

(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
2016 年 9 月 1 日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/136227 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 2/26 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 10/0587 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000921
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 22 日(22.02.2016)
- (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 2015-038618 2015 年 2 月 27 日(27.02.2015) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5748534 大阪府大東市三洋町 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 長谷川 和弘(HASEGAWA, Kazuhiro). 草河 孝一(KUSAGAWA, Koichi). 長崎 顕(NAGASAKI, Akira).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP).

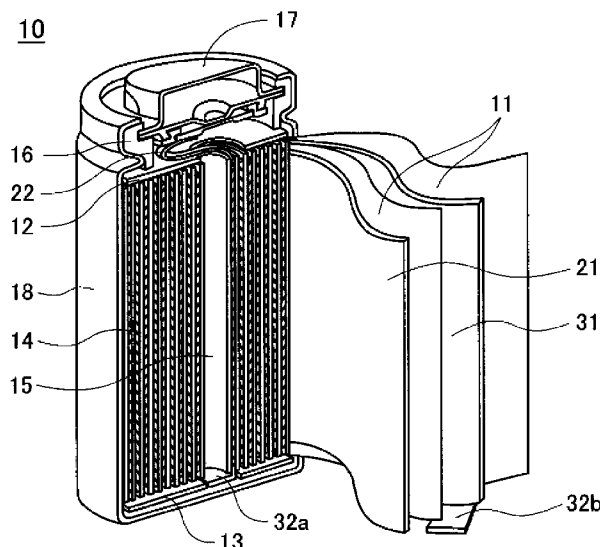
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: The present invention relates to a non-aqueous electrolyte secondary battery which is provided with: a positive electrode plate in which a positive electrode mixture layer containing a positive electrode active material is formed on a positive electrode collector; a negative electrode plate in which a negative electrode mixture layer containing a negative electrode active material is formed on a negative electrode collector; a separator; a nonaqueous electrolyte; an outer casing can; and a sealing body. This nonaqueous electrolyte secondary battery is configured such that: the positive electrode plate and the negative electrode plate are wound together with the separator being interposed therebetween; the positive electrode active material contains a lithium nickel composite oxide that contains cobalt and aluminum as constituent elements; the negative electrode active material contains graphite and a silicon material; the negative electrode plate has negative electrode collector exposed portions, where a negative electrode active material layer is not formed, at both ends in the longitudinal direction; and negative electrode tabs are respectively connected to the negative electrode collector exposed portions.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/136227 A1



本発明は、正極集電体に正極活物質を含む正極合剤層が形成された正極板と、負極集電体に負極活物質を含む負極合剤層が形成された負極板と、セパレータと、非水電解質と、外装缶と、封口体とを備え、正極板と負極板は前記セパレータを介して巻回されており、正極活物質は構成元素としてコバルトとアルミニウムを有するリチウムニッケル複合酸化物を含み、負極活物質は黒鉛とケイ素材料を含み、負極板は長手方向の両端部に負極活物質層が形成されていない負極集電体露出部を有し、負極集電体露出部のそれぞれに負極タブが接続されている非水電解質二次電池に関する。

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、負極活物質として黒鉛とケイ素材料を含み、両端に負極タブが接続された負極板を有する非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、非水電解質二次電池はスマートフォン、タブレット型コンピュータ、ノートパソコン及び携帯型音楽プレイヤーなどの携帯型電子機器の駆動電源として広く用いられている。さらに非水電解質二次電池の用途は電動工具、電動アシスト自転車及び電気自動車などに拡大しており、非水電解質二次電池には高容量化とともに高出力化も求められている。

[0003] 非水電解質二次電池の負極活物質としては黒鉛などの炭素材料が主に用いられている。炭素材料はリチウム金属に匹敵する放電電位を有しながら、充電時のリチウムのデンドライト成長を抑制することができる。そのため、炭素材料を負極活物質として用いることで安全性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。黒鉛はリチウムイオンを LiC_6 の組成になるまで吸蔵することができ、その理論容量は 372 mAh/g を示す。

[0004] ところが、現在使用されている炭素材料は既に理論容量に近い容量を示しており、負極活物質を改良することによる非水電解質二次電池の高容量化は難しくなっている。そこで、近年は炭素材料よりも高い容量を有するケイ素やその酸化物などのケイ素材料が非水電解質二次電池の負極活物質として注目されている。例えば、ケイ素は $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ の組成となるまでリチウムイオンを吸蔵することができ、その理論容量は 4200 mAh/g を示す。そのため、ケイ素材料を負極活物質として用いることで、非水電解質二次電池を高容量化することができる。

[0005] ケイ素材料は炭素材料と同様に充電時のリチウムのデンドライト成長を抑制することができる。しかし、ケイ素材料は炭素材料に比べて充放電に伴う

体積変化が大きいため、負極活物質の微粉化や導電ネットワークからの脱落などが原因で炭素材料に比べてサイクル特性が劣るという問題を有している。

[0006] 特許文献1は、負極活物質としてS i とOを構成元素に含む材料及び黒鉛を含有する負極合剤層と、正極活物質としてN i やM nなどを必須の構成元素とするリチウム遷移金属複合酸化物を含有する正極合剤層とを有する非水電解質二次電池を開示している。S i とOを構成元素に含む材料の比率を所定範囲に規定することで、高容量で良好な電池特性を有する非水電解質二次電池が得られることが報告されている。

