

(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22日(22.09.2016)

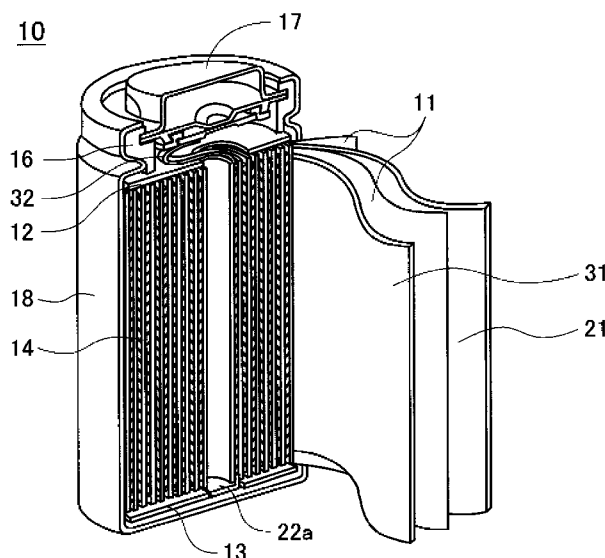


(10) 国際公開番号
WO 2016/147564 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0587 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 2/26 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000922
- (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 2015-050951 2015年3月13日(13.03.2015) 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: 草河 孝一(KUSAGAWA, Koichi). 長谷川和弘(HASEGAWA, Kazuhiro). 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1006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: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: A non-aqueous electrolyte secondary battery according to one embodiment of the present invention is provided with an electrode body in which a positive electrode plate and a negative electrode plate are wound with a separator therebetween, a non-aqueous electrolyte, an outer can for housing the electrode body and the non-aqueous electrolyte, and an opening-sealing body for sealing the opening of the outer can, and is characterized in that the negative electrode plate has a negative electrode mixture layer formed on a negative electrode current collector, the negative electrode mixture layer contains a silicon material and graphite as negative electrode active materials, a first negative electrode current collector exposed portion to which a negative electrode tab is connected is provided at a winding starting end portion of the negative electrode plate, and a second electrode current collector exposed portion which comes into contact with the inner wall surface of the outer can is provided at a winding finishing end portion of the negative electrode plate.

(57) 要約: 本発明の一態様に係る非水電解質二次電池は、正極板と負極板がセパレータを介して巻回された電極体と、非水電解質と、電極体と非水電解質を収納する外装缶と、外装缶の開口部を封止する封口体とを備え、負

極板は負極集電体上に形成された負極合剤層を有し、負極合剤層はケイ素材料及び黒鉛を負極活物質として含み、負極板の巻始め端部に負極タブが接続された第1負極集電体露出部が設けられ、負極板の巻終り端部に外装缶の内壁面と接触する第2負極集電体露出部が設けられていることを特徴としている。

WO 2016/147564 A1

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、高容量で負荷特性に優れた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、充電時における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 372mAh/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酸化ケイ素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 4200mAh/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における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膨張収縮が大きいいため、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に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。

[0008] 特許文献3には、電池缶内の余剰空間を最小にするために電極体の最外周の負極集電体を電池缶の内壁面と導電性の弾性部材を介して接触させた非水電解質二次電池を開示している。また、特許文献3は電極体の最外周の負極集電体を電池缶の内壁面と接触させるために電池缶の側面にくぼみを設けることも開示している。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2010-212228号公報

特許文献2：特開2001-110453号公報

特許文献3：特開2000-3722号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 特許文献2に開示されているように、負極板の両端に負極タブを接続する方法は非水電解質二次電池の負荷特性を向上させる手段として有効である。しかしながら、負極板の両端に負極タブを接続した非水電解質二次電池において充電時の体積変化が大きいケイ素や酸化ケイ素などのケイ素材料を負極

活物質として用いると、電極体が変形しやすいことが本発明者らの検討によって明らかとなった。

[0011] また、負極板に複数の負極タブを接続すると、充放電に寄与しない部材が電池内部の空間の一部を占有することになるため電池の高容量化の障害となる。

[0012] 特許文献3に記載された技術によれば負極タブを用いる必要はない。しかし、負極集電体と外装缶とを確実に電氣的に接続するためには、導電性の弾性部材を負極板と外装缶の間に介在させることや外装缶の周囲に環状の溝を設けることが必要である。そのため、特許文献3に記載された技術では非水電解質二次電池の高容量化と負荷特性の向上を両立させることは難しい。

