

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-166684

(P2005-166684A)

(43) 公開日 平成17年6月23日(2005.6.23)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/38	HO 1 M 4/38	5H029
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	5H050
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2005-30333 (P2005-30333)	(71) 出願人	000000206
(22) 出願日	平成17年2月7日(2005.2.7)		宇部興産株式会社
(62) 分割の表示	特願平10-171665の分割		山口県宇部市大字小串1978番地の96
原出願日	平成10年6月18日(1998.6.18)	(74) 代理人	100076532
			弁理士 羽鳥 修
		(72) 発明者	井戸田 義雄
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
			真フィルム株式会社内
		Fターム(参考)	5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL01 AL06
			AL07 AL08 AL11 AL18 AM02
			AM03 AM04 AM05 AM07 AM12
			AM16 CJ22 DJ08 EJ01 EJ04
			EJ08 EJ12

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池のエネルギー量を高め、かつサイクル寿命を高める。

【解決手段】 リチウムの挿入放出可能な遷移金属酸化物である正極活物質を有する正極、負極材料を有する負極及び非水電解質を構成要素とする非水二次電池に於いて、該負極材料がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物の固体であり、該固体が複数の材料からなる被覆を有していることを特徴とする非水二次電池。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムの挿入放出可能な遷移金属酸化物である正極活物質を有する正極、負極材料を有する負極及び非水電解質を構成要素とする非水二次電池に於いて、該負極材料がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物の固体であり、該固体が複数の材料からなる被覆を有していることを特徴とする非水二次電池。

【請求項 2】

該ケイ素原子を含む化合物がケイ素の表面への金属被覆とセラミック被覆を同時に施された化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水二次電池。

【請求項 3】

該ケイ素原子を含む化合物がケイ素の表面への金属被覆と熱可塑性樹脂被覆を同時に施された化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非水二次電池。

【請求項 4】

該ケイ素原子を含む化合物がケイ素の表面への金属被覆とセラミック被覆と熱可塑性樹脂被覆を同時に施された化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水二次電池、特に高容量でサイクル寿命の長いリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム金属を含まない負極材料とリチウムを含有する正極活物質を用いるリチウム二次電池では、まず、正極活物質に含まれるリチウムを負極材料に挿入して負極材料の活性を上げる。これが充電反応であり、その逆の負極材料からリチウムイオンを正極活物質へ挿入させる反応が放電反応である。このタイプのリチウム電池負極材料として、カーボンが用いられている。カーボン(C₆Li)の理論容量は372mAh/gであり、さらなる高容量負極材料が望まれている。一方、リチウムと金属間化合物を形成するケイ素の理論容量は4000mAh/gをこえ、カーボンのそれより大きいことはよく知られている。例えば、特許文献1では、単結晶のケイ素を開示しており、特許文献2では、非晶質ケイ素を開示している。また、ケイ素を含んだ合金では、Li-Al合金にケイ素を含む例が、特許文献3(ケイ素が19重量%)、特許文献4(ケイ素が0.05~1.0重量%)、特許文献5(ケイ素が1~5重量%)に開示されている。ただし、これらの合金特許出願はいずれもリチウムを主体としているため、正極活物質にはリチウムを含有しない化合物が用いられていた。また、特許文献6では、ケイ素が0.05~1.0重量%の合金が開示されている。特許文献7では、リチウムと合金可能な金属と黒鉛粉末を混合する方法が開示されている。しかし、いずれもサイクル寿命が劣り、実用されるには至っていない。ケイ素のサイクル寿命が劣る理由として、その電子伝導性が低いこと、リチウム挿入により体積が膨張し、粒子が微粉化されることが推測されている。

【特許文献1】特開平5-74463号公報

【特許文献2】特開平7-29602号公報

【特許文献3】特開昭63-66369号公報

【特許文献4】特開昭63-174275号公報

【特許文献5】特開昭63-285865号公報

【特許文献6】特開平4-109562号公報

【特許文献7】特開昭62-226563号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、リチウム二次電池のエネルギー量を高め、かつサイクル寿命を高めることにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の課題は、リチウムの挿入放出可能な遷移金属酸化物である正極活物質を有する正極、負極材料を有する負極及び非水電解質を構成要素とする非水二次電池に於いて、該負極材料がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物の固体であり、該固体が複数の材料からなる被覆を有していることを特徴とする非水二次電池により解決できた。

【発明の効果】

【0005】

本発明によれば、エネルギー量やサイクル寿命の向上した非水二次電池を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

以下に本発明の態様について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) リチウムの挿入放出可能な遷移金属酸化物である正極活物質を有する正極、負極材料を有する負極及び非水電解質を構成要素とする非水二次電池に於いて、該負極材料がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物の固体であり、該固体が複数の材料からなる被覆を有していることを特徴とする非水二次電池。

(2) 項(1)のケイ素を含む化合物がケイ素の表面への金属被覆とセラミック被覆が同時に施された化合物である水二次電池。

(3) 項(1)のケイ素を含む化合物がケイ素の表面への金属被覆と熱可塑性樹脂被覆を同時に施された化合物である非水二次電池。

(4) 項(1)のケイ素を含む化合物がケイ素の表面への金属被覆とセラミック被覆と熱可塑性樹脂被覆を同時に施された化合物である非水二次電池。

(5) 項(1)のケイ素を含む化合物の平均粒子サイズが $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ である非水二次電池。

(6) 項(1)～(4)の被覆されるケイ素がケイ素単体及び/または合金である非水二次電池。

(7) 項(6)のケイ素単体が単結晶、多結晶、非晶質である非水二次電池。

(8) 項(1)～(4)の被覆されるケイ素が合金である非水二次電池。

(9) 項(8)の合金において、ケイ素以外の金属の少なくとも1種がアルカリ土類金属、遷移金属、半金属である非水二次電池。

(10) 項(8)または(9)の金属の少なくとも1種がGe、Be、Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Znである非水二次電池。

(11) 項(10)において、更にMg、Fe、Ni、Co、Ti、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種を含有する非水二次電池。

(12) 項(11)に記載される金属のケイ素に対する原子比率が0を越えて、20%以下である非水二次電池。

(13) 項(8)～(12)に記載のケイ素に対する該金属の原子比率が5～90%である非水二次電池。

(14) 項(8)～(13)に記載の合金が焼成して得られたものである非水二次電池。

(15) 項(14)において、焼成温度が1000以上、1800以下である非水二次電池。

(16) 項(14)または(15)において、合金の焼成後の冷却温度が10/分以上である非水二次電池。

(17) 項(1)～(4)に記載のケイ素が金属ケイ化物から金属を除去したケイ素である非水二次電池。

(18) 項(17)に記載の金属ケイ化物がリチウムケイ化物である非水二次電池。

(19) 項(18)に記載のリチウムケイ化物のリチウム含量は、ケイ素に対して、100～420原子%である非水二次電池。

10

20

30

40

50

(20) 項(17)に記載のケイ素が脱水したアルコールでリチウムケイ素化物を処理することによってリチウムを除去したケイ素である非水二次電池。

(21) 項(2)~(4)に記載の同時に被覆する方法が無電解めっき法のめっき液にセラミックあるいは熱可塑性樹脂を分散させる非水二次電池の製造方法。

(22) 項(21)の被覆される金属がNi、Cu、Ag、Co、Fe、Cr、W、Ti、Au、Pt、Pd、Sn、Znの少なくとも1種である非水二次電池。

(23) 項(21)及び(22)の被覆される金属がNi、Cu、Agの少なくとも1種である非水二次電池。

(24) 項(21)~(23)の金属で被覆されたケイ素化合物の比伝導度が被覆されていないケイ素化合物の比伝導度の3倍以上である非水二次電池。

10

(25) 項(21)~(24)の金属の被覆量がケイ素に対して、1~80原子%である非水二次電池。

(26) 項(2)あるいは(4)に記載のセラミックが Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 から選ばれる少なくとも1種である非水二次電池。

