

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6208957号
(P6208957)

(45) 発行日 平成29年10月4日(2017.10.4)

(24) 登録日 平成29年9月15日(2017.9.15)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	4/38	(2006.01)	HO 1 M	4/38	Z
HO 1 M	2/10	(2006.01)	HO 1 M	2/10	E
HO 1 M	4/134	(2010.01)	HO 1 M	4/134	
HO 1 M	4/36	(2006.01)	HO 1 M	4/36	C
HO 1 M	4/46	(2006.01)	HO 1 M	4/46	

請求項の数 16 (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2013-44020 (P2013-44020)

(22) 出願日

平成25年3月6日(2013.3.6)

(65) 公開番号

特開2014-175071 (P2014-175071A)

(43) 公開日

平成26年9月22日(2014.9.22)

審査請求日

平成27年1月19日(2015.1.19)

審判番号

不服2016-5776 (P2016-5776/J1)

審判請求日

平成28年4月19日(2016.4.19)

(73) 特許権者 000002185

ソニー株式会社

東京都港区港南1丁目7番1号

(74) 代理人 110001357

特許業務法人つばさ国際特許事務所

(72) 発明者 廣瀬 貴一

東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 川瀬 賢一

東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 西 寿朗

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地
の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社
内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二次電池用活物質、二次電池用電極、二次電池、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、活物質を含む負極と、電解液とを備え、

前記活物質は、中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、

前記中心部は、 SiO_w (wは0.3 $w < 1.9$ を満たす。)で表される酸化ケイ素を含み、

前記被覆部は、炭素(C)および水素(H)を構成元素として含み、

下記の分析条件における飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオン分析により、 $\text{C}_x \text{H}_y$ (xおよびyは2 $x < 6$ および3 $y < 9$ を満たす。)で表される正イオンのうちの少なくとも1種が検出され、 $\text{C}_2 \text{H}_3$ 、 $\text{C}_2 \text{H}_5$ および $\text{C}_3 \text{H}_5$ のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和D1とCの検出強度D2との比D1/D2は、1.25以上であり、 $\text{C}_2 \text{H}_3$ 、 $\text{C}_2 \text{H}_5$ および $\text{C}_3 \text{H}_5$ のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和D1とCH_z (zは0 $z < 3$ を満たす。)で表される正イオンの検出強度の総和D3との比D1/D3は、1よりも大きく、

ラマンスペクトル法により測定される前記被覆部のGバンド強度IGとDバンド強度IDとの比IG/IDは、0.3以上3以下であり、

前記中心部の表面において、酸素に対するケイ素の原子割合(Si/O)は、30原子%以上であり、

前記中心部のメジアン径(D50)は、0.1 μm 以上2.0 μm 以下である、

10

20

二次電池。

<分析条件>

一次イオン種 = B_i^{3+} , イオン銃加速電圧 = 25 kV , パンチングモード , 照射イオン電流 = 0.3 pA (パルスモードでの計測) , 質量範囲 = 1amu ~ 800amu , 走査範囲 = $200\mu m \times 200\mu m$

【請求項2】

前記被覆部の平均厚さは、500nm以下であり、

前記中心部に対する前記被覆部の平均被覆率は、30%以上である、

請求項1記載の二次電池。

【請求項3】

前記被覆部の表面は、前記 $C_x H_y$ ($2 \leq x \leq 6$ および $3 \leq y \leq 9$) で表される正イオンのうちの少なくとも1種に起因した凹凸構造を有する、

請求項1または請求項2に記載の二次電池。

【請求項4】

前記原子割合 (Si / O) は、75原子%以下である、

請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項5】

前記中心部は、鉄 (Fe) 、アルミニウム (Al) 、カルシウム (Ca) 、マンガン (Mn) 、クロム (Cr) 、マグネシウム (Mg) およびニッケル (Ni) のうちの少なくとも1種を構成元素として含む、

請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項6】

前記中心部において、結晶領域 (結晶粒) は非結晶領域の中に点在しており、

ケイ素の (111) 面および (220) 面に起因する結晶粒の平均面積占有率は、35%以下であり、

前記結晶粒の平均粒径は、30nm以下である、

請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項7】

未充電状態の前記中心部において、ケイ素のうちの少なくとも一部はリチウム (Li) と合金化しており、

前記中心部は、ケイ酸リチウムを含む、

請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項8】

前記負極は、集電体の上に活物質層を有し、

前記活物質層は、前記活物質を含み、

前記集電体は、銅 (Cu) 、炭素 (C) および硫黄 (S) を構成元素として含み、

前記集電体における炭素および硫黄のそれぞれの含有量の総和は、100ppm以下である、

請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項9】

リチウムイオン二次電池である、

請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項10】

活物質を含み、

前記活物質は、中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、

前記中心部は、 SiO_w (w は $0.3 \leq w < 1.9$ を満たす。) で表される酸化ケイ素を含み、

前記被覆部は、炭素 (C) および水素 (H) を構成元素として含み、

下記の分析条件における飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオン分析により、 $C_x H_y$ (x および y は $2 \leq x \leq 6$ および $3 \leq y \leq 9$ を満たす。) で表さ

10

20

30

40

50

れる正イオンのうちの少なくとも 1 種が検出され、

C_2H_3 、 C_2H_5 および C_3H_5 のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和 D_1 と C の検出強度 D_2 との比 D_1 / D_2 は、1.25 以上であり、

C_2H_3 、 C_2H_5 および C_3H_5 のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和 D_1 と CH_z (z は 0 \leq z \leq 3 を満たす。) で表される正イオンの検出強度の総和 D_3 との比 D_1 / D_3 は、1 よりも大きく、

ラマンスペクトル法により測定される前記被覆部の G バンド強度 IG と D バンド強度 ID との比 IG / ID は、0.3 以上 3 以下であり、

前記中心部の表面において、酸素に対するケイ素の原子割合 (Si / O) は、30 原子 % 以上であり、

前記中心部のメジアン径 (D_{50}) は、0.1 μm 以上 20 μm 以下である、

二次電池用電極。

<分析条件>

一次イオン種 = Bi^{3+} 、イオン銃加速電圧 = 25 kV、パンチングモード、照射イオン電流 = 0.3 pA (パルスマードでの計測)、質量範囲 = 1 amu ~ 800 amu、走査範囲 = 200 μm \times 200 μm