[0013] 本発明は上記に鑑みてなされたものであり、負極活物質としてケイ素材料及び黒鉛を用い、高容量で負荷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

[0014] 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、正極板と負極板がセパレータを介して巻回された電極体と、非水電解質と、電極体と非水電解質を収納する外装缶と、外装缶の開口部を封止する封口体とを備え、負極板は負極集電体上に形成された負極合剤層を有し、ケイ素材料及び黒鉛を負極活物質として含み、負極板の巻始め端部に負極タブが接続された第1負極集電体露出部が設けられ、負極板の巻終り端部に外装缶の内壁面と接触する第2負極集電体露出部が設けられていることを特徴としている。

発明の効果

[0015] 本発明の一態様によれば、高容量で負荷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

[0016] [図1]図1は実施例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は実施例に係る負極板の平面図である。

[図3]図3は実施例に係る正極板の平面図である。

[図4]図4は実施例に係る電極体の斜視図である。

[図5]図5は比較例2及び比較例3に係る負極板の平面図である。

[図6]図6は比較例2及び比較例3に係る電極体の斜視図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明を実施するための形態を実施例及び比較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。

実施例

[0018] (実施例1)

(負極活物質の作製)

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炭化水素系のガスを含むアルゴン雰囲気下で加熱し、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 粒子をアルゴン雰囲気下、かつ 1000℃ で不均化反応させることにより SiO 粒子中に微細な Si 相と SiO_2 相を形成した。得られた粒子を所定の粒度に分級してケイ素材料としての SiO を得た。この SiO と黒鉛を、 SiO の質量と黒鉛の合計質量に対して SiO の質量が 4 質量% となるように混合して負極活物質を作製した。

[0019] (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混合した。この混合物を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 μm 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 23 を形成した。その際、完成した負極板 21 の両端に対応する位置にその両面に負極合剤層 23 が形成されていない第 1 負極集電

体露出部 24 a と第 2 負極集電体露出部 24 b を設けた。そして、この負極合剤層 23 をローラーにより圧縮し、その圧縮された極板を所定サイズに切断した。最後に、第 1 負極集電体露出部 24 a にニッケル製の負極タブ 22 a を接続して図 2 に示す負極板 21 を作製した。

[0020] (正極活物質の作製)

式 $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 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下で、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 33 を形成した。その際、完成した正極板 31 の中央部に対応する位置にその両面に正極合剤層 33 が形成されていない正極集電体露出部 34 を設けた。この正極合剤層 33 をローラーにより圧縮し、その圧縮された極板を所定のサイズに切断した。最後に、正極集電体露出部 34 にアルミニウム製の正極タブ 32 を接続して図 3 に示す正極板 31 を作製した。

[0022] (電極体の作製)

上記のようにして作製した負極板 21 と正極板 31 をポリエチレン製の微多孔膜からなるセパレータ 11 を介して巻回して電極体 14 を作製した。このとき第 1 負極集電体露出部 24 a を電極体 14 の巻始め側に配置し、第 2 負極集電体露出部 24 b を電極体 14 の最外周の全てを占めるように配置した。負極板 21 の巻終り端部には厚みが 30 μm のポリプロピレン製の巻留

テープ 15 を図 4 のように貼り付けた。

[0023] (非水電解質の調製)

エチレンカーボネート (EC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、及びジメチルカーボネート (DMC) を 25 : 5 : 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 1.4 mol/L の濃度で溶解して非水電解質を調製した。

[0024] (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、負極タブ 22a を電極体 14 の中心方向へ折り曲げて電極体 14 を外装缶 18 へ収納し、負極タブ 22a を外装缶 18 の底部に一对の電極を用いて抵抗溶接により溶接した。正極タブ 32 は封口体 17 の端子板に接続した。非水電解質を外装缶 18 の内部へ注液した後、ガスケット 16 を介して封口体 17 を外装缶 18 の開口部にかしめ固定して、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。

[0025] (実施例 2 ~ 7)

負極活物質中の SiO の含有量を表 1 に記載された値に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 2 ~ 7 に係る非水電解質二次電池 10 を作製した。

[0026] (実施例 8)