(27) 項(26)に記載のセラミックが SiO_2 である非水二次電池。

(28) 項(27)に記載の SiO_2 は、コロイド状の SiO_2 である非水二次電池。

(29) 項(26)~(28)に記載のケイ素に対する該セラミックの重量比は2~50%である非水二次電池。

(30) 項(26)~(29)に記載のケイ素に該セラミックを付着させる方法が、300以上1600以下で加熱する工程を含む非水二次電池の製造方法。

20

(31) 項(3)及び(4)の熱可塑性樹脂がポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンから選ばれる少なくとも1種である非水二次電池。

(32) 項(31)のケイ素に対する熱可塑性樹脂の重量比が2~30%である非水二次電池。

(33) 項(31)及び(32)の熱可塑性樹脂の被覆率が5~95%である非水二次電池。

(34) 項(1)のケイ素化合物に対して炭素が重量比で5~1900%共存する非水二次電池。

(35) 項(1)のケイ素化合物に対して炭素が重量比で5~400%共存する非水二次電池。

(36) 項(34)及び(35)の炭素が鱗片状天然黒鉛である非水二次電池。

30

(37) 項(1)のケイ素化合物の充放電範囲が、ケイ素に挿入放出するリチウムの当量比として、 Li_xSi で表すとxが0から4.2の範囲内である非水二次電池。

(38) 項(1)のケイ素化合物の充放電範囲が、 Li_xSi で表すとxが0から3.7の範囲内である非水二次電池。

(39) 項(1)のケイ素化合物の充電を、1時間率電流の0.1%以上、10%以下の範囲で終止した非水二次電池。

(40) 項(39)に記載の充電が、15分以上10時間以内に終了した非水二次電池。

(41) 項(1)の正極活物質は Li_yMO_2 ($M=Co, Ni, Fe, Mn$ の少なくとも1種 $y=0~1.2$)を含む材料、または $Li_zN_2O_4$ ($N=Mn$ $z=0~2$)で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いる非水二次電池。

40

(42) 項(41)の正極活物質は $Li_yM_aD_{1-a}O_2$ ($M=Co, Ni, Fe, Mn$ の少なくとも1種、 $D=Co, Ni, Fe, Mn, Al, Zn, Cu, Mo, Ag, W, Ga, In, Sn, Pb, Sb, Sr, B, P$ の中のM以外の少なくとも1種、 $y=0~1.2$ 、 $a=0.5~1$)を含む材料、または $Li_z(N_bE_{1-b})_2O_4$ ($N=Mn, E=Co, Ni, Fe, Al, Zn, Cu, Mo, Ag, W, Ga, In, Sn, Pb, Sb, Sr, B, P$ の少なくとも1種、 $b=0.2~1$ 、 $z=0~2$)で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いる非水二次電池。

(43) 項(2)~(42)で用いるケイ素の平均粒子サイズが0.01~50 μm である非水二次電池。

(43) 項(2)~(42)で用いるケイ素の平均粒子サイズが0.05~5 μm である非水

50

二次電池。

【0007】

本発明で用いられる正極（あるいは負極）は、正極合剤（あるいは負極合剤）を集電体上に塗設、成形して作ることができる。正極合剤（あるいは負極合剤）には、正極活物質（あるいは負極材料）の他、導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。これらの電極は、円盤状、板状であってもよいが、柔軟性のあるシート状であることが好ましい。

【0008】

以下に本発明の構成および材料について詳述する。本発明の負極材料で用いられるリチウムの挿入放出できるケイ素原子を含む化合物は、ケイ素単体、ケイ素合金、ケイ化物を意味する。ケイ素化合物としては、単結晶、多結晶、非晶質のいずれも使用することができる。単体の純度は85重量%以上が好ましく、特に、95重量%以上が好ましい。さらに、99重量%以上が特に好ましい。不純物としては、おもに、Fe、Al、Ca、Mn、Mg、Ni、Crなどが含まれる。それらの含有量は0~0.5重量%である。そのケイ素化合物の平均粒子サイズは0.01~50 μ mが好ましい。特に、0.02~30 μ mが好ましい。さらに、0.05~5 μ mが好ましい。またケイ素の表面は二酸化ケイ素で覆われていることがよく知られており、イオン導電性皮膜の役目もしていると考えられている。

10

【0009】

ケイ素合金は、リチウムを挿入放出した際に生じるケイ素の膨張収縮による微粉化を抑制したり、ケイ素の伝導性の低さを改良するので有効であると考えられる。合金としては、アルカリ土類金属、遷移金属あるいは半金属との合金が好ましい。特に、固溶性合金や共融性合金が好ましい。固溶性合金は固溶体を形成する合金をいう。例えばGeの合金が固溶性合金である。共融性合金とは、ケイ素とどんな割合でも共融するが、冷却して得られる固体はケイ素と金属の混合体である合金を言う。Be、Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Znが共融性合金を形成する。これらの中では、Ge、Be、Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Znの合金が更に好ましい。また、これらの2種以上の合金も好ましい。とくに、Ge、Ag、Al、Cd、In、Sb、Sn、Znを含む合金が好ましい。これらの合金の混合比率は、ケイ素に対して5~90重量%が好ましい。とくに、10~80重量%が好ましい。さらに、20~60重量%が特に好ましい。また、共融性合金の他Mg、Fe、Co、Ni、Ti、Mo、Wを含んでもよい。これらの金属の含有量としては、0~20重量%が好ましい。ケイ素以外の金属の混合比率は、特に限定されない。この場合、電気伝導性が向上するが電池性能、とくに、放電容量、ハイレート特性、サイクル寿命の点で、比伝導度が合金前のケイ素またはケイ素化合物の比伝導度の10倍以上になることが好ましい。

20

30

【0010】

合金の合成法としては、焼成法、メカニカルミリング法が用いられる。焼成法としては、原料の金属を混合し、それをろつばに移し、不活性ガス中で、5~100 /minの昇温速度で昇温し、恒温としては、1000~1800、特に好ましくは、1300~1700 に10分~24時間、特に好ましくは30分~5時間保ち、10 /分以上の降温速度で冷却する。とくに、100 /分以上で冷却することが好ましい。不活性ガスとしては、アルゴン、窒素、水素などのガスを単独か混合して用いることが好ましい。冷却後、アニールすることが好ましい。アニール条件としては、不活性ガス中で、200~一部の合金が溶融しない温度の範囲内が好ましい。

40

【0011】

メカニカルミリング法としては、ボールミル、遊星ボールミル、振動ミル等の粉碎機を用いて、複数の金属を超微細になるまで粉碎する方法が用いられる。ミルのセル内は不活性ガス、不活性液体、還元性気体、還元性液体で満たしておくことが好ましい。不活性ガスとしては、アルゴン、窒素、水素などのガスを単独か混合して用いることが好ましい。不活性液体としては、除酸素した水、アルコールなどが用いられる。還元性気体としては

50

、アンモニア、亜硫酸ガスなどが用いられる。還元性液体としては、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ヒドロキシルアミン、ヒドロキノン等を含んだ水溶液やジメチルスルホキシド溶液を用いることができる。不活性ガスで粉碎することが特に好ましい。ミリング時間は、1時間～48時間が好ましい。

【0012】

合金の平均粒子サイズは0.01～40 μm が好ましい。特に、0.02～20 μm が好ましく、さらに0.03～5 μm が特に、好ましい。粉碎方法としては、振動ミル、ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、自動乳鉢が用いられる。粉碎時間は、1分～1時間が好ましい。粉碎の雰囲気は、メカニカルミリングの項で述べた方法が用いられる。