[0007] 非水電解質二次電池の出力特性を向上させる手段として、特許文献2は非水電解質二次電池の負極板の両端に設けられた負極活物質の未塗布領域のそれぞれに負極タブを接続することを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2010-212228号公報

特許文献2：特開2001-110453号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者らが検討したところ、負極活物質として酸化ケイ素を用いた場合に負極板の両端のそれぞれに負極タブを接続するとサイクル特性が低下するという課題が判明した。その原因を調べたところ、充放電サイクルに伴って電極体の変形していることがわかった。電極体の変形が均一な電極反応を阻害してサイクル特性を低下させているものと考えられる。このことは、酸化ケイ素だけでなくケイ素を含むケイ素材料に共通する課題である。

[0010] 負極板に接続された負極タブは負極外部端子と電氣的に接続される。円筒形電池の場合は外装缶が負極外部端子として機能するため、負極板の両端に接続された負極タブはいずれも外装缶の底部に固定される。つまり、負極板

の両端が外装缶によって固定されるため、負極活物質の充放電に伴う体積変化のために電極体が変形しやすい。特に、ケイ素や酸化ケイ素などのケイ素材料のように充放電に伴う体積変化の大きな負極活物質は上記の問題を引き起こしやすい。

[0011] 本発明は上記に鑑みてなされたものであり、充放電に伴う電極体の変形を抑制することで出力特性とサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 上記課題を解決するために本発明の一態様に係る非水電解質二次電池は、正極集電体に正極活物質を含む正極合剤層が形成された正極板と、負極集電体に負極活物質を含む負極合剤層が形成された負極板と、セパレータと、非水電解質と、外装缶と、封口体とを備え、正極板と負極板はセパレータを介して巻回されており、正極活物質はリチウムニッケル複合酸化物を含み、リチウムニッケル複合酸化物が一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{O}_2$ ($0 < a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.2$ 、 $0 < d < 0.05$ 、 $b + c + d = 1$) で表され、負極活物質は黒鉛とケイ素材料を含み、酸化ケイ素の含有量は黒鉛と酸化ケイ素の合計質量に対して4質量%以上20質量%以下であり、負極板は長手方向の両端部に負極活物質層が形成されていない負極集電体露出部を有し、負極集電体露出部のそれぞれに負極タブが接続されている。

[0013] 本発明の他の態様に係る非水電解質二次電池は、正極活物質として一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{O}_2$ ($0 < a \leq 1.2$ 、 $0.88 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.12$ 、 $0 < d < 0.05$ 、 $b + c + d = 1$) で表されるリチウムニッケル複合酸化物を用いることができる。

[0014] 本発明の他の態様に係る非水電解質二次電池は、正極活物質として一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{M}_e\text{O}_2$ (MはFe、Cu、Mg、Ti、Zr、Ce及びWからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 $0 < a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.2$ 、 $0 < d < 0.05$ 、 $0 < e < 0.01$ 、 $b + c + d + e = 1$) で表されるリチウムニッケル複合酸化物を用いるこ

とができる。

[0015] 本発明の他の態様に係る非水電解質二次電池は、正極活物質として一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{M}_e\text{O}_2$ (MはFe、Cu、Mg、Ti、Zr、Ce及びWからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 $0 < a \leq 1.2$ 、 $0.88 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.12$ 、 $0 < d < 0.05$ 、 $0 < e < 0.01$ 、 $b + c + d + e = 1$) で表されるリチウムニッケル複合酸化物を用いることができる。

[0016] ケイ素材料として、ケイ素及び酸化ケイ素を用いることができる。酸化ケイ素には、一般式 SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$) で表される酸化ケイ素を用いることが好ましい。ケイ素は単体で用いることもできるが、黒鉛や一般式 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ ($0 < z < 2$) で表されるケイ酸リチウムとの複合体として用いることが好ましい。

発明の効果

[0017] 本発明の一態様によれば、出力特性とサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池の断面斜視図である。

[図2]図2は本発明の一実施形態に係る正極板の平面図である。

[図3]図3は本発明の一実施形態に係る負極板の平面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明を実施するための形態について実験例を用いて詳細に説明する。なお、本発明は下記の形態に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することができる。

[0020] (実験例1)

(正極活物質の作製)

$\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるニッケル複合酸化物の金属元素の総モル数に対してリチウム元素のモル数が1.025の割合になるように

水酸化リチウムを混合した。この混合物を酸素雰囲気中で、750℃で18時間焼成して、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物を作製した。

[0021] (正極板の作製)

正極活物質としての $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ が100質量部、導電剤としてのアセチレンブラックが1質量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)が0.9質量部となるように混合した。この混合物を分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に投入し、混練して正極合剤スラリーを調製した。この正極合剤スラリーをドクターブレード法により厚み15 μm のアルミニウム製の正極集電体の両面に塗布し、乾燥して正極合剤層23を形成した。このとき、完成した正極板21の一端部に対応する位置に正極合剤層23が形成されていない正極集電体露出部24を設けた。この正極合剤層23をローラーにより圧縮し、所定のサイズに切断した。最後に、正極集電体露出部24にアルミニウム製の正極タブ22を接続して図2に示す正極板21を作製した。