炭素で被覆された SiO に代えてケイ素 (Si) を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして実施例 8 に係る非水電解質二次電池 10 を作製した。

[0027] (実施例 9 ~ 14)

負極活物質中の Si の含有量を表 1 に記載された値に変更したこと以外は実施例 8 と同様にして実施例 9 ~ 14 に係る非水電解質二次電池 10 を作製した。

[0028] (実施例 15)

(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 $0.2\ \mu\text{m}$ 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。さらに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－黒鉛複合体を得た。この複合体中のケイ素の含有量は20.9質量%であった。

[0029] 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－黒鉛複合体を用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例15に係る非水電解質二次電池10を作製した。

[0030] （実施例16）

（ケイ素－ケイ酸リチウム複合体の作製）

不活性雰囲気中で、Si粒子とケイ酸リチウム（ Li_2SiO_3 ）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°C 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°C で5時間の熱処理を不活性雰囲気中に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 $5\ \mu\text{m}$ のケイ素－ケイ酸リチウム複合体を作製した。

[0031] （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 $100\ \text{nm}$ 未満であった。また、 Li_2SiO_3 からなるマトリックス中に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 (1 1 1) 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。

[0032] 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施例 1 と同様にして実施例 16 に係る非水電解質二次電池 10 を作製した。

[0033] (比較例 1)

負極活物質として黒鉛のみを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして比較例 1 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0034] (比較例 2)

第 2 負極集電体露出部 24 b に負極タブ 22 b を接続した負極板 51 を用いて最外周がセパレータ 11 で覆われた電極体 64 を作製し、2 本の負極タブ 22 a、22 b を外装缶 18 の底部に溶接したこと以外は実施例 1 と同様にして比較例 2 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0035] (比較例 3)

第 2 負極集電体露出部 24 b に負極タブ 22 b を接続した負極板 51 を用いて最外周がセパレータ 11 で覆われた電極体 64 を作製し、2 本の負極タブ 22 a、22 b を外装缶 18 の底部に溶接したこと以外は実施例 11 と同様にして比較例 3 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0036] (放電負荷特性の評価)

実施例 1 ~ 16 及び比較例 1 ~ 3 の各電池について、次に述べる条件により放電負荷特性を評価した。まず、各電池を 4. 2 V になるまで 0. 51 t の定電流で充電し、電流値が 0. 021 t になるまで 4. 2 V の定電圧で充電した。20 分の休止後、各電池を電池電圧が 2. 5 V になるまで 0. 21 t の定電流で放電して、0. 21 t 放電容量を測定した。次いで、上記の充電方法と同じ条件で各電池を充電した後、各電池を電池電圧が 2. 5 V になるまで 11 t の定電流で放電して、11 t 放電容量を測定した。0. 21 t

放電容量に対する 1 l t 放電容量の百分率を放電負荷特性として算出した。
その結果を表 1 に示す。

[0037] [表1]

	ケイ素材料	ケイ素材料の 含有量(質量%)	負極タブの配置位置	放電負荷特性
実施例1	SiO	4	巻始め	99.4%
実施例2	SiO	1	巻始め	96.9%
実施例3	SiO	2	巻始め	98.8%
実施例4	SiO	3	巻始め	99.4%
実施例5	SiO	5	巻始め	99.2%
実施例6	SiO	7	巻始め	99.5%
実施例7	SiO	10	巻始め	99.4%
実施例8	Si	1	巻始め	96.9%
実施例9	Si	2	巻始め	98.9%
実施例10	Si	3	巻始め	99.3%
実施例11	Si	4	巻始め	99.4%
実施例12	Si	5	巻始め	99.3%
実施例13	Si	7	巻始め	99.4%
実施例14	Si	10	巻始め	99.3%
実施例15	Si-C複合体	4	巻始め	99.4%
実施例16	Si-Li ₂ SiO ₃ 複合体	4	巻始め	99.5%
比較例1	なし	0	巻始め	96.5%
比較例2	SiO	4	巻始め／巻終り	99.4%
比較例3	Si	4	巻始め／巻終り	99.4%

[0038] 表 1 から、実施例 1 の放電負荷特性は 99.4%と比較例 1 に比べて向上していることがわかる。実施例 1 の放電負荷特性は負極板の第 1 及び第 2 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比較例 2 と同等である。この結果は、実施例 1 における第 2 負極集電体露出部と外装缶との接触による通電機能が、負極タブと外装缶の接続による通電機能と同等の効果を発揮していることを示している。

