を繰り返した場合でも充放電容量の劣化が起りにくいことが求められている。このような特性を満たす二次電池として、現在ではリチウムイオン二次電池が多く使用されている。また近年では電気自動車やハイブリッド車等のモータ駆動の車両の市場が急速に立ち上がり、さらには家庭用及び産業用蓄電システムの開発の加速により、更なる高性能リチウムイオン二次電池の開発が進められている。

[0003] リチウムイオン二次電池の負極には、主として黒鉛やハードカーボン等の炭素が用いられている。これらの炭素は、充放電サイクルを良好に繰り返すことができるものの、既に理論容量付近の容量が実現されていることから、今後大幅な容量向上を期待することはできない。その一方で、リチウムイオン二次電池の容量向上の要求は強いことから、炭素よりも高容量、すなわち高エネルギー密度を有する負極材料の検討が行われている。

[0004] エネルギー密度を高める材料として、組成式が Li_xA (Aはアルミニウムなどの元素からなる) ($x > 0$) で表されるリチウムと合金を形成する Li 吸蔵物質を負極活物質として用いることが検討されている。この負極活物質は、単位体積当りのリチウムイオンの吸蔵放出量が多く、高容量である。

[0005] また、非特許文献1には、ケイ素を負極活物質として用いることが記載されている。このような負極活物質を用いることによって、高エネルギー密度の二次電池が得られると記載されている。

[0006] 特許文献1には、負極活物質として、リチウムを含有するケイ素の酸化物

またはケイ酸塩を用いた非水電解質二次電池が記載されている。このような負極活物質を用いることにより、高エネルギー密度で、充放電特性が優れ、かつサイクル寿命に優れた二次電池が得られると記載されている。

[0007] 特許文献2には、負極活物質としてケイ素及び／またはケイ素合金を用い、負極バインダとしてポリイミドを用い、非酸化性雰囲気下に焼結して得られるリチウムイオン二次電池用負極が記載されている。このような負極を用いることにより、サイクル特性に優れた二次電池が得られると記載されている。

[0008] 一方、特許文献3には、負極が SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.6$) にリチウムをプリドーピングした材料を含むことを特徴とする非水系二次電池が記載されている。正極から放出され負極に吸蔵されるリチウムの負極Siに対する原子比 L_p と、負極へプリドーピングするリチウムの負極Siに対する原子比 L_n とが特定の条件を満たすことにより、エネルギー密度及び平均電圧が向上し、良好なレート特性が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平06-325765号公報

特許文献2：特開2004-022433号公報

特許文献3：特開2009-076372号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：リー (Li) 他4名, 「A High Capacity Nano-Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries」, エレクトロケミカル アンド ソリッドステイト レターズ (Electrochemical and Solid-State Letters), 第2巻, 第11号, p547-549 (1999)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 非特許文献 1 に記載されているように、ケイ素を負極活物質として用いた電池は、単位体積当りのリチウムイオンの吸蔵放出量が多く高容量であるものの、リチウムイオンが吸蔵放出される際に電極活物質自体が膨脹収縮することによる微粉化が進行するため、充放電サイクル寿命が短いという問題点がある。
- [0012] また、特許文献 1 に記載されているように、ケイ素の酸化物を負極活物質として用いた二次電池では、エネルギー密度は改善する傾向にあるものの、初回充放電における不可逆容量が大きいため、エネルギー密度の改善の程度としては十分ではないという問題点がある。
- [0013] さらに、特許文献 2 に記載されているように、負極活物質としてケイ素及び／またはケイ素合金を用い、負極バインダとしてポリイミドを用いた二次電池では、リチウムイオンが吸蔵放出される際に電極活物質自体が膨脹収縮することによる微粉化が進行するため、充放電サイクル寿命が短いという問題点がある。負極バインダとしてポリイミドを用いることで、ある程度の充放電サイクル寿命を改善することが出来るものの、改善の程度としては十分ではない。
- [0014] さらに、特許文献 3 に記載されているように、負極が SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.6$) にリチウムをプリドーピングした材料を含み、正極から放出され負極に吸蔵されるリチウム量と、負極へプリドーピングするリチウム量を規定した二次電池では、エネルギー密度は改善するものの、充放電サイクル寿命としては十分ではないという問題点がある。
- [0015] 本発明の目的は、良好なサイクル特性を有し、かつ高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0016] 本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池は、正極、セパレータ、負極の順に積層した構造を有するリチウムイオン二次電池であって、前記負

極は、少なくともケイ素酸化物と炭素とを含む負極活物質と、アミド結合を有する化合物を含む負極バインダとを含み、かつ、負極にリチウムがあらかじめドーピングされている。

発明の効果

[0017] 本発明の実施形態によれば、高いエネルギー密度を有し、かつ良好なサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池を提供することが出来る。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池の構造の一例を説明するための模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本実施形態について図面を参照しつつ説明する。

[0020] 本実施形態によるリチウムイオン二次電池は、正極、セパレータ、及び負極がこの順に積層した構造を有し、例えば図1に示すように、銅箔などの負極集電体2及びその表面上に形成された負極活物質層1からなる負極と、アルミニウムなどの正極集電体4及びその表面上に形成された正極活物質層3からなる正極とを有する。この負極活物質層1及び正極活物質層3は、セパレータ5を介して対向配置されている。セパレータ5と負極活物質層1とが対向配置している部分、及びセパレータ5と正極活物質層3とが対向配置している部分には、電解液が含浸されている。負極集電体2及び正極集電体4には、電極の取り出しのため、それぞれ負極端子6及び正極端子7が接続されている。図1に示す例では、負極集電体2の表面に負極活物質層が設けられ、それぞれの負極活物質層上にセパレータを介して正極活物質層が配置され、二つの正極集電体同士は端部で溶接などにより接続されている。また、負極と、セパレータと、正極とを含む積層構造を、さらに積層してもよい。正極集電体同士、負極集電体同士は、それぞれ端部で溶接などにより接続されている。このように構成された素子は、外装体8で封止されている。

[0021] ここで、負極活物質層の面F aが、正極活物質層の面F cと対向する様に配置されていることが好ましい。また、負極活物質層の面F aの面積が、正

極活物質層の面F cの面積より大きすぎると、正極と対向する部分とそうでない部分とで負極の体積変化の度合いの違いが大きくなり、その結果、負極に、しわ、切れ等が生じ、電池特性低下の原因となる。