[0022] (負極活物質の作製)

ケイ素材料としてSiO(一般式 SiO_x の $x=1$ に対応)の組成を有する酸化ケイ素を用いた。SiOを炭化水素系のガスを含む不活性ガス雰囲気中で加熱し、炭化水素系のガスを熱分解させる化学蒸着(CVD)法によりSiOの表面を炭素で被覆した。炭素の被覆量はSiOの質量に対して10質量%とした。次に、炭素で被覆されたSiO粒子を不活性ガス雰囲気中において1000℃での不均化反応によりSiO粒子中に微細なSi相と SiO_2 相を形成して、所定の粒度に分級して負極活物質に用いるSiOを得た。このSiOの含有量が黒鉛とSiOの合計質量に対して5質量%となるようにSiOと黒鉛を混合して負極活物質を作製した。

[0023] (負極板の作製)

負極活物質が97質量部、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース(CMC)が1.5質量部、結着剤としてのスチレンブタジエンゴム(SBR

）が 1. 5 質量部となるように分散媒としての水に投入し、混練して負極合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを、厚み $8\ \mu\text{m}$ の銅製の負極集電体の両面にドクターブレード法により塗布し、乾燥して負極合剤層 33 を形成した。このとき、完成した負極板 31 の両端に対応する位置に負極合剤層 33 が形成されていない負極集電体露出部 34 a、34 b を設けた。この負極合剤層 33 をローラーにより圧縮し、所定サイズに切断した。最後に、負極集電体露出部 34 a、34 b のそれぞれに負極タブ 32 a、32 b を接続して図 3 に示す負極板 31 を作製した。なお、負極板 31 の巻始め側の負極タブ 32 a にはニッケル-銅の 2 層構造のクラッド材を用い、負極板 31 の巻終り側の負極タブ 32 b にはニッケル-銅-ニッケルの 3 層構造のクラッド材を用いた。

[0024] （電極体の作製）

上記のようにして作製した正極板 21 と負極板 31 を、ポリエチレン製の微多孔膜からなるセパレータ 11 を介して巻芯棒を用いて巻回し、巻芯棒を取り除いて中空部 15 を有する電極体 14 を作製した。

[0025] （非水電解質の調製）

エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）を 30 : 70 の体積比（1 気圧、25℃）で混合して非水溶媒を調製した。この非水溶媒に電解質塩としてのヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）を $1\ \text{mol/L}$ の濃度で溶解して非水電解質を調製した。

[0026] （非水電解質二次電池の作製）

電極体 14 の上下にそれぞれ上部絶縁板 12 と下部絶縁板 13 を配置した。次いで、負極板 31 の巻始め側に接続された負極タブ 32 a を電極体 14 の中心方向へ折り曲げた後、電極体 14 の巻終り側に接続された負極タブ 32 b を電極体 14 の中心で負極タブ 32 a に重なるように折り曲げて電極体 14 を外装缶 18 へ収納した。負極タブ 32 a、32 b と外装缶 18 は一対の電極を用いて抵抗溶接により溶接した。具体的には、電極体 14 の巻芯部に対応する中空部 15 に一方の電極である溶接棒を挿入して負極タブ 32 a

上に配置し、他方の電極を外装缶 18 の底部の中心にあてがって電極間に電圧を印加した。これにより、負極タブ 32 a のニッケル層と負極タブ 32 b のニッケル層の接触部と、負極タブ 32 b のニッケル層と外装缶 18 の底部との接触部が溶接された。正極タブ 22 は封口体 17 に接続した。非水電解質を外装缶 18 の内部へ注液した後、封口体 17 を外装缶 18 の開口部にガasket 16 を介してかしめ固定して、直径 18 mm、高さ 65 mm の図 1 に示す非水電解質二次電池 10 を作製した。

[0027] (実験例 2)

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物を用いたこと以外は実験例 1 と同様にして実験例 2 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0028] (実験例 3)

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物を用いたこと以外は実験例 1 と同様にして実験例 3 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0029] (実験例 4)

S i O の含有量を黒鉛と S i O の合計質量に対して 4 質量%としたこと以外は実験例 2 と同様にして実験例 4 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0030] (実験例 5)

S i O の含有量を黒鉛と S i O の合計質量に対して 7 質量%としたこと以外は実験例 2 と同様にして実験例 5 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0031] (実験例 6)

S i O の含有量を黒鉛と S i O の合計質量に対して 10 質量%としたこと以外は実験例 2 と同様にして実験例 6 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0032] (実験例 7)

炭素で被覆された S i O に代えて、平均粒径（メジアン径 D 50）が $5\ \mu\text{m}$ である多結晶のケイ素（S i）を用いたこと以外は実験例 2 と同様にして

実験例 7 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0033] (実験例 8)

(ケイ素－黒鉛複合体の作製)