[0039] 実施例 1 にみられた上記の効果は負極活物質として充電時の膨張量が多い SiO を用いたことによって発揮されているものと考えられる。しかし、放電負荷特性が向上していることは負極活物質が収縮する放電末期においても負極集電体と外装缶との接触が十分に確保されていることを示している。上記の効果は充電時の負極活物質の膨張量が多いことから予測される範囲を超えている。

- [0040] SiO₂の含有量について、実施例2と比較例1を比較するとSiO₂は含有量が1質量%の場合でも放電負荷特性が向上していることがわかる。SiO₂はその含有量が微量であっても放電負荷特性を向上するように作用することが期待される。そのため、SiO₂の含有量は下限値を限定する必要はない。しかし、SiO₂の含有量が3質量%以上であれば負極板に2本の負極タブを接続した比較例2と同等の放電負荷特性が得られていることから、SiO₂の含有量は3質量%以上であることが好ましい。
- [0041] 実施例8～14と比較例3の結果から、ケイ素材料としてSiO₂に代えてSiを用いた場合でも上記と同様の効果が発揮されていることがわかる。つまり、Siを含むケイ素材料であって、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出することができるものであれば、本発明の効果が発揮されることが期待される。
- [0042] 実施例15及び16の結果から、ケイ素材料としてSiO₂に代えてケイ素－黒鉛複合体やケイ素－ケイ酸リチウム複合体を用いた場合にも本発明の効果が得られることがわかる。
- [0043] 以上の実施例及び比較例の結果も踏まえつつ、以下に本発明を実施するための形態についてさらに説明する。
- [0044] 上記の実施例では、第1及び第2負極集電体露出部ともに負極板の両面に設けた。このように負極集電体露出部を負極板の両面に設ける場合、負極集電体露出部の負極板の長手方向の長さを表裏で異なるようにすることもできる。例えば、第1負極集電体露出部のうち内側の長さを長くすることで、充放電に寄与しない負極合剤層を削減することができる。一方、第2負極集電体露出部には負極タブが接続されないため、外装缶の内壁面と対向する外側にのみ第2負極集電体露出部を設けてもよい。
- [0045] 第1負極集電体露出部の負極板の長手方向の長さは、負極タブを接続するための領域が確保でき、電池容量が過度に低下しない範囲で決定することができる。その第1負極集電体露出部の長さは3mm以上30mm以下の範囲で決定することが好ましい。

- [0046] 第2負極集電体露出部の負極板の長手方向の長さは、外装缶の内壁面との接触を十分に確保することができる範囲で決定することができる。その第2負極集電体露出部の長さは負極板の最外周部分の外側の表面積の30%以上を占める範囲で決定することが好ましい。
- [0047] 負極活物質として、ケイ素材料及び黒鉛が用いられる。負極活物質はいずれも粒子状であることが好ましく、それらの平均粒子径は $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。
- [0048] ケイ素材料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ケイ素材料の表面を炭素で被覆することが好ましい。炭素の被覆量はケイ素材料に対して0.1質量%以上10質量%以下であることが好ましい。ただし、ケイ素材料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。ケイ素材料の表面を被覆する炭素の質量はケイ素材料の質量には含まれない。
- [0049] 負極活物質中のケイ素材料の含有量は特に制限されないがケイ素材料と黒鉛の合計質量に対して3質量%以上であることが好ましい。ケイ素材料の含有量が3質量%以上であれば非水電解質二次電池の負荷特性を向上させることができるが、サイクル特性など他の電池特性のバランスを考慮すると、ケイ素材料の含有量はケイ素材料と黒鉛の合計質量に対して20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。
- [0050] ケイ素材料として、酸化ケイ素を用いることができる。サイクル特性など他の電池特性とのバランスを考慮すると、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。
- [0051] 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 D_{50} ）は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好