【請求項 11】

中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、

前記中心部は、 SiO_w (w は 0.3 \leq w $<$ 1.9 を満たす。) で表される酸化ケイ素を含み、

前記被覆部は、炭素 (C) および水素 (H) を構成元素として含み、

下記の分析条件における飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオン分析により、 C_xH_y (x および y は 2 \leq x \leq 6 および 3 \leq y \leq 9 を満たす。) で表される正イオンのうちの少なくとも 1 種が検出され、

C_2H_3 、 C_2H_5 および C_3H_5 のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和 D_1 と C の検出強度 D_2 との比 D_1 / D_2 は、1.25 以上であり、

C_2H_3 、 C_2H_5 および C_3H_5 のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和 D_1 と CH_z (z は 0 \leq z \leq 3 を満たす。) で表される正イオンの検出強度の総和 D_3 との比 D_1 / D_3 は、1 よりも大きく、

ラマンスペクトル法により測定される前記被覆部の G バンド強度 IG と D バンド強度 ID との比 IG / ID は、0.3 以上 3 以下であり、

前記中心部の表面において、酸素に対するケイ素の原子割合 (Si / O) は、30 原子 % 以上であり、

前記中心部のメジアン径 (D_{50}) は、0.1 μm 以上 20 μm 以下である、

二次電池用活物質。

<分析条件>

一次イオン種 = Bi^{3+} 、イオン銃加速電圧 = 25 kV、パンチングモード、照射イオン電流 = 0.3 pA (パルスマードでの計測)、質量範囲 = 1 amu ~ 800 amu、走査範囲 = 200 μm \times 200 μm

【請求項 12】

二次電池と、

その二次電池の使用状態を制御する制御部と、

その制御部の指示に応じて前記二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部とを備え、

前記二次電池は、正極と、活物質を含む負極と、電解液とを備え、

前記活物質は、中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、

前記中心部は、 SiO_w (w は 0.3 \leq w $<$ 1.9 を満たす。) で表される酸化ケイ素を含み、

前記被覆部は、炭素 (C) および水素 (H) を構成元素として含み、

下記の分析条件における飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオ

10

20

30

40

50

ン分析により、 $C_x H_y$ (x および y は 2 ～ 6 および 3 ～ 9 を満たす。) で表される正イオンのうちの少なくとも 1 種が検出され、

$C_2 H_3$ 、 $C_2 H_5$ および $C_3 H_5$ のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和 D_1 と C の検出強度 D_2 との比 D_1 / D_2 は、1.25 以上であり、

$C_2 H_3$ 、 $C_2 H_5$ および $C_3 H_5$ のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和 D_1 と CH_z (z は 0 ～ 3 を満たす。) で表される正イオンの検出強度の総和 D_3 との比 D_1 / D_3 は、1 よりも大きく、

ラマンスペクトル法により測定される前記被覆部の G バンド強度 I_G と D バンド強度 I_D との比 I_G / I_D は、0.3 以上 3 以下であり、

前記中心部の表面において、酸素に対するケイ素の原子割合 (Si / O) は、30 原子 % 以上であり、

前記中心部のメジアン径 (D_{50}) は、0.1 μm 以上 20 μm 以下である、

電池パック。

< 分析条件 >

一次イオン種 = Bi^{3+} 、イオン銃加速電圧 = 25 kV、パンチングモード、照射イオン電流 = 0.3 pA (パルスマードでの計測)、質量範囲 = 1 amu ～ 800 amu、走査範囲 = 200 μm × 200 μm

【請求項 1 3】

二次電池と、

その二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、

その駆動力に応じて駆動する駆動部と、

前記二次電池の使用状態を制御する制御部と

を備え、

前記二次電池は、正極と、活物質を含む負極と、電解液とを備え、

前記活物質は、中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、

前記中心部は、 SiO_w (w は 0.3 ～ $w < 1.9$ を満たす。) で表される酸化ケイ素を含み、

前記被覆部は、炭素 (C) および水素 (H) を構成元素として含み、

下記の分析条件における飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオン分析により、 $C_x H_y$ (x および y は 2 ～ 6 および 3 ～ 9 を満たす。) で表される正イオンのうちの少なくとも 1 種が検出され、

$C_2 H_3$ 、 $C_2 H_5$ および $C_3 H_5$ のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和 D_1 と C の検出強度 D_2 との比 D_1 / D_2 は、1.25 以上であり、

$C_2 H_3$ 、 $C_2 H_5$ および $C_3 H_5$ のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和 D_1 と CH_z (z は 0 ～ 3 を満たす。) で表される正イオンの検出強度の総和 D_3 との比 D_1 / D_3 は、1 よりも大きく、

ラマンスペクトル法により測定される前記被覆部の G バンド強度 I_G と D バンド強度 I_D との比 I_G / I_D は、0.3 以上 3 以下であり、

前記中心部の表面において、酸素に対するケイ素の原子割合 (Si / O) は、30 原子 % 以上であり、

前記中心部のメジアン径 (D_{50}) は、0.1 μm 以上 20 μm 以下である、

電動車両。

< 分析条件 >

一次イオン種 = Bi^{3+} 、イオン銃加速電圧 = 25 kV、パンチングモード、照射イオン電流 = 0.3 pA (パルスマードでの計測)、質量範囲 = 1 amu ～ 800 amu、走査範囲 = 200 μm × 200 μm

【請求項 1 4】

二次電池と、

その二次電池から電力を供給される 1 または 2 以上の電気機器と、

前記二次電池からの前記電気機器に対する電力供給を制御する制御部と

10

20

30

40

50

を備え、

前記二次電池は、正極と、活物質を含む負極と、電解液とを備え、

前記活物質は、中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、

前記中心部は、SiO_w (wは0.3 w<1.9を満たす。)で表される酸化ケイ素を含み、

前記被覆部は、炭素(C)および水素(H)を構成元素として含み、

下記の分析条件における飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオン分析により、C_xH_y (xおよびyは2 x 6および3 y 9を満たす。)で表される正イオンのうちの少なくとも1種が検出され、

C₂H₃、C₂H₅ およびC₃H₅ のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和D1とCの検出強度D2との比D1/D2は、1.25以上であり、

C₂H₃、C₂H₅ およびC₃H₅ のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和D1とCH_z (zは0 z 3を満たす。)で表される正イオンの検出強度の総和D3との比D1/D3は、1よりも大きく、