窒素ガス雰囲気中で、単結晶の Si 粒子をビーズミルとともに溶媒のメチルナフタレンへ投入し、平均粒径（メジアン径 D₅₀）が 0.2 μm になるように Si 粒子を湿式粉碎してケイ素含有スラリーを作製した。そのケイ素含有スラリーに黒鉛粒子と炭素ピッチを加えて混合し、炭素ピッチを炭化させた。その生成物を所定範囲の粒度になるように分級し、炭素ピッチを加えた。その炭素ピッチを炭化させて、Si 粒子及び黒鉛粒子が非晶質炭素で結着したケイ素－黒鉛複合体を作製した。この複合体中のケイ素の含有量は 20.9 質量%であった。

[0034] 炭素で被覆された SiO₂ に代えて、上記のようにして作製したケイ素－黒鉛複合体を用いたこと以外は実験例 2 と同様にして実験例 8 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0035] (実験例 9)

(ケイ素－ケイ酸リチウム複合体の作製)

不活性ガス雰囲気中で、Si 粒子とケイ酸リチウム (Li₂SiO₃) 粒子を、42 : 58 の質量比で混合し、その混合物を遊星ボールミルでミリング処理を行った。そして不活性ガス雰囲気中でミリング処理した粒子を取り出し、600℃で4時間の熱処理を不活性ガス雰囲気中で行った。熱処理した粒子（以下、母粒子という）を粉碎し、石炭ピッチと混合して800℃で5時間の熱処理を不活性ガス雰囲気中で行って母粒子の表面に炭素の導電層を形成した。導電層に含まれる炭素量は、母粒子及び導電層の合計質量に対して5質量%とした。最後に、母粒子を分級して平均粒径が5 μmのケイ素－ケイ酸リチウム複合体を得た。

[0036] (ケイ素－ケイ酸リチウム複合体の分析)

ケイ素－ケイ酸リチウム複合体の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果、複合体中に含まれる Si 粒子の平均粒径は 100 nm 未満であ

った。また、 Li_2SiO_3 相中に Si 粒子が均一に分散していることが確認された。ケイ素-ケイ酸リチウム複合体のXRDパターンには、 Si と Li_2SiO_3 に帰属される回折ピークが確認された。X線回折(XRD)パターンの $2\theta = 27^\circ$ 付近に現れる Li_2SiO_3 の面指数(111)の半値幅は 0.233 であった。なお、XRDパターンに SiO_2 に帰属される回折ピークは確認されず、 Si-NMR で測定した SiO_2 の含有量は検出下限値未満であった。

[0037] 炭素で被覆された SiO に代えて、上記のようにして作製したケイ素-ケイ酸リチウム複合体を用いたこと以外は実験例2と同様にして実験例9に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0038] (実験例10)

SiO の含有量を黒鉛と SiO の合計質量に対して2質量%としたこと以外は実験例1と同様にして実験例10に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0039] (実験例11)

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物を用いたこと以外は実験例1と同様にして実験例11に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0040] (実験例12)

負極タブ32aを負極集電体露出部34aに接続しなかったこと以外は実験例1と同様にして実験例12に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0041] (サイクル試験)

実験例1～12の各電池を 25°C の環境下で、 1500mA の定電流で電池電圧が 4.2V になるまで充電し、その後 4.2V の定電圧で電流が 60mA になるまで充電した。次いで、それぞれの電池を 10A の定電流で電池電圧が 2.5V になるまで放電した。この充放電を100サイクル繰り返した。

[0042] (電極体中空部の断面積の測定)

実験例 1 ～ 12 の各電池のサイクル試験前後の電極体 14 の巻回軸に垂直な断面を X 線によるコンピュータ断層撮影 (CT) で撮影した。撮影した写真から各電池の中空部 15 の断面積を測定し、サイクル試験前の中空部 15 の断面積 A1 と、サイクル試験後の中空部 15 の断面積 A2 を用いて以下の式から電極体変形率を算出した。

$$\text{電極体変形率 (\%)} = (A1 - A2) \div A1 \times 100$$

得られた結果を表 1 にまとめて示す。

[0043] [表1]

	正極	負極			電極体変形率
	活物質組成	Si材料種	Si材料含有量	タブ本数	
実験例1	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	SiO	5質量%	2	21%
実験例2	$\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	SiO	5質量%	2	15%
実験例3	$\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	SiO	5質量%	2	7%
実験例4	$\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	SiO	4質量%	2	13%
実験例5	$\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	SiO	7質量%	2	22%
実験例6	$\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	SiO	10質量%	2	41%
実験例7	$\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	Si	5質量%	2	18%
実験例8	$\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	Si-黒鉛複合体	5質量%	2	16%
実験例9	$\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	Si-Li ₂ SiO ₃ 複合体	5質量%	2	13%
実験例10	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	SiO	2質量%	2	18%
実験例11	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	SiO	5質量%	2	55%
実験例12	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	SiO	5質量%	1	6%