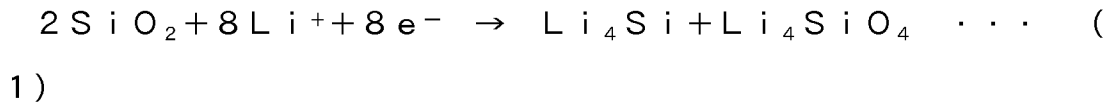
ましく、より好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下である。このような平均粒径を有するケイ素を得るための手段として、ジェットミルやボールミルを用いた乾式粉碎法やビーズミルやボールミルを用いた湿式粉碎法が挙げられる。ケイ素はニッケル、銅、コバルト、クロム、鉄、銀、チタン、モリブデン、及びタングステンからなる群から選ばれる少なくとも1つの金属元素と合金化することもできる。

[0052] 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。

[0053] 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。黒鉛として、人造黒鉛及び天然黒鉛のいずれ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、 $700\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 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。

[0054] ケイ素－ケイ酸リチウム複合体は、実験例16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。

[0055] SiO_x は微視的には SiO_2 相中に 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。



[0056] 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。

[0057] ケイ酸リチウムとして、実験例14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。

[0058] 黒鉛としては、人造黒鉛及び天然黒鉛のいずれも用いることができる。これらは単独で又は組み合わせて用いることができる。

[0059] 正極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出することができる材料であれば適宜選択して使用することができる。例えば、 LiMO_2 (M は Co 、 Ni 、及び Mn の少なくとも1種)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物、 LiMn_2O_4 、及び、 LiFePO_4 などを用いることができる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。また、これらの正極活物質はジルコニウム、マグネシウム、アルミニウム、及びチタンの少なくとも1種を添加又は遷移金属元素と置換して用いることができる。

[0060] 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)などの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、融点が低いポリエチレン(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。さらに、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ラミド系の樹脂を塗布することもできる。

[0061] 本発明においては、第2負極集電体露出部が外装缶の内壁面に接触するため、電極体の最外周には負極板が配置される。電極体の最外周の全てを負極板が占有していることが好ましいが、本発明はそのような構成に限定されない。例えば、負極板の巻終り端部には第2負極集電体露出部と外装缶の内壁面の接触を妨げない範囲で巻留テープを貼り付けることができる。巻留テープを貼り付ける範囲は、第2負極集電体露出部と外装缶の内壁面が直接対向する面積が負極板の最外周部の外側の面積の30%未満とならない範囲で決定することが好ましい。巻留テープの厚みは第2負極集電体露出部と外装缶の内壁面との接触が阻害されない範囲のものをを用いることができる。巻留テープの厚みは50 μm 以下であることが好ましく、30 μm 以下であることがより好ましい。

[0062] 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。

[0063] 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）

C) 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。

[0064] 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。

産業上の利用可能性

[0065] 本発明によれば、高容量で出力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。よって、本発明の産業上の利用可能性は大きい。

