

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)

PCT

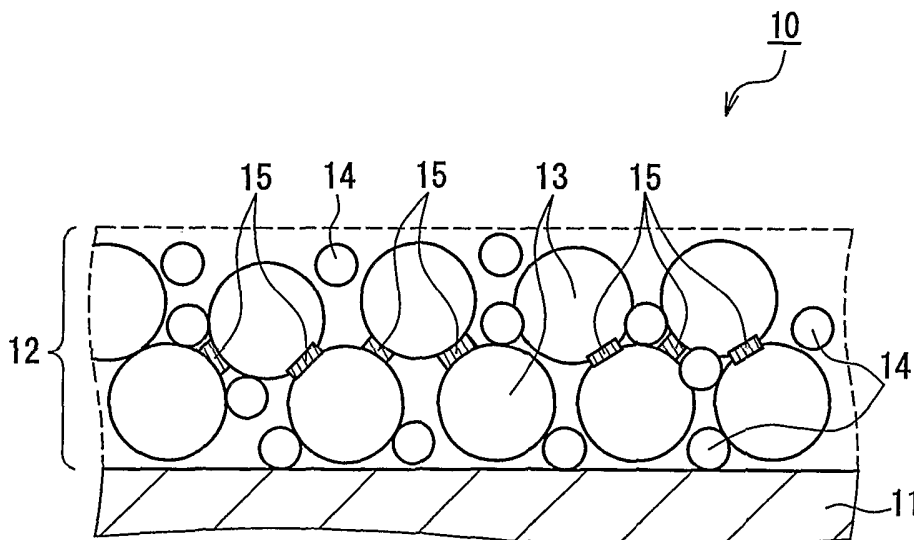
(10) 国際公開番号
WO 2004/105152 A2

- (51) 国際特許分類: H01M (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007294 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐藤 俊忠 (SATO, Toshitada). 島村 治成 (SHIMAMURA, Harunari). 大山 秀明 (OHYAMA, Hideaki). 美藤 靖彦 (BITO, Yasuhiko).
(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 21 日 (21.05.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2003-145346 2003 年 5 月 22 日 (22.05.2003) 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).

/ 続葉有 /

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池とその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a nonaqueous electrolyte secondary battery which is excellent in charge/discharge cycle characteristics, more specifically a nonaqueous electrolyte secondary battery wherein deterioration in conductivity of the negative electrode is suppressed which deterioration occurs due to charge/discharge cycles. Also disclosed is a method for producing such a nonaqueous electrolyte secondary battery. The nonaqueous electrolyte secondary battery comprises a positive electrode and a negative electrode which are capable of reversibly absorbing and desorbing lithium ions, and a nonaqueous electrolyte having lithium ion conductivity. The negative electrode includes a collector and active material particles arranged on the collector. The active material particles contain Si and at least one element (R) selected among Sn, In, Ga, Pb and Bi, and a metallic bond including the element (R) is formed between the active material particles.

(57) 要約: 充放電サイクル特性に優れる非水電解質二次電池、より具体的には、例えば、充放電サイクルに伴う負極の導電性の低下が抑制された非水電解質二次電池と、その製造方法

/ 続葉有 /

WO 2004/105152 A2



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

添付公開書類:

— 国際調査報告書なし; 報告書を受け取り次第公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

とを提供する。リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる正極および負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含み、負極は、集電体と、集電体の表面に配置された活物質粒子とを含み、活物質粒子は、Sn、In、Ga、PbおよびBiから選ばれる少なくとも1種の元素Rと、Siとを含み、活物質粒子間に、元素Rを含む金属結合が形成されている非水電解質二次電池とする。

明 細 書

非水電解質二次電池とその製造方法

技術分野

本発明は、非水電解質二次電池とその製造方法とに関する。

5

背景技術

近年、非水電解質二次電池の負極活物質として、S i（ケイ素）やS
n（スズ）などの元素を含む合金系負極材料が注目されている。S iや
S nなど、ある種の金属元素は、L i（リチウム）を可逆的かつ電気化
10 学的に吸蔵および放出することができる。また、従来、負極活物質とし
て一般的である黒鉛などの炭素材料に比べて、負極容量を増大できる可
能性がある。例えば、S iの理論放電容量は約4 1 9 9 m A h / gであ
り、黒鉛の理論放電容量の約1 1倍である。

しかしながら、これら合金系負極材料は、L iを吸蔵する際に、L i
15 - S iやL i - S nなどの合金を形成してその結晶構造が変化するため
、大きく膨張する傾向にある。黒鉛を負極活物質に用いた場合、L iは
黒鉛の層間に挿入される（インターカレーション反応）ため、L i吸蔵
前後の体積の膨張は約1 . 1倍程度である。これに対して、例えば、S
iが最大限にL iを吸蔵した場合、理論上、吸蔵前に比べて体積は約4
20 倍になる。L iの吸蔵に伴って負極活物質が大きく膨張すると、活物質
粒子が割れたり、集電体から活物質層が剥がれたりすることによって、
負極の導電性が低下する可能性がある。負極の導電性が低下すると、充
放電サイクル特性などの電池特性が低下する。

例えば、活物質層の剥がれを抑制するために、活物質層に含まれる結

着剤（バインダー）の割合を増加させることが考えられるが、結着剤自体は充放電反応には寄与しないため、負極容量が低下する可能性がある。

また、負極の導電性の低下を抑制するために、銅箔または銅合金箔を
5 集電体として用い、S i を含む活物質粒子と、銅または銅合金などの導電性金属粉末との混合体を、上記集電体の表面上で非酸化性雰囲気において焼結して得られる負極が、特開2002-260637号公報などに提案されている。

しかしながら、特開2002-260637号公報に開示されている負極では、
10 製造時の焼結工程によって、L i と電気化学的に反応しないC u - S i 化合物が生成し、負極容量が低下する可能性がある。また、上記公報に開示されている技術では、高温下の焼結が必須であり、集電体に用いる銅（C u）が溶解あるいは硬化する可能性がある。このような現象が発生すると、集電体としての柔軟性が失われることになり、電池の構成が
15 困難になる可能性が考えられる。

発明の開示

このような状況に鑑み、本発明は、充放電サイクル特性に優れる非水電解質二次電池、より具体的には、例えば、充放電サイクルに伴う負極
20 の導電性の低下が抑制された非水電解質二次電池と、その製造方法とを提供することを目的とする。

本発明の非水電解質二次電池は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる正極および負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含み、前記負極は、集電体と、前記集電体の表面に配置された
25 活物質粒子とを含み、前記活物質粒子は、S n、I n、G a、P bおよびB i から選ばれる少なくとも1種の元素Rと、S i とを含み、前記活

物質粒子間に、前記元素Rを含む金属結合が形成されている。

また、本発明の非水電解質二次電池は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる正極および負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含み、前記負極は、集電体と、前記集電体の表面に配置された活物質粒子とを含み、前記集電体は、95%以上の含有率でCu
5 を含み、前記活物質粒子は、Sn、In、Ga、PbおよびBiから選ばれる少なくとも1種の元素Rと、Siとを含み、前記活物質粒子の一部と前記集電体との間に、前記元素Rを含む金属結合が形成されていてもよい。

10 次に、本発明の非水電解質二次電池の製造方法は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる正極および負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含む非水電解質二次電池の製造方法であって、

(i) 95質量%以上の含有率でCuを含む集電体の表面に、Sn、
15 In、Ga、PbおよびBiから選ばれる少なくとも1種の元素Rと、Siとを含む活物質粒子を含むスラリーを塗布して乾燥させることによって、第1のシートを形成する工程と、

(ii) 非酸化性雰囲気中において、80℃～350℃の範囲の温度で前記第1のシートを熱処理することによって、負極を形成する工程とを
20 含んでいる。

また、本発明の非水電解質二次電池の製造方法は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる正極および負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含む非水電解質二次電池の製造方法であって、

25 (I) 95質量%以上の含有率でCuを含む集電体の表面に、Siを含む活物質粒子を含むスラリーを塗布して乾燥させることによって、第

1のシートを形成する工程と、

(II) 前記活物質粒子の表面に、S n、I n、G a、P bおよびB iから選ばれる少なくとも1種の元素Rを含む膜を形成して第2のシートを形成する工程と、

- 5 (III) 非酸化性雰囲気中において、80℃～350℃の範囲の温度で前記第2のシートを熱処理することによって、負極を形成する工程とを含んでいてもよい。

また、本発明の非水電解質二次電池の製造方法は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる正極および負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含む非水電解質二次電池の製造方法であって、

- 15 (a) 集電体の表面に、S n、I n、G a、P bおよびB iから選ばれる少なくとも1種の元素RとS iとを含む活物質粒子と、C uを含む導電剤とを含むスラリーを塗布して乾燥させることによって、第1のシートを形成する工程と、

(b) 非酸化性雰囲気中において、80℃～350℃の範囲の温度で前記第1のシートを熱処理することによって、負極を形成する工程とを含んでいてもよい。

また、本発明の非水電解質二次電池の製造方法は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる正極および負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含む非水電解質二次電池の製造方法であって、

- 25 (A) 集電体の表面に、S iを含む活物質粒子と、C uを含む導電剤とを含むスラリーを塗布して乾燥させることによって、第1のシートを形成する工程と、

(B) 前記活物質粒子および前記導電剤の表面に、S n、I n、G a

、P bおよびB iから選ばれる少なくとも1種の元素Rを含む膜を形成して第2のシートを形成する工程と、

(C) 非酸化性雰囲気中において、80℃～350℃の範囲の温度で前記第2のシートを熱処理することによって、負極を形成する工程とを含んでいてもよい。

また、本発明の非水電解質二次電池の製造方法は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる正極および負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含む非水電解質二次電池の製造方法であって、

10 (α) 集電体の表面に、

S iを含む活物質粒子と、S n、I n、G a、P bおよびB iから選ばれる少なくとも1種の元素Rを含む添加剤とを含むスラリーを塗布して乾燥させることによって、第1のシートを形成する工程と、

(β) 非酸化性雰囲気中において、80℃～350℃の範囲の温度で前記第1のシートを熱処理することによって、負極を形成する工程とを含んでいてもよい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の非水電解質二次電池の一例を示す模式図である。

20 図2は、本発明の非水電解質二次電池における負極の構造の一例を示す模式図である。

図3は、本発明の非水電解質二次電池の負極における活物質粒子の構造の一例を示す模式図である。

図4は、本発明の非水電解質二次電池の別の一例を示す模式図である。
25 。

図5は、本発明の非水電解質二次電池のまた別の一例を示す模式図で

ある。

図 6 A～図 6 D は、本発明の非水電解質二次電池の製造方法の一例を示す模式工程図である。

図 7 A～図 7 E は、本発明の非水電解質二次電池の製造方法の別の一例を示す模式工程図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態について説明する。なお、実施の形態の説明において、同一の部材には同一の符号を付して重複する説明を省略する場合がある。

最初に、本発明の非水電解質二次電池（以下、単に「二次電池」あるいは「電池」ともいう）について説明する。

本発明の二次電池は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる正極および負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含んでおり、負極に特徴がある。なお、リチウムイオンの吸蔵および放出とは、リチウムイオンの電気化学的な吸蔵および放出を意味しており、吸蔵および放出されるリチウムイオンの形態は特に限定されない。一般的には、 Li^+ が吸蔵および放出される。なお、本明細書において、「リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる」を、単に「リチウムを可逆的に吸蔵および放出できる」と、また、「リチウムイオン伝導性を有する」を、単に「リチウム伝導性を有する」と記載する場合がある。

より具体的には、本発明の二次電池は、例えば、ケースと、ケース内に収容された極板群および非水電解質とを備えている。極板群は、正極と、負極と、正極および負極の間に配置されたセパレータとを含んでいる。正極および負極は、それぞれ、リチウムを可逆的に吸蔵および放出

することができる。

負極以外の部分には、非水電解質二次電池に一般的に用いられる部材を適用することができる。例えば、正極には、リチウムを含む遷移金属複合酸化物を正極活物質とする正極を用いればよい。上記複合酸化物は
5 特に限定されず、なかでも、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などの複合酸化物や、これら複合酸化物における遷移金属に対して異なる種類の金属元素（例えば、 Co 、 Ni 、 Mn 、 Al 、 Mg 、 Zr など）を固溶させた化合物などを用いることが好ましい。リチウムを可逆的に吸蔵および放出できる正極活物質を含む限り、正極の構造や形状な
10 どは特に限定されない。

セパレータは、電池の内部環境下において電気化学的に安定であり、非水電解質を保持することが可能で、かつ、正極と負極との電氣的な短絡を防ぐことができる限り、構造や形状、用いる材料などは特に限定されない。例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン樹脂
15 からなる多孔質膜や不織布、織布などを用いればよい。

非水電解質は、リチウムイオン伝導性を有する限り、用いる材料などは特に限定されない。固体の非水電解質であってもよいし、液体の非水電解質（即ち、非水電解質溶液）であってもよい。非水電解質溶液としては、例えば、非水溶媒にリチウム塩を溶解させた溶液を用いればよい
20 。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などを用いればよい。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状炭酸エステル化合物や、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの鎖状炭酸エステル化合物、その他、 γ -ブチロラクトンなどのブチロラクトン化合物な
25 どを用いればよい。これらの化合物を任意の比率で混合した非水溶媒で

あってもよい。

二次電池としての形状も特に限定されない。本発明の二次電池は、例えば、図 1 に示すような扁平形の二次電池 20（非水電解質二次電池 20）であってもよい。図 1 に示す二次電池 20 は、正極端子を兼ねるケース 22 の中に、正極 21 と、負極 24 と、正極 21 および負極 24 に狭持されたセパレータ 23 とが収容されている。ケース 22 の内部には、図示しないが、非水電解質が同時に収容されている。ケース 22 は、ガスケット 25 と、負極端子を兼ねる封口板 26 とによって封口されている。その他、本発明の二次電池は、例えば、正極とセパレータと負極とをこの順序で積層して捲回した円筒状の極板群を含む円筒形の二次電池であってもよい。

本発明の二次電池は、精密機器や携帯機器などに用いる小型の二次電池から、ハイブリッド自動車などに用いる大型の二次電池まで、サイズ、用途を問わずに適用することができる。