[0044] 表 1 から、実験例 11 に比べて実験例 1 ～ 10 はいずれも電極体変形率が減少していることがわかる。この結果は、電極体変形率を減少させるためにはコバルトとアルミニウムをリチウムニッケル複合酸化物の構成元素とする必要があることを示している。電極体変形率が減少する原因は明らかではないが、コバルトとアルミニウムを有するリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含む正極板が、負極板の充放電に伴う変形を緩衝する物理的な作用を発揮していることが推測される。

[0045] 実験例 1 ～ 3 の結果を比較すると、リチウムニッケル複合酸化物中のニッケル含有量の増加に伴って電極体の変形率が減少していることがわかる。特に、ニッケル含有量はリチウムニッケル複合酸化物に対して 91 mol % で

ある実験例3は負極タブを1本しか用いていない実験例12と同等レベルの電極体変形率を示している。この原因については明らかではないが、次のように推察される。ニッケル含有量が増加すると、正極活物質の表面にNiO相が形成されやすい。NiO相はリチウムニッケル複合酸化物の電子伝導性やイオン伝導性に影響を与える。そのため、ニッケル量の増加は電池電圧で制御される充電や放電の末期における負極の挙動に影響を与え、電極体の変形を抑制するように作用する。これに対して正極活物質中のMnはNiOの形成を抑制するため、実験例11の電極体の変形率が増加したものと考えられる。

[0046] 以上の結果から、リチウムニッケル複合酸化物中のニッケル含有量は80mol%以上が好ましく、88mol%以上がより好ましいことがわかる。

[0047] 実験例3～6の結果を比較すると、SiOの含有量の増加により電極体変形率が増加している。このように、充放電時の体積変化の大きなSiOの含有量が増えると電極体変形率の増加は免れない。しかし、SiOの含有量が多い場合でも、負極活物質中のケイ素材料の所定のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いることによる電極体変形率の低減効果は発揮される。そのため、SiOの含有量の上限値は特に制限されないが、SiOの含有量は黒鉛とケイ素材料の合計質量に対して20質量%以下が好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。SiOの含有量の下限値については特に制限はないが、高容量の非水電解質二次電池を得るためにSiOの含有量は4質量%以上であることが好ましい。

[0048] ケイ素、又はケイ素を含む複合体を用いた実験例7～9もSiOを用いた実験例2と同等の電極体変形率を示している。このように、ケイ素を単独で、又は複合体として用いたいずれの場合にもSiOと同様に電極体変形率が抑制される。

[0049] 以上の実験結果を参考にしつつ、本発明を実施するための形態についてさらに説明する。

[0050] 正極活物質としてのリチウムニッケル複合酸化物はコバルトとアルミニウ

ムを構成元素として含むことが必要である。また、リチウムニッケル複合酸化物のニッケル含有量は80mol%以上であることが好ましいため、本発明の一態様に係るリチウムニッケル複合酸化物は一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{O}_2$ ($0 < a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.2$ 、 $0 < d < 0.05$ 、 $b + c + d = 1$) で表すことができる。

[0051] 実施例の結果から、リチウムニッケル複合酸化物のニッケル含有量は88mol%以上であることがより好ましいことが示されている。そのため、本発明の他の一態様に係るリチウムニッケル複合酸化物は一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{O}_2$ ($0 < a \leq 1.2$ 、 $0.88 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.12$ 、 $0 < d < 0.05$ 、 $b + c + d = 1$) で表すことができる。

[0052] 上記一般式中のLi量を表すaは充放電中に変化することを考慮して上記の範囲としている。作製直後の非水電解質二次電池においては、 a は $0.95 \leq a \leq 1.2$ を満たすことが好ましい。

[0053] 本発明において、リチウムニッケル複合酸化物はFe、Cu、Mg、Ti、Zr、Ce及びWからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素をNi、Co及びAlのいずれかに代えて含むことができる。これらの元素の全含有量はリチウムニッケル複合酸化物中のリチウムを除く金属元素のモル数に対して1mol%未満であることが好ましい。これにより、非水電解質二次電池の安全性を改善することができる。なお、上記一般式はリチウムニッケル複合酸化物に不可避免的に含まれる不純物元素を排除するものではない。

[0054] ケイ素材料として酸化ケイ素を用いることができる。酸化ケイ素として、一般式 SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$) で表される酸化ケイ素を用いることが好ましい。 x が0.5未満の場合は SiO_x 中のSi比率が増加するため、充放電時の負極活物質の膨張収縮量が過大となりサイクル特性が低下する。 x が1.6以上の場合は、初回充放電時の負極の不可逆容量が増加するため電池容量が低下する。そのため x は0.5以上1.6未満であることが好ましい。

[0055] SiO_x は黒鉛に比べて電子伝導性が低いため、実施例で示したようにSi

O_x の表面を炭素で被覆することが好ましい。炭素の被覆量は SiO_x に対して0.1質量%以上10質量%以下であることが好ましい。ただし、 SiO_x の表面に炭素を被覆することは必ずしも必須ではなく、炭素を被覆しない場合であっても本発明の効果は十分に発揮される。