[0022] (負極)

本実施形態によるリチウムイオン二次電池の負極は、少なくともケイ素酸化物と炭素とを含む負極活物質と、アミド結合を有する化合物を含む負極バインダとを含む。さらに、本実施形態によるリチウムイオン二次電池の負極には、リチウムがあらかじめドーピングされている。

[0023] 負極バインダは、負極活物質と集電体、および、負極活物質どうしを結着させて一体化するが、負極バインダとしてアミド結合を有する化合物を含むことにより、良好な充放電サイクル特性を有する電池を製造できる。これは、負極活物質どうしを結着させて一体化し、負極活物質と負極集電体とを密着させる機能が高くなるからであると考えられる。また、このアミド結合を有する化合物を含む負極バインダは、充放電によりリチウムイオンと可逆的に反応する負極活物質としての機能も有するため、高エネルギー密度化を図ることも出来る。

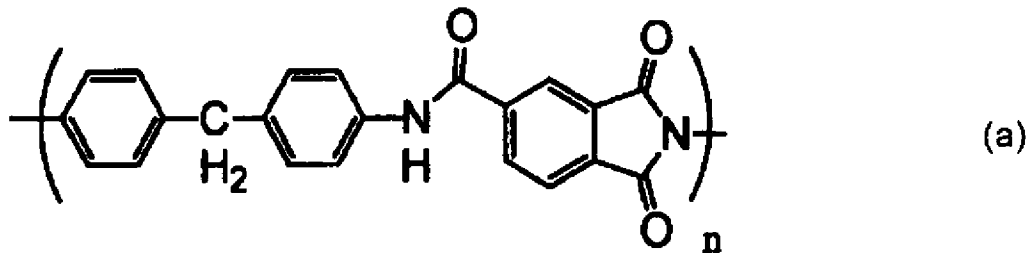
[0024] 本実施形態において、負極バインダとして用いるアミド結合を有する化合物としては、例えば、ポリアミド、ポリアミドイミド等が挙げられ、ポリアミドイミドが好ましい。

[0025] ポリアミドイミド樹脂は、トリメリット酸又は無水トリメリット酸もしくはその酸塩化物（以下、これらを総称して「芳香族トリカルボン酸成分」または「酸成分」という。）と、芳香族ジアミン又は芳香族ジイソシアネート（以下、これらを総称して「芳香族ジアミン成分」という。）との反応により得ることができる。

[0026] 例えば、ポリアミドイミド樹脂は、無水トリメリット酸と芳香族ジアミンとの反応、無水トリメリット酸とジイソシアネートとの反応、または、無水トリメリット酸クロライドと芳香族ジアミンとの反応により得ることができる。具体的には、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと無水トリ

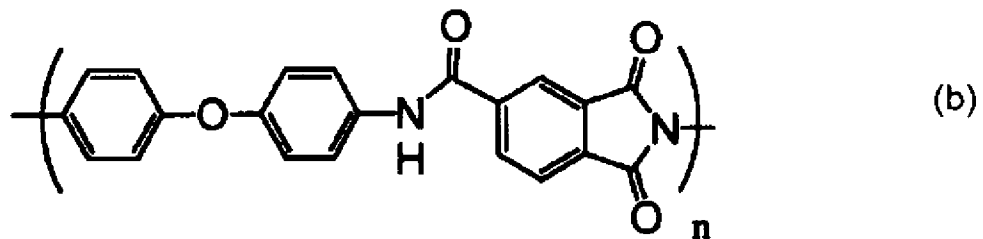
メリット酸（TMA）とを反応させて得られる下記式（a）：

[0027] [化1]



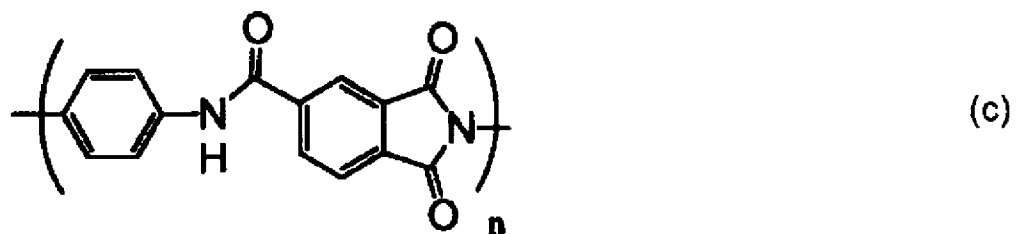
で表されるポリアミドイミド（TMA-MDA）、
4, 4'-オキシビス（フェニルイソシアネート）と無水トリメリット酸（
TMA）とを反応させて得られる下記式（b）：

[0028] [化2]



で表されるポリアミドイミド（TMA-ODA）、
1, 4-フェニレンジイソシアネートと無水トリメリット酸（TMA）とを
反応させて得られる下記式（c）：

[0029] [化3]



で表されるポリアミドイミド（TMA-PDA）等が挙げられるが、本発明
に用いるポリアミドイミドはこれらに限定されない。ポリアミドイミド樹脂
の製造方法としては、特に限定されないが、通常、溶融重合法や溶液重合法
により製造することができる。その際、酸成分とジアミン成分は、通常等モ

ル混合するが、必要に応じて一方の成分を過剰に混合してもよい。

[0030] また、負極バインダとして、本発明の目的を損なわない範囲でそのほかの化合物をさらに含んでもよく、例えば、ポリイミド、ポリアクリル酸系樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂等を含んでもよい。

[0031] 負極バインダの全重量のうち、アミド結合を有する化合物の含有量は、50重量%以上100重量%以下が好ましく、100重量%であってもよい。

[0032] 本実施形態における負極バインダは、弾性率が1.5 GPa以上5.0 GPa以下であることが好ましい。弾性率が低すぎると、樹脂の強度不足により、初回充放電特性が不十分になることがある。逆に弾性率が高すぎると、樹脂の伸度が低下し、繰り返し充放電時の容量の急速な低下につながることもある。

[0033] 本実施形態による二次電池の負極活物質層は、負極活物質として、ケイ素酸化物と炭素とを含有する。また、本実施形態においては、負極活物質として、さらに単体のケイ素を含んでもよい。酸化ケイ素粒子には、負極活物質としての役割を担うとともに、体積変化がケイ素粒子に比べて小さい利点がある。以下、単体のケイ素および／またはケイ素酸化物を、単に「ケイ素系化合物」と記載することもある。