10

【0013】

ケイ化物は、ケイ素と金属の化合物を言う。ケイ化物としては、 CaSi 、 CaSi_2 、 Mg_2Si 、 BaSi_2 、 SrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi 、 FeSi_2 、 CoSi_2 、 Ni_2Si 、 NiSi_2 、 MnSi 、 MnSi_2 、 MoSi_2 、 CrSi_2 、 TiSi_2 、 Ti_5Si_3 、 Cr_3Si 、 NbSi_2 、 NdSi_2 、 CeSi_2 、 SmSi_2 、 DySi_2 、 ZrSi_2 、 WSi_2 、 W_5Si_3 、 TaSi_2 、 Ta_5Si_3 、 TmSi_2 、 TbSi_2 、 YbSi_2 、 YSi_2 、 YSi_2 、 ErSi 、 ErSi_2 、 GdSi_2 、 PtSi 、 V_3Si 、 VSi_2 、 HfSi_2 、 PdSi 、 PrSi_2 、 HoSi_2 、 EuSi_2 、 LaSi 、 RuSi 、 ReSi 、 RhSi 等が用いられる。

20

【0014】

該ケイ素化合物として、金属ケイ化物から金属を除去したケイ素を用いることが好ましい。このケイ素の形状としては、1 μm 以下の微粒子で多孔性のものや、微小粒子が凝集して多孔性の二次粒子を形成したものをあげることができる。このケイ素を用いるとサイクル寿命が改良される理由としては、微粉化されにくいと考えられる。該金属ケイ化物の金属はアルカリ金属、アルカリ土類金属であることが好ましい。なかでも、 Li 、 Ca 、 Mg であることが好ましい。とくに、 Li が好ましい。該金属ケイ化物の平均粒子サイズは0.01～300 μm であることが好ましく、0.01～50 μm がより好ましく、0.01～10 μm が最も好ましい。該リチウムケイ化物のリチウム含量は、ケイ素に対して、100～420モル%が好ましい。特に、200～420モル%が好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属のケイ化物からアルカリ金属やアルカリ土類金属を除去する方法は、アルカリ金属やアルカリ土類金属と反応する溶媒で処理させることが好ましい。溶媒としては、水、アルコール類が好ましい。リチウムケイ化物の場合は脱気し、かつ、脱水したアルコール類を用いることが反応中のケイ素の酸化を抑制できるのが好ましい。脱水の程度としては、残存水量1000ppm以下が好ましく、200ppm以下が好ましく、50ppm以下が最も好ましい。脱気および脱水の方法としては、該アルコールを循環させつつアルゴンなどの不活性ガスでバブリングすることが挙げられる。アルコールの種類としては、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、1-ペンチルアルコール、2-ペンチルアルコール、3-ペンチルアルコールが好ましい。とくに、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、t-ブチルアルコールが好ましい。 Ca や Mg の除去は、水が好ましい。中性付近に保つようなpH緩衝剤を用いると更に好ましい。溶媒量としては反応当量以上であればよいが特に約10倍が好ましい。反応温度は特に制限はないが、反応をマイルドかつ均一に進行させるために室温以下であることが好ましい。

30

40

【0015】

反応終了後の残存ケイ素粉末は濾過、またはデカンテーションによって取り出した後、洗浄することが好ましい。洗浄液としては、前述の水、アルコール類が好ましい。このようにして得た粉末の金属残存量は1重量%以下であることが好ましく、0.1重量%以下であることがより好ましい。金属残存量を少なくするためには、反応時のケイ化物の粒子サイズを小さくすることが好ましい。具体的には、0.01～300 μm が好ましく、0

50

、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ が最も好ましい。他の方法として、反応終了後に得られた粉末を粉砕して粒子サイズを小さくしてから再度反応溶媒に投入することも好ましい。また、必要に応じ前記の粉砕、反応を繰り返すことも好ましい。このようにして得たケイ素粉末を後述の金属被覆することは放電容量、サイクル寿命をさらに改良できる点で好ましい。

【0016】

本発明のケイ素へ金属、セラミック及び/または熱可塑性樹脂を同時に被覆する方法としては、無電解めっき法のめっき液にセラミック及び/または熱可塑性樹脂を分散させ、そのめっき液にケイ素固体を添加することにより得ることができる。無電解めっき法は「無電解めっき 基礎と応用」電気鍍金研究会編 日刊工業新聞社刊(1994)に記載されている。その還元剤はホスフィン酸塩、ホスホン酸塩、水素化ホウ素化合物、アルデヒド類、糖類、アミン類、金属塩が好ましい。ホスフィン酸水素ナトリウム、ホスホン酸水素ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、ホルムアルデヒド、蔗糖、デキストリン、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、アスコルビン酸、塩化チタンが好ましい。めっき液の中には還元剤の他に、pH調節剤、錯形成剤を含ませることが好ましい。これらについても上記「無電解めっき 基礎と応用」に記載されている化合物が用いられる。メッキ液組成についても上記単行本に記載されている。還元剤の濃度は水1リットル当たり $10 \sim 500 \text{g}$ が好ましい。めっき液のpHはとくに限定されないが、 $4 \sim 13$ が好ましい。液の温度は $10 \sim 100$ が好ましいが、とくに、 $20 \sim 95$ がこのましい。めっき浴の他に SnCl_2 塩酸水溶液からなる活性化浴、 PdCl_2 塩酸水溶液からなる核形成浴を用いたり、さらに濾過工程、水洗工程、粉砕工程、乾燥工程が用いられる。

10

20

【0017】

また、被覆されるケイ素の形態としては、粉体状、塊状、板状等のいずれもが用いられる。被覆される金属は導電性の高い金属であれば何でもよいが、とくに、 Ni 、 Cu 、 Ag 、 Co 、 Fe 、 Cr 、 W 、 Ti 、 Au 、 Pt 、 Pd 、 Sn 、 Zn が好ましい。とくに、 Ni 、 Cu 、 Ag 、 Co 、 Fe 、 Cr 、 Au 、 Pt 、 Pd 、 Sn 、 Zn が好ましく、さらに、 Ni 、 Cu 、 Ag 、 Pd 、 Sn 、 Zn がとくに好ましい。被覆される金属量はとくに限定がないが、比伝導度が、素地であるケイ素化合物の比伝導度の3倍以上になるように被覆することが好ましい。金属の被覆量はケイ素に対して、 $1 \sim 80$ 重量%、特に $1 \sim 5$

30

【0018】

ケイ素に被覆させるセラミックはケイ素の微粉化の抑制に有効であると考えられる。セラミックとしては、リチウムと原則的に反応しない化合物が好ましい。とくに、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 が好ましい。無電解めっき法で被覆した後、加熱は不活性ガス中で $300 \sim 1600$ の範囲で行うことが好ましいが、特に、 $400 \sim 1500$ 、さらに、 $500 \sim 1300$ が特に好ましい。加熱時間は、 $0.5 \sim 24$ 時間が好ましい。不活性ガスはアルゴン、窒素、水素が挙げられる。これらの混合ガスも用いられる。粉砕法はボールミル、振動ミル、遊星ボールミル、ジェットミル、自動乳鉢などよく知られた方法が用いられる。この粉砕もメカニカルミリングで述べた環境が好ましいが、特に、不活性ガス中で行われることが好ましい。ケイ素に対するセラミックスの混合比は $2 \sim 50$ 重量%の範囲が好ましいが、とくに $3 \sim 40\%$ が好ましい。ケイ素の電子顕微鏡観察から求めた平均粒子サイズは、 $0.01 \sim 40 \mu\text{m}$ が好ましい。とくに、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、さらに、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。