以下、本発明の二次電池における負極について説明する。

図 2 に、本発明の二次電池における負極の構造の一例を示す。図 2 に示す負極 10 は、集電体 11 と、集電体 11 の表面に配置された活物質粒子 13 とを含んでいる。集電体 11 の表面には、活物質粒子 13 の他に導電剤 14 が配置されており、活物質粒子 13 と導電剤 14 とによって活物質層 12 が形成されている。換言すれば、活物質粒子 13 と導電剤 14 とを含む活物質層 12 が集電体 11 の表面に形成されている。なお、導電剤 14 は省略可能であり、必要に応じて活物質層 12 に含まれていればよい。活物質粒子 13 は、Sn（スズ）、In（インジウム）、Ga（ガリウム）、Pb（鉛）およびBi（ビスマス）から選ばれる少なくとも 1 種の元素 R と、Si（ケイ素）とを含んでいる。活物質粒子 13 間には、元素 R を含む金属結合が（金属結合部 15 が）形成され

ている。換言すれば、活物質粒子 1 3 同士が元素 R を介して金属結合によって結合しているともいえる。あるいは、活物質粒子 1 3 同士が、元素 R を含む合金によって結合しているともいえる。なお、本明細書における合金の概念には、一般的な合金の他に、固溶体や金属間化合物なども含まれる。また、図 2 では、説明を分かりやすくするために、活物質粒子 1 3 および導電剤 1 4 のハッチングを省略する。以降の図においても同様に、ハッチングを省略する場合がある。

元素 R は、それぞれ単体の状態で、リチウムを可逆的に吸蔵および放出できる元素である。このため、本発明の二次電池における負極では活物質粒子 1 3 が S i 以外に元素 R を含んでいるが、活物質粒子 1 3 自身の容量の大幅な低下を抑制することができる。また、元素 R は、比較的低温（例えば、100℃～350℃程度の範囲）において、他の元素、なかでも遷移金属元素と合金を形成しやすい。さらに、形成された合金は、リチウムと電気化学的に反応しにくい（リチウムを吸蔵および放出しにくい）という特性を有している。このため、負極 10 における金属結合部 15 では、電池の充放電時に、リチウムイオンの吸蔵および放出が抑制され、これに伴って金属結合部 15 の膨張および収縮を抑制することができる。即ち、本発明の二次電池 20 における負極 10 では、活物質粒子 1 3 同士を、従来よりも強固に結合させることが可能である。

従って、活物質粒子 1 3 に含まれる S i が、電池の充放電に伴って（リチウムの吸蔵および放出に伴って）膨張および収縮する場合においても、活物質粒子 1 3 が活物質層 12 から脱離したり、活物質層 12 に割れが生じたりする現象を抑制することができる。即ち、充放電サイクル特性に優れる二次電池、より具体的には、例えば、充放電サイクルに伴う負極の導電性の低下が抑制された二次電池とすることができる。このような二次電池は、例えば、後述する本発明の二次電池の製造方法によつ

て得ることができる。

活物質粒子 1 3 のサイズは特に限定されず、平均粒径にして、例えば、 $0.1 \mu\text{m} \sim 45 \mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲である。活物質粒子 1 3 の平均粒径が、例えば、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の
5 場合、活物質粒子間の接触抵抗の増大を抑制することができる。活物質粒子の平均粒径が、例えば、 $45 \mu\text{m}$ 以下の場合、活物質層 1 2 の表面、即ち、負極 1 0 の表面の粗さの増大を抑制することができる。

活物質層 1 2 において活物質粒子 1 3 が含まれる割合は特に限定されず、必要な電池の特性に応じて任意に設定すればよい。

10 本発明の二次電池では、活物質粒子 1 3 が、遷移金属元素 M（以下、単に元素 M ともいう）をさらに含んでいてもよい。このような二次電池では、リチウムの吸蔵および放出に伴う活物質粒子 1 3 自体の割れを抑制することができる。

リチウムの吸蔵および放出に伴う活物質粒子 1 3 の割れを抑制するためには、S i を非常に微細な結晶子とし、上記結晶子を、リチウムを吸蔵および放出しにくく、かつ、電子伝導性（導電性）に富む材料中に分散させる手法が有効である。このような活物質として、S i と元素 M との金属間化合物からなる相と、S i 単体相とを含む活物質がある。S i と元素 M との金属間化合物は、S i 単体相に比べて電子伝導性に優れ、
15 かつ、リチウムと電気化学的に反応しにくい特性を有している。このため、活物質粒子 1 3 が元素 M をさらに含むことによって、リチウムの吸蔵および放出に伴う活物質粒子 1 3 自体の割れを抑制することができる。
20 。

活物質粒子 1 3 に含まれる元素 R の含有量は特に限定されない。なか
25 でも、活物質粒子 1 3 に含まれる S i の合計 1 0 0 質量部（活物質粒子 1 3 が元素 M をさらに含む場合においては、S i および元素 M の合計 1

00質量部) に対して、2質量部以上25質量部以下の範囲が好ましい。
。元素Rの含有量が2質量%よりも小さい場合、金属結合15が十分に
形成されず、上述した効果が減少する可能性がある。また、元素Rが2
5質量%よりも大きい場合、元素Rが単体で存在する割合が大きくなる
5 可能性がある。元素R自体はリチウムを可逆的に吸蔵および放出できる
ため、単体で存在する元素Rの割合が大きくなると、元素R自体が膨張
および収縮することによって、活物質粒子13の割れなどが発生したり
、金属結合15が破壊されたりする可能性がある。

元素Mは、Siと金属間化合物を形成する元素であれば特に限定され
10 ない。なかでも、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、MoおよびWから選ばれる少なくとも1種の元素を用いることが好
ましく、Tiを用いることが特に好ましい。例えば、TiとSiとを合
合金化することによって、電子伝導性が高く、かつ、リチウムと電気化学
的に反応しにくい特性を有するTi-Si金属間化合物からなる相と、
15 Si単体相との少なくとも2相を有する活物質粒子13を得ることがで
きる。

本発明の二次電池では、活物質粒子13が、組成式 MSi_2 で示され
る金属間化合物からなる第1の相と、非結晶質のSiからなる第2の相
とを含むことが好ましい。リチウムの吸蔵および放出に伴う活物質粒子
20 13の割れを、より抑制することができる。このような活物質粒子の構
造の一例を図3に示す。図3に示す例では、非結晶質のSiからなるS
i相31が、組成式 MSi_2 で示される金属間化合物からなる MSi_2
相32に島状に分布している(MSi_2 相32を海(matrix)、Si相
31を島(island)とする海島構造が形成されている)。なお、組成式
25 MSi_2 における「M」とは上述した元素Mである。

組成式 MSi_2 で示される金属間化合物(元素Mのシリサイド、とも

いえる) は特に限定されず、例えば、上述した元素Mの具体例とSiとの金属間化合物であればよい。なかでも、元素MがTiである $TiSi_2$ は、Ti以外の元素Mのシリサイドに比べて、電子伝導性が高く、また、形成が容易であることから好ましい。

- 5 ここで、非結晶質のSiとは、例えば、CuK α 線を用いたX線回折測定において、回折プロファイルに、 2θ 値にして $20^\circ \sim 40^\circ$ の範囲に頂点を有するブロードな散乱帯が存在するSiを意味している。非結晶質のSiの回折プロファイルには、結晶性の回折線が存在していてもよい。ただし、結晶性の回折線を有する場合には、 2θ 値に対して最も強い回折強度が現れたピークの半価幅が 0.6° 以上であることが好ましい。
- 10 このような非結晶質のSiからなるSi相は、結晶質のSiからなるSi相とは異なり、乱れた結晶構造あるいは無秩序なアモルファス構造を有している。このため、リチウムを吸蔵した際にも構造が変化しにくく(上述したように、結晶質のSiでは、リチウムを吸蔵することによって結晶構造が変化し、膨張する現象を強く示す)、破壊されにくい。また、非結晶質のSiは、結晶質のSiに比べて一般に強度が高いため、リチウムの吸蔵および放出に伴う活物質粒子13の割れを、より抑制することができる

- 20 第1の相($TiSi_2$ 相などの MSi_2 相32)の結晶子の平均直径は50nm以下(例えば、1nm $\sim$ 40nmの範囲)であることが好ましい。 MSi_2 相の結晶子の平均直径が50nmより大きい場合、充電時に(リチウム吸蔵時に)膨張するSi相によって活物質粒子13が割れる可能性がある。活物質粒子13の割れは、負極の導電性が低下する要因となる。

- 25 第2の相(非結晶質のSi相31)の結晶子の平均直径は50nm以下(例えば、1nm $\sim$ 40nmの範囲)であることが好ましい。なかで

も、30 nm以下であることが好ましく、10 nm以下であることが特に好ましい。Si相の結晶子の平均直径が50 nmより大きい場合、活物質粒子13の内部における膨張および収縮によって、活物質粒子13が割れる確率が増大する可能性がある。

- 5 元素MがTiである場合、活物質粒子13に含まれるTiに対するSiの質量比（Siの質量／Tiの質量）は、1.18以上であることが好ましい。TiSi₂相とSi相の2相を含む活物質粒子を形成するためには、TiSi₂（Ti 46 wt %－Si 54 wt %である。即ち、質量比Si／Ti＝1.17）よりもSiリッチな組成であることが好
- 10 ましい。なかでも、Ti 40 wt %－Si 60 wt %（即ち、質量比Si／Ti＝1.50）からTi 35 wt %－Si 65 wt %（即ち、質量比Si／Ti＝1.86）の範囲の質量比でTiとSiとを含む活物質粒子が、負極容量および充放電サイクル特性の観点から好ましい。

- 本発明の二次電池では、活物質粒子13の酸素含有率が、電池を構成
- 15 する前の時点で、2質量％以下であることが好ましい。酸素含有率が2質量％より多い場合、活物質粒子13の表面および内部に、絶縁性のSiO₂や遷移金属酸化物が生成し、粒子内の電子伝導性が低下する可能性がある。また、リチウムを吸蔵および放出するSiが酸化物となることによって、負極容量が低下する可能性がある。活物質粒子13の酸素
- 20 含有率は、活物質粒子13をフッ化水素酸などで処理することによって低減することができる。あるいは、活物質粒子13の平均粒径を限定し、極度に微小な平均粒径の粉末を排除することによっても酸素含有率を低減することが可能である。

- 金属結合部15は、元素Rを含む金属結合が形成されている限り、そ
- 25 の組成、構造、形状などは特に限定されない。例えば、金属結合部15が遷移金属元素と元素Rとの合金を含んでいてもよい。換言すれば、活

物質粒子 1 3 間における金属結合が形成された領域が、遷移金属元素と元素 R とを含んでいてもよい。遷移金属元素としては、Cu が好ましい。即ち、金属結合部 1 5 が、元素 R と Cu との固溶体を含んでいてもよい。換言すれば、活物質粒子 1 3 間における金属結合が形成された領域
5 が、Cu と元素 R とを含んでいてもよい。Cu と元素 R との固溶体は、リチウムとの間で電気化学的な反応性をほとんど示さないために、充放電時においても金属結合部 1 5 の膨張および収縮を抑制することができる。また、Cu と元素 R との固溶体に限らず、リチウムとの間で電気化学的な反応性をほとんど示さない金属結合部 1 5 であることが好ましい
10 。換言すれば、活物質粒子 1 3 間における金属結合が形成された領域が、非リチウム反応性を示すことが好ましい。

遷移金属元素と元素 R との合金、例えば、Cu と元素 R との固溶体を含む金属結合部 1 5 は、例えば、後述する本発明の二次電池の製造方法によって形成することができる。このとき、遷移金属元素、例えば Cu
15 は、例えば、集電体、あるいは、活物質層に存在する導電剤から供給することが可能である。

なお、金属結合部 1 5 は、すべての活物質粒子 1 3 間に形成されている必要はない。少なくとも一部の活物質粒子 1 3 間に形成されていればよい。

20 活物質粒子 1 3 において、活物質粒子の粒径を D としたときに、元素 R のうち 80 原子%以上（好ましくは 90 原子%以上）が、活物質粒子 1 3 の表面から深さ 0.1 D までの範囲に存在することが好ましい。負極 10 の製造時に活物質粒子の表面近傍に元素 R が存在することによって、集電体あるいは導電剤中の Cu と元素 R とが反応しやすくなり、Cu
25 u と元素 R との固溶体が活物質粒子間に形成されやすくなる。このような活物質粒子 1 3 を得るためには、例えば、元素 R を Si を含む活物質

粒子の表面に付着させる方法を用いればよい。より具体的には、例えば、メッキ法、スパッタ法、真空蒸着法、CVD法、メカニカルミリング法などを用いて、S iを含む活物質粒子の表面に元素Rを付着させればよい。なかでも、メッキ法を用いることが、低温における処理が可能であることなどから好ましい。

集電体11に用いる材料は、二次電池の内部で負極10がとりうる電位において溶解などの変性を起こさず、導電性に優れている材料であれば特に限定されない。例えば、銅や銅合金などを用いればよい。なかでも、95質量%以上の含有率でCuを含む集電体11が好ましい。95
10 質量%以上の含有率でCuを含む集電体11を用いた場合、負極10の製造時に、元素RとCuとの固溶体を含む金属結合部15の形成をより容易に行うことができる。また、集電体11自体の導電性にも優れている。

集電体11の形状は特に限定されず、例えば、箔、多孔体および発泡
15 体から選ばれる少なくとも1つの形状を有する集電体11であればよい。箔状の集電体11を用いる場合、表面粗さがある程度大きい（例えば、JIS B 0601-1994に規定される中心線平均粗さRaにして、 $0.2\mu\text{m}$ 以上）ことが好ましく、例えば、表面にスパイク状などの突起が形成された集電体11を用いてもよい。このような集電体1
20 1では、活物質層12と集電体11との接着性を向上することができ、充放電時における活物質層12の剥離を抑制することができる。また、後述するが、集電体11と活物質粒子13の一部との間に金属結合部が形成されている場合、活物質粒子13と集電体11との間に3次元的に金属結合部を形成することが可能となり、充放電時における活物質層1
25 2の剥離を抑制することができる。

集電体11の厚さは特に限定されず、例えば、 $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の範

囲であり、 $5\ \mu\text{m} \sim 12\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。厚さが薄い集電体 1 1 を用いることによって、電池の単位体積あたりの活物質量を大きくすることができる。なお、集電体 1 1 が多孔体や発泡体である場合、活物質粒子 1 3 は、集電体 1 1 に形成された孔の内部の表面にまで配置されて
5 いてもよい。