[0034] 本実施形態による二次電池の負極活物質層は、負極活物質として炭素を含有することにより、繰り返し充放電における負極の膨脹収縮を緩和し、負極活物質であるケイ素系化合物の導通を確保することができるため、より良好なサイクル特性が得られる。炭素を負極活物質に含有させる方法としては、単にケイ素系化合物等と炭素粒子を混合する方法、また、負極活物質表面へ炭素を複合化する方法等を挙げることができる。具体的には、例えば、高温非酸素雰囲気下で、有機化合物の気体雰囲気中にケイ素系化合物を導入する方法や、高温非酸素雰囲気下で、ケイ素系化合物と炭素の前駆体樹脂を混合する方法によって、ケイ素系化合物の核の周囲に炭素の被覆層を形成することができる。これにより充放電における負極体積膨張が抑制され、サイクル特性のさらなる改善効果が得られる。

- [0035] 本実施形態において、負極活物質としての炭素としては、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、および炭素繊維から選ばれる少なくとも一種以上を含むことが好ましい。また、炭素の含有量は、特に限定はされないが、負極活物質100重量%に対して、1～20重量%であることが好ましい。炭素量が多すぎると、電極密度が低下し、ケイ素系化合物を含む負極活物質の特長である電池容量向上のメリットが小さくなるため、所望の電池容量とサイクル特定を考慮して炭素量を設定することが好ましい。
- [0036] 負極活物質層には、導電性を高めるため、必要に応じてカーボンブラックやアセチレンブラック等の導電剤を含んでいてもよい。導電剤の含有量は、負極活物質100質量部に対して5質量部以下とすることが好ましい。
- [0037] 負極活物質層の密度（電極密度）は、 1.0 g/cm^3 以上 2.0 g/cm^3 以下の範囲であることが好ましい。電極密度が低すぎる場合には充放電容量が低下する傾向があり、電極密度が高すぎる場合には負極を含む電極に電解液を含浸させることが困難となり、やはり充放電容量が低下する傾向がある。
- [0038] なお、負極活物質層中に小粒径粒子が含まれていると、サイクル特性が低下する傾向にある。粒径が大きすぎると、電気的特性が低下する傾向にある。このため、負極活物質層に含まれる活物質粒子の平均粒径 D_{50} は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下にあることが好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下にあることがより好ましい。
- [0039] 負極における負極活物質層は、例えば、上記の方法で形成した負極活物質と、負極バインダとを溶剤に分散・混練し、得られたスラリーを負極集電体の上に塗布し、高温雰囲気乾燥することにより形成することができる。負極バインダの含有量は、負極活物質100質量部に対して5～20質量部とすることが好ましい。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などが好適である。負極集電体としては、電気化学的な安定性から、銅、ニッケル、銀、又はそれらの合金が好ましい。負極集電体の形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。必要に応じて、負極活物質層を常温

又は高温下でプレス処理することで、電極密度を高めることもできる。

[0040] 本実施形態によるリチウムイオン二次電池は、負極に、Liがドーピングされている。ケイ素酸化物を含む活物質は、内部に存在する酸素の存在により、リチウムとの不可逆反応が生じるが、負極にリチウムをあらかじめドーピングすることにより、さらなるエネルギー密度の向上を図ることが出来る。

[0041] このリチウムイオン二次電池は、電池電圧が4.2Vに達したときの、負極に挿入されるリチウム量を M_a （原子数）とし、正極から放出されるリチウム量を M_c （原子数）とし、前記負極にドーピングされたリチウム量を M_{Li} （原子数）としたとき、下記式（1）及び（2）：

$$1.2 \leq M_a / M_c \leq 1.9 \quad (1)$$

$$1.0 < M_a / (M_c + M_{Li}) < 1.6 \quad (2)$$

を満たすことが好ましい。

[0042] 本実施形態によれば、式（2）を満たすように負極にLiがドーピングされ、バインダにもLiが吸蔵されるため、エネルギー密度とサイクル特性を向上することができる。

[0043] 上記の式（1）及び式（2）で規定される条件は、定格容量が得られる状態に二次電池があるときに、満足するものであることが望ましい。特に、定電流（1C）にて4.2Vまで充電した後、定電圧4.2Vにて充電を行い、合計2.5時間（定電流充電と定電圧充電の合計時間）の充電を行い、定電流（1C）にて2.7Vまで放電を行ったときに発現される電気量が定格容量以上である状態に当該電池があることが好ましい。

[0044] 負極のリチウム量 M_a は、充電状態における負極のリチウム量 M_{a1} と放電状態における負極のリチウム量 M_{a2} の差に相当する。正極のリチウム量 M_c は、放電状態における正極のリチウム量 M_{c2} と充電状態における正極のリチウム量 M_{c1} の差に相当する。

[0045] 負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} は、放電状態における負極のリチウム量 M_{a2} に等しい。すなわち、このリチウム量は、充放電反応には寄与しない容量に相当し、初回充放電後においてもドーピングされたリチウム量の推定は可

能である。

[0046] 充電状態と放電状態における正極及び負極のリチウム量は、例えば ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析）による定量分析を行って得ることができる。ICP発光分析以外に、例えば ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析）や、イオンクロマトグラフィー分析等により定量分析を行うことができる。

[0047] なお、充電状態および放電状態とは、定格の充放電を行った状態を意味する。定格の充放電における充電状態とは、定電流（1 C）にて4.2 Vまで充電した後、定電圧4.2 Vにて充電を行い、合計2.5時間（定電流充電と定電圧充電の合計時間）の充電を行った状態とし、放電状態とは、定電流（1 C）にて2.7 Vまで放電を行った状態と定義することができる。

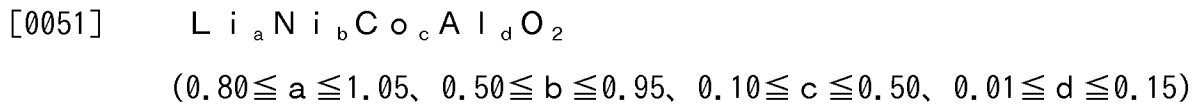
[0048] 本実施形態においては、電池の作製前に負極にリチウムをドーピングすることができる。リチウムを負極にドーピングする方法としては、電解液の存在下で負極とリチウムを導通させる方法、負極活物質層にリチウムを蒸着させる方法が挙げられる。また、粉末状の負極活物質にリチウムをドーピングし、このドーピングした負極活物質を用いて負極を形成することもできる。