ラマンスペクトル法により測定される前記被覆部のGバンド強度IGとDバンド強度IDとの比IG/IDは、0.3以上3以下であり、

前記中心部の表面において、酸素に対するケイ素の原子割合(Si/O)は、30原子%以上であり、

前記中心部のメジアン径(D50)は、0.1μm以上20μm以下である、

電力貯蔵システム。

<分析条件>

一次イオン種 = Bi³⁺、イオン銃加速電圧 = 25kV、パンチングモード、照射イオン電流 = 0.3pA (パルスマードでの計測)、質量範囲 = 1amu ~ 800amu、走査範囲 = 200μm × 200μm

【請求項15】

二次電池と、

その二次電池から電力を供給される可動部と

を備え、

前記二次電池は、正極と、活物質を含む負極と、電解液とを備え、

前記活物質は、中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、

前記中心部は、SiO_w (wは0.3 w<1.9を満たす。)で表される酸化ケイ素を含み、

前記被覆部は、炭素(C)および水素(H)を構成元素として含み、

下記の分析条件における飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオン分析により、C_xH_y (xおよびyは2 x 6および3 y 9を満たす。)で表される正イオンのうちの少なくとも1種が検出され、

C₂H₃、C₂H₅ およびC₃H₅ のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和D1とCの検出強度D2との比D1/D2は、1.25以上であり、

C₂H₃、C₂H₅ およびC₃H₅ のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和D1とCH_z (zは0 z 3を満たす。)で表される正イオンの検出強度の総和D3との比D1/D3は、1よりも大きく、

ラマンスペクトル法により測定される前記被覆部のGバンド強度IGとDバンド強度IDとの比IG/IDは、0.3以上3以下であり、

前記中心部の表面において、酸素に対するケイ素の原子割合(Si/O)は、30原子%以上であり、

前記中心部のメジアン径(D50)は、0.1μm以上20μm以下である、

電動工具。

<分析条件>

一次イオン種 = Bi³⁺、イオン銃加速電圧 = 25kV、パンチングモード、照射イオン電流 = 0.3pA (パルスマードでの計測)、質量範囲 = 1amu ~ 800amu、走査範囲 = 1amu ~ 800amu、走査

10

20

30

40

50

範囲 = 2 0 0 μm × 2 0 0 μm

【請求項 1 6】

二次電池を電力供給源として備え、

前記二次電池は、正極と、活物質を含む負極と、電解液とを備え、

前記活物質は、中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、

前記中心部は、 SiO_w (w は 0 . 3 $w < 1 . 9$ を満たす。) で表される酸化ケイ素を含み、

前記被覆部は、炭素 (C) および水素 (H) を構成元素として含み、

下記の分析条件における飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオン分析により、 $\text{C}_x \text{H}_y$ (x および y は 2 x 6 および 3 y 9 を満たす。) で表される正イオンのうちの少なくとも 1 種が検出され、 10

$\text{C}_2 \text{H}_3$ 、 $\text{C}_2 \text{H}_5$ および $\text{C}_3 \text{H}_5$ のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和 D 1 と C の検出強度 D 2 との比 D 1 / D 2 は、 1 . 2 5 以上であり、

$\text{C}_2 \text{H}_3$ 、 $\text{C}_2 \text{H}_5$ および $\text{C}_3 \text{H}_5$ のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和 D 1 と CH_z (z は 0 z 3 を満たす。) で表される正イオンの検出強度の総和 D 3 との比 D 1 / D 3 は、 1 よりも大きく、

ラマンスペクトル法により測定される前記被覆部の G バンド強度 I G と D バンド強度 I D との比 I G / I D は、 0 . 3 以上 3 以下であり、

前記中心部の表面において、酸素に対するケイ素の原子割合 (Si / O) は、 3 0 原子 % 以上であり、 20

前記中心部のメジアン径 (D 5 0) は、 0 . 1 μm 以上 2 0 μm 以下である、

電子機器。

【分析条件】

一次イオン種 = Bi^{3+} , イオン銃加速電圧 = 2 5 k V , パンチングモード , 照射イオン電流 = 0 . 3 p A (パルスモードでの計測) , 質量範囲 = 1 a m u ~ 8 0 0 a m u , 走査範囲 = 2 0 0 μm × 2 0 0 μm

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本技術は、ケイ素 (Si) を構成元素として含む二次電池用活物質、その二次電池用活物質を用いた二次電池用電極および二次電池、ならびにその二次電池を用いた電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器に関する。 30

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、携帯電話機および携帯情報端末機器 (P D A) などの多様な電子機器が広く普及しており、その電子機器のさらなる小型化、軽量化および長寿命化が要望されている。これに伴い、電源として、電池、特に小型かつ軽量で高エネルギー密度を得ることが可能な二次電池の開発が進められている。

【0 0 0 3】

二次電池は、最近では、電子機器に限らず、多様な用途への適用も検討されている。電子機器以外の用途は、電子機器などに着脱可能に搭載される電池パック、電気自動車などの電動車両、家庭用電力サーバなどの電力貯蔵システム、電動ドリルなどの電動工具であり、他の用途でもよい。 40

【0 0 0 4】

電池容量を得るためにさまざまな充放電原理を利用する二次電池が提案されているが、中でも、電極反応物質の吸収放出を利用する二次電池が注目されている。鉛電池およびニッケルカドミウム電池などよりも高いエネルギー密度が得られるからである。

【0 0 0 5】

二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えており、その負極は、電極反応物質を吸収放出可能である活物質 (負極活物質) を含んでいる。負極活物質としては、黒鉛など 50

の炭素材料が広く用いられているが、最近では、電池容量のさらなる向上が求められているため、ケイ素を用いることが検討されている。ケイ素の理論容量（4199 mAh/g）は黒鉛の理論容量（372 mAh/g）よりも格段に大きいため、電池容量が大幅に向 10 上するからである。

【0006】

ところが、ケイ素は電極反応物質の吸蔵放出時（充放電時）において激しく膨張収縮するため、負極活物質は主に表層近傍において割れやすくなる。負極活物質が割れると、高反応性の新生面（活性面）が生じるため、その負極活物質の表面積（反応面積）が増加する。これにより、新生面において電解液の分解反応が生じると共に、その新生面において電解液由来の被膜を形成するために電解液が消費されるため、電池特性が低下しやすくなる。 10