導電剤 1 4 は、活物質層 1 2 の導電性を確保する役割を担っている。このため、導電剤 1 4 に用いる材料は、導電性に優れる材料であれば特に限定されない。例えば、導電剤 1 4 が遷移金属元素 L（以下、単に「元素 L」ともいう）を含んでいてもよい。活物質粒子 1 3 に含まれる S
10 i の電子伝導性を補うことができ、なかでも電池の高率放電時にその効果を発揮することができる。また、活物質粒子 1 3 に含まれる元素 R と元素 L とは、比較的低温（例えば、 350°C 以下）において合金を形成することができる。活物質粒子 1 3 と導電剤 1 4 との間に合金が形成されると、活物質粒子 1 3 と導電剤 1 4 との間の接触抵抗が低減され、電
15 池特性が向上できる。また、負極 1 0 の製造時において、遷移金属元素と元素 R との合金を含む金属結合部 1 5 の形成をより容易に行うことができる。

元素 L の具体的な種類は特に限定されない。なかでも、元素 L が Cu であることが好ましい。Cu と元素 R との結合性が高いため、活物質粒
20 子 1 3 と導電剤 1 4 との間の合金の形成をより容易に行うことができる。また、Cu を含む導電剤 1 4 であれば、負極 1 0 の製造時において、Cu と元素 R との固溶体を含む金属結合部 1 5 の形成をより容易に行うことができる。

活物質層 1 2 は、活物質粒子 1 3 や導電剤 1 4 以外にも、必要に応じて任意の材料を含んでいてもよい。例えば、活物質層 1 2 が結着剤を含
25 んでいてもよい。結着剤の種類は特に限定されず、非水電解質二次電池

に一般的に用いられる結着剤を用いればよい。

活物質層 1 2 の厚さは特に限定されない。また、図 2 に示す例では、集電体 1 1 の一方の表面（一方の主面）にのみ活物質層 1 2 が配置されているが、集電体 1 1 の両方の表面（両方の主面）に活物質層 1 2 が配置されていてもよい。

図 4 に、本発明の二次電池における負極の構造のまた別の一例を示す。図 4 に示すように、本発明の二次電池における負極 1 0 では、活物質粒子 1 3 の一部と、集電体 1 1 との間に元素 R を含む金属結合が（金属結合部 1 5 が）形成されていてもよい。換言すれば、活物質粒子 1 3 の一部と集電体 1 1 とが元素 R を介して金属結合によって結合していてもよい。あるいは、活物質粒子 1 3 の一部と集電体 1 1 とが、元素 R を含む合金によって結合していてもよい。

上述したように、負極 1 0 における金属結合部 1 5 では、電池の充放電時に、リチウムの吸蔵および放出が抑制され、これに伴って金属結合部 1 5 の膨張および収縮を抑制することができる。即ち、図 4 に示す負極 1 0 では、活物質粒子 1 3 と集電体 1 1 とを（活物質層 1 2 と集電体 1 1 とを）、従来よりも強固に結合させることが可能である。従って、活物質粒子 1 3 に含まれる S i が、電池の充放電に伴って（リチウムの吸蔵および放出に伴って）膨張および収縮する場合においても、活物質粒子 1 3 が（活物質層 1 2 が）集電体 1 1 の表面から剥離する現象などを抑制することができる。また、活物質層 1 2 と集電体 1 1 との間の電子伝導性をより良好に保つことができる。即ち、充放電サイクル特性に優れる二次電池、より具体的には、例えば、充放電サイクルに伴う負極の導電性の低下が抑制された二次電池とすることができる。なお、図 4 に示す負極では、金属結合部 1 5 は、活物質粒子 1 3 と集電体 1 1 との間に形成されるため、集電体 1 1 が 9 5 質量%以上の含有率で C u を含

むことが好ましい。負極 10 の製造時において、元素 R と Cu とを含む金属結合部 15 をより容易に形成することができる。

図 5 に、本発明の二次電池における負極の構造のまた別の一例を示す。図 5 に示す負極 10 では、図 2 に示す負極 10 に対して、活物質粒子 13 の一部と集電体 11 との間に、元素 R を含む金属結合が（金属結合部 15 が）さらに形成されている。あるいは、図 4 に示す負極 10 に対して、活物質粒子 13 間に、元素 R を含む金属結合が（金属結合部 15 が）さらに形成されている。

上述したように、負極 10 における金属結合部 15 では、電池の充放電時に、リチウムの吸蔵および放出が抑制され、これに伴って金属結合部 15 の膨張および収縮を抑制することができる。即ち、図 5 に示す負極 10 では、活物質粒子 13 同士だけではなく、活物質粒子 13 と集電体 11 とを、従来よりも強固に結合させることが可能である。従って、活物質粒子 13 に含まれる Si が、電池の充放電に伴って（リチウムの吸蔵および放出に伴って）膨張および収縮する場合においても、活物質粒子 13 が活物質層 12 から脱離したり、活物質層 12 に割れが生じたり、活物質粒子 13 が（活物質層 12 が）集電体 11 から剥離したりする現象を抑制することができる。また、活物質層 12 と集電体 11 との間の電子伝導性を良好に保つことができる。即ち、充放電サイクル特性により優れる二次電池、より具体的には、例えば、充放電サイクルに伴う負極の導電性の低下がより抑制された二次電池とすることができる。

以下、本発明の非水電解質二次電池の製造方法について説明する。

本発明の製造方法は、リチウムを可逆的に吸蔵および放出できる正極および負極と、リチウム伝導性を有する非水電解質とを含む非水電解質二次電池の製造方法である。負極の製造方法以外（例えば、正極の製造方法や、作製した正極および負極から図 1 に示すような非水電解質二次

電池を製造する方法など)は、非水電解質二次電池の製造に用いられる一般的な製造方法を適用すればよい。各部材に用いる材料など、本発明の二次電池の説明において上述した記載は省略する。

図6A～図6Dに、本発明の製造方法の一例を示す。

- 5 最初に、図6Aに示すように、95質量%以上の含有率でCuを含む集電体11の表面に、Sn、In、Ga、PbおよびBiから選ばれる少なくとも1種の元素RとSiとを含む活物質粒子を含むスラリー41を塗布する。続いて、図6Bに示すように、スラリー41を乾燥させて、集電体11の表面に前駆層44が形成されたシート43を形成する(工程(i))。

- 次に、図6Cに示すように、非酸化性雰囲気中において80℃～350℃の範囲の温度でシート43を熱処理する(工程(ii))。活物質粒子は元素Rを含んでおり、元素Rは比較的低温(例えば、350℃以下)においてCuとの合金(好ましくは固溶体)を形成することができる。
- 15 このため、工程(ii)の熱処理によって、集電体11に含まれる金属元素(特にCu)と、集電体に隣接する活物質粒子中の金属元素(特に元素R)とを互いに拡散させることができ、両者の間に金属結合を(金属結合部を)形成することができる。即ち、図4や図5に示すような、活物質粒子の一部と集電体との間に元素Rを含む金属結合が(金属結合部が)形成された本発明の二次電池における負極10を得ることができる(図6D)。

- 集電体11および活物質粒子には、それぞれ、上述した集電体11および活物質粒子を用いればよい。活物質粒子を含むスラリーの塗布は、例えば、ドクターブレード法などの一般的な塗布方法を用いて行えばよい。
- 25 図6Aでは、ブレード42を矢印の方向へ移動させることによってほぼ均一の厚さでスラリー41の塗布が行われている。スラリーを塗布

、乾燥させた後、必要に応じて、シート 4 3 の乾燥や圧延を行ってもよい。塗布するスラリー 4 1 の厚さは、例えば、形成したい活物質層 1 2 の厚さと同様であればよい。

図 6 A～図 6 C に示す製造方法において、活物質粒子が、遷移金属元素 M をさらに含むことが好ましい。元素 M は特に限定されず、なかでも、元素 M が T i (チタン) であることが特に好ましい。このような活物質粒子は、例えば、原料となる元素をアトマイズ法やメカニカルミリング法によって混合し、合金化することによって形成できる。なお、上述したように、元素 R は、活物質粒子の表面近傍に存在することが好ましい。

スラリー 4 1 には、活物質粒子以外にも、必要に応じて任意の材料が含まれていてもよい。例えば、導電剤や結着剤をさらに含んでもよい。導電剤としては、例えば、黒鉛、活性炭、アセチレンブラックまたはカーボンブラックといった炭素質材料や、ニッケルまたは銅といった金属粉末、あるいは、これらの混合物を用いればよい。

なかでも、スラリー 4 1 が、遷移金属元素 L を含む導電剤をさらに含むことが好ましい。元素 L は特に限定されず、なかでも、元素 L が C u (銅) であることが好ましい。工程 (ii) の熱処理によって、導電剤に含まれる元素 L (特に C u) と、活物質粒子中の金属元素 (特に元素 R) とを互いに拡散させることができ、両者の間に金属結合を (金属結合部を) さらに形成することができる。即ち、図 5 に示すような、活物質粒子間に元素 R を含む金属結合が (金属結合部が) さらに形成された本発明の二次電池における負極 1 0 を得ることができる。

結着剤は、活物質粒子間および活物質—集電体間を接着することができ、かつ、還元性雰囲気 (リチウムに対して 0 V から 2 V の電位範囲) において電池特性に悪影響を及ぼさない物質である限り、特に限定され

ない。例えば、ゴム系材料、ポリフッ化ビニリデンやその誘導体を用いればよい。なお、導電性を有する結着剤を用いてもよい。

工程 (i) においてスラリー 41 を乾燥させて前駆層 44 を形成する方法は特に限定されない。例えば、自然乾燥や、加熱を併用した乾燥によりスラリー 41 を乾燥させればよい。

工程 (ii) における最適な熱処理温度は、元素 R の種類によって異なる。元素 R が S_n である場合、熱処理温度は、例えば、100℃～200℃の範囲に最適値が存在する。元素 R が I_n の場合、例えば、150℃～250℃の範囲に最適値が存在する。元素 R が G_a の場合、例えば、150℃～250℃の範囲に最適値が存在する。元素 R が P_b の場合、例えば、250℃～350℃の範囲に最適値が存在する。元素 R が B_i の場合、例えば、200℃～300℃の範囲に最適値が存在する。

工程 (ii) における熱処理の雰囲気は、非酸化性雰囲気である限り特に限定されない。なかでも還元性雰囲気が好ましい。還元性雰囲気中で熱処理することによって、活物質粒子の酸化皮膜を除去することができ、活物質粒子の電子伝導性を良好にすることができる。非酸化性雰囲気としては、例えば、真空雰囲気、A_r 雰囲気、水素雰囲気、A_r + 水素混合雰囲気、窒素 + 水素混合雰囲気などが挙げられる。なかでも、水素を含む雰囲気は還元性雰囲気であるため、好ましい。

図 7A～図 7E に、本発明の製造方法の別の一例を示す。

最初に、図 7A に示すように、95 質量%以上の含有率で C_u を含む集電体 11 の表面に、S_i を含む活物質粒子を含むスラリー 51 を塗布する。続いて、図 7B に示すように、スラリー 51 を乾燥させて、集電体 11 の表面に前駆層 54 が形成されたシート 53 を形成する (工程 (I))。

次に、図 7C に示すように、前駆層 54 に含まれる活物質粒子の表面

に、S n、I n、G a、P bおよびB iから選ばれる少なくとも1種の元素Rを含む膜を形成して、集電体11の表面に前駆層55が形成されたシート56を形成する（工程（II））。

次に、図7Dに示すように、非酸化性雰囲気中において80℃～350℃の範囲の温度でシート56を熱処理する（工程（III））。活物質粒子は元素Rを含んでおり、元素Rは比較的低温（例えば、350℃以下）においてCuとの合金（好ましくは固溶体）を形成することができる。このため、工程（III）の熱処理によって、集電体11に含まれる金属元素（特にCu）と、集電体に隣接する活物質粒子表面の金属元素（特に元素R）とを互いに拡散させることができ、両者の間に金属結合を（金属結合部を）形成することができる。即ち、図4や図5に示すような、活物質粒子の一部と集電体との間に元素Rを含む金属結合が（金属結合部が）形成された本発明の二次電池における負極10を得ることができる（図7E）。

15 集電体11および活物質粒子には、それぞれ、上述した集電体11および活物質粒子を用いればよい。活物質粒子を含むスラリー51の塗布および乾燥は、工程（i）と同様に行えばよい。

図7A～図7Eに示す製造方法では、図6A～図6Dに示す製造方法と同様に、活物質粒子が、遷移金属元素Mをさらに含むことが好ましい。元素Mは特に限定されず、なかでも、元素MがTi（チタン）であることが特に好ましい。このような活物質粒子は、例えば、原料となる元素をアトマイズ法やメカニカルミリング法によって混合し、合金化することによって形成できる。なお、上述したように、元素Rは、活物質粒子の表面近傍に存在することが好ましい。

25 スラリー51には、スラリー41と同様に、活物質粒子以外にも、必要に応じて任意の材料が含まれていてもよい。例えば、導電剤や結着剤

をさらに含んでいてもよい。なかでも、スラリー 51 が、遷移金属元素 L を含む導電剤をさらに含むことが好ましい。元素 L は特に限定されず、なかでも、元素 L が Cu (銅) であることが好ましい。工程 (III) の熱処理によって、導電剤に含まれる元素 L (特に Cu) と、活物質粒子中の金属元素 (特に元素 R) とを互いに拡散させることができ、両者の間に金属結合を (金属結合部を) さらに形成することができる。即ち、図 5 に示すような、活物質粒子間に元素 R を含む金属結合が (金属結合部が) さらに形成された本発明の二次電池における負極 10 を得ることができる。

- 10 工程 (II) において、活物質粒子の表面に、元素 R を含む膜を形成する方法は特に限定されない。例えば、メッキ法および化学気相蒸着法 (CVD 法) から選ばれる少なくとも 1 種の方法を用いて、元素 R を含む膜を形成すればよい。メッキ法としては、例えば、無電解メッキ法や電解メッキ法を用いればよい。なかでも、メッキ法を用いることによって、
- 15 シート 53 の内部を含め、シート 53 に含まれる活物質粒子の表面に、より均一に元素 R を付着させることができる。

工程 (III) は、工程 (ii) と同様に行えばよい。

本発明の製造方法は、例えば、以下の工程を含んでいてもよい。

具体的には、本発明の製造方法が

- 20 (a) 集電体の表面に、Sn、In、Ga、Pb および Bi から選ばれる少なくとも 1 種の元素 R と Si とを含む活物質粒子と、Cu を含む導電剤とを含むスラリーを塗布して乾燥させることによって、第 1 のシートを形成する工程と、

- (b) 非酸化性雰囲気中において、80℃～350℃の範囲の温度で
- 25 前記第 1 のシートを熱処理することによって、負極を形成する工程とを含んでいてもよい。