40

【0019】

本発明で用いられる熱可塑性樹脂は含フッ素高分子化合物、イミド系高分子、ビニル系高分子、アクリレート系高分子、エステル系高分子、ポリアクリロニトリルなどが用いられる。とくに、熱可塑性樹脂は電解液に膨潤しにくい樹脂が好ましい。具体例としては、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸 Na 、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテ

50

ル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、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、ビニリデンフロライド-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、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(E P D M)、スルホン化 E P D M、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの化合物は単独または混合して用いることが出来る。これらの化合物の中では含フッ素高分子化合物が好ましい。なかでもポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。上記に示された熱可塑性樹脂は、負極合剤層を構成する際の結着剤としての使用法が一般に知られている。結着剤としての使用法が、活物質、導電剤等と均一に混合して用いる方法であるのに対し、本発明の被覆剤としての使用法は熱可塑性樹脂を活物質表面に同在させる点で異なる。結着剤としての熱可塑性樹脂の使用量を増やすことでサイクル寿命が改良される方向であることは従来より知られているが、本発明の活物質表面に被覆させる方法のほうがサイクル性改良効果が大きい。

【0020】

ケイ素に対する合成樹脂の使用量としては、2~30重量%が好ましい。とくに、3~20重量%が好ましい。本発明において、合成樹脂は部分的に被覆されていることが好ましい。被覆率は5~95%が好ましいが、とくに、5~90%が好ましい。ここで被覆率とは、ケイ素化合物粒子の全表面積に対する、熱可塑性樹脂で被覆された部分の面積の百分比率で定義される。

【0021】

本発明では、ケイ素化合物と炭素質化合物を混合して用いることが好ましい。炭素質材料は導電剤や負極材料で用いられる材料が用いられる。炭素質材料としては、難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料を挙げることができる。具体的には、特開昭62-122066号、特開平2-66856号、同3-245473号等の各公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさの炭素材料、特開平5-290844号公報に記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開昭63-24555号、同63-13282号、同63-58763号、特開平6-212617号公報に記載の気相成長炭素材料、特開平5-182664号公報に記載の難黒鉛化炭素を2400を超える温度で加熱焼成された材料であり、かつ複数の002面に相当するX線回折のピークを持つ材料、特開平5-307957号、同5-307958号、同7-85862号、同8-315820号公報に記載のピッチ焼成により合成されたメソフェース炭素材料、特開平6-84516号公報に記載の被覆層を有する黒鉛、さらには、各種の粒状体、微小球体、平板状体、微小繊維、ウィスカの形状の炭素材料、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂、フルフリルアルコール樹脂の焼成体、水素原子を含むポリアセン材料などの炭素材料等を挙げることができる。さらに、導電剤としての具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソフェースピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、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、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェースピッチ、ポリアセン等の炭素材料が好ましい。これらは単独で用いても良いし、混合物として用

いても良い。

【0022】

とくに、特開平5-182664号公報に記載の炭素材料や各種の粒状体、微小球体、平板状体、繊維、ウイスキーの形状の炭素材料、また、メソフェーズピッチ、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂の焼成体、さらに、水素原子を含むポリアセン材料が好ましい。なかでも、鱗片状天然黒鉛が合剤膜を強固にさせるため好ましい。混合比は、ケイ素化合物に対して、5~1900重量%が好ましい。とくに、20~500重量%が好ましい。さらに、30~400重量%が好ましい。炭素質材料の平均粒子サイズとしてはさまざまなものを用いることができるが、0.01~50 μ mが好ましく、0.02~30 μ mがより好ましく、0.05~5 μ mがもっとも好ましい。

10

【0023】

導電剤としては、下記のように炭素の他の材料も用いることができる。ケイ素化合物負極材料の充放電範囲としては、挿入放出できるリチウムとケイ素原子の比を Li_xSi で表すとき、 $x=0\sim 4.2$ が好ましい。ケイ素のサイクル寿命改良を鋭意検討した結果、 $x=0\sim 3.7$ の範囲に留めるとサイクル寿命が大きく改良することを見いだした。充電電位では、リチウム金属対極に対して、 $x=4.2$ では、過電圧を含めて、0.0Vであるのに対し、 $x=3.7$ では、約0.05Vであった。このとき、放電曲線の形状は変化し、0.0V充電折り返しでは0.5V(対リチウム金属)付近に平坦な放電曲線が得られるのに対し、0.05V以上、とくに0.08V以上($x=3.6$)では、約0.4Vに平均電圧をもつなだらかな曲線が得られる。即ち、充電終始電圧を上げた方が放電電位が下がるという特異的な現象を見いだした。また、充放電反応の可逆性もあがった現象を見いだした。

20

【0024】

本発明での充電終始方法としては、開回路定電圧、閉回路定電圧、電流、時間、大電流充電後小電流充電の組み合わせ等の方法が用いられるが、とくに、閉回路定電圧時の電流を設定し、合わせて、充電時間を設定する方法が好ましい。定電圧値は上記範囲で設定される。電流値は定電圧領域で1時間率電流の0.1~10%の範囲に入ったときに充電を終止することが好ましい。

【0025】

ケイ素化合物の高容量を維持しつつ、サイクル寿命を改良する効果を持つ方法を個々に記述してきたが、さらに好ましい態様は、上記方法の組み合わせによりさらに高い改良効果を得ることを見いだした。

30

【0026】

本発明では、負極材料として、本発明のケイ素化合物の他炭素質材料、酸化物材料、窒化物材料、硫化物材料、リチウム金属、リチウム合金などリチウムを挿入放出できる化合物と組み合わせることができる。正極材料に遷移金属酸化物を用いる場合は特に、リチウム金属やリチウム合金と併用する。

【0027】

本発明で用いられる正極材料はリチウムを挿入放出できる遷移金属酸化物が用いられるが、特に、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。好ましくはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。より好ましくは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。なお主として存在する遷移金属に対し30モルパーセント未満の範囲でAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを含有していても良い。上記の正極活物質の中で、一般式 Li_xMO_2 ($M=Co, Ni, Fe, Mn$ の少なくとも1種 $x=0\sim 1.2$)、または $Li_yN_2O_4$ ($N=Mn$ $y=0\sim 2$)で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることがこのましい。具体的には、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2

40

50

、 $\text{Li}_x \text{Co}_a \text{Ni}_{1-a} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_b \text{V}_{1-b} \text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_b \text{Fe}_{1-b} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_c \text{Co}_{2-c} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_c \text{Ni}_{2-c} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_c \text{V}_{2-c} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_c \text{Fe}_{2-c} \text{O}_4$ (ここで $x = 0.02 \sim 1.2$ 、 $a = 0.1 \sim 0.9$ 、 $b = 0.8 \sim 0.98$ 、 $c = 1.6 \sim 1.96$ 、 $z = 2.01 \sim 2.3$) である。

【0028】

さらに、正極活物質は $\text{Li}_y \text{M}_a \text{D}_{1-a} \text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Mn の少なくとも1種 $\text{D} = \text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Mn 、 Al 、 Zn 、 Cu 、 Mo 、 Ag 、 W 、 Ga 、 In 、 Sn 、 Pb 、 Sb 、 Sr 、 B 、 P の中の M 以外の少なくとも1種 $y = 0 \sim 1.2$ 、 $a = 0.5 \sim 1$) を含む材料、または $\text{Li}_z (\text{N}_b \text{E}_{1-b})_2 \text{O}_4$ ($\text{N} = \text{Mn}$ $\text{E} = \text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Mn 、 Al 、 Zn 、 Cu 、 Mo 、 Ag 、 W 、 Ga 、 In 、 Sn 、 Pb 、 Sb 、 Sr 、 B 、 P E は少なくとも1種 $b = 1 \sim 0.2$ $z = 0 \sim 2$) で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが特に好ましい。最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物としては、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_a \text{Ni}_{1-a} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_b \text{V}_{1-b} \text{O}_z$ ($x = 0.02 \sim 1.2$ 、 $a = 0.1 \sim 0.9$ 、 $b = 0.9 \sim 0.98$ 、 $z = 2.01 \sim 2.3$) があげられる。なお x の値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。本発明で用いる正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。焼成の為の詳細は、特開平6-60, 867号の段落35、特開平7-14, 579号等に記載されており、これらの方法を用いることができる。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。更に、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法であっても良い。