[0049] （正極）

本発明の実施形態による二次電池において、正極活物質層に含まれる正極活物質としては、例えば、マンガン酸リチウム；コバルト酸リチウム；ニッケル酸リチウム；これらのリチウム化合物の二種以上の混合物；前記リチウム化合物のマンガン、コバルト、ニッケルの部分をアルミニウム、マグネシウム、チタン、亜鉛などの他の金属元素でその一部若しくは全部を置換したもの；リン酸鉄リチウムなどを用いることができる。

[0050] また、マンガン酸リチウム；マンガン酸リチウムのマンガンの部分の一部を少なくともニッケルで置換したニッケル置換マンガン酸リチウム；ニッケル酸リチウム；ニッケル酸リチウムのニッケルの部分の一部を少なくともコバルトで置換したコバルト置換ニッケル酸リチウム；これらのリチウム化合物のマンガン又はニッケルの部分を他の金属元素（例えばアルミニウム、マ

グネシウム、チタン、亜鉛の少なくとも一種）で置換した活物質を用いることができる。例えば、以下の組成式で示される活物質を用いることができる。



[0052] 正極活物質層は、正極活物質と、正極バインダとを溶剤に分散・混練し、得られたスラリーを正極集電体の上に塗布し、高温雰囲気乾燥することにより形成することができる。正極バインダとして主に用いられるのは、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などが好適である。正極集電体としては、有機電解液中での高い耐食性が求められることから、アルミニウムや、アルミニウムを主成分とする合金を用いることができる。

[0053] 本発明の実施形態による二次電池において、セパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等からなる多孔性フィルムを用いることができる。

[0054] 本発明の実施形態による二次電池において、電解液としては、1種又は2種以上の非水溶媒に、リチウム塩を溶解させた非水系電解液を用いることができる。非水溶媒としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、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；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；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル；γ-ブチロラクトンなどのγ-ラクトン；1,2-エトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）などの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテルが挙げられる。

[0055] その他、非水溶媒として、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン

、ジオキソラン誘導体、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピオニトリル、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、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、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を用いることもできる。

[0056] 非水溶媒に溶解させるリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 LiBr 、 LiI 、 LiSCN 、 LiCl 、イミド類などが挙げられる。また、非水系電解液の代わりにポリマー電解質を用いてもよい。

[0057] 本発明の実施形態による二次電池において、外装体としては、缶ケースや外装フィルム等を用いることができる。缶ケースとしては、ステンレス缶が多く用いられる。外装フィルムとしては、接着層としてのポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-メタクリル酸共重合体やエチレン-アクリル酸共重合体を金属イオンで分子間結合させたアイオノマー樹脂等の熱可塑性樹脂を有するラミネートフィルムが用いられる。

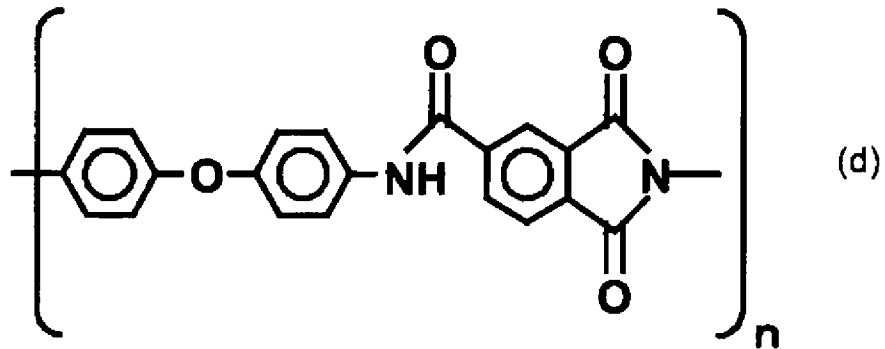
実施例

[0058] 以下、本実施形態に係る実施例について説明する。

[0059] 以下の実施例、参考例および比較例においては、下記式(d)：

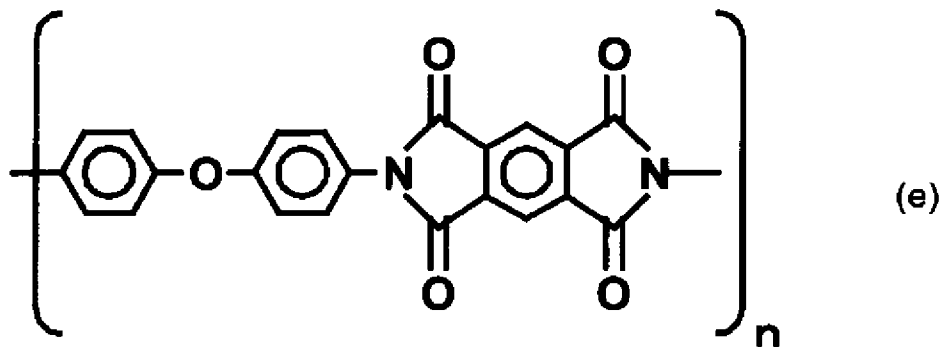
[0060]

[化4]



で表されるポリアミドイミド、および下記式 (e) :

[0061] [化5]



で表されるポリイミドを用いた。

[0062] (実施例 1)

負極活物質として、レーザ回折・散乱法により測定される平均粒径 D_{50} が $5\mu\text{m}$ となるように調整された、酸化ケイ素粒子（ケイ素／酸素＝ $1/1.05$ （原子数比））を準備し、その酸化ケイ素粒子 85 重量部に、バインダ溶液として上記式 (d) で表されるポリアミドイミド-NMP 溶液 50 重量部（最終的に得られるポリアミドイミド 10 重量部に相当）、及び平均粒径 D_{50} が $5\mu\text{m}$ となるように調整された、天然黒鉛粉末 5 重量部を混合し、さらに溶剤としてのNMPを加えて溶解・分散させることで、負極電極材料のスラリーを作製した。このスラリーを厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔の両面に $160\times 90\text{mm}$ の四角形の形状に塗布し、乾燥炉にて 125°C で 5 分間の乾燥処理を行った後、ロールプレスにて圧縮成型を行い、再び乾燥炉にて 300°C で 10 分間の乾燥処理を行って、負極集電体の両面に負極活物質層を形成した