工程（a）および工程（b）は、図6A～図6Dに示す方法と同様に行えばよい。この製造方法では、工程（b）における熱処理によって、導電剤に含まれる金属元素（特にCu）と、活物質粒子中の金属元素（特に元素R）とを互いに拡散させることができ、活物質粒子間に金属結合を（金属結合部を）形成することができる。即ち、図2や図5に示すような、活物質粒子間に元素Rを含む金属結合が（金属結合部が）形成された本発明の二次電池における負極10を得ることができる。このとき、集電体として、95質量%以上の含有率でCuを含む集電体を用いれば、上述したように、集電体と活物質粒子との間に元素Rを含む金属結合が（金属結合部が）さらに形成された、図5に示すような、本発明の二次電池における負極を得ることができる。なお、活物質粒子などは、図6A～図6Dに示す例と同様であればよい。例えば、活物質粒子が、遷移金属元素Mをさらに含むことが好ましい。元素Mは特に限定されず、なかでも、元素MがTi（チタン）であることが特に好ましい。このような活物質粒子は、例えば、原料となる元素をアトマイズ法やメカニカルミリング法によって混合し、合金化することによって形成できる。なお、上述したように、元素Rは、活物質粒子の表面近傍に存在することが好ましい。

また、本発明の製造方法が、

20 （A）集電体の表面に、Siを含む活物質粒子と、Cuを含む導電剤とを含むスラリーを塗布して乾燥させることによって、第1のシートを形成する工程と、

（B）前記活物質粒子および前記導電剤の表面に、Sn、In、Ga、PbおよびBiから選ばれる少なくとも1種の元素Rを含む膜を形成して第2のシートを形成する工程と、

25 （C）非酸化性雰囲気中において、80℃～350℃の範囲の温度で

前記第2のシートを熱処理することによって、負極を形成する工程とを含んでいてもよい。

工程(A)～工程(C)は、図7A～図7Eに示す方法と同様に行えばよい。この製造方法では、工程(C)における熱処理によって、導電
5 剤に含まれる金属元素(特にCu)と、活物質粒子表面の金属元素(特に元素R)とを互いに拡散させることができ、活物質粒子間に金属結合を(金属結合部を)形成することができる。即ち、図2や図5に示すような、活物質粒子間に元素Rを含む金属結合が(金属結合部が)形成された本発明の二次電池における負極10を得ることができる。このとき
10 、集電体として、95質量%以上の含有率でCuを含む集電体を用いれば、上述したように、集電体と活物質粒子との間に元素Rを含む金属結合が(金属結合部が)さらに形成された本発明の二次電池における負極を得ることができる。なお、活物質粒子などは、図7A～図7Eに示す例と同様であればよい。例えば、活物質粒子が、遷移金属元素Mをさらに
15 に含むことが好ましい。元素Mは特に限定されず、なかでも、元素MがTi(チタン)であることが特に好ましい。このような活物質粒子は、例えば、原料となる元素をアトマイズ法やメカニカルミリング法によって混合し、合金化することによって形成できる。なお、上述したように、元素Rは、活物質粒子の表面近傍に存在することが好ましい。

20 また、本発明の製造方法が、

(α) 集電体の表面に、Siを含む活物質粒子と、Sn、In、Ga、PbおよびBiから選ばれる少なくとも1種の元素Rを含む添加剤とを含むスラリーを塗布して乾燥させることによって、第1のシートを形成する工程と、

25 (β) 非酸化性雰囲気中において、80℃～350℃の範囲の温度で前記第1のシートを熱処理することによって、負極を形成する工程とを

含んでいてもよい。

工程 (α) および工程 (β) は、図 6 A～図 6 D に示す方法と同様に行えばよい。この製造方法では、工程 (β) における熱処理によって、導電剤あるいは集電体に含まれる金属元素（特に Cu）と、添加剤に含まれる金属元素（特に元素 R）とを互いに拡散させることができ、活物質粒子間、および／または、集電体と活物質粒子との間に金属結合を（金属結合部を）形成することができる。即ち、図 2 や図 4、あるいは図 5 に示すような、活物質粒子間、および／または、集電体と活物質粒子との間に元素 R を含む金属結合が（金属結合部が）形成された本発明の二次電池における負極 10 を得ることができる。このとき、集電体として、95 質量%以上の含有率で Cu を含む集電体を用いれば、集電体と活物質粒子との間に元素 R を含む金属結合を（金属結合部を）より確実に形成できる。また、工程 (α) において、スラリーが、Cu を含む導電剤をさらに含むことによって、活物質粒子間に元素 R を含む金属結合を（金属結合部を）より確実に形成することができる。なお、活物質粒子などは、図 6 A～図 6 D に示す例と同様であればよい。例えば、活物質粒子が、遷移金属元素 M をさらに含むことが好ましい。元素 M は特に限定されず、なかでも、元素 M が Ti（チタン）であることが特に好ましい。このような活物質粒子は、例えば、原料となる元素をアトマイズ法やメカニカルミリング法によって混合し、合金化することによって形成できる。なお、上述したように、元素 R は、活物質粒子の表面近傍に存在することが好ましい。

これらの製造方法によって負極を得た後は、作製した負極を用いて非水電解質二次電池を製造すればよい。上述したように、負極の製造方法以外の工程は、非水電解質二次電池の製造方法として一般的な方法を用いて行えばよい。例えば、正極は、正極集電体に正極活物質を含むペー

ストを塗布したのち、乾燥および圧延することによって形成できる。また、例えば、次に、セパレータを挟んで正極および負極を捲回することによって極板群を構成すればよい。構成した極板群はケースに挿入し、ケース内に非水電解質溶液を注液する。最後に、封口板でケースを封口する。このようにして、非水電解質二次電池を形成することができる。

本発明の製造方法では、低温（例えば、350℃以下）での熱処理を行うことによって、集電体と活物質粒子との間、および／または、活物質粒子間に金属結合（金属結合部）を形成している。仮に、400℃以上の高温で熱処理を行った場合、活物質粒子中における結晶子のサイズが大きくなりすぎる可能性が高い。結晶子のサイズが大きくなりすぎると、上述したように、充放電時に活物質粒子が割れやすくなる。本発明の製造方法では、低温で熱処理を行うことによって、活物質粒子中の結晶子のサイズの増大を抑制することができ、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

15 (実施例)

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は以下に示す実施例に限定されない。

本実施例では、実際に非水電解質二次電池を作製し、電池特性（放電容量、充放電サイクル特性など）を評価した。以下に、電池の作製方法および特性の評価方法について説明する。

(比較例1)

比較例1では、比較例サンプルを15種類（比較例サンプル101～115）作製した。

(比較例サンプル101～104における負極活物質)

25 サンプル101の負極に用いる負極活物質には、篩によって平均粒径を32μm以下とした天然黒鉛（日本黒鉛製）を用いた。サンプル10

2の負極活物質には、S i 粉末（高純度化学研究所製、純度99.9%、平均粒径10 μ m以下）をそのまま用いた。サンプル103の負極活物質には、上記S i 粉末を、A r 雰囲気中においてメカニカルミリングを行って得た微粉末S i（平均粒径8 μ m以下）を用いた。メカニカルミリングは、アトライタボールミルを用い、S i 粉末とステンレスボールとを1 : 10（質量比）で投入して3時間行った。

サンプル104の負極活物質は以下の方法で作製した。最初に、サンプル102の負極活物質に用いたS i 粉末と、A l 粉末（高純度化学製、純度99.9%、平均粒径20 μ m以下）とを質量比で1 : 1になるように混合し、アトマイズ法によって平均粒径15 μ mの粉末を得た。次に、作製した粉末と、質量比で10倍のステンレスボールとをアトライタボールミルに投入し、A r 雰囲気下において3時間メカニカルミリングすることによって、サンプル104の負極活物質を作製した。

（比較サンプル105～115における負極活物質）

最初に、S i 粉末（高純度化学研究所製、純度99.9%、平均粒径20 μ m）と、以下の表1Aに記載した遷移金属元素Mの単体粉末（高純度化学研究所製、純度99.9%、平均粒径20 μ m～26 μ m）とを表1Aに示す質量比で混合した後、アトマイズ法によって合金化し、平均粒径が約17 μ m～23 μ mの範囲の合金粉末を得た。これらの合金はいずれも、結晶質の相を含んでおり、その結晶子の平均直径は3 μ m～7 μ mの範囲であった。

次に、得られた合金粉末を、ステンレス製ボールとともに（合金：ボール＝1 : 10（質量比））、アトライタボールミル中において一定の回転数（6000 rpm）で3時間メカニカルミリングした。次に、得られた合金粉末をA r 雰囲気中で取り出して、比較サンプル105～115に用いる活物質粉末とした。

(負極活物質の評価)

負極活物質である各活物質粉末（活物質粒子）に対して、X線回折による結晶構造分析および透過電子顕微鏡（TEM）観察を行った。これらの測定から、各活物質粉末は、Si相と、Siを含む金属間化合物からなる相との2つの相を含む非結晶質の合金であり、Siを含む金属間化合物の相には MSi_2 （M：遷移金属元素）が存在することが確認できた。なかでも、遷移金属元素MがTi、Ni、CoまたはZrである場合には、金属間化合物の相のほとんど全てが MSi_2 相であった。また、活物質粉末の平均粒径は $1.2\ \mu m \sim 3.3\ \mu m$ の範囲内であった。

10。活物質粉末に含まれる結晶子の平均直径は、およそ $8\ nm \sim 38\ nm$ の範囲内であることがTEM観察によって確認できた。さらに、赤外線吸収法（JIS Z 2613に規定）によって活物質粉末中に含まれる酸素量を測定したところ、すべての活物質粉末において2質量%以下であった。これらの測定結果を表1Aに示す。なお、M（質量%）およびSi（質量%）は、合金形成時における元素MとSiとの混合比を示している。また、結晶子の平均直径（nm）、酸素量（質量%）および平均粒径（ μm ）は、メカニカルミリング後の値である。

15

(表 1 A)

サンプル No.	負極 活物質 の組成	M 質量%	S i 質量%	Si相 結晶子の 平均直径 (nm)	MSi ₂ 相 結晶子の 平均直径 (nm)	酸素量 質量%	平均 粒径 (μ m)
101	黒鉛	—	—	—	—	0.01	18
102	Si	100	0	—	—	0.04	6
103	Si	100	0	35	—	2.4	2.1
104	Si-Al	50	50	24	42 (Al)	1.7	1.7
105	Si-Cu	47	53	15	30	1.1	1.5
106	Si-Cu	42	58	18	38	1.2	1.8
107	Si-Ti	41	59	10	15	0.6	2.1
108	Si-Ti	37	63	12	19	0.8	2.6
109	Si-Ti	32	68	14	21	0.9	2.9
110	Si-Ni	48	52	8	10	1.2	2.8
111	Si-Ni	46	54	10	16	1.1	3.1
112	Si-Co	48	52	20	36	1.1	2.7
113	Si-Co	46	54	19	29	1.2	3.3
114	Si-Fe	45	55	23	30	1.3	1.8
115	Si-Zr	50	50	15	26	0.7	1.2

(負極の作製)

以上のようにして作製した負極活物質 10 g と、導電剤として繊維状
 5 炭素粉末（昭和電工製 V G C F）0.8 g と、結着剤としてポリアクリ
 ル酸（和光純薬工業製、分子量 約 15 万）0.5 g とを混合して混合
 物を作製した。次に、純水 10 g を上記混合物に加えて混練し、負極ス
 ラリーを作製した。

次に、作製したスラリーを、負極集電体である銅箔（電解銅箔、Cu
 10 純度 99.99% 以上、古河電工製、厚さ 10 μ m、表面粗さ 0.2 μ
 m）の片面に塗布した。このとき、乾燥後の厚さが 40 μ m になるよう
 にスラリーを塗布した。その後、得られたシートを、Ar 気流下におい
 て 60℃ で乾燥して負極シートを作製した。次に、得られた負極シート

を、直径 12.5 mm の円形に切り抜いて図 1 に示すような円形の負極 24 を作製した。

(扁平形電池の作製)

5 以上のようにして作製した負極を用い、図 1 に示す扁平形の電池 20 (非水電解質二次電池) を作製した。電池 20 は、正極端子を兼ねるケース 22 と、正極 21 と、セパレータ 23 と、負極 24 と、ガスケット 25 と、負極端子を兼ねる封口板 26 とを備えている。

最初に、 Li_2CO_3 と CoCO_3 とを所定のモル比で混合し、950 °C で加熱することによって LiCoO_2 を合成した。さらに、これを 100 メッシュ以下の大きさに分級し、正極活物質を得た。この正極活物質 100 g と、導電剤であるアセチレンブラック 5 g と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 4 g (樹脂成分が 4 g、実際は、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液として使用) とを混合し、正極スラリーを得た。この正極スラリーを、正極集電体であるアルミニウム箔上に塗布し、乾燥した後に圧延して正極シートを得た。このとき、スラリーの塗布量を調整することによって、正極容量と負極容量とを一致させた。この正極シートを、直径 12 mm の円形に切り抜き、図 1 に示すような円形の正極 21 を作製した。

次に、ポリエチレン製のセパレータ 23 (厚さ 27 μm) を、正極 21 および負極 24 で挟んだ。このとき、正極 21 の合剤側 (活物質層側) および負極 24 の合剤側 (活物質層側) がセパレータ 23 側に配置されるようにした。次に、正極、負極およびセパレータに、電解質溶液を十分に含浸させた。電解質溶液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶液 (エチレンカーボネート : ジエチルカーボネート = 1 : 3 (体積比)) に、1 mol/L の濃度となるように LiPF_6 を溶解させて調製した。次に、正極、負極およびセパレータをケース

22の内に収容し、ガスケット25および封口板26によってケース22を封口した。このとき、正極21の集電体（アルミニウム箔）をケース22に、負極24の集電体（銅箔）を封口板26に、電氣的に接続した。ケース22と封口板26とは、ガスケット25によって絶縁される。
5。このようにして図1に示すような扁平形電池を作製し、以下に示す電池特性の評価を行った。

（放電容量の測定および充放電サイクル試験）

作製した各電池の放電容量の測定および充放電サイクル試験を、20℃に設定した恒温槽中において以下のように行った。最初に、0.2C
10（1Cは1時間率電流）の定電流で電池電圧が4.05Vになるまで電池を充電し、次いで、4.05Vの定電圧で充電電流値が0.01Cになるまで充電を行った。その後、0.2Cの定電流で電池電圧が2.5Vになるまで放電を行い、このときの放電容量を測定した。