【0029】

本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ の粒子の体積が95%以上であることが好ましい。粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ $15 \mu\text{m}$ 以上 $25 \mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることが更に好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で $0.01 \sim 50 \text{m}^2 / \text{g}$ が好ましく、特に $0.2 \text{m}^2 / \text{g} \sim 1 \text{m}^2 / \text{g}$ が好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

【0030】

本発明の正極活物質を焼成によって得る場合、焼成温度としては $500 \sim 1500$ であることが好ましく、さらに好ましくは $700 \sim 1200$ であり、特に好ましくは $750 \sim 1000$ である。焼成時間としては4~30時間が好ましく、さらに好ましくは6~20時間であり、特に好ましくは6~15時間である。

【0031】

本発明の合剤に使用される導電剤は、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性材料であれば何でもよい。具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソフェーズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーンズブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、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、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチ、ポリアセン等の炭素材料、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物等を挙げることができる。黒鉛では、アスペクト比が5以上の平板状のものを用いると好ましい。これらの中では、グラファイトやカーボンブラックが好ましく、粒子の大きさは、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上、 $20 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.02 \mu\text{m}$ 以上、 $10 \mu\text{m}$ 以下の粒子がより好ましい。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用してもよい。併用する場合は、アセチレンブラック等のカーボンブラック類と、

10

20

30

40

50

1 ~ 15 μm の黒鉛粒子を併用すると好ましい。導電剤の合剤層への添加量は、負極材料または正極材料に対し1 ~ 50重量%であることが好ましく、特に2 ~ 30重量%であることが好ましい。カーボンブラックやグラファイトでは、3 ~ 20重量%であることが特に好ましい。

【0032】

本発明では電極合剤を保持するために結着剤を用いる。結着剤の例としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマー等が挙げられる。好ましい結着剤としては、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸Na、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、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、ビニリデンフロライド-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、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(E P D M)、スルホン化E P D M、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの結着剤は、微小粉末を水に分散したものをを用いるのが好ましく、分散液中の粒子の平均サイズが0.01 ~ 5 μm のものをを用いるのがより好ましく、0.05 ~ 1 μm のものをを用いるのが特に好ましい。これらの結着剤は単独または混合して用いることが出来る。結着剤の添加量が少ないと電極合剤の保持力・凝集力が弱い。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位重量あたりの容量が減少する。このような理由で結着剤の添加量は1 ~ 30重量%が好ましく、特に2 ~ 10重量%が好ましい。

【0033】

充填剤は、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、0 ~ 30重量%が好ましい。イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、電池の内圧を上げる化合物であり、炭酸リチウム等の炭酸塩が代表例である。

【0034】

本発明で使用できる集電体は正極はアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、負極は銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金である。集電体の形態は箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、もしくは金網である。特に、正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔が好ましい。箔の厚みとしては7 μm ~ 100 μm が好ましく、さらに好ましくは7 μm ~ 50 μm であり、特に好ましくは7 μm ~ 20 μm である。エキスパンドメタル、パンチングメタル、金網の厚みとしては7 μm ~ 200 μm が好ましく、さらに好ましくは7 μm ~ 150 μm であり、特に好ましくは7 μm ~ 100 μm である。集電体の純度としては98%以上が好ましく、さらに好ましくは99%以上であり、特に好ましくは99.3%以上である。集電体の表面は酸、アルカリ、有機溶剤などにより洗浄してもよい。

10

20

30

40

50

【0035】

集電体は、厚さを薄くするため、プラスチックシートの両面上に金属層を形成したものがさらに好ましい。プラスチックは、延伸性及び耐熱性に優れたものが好ましく、例えばポリエチレンテレフタレートである。金属だけでは、弾性がほとんどないので、外力に弱い。プラスチック上に金属層を形成すれば、衝撃に強くなる。より具体的には、集電体は、合成樹脂フィルムや紙等の基材を電子伝導性の物質で被覆した複合集電体であっても良い。基材となる合成樹脂フィルムとしては、フッ素樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミド、セルロース誘電体、ポリスルホンを挙げることができる。基材を被覆する電子伝導性の物質としては、黒鉛やカーボンブラック等の炭素質材料、アルミニウム、銅、ニッケル、クロム、鉄、モリブデン、金、銀等の金属元素及びこれらの合金を挙げることができる。特に好ましい電子伝導性の物質は金属であり、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス鋼である。複合集電体は、基材のシートと金属シートを張り合わせる形態であってもよいし、蒸着等により金属層を形成してもよい。

10

【0036】

次に本発明における正負電極の構成について説明する。正負電極は集電体の両面に電極合剤を塗布した形態であることが好ましい。この場合、片面あたりの層数は1層であっても2層以上から構成されていても良い。片面あたりの層の数が2以上である場合、正極活物質（もしくは負極材料）含有層が2層以上であっても良い。より好ましい構成は、正極活物質（もしくは負極材料）を含有する層と正極活物質（もしくは負極材料）を含有しない層から構成される場合である。正極活物質（もしくは負極材料）を含有しない層には、正極活物質（もしくは負極材料）を含有する層を保護するための保護層、分割された正極活物質（もしくは負極材料）含有層の間にある中間層、正極活物質（もしくは負極材料）含有層と集電体との間にある下塗り層等があり、本発明においてはこれらを総称して補助層と言う。

20

【0037】

保護層は正負電極の両方または正負電極のいずれかにあることが好ましい。負極において、リチウムを電池内で負極材料に挿入する場合は負極は保護層を有する形態であることが望ましい。保護層は、少なくとも1層からなり、同種又は異種の複数層により構成されていても良い。また、集電体の両面の合剤層の内の片面にのみ保護層を有する形態であっても良い。これらの保護層は、水不溶性の粒子と結着剤等から構成される。結着剤は、前述の電極合剤を形成する際に用いられる結着剤を用いることができる。水不溶性の粒子としては、種類の導電性粒子、実質的に導電性を有さない有機及び無機の粒子を用いることができる。水不溶性粒子の水への溶解度は、100 PPM以下、好ましくは不溶性のものが好ましい。保護層に含まれる粒子の割合は2.5重量%以上、96重量%以下が好ましく、5重量%以上、95重量%以下がより好ましく、10重量%以上、93重量%以下が特に好ましい。

30

【0038】

水不溶性の導電性粒子としては、金属、金属酸化物、金属繊維、炭素繊維、カーボンブラックや黒鉛等の炭素粒子を挙げることができる。これらの水不溶導電性粒子の中で、アルカリ金属特にリチウムとの反応性が低いものが好ましく、金属粉末、炭素粒子がより好ましい。粒子を構成する元素の20における電気抵抗率としては、 $5 \times 10^9 \cdot \text{m}$ 以下が好ましい。

40

【0039】

金属粉末としては、リチウムとの反応性が低い金属、即ちリチウム合金を作りにくい金属が好ましく、具体的には、銅、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、チタン、タングステン、タンタルが好ましい。これらの金属粉末の形は、針状、柱状、板状、塊状のいずれでもよく、最大径が0.02 μm 以上、20 μm 以下が好ましく、0.1 μm 以上、10 μm 以下がより好ましい。これらの金属粉末は、表面が過度に酸化されていないものが好ましく、酸化されているときには還元雰囲気中で熱処理することが好ましい。