。

[0063] その際、形成した負極活物質層の重量は、活物質容量（金属リチウムに対して電位 0.02 V に達したときの負極の初回充電容量；以下、負極において同様）1.20 Ah に相当する重量とした。

[0064] このようにして、負極集電体の両面に負極活物質層を形成したものを 1 枚作製し、それを 160 × 90 mm の四角形の形状に打ち抜いた。

[0065] さらに、負極集電体の両面に形成された負極活物質層の上に、活物質容量（負極にドーピングされたリチウムの容量。以下、金属リチウムにおいて同様）0.10 Ah に相当する重量の金属リチウムを蒸着して、負極とした。

[0066] 一方、コバルト酸リチウムからなる正極活物質粒子 92 重量部に、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン 4 重量部、及び導電剤としてのカーボン粉末（非晶質炭素粉末）4 重量部を混合し、さらに溶剤としての NMP を加えて溶解・分散させることで、正極電極材料のスラリーを作製した。このスラリーを厚さ 20 μm のアルミニウム箔の片面に 160 × 90 mm の四角形の形状に塗布し、乾燥炉にて 125 °C で 5 分間の乾燥処理を行った後、ロールプレスにて圧縮成型を行うことで、正極集電体の片面に正極活物質層を形成した。

[0067] その際、形成した正極活物質層の重量は、活物質容量（金属リチウムに対して電位 4.3 V に達したときの正極の初回充電容量；以下、正極において同様）1.00 Ah に相当する重量とした。

[0068] こうして、正極集電体の片面に正極活物質層を形成したものを 2 枚作製し、それを 165 × 95 mm の四角形の形状に打ち抜いて、正極とした。

[0069] 次いで、ポリプロピレンの多孔性フィルムからなる 170 × 100 mm の四角形の形状のセパレータを用意した。そして、下から、正極、セパレータ、負極、セパレータ、正極の順に重ね合わせた積層体を得た。

[0070] 次いで、負極集電体に、電極の引き出しのためのニッケルからなる負極端子を、超音波接合によって融着した。また、負極端子の反対側で 2 枚の正極集電体を重ね合わせ、そこに電極の引き出しのためのアルミニウムからなる

正極端子を、超音波接合によって融着した。こうして、正極端子と負極端子とを対向する長辺部分に配置した。

[0071] 得られた積層体の両側から、接着層が積層セル側となるように外装フィルムを重ね合わせた後、外装フィルムの外周部が重なり合っている四辺中三辺を、ヒートシールにより熱融着（封止）させた。その後、電解液を注液し、真空下にて最後の一边を熱融着させた。

[0072] ここで、電解液としては、EC、DEC及びEMCを体積比で3：5：2の割合で混合した溶媒に、LiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解させたものを用いた。こうして得られたラミネート型電池では、負極端子及び正極端子の先端が、外装フィルムから互いに反対方向に向いて外部に突出している。このラミネート型電池を7個作製した。

[0073] （リチウム量の評価）

得られたラミネート型電池のうちの2個について、定格である4.2Vまでのフル充電を行った後、2.7Vまでの放電を行った。

[0074] そのうちの1個のセルについて、外装フィルムを剥がして正極及び負極を取り出した。この正極及び負極におけるリチウム量M_{c2}及びM_{a2}を、ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析）による定量分析を行うことにより求めた。

[0075] 次に、残りの1個について、さらに定格である4.2Vまでのフル充電を行った後、上記と同様にして外装フィルムを剥がして正極及び負極を取り出した。この正極及び負極におけるリチウム量M_{c1}及びM_{a1}を、ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析）による定量分析を行うことにより求めた。

[0076] 負極に挿入されるリチウム量M_aは、充電状態における負極のリチウム量M_{a1}から放電状態における負極のリチウム量M_{a2}の差で求められる。すなわち、

$$M_a = M_{a1} - M_{a2} \text{ の関係が成り立つ。}$$

[0077] 一方、正極から放出されるリチウム量M_cは、放電状態における正極のリチ

ウム量 M_{c2} から充電状態における正極のリチウム量 M_{c1} の差で求められる。
すなわち、

$$M_c = M_{c2} - M_{c1} \text{ の関係が成り立つ。}$$

[0078] また、負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} は、放電状態における負極のリチウム量 M_{a2} に相当する。すなわち、

$$M_{Li} = M_{a2} \text{ の関係が成り立つ。}$$

[0079] 以上の分析により求めた、 M_a 、 M_c 及び M_{Li} を表1に示す。表中のリチウム量（ M_a 、 M_c 及び M_{Li} ）は、実施例1の M_c を基準（1.00）とする原子数の相対比で示している。

[0080] （初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ増加率の評価）

得られた5個のラミネート型電池に対し、まず、20℃の定温雰囲気下において、定格である4.2Vまでのフル充電を行った後、2.7Vまでの放電を行ったときの放電容量を測定した。これを初回放電容量、すなわち充放電容量とした。次いで、45℃の定温雰囲気下において、各ラミネート型電池に対して4.2Vまでの充電と2.7Vまで放電とを1Cレートにより100回繰り返し、その100サイクル後の放電容量を20℃で測定した。なお、1Cレートとは、公称容量（mAh）を1時間で充放電する電流値をいう。初回放電容量に対する100サイクル後の放電容量の割合を計算し、これをサイクル特性とした。さらに、サイクル開始前と100サイクル後のそれぞれにおいて、各ラミネート型電池の厚さを測定し、セル厚さ増加率を計算した。得られた5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ増加率のそれぞれの平均値を、表1に示す。

[0081] （実施例2）

バインダ溶液として上記式（d）で表されるポリアミドイミド-NMP溶液25重量部（最終的に得られるポリアミドイミド5重量部）、及びポリアミック酸-NMP溶液25重量部（最終的に得られる上記式（e）で表されるポリイミド5重量部に相当）を準備した。それ以外は、実施例1と同様に実施した。得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入さ

れるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーブされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

[0082] また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ増加率のそれぞれの平均値を表1に示す。