次に、充放電サイクル試験を行った。充電工程は、1Cの定電流で電池電圧が4.05Vになるまで充電したのち、4.05Vの定電圧で充電電流値が0.05Cになるまで充電することによって行った。放電工程は、1Cの定電流で電池電圧が2.5Vになるまで電池を放電することによって行った。上記充電工程と放電工程とを1サイクルとする充放電サイクルを250サイクル繰り返した。そして、2サイクル目の放電
15容量に対する250サイクル目の放電容量の比を求め、その値に100をかけて容量維持率（％）とした。容量維持率が100に近いほどサイクル寿命が良好である（充放電サイクル特性に優れる）ことを示す。

（膨張率の測定）

電池中の負極の膨張率を以下のようにして測定した。組み立て後の最初の充電（初回充電）を行った電池を分解し、正極、負極およびセパレータを分離した。次に、負極をジエチルカーボネートで洗浄し、ドライ
25

エア環境下で乾燥した。このときの負極の厚さを測定し、初回充電後の負極の厚さとした。この厚さを、電池組み立て前の負極の厚さと比較し、
 [負極の膨張率] (%) = { (初回充電後の厚さ) / (電池組み立て前の厚さ) } × 100 を算出した。

- 5 各電池における放電容量の測定結果、充放電サイクル試験結果、および、膨張率の測定結果を以下の表 1 B に示す。

(表 1 B)

サンプル No.	負極 活物質の 組成	放電容量 (m A h)	容量維持率 (%)	膨張率 (%)
101	黒鉛	13	91	109
102	Si	85	8	359
103	Si	79	16	296
104	Si-Al	65	23	246
105	Si-Cu	62	48	153
106	Si-Cu	68	39	167
107	Si-Ti	59	55	144
108	Si-Ti	65	51	152
109	Si-Ti	70	49	159
110	Si-Ni	58	50	149
111	Si-Ni	64	43	154
112	Si-Co	58	48	148
113	Si-Co	65	41	155
114	Si-Fe	63	49	152
115	Si-Zr	66	51	156

- 表 1 B に示すように、S i を含む負極活物質を用いたサンプル 1 0 2
 10 ~ 1 1 5 は、黒鉛を負極活物質に用いたサンプル 1 0 1 に比べて高容量であった。また、サンプル 1 0 5 ~ 1 1 5 は、サンプル 1 0 2 ~ 1 0 4 に比べて充放電サイクル特性が優れていた。しかしながら、サンプル 1 0 5 ~ 1 1 5 は、サンプル 1 0 1 に比べると 2 5 0 サイクル後の容量維

持率が低く、また、負極の膨張率が140%以上と、サンプル102～104に比べて改善されているものの依然大きい結果となった。また、250サイクル後のサンプル105～115の内部抵抗を解析したところ、負極の電気抵抗が、初回充電時の抵抗の約100倍に増加していた。
5。負極活物質の割れや、負極活物質層の集電体からの剥離などが発生したことによって負極の導電性が低下したと推定される。

また、サンプル103～115で用いた負極を、非酸化性雰囲気下において熱処理した後に、上述の方法により電池を作製し、その電池特性を評価した。400℃までの熱処理では未処理の負極とほぼ同等の電池特性を示した。一方、400℃以上の温度で熱処理した場合、充放電サイクル試験後の容量維持率がさらに低下した。500℃で熱処理した負極中の活物質について、結晶子の平均直径を測定したところ、平均直径が80nm～150nm程度と非常に大きくなっていた。また、負極活物質自身も粒子割れを起こしていることが電子顕微鏡を用いて観察された。
15。熱処理によって負極活物質中の結晶子が肥大化し、充放電サイクルに伴う活物質の粒子割れが起きやすくなったと考えられる。また、内部抵抗の解析によれば、活物質－集電体間における抵抗の増大が著しいことが判明した。集電体近傍において、活物質の粒子割れが起きやすくなっているのではないかと推定される。

20 (実施例1)

続いて、実施例サンプル（サンプル1～28）を作製した。

最初に、比較例サンプル108で用いた負極活物質（組成がSi-Ti）を準備した。この活物質をジルコニア製ボールとともに（活物質：ボール比＝1：3（質量比））、アトライタボールミル中に投入し、表
25 2Aに示す元素Rの粉末を表2Aに示す添加量加えた。表2Aにおける元素Rの添加量は、Siと、遷移金属元素MであるTiとの合計を10

0 質量部としたときの量である。以降の表においても同様とする。元素 R の粉末として、S n 粉末には純度 99.9% で平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ の粉末を用いた。I n 粉末には、純度 99% で平均粒径 $4\ \mu\text{m}$ の粉末を用いた。G a 粉末には純度 99.9% で平均粒径 $4\ \mu\text{m}$ の粉末を用いた。P b 5 粉末および B i 粉末には、それぞれ、純度 99.9% で平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ の粉末を用いた。上記活物質と元素 R の粉末との混合粉末を A r 雰囲気下において 6000 rpm の回転数で 1 時間メカニカルミリングし、負極活物質を得た（サンプル 1～18、21～28）。また、メカニカルミリングの時間を 3 時間または 10 時間（その他の条件は同様）とした 10 サンプル 19 および 20 を得た。

次に、得られた活物質を X 線回折によって評価したところ、添加した元素 R はそれぞれ単体の状態で検出された。また、電子線マイクロアナリシス（EPMA）分析によって、S i および T i と、元素 R について断面観察を行った。元素 R が検出される断面の面積を測定すると、活物質粒子の粒径を D としたときに、添加した元素 R のうち 90 原子% 以上の元素 R が、粒子の表面から深さ $0.1D$ の範囲内に存在することがわかった。さらに、ICP 分光分析によって負極活物質の組成比を定量したところ、表 2A に示すように、負極活物質における実際の元素 R の量は、最初に添加した量とは異なっていた。これは、ミル中の壁面やボ 15 ール表面に元素 R が付着したためと考えられる

なお、メカニカルミリングを 3 時間行ったサンプル 19、および、10 時間行ったサンプル 20 では、元素 R の一部が T i または S i と金属間化合物を形成していた。また、元素 R は活物質粒子の表面近傍だけでなく、その内部にも多くの量が拡散していた。活物質粒子の粒径を D と 25 したときに、表面から深さ $0.1D$ の範囲には、20 原子%～40 原子%程度しか元素 R が残存しておらず、残りはすべて活物質粒子のより内

部に存在していた。

サンプル一覧を表 2 A に示す。なお、酸素量（質量％）および平均粒径（ μm ）は、メカニカルミリング後の値である。酸素量の測定は比較例 1 と同様に行った。これらは、以降の実施例においても同様である。

(表 2 A)

サンプル No.	負極 活物質 の組成	M 質量%	Si 質量 %	元素 R	製造工程 における 元素 R の 添加量 (質量部)	実際の元 素 R の 含有率 (質量%)	酸素量 (質量%)	平均粒 径 (μ m)
1	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
2	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
3	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
4	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
5	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
6	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
7	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
8	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
9	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
10	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
11	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
12	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
13	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
14	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
15	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
16	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
17	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
18	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
19	Si-Ti	37	63	Sn	10	6.8	1	2.5
20	Si-Ti	37	63	Sn	10	5.9	1.3	2.1
21	Si-Ti	37	63	In	10	6.3	0.7	2.7
22	Si-Ti	37	63	Ga	10	8.4	0.9	2.6
23	Si-Ti	37	63	Pb	10	7.1	0.8	2.7
24	Si-Ti	37	63	Bi	10	9	0.8	2.9
25	Si-Ti	37	63	Sn	1	0.3	0.7	2.6
26	Si-Ti	37	63	Sn	40	32	0.9	3.1
27	Si-Ti	37	63	In	1	0.4	0.6	2.6
28	Si-Ti	37	63	In	40	35	1.1	2.9

次に、得られたサンプル 1 ～ 28 の負極活物質を用いて、比較例 1 と

同様に負極を作製した。続いて、作製した負極に対して熱処理を行った。熱処理の温度は、60℃、80℃、100℃、および、150℃から400℃までの50℃刻みで行った。熱処理は、20℃/分の昇温速度で目的の温度まで昇温したのち、その温度を10時間維持することによって行った。10時間経過後は、加熱を停止して室温まで自然冷却した。400℃で熱処理を行った場合には、室温に戻るまでに約12時間必要とした。熱処理の雰囲気は、Arガスのみの雰囲気、またはArガスとH₂ガス（5体積%）との混合ガス雰囲気（還元性雰囲気）の2種類で行った。各サンプルにおける熱処理条件を表2Bに示す。

10

(表 2 B)

サンプル N o .	温度 (°C)	熱処理雰囲気
1	60	Ar
2	80	Ar
3	100	Ar
4	150	Ar
5	200	Ar
6	250	Ar
7	300	Ar
8	350	Ar
9	400	Ar
10	60	Ar + H ₂ (5%)
11	80	Ar + H ₂ (5%)
12	100	Ar + H ₂ (5%)
13	150	Ar + H ₂ (5%)
14	200	Ar + H ₂ (5%)
15	250	Ar + H ₂ (5%)
16	300	Ar + H ₂ (5%)
17	350	Ar + H ₂ (5%)
18	400	Ar + H ₂ (5%)
19	150	Ar + H ₂ (5%)
20	150	Ar + H ₂ (5%)
21	200	Ar + H ₂ (5%)
22	250	Ar + H ₂ (5%)
23	350	Ar + H ₂ (5%)
24	300	Ar + H ₂ (5%)
25	150	Ar + H ₂ (5%)
26	150	Ar + H ₂ (5%)
27	200	Ar + H ₂ (5%)
28	200	Ar + H ₂ (5%)

熱処理後の負極に対してX線回折による分析を行った。元素Rとして
 S nを用いた負極では、熱処理温度が80℃以上の場合、C u₄ S n、
 5 C u₃ S nおよびC u S nといったC uとS nとの金属間化合物を示す
 X線回折ピークが得られた。また、熱処理後の負極の断面をX線光電子

分光分析（E S C A）によって評価した。その結果、負極活物質層と集電体（銅箔）との界面において、C u - S n 結合を示す非常に強いピークが観察された。

元素RとしてS n 以外の元素を用いた負極についても、X線回折およびE S C A分析を行った。その結果、元素RとしてI n を用いた場合には1 0 0 °C以上の熱処理、元素RとしてG a を用いた場合には2 0 0 °C以上の熱処理、元素RとしてP b を用いた場合には3 0 0 °C以上の熱処理、元素RとしてB i を用いた場合には2 5 0 °C以上の熱処理によって、C u と元素Rとの結合を示すピーク、あるいは両者の金属間化合物を示すピークが観察された。さらに、E S C A分析により、活物質粒子間の界面近傍において元素Rを介して接合している状態が確認できた。

また、熱処理後の負極から活物質粒子を取り出し、T E Mによって結晶子のサイズを評価したところ、4 0 0 °Cで熱処理を行ったサンプルでは、結晶子の平均直径が5 0 n mを越えた結晶質のS i 相が多く観察された。同様に、T i S i ₂ 相においても、平均直径が5 0 n mを越える結晶子が観察された。

このようにして準備した各負極を用いて、比較例1と同様に電池を作製し、その特性を評価した。電池特性の評価は比較例1と同様に行った。結果を表2 Cに示す。

(表 2 C)

サンプル N o .	放電容量 (m A h)	容量維持率 (%)	膨張率 (%)
1	68	45	157
2	67	83	129
3	67	88	113
4	65	92	110
5	65	90	110
6	65	88	109
7	63	84	110
8	61	81	108
9	51	75	105
10	67	51	146
11	68	83	117
12	68	92	112
13	68	94	110
14	66	93	109
15	66	87	109
16	65	82	108
17	64	79	106
18	53	68	105
19	65	36	132
20	63	31	122
21	65	91	109
22	65	88	109
23	61	87	110
24	63	85	113
25	65	65	149
26	73	48	197
27	65	65	153
28	71	32	206

表 2 C に示すように、すべてのサンプルにおいて、比較例であるサンプル 101 よりも放電容量が大きくなり、黒鉛を負極に用いた電池よりも高容量であることが示された。また、多くのサンプルにおいて容量維

持率および膨張率が、同一組成の比較例であるサンプル 108 に比べて改善できた。なかでもサンプル 2～18、および、サンプル 21～24 について、放電容量、容量維持率および膨張率ともに優れる結果となった。これは、活物質が元素 R を含み、かつ、熱処理を実施することによ
5 って、活物質粒子間および／または活物質粒子と集電体との間に元素 R を含む金属結合が形成され、電極の膨張が抑制されたり、安定した集電の確保に伴って容量維持率が向上したりしたためであると考えられる。

サンプル 2～18 およびサンプル 21～24 について、比較例 1 と同様に内部抵抗の解析を行ったところ、250 充放電サイクル後の電池に
10 おいても、初回の充電状態の電池に比べて、3 倍から 5 倍程度の抵抗増加しか測定されなかった。

これらの結果より、80℃～350℃の範囲における熱処理によって、活物質粒子－集電体間、活物質粒子－活物質粒子間に、遷移元素（Cu）と元素 R とを含む金属結合を形成することにより、充放電サイクル
15 特性に優れる負極および非水電解質二次電池が形成できたことがわかった。

また、サンプル 19 およびサンプル 20 は、その他のサンプルに比べて容量維持率が低く、膨張率が大きい傾向を示した。これらの電極を分析したところ、元素 R を含む金属結合がほとんど形成されていなかった
20 。このため、膨張を抑制できず、負極の集電性が低下したと考えられる。これらの結果より、元素 R が活物質粒子の表面近傍に存在することによって、本発明の効果をより発揮できると考えられる。

（実施例 2）

続いて、実施例サンプル（サンプル 29～32）を作製した。

25 最初に、比較例サンプル 106、111、113 および 114 で用いた負極活物質を準備した。この活物質に、Sn 粉末（純度 99.9%、

平均粒径 $2\ \mu\text{m}$) を 10 質量部添加した。続いて、この混合粉末を、サンプル 1～28 と同じ条件で 1 時間メカニカルミリングすることによって、サンプル 29～32 の負極活物質を作製した。サンプルの一覧を表 3 A に示す。

5 (表 3 A)

サンプル No.	組成 Si-M	M 質量 %	Si 質量 %	元素 R	元素 R の 添加量 (質量部)	実際の元 素 R の 含有率 (質量%)	酸素量 (質量%)	平均粒 径 (μm)
29	Si-Cu	42	58	Sn	10	6.9	1.2	2.2
30	Si-Ni	46	54	Sn	10	7.4	1.4	3.1
31	Si-Co	46	54	Sn	10	8.2	1	3.4
32	Si-Fe	45	55	Sn	10	7.6	1.5	2

次に、得られたサンプル 29～32 の負極活物質を用いて、比較例 1 と同様に負極を作製した。続いて、作製した負極に対して実施例 1 と同様に熱処理を行った。熱処理の温度は 150°C とし。熱処理の雰囲気は
 10 Ar ガスと H_2 ガス (5 体積%) との混合ガス雰囲気 (還元性雰囲気) とした。