50

【0040】

炭素粒子としては、従来電極活物質が導電性でない場合に併用する導電材料として用いられる公知の炭素材料を用いることが出来る。具体的には電極合剤を作る際に用いられる導電剤が用いられる。

【0041】

実質的に導電性を持たない水不溶性粒子としては、テフロン（登録商標）の微粉末、SiC、窒化アルミニウム、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、フォルステライト、ステアタイトを挙げることが出来る。これらの粒子は、導電性粒子と併用してもよく、導電性粒子の0.01倍以上、10倍以下で使うと好ましい。

【0042】

正（負）の電極シートは正（負）極の合剤を集電体の上に塗布、乾燥、圧縮する事により作成する事ができる。合剤の調製は正極活物質（あるいは負極材料）および導電剤を混合し、結着剤（樹脂粉体のサスペンションまたはエマルジョン状のもの）、および分散媒を加えて混練混合し、引続いて、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシェイカー、サンドミル等の攪拌混合機、分散機で分散して行うことが出来る。分散媒としては水もしくは有機溶媒が用いられるが、水が好ましい。このほか、適宜充填剤、イオン導電剤、圧力増強剤等の添加剤を添加しても良い。分散液のpHは負極では5~10、正極では7~12が好ましい。

【0043】

塗布は種々の方法で行うことが出来るが、例えば、リバーロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、スライド法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることが出来る。エクストルージョンダイを用いる方法、スライドコーターを用いる方法が特に好ましい。塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤ペーストの液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることが出来る。電極層が複数の層である場合にはそれらの複数層を同時に塗布することが、均一な電極の製造、製造コスト等の観点から好ましい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められる。典型的な塗布層の厚みは乾燥後圧縮された状態で10~1000 μ mである。塗布後の電極シートは、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風の作用により乾燥、脱水される。これらの方法は単独あるいは組み合わせで用いることが出来る。乾燥温度は80~350の範囲が好ましく、特に100~260の範囲が好ましい。乾燥後の含水量は2000ppm以下が好ましく、500ppm以下がより好ましい。電極シートの圧縮は、一般に採用されているプレス方法を用いることが出来るが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、10kg/cm²~3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200が好ましい。

【0044】

本発明で使用できるセパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられ、形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとテフロン（登録商標）の混合体、ポリエチレンとテフロン（登録商標）の混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が0.01~1 μ m、厚みが5~50 μ mの微孔性フィルムが好ましい。これらの微孔性フィルムは単独の膜であっても、微孔の形状や密度等や材質等の性質の異なる2層以上からなる複合フィルムであっても良い。例えば、ポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムを張り合わせた複合フィルムを挙げることが出来る。

【0045】

電解液は一般に支持塩と溶媒から構成される。リチウム二次電池における支持塩はリチ

10

20

30

40

50

ウム塩が主として用いられる。本発明で使用出来るリチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ で表されるフルオロスルホン酸（ n は6以下の正の整数）、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})$ （ $\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ ）で表されるイミド塩（ m 、 n はそれぞれ6以下の正の整数）、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p+1})$ （ $\text{SO}_2\text{C}_q\text{F}_{2q+1}$ ）（ $\text{SO}_2\text{C}_r\text{F}_{2r+1}$ ）で表されるメチド塩（ p 、 q 、 r はそれぞれ6以下の正の整数）、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどの Li 塩を挙げることが出来、これらの一種または二種以上を混合して使用することができる。なかでも LiBF_4 及び/あるいは LiPF_6 を溶解したものが好ましい。支持塩の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。

10

【0046】

本発明で使用できる溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、炭酸トリフルオロメチルエチレン、炭酸ジフルオロメチルエチレン、炭酸モノフルオロメチルエチレン、六フッ化メチルアセテート、三フッ化メチルアセテート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、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、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、ジオキサン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、ホウ酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、3-アルキルシドノン（アルキル基はプロピル、イソプロピル、ブチル基等）、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。これらのなかでは、カーボネート系の溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートを混合して用いるのが特に好ましい。環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。また、非環状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートが好ましい。本発明で使用できる電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した溶媒に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および/または LiPF_6 を含む電解液が好ましい。特にプロピレンカーボネートもしくはエチレンカーボネートの少なくとも一方とジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネートの少なくとも一方の混合溶媒に、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、もしくは LiBF_4 の中から選ばれた少なくとも一種の塩と LiPF_6 を含む電解液が好ましい。これら電解液を電池内に添加する量は特に限定されず、正極材料や負極材料の量や電池のサイズに応じて用いることができる。

20

30

【0047】

また、電解液の他に次の様な固体電解質も併用することができる。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、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、硫化リン化合物などが有効である。

40

【0048】

有機固体電解質では、ポリエチレンオキサライド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサライド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料が有効である。さ

50

らに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0049】

また、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しても良い。例えば、ピリジン、ピロリン、ピロール、トリフェニルアミン、フェニルカルバゾール、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、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノイミン染料、*N*-置換オキサゾリジノンと*N,N*-置換イミダリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 $AlCl_3$ 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。特に好ましいのはトリフェニルアミン、フェニルカルバゾールを単独もしくは組み合わせて用いた場合である。

10

【0050】

また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスに含ませることができる。

【0051】

電解液は、水分及び遊離酸分をできるだけ含有しないことが望ましい。このため、電解液の原料は十分な脱水と精製をしたものが好ましい。また、電解液の調整は、露点がマイナス30以下乾燥空気中もしくは不活性ガス中が好ましい。電解液中の水分及び遊離酸分量は、0.1~500ppm、より好ましくは0.2~100ppmである。

20

【0052】

電解液は、全量を1回で注入してもよいが、2回以上に分けて注入することが好ましい。2回以上に分けて注入する場合、それぞれの液は同じ組成でも、違う組成（例えば、非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入した後、前記溶媒より粘度の高い非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入）でも良い。また、電解液の注入時間の短縮等のために、電池缶を減圧したり、電池缶に遠心力や超音波をかけることを行ってもよい。

30

【0053】

本発明で使用できる電池缶および電池蓋は材質としてニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板（SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等）、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板（同上）、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。電池缶の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれでも良い。電池缶の内圧上昇の対策として封口板に安全弁を用いることができる。この他、電池缶やガスケット等の部材に切り込みをいれる方法も利用することができる。この他、従来から知られている種々の安全素子（例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子等）を備えつけても良い。

40

【0054】

本発明で使用するリード板には、電気伝導性をもつ金属（例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム等）やそれらの合金を用いることができる。電池蓋、電池缶、電極シート、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、アスファルト等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。

50

【0055】

本発明で使用できるガスケットは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0056】

以上のようにして組み立てられた電池は、エージング処理を施すのが好ましい。エージング処理には、前処理、活性化処理及び後処理などがあり、これにより高い充放電容量とサイクル性に優れた電池を製造することができる。前処理は、電極内のリチウムの分布を均一化するための処理で、例えば、リチウムの溶解制御、リチウムの分布を均一にするための温度制御、揺動及び/または回転処理、充放電の任意の組み合わせが行われる。活性化処理は電池本体の負極に対してリチウムを挿入させるための処理で、電池の実使用充電時のリチウム挿入量の50～120%を挿入するのが好ましい。後処理は活性化処理を十分にさせるための処理であり、電池反応を均一にするための保存処理と、判定のための充放電処理当があり、任意に組み合わせることができる。