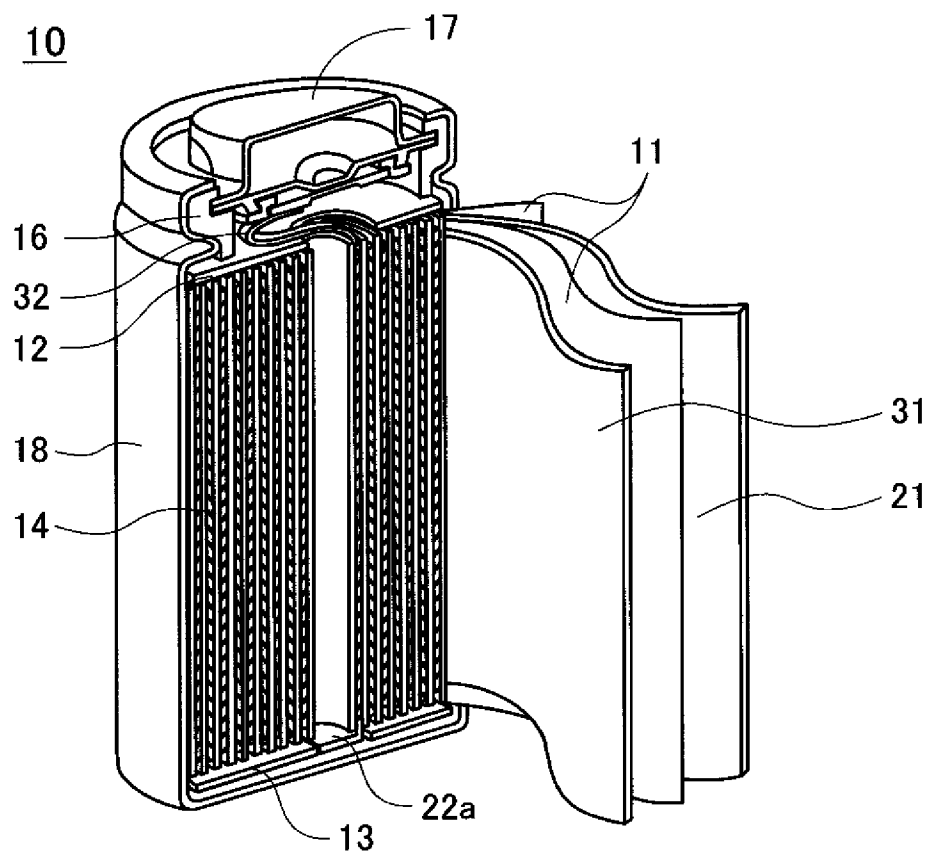
符号の説明

[0066]	10	非水電解質二次電池
	11	セパレータ
	14	電極体
	17	封口体
	18	外装缶
	21	負極板
	22a	負極タブ
	23	負極合剤層
	24a	第1負極集電体露出部
	24b	第2負極集電体露出部
	31	正極板

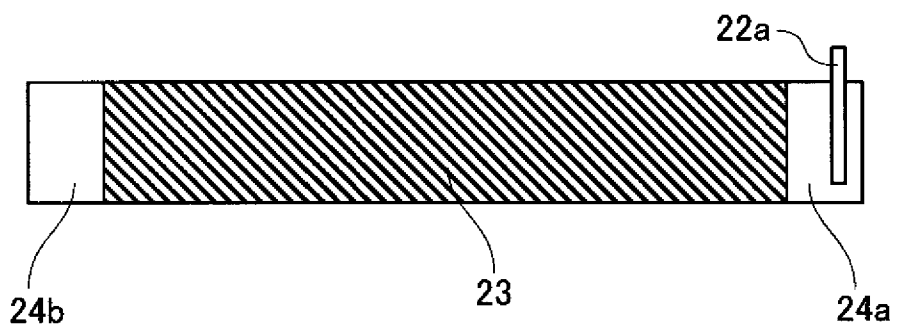
請求の範囲

- [請求項1] 負極板と正極板がセパレータを介して巻回された電極体と、非水電解質と、前記電極体と前記非水電解質を収納する外装缶と、前記外装缶の開口部を封止する封口体とを備え、
- 前記負極板は負極集電体上に形成された負極合剤層を有し、
- 前記負極合剤層はケイ素材料及び黒鉛を負極活物質として含み、
- 前記負極板の巻始め端部に負極タブが接続された第1負極集電体露出部が設けられ、前記負極板の巻終り端部に前記外装缶の内壁面と接触する第2負極集電体露出部が設けられている、
- 非水電解質二次電池。
- [請求項2] 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記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 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に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 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に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] 前記ケイ素材料の含有量は、前記ケイ素材料と前記黒鉛の合計質量に対して3質量%以上20質量%以下である請求項1から4のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

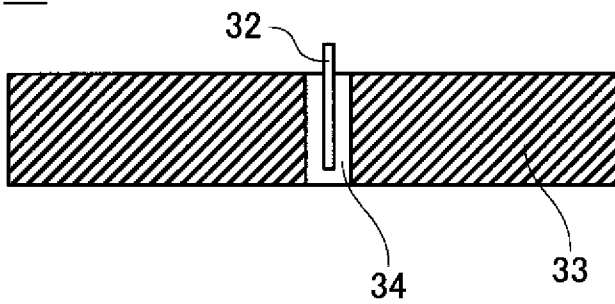
[図1]