熱処理後の負極に対して X 線回折による分析を行った。元素 R として Sn を用いているため、 Cu_4Sn 、 Cu_3Sn および CuSn といった Cu と Sn との金属間化合物を示す X 線回折ピークが得られた。

15 また、熱処理後の負極の断面を X 線光電子分光分析 (ESCA) によって評価したところ、実施例 1 と同様に、負極活物質層と集電体 (銅箔) との界面において、Cu-Sn 結合を示す非常に強いピークが観察された。さらに、ESCA 分析により、活物質粒子間の界面近傍において Sn を介して接合している状態が確認できた。

20 このようにして準備した各負極を用いて、比較例 1 と同様に電池を作

製し、その特性を評価した。電池特性の評価は比較例 1 と同様に行った。結果を表 3 B に示す。

(表 3 B)

サンプル No.	放電容量 (mA h)	容量維持率 (%)	膨張率 (%)
29	68	84	116
30	65	83	114
31	66	86	113
32	62	81	117

- 5 表 3 B に示すように、すべてのサンプルにおいて、比較例であるサンプル 101 よりも放電容量が大きくなった。また、すべてのサンプル 29 ～ 32 において、容量維持率および膨張率が、それぞれ、同一組成のサンプル 106、111、113 および 114 に比べて改善できた。

- サンプル 29 ～ 32 について、比較例 1 と同様に内部抵抗の解析を行ったところ、250 充放電サイクル後の電池においても、初回の充電状態の電池に比べて、3 倍から 5 倍程度の抵抗増加しか測定されなかった。

- これらの結果より、350℃以下の熱処理によって、活物質粒子—集電体間、活物質粒子—活物質粒子間に、遷移元素 (Cu) と元素 R (Sn) とを含む金属結合を形成することにより、充放電サイクル特性に優
- 15 16 17 18 19 20

(実施例 3)

- 最初に、比較例サンプル 108 で用いた負極活物質 (組成が Si—Ti) を準備した。次に、この活物質の表面に元素 R として Sn または In をメッキによって付着させた。Sn および In のメッキを行う前に、
- 20 前処理として、活物質表面の活性化 (Pd 触媒の負荷) を行い、下地層

として無電解メッキによりCuをメッキした。Snのメッキは、Snの無電解メッキ液（pH=1.8、メッキ温度40℃）に、Cuをメッキした活物質を30分浸漬することによって行った。Inのメッキは、Inの無電解メッキ液（pH=12、メッキ温度25℃）に、Cuをメッキした活物質を30分浸漬することによって行った。SnまたはInのメッキ後、活物質を蒸留水で3回洗浄し、110℃の真空雰囲気において10.5時間乾燥を行い、表4Aに示すサンプル33～42の負極活物質を得た。

得られた活物質について、ICP分光分析によって組成比を定量化したところ、元素Rの実際の含有率は9.9質量%～11.8質量%の範囲であった。また、活物質の断面をEPMA分析したところ、活物質粒子の粒径Dに対して、表面から深さ0.1Dの範囲に元素Rの全てが存在することが確認できた。

続けて、Snのメッキにおいて、浸漬時間を5分、8分、100分および120分とした負極活物質を作製した（表4Aに示すサンプル43～62）。これらの活物質について、同様に、ICP分光分析によって組成比を定量化したところ、活物質粒子における元素Rの実際の含有率は、それぞれ上述の処理時間に対して、0.5質量%、2.0質量%、2.5質量%および2.8質量%であった。表4Aにサンプル一覧を示す。

20

(表 4 A)

サンプル No.	元素 R	浸漬時間 (分)	実際の元 素 R の 含有率 (質量%)	酸素量 (質量%)	平均粒径 (μ m)
33	Sn	30	11.8	1.1	2.9
34	Sn	30	11.8	1.1	2.9
35	Sn	30	11.8	1.1	2.9
36	Sn	30	11.8	1.1	2.9
37	Sn	30	11.8	1.1	2.9
38	In	30	9.9	0.8	3.1
39	In	30	9.9	0.8	3.1
40	In	30	9.9	0.8	3.1
41	In	30	9.9	0.8	3.1
42	In	30	9.9	0.8	3.1
43	Sn	5	0.5	0.7	2.6
44	Sn	5	0.5	0.7	2.6
45	Sn	5	0.5	0.7	2.6
46	Sn	5	0.5	0.7	2.6
47	Sn	5	0.5	0.7	2.6
48	Sn	8	2.0	0.9	2.7
49	Sn	8	2.0	0.9	2.7
50	Sn	8	2.0	0.9	2.7
51	Sn	8	2.0	0.9	2.7
52	Sn	8	2.0	0.9	2.7
53	Sn	100	25	1.4	3.1
54	Sn	100	25	1.4	3.1
55	Sn	100	25	1.4	3.1
56	Sn	100	25	1.4	3.1
57	Sn	100	25	1.4	3.1
58	Sn	120	28	1.6	3.4
59	Sn	120	28	1.6	3.4
60	Sn	120	28	1.6	3.4
61	Sn	120	28	1.6	3.4
62	Sn	120	28	1.6	3.4

次に、得られたサンプル 33～62 の負極活物質を用いて、比較例 1

と同様に負極を作製した。続いて、作製した負極に対して、実施例 1 と同様に熱処理を行った。熱処理の温度は、60℃、150℃、200℃、350℃または400℃とした。熱処理は、20℃／分の昇温速度で目的の温度まで昇温したのち、その温度を10時間維持することによって行った。熱処理の雰囲気は、ArガスとH₂ガス（5体積%）との混合ガス雰囲気（還元性雰囲気）とした。各サンプルにおける熱処理条件を表4Bに示す。

(表 4 B)

サンプル No.	温度 (°C)	熱処理雰囲気
33	60	Ar + H ₂ (5%)
34	150	Ar + H ₂ (5%)
35	200	Ar + H ₂ (5%)
36	350	Ar + H ₂ (5%)
37	400	Ar + H ₂ (5%)
38	60	Ar + H ₂ (5%)
39	150	Ar + H ₂ (5%)
40	200	Ar + H ₂ (5%)
41	350	Ar + H ₂ (5%)
42	400	Ar + H ₂ (5%)
43	60	Ar + H ₂ (5%)
44	150	Ar + H ₂ (5%)
45	200	Ar + H ₂ (5%)
46	350	Ar + H ₂ (5%)
47	400	Ar + H ₂ (5%)
48	60	Ar + H ₂ (5%)
49	150	Ar + H ₂ (5%)
50	200	Ar + H ₂ (5%)
51	350	Ar + H ₂ (5%)
52	400	Ar + H ₂ (5%)
53	60	Ar + H ₂ (5%)
54	150	Ar + H ₂ (5%)
55	200	Ar + H ₂ (5%)
56	350	Ar + H ₂ (5%)
57	400	Ar + H ₂ (5%)
58	60	Ar + H ₂ (5%)
59	150	Ar + H ₂ (5%)
60	200	Ar + H ₂ (5%)
61	350	Ar + H ₂ (5%)
62	400	Ar + H ₂ (5%)

このようにして準備した各負極を用いて、比較例 1 と同様に電池を作製し、その特性を評価した。電池特性の評価は比較例 1 と同様に行った

。結果を表 4 C に示す。

(表 4 C)

サンプル No.	放電容量 (mA h)	容量維持率 (%)	膨張率 (%)
33	70	50	145
34	68	90	113
35	66	92	110
36	61	84	106
37	56	66	105
38	69	49	141
39	69	83	129
40	65	91	113
41	62	79	110
42	57	61	109
43	64	48	139
44	67	51	128
45	65	53	127
46	64	49	128
47	57	44	127
48	65	51	141
49	68	88	115
50	66	90	110
51	64	84	109
52	56	57	112
53	73	35	183
54	70	86	116
55	69	90	111
56	66	82	112
57	65	52	124
58	75	25	193
59	71	37	159
60	65	40	154
61	61	31	150
62	52	26	143

表 4 C に示すように、すべてのサンプルにおいて、比較例であるサン

プル 101 よりも放電容量が大きくなった。なかでもサンプル 34～42、サンプル 49～52 およびサンプル 54～56 について、放電容量、容量維持率および膨張率ともに優れる結果となった。サンプル 43～47 では、 S_n の付着量が十分ではなかった可能性がある。サンプル 58～62 では、 S_n の付着量が多すぎた可能性がある。

また、メッキ以外にも、スパッタ法、真空蒸着法、あるいは、CVD 法などを用いて活物質粒子の表面に S_n を付着させた場合においても同様の結果を得ることができた。熱処理温度が 150℃ の場合に、特に、放電容量および容量維持率に優れ、膨張率が小さい結果となった。また、

10 、スパッタ法、真空蒸着法、あるいは、CVD 法などを用いて活物質粒子の表面に S_n を付着させた場合、実際の S_n の付着量は、活物質の質量に対して約 6 質量%～10 質量%程度の範囲であった。また、すべての S_n は、活物質の粒径 D に対して表面から 0.1 D 以内の範囲に存在することが確認できた。

15 (実施例 4)

最初に、比較例サンプル 106、108 および 111 で用いた負極活物質を準備した（組成が、 $Si-Cu$ 、 $Si-Ti$ および $Si-Ni$ ）。サンプル一覧を表 5A に示す。

(表 5 A)

サンプル No.	負極 活物質の 組成	元素M (質量%)	S i (質量%)
63	Si-Cu	42	58
64	Si-Cu	42	58
65	Si-Cu	42	58
66	Si-Ti	37	63
67	Si-Ti	37	63
68	Si-Ti	37	63
69	Si-Ni	46	54
70	Si-Ni	46	54
71	Si-Ni	46	54

準備したサンプル 63～72 の負極活物質を用いて、比較例 1 と同様に負極を作製した（ただし、円形の加工は行わず）。次に、作製した負極のうち、集電体である銅箔が露出した面（集電体における活物質を塗布していない面）をマスキングテープで保護した上で、元素 R（S n、I n および P b）を負極にメッキした。

S n のメッキは、S n の無電解メッキ液（p H = 1. 8、メッキ温度 40℃）に負極を 30 分浸漬することによって行った。I n のメッキは、I n の無電解メッキ液（p H = 12、メッキ温度 25℃）に負極を 30 分浸漬することによって行った。P b のメッキは、P b の無電解メッキ液（p H = 1. 5、メッキ温度 45℃）に負極を 15 分浸漬することによって行った。なお、S n、I n および P b の無電解メッキを行う前に、前処理として、負極の活物質表面の活性化（P d 触媒の付与）および下地 C u 層の形成（無電解メッキによる）を行った。

次に、メッキ後の負極を蒸留水に 10 分間浸漬する洗浄を 3 回繰り返した。最後に、負極を、60℃の A r 雰囲気下で 10. 5 時間乾燥した。

。

このようにして作製した負極から活物質層の一部を剥がしとり、I C P分光分析によって活物質の組成比を定量化したところ、表5 Bに示すように、各サンプルの活物質粒子における元素Rの含有率は7.4質量%～12.4質量%の範囲であった。

- 5 また、負極活物質層の断面をE P M A分析したところ、活物質粒子の粒径に対して表面から10%以内の範囲に全ての元素Rが存在することが確認できた。また、活物質粒子同士を結ぶように元素Rが析出していることが確認できた。

(表5 B)

サンプル No.	元素R	実際の元素R の含有率 (質量%)	平均粒径 (μ m)
63	Sn	7.4	2.1
64	In	8.6	1.9
65	Pb	10.1	2
66	Sn	8.3	2.7
67	In	9.1	2.8
68	Pb	11.9	2.7
69	Sn	8.6	3
70	In	9.7	2.9
71	Pb	12.4	3.1

10

- 次に、上述のように準備した負極を直径12.5 mmの円形に切り抜き、実施例1と同様に熱処理を行った。熱処理温度は、元素RがS nの場合には150℃、元素RがI nの場合には200℃、元素RがP bの場合には350℃で行った。熱処理は、目的の温度まで昇温したのち、
 15 その温度を10時間維持することによって行った。熱処理の雰囲気は、A rガスとH₂ガス（5体積%）との混合ガス雰囲気（還元性雰囲気）とした。

次に、熱処理後の各負極を用いて、比較例 1 と同様に電池を作製し、その特性を評価した。電池特性の評価は比較例 1 と同様に行った。結果を表 5 C に示す。

(表 5 C)

サンプル N o .	放電容量 (m A h)	容量維持率 (%)	膨張率 (%)
63	68	87	113
64	67	85	115
65	68	84	116
66	66	91	112
67	67	89	114
68	65	86	113
69	63	86	118
70	64	84	120
71	64	84	119

5

表 5 C に示すように、すべてのサンプルにおいて、比較例であるサンプル 101 よりも放電容量が大きくなった。また、サンプル 63 ～ 65、サンプル 66 ～ 68、サンプル 69 ～ 71 において容量維持率および膨張率が、それぞれ、同一組成のサンプル 106、108 および 111

10 に比べて改善できた。

(実施例 5)

最初に、実施例サンプル 1 で用いた負極活物質を準備した。表 2 A に示すように、この活物質粒子は、S i と、T i と、元素 R として S n とを含み、活物質粒子における S n の含有率は、7.2 質量%である。

15 次に、準備した活物質を用いて、比較例 1 と同様に負極を作製した。ただし、形状、組成などが異なる集電体を複数の種類準備し、それぞれの集電体を用いて負極を作製した。サンプルの一覧を表 6 A に示す。

(表 6 A)

サンプルNo.	集電体の組成	集電体の形状	集電体の状態
72	Cu	圧延箔	厚さ $14\ \mu\text{m}$ 表面粗さ $R_a\ 0.02\ \mu\text{m}$
73	Cu	電解箔	厚さ $11\ \mu\text{m}$ 表面粗さ $R_a\ 0.8\ \mu\text{m}$
74	Cu	電解箔	厚さ $15\ \mu\text{m}$ 表面粗さ $R_a\ 1.2\ \mu\text{m}$
75	Cu	突起箔	平坦部厚さ $10\ \mu\text{m}$ 突起部平均長さ $7\ \mu\text{m}$ 突起部平均太さ $0.5\ \mu\text{m}$
76	Cu	多孔体	厚さ $45\ \mu\text{m}$ 平均孔径 $3.5\ \mu\text{m}$ 多孔部厚さ $10\ \mu\text{m}$
77	Cu	発泡体	厚さ $60\ \mu\text{m}$ 平均孔径 $4.2\ \mu\text{m}$ メッシュ部Cu平均太さ $0.1\ \mu\text{m}$
79	$\text{Cu}_{80}\text{Sn}_{20}$	合金箔	厚さ $14\ \mu\text{m}$ 表面粗さ $R_a\ 0.8\ \mu\text{m}$
80	Ni	発泡体	厚さ $60\ \mu\text{m}$ 平均孔径 $3.8\ \mu\text{m}$ メッシュ部Ni平均太さ $0.1\ \mu\text{m}$