10

【0057】

本発明の活性化前の好ましいエージング条件(前処理条件)は次の通りである。温度は30以上70以下が好ましく、30以上60以下がより好ましく、40以上60以下がさらに好ましい。また、開路電圧は2.5V以上3.8V以下が好ましく、2.5V以上3.5V以下がより好ましく、2.8V以上3.3V以下がさらに好ましい。エージング期間は1日以上20日以下が好ましく、1日以上15日以下が特に好ましい。活性化の充電電圧は4.0V以上が好ましく、4.05V以上4.3V以下がより好ましく、4.1V以上4.2V以下が更に好ましい。活性化後のエージング条件としては、開路電圧が3.9V以上4.3V以下が好ましく、4.0V以上4.2V以下が特に好ましく、温度は30以上70以下が好ましく、40以上60以下が特に好ましい。エージング期間は0.2日以上20日以下が好ましく、0.5日以上5日以下が特に好ましい。

20

【0058】

本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。

30

【0059】

本発明の電池は必要に応じて複数本を直列及び/または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び/または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路(各電池及び/または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有す回路)を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路(DC-DCコンバータ等)を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらには、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

40

【0060】

本発明の電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、デジタルカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【実施例】

【0061】

50

以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0062】

実施例 1

ケイ素化合物として多結晶ケイ素単体（化合物 - 1）、冶金学的に合成した以下の合金化合物として、Si - Ag 合金（化合物 - 2 原子比 60 - 40）、Si - Al（化合物 - 3 原子比 60 - 40）、Si - Ag - Cd（化合物 - 4 原子比 60 - 30 - 10）、Si - Zn（化合物 - 5 原子比 60 - 40）、Si - Ge（化合物 - 6 原子比 60 - 40）、Si - Ag - Sn（化合物 - 7 原子比 60 - 30 - 10）、Si - Ag - Ni（化合物 - 8 原子比 60 - 30 - 10）、冶金学的に合成した Li_4Si からイソプロピルアルコールを用いて Li を 100% 溶出させたケイ素をアルゴンガス中で粉碎して得られたケイ素（化合物 - 9）を準備した。これらの化合物の粉体の平均粒径を 1 ~ 5 μ m に調製した。平均粒子サイズ 20 nm の SiO_2 をニッケルめっき浴に分散し、上記の

10

ケイ素化合物に SiO_2 とニッケルを被覆した後、1000 にてアルゴンガス雰囲気下で 30 分加熱し本発明の負極材料 1 ~ 9 を作った。

【0063】

次に上記負極材料（1 ~ 9）と等重量の鱗片状天然黒鉛を十分に混合して得られた粉体を 190 g、結着剤としてポリ沸化ピニリデン 10 g を N - メチル - 2 - ピロリドン 500 ml に分散して、負極合剤ペーストを作成した。

20

【0064】

正極活物質 $LiCoO_2$ を 200 g とアセチレンブラック 10 g とをホモジナイザーで混合し、続いて結着剤としてポリ沸化ピニリデン 5 g を混合し、N - メチル - 2 - ピロリドン 500 ml を加え混練混合し、正極合剤ペーストを作成した。

【0065】

上記で作成した正極合剤ペーストをブレードコーターで厚さ 30 μ m のアルミニウム箔集電体の両面に塗布、150 乾燥後ローラープレス機で圧縮成型し所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作成した。さらにドライボックス（露点； - 50 以下の乾燥空気）中で遠赤外線ヒーターにて充分脱水乾燥し、正極シートを作成した。同様に、負極合剤ペーストを 20 μ m の銅箔集電体に塗布し、上記正極シート作成と同様の方法で負極シートを作成した。正負極の塗布量は、正極活物質がリチウム金属に対して 4.2 V になる第 1 サイクルの充電容量と上記負極材料が 0.0 V になる第 1 サイクルの充電容量が合うようにそれぞれの電極合剤の塗布量を調整した。

30

【0066】

次に電解液は次のようにして作成した。アルゴン雰囲気下で、200 cc の細口のポリプロピレン容器に 65.3 g の炭酸ジエチルをいれ、これに液温が 30 を越えないように注意しながら、22.2 g の炭酸エチレンを少量ずつ溶解した。次に、0.4 g の $LiBF_4$ 、12.1 g の $LiPF_6$ を液温が 30 を越えないように注意しながら、それぞれ順番に、上記ポリプロピレン容器に少量ずつ溶解した。得られた電解液は比重 1.135 で無色透明の液体であった。水分は 18 ppm（京都電子製 商品名 MKC - 210 型カールフィシャー水分測定装置で測定）、遊離酸分は 24 ppm（プロムチモールブルーを指示薬とし、0.1 規定 NaOH 水溶液を用いて中和滴定して測定）であった。

40

【0067】

シリンダー電池は次のようにして作成した。図 1 に従い電池の作り方を説明する。上記で作成した正極シート、微孔性ポリエチレンフィルム製セパレーター、負極シートさらにセパレーターを順に積層し、これを渦巻き状に巻回した。この巻回した電極群（2）を負極端子を兼ねるニッケルめっきを施した鉄製の有底円筒型電池缶（1）に収納し、上部絶縁板（3）を更に挿入した。この電池缶内に上記電解液を注入した後、正極端子（6）、絶縁リング、PTC 素子（63）、電流遮断体（62）、圧力感応弁体（61）を積層したものをガスケット（5）を介してかきめて円筒型電池を作成した。

50

【0068】

上記の円筒形電池を1.5Aで充電する。この場合、充電は4.2Vまで定電流で充電し、充電開始から2.5時間が経過するまで4.2Vで一定に保つように充電電流を制御した。放電は0.2C電流にて3.0Vまで定電流で実施した。そのときの第1サイクルの放電容量、平均放電電圧、エネルギー量(放電容量×平均放電電圧)また、充放電を繰り返した30サイクル目の容量維持率を表1に示した。

【0069】

表1

電池 番号	負極材料 番号	放電容量 (mAh)	平均放電 電圧(V)	エネルギー量 (Wh)	サイクル寿命 (30サイクル%)
1	1	2200	3.5	7.6	84
2	2	2000	3.5	7.0	88
3	3	2000	3.5	7.0	88
4	4	2000	3.5	7.0	90
5	5	2000	3.5	7.0	89
6	6	2000	3.5	7.0	88
7	7	2000	3.5	7.0	89
8	8	2000	3.5	7.0	89
9	9	2200	3.5	7.6	83

10

【0070】

実施例2

ケイ素化合物として実施例1と同様に化合物-1~9を用い、平均粒子サイズ0.2μmのポリフッ化ビニリデンをニッケルめっき浴に分散したものをを用いる以外は実施例1と同様にして、ケイ素にポリフッ化ビニリデンとニッケルを被覆した負極材料10~18を作った。実施例1と同様な試験をして表2の結果を得た。

【0071】

表2

電池 番号	負極材料 番号	放電容量 (mAh)	平均放電 電圧(V)	エネルギー量 (Wh)	サイクル寿命 (30サイクル%)
10	10	2200	3.5	7.6	82
11	11	2000	3.5	7.0	86
12	12	2000	3.5	7.0	85
13	13	2000	3.5	7.0	88
14	14	2000	3.5	7.0	86
15	15	2000	3.5	7.0	86
16	16	2000	3.5	7.0	86
17	17	2000	3.5	7.0	86
18	18	2200	3.5	7.6	81

30

【0072】

実施例3

平均粒子サイズ20nmのSiO₂と平均粒子サイズ0.1μmのポリフッ化ビニリデンをニッケルめっき浴に分散したものをを用いる以外は実施例1と同様にして、ケイ素にSiO₂とポリフッ化ビニリデンとニッケルを被覆し、本発明の負極材料19~27を作製し、実施例1と同様な試験をして表3の結果を得た。