【0007】

そこで、電池特性を向上させるために、二次電池の構成に関してはさまざまな検討がなされている。具体的には、サイクル特性などを向上させるために、ケイ素または酸化ケイ素などの粒子表面を黒鉛で被覆している（例えば、特許文献1～3参照。）。初期効率などを向上させるために、リチウムがドープされたケイ素-ケイ素酸化物-リチウム系複合体を用いている（例えば、特許文献4参照。）。過充電特性および過放電特性などを向上させるために、リチウムを含有するケイ素の酸化物またはケイ素塩を用いている（例えば、特許文献5参照。）。 20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2009-212074号公報

【特許文献2】特開2011-090869号公報

【特許文献3】特開2011-076788号公報

【特許文献4】特許第4985949号明細書

【特許文献5】特許第2997741号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

電子機器などは益々高性能化および多機能化しており、使用頻度も増加しているため、二次電池は頻繁に充放電される傾向にある。そこで、二次電池の電池特性をより向上させることが望まれている。 30

【0010】

本技術はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、優れた電池特性を得ることが可能な二次電池用活物質、二次電池用電極、二次電池、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具または電子機器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本技術の二次電池用活物質は、中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含むものである。中心部は、 SiO_w （wは0.3～w<1.9を満たす。）で表される酸化ケイ素を含み、被覆部は、炭素（C）および水素（H）を構成元素として含む。下記の分析条件における飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた被覆部の正イオン分析により、 C_xH_y （xおよびyは2～6および3～9を満たす。）で表される正イオンのうちの少なくとも1種が検出され、 C_2H_3 、 C_2H_5 および C_3H_5 のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和D1とCの検出強度D2との比D1/D2は1.25以上であり、 C_2H_3 、 C_2H_5 および C_3H_5 のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和D1と CH_z （zは0～3を満たす。）で表される正イオンの検出強度の総和D3との比D1/D3は1よりも大きい。ラマンスペクトル法により測定される被覆部のGバンド強度IGとDバンド強度IDとの比IG/IDは0.3以上3以下であり、中心 40

部の表面において酸素に対するケイ素の原子割合 (S i / O) は 30 原子 % 以上であり、
中心部のメジアン径 (D 50) は 0.1 μm 以上 20 μm 以下である。

< 分析条件 >

一次イオン種 = B i ³⁺ , イオン銃加速電圧 = 25 kV , パンチングモード , 照射イオン電流 = 0.3 pA (パルスモードでの計測) , 質量範囲 = 1 amu ~ 800 amu , 走査範囲 = 200 μm × 200 μm

【 0012 】

本技術の二次電池用電極は、活物質を含み、その活物質が上記した本技術の二次電池用活物質と同様の構成を有するものである。本技術の二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、その負極が上記した本技術の二次電池用電極と同様の構成を有するものである。本技術の電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具または電子機器は、二次電池を備え、その二次電池が上記した本技術の二次電池と同様の構成を有するものである。
10

【 0013 】

ここで、正イオン分析に用いる飛行時間型二次イオン質量分析 (T O F - S I M S : Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) 装置は、例えば、 I O N - T O F 社製の T O F - S I M S V とする。分析条件は、一次イオン種 = B i ³⁺ 、イオン銃加速電圧 = 25 kV 、パンチングモード、照射イオン電流 = 0.3 pA (パルスモードでの計測) 、質量範囲 = 1 amu ~ 800 amu 、走査範囲 = 200 μm × 200 μm とする。

【 発明の効果 】

【 0014 】

本技術の二次電池用活物質、二次電池用電極または二次電池によれば、活物質のうち、中心部が S i O_w (w は 0.3 w < 1.9 を満たす。) で表される酸化ケイ素を含むと共に、被覆部が炭素および水素を構成元素として含む。また、上記した分析条件における飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた被覆部の正イオン分析により、C_x H_y (x および y は 2 x 6 および 3 y 9 を満たす。) で表される正イオンのうちの少なくとも 1 種が検出され、比 D 1 / D 2 および比 D 1 / D 3 のそれぞれが上記した条件を満たす。 また、比 I G / I D 、原子割合 (S i / O) およびメジアン径 (D 50) のそれぞれが上記した条件を満たす。よって、優れた電池特性を得ることができる。また、本技術の電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具または電子機器においても、同様の効果を得ることができる。
30

【 図面の簡単な説明 】

【 0015 】

【 図 1 】 本技術の一実施形態における二次電池用活物質の構成を表す断面図である。

【 図 2 】 二次電池用活物質の表面の走査型電子顕微鏡 (S E M : Scanning Electron Microscope) 写真である。

【 図 3 】 比較例における二次電池用活物質の表面の S E M 写真である。

【 図 4 】 本技術の一実施形態における二次電池用電極を用いた二次電池 (角型) の構成を表す断面図である。
40

【 図 5 】 図 4 に示した二次電池の V - V 線に沿った断面図である。

【 図 6 】 図 5 に示した正極および負極の構成を模式的に表す平面図である。

【 図 7 】 本技術の一実施形態における二次電池用電極を用いた二次電池 (円筒型) の構成を表す断面図である。

【 図 8 】 図 7 に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【 図 9 】 本技術の一実施形態における二次電池用電極を用いた二次電池 (ラミネートフィルム型) の構成を表す分解斜視図である。

【 図 10 】 図 9 に示した巻回電極体の X - X 線に沿った断面図である。

【 図 11 】 二次電池の適用例である電池パックの構成を表すブロック図である。

【 図 12 】 二次電池の適用例である電動車両の構成を表すブロック図である。
50

【図13】二次電池の適用例である電力貯蔵システムの構成を表すブロック図である。

【図14】二次電池の適用例である電動工具の構成を表すブロック図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本技術の実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

- 1. 二次電池用活物質
- 2. 二次電池用電極および二次電池
 - 2 - 1. 角型
 - 2 - 2. 円筒型
 - 2 - 3. ラミネートフィルム型
- 3. 二次電池の用途
 - 3 - 1. 電池パック
 - 3 - 2. 電動車両
 - 3 - 3. 電力貯蔵システム
 - 3 - 4. 電動工具

【0017】

< 1. 二次電池用活物質 >

図1は、本技術の一実施形態における二次電池用活物質の断面構成を表しており、図2は、図1に示した二次電池用活物質の表面のSEM写真である。なお、図3は、比較例における二次電池用活物質の表面のSEM写真である。