[0056] ケイ素材料として、ケイ素を単独で又は他の材料との複合体として用いることもできる。ケイ素には単結晶ケイ素、多結晶ケイ素、及び非晶質ケイ素のいずれも用いることができるが、結晶子の大きさが60nm以下の多結晶ケイ素及び非晶質ケイ素が好ましい。このようなケイ素を用いることで、充放電時の粒子の割れなどが抑制され、サイクル特性が向上する。ケイ素の平均粒径（メジアン径D50）は0.1 μm 以上10 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは0.1 μm 以上5 μm 以下である。このような平均粒径を有するケイ素を得るための手段として、ジェットミルやボールミルを用いた乾式粉碎法やビーズミルやボールミルを用いた湿式粉碎法が挙げられる。ケイ素はニッケル、銅、コバルト、クロム、鉄、銀、チタン、モリブデン、及びタングステンからなる群から選ばれる少なくとも1つの金属元素と合金化することもできる。

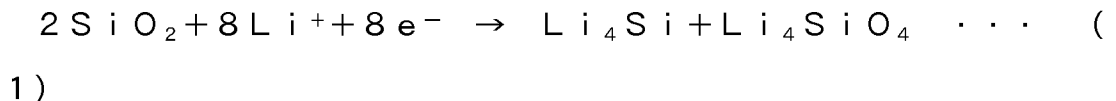
[0057] ケイ素と複合体を形成する材料として、ケイ素の充放電に伴う大きな体積変化を緩和する作用を有する材料を用いることが好ましい。そのような材料として、黒鉛及びケイ酸リチウムが例示される。

[0058] ケイ素－黒鉛複合体は、実験例8で示したようにケイ素粒子と黒鉛粒子が互いに非晶質炭素で結着されていることが好ましい。黒鉛粒子として、人造黒鉛及び天然黒鉛のいずれの粒子も用いることができる。ケイ素粒子と黒鉛粒子を結着する非晶質炭素の前駆体として、ピッチ系材料、タール系材料、及び、樹脂系材料を用いることができる。樹脂系材料として、ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、及びフェノール系樹脂が例示される。これらの非晶質炭素前駆体は、700～1300℃の熱処理を不活性ガス雰囲気中で行うことで非晶質炭素に変化させることができる。このように非晶質炭素がケイ素粒子と黒鉛粒子を結着する場合は、非晶質炭素はケイ素－黒鉛複合体の構成

要素に含まれる。ケイ素－黒鉛複合体中のケイ素含有量は10質量%以上60質量%以下であることが好ましい。

[0059] ケイ素－ケイ酸リチウム複合体は、実験例9で示したように、ケイ酸リチウム相中にケイ素粒子が分散した構造を有することが好ましい。ケイ素－ケイ酸リチウム複合体の表面を、 SiO_x と同様に炭素で被覆してもよい。その場合の炭素は任意の成分であり、ケイ素－ケイ酸リチウム複合体の構成要素ではない。ケイ素－ケイ酸リチウム複合体中のケイ素含有量は40質量%以上60質量%以下であることが好ましい。

[0060] ところで、 SiO_x は微視的には SiO_2 からなるマトリックス中に Si 粒子が分散した構造を有している。この SiO_2 が Si の充放電時の膨張、収縮を緩和するように作用していると考えられる。しかし、 SiO_x を負極活物質に用いた場合、充電時に SiO_2 が式(1)のようにリチウム(Li)と反応する。



[0061] SiO_2 とLiの反応によって生成した Li_4SiO_4 は可逆的にリチウムを挿入、脱離することができない。そのため、 SiO_x を負極活物質として含む負極には、初回充電時に Li_4SiO_4 の生成に伴う不可逆容量が蓄積される。一方、ケイ酸リチウムは SiO_x のような不可逆容量を蓄積する化学反応が起きないため、負極の初回充放電効率を低下させることなく Si の充放電時の体積変化を緩和することができる。

[0062] ケイ酸リチウムとして、実験例9で示した Li_2SiO_3 に限定されず、一般式 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ ($0 < z < 2$)で表されるケイ酸リチウムを用いることができる。また、XRDパターンにおけるケイ酸リチウムの(111)面の回折ピークの半値幅が 0.05° 以上であることが好ましい。これにより、ケイ素－ケイ酸リチウム複合体粒子内のリチウムイオン伝導性や Si の体積変化の緩和効果がさらに向上する。

[0063] 負極活物質として用いられる黒鉛としては、人造黒鉛及び天然黒鉛が例示

され、これらは単独で、又は混合して用いることができる。黒鉛の表面にも炭素を被覆することができる。

[0064] セパレータとしては、ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）のようなポリオレフィンを主成分とする微多孔膜を用いることができる。微多孔膜は1層単独で又は2層以上を積層して用いることができる。2層以上の積層セパレータにおいては、融点が高いポリエチレン（PE）を主成分とする層を中間層に、対酸化性に優れたポリプロピレン（PP）を表面層とすることが好ましい。セパレータには酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）及び酸化ケイ素（ SiO_2 ）のような無機粒子を添加することができる。このような無機粒子はセパレータ中に担持させることができ、セパレータ表面に結着剤とともに塗布することもできる。セパレータの表面にアミド系の樹脂を塗布することもできる。