【0073】

表3

電池 番号	負極材料 番号	放電容量 (mAh)	平均放電 電圧(V)	エネルギー量 (Wh)	サイクル寿命 (30サイクル%)
19	19	2100	3.5	7.3	88
20	20	1900	3.5	6.6	92

50

20

40

2 1	2 1	1 9 0 0	3 . 5	6 . 6	9 2
2 2	2 2	1 9 0 0	3 . 5	6 . 6	9 4
2 3	2 3	1 9 0 0	3 . 5	6 . 6	9 3
2 4	2 4	1 9 0 0	3 . 5	6 . 6	9 3
2 5	2 5	1 9 0 0	3 . 5	6 . 6	9 3
2 6	2 6	1 9 0 0	3 . 5	6 . 6	9 3
2 7	2 7	2 1 0 0	3 . 5	7 . 3	8 6

【 0 0 7 4 】

実施例 4

実施例 3 で正負極の合剤ペーストを作製する際に用いた N - メチルピロリドンの代わりに水を用いた。具体的には負極シートは次のようにして作った。負極材料と鱗片状黒鉛の等重量混合物 9 5 % と結着剤としてポリフッ化ビニリデンの水分散物 4 重量 % およびカルボキシメチルセルロース 1 重量 % からなる混合物に水を加えてホモジナイザーで 1 0 0 0 0 回転で 1 0 分以上混練し負極合剤スラリーを調製した。得られたスラリーを厚さ 1 8 μ m の銅フィルムの両面に塗布して、負極シートを作製した。正極シートは次のようにして作った。正極活物質 LiCoO_2 を 9 0 重量 % 、アセチレンブラック 6 重量 % 、そして結着剤としてポリフッ化ビニリデンの水分散物 3 重量 % とポリアクリル酸ナトリウム 1 重量 % からなる混合物に水を加えて混練し負極合剤スラリーを調製した。得られたスラリーを厚さ 3 0 μ m のアルミニウムフィルムの両面に塗布して、正極シートを作製した。次に、負極シートの活物質層の表面に、鱗片状黒鉛と酸化アルミニウム (平均粒径 2 μ m) の 1 : 4 (重量比) の混合物からなる保護層 (平均厚さ 5 μ m) を塗設した。充放電試験は実施例 1 と同じ条件にて実施した。

【 0 0 7 5 】

表 4

電池 番号	負極材料 番号	放電容量 (mAh)	平均放電 電圧 (V)	エネルギー量 (Wh)	サイクル寿命 (30サイクル%)
2 8	1 9	2 1 0 0	3 . 5	7 . 3	8 8
2 9	2 0	1 9 0 0	3 . 5	6 . 6	9 2
3 0	2 1	1 9 0 0	3 . 5	6 . 6	9 2
3 1	2 2	1 9 0 0	3 . 5	6 . 6	9 5
3 2	2 3	1 9 0 0	3 . 5	6 . 6	9 3
3 3	2 4	1 9 0 0	3 . 5	6 . 6	9 3
3 4	2 5	1 9 0 0	3 . 5	6 . 6	9 3
3 5	2 6	1 9 0 0	3 . 5	6 . 6	9 3
3 6	2 7	2 1 0 0	3 . 5	7 . 6	8 8

【 0 0 7 6 】

比較例 1

実施例 1 のケイ素化合物 1 ~ 9 を用い、 SiO_2 やポリフッ化ビニリデン等を被覆しないで用いる以外は実施例 1 と同様にして負極材料 2 8 ~ 3 6 を作った。電池の作成法や電池の試験法は、実施例 1 と同じである。

【 0 0 7 7 】

表 5

電池 番号	負極材料 番号	放電容量 (mAh)	平均放電 電圧 (V)	エネルギー量 (Wh)	サイクル寿命 (30サイクル%)
3 7	2 8	2 3 0 0	3 . 5	8 . 0	7 0
3 8	2 9	2 1 0 0	3 . 5	7 . 3	7 5
3 9	3 0	2 1 0 0	3 . 5	7 . 3	7 5
4 0	3 1	2 1 0 0	3 . 5	7 . 3	7 7
4 1	3 2	2 1 0 0	3 . 5	7 . 3	7 6
4 2	3 3	2 1 0 0	3 . 5	7 . 3	7 6

4 3	3 4	2 1 0 0	3 . 5	7 . 3	7 6
4 4	3 5	2 1 0 0	3 . 5	7 . 3	7 6
4 5	3 6	2 3 0 0	3 . 5	8 . 0	6 8

【0078】

比較例 2

多結晶ケイ素とコロイダルシリカを混合し、1000 で加熱して得られた固形物をアルゴンガス中で振動ミルにて粉体にしたSi-SiO₂ (重量比90-10)を負極材料37として用いた。また、ポリフッ化ビニリデン3gをN-メチルピロリドン50gに溶かした液にケイ素化合物-1の多結晶ケイ素を30g添加し、混合混練した後、乾燥し、自動乳鉢にて粉碎した粉体を負極材料38として用いた。多結晶ケイ素を上記の化合物Si-SiO₂に置き換えた以外は負極材料38と同様にして負極材料39を作った。これらの負極材料37~39を用い、実施例1と同様にして電池46~48を作った。さらに、負極材料40としてメソフェーズピッチコークスを用い、導電補助剤としてアセチレンブラックを2重量%加えた以外は実施例1と同様にして電池49を作成した。これらの電池を用い、実施例1と同様な充放電試験を実施した。

10

【0079】

表 5

電池 番号	負極材料 番号	放電容量 (mAh)	平均放電 電圧 (V)	エネルギー量 (Wh)	サイクル寿命 (30サイクル%)
4 6	3 7	2 2 0 0	3 . 5	7 . 6	8 0
4 7	3 8	2 2 0 0	3 . 5	7 . 6	8 0
4 8	3 9	2 1 0 0	3 . 5	7 . 3	8 3
4 9	4 0	1 4 0 0	3 . 7	5 . 0	9 4

20

【0080】

本発明の化合物を用いた実施例1~4の電池1~36と、比較例1の電池37~45および比較例2の電池46~48の電池性能を比較すると、本発明の負極材料を用いた電池は高容量を維持しつつ、サイクル寿命に優れていることがわかる。さらに本発明の負極材料を用いた電池は、負極材料に炭素質材料を用いた比較電池49と比較しても、サイクル寿命は同等で、放電容量が高く、エネルギー量も高い電池であることがわかった。以上の結果は、正極活物質をLiCoO₂をLiNiO₂やLiMn₂O₄に変えた正極を用いても同様な効果が得られた。さらに、これらの正極活物質のニッケルやマンガンを他の金属類で置換した化合物を用いても同様な結果が得られた。

30

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図1】実施例に使用したシリンダー電池の断面図を示したものである。

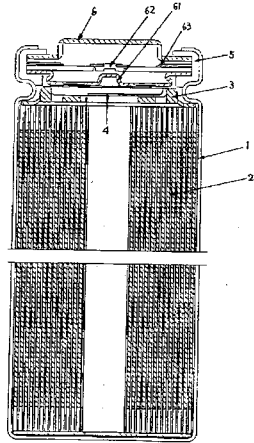
【符号の説明】

【0082】

- 1 負極を兼ねる電池缶
- 2 巻回電極群
- 3 上部絶縁板
- 4 正極リード
- 5 ガスケット
- 6 正極端子を兼ねる電池蓋
- 6 1 圧力感応弁体
- 6 2 電流遮断素子 (スイッチ)
- 6 3 PTC素子

40

【 図 1 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA07 CA08 CA09 CB01 CB07 CB08
CB09 CB11 CB29 DA03 DA09 EA02 EA12 EA14 EA23 FA18
GA22