[0083] (実施例3)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.20Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.15Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と同様に実施した。

[0084] 得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーブされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

[0085] また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ増加率のそれぞれの平均値を表1に示す。

[0086] (実施例4)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.90Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.20Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と同様に実施した。

[0087] 得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーブされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

[0088] また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ増加率のそれぞれの平均値を表1に示す。

[0089] (実施例5)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.90Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.80Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着

したこと以外は、実施例 1 と同様に実施した。

[0090] 得られたラミネート型電池のうちの 2 個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表 1 に示す。

また、得られたラミネート型電池のうちの 5 個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ増加率のそれぞれの平均値を表 1 に示す。

[0091] (比較例 1)

バインダ溶液として、ポリアミック酸-NMP 溶液 50 重量部（最終的に得られるポリイミド 10 重量部に相当）を準備した。それ以外は、実施例 1 と同様に実施した。得られたラミネート型電池のうちの 2 個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表 1 に示す。

また、得られたラミネート型電池のうちの 5 個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ増加率のそれぞれの平均値を表 1 に示す。

[0092] (参考例 1)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量 1.10 Ah に相当する重量とし、その上に活物質容量 0.05 Ah に相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例 1 と同様に実施した。

[0093] 得られたラミネート型電池のうちの 2 個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表 1 に示す。

[0094] また、得られたラミネート型電池のうちの 5 個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ増加率のそれぞれの平均値を表 1 に示す。

[0095] (比較例 2)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量 1.20 Ah に相当する重量と

し、金属リチウムの蒸着を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様に実施した。

[0096] 得られたラミネート型電池のうちの 2 個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表 1 に示す。

[0097] また、得られたラミネート型電池のうちの 5 個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ増加率のそれぞれの平均値を表 1 に示す。

[0098] (参考例 2)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量 1.20 Ah に相当する重量とし、その上に活物質容量 0.25 Ah に相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例 1 と同様に実施した。

[0099] 得られたラミネート型電池のうちの 2 個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表 1 に示す。

[0100] また、得られたラミネート型電池のうちの 5 個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ増加率のそれぞれの平均値を表 1 に示す。

[0101] (参考例 3)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量 1.90 Ah に相当する重量とし、その上に活物質容量 0.10 Ah に相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例 1 と同様に実施した。

[0102] 得られたラミネート型電池のうちの 2 個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表 1 に示す。

[0103] また、得られたラミネート型電池のうちの 5 個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ増加率のそれぞれの平均値を表 1 に示す。

[0104] (参考例4)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.90Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量1.05Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と同様に実施した。

[0105] 得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ増加率のそれぞれの平均値を表1に示す。

[0106] (参考例5)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量2.00Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.50Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と同様に実施した。

[0107] 得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

[0108] また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ増加率のそれぞれの平均値を表1に示す。

[0109] (比較例3)

負極活物質として、レーザ回折・散乱法により測定される平均粒径 D_{50} が $5\mu m$ となるように調整された、ケイ素粒子を準備し、そのケイ素粒子重量部に、バインダ溶液としてポリアミドイミド-NMP溶液50重量部（最終的に得られるポリアミドイミド10重量部に相当）、及び平均粒径 D_{50} が $5\mu m$ となるように調整された、天然黒鉛粉末5重量部を混合し、さらに溶剤としてのNMPを加えて溶解・分散させることで、負極電極材料のスラリーを作製した。このスラリーを厚さ $10\mu m$ の銅箔の両面に $160\times 90mm$

の四角形の形状に塗布し、乾燥炉にて125℃で5分間の乾燥処理を行った後、ロールプレスにて圧縮成型を行い、再び乾燥炉にて300℃で10分間の乾燥処理を行って、負極集電体の両面に負極活物質層を形成した。

[0110] その際、形成した負極活物質層の重量は、活物質容量（金属リチウムに対して電位0.02Vに達したときの負極の初回充電容量；以下、負極において同様）1.20Ahに相当する重量とした。

[0111] このようにして、負極集電体の両面に負極活物質層を形成したものを1枚作製し、それを160×90mmの四角形の形状に打ち抜いた。

[0112] さらに、負極集電体の両面に形成された負極活物質層の上に、活物質容量（負極にドーピングされたリチウムの容量。以下、金属リチウムにおいて同様）0.10Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着して、負極とした。負極を作製する工程以外は、実施例1と同様に実施した。

[0113] 得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

[0114] また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ増加率のそれぞれの平均値を表1に示す。

[0115] （比較例4）

負極活物質として、レーザ回折・散乱法により測定される平均粒径 D_{50} が5 μ mとなるように調整された、酸化ケイ素粒子（ケイ素／酸素＝1／1.05（原子数比））を準備し、その酸化ケイ素粒子90重量部に、バインダ溶液としてポリアミドイミド-NMP溶液50重量部（最終的に得られるポリアミドイミド10重量部に相当）、さらに溶剤としてのNMPを加えて溶解・分散させることで、負極電極材料のスラリーを作製した。このスラリーを厚さ10 μ mの銅箔の両面に160×90mmの四角形の形状に塗布し、乾燥炉にて125℃で5分間の乾燥処理を行った後、ロールプレスにて圧縮成型を行い、再び乾燥炉にて300℃で10分間の乾燥処理を行って、負極

集電体の両面に負極活物質層を形成した。

[0116] その際、形成した負極活物質層の重量は、活物質容量（金属リチウムに対して電位 0.02 V に達したときの負極の初回充電容量；以下、負極において同様）1.20 Ah に相当する重量とした。

[0117] このようにして、負極集電体の両面に負極活物質層を形成したものを 1 枚作製し、それを 160 × 90 mm の四角形の形状に打ち抜いた。

[0118] さらに、負極集電体の両面に形成された負極活物質層の上に、活物質容量（負極にドーピングされたリチウムの容量。以下、金属リチウムにおいて同様）0.10 Ah に相当する重量の金属リチウムを蒸着して、負極とした。負極を作製する工程以外は、実施例 1 と同様に実施した。

[0119] 得られたラミネート型電池のうちの 2 個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表 1 に示す。

[0120] また、得られたラミネート型電池のうちの 5 個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ増加率のそれぞれの平均値を表 1 に示す。

[0121]

[表1]