サンプル 72～77 の集電体には、それぞれ、Cu 圧延箔（厚さ $14\ \mu\text{m}$ 、Cu 含有率が 99.9 質量%以上、表面粗さ $R_a\ 0.02\ \mu\text{m}$ ）
 5 、Cu 電解箔（厚さ $11\ \mu\text{m}$ 、Cu 含有率が 99.99 質量%以上、表面粗さ $R_a\ 0.8\ \mu\text{m}$ ）、Cu 電解箔（厚さ $15\ \mu\text{m}$ 、Cu 含有率が 99.99 質量%以上、表面粗さ $R_a\ 1.2\ \mu\text{m}$ ）、Cu 突起箔（平坦部の厚さ $10\ \mu\text{m}$ 、Cu 含有率が 99.9 質量%以上、突起部平均長さ $7\ \mu\text{m}$ 、突起部平均太さ $0.5\ \mu\text{m}$ ）、Cu 板（厚さ $45\ \mu\text{m}$ 、Cu 含有率
 10 率が 99.99 質量%以上）を電解することによって表面を多孔化（平均孔径 $3.5\ \mu\text{m}$ 、多孔部厚さ $10\ \mu\text{m}$ ）した多孔質集電体、Cu 発泡メッシュ体（Cu 含有率が 99.9 質量%以上、平均孔径 $4.2\ \mu\text{m}$ 、

厚さ $60\ \mu\text{m}$ 、メッシュ部 Cu 平均太さ $0.1\ \mu\text{m}$) を用いた。

また、比較のため、サンプル 79 の集電体には、Cu 80 質量%と Sn 20 質量%とからなる Cu-Sn 合金箔 (厚さ $14\ \mu\text{m}$ 、表面粗さ Ra $0.8\ \mu\text{m}$) を用いた。また、サンプル 80 の集電体には、Ni 発泡
5 メッシュ体 (平均孔径 $3.8\ \mu\text{m}$ 、厚さ $60\ \mu\text{m}$ 、メッシュ部 Ni 平均太さ $0.1\ \mu\text{m}$) を用いた。

このようにして準備した集電体および負極活物質を用い、比較例 1 と同様に負極を作製した。このとき、Cu の発泡メッシュ体および Ni の発泡メッシュ体を用いたサンプルでは、単位面積あたりの活物質質量が金
10 属箔を用いた他のサンプルとほぼ同一になるように、発泡体にスラリーを塗り込み、厚さが $40\ \mu\text{m}$ になるようにさらに圧延して負極を作製した。

次に、作製した各負極を、すべて実施例 1 と同様に、Ar ガスと H_2 ガス (5 体積%) との混合ガス雰囲気 (還元性雰囲気) において、
15 150°C で 10.5 時間熱処理した。

このようにして準備した各負極を用いて、比較例 1 と同様に電池を作製し、その特性を評価した。電池特性の評価は比較例 1 と同様に行った。結果を表 6 B に示す。

(表 6 B)

サンプル N o .	放電容量 (m A h)	容量維持率 (%)	膨張率 (%)
72	66	87	113
73	65	89	110
74	65	89	113
75	66	93	112
76	65	95	109
77	66	94	106
79	75	45	160
80	73	35	147

表 6 B に示すように、C u を 9 5 質量%以上含む集電体を用いた場合は、容量維持率および膨張率が極めて良好であった。これに対して、サンプル 7 9 および 8 0 に用いた集電体では膨張率が大きくなり、集電性が低下して容量維持率が低下している。これらの結果から、元素 R が負極中に存在し、集電体に C u が含まれることによって、本発明の効果をより得ることができる。

(比較例 2)

10 最初に、実施例サンプル 1、2 9 ～ 3 2 で使用した負極活物質を準備した。次に、準備した活物質を用いて、比較例 1 と同様に負極を作製した。

次に、作製した負極を 1 5 0 °C で 1 0 . 5 時間熱処理した。熱処理雰囲気は、A r ガスと O₂ ガス (1 0 体積%) との混合ガス、または、大
 15 気中 (N₂ 約 8 0 体積%、O₂ 約 2 0 体積%) とした。次に、熱処理後の負極を用いて、比較例 1 と同様に電池を作製し、その特性を評価した。電池特性の評価は比較例 1 と同様に行った。サンプル一覧を表 7 A に、電池特性の評価結果を表 7 B に示す。

(表 7 A)

サンプル No.	負極 活物質 の組成	熱処理雰囲気	熱処理後の酸素 量 (質量%)
81	Si-Ti	Ar + O ₂ (10%)	3.5
82	Si-Cu	Ar + O ₂ (10%)	3.4
83	Si-Ni	Ar + O ₂ (10%)	3.7
84	Si-Co	Ar + O ₂ (10%)	4.1
85	Si-Fe	Ar + O ₂ (10%)	4.3
86	Si-Ti	大気 (N ₂ 80%-O ₂ 20%)	5.9
87	Si-Cu	大気 (N ₂ 80%-O ₂ 20%)	6.3
88	Si-Ni	大気 (N ₂ 80%-O ₂ 20%)	5.7
89	Si-Co	大気 (N ₂ 80%-O ₂ 20%)	5.9
90	Si-Fe	大気 (N ₂ 80%-O ₂ 20%)	7.1

(表 7 B)

サンプル No.	放電容量 (mA h)	容量維持率 (%)	膨張率 (%)
81	64	49	142
82	64	46	150
83	62	48	139
84	61	51	144
85	59	43	141
86	60	37	152
87	61	34	156
88	58	39	149
89	57	34	143
90	55	36	156

- 5 表 7 B に示すように、酸素を含む雰囲気中で熱処理した負極を用いた場合、容量維持率は約 50% 以下と大きく低下する結果となった。この原因を探るべく本実施例で作製した電池特性評価前の負極を用いて、電極表面および電極断面のオージェ分光分析を行った。その結果、特に、電

極の表面および活物質粒子の表面に酸化物被膜が生成しており、その厚さは、数100nm程度にもなっていた。酸化物被膜が過剰に生成することによって、電極自体の電子伝導性が低下し、容量維持率が低下したと推定される。

5 (実施例6)

最初に、比較例サンプル108で用いた負極活物質を準備した（組成がSi-Ti）。また、負極作製時に、負極活物質と同時にスラリーに加える元素Rの添加剤として、Sn粉末（純度99.9%、平均粒径2μm）、In粉末（純度99.9%、平均粒径10μm）およびPb粉末（純度99.9%、平均粒径5μm）を準備した。次に、活物質粉末：添加剤：結着剤=90：5：5（質量比）の混合比で純水を用いて負極スラリーを作製し、比較例1と同様にして負極を作製した。

次に、作製した負極を、表8Aに示す所定の温度で熱処理した。昇温速度は全て20℃/分とし、熱処理温度において10時間維持し、室温まで自然冷却することで行った。熱処理雰囲気は、全てのサンプルにおいてArガスのみの雰囲気で行った。

また、さらに導電剤を加えたサンプルにおいても検討を行った。このとき、導電剤として、Cu粉末（純度99.9%、平均粒径1μm）、Ni粉末（純度99.9%、平均粒径2μm）およびTi粉末（純度99.9%、平均粒径2μm）を用いた。導電剤の混合は、負極スラリーの作製時に行い、それぞれの混合比は活物質：添加剤：導電剤：結着剤=85：5：5：5（質量比）とした。導電剤を加えるサンプルにおいては、元素RはSnとした。

サンプル一覧を表8Aに示す。

(表 8 A)

サンプル No.	添加剤の種類	導電剤の種類	熱処理温度 (°C)
90	Sn	—	150
91	In	—	200
92	Pb	—	300
93	Sn	Cu	150
94	Sn	Ni	150
95	Sn	Ti	150

熱処理後の負極に対してX線回折による分析を行ったところ、集電体のCuと元素Rとの金属間化合物を示すX線回折ピークが確認された。

- 5 また、E S C A分析の結果より、活物質粒子—活物質粒子の界面近傍において、活物質粒子同士が元素Rを介して接合している状態が確認できた。

- このようにして準備した各負極を用いて、比較例1と同様に電池を製作し、その特性を評価した。電池特性の評価は比較例1と同様に行った。
- 10 。結果を表8Bに示す。

(表 8 B)

サンプル No.	放電容量 (mA h)	容量維持率 (%)	膨張率 (%)
90	66	88	116
91	65	83	114
92	66	86	113
93	63	96	117
94	62	93	116
95	63	93	115

表8Bに示すように、すべてのサンプルにおいて、比較例であるサンプル101よりも放電容量が大きくなった。また、すべてのサンプルにおいて容量維持率および膨張率が、同一組成のサンプル108に比べて

改善できた。導電剤として遷移金属元素が好ましく、なかでもCuを用いることによって極めて高い効果が得られることが判明した。

本発明は、その意図および本質的な特徴から逸脱しない限り、他の実施形態に適用しうる。この明細書に開示されている実施形態は、あらゆる点で説明的なものであってこれに限定されない。本発明の範囲は、上記説明ではなく添付したクレームによって示されており、クレームと均等な意味および範囲にあるすべての変更はそれに含まれる。

産業上の利用可能性

- 10 以上説明したように、本発明によれば、充放電サイクル特性に優れる非水電解質二次電池、より具体的には、例えば、充放電サイクルに伴う負極の導電性の低下が抑制された非水電解質二次電池と、その製造方法とを提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる正極および負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含み、
- 5 前記負極は、集電体と、前記集電体の表面に配置された活物質粒子とを含み、
前記活物質粒子は、S n、I n、G a、P bおよびB iから選ばれる少なくとも1種の元素Rと、S iとを含み、
前記活物質粒子間に、前記元素Rを含む金属結合が形成されている非
10 水電解質二次電池。
2. 前記集電体が、95質量%以上の含有率でC uを含む請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- 15 3. 前記活物質粒子の一部と前記集電体との間に、前記元素Rを含む金属結合がさらに形成されている請求項1に記載の非水電解質二次電池。
4. 前記活物質粒子が、遷移金属元素Mをさらに含む請求項1に記載
20 の非水電解質二次電池。
5. 前記活物質粒子に含まれる前記元素Rの含有量が、前記活物質粒子に含まれるS iおよび前記元素Mの合計100質量部に対して、2質量部以上25質量部以下の範囲である請求項1に記載の非水電解質二次
25 電池。

6. 前記活物質粒子が、組成式 MSi_2 で示される金属間化合物からなる第1の相と、非結晶質のSiからなる第2の相とを含む請求項4に記載の非水電解質二次電池。

5 7. 前記元素MがTiである請求項4に記載の非水電解質二次電池。

8. 前記第1の相における結晶子の平均直径が50nm以下である請求項6に記載の非水電解質二次電池。

10 9. 前記第2の相における結晶子の平均直径が50nm以下である請求項6に記載の非水電解質二次電池。

10. 前記負極が、遷移金属元素Lを含む導電剤をさらに含む請求項1に記載の非水電解質二次電池。

15

11. 前記元素LがCuである請求項10に記載の非水電解質二次電池。

12. 前記金属結合が、Cuと前記元素Rとの固溶体を含む請求項1
20 に記載の非水電解質二次電池。

13. 前記活物質粒子間における前記金属結合が形成された領域が、非リチウム反応性を示す請求項1に記載の非水電解質二次電池。

25 14. 前記活物質粒子と前記集電体との間における前記金属結合が形成された領域が、非リチウム反応性を示す請求項3に記載の非水電解質

二次電池。

15. 前記集電体が、箔、多孔体および発泡体から選ばれる少なくとも1つの形状を有する請求項1に記載の非水電解質二次電池。

5

16. 前記活物質粒子の酸素含有率が2wt%以下である請求項1に記載の非水電解質二次電池。

17. リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる正極および負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含み、

前記負極は、集電体と、前記集電体の表面に配置された活物質粒子とを含み、

前記集電体は、95質量%以上の含有率でCuを含み、

15 前記活物質粒子は、Sn、In、Ga、PbおよびBiから選ばれる少なくとも1種の元素Rと、Siとを含み、

前記活物質粒子の一部と前記集電体との間に、前記元素Rを含む金属結合が形成されている非水電解質二次電池。

18. リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる正極および負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含む非水電解質二次電池の製造方法であって、

(i) 95質量%以上の含有率でCuを含む集電体の表面に、

20 Sn、In、Ga、PbおよびBiから選ばれる少なくとも1種の元素Rと、Siとを含む活物質粒子を含むスラリーを塗布して乾燥させることによって、第1のシートを形成する工程と、

25 (ii) 非酸化性雰囲気中において、80℃～350℃の範囲の温度で

前記第 1 のシートを熱処理することによって、負極を形成する工程とを含む非水電解質二次電池の製造方法。

19. 前記活物質粒子が、遷移金属元素Mをさらに含む請求項 18 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

20. 前記元素MがTiである請求項 19 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

21. 前記工程 (i) において前記集電体の表面に塗布する前記スラリーが、遷移金属元素Lを含む導電剤をさらに含む請求項 18 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

22. 前記元素LがCuである請求項 21 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

23. リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる正極および負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含む非水電解質二次電池の製造方法であって、

(I) 95質量%以上の含有率でCuを含む集電体の表面に、

Siを含む活物質粒子を含むスラリーを塗布して乾燥させることによって、第1のシートを形成する工程と、

(II) 前記活物質粒子の表面に、Sn、In、Ga、PbおよびBiから選ばれる少なくとも1種の元素Rを含む膜を形成して第2のシートを形成する工程と、

(III) 非酸化性雰囲気中において、80℃～350℃の範囲の温度

で前記第 2 のシートを熱処理することによって、負極を形成する工程とを含むことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

24. 前記活物質粒子が、遷移金属元素Mをさらに含む請求項 23 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

25. 前記元素MがTiである請求項 24 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

10 26. 前記工程 (I) において前記集電体の表面に塗布する前記スラリーが、遷移金属元素Lを含む導電剤をさらに含む請求項 23 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

27. 前記元素LがCuである請求項 26 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

28. 前記工程 (II) において、
メッキ法および化学気相蒸着法 (CVD法) から選ばれる少なくとも1種の方法を用いて、前記少なくとも1種の元素Rを含む膜を形成する
20 請求項 23 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

29. リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる正極および負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含む非水電解質二次電池の製造方法であって、

25 (a) 集電体の表面に、
Sn、In、Ga、PbおよびBiから選ばれる少なくとも1種の元

素 R と S i とを含む活物質粒子と、C u を含む導電剤とを含むスラリーを塗布して乾燥させることによって、第 1 のシートを形成する工程と、

- (b) 非酸化性雰囲気中において、80℃～350℃の範囲の温度で前記第 1 のシートを熱処理することによって、負極を形成する工程とを含む非水電解質二次電池の製造方法。

30. リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる正極および負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含む非水電解質二次電池の製造方法であって、

- 10 (A) 集電体の表面に、

S i を含む活物質粒子と、C u を含む導電剤とを含むスラリーを塗布して乾燥させることによって、第 1 のシートを形成する工程と、

- (B) 前記活物質粒子および前記導電剤の表面に、S n、I n、G a、P b および B i から選ばれる少なくとも 1 種の元素 R を含む膜を形成して第 2 のシートを形成する工程と、

(C) 非酸化性雰囲気中において、80℃～350℃の範囲の温度で前記第 2 のシートを熱処理することによって、負極を形成する工程とを含むことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

- 20 31. リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる正極および負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含む非水電解質二次電池の製造方法であって、

(α) 集電体の表面に、

- 25 S i を含む活物質粒子と、S n、I n、G a、P b および B i から選ばれる少なくとも 1 種の元素 R を含む添加剤とを含むスラリーを塗布して乾燥させることによって、第 1 のシートを形成する工程と、

(β) 非酸化性雰囲気中において、 $80^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で前記第1のシートを熱処理することによって、負極を形成する工程とを含む非水電解質二次電池の製造方法。

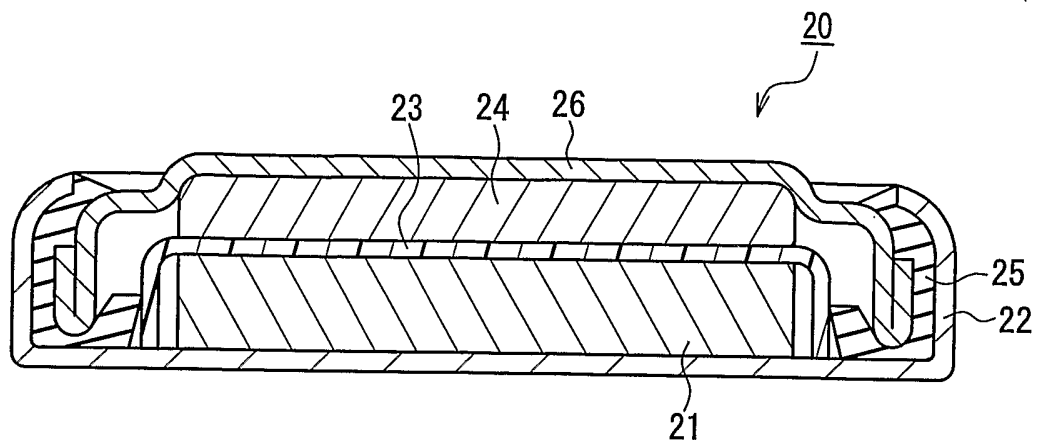


FIG. 1

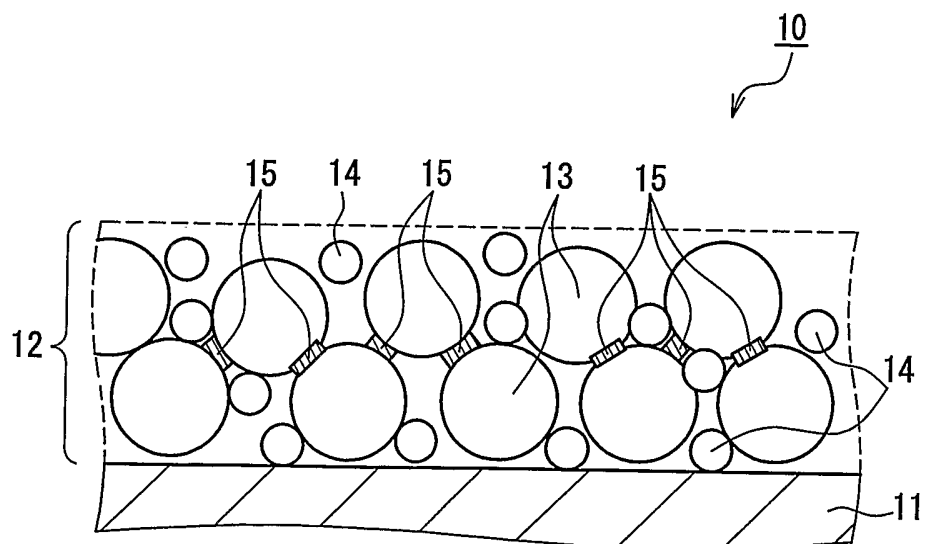


FIG. 2

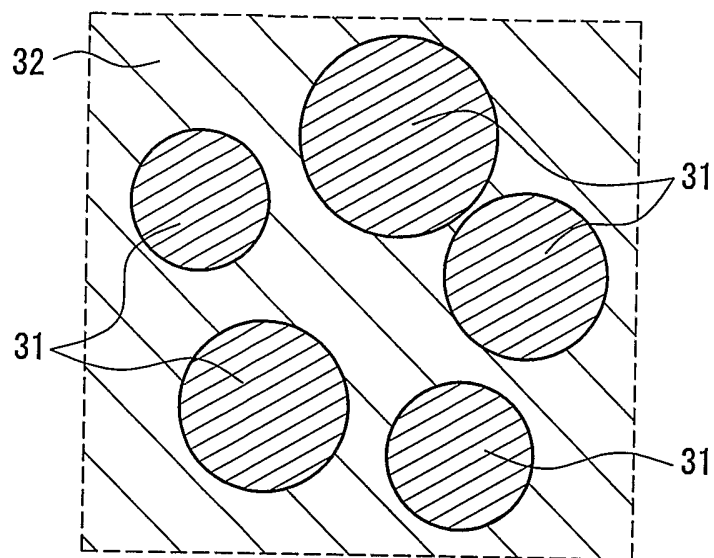


FIG. 3

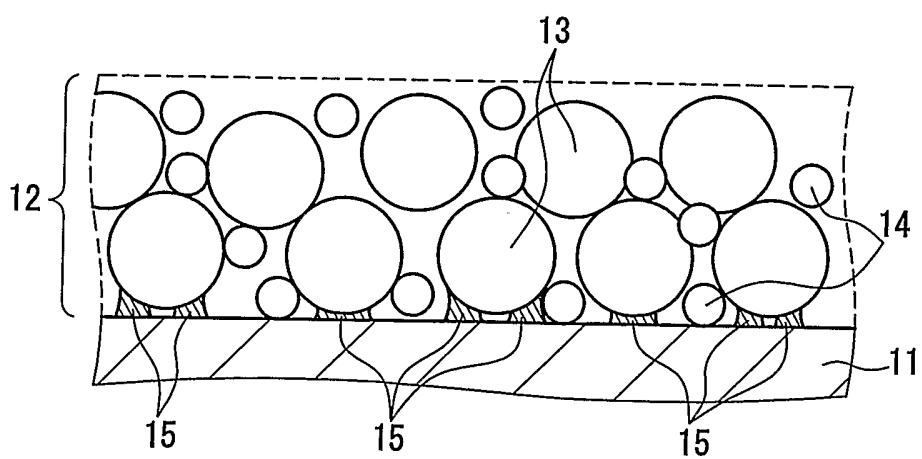


FIG. 4

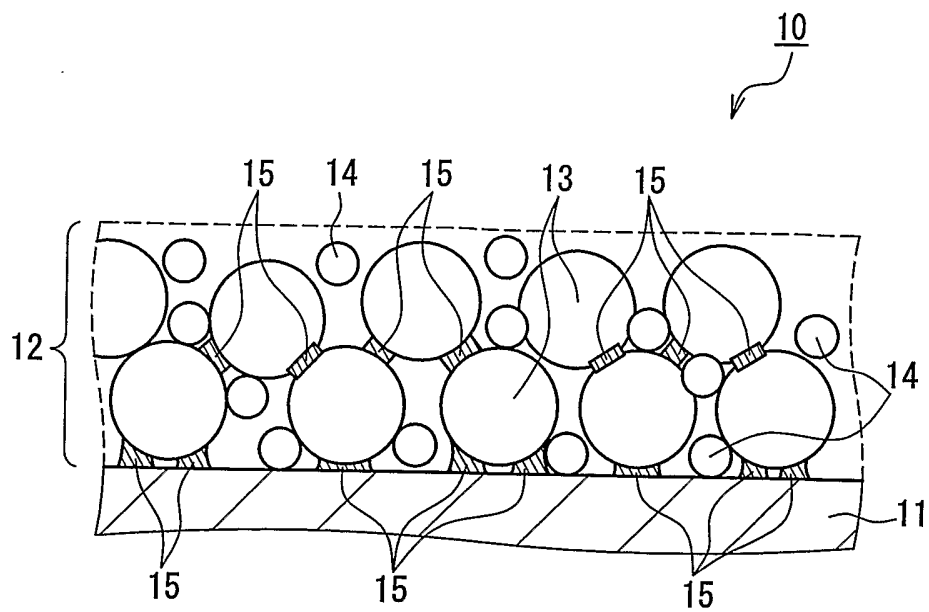


FIG. 5

FIG. 6A

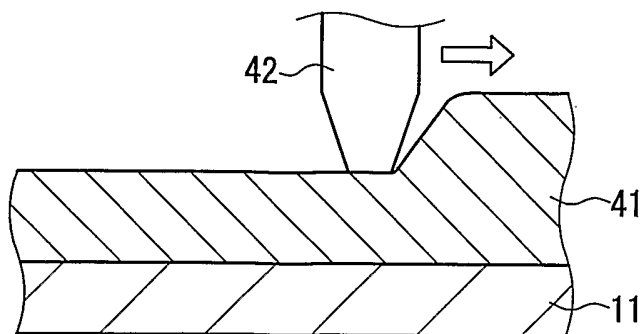


FIG. 6B

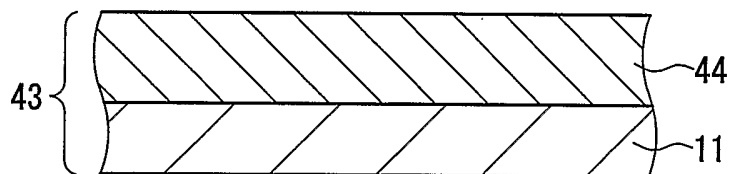


FIG. 6C

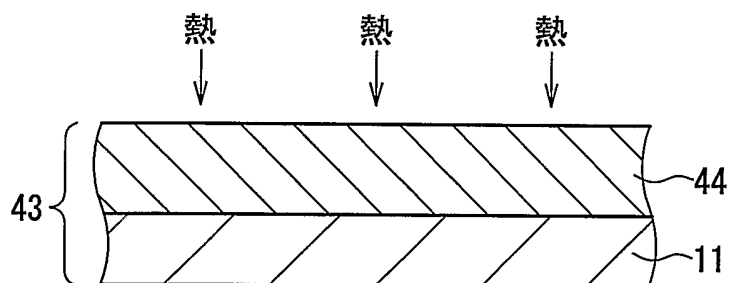


FIG. 6D

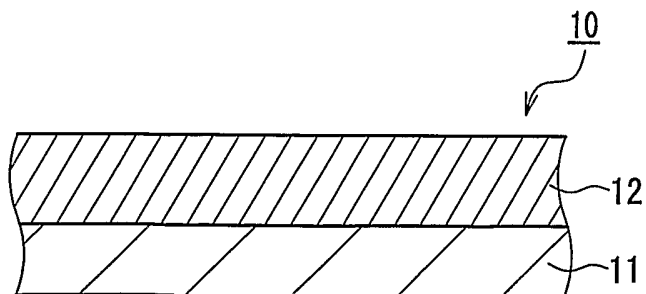


FIG. 7A

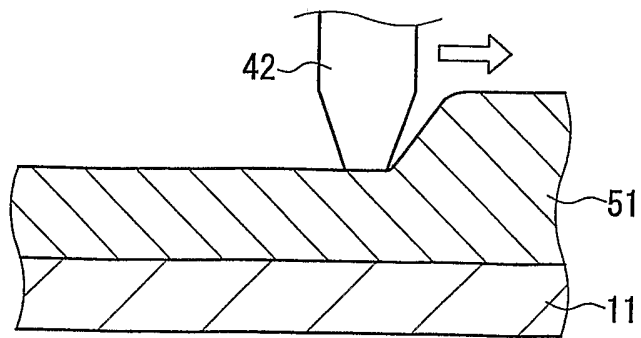


FIG. 7B

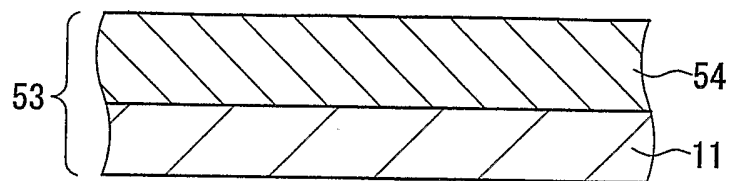


FIG. 7C

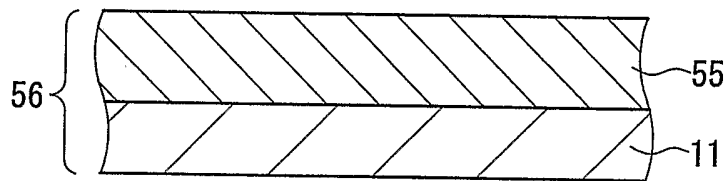


FIG. 7D

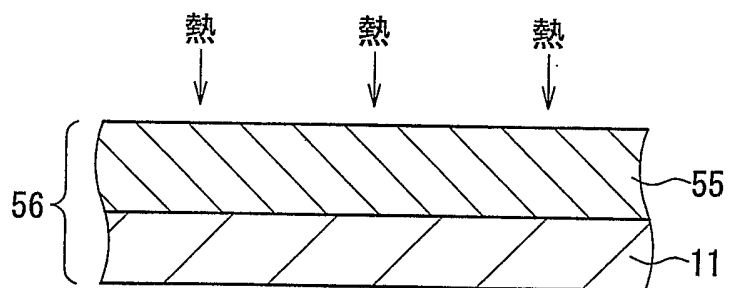


FIG. 7E