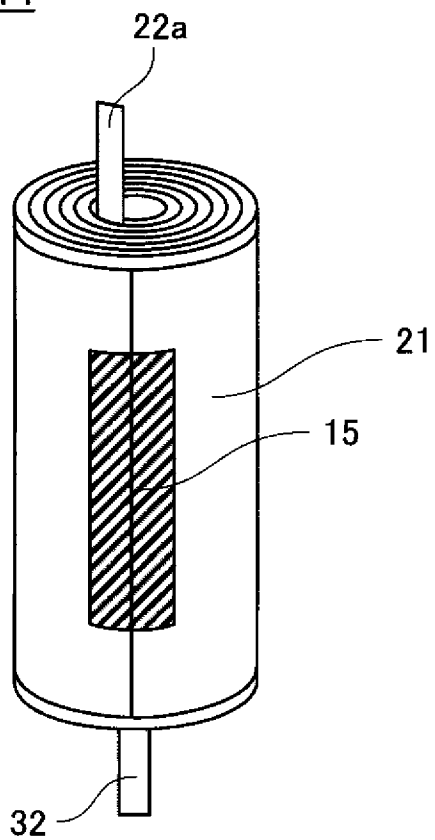
[図2]

21

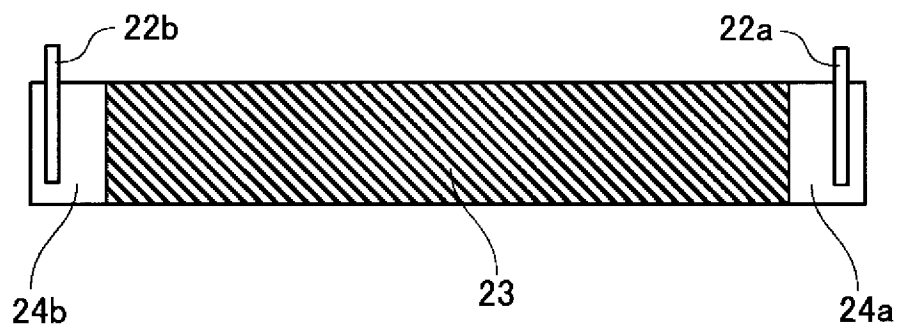
[図3]

31

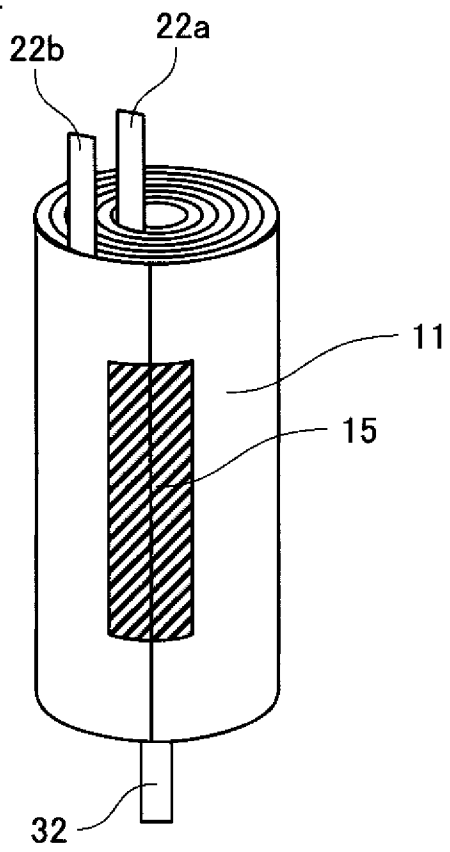
[図4]

14

[図5]

51

[図6]

64

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0587(2010.01)i, H01M2/26(2006.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/587(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)

H01M10/0587, H01M2/26, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/485, H01M4/587

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 2010-212228 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 24 September 2010 (24.09.2010), (Family: none)	1-5
A	JP 2001-110453 A (Sony Corp.), 20 April 2001 (20.04.2001), (Family: none)	1-5
A	JP 2000-3722 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 January 2000 (07.01.2000), (Family: none)	1-5
A	JP 2002-203557 A (Sony Corp.), 19 July 2002 (19.07.2002), (Family: none)	1-5

☒ 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
09 May 2016 (09.05.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000922

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-225325 A (Panasonic Corp.), 04 December 2014 (04.12.2014), & WO 2013/038676 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0587(2010.01)i, H01M2/26(2006.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/587(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. H01M10/0587, H01M2/26, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/485, H01M4/587

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 2010-212228 A (日立マクセル株式会社) 2010.09.24, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2001-110453 A (ソニー株式会社) 2001.04.20, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2000-3722 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.01.07, (ファミリーなし)	1-5

☑ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

09.05.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-203557 A (ソニー株式会社) 2002. 07. 19, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2014-225325 A (パナソニック株式会社) 2014. 12. 04, & WO 2013/038676 A1	1-5