項目 試料	負極活物質		リチウム量 ^{*3)}					評価結果		
	負極活物質	負極バインダ	負極 M_a	金属 リチウム M_{Li}	正極 M_c	$M_a/$ M_c	$M_a/$ (M_c+M_{Li})	初回放電 容量 (mAh)	サイクル 特性 (%)	セル厚さ 増加率 (%)
実施例 1	SiOx/C	PAI ^{*1)}	1.2	0.10	1.00	1.2	1.09	791	90	9
実施例 2	SiOx/C	PI ^{*2)} + PAI	1.2	0.10	1.00	1.2	1.09	772	91	8
実施例 3	SiOx/C	PAI	1.2	0.15	1.00	1.2	1.04	793	88	9
実施例 4	SiOx/C	PAI	1.9	0.20	1.00	1.9	1.58	773	91	8
実施例 5	SiOx/C	PAI	1.9	0.80	1.00	1.9	1.06	818	86	9
比較例 1	SiOx/C	PI	1.2	0.20	1.00	1.2	1.09	750	85	9
参考例 1	SiOx/C	PAI	1.1	0.05	1.00	1.1	1.05	709	82	11
比較例 2	SiOx/C	PAI	1.2	0	1.00	1.2	1.20	636	85	8
参考例 2	SiOx/C	PAI	1.2	0.25	1.00	1.2	0.96	788	62	10
参考例 3	SiOx/C	PAI	1.9	0.10	1.00	1.9	1.73	727	87	9
参考例 4	SiOx/C	PAI	1.9	1.05	1.00	1.9	0.93	823	36	10
参考例 5	SiOx/C	PAI	2.0	0.50	1.00	2.0	1.33	811	54	13
比較例 3	Si/C	PAI	1.2	0.10	1.00	1.2	1.09	822	15	32
比較例 4	SiOx	PAI	1.2	0.10	1.00	1.2	1.09	656	90	8

*1) PAI = ポリアミドイミド

*2) PI = ポリイミド

*3) リチウム量は、実施例 1 の M_c を基準とする原子数比を表す。

- [0122] 実施例 1 ～ 5 と比較例 1 の結果とを比べると、実施例 1 ～ 5 で得られたラミネート型電池は、初回放電容量およびサイクル特性いずれも比較例 1 で得られたラミネート型電池より有意に優れており、セル厚さ増加率も比較例 1 の結果より大きいものはない。したがって、実施例 1 ～ 5 の条件の場合、二次電池として特に好ましい。
- [0123] さらに、表 1 に示した実施例 1, 2 及び比較例 1 の評価結果から、以下のことが分かる。すなわち、リチウムイオン二次電池において、負極バインダの少なくともその一部が、アミド結合を有する材料であるポリアミドイミドであることにより、初回放電容量の向上、及び伝導性の向上によるサイクル特性の改善につながる。これは、比較例 1 では、リチウムとポリイミドの一部に不可逆反応が生じるが、実施例 1 及び 2 ではポリアミドイミドの割合が増加するため、不可逆反応は減少するからであると考えられる。
- [0124] 比較例 2 は負極にドーピングさせるリチウムの容量 C_{Li} が 0（すなわち M_{Li} が 0）であり、リチウムドーピングがないことにより明らかに初回放電容量が大幅に低い。
- [0125] 比較例 3 では、負極中に酸化ケイ素を混合していないが、実施例 1 ～ 5 と比べて明らかにサイクル特性の低下が見られた。これは、比較例 3 では、酸化ケイ素を含有することによる粒子の体積変化抑制のメリットが得られず、粒子の体積変化が大きくなり、充放電毎に粒子にクラックが生じ、導電性が失われたためと考えられる。
- [0126] また、比較例 4 では、負極中に天然黒鉛粉末を混合していないが、明らかに容量の低下が見られた。これはセル抵抗が大きく、リチウムドーピングによる放電容量向上のメリットが得られなくなったためと考えられる。
- [0127] 一方、参考例 1 のように M_a/M_c が 1.2 より小さい場合、リチウムのドーピングによる初回放電容量の増加が小さい傾向がある。これは、 M_a/M_c が 1.2 より小さいと、負極にドーピングさせるリチウムの容量 C_{Li} （すなわち M_{Li} ）を、十分に大きくできないからである。また、参考例 5 のように M_a/M_c が 1.9 より大きい場合、サイクル特性が低下する傾向がある。これは、 M_a

／ M_c が1.9より大きいと、放電時に正極の電位が大幅に低下しやすくなり、正極のリチウムが過剰に失われ結晶構造の破壊により、正極の劣化を招くからであると考えられる。

[0128] さらに、参考例2、参考例4のように $M_a / (M_c + M_{Li})$ が1.0以下の場合、サイクル特性が低下する傾向がある。これは、負極上に余剰なリチウムが析出しやすくなるためと考えられる。

[0129] また、参考例3のように $M_a / (M_c + M_{Li})$ が1.6以上の場合も同様に、45℃100サイクル後のサイクル特性が低下する傾向がある。これは、放電時の負極劣化が大きくなるためと考えられる。

[0130] 実施例1では、酸化ケイ素と天然黒鉛粉末を混合した例を示しているが、負極の作製としてはこれに限定されるものではない。

[0131] 例えば、酸化ケイ素粒子と、フェノール樹脂を混合し、窒素雰囲気下で焼成させた場合、及び酸化ケイ素粒子表面に炭素を蒸着させた場合においても、同様の特性が得られる。このことから、良好な初回放電容量とサイクル特性は、酸化ケイ素と炭素が両方存在する負極により得られることがわかる。

[0132] 以上示したように、本実施形態によれば、電池の初期特性、ひいてはエネルギー密度において、さらに、45℃100サイクル後のサイクル特性において、従来のリチウムイオン二次電池よりも優れた特性を得ることができる。なお、上記説明は、本実施形態に係る場合の効果について説明するためのものであって、これによって特許請求の範囲に記載の発明を限定し、或いは特許請求の範囲を減縮するものではない。また、本実施形態の各部の構成は、上記の形態に限らず、特許請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能である。

産業上の利用可能性

[0133] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、電気自動車におけるエネルギー回生用途、エンジン駆動、太陽電池との組合せによる蓄電用途、産業機器の非常用電源、民生機器の駆動など、リチウムイオン二次電池を適用し得る製品に利用することができる。