[0065] 非水電解質としては、非水溶媒中に電解質塩としてのリチウム塩を溶解させたものを用いることができる。非水溶媒に代えて、又は非水溶媒とともにゲル状のポリマーを用いた非水電解質を用いることもできる。

[0066] 非水溶媒としては、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル及び鎖状カルボン酸エステルを用いることができ、これらは2種以上を混合して用いることが好ましい。環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）及びブチレンカーボネート（BC）が例示される。また、フルオロエチレンカーボネート（FEC）のように、水素の一部をフッ素で置換した環状炭酸エステルを用いることもできる。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）及びメチルプロピルカーボネート（MPC）などが例示される。環状カルボン酸エステルとしてはγ-ブチロラクトン（γ-BL）及びγ-バレロラクトン（γ-VL）が例示され、鎖状カルボン酸エステルとしてはピバリン酸メチル、ピバリン酸エチル、メチルイソブチレート及びメチルプロピオネートが例示される。

[0067] リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 及び $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ が例示される。これらの中でも LiPF_6 が特に好ましく、非水電解質中の濃度は0.5～2.0 mol/Lであることが好ましい。 LiPF_6 に LiBF_4 など他のリチウム塩を混合することもできる。

[0068] 実験例では円筒形の非水電解質二次電池を用いた例を示したが、角形の非水電解質二次電池を用いた場合でも本発明の効果は均しく発揮される。つまり、本発明の有底筒状の外装缶には円筒状及び角筒状のいずれの外装缶も含まれる。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明によれば、出力特性とサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。そのため、本発明の産業上の利用可能性は大きい。

符号の説明

[0070]	10	非水電解質二次電池
	11	セパレータ
	12	上部絶縁板
	13	下部絶縁板
	14	電極体
	15	中空部
	16	ガasket
	17	封口体
	18	外装缶
	21	正極板
	22	正極タブ
	23	正極合剤層
	24	正極集電体露出部

- 3 1 負極板
- 3 2 a、3 2 b 負極タブ
- 3 3 負極合剤層
- 3 4 a、3 4 b 負極集電体露出部

請求の範囲

- [請求項1] 正極集電体に正極活物質を含む正極合剤層が形成された正極板と、負極集電体に負極活物質を含む負極合剤層が形成された負極板と、セパレータと、非水電解質と、外装缶と、封口体とを備え、
前記正極板と前記負極板は前記セパレータを介して巻回されており、
前記正極活物質はリチウムニッケル複合酸化物を含み、
前記リチウムニッケル複合酸化物が一般式 $Li_aNi_bCo_cAl_dO_2$ ($0 < a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.2$ 、 $0 < d < 0.05$ 、 $b + c + d = 1$) で表され、
前記負極活物質は黒鉛とケイ素材料を含み、
前記負極板は、長手方向の両端部に前記負極活物質層が形成されていない負極集電体露出部を有し、
前記負極集電体露出部のそれぞれに負極タブが接続されている、
非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記リチウムニッケル複合酸化物が一般式 $Li_aNi_bCo_cAl_dO_2$ ($0 < a \leq 1.2$ 、 $0.88 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.12$ 、 $0 < d < 0.05$ 、 $b + c + d = 1$) で表される請求項1記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記リチウムニッケル複合酸化物が一般式 $Li_aNi_bCo_cAl_dM_eO_2$ (MはFe、Cu、Mg、Ti、Zr、Ce及びWからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 $0 < a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.2$ 、 $0 < d < 0.05$ 、 $0 < e < 0.01$ 、 $b + c + d + e = 1$) で表される請求項1記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記リチウムニッケル複合酸化物が一般式 $Li_aNi_bCo_cAl_dM_eO_2$ (MはFe、Cu、Mg、Ti、Zr、Ce及びWからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 $0 < a \leq 1.2$ 、 $0.$

$0.8 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.12$ 、 $0 < d < 0.05$ 、 $0 < e < 0.01$ 、 $b + c + d + e = 1$) で表される請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