【0018】

ここで説明する二次電池用活物質は、例えば、リチウムイオン二次電池などの電極に用いられるものである。ただし、二次電池用活物質は、正極活物質として正極に用いられてもよいし、負極活物質として負極に用いられてもよい。

【0019】

[活物質の構成]

二次電池用活物質である活物質1は、図1に示したように、粒子状の中心部2と、その中心部2の表面に設けられた被覆部3とを含んでいる。

【0020】

中心部2が被覆部3により被覆されている活物質1の構成を確認するためには、例えば、SEMなどの顕微鏡を用いて活物質1の断面を観察すればよい。この他、例えば、X線回折法(XRD:X-Ray Diffraction)、X線光電子分光法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)およびエネルギー分散型X線分析法(EDX:Energy Dispersive X-ray spectroscopy)などのいずれか1種類または2種類以上を用いて活物質1を分析してもよい。

【0021】

なお、電極中において活物質1が結着剤および導電剤などの他の材料と混合されている場合には、例えば、遠心分離機などを用いて活物質1を他の材料から分離すればよい。また、電極を用いた二次電池の完成後においては、後述するように、非対向領域の活物質1を観察および分析することが好ましい。

【0022】

[中心部]

中心部2は、活物質1の内郭部分であり、主に、電極反応物質を吸蔵放出する機能を担っている。「電極反応物質」とは、例えば、リチウムイオン二次電池ではリチウム(リチウムイオン)である。この中心部2は、電極反応物質を吸蔵放出可能である活物質材料を含んでおり、その活物質材料は、ケイ素(Si)を構成元素として含んでいる。エネルギー密度が高いため、高い電池容量が得られるからである。ただし、活物質材料は、ケイ素と共に、1種類または2種類以上の他の元素を構成元素として含んでいてもよい。

10

20

30

40

50

【0023】

活物質材料は、ケイ素を構成元素として含む材料のいずれか1種類または2種類以上であれば、特に限定されない。すなわち、活物質材料は、ケイ素の単体、化合物および合金のいずれでもよい。活物質材料がケイ素を構成元素として含んでいることで、その活物質材料の種類に依存せずに高いエネルギー密度が得られるからである。ここで説明する「単体」とは、あくまで一般的な意味における単体であり、必ずしも純度100%を意味しているわけではない。このため、ケイ素の単体は、微量の不純物を含んでいてもよい。

【0024】

ケイ素の合金は、例えば、ケイ素以外の構成元素として、スズ(Sn)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、亜鉛(Zn)、インジウム(In)、銀(Ag)、チタン(Ti)、ゲルマニウム(Ge)、ビスマス(Bi)、アンチモン(Sb)およびクロム(Cr)などのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ケイ素の化合物は、例えば、ケイ素以外の構成元素として、炭素および酸素などのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。なお、ケイ素の化合物は、例えば、ケイ素以外の構成元素として、ケイ素の合金について説明した元素のいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

10

【0025】

ケイ素の合金およびケイ素の化合物の具体例は、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VSi_2 、 WSi_2 、 $ZnSi_2$ 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 SiO_w ($0 < w < 2$)および $LiSiO$ などである。

20

【0026】

活物質材料は、ケイ素と共に酸素(O)を構成元素として含んでいることが好ましい。充放電時(特に初期の充放電時)において不可逆容量が減少するため、より高い電池容量が得られるからである。具体的には、活物質材料は、 SiO_w ($0 < w < 2$)で表される酸化ケイ素を含んでいることが好ましい。

【0027】

酸化ケイ素の組成(SiO_w)は、上記した条件($0 < w < 2$)を満たしていれば、特に限定されない。中でも、wは、0.3 $< w < 1.9$ を満たしていることが好ましい。中心部2において電極反応物質が吸蔵放出されやすくなるからである。

30

【0028】

酸化ケイ素を含む中心部2では、その酸化ケイ素の構成元素であるケイ素および酸素がどのように分布していくてもよい。具体的には、ケイ素の存在量(原子量)は、中心部2の表面(最表面)から内部(中心)に向かう方向において一定でもよいし、その方向において変化(増加または減少)していくてもよい。ケイ素の原子量が変化している場合には、その原子量が連続的に変化(次第に増加または減少)していくてもよいし、その原子量が断続的に変化(急激に増加または減少)していくてもよい。

【0029】

中心部2の表面、すなわち中心部2と被覆部3との界面において、酸素の原子量に対するケイ素の原子量の割合(原子割合: Si/O)は、特に限定されない。中でも、原子割合は、75原子%以下であることが好ましく、30原子%~70原子%であることがより好ましい。中心部2において電極反応物質が吸蔵放出されやすくなると共に、その中心部2の電気抵抗が低下するからである。

40

【0030】

詳細には、原子割合が30原子%よりも小さいと、酸素の原子量がケイ素の原子量に対して大きくなりすぎるため、電気抵抗が増加しやすくなる。一方、原子割合が75原子%(または70原子%)よりも大きいと、ケイ素の原子量が酸素の原子量に対して大きくなりすぎるため、中心部2において電極反応物質は吸蔵放出されやすいが、充放電を繰り返すとケイ素が劣化(表面劣化)しやすくなる。

50

【0031】

この原子割合は、原子割合（原子%）=（ケイ素の原子量 / 酸素の原子量）× 100 により算出される。ケイ素および酸素のそれぞれの原子量を測定するためには、例えば、エネルギー分散型 X 線分光法（TEM : Transmission Electron Microscope / EDX）を用いて中心部 2 の表面を分析すればよい。TEM 装置は、例えば、日本電子株式会社製の JEM-2100F、EDX 装置は日本電子株式会社製の JED-2300T とする。測定条件は、例えば、加速電圧 = 200 kV、ビーム電流 = 240 pA、ビーム径 = 0.15 mm、分析（積算）時間 = 30 秒である。

【0032】

酸化ケイ素の組成（ SiO_w ）を確認するためには、中心部 2 の酸化度（原子比 w の値）を調べればよい。この場合には、例えば、中心部 2 を得るために、フッ化水素（HF）などの酸を用いて被覆部 3 を溶解除去してもよい。