符号の説明

- [0134] 1 負極活物質層
2 負極集電体
3 正極活物質層
4 正極集電体
5 セパレータ
6 負極端子
7 正極端子
8 外装体

請求の範囲

[請求項1] 正極、セパレータ、負極の順に積層した構造を有するリチウムイオン二次電池であって、

前記負極は、少なくともケイ素酸化物と炭素とを含む負極活物質と、アミド結合を有する化合物を含む負極バインダとを含み、かつ、前記負極にリチウムがあらかじめドーピングされていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項2] 前記アミド結合を有する化合物は、ポリアミドイミドを含有することを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項3] 電池電圧が4.2 Vに達したときの、負極に挿入されるリチウム量を M_a （原子数）とし、正極から放出されるリチウム量を M_c （原子数）とし、前記負極にドーピングされたりチウム量を M_{Li} （原子数）としたとき、下記式（1）及び（2）：

$$1.2 \leq M_a / M_c \leq 1.9 \quad (1)$$

$$1.0 < M_a / (M_c + M_{Li}) < 1.6 \quad (2)$$

を満たす、請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項4] 正極、セパレータ、負極の順に積層した構造を有するリチウムイオン二次電池の製造方法であって、

少なくともケイ素酸化物と炭素とを含む負極活物質と、アミド結合を有する化合物を含む負極バインダとを含む負極活物質層を、負極集電体上に形成する工程と、

前記負極活物質層にリチウムをドーピングする工程と、

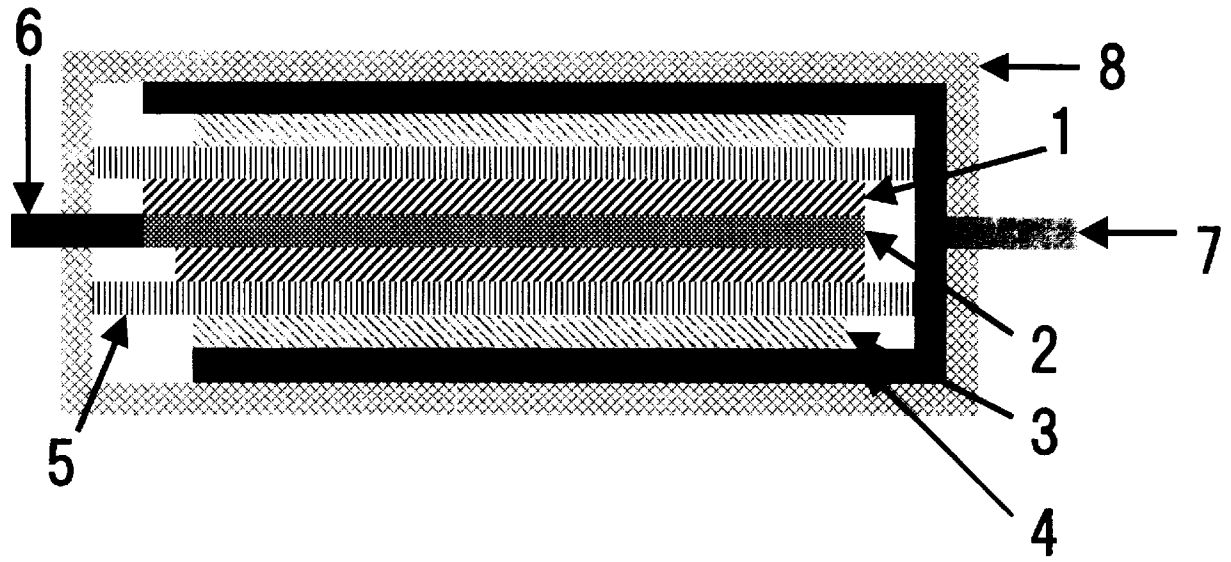
を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

[請求項5] 前記式（1）及び式（2）を満たすように、前記正極に含まれる正極活物質の重量、前記負極活物質の重量、及び前記負極にドーピングするリチウムの重量を設定することを特徴とする、請求項4に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

[請求項6] 前記負極活物質層にリチウムを蒸着させることによりドーピングするこ

とを特徴とする、請求項 4 または 5 に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067928

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0585(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/1391(2010.01)i,
H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M4/62
(2006.01)i, H01M10/052(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)

H01M10/0585, H01M4/131, H01M4/1391, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/587,
H01M4/62, H01M10/052

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	WO 2012/015033 A1 (NEC Corp.), 02 February 2012 (02.02.2012), paragraphs [0029] to [0030], [0041] to [0055], [0059]; fig. 3 & JP 2012-199216 A & US 2013/0108914 A1 & EP 2600457 A & CN 103155260 A	1-6
A	JP 2012-043691 A (NEC Energy Devices, Ltd.), 01 March 2012 (01.03.2012), paragraphs [0064], [0073] (Family: none)	1-6
A	JP 2006-012576 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 January 2006 (12.01.2006), paragraphs [0026], [0035] (Family: none)	1-6

☒ 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
12 September, 2013 (12.09.13)

Date of mailing of the international search report
24 September, 2013 (24.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067928

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-160986 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 22 July 2010 (22.07.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2010-160983 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 22 July 2010 (22.07.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/0585 (2010.01)i, H01M4/131 (2010.01)i, H01M4/1391 (2010.01)i, H01M4/36 (2006.01)i, H01M4/48 (2010.01)i, H01M4/587 (2010.01)i, H01M4/62 (2006.01)i, H01M10/052 (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 (I P C))

Int.Cl. H01M10/0585, H01M4/131, H01M4/1391, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/587, H01M4/62, H01M10/052

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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	WO 2012/015033 A1 (日本電気株式会社) 2012.02.02, [0029]-[0030], [0041]-[0055], [0059], 図 3 & JP 2012-199216 A & US 2013/0108914 A1 & EP 2600457 A & CN 103155260 A	1-6
A	JP 2012-043691 A (NECエナジーデバイス株式会社) 2012.03.01, [0064], [0073] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2006-012576 A (信越化学工業株式会社) 2006.01.12, [0026], [0035] (ファミリーなし)	1-6

☒ 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

1 2 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 9 . 2 0 1 3

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

吉田 安子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

4 4 9 4

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
A	JP 2010-160986 A (日産自動車株式会社) 2010.07.22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2010-160983 A (日産自動車株式会社) 2010.07.22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6