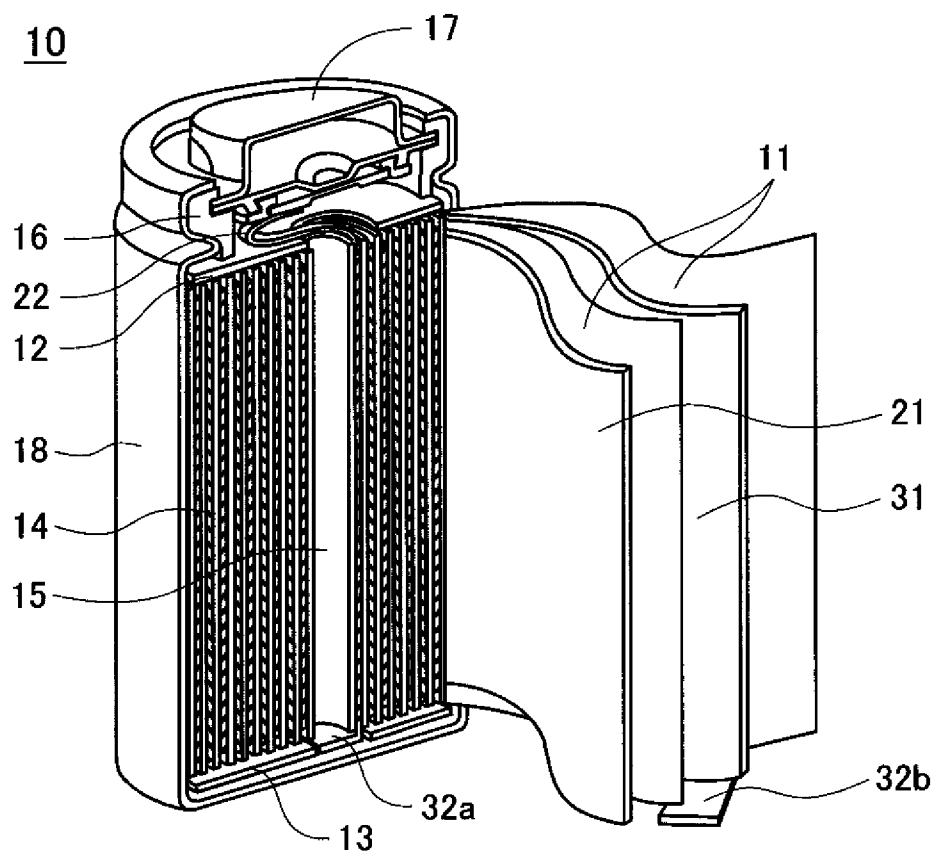
[請求項5] 前記ケイ素材料が、一般式 SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$) で表される酸化ケイ素である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

[請求項6] 前記ケイ素材料が、ケイ素粒子と黒鉛粒子が非晶質炭素で互いに結着している複合体である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

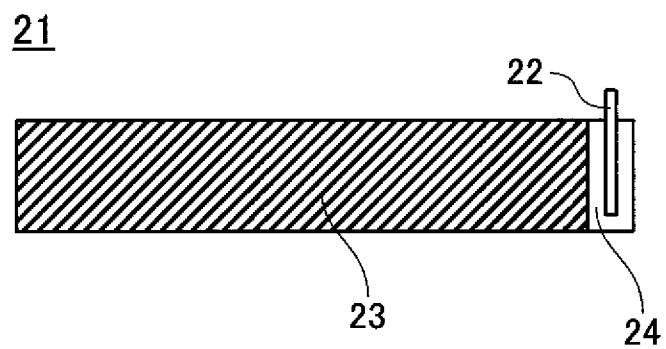
[請求項7] 前記ケイ素材料が、一般式 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ ($0 < z < 2$) で表されるケイ酸リチウム相にケイ素粒子が分散している複合体である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

[請求項8] 前記ケイ素材料の含有量は前記黒鉛と前記ケイ素材料の合計質量に対して 4 質量%以上 20 質量%以下である請求項 5 から 7 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

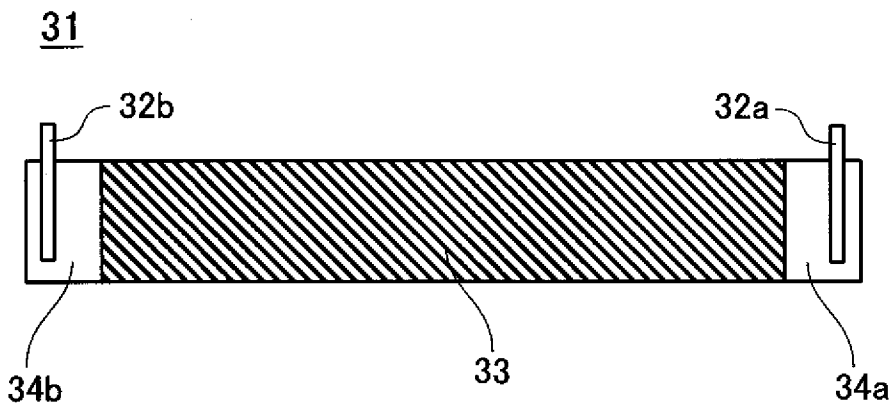
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0525(2010.01)i, H01M2/26(2006.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0587(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)

H01M10/0525, H01M2/26, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/525, H01M10/0587

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2013-254639 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 19 December 2013 (19.12.2013), (Family: none)	1-8
A	JP 2010-212228 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 24 September 2010 (24.09.2010), (Family: none)	1-8
A	JP 2001-110453 A (Sony Corp.), 20 April 2001 (20.04.2001), (Family: none)	1-8

☐ 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
21 April 2016 (21.04.16)

Date of mailing of the international search report
10 May 2016 (10.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0525(2010.01)i, H01M2/26(2006.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i,
H01M4/48(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0587(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. H01M10/0525, H01M2/26, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/525, H01M10/0587

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	JP 2013-254639 A (日立マクセル株式会社) 2013. 12. 19, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2010-212228 A (日立マクセル株式会社) 2010. 09. 24, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-110453 A (ソニー株式会社) 2001. 04. 20, (ファミリーなし)	1-8

❏ 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

21. 04. 2016

国際調査報告の発送日

10. 05. 2016

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)

結城 佐織

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 1 3 2