【0033】

なお、活物質材料は、金属元素のいずれか 1 種類または 2 種類以上を構成元素として含んでいることが好ましい。中心部 2 の電気抵抗が低下するからである。これにより、中心部 2 が高抵抗の酸化ケイ素を含んでいても、活物質 1 全体の電気抵抗が低く抑えられる。この中心部 2 において、金属元素は、ケイ素とは別個に（遊離状態で）存在していてもよいし、ケイ素と合金または化合物を形成していてもよい。この金属元素を含んでいる中心部 2 の化学的状態（金属原子の結合状態など）に関しては、例えば、EDXなどを用いて確認可能である。

【0034】

金属元素の種類は、特に限定されないが、例えば、鉄（Fe）、アルミニウム（Al）、カルシウム（Ca）、マンガン（Mn）、クロム（Cr）、マグネシウム（Mg）、ニッケル（Ni）、ホウ素（B）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、コバルト（Co）、銅（Cu）、ゲルマニウム（Ge）、イットリウム（Y）、ジルコニウム（Zr）、モリブデン（Mo）、銀（Ag）、インジウム（In）、スズ（Sn）、アンチモン（Sb）、タンタル（Ta）、タンゲステン（W）、鉛（Pb）、ランタン（La）、セシウム（Ce）、プルトニウム（Pu）およびネオジム（Nd）などのいずれか 1 種類または 2 種類以上であることが好ましい。中でも、鉄、アルミニウム、カルシウム、マンガン、クロム、マグネシウムおよびニッケルのいずれか 1 種類または 2 種類以上が好ましい。中心部 2 の電気抵抗が効果的に低下するからである。

【0035】

中心部 2 の結晶状態は、特に限定されず、結晶性でもよいし、非結晶性でもよい。中でも、結晶状態は、非結晶性または低結晶性であることが好ましい。充放電時において活物質 1 が膨張収縮しても、その活物質 1 が破損（割れ等）しにくくなるからである。

【0036】

詳細には、「低結晶性」とは、結晶領域（結晶粒）が非結晶領域の中に点在している結晶状態を意味している。より具体的には、高角散乱暗視野走査型透過電子顕微鏡（HAA DF STEM : High-Angle Annular Dark-field Scanning Transmission Electron Microscopy）などを用いて中心部 2 の断面または表面を観察した場合において、結晶領域（結晶粒）と非結晶領域とが混在している結晶状態を意味している。TEM 写真から非結晶領域と結晶領域とが混在している状態を確認できれば、その中心部 2 の結晶状態は低結晶性である。なお、非結晶領域と結晶領域とが混在している場合において、その結晶領域は、粒状の輪郭を有する領域（結晶粒）として観察される。この結晶粒の内部には、結晶性に起因する縞状の模様（結晶格子縞）が観察されるため、その結晶粒を非結晶領域から識別できる。これに対して、「非結晶性」とは、いわゆる非晶質と同義であり、HAA DF STEMなどを用いて中心部 2 を観察した場合において、非結晶領域だけが存在しており、結晶領域が存在していない結晶状態を意味している。なお、観察時の倍率は、特に限定されないが、例えば、 1.2×10^6 倍とする。

【0037】

10

20

30

40

50

非結晶性と低結晶性との違いに関しては、TEM写真に基づいて判断できる。中心部2の結晶状態が非結晶性である場合には、非結晶領域だけが存在しており、結晶領域（結晶格子縞を有する結晶粒）が存在していない。これに対して、中心部2の結晶状態が低結晶性である場合には、非結晶領域の中に結晶粒が点在している。この結晶粒は、ケイ素の格子面間隔dに応じた所定の間隔の結晶格子縞を有しているため、その周辺の非結晶領域から明確に区別される。

【0038】

中心部2の結晶状態が低結晶性である場合において、その結晶性の程度は、特に限定されない。中でも、ケイ素の(111)面および(220)面に起因する結晶粒の平均面積占有率は、35%以下であることが好ましいと共に、その結晶粒の平均粒径は、30nm以下であることが好ましい。充放電時において活物質1が膨張収縮しにくくなるため、より破損しにくくなるからである。

【0039】

この平均面積占有率の算出手順は、以下の通りである。最初に、HAADF-STEMを用いて中心部2の断面を観察して、TEM写真を得る。この場合には、観察倍率 = 1.2×10^6 倍、観察エリア = $65.6\text{nm} \times 65.7\text{nm}$ とする。続いて、結晶格子縞の有無および格子面間隔dの値などを調べて、ケイ素の(111)面に起因する結晶粒および(220)面に起因する結晶粒が存在する領域を特定したのち、それらの結晶粒の輪郭をTEM写真中に描画する。ケイ素の(111)面に起因する結晶粒とは、格子面間隔d = 0.31nmの結晶格子縞を有する結晶領域であり、ケイ素の(220)面に起因する結晶粒とは、格子面間隔d = 0.19nmの結晶格子縞を有する結晶領域である。続いて、各結晶粒の面積を算出したのち、面積占有率(%) = (結晶粒の面積の和 / 観察エリアの面積) × 100を算出する。これらの輪郭の描画および面積占有率の算出に関しては、人為的に行ってもよいし、専用の処理ソフトなどを用いて機械的に行ってもよい。最後に、40エリアにおいて面積占有率の算出作業を繰り返したのち、各エリアにおいて算出した面積占有率の平均値（平均面積占有率）を算出する。

【0040】

結晶粒の平均粒径の算出手順は、エリアごとに平均粒径を測定したのち、その平均粒径の平均値（最終的な平均粒径）を算出することを除き、平均面積占有率を算出した場合と同様である。なお、結晶粒の粒径を測定する場合には、例えば、結晶粒の輪郭を円に変換（結晶粒の輪郭により画定される形状と同等の面積を有する円を特定）したのち、その円の直径を粒径とする。この平均粒径の算出は、平均面積占有率を算出した場合と同様に、人為的でも機械的でもよい。

【0041】

中心部2の平均粒径（メジアン径D50）は、特に限定されないが、中でも、0.1μm ~ 2.0μmであることが好ましい。充放電時において活物質1がより破損しにくくなると共に、高い安全性が得られるからである。詳細には、D50が0.1μmよりも小さいと、中心部2の表面積（反応面積）が増加しすぎることに起因して、電解液の分解反応などが促進されるため、安全性が低下しやすくなる。一方、D50が2.0μmよりも大きいと、充電時の膨張に起因して活物質1が破損しやすくなると共に、電極の作製工程において活物質1を含むスラリーを塗布しにくくなる。

【0042】

中心部2の平均粒径を調べる場合には、その中心部2自体の平均粒径を測定してもよいし、活物質1を用いて中心部2の平均粒径を算出してもよい。活物質1を用いる場合には、例えば、レーザ解析（回折）から活物質1の平均粒径（メジアン径D50）を求めたのち、その平均粒径から後述する被覆部3の平均厚さを差し引いた値を求めて、その値を中心部2の平均粒径とすればよい。なお、被覆部3の平均厚さが極めて薄く、具体的には約2.00nm以下である場合には、レーザ解析から求められた活物質1の平均粒径が中心部2の平均粒径にほぼ一致すると考えられる。

【0043】

10

20

30

40

50

なお、中心部2では、構成元素であるケイ素のうちの少なくとも一部が未充電状態において電極反応物質と合金化していることが好ましい。言い替えれば、未充電状態の中心部2において、その中心部2に電極反応物質が既に吸蔵（いわゆるプレドープ）されていることが好ましい。初期の充放電時において不可逆容量が減少するため、より高い電池容量が得られるからである。この中心部2がプレドープされているか否かに関しては、後述するように、完成後の二次電池において非対向領域の活物質1を調べることが好ましい。

【0044】

中でも、活物質1がリチウムイオン二次電池に用いられる場合には、中心部2は、ケイ酸リチウムを含んでいることが好ましい。中心部2がプレドープされた状態になるため、上記したように不可逆容量が減少するからである。

10

【0045】

[被覆部]

被覆部3は、活物質1の外郭部分であり、主に、中心部2を物理的および化学的に保護する機能を担っている。この被覆部3は、導電性材料を含んでおり、その導電性材料は、炭素（C）および水素（H）を構成元素として含んでいる。被覆部3が炭素を構成元素として含んでいるのは、高い導電性が得られるため、活物質1全体の電気抵抗が低下するからである。これにより、中心部2が高抵抗の酸化ケイ素を含んでいても、活物質1全体の電気抵抗が低く抑えられる。ただし、被覆部3は、炭素および水素と共に、1種類または2種類以上の他の元素を構成元素として含んでいてもよい。

【0046】

20

なお、被覆部3は、中心部2の表面のうちの少なくとも一部に設けられていればよい。すなわち、被覆部3は、中心部2の表面の一部だけを被覆していてもよいし、その表面の全部を被覆していてもよい。前者の場合には、中心部2の表面において、被覆部3が複数の場所に存在していてもよい。また、被覆部3は、単層でもよいし、多層でもよい。

【0047】

この被覆部3は、上記したように、炭素および水素を構成元素として含んでいるため、炭素成分および水素成分と共に炭化水素成分を含んでいる。この被覆部3に含まれている炭化水素成分の組成（炭素と水素との結合状態）は、被覆部3の反応性との関係において適正化されている。

【0048】

30

具体的には、飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）を用いた被覆部3の正イオン分析により、 $C_x H_y$ （xおよびyは2 \leq x \leq 6および3 \leq y \leq 9を満たす。）で表される正イオンのいずれか1種類または2種類以上が検出される。被覆部3の正イオン分析により上記した正イオンが検出されるのは、その被覆部3の表面における反応性が低減するからである。これにより、電解液の分解反応が抑制されると共に、電極反応物質の吸蔵放出を阻害する不可逆反応（副反応）も抑制される。なお、上記したxの値が6よりも大きくなると、被覆部3が化学的に不安定になるため、中心部2に対する被覆部3の密着性が極端に低下してしまう。

【0049】

以下では、上記した組成条件を満たす正イオンを「特定イオン」、その組成条件を満たさない正イオンを「他イオン」とそれぞれ呼称する。

40

【0050】

特定イオンの種類は、上記した組成条件を満たしていれば特に限定されないが、例えば、 $C_2 H_3$ 、 $C_2 H_4$ 、 $C_2 H_5$ 、 $C_3 H_5$ 、 $C_3 H_7$ 、 $C_4 H_8$ 、 $C_4 H_9$ 、 $C_5 H_7$ および $C_6 H_5$ などのいずれか1種類または2種類以上である。ただし、上記した特定イオンの種類は、あくまで一例であり、比較的検出強度が高い正イオンのいくつかを列挙しているにすぎない。このため、上記した組成条件を満たす正イオンであれば、上記以外の他の正イオンでもよい。これに対して、他イオンは、例えば、 C 、 CH_2 および CH_3 などのいずれか1種類または2種類以上である。

【0051】

50

ここで、正イオン分析に用いるTOF-SIMS装置は、例えば、ION-TOF社製のTOF-SIMS Vとする。分析条件は、一次イオン種 = Bi³⁺、イオン銃加速電圧 = 25 kV、パンチングモード、照射イオン電流 = 0.3 pA (パルスモードでの計測)、質量範囲 = 1 amu ~ 800 amu、走査範囲 = 200 μm × 200 μmとする。

【0052】

特定イオンが検出されるか否かを調べるために、例えば、複数の正イオンに起因するピークを含むTOF-SIMSスペクトル (横軸 = 質量、縦軸 = 強度) を得ればよい。各ピークの検出位置 (質量) から正イオンの種類を特定することで、特定イオンが検出されたか否かを判断すればよい。

【0053】

被覆部3の正イオン分析により特定イオンが検出されれば、その特定イオンの検出強度は、特に限定されない。中でも、特定イオンのうち、C₂H₃、C₂H₅およびC₃H₅のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和D1と、C(C_xH_yにおいてx = 1およびy = 0)の検出強度D2との比D1 / D2は、1.25以上であることが好ましく、50以上であることがより好ましい。また、C₂H₃、C₂H₅およびC₃H₅のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和D1と、CH_z(zは0 ~ 3を満たす。)で表される正イオンの検出強度の総和D3との比D1 / D3は、1よりも大きいことが好ましい。いずれの場合においても、被覆部3の表面における反応性がより低減するからである。特に、比D1 / D2が50以上になると、後述する活物質1を含むスラリーの混合状態 (活物質1の分散性など) が良好になるため、塗布面が円滑になると共に塗布厚さが均一になる。なお、CH_z(zは0 ~ 3を満たす。)で表される正イオンの種類は、C、CH、CH₂およびCH₃などのいずれか1種類または2種類以上である。

【0054】

TOF-SIMSにより特定イオンが検出される被覆部3の表面は、特徴的な構造を有する。具体的には、特定イオンが検出される被覆部3の表面には、図2に示したように、その特定イオンに起因した微細な凹凸構造が形成される。この場合には、活物質1に対する接着剤などの接着性が向上するため、その活物質1が接着剤などから剥離しにくくなる。これに伴い、後述するように活物質1と共に接着剤などを含む電極を巻回させる際に、その電極が崩壊しにくくなるため、いわゆる電極の巻回性が向上する。これに対して、特定イオンが検出されない被覆部3の表面は、図3に示したように、特定イオンに起因した微細な凹凸構造が形成されないため、ほぼ平坦になる。

【0055】

被覆部3の平均厚さは、特に限定されないが、中でも、できるだけ薄いことが好ましく、具体的には500 nm以下であることが好ましい。中心部2において電極反応物質が吸収放出されやすくなるからである。ただし、被覆部3の平均厚さは、20 nm以上であることが好ましい。被覆部3が薄すぎると、充放電時において活物質1が割れやすくなるからである。

【0056】

この被覆部3の平均厚さは、以下の手順により算出される。まず、SEMなどを用いて1個の活物質1を観察する。この観察時の倍率は、被覆部3の厚さを測定するために、中心部2と被覆部3との境界を目視で確認 (決定) できる倍率が好ましい。続いて、任意の10点において被覆部3の厚さを測定したのち、その平均値 (1個当たりの平均厚さT) を算出する。この場合には、できるだけ特定の場所周辺に集中せずに広く分散されるように測定位置を設定することが好ましい。続いて、SEMによる観察個数の総数が100個になるまで、上記した平均値の算出作業を繰り返す。最後に、100個の活物質1について算出された平均値 (1個当たりの平均厚さ) の平均値 (平均厚さの平均値) を算出して、被覆部3の平均厚さとする。

【0057】

中心部2に対する被覆部3の平均被覆率は、特に限定されないが、中でも、できるだけ大きいことが好ましく、具体的には30%以上 (30% ~ 100%) であることが好まし

10

20

30

40

50

い。被覆部3の表面における反応性が効果的に低減するからである。

【0058】

この被覆部3の平均被覆率は、以下の手順により算出される。まず、平均厚さを算出した場合と同様に、SEMなどを用いて1個の活物質1を観察する。この観察時の倍率は、中心部2のうち、被覆部3により被覆されている部分と被覆されていない部分とを目視で識別できる倍率が好ましい。続いて、中心部2の外縁(輪郭)のうち、被覆部3により被覆されている部分の長さと被覆されていない部分の長さとを測定する。そして、被覆率(1個当たりの被覆率: %) = (被覆部3により被覆されている部分の長さ / 中心部2の外縁の長さ) × 100を算出する。続いて、SEMによる観察個数の総数が100個になるまで、上記した被覆率の算出作業を繰り返す。最後に、100個の活物質1に関して算出された被覆率(1個当たりの被覆率)の平均値を算出して、被覆部3の平均被覆率とする。

10

【0059】

ここで、一般的に、ラマンスペクトル法を用いて炭素材料を分析すると、その分析結果(ラマンスペクトル)では、黒鉛構造に由来するGバンドピークが1590 cm⁻¹近傍に検出されると共に、欠陥に由来するDバンドピークが1350 cm⁻¹近傍に検出される。このGバンドピークの強度IGとDバンドピークの強度IDとの比IG / IDは、G / D比とも呼ばれており、炭素材料の結晶状態(純度)を表す指標である。

【0060】

炭素を構成元素として含む被覆部3の比IG / IDは、特に限定されないが、中でも、0.3 ~ 3であることが好ましく、2前後であることがより好ましい。優れた結着性、導電性および変形性が得られるからである。

20

【0061】

詳細には、比IG / IDが0.3よりも小さく、結着性が高くなるため、被覆部3同士の密着性および中心部2に対する被覆部3の密着性が向上する。しかしながら、導電性が低下すると共に硬くなるため、活物質1の膨張収縮に追随して被覆部3が膨張収縮しにくくなると共に十分な導電性が得られない可能性がある。一方、比IG / IDが3よりも大きいと、導電性が高くなると共に軟らかくなるため、活物質1の膨張収縮に追随して被覆部3が膨張収縮しやすくなると共に十分な導電性が得られる。しかしながら、結着性が低下するため、被覆部3同士の密着性および中心部2に対する被覆部3の密着性が低下する可能性がある。これに対して、比IG / IDが0.3 ~ 3であると、被覆部3の結着性および導電性が高くなると共に、活物質1の膨張収縮に追随して被覆部3が膨張収縮しやすくなる。

30

【0062】

ラマンスペクトル法を用いる場合には、例えば、分析対象物に対して、その分析対象物上の照射強度が0.3 mWとなるようにレーザ光(波長 = 523 nm)を照射すると共に、波数分解能が4 cm⁻¹であるラマン分光器を用いた。

【0063】

[活物質の製造方法]

この活物質1は、例えば、以下の手順により製造される。

40

【0064】

最初に、電極反応物質を吸収放出可能である中心部2を準備する。この中心部2の形成材料(活物質材料)は、ケイ素を構成元素として含む粒子状(粉末状)の材料であれば、特に限定されない。また、中心部2の形成方法は、特に限定されないが、例えば、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法および溶融粉碎法などのいずれか1種類または2種類以上である。この場合には、中心部2の形成温度などの条件を変更することで、その中心部2の結晶状態を制御できる。なお、活物質材料と一緒に金属材料を溶融させることで、その中心部2にケイ素と共に鉄などの金属元素を含有させてよい。

【0065】

酸化ケイ素を含む中心部2を形成する場合には、例えば、ガスアトマイズ法、水アトマ

50

イズ法および溶融粉碎法などのいずれか1種類または2種類以上を用いて、酸化ケイ素を得る。この場合には、水素(H_2)および酸素(O_2)などのガスを導入したり、そのガス導入量などの条件を調整することで、酸化ケイ素の組成(酸化度)を制御可能である。このうち、酸化ケイ素を加熱して、その酸化ケイ素の表面を還元してもよい。この場合には、水素などのガスを用いたり、圧力、加熱温度およびガス導入量などの条件を変更することで、中心部2の表面における原子割合(Si/O)を制御可能である。

【0066】

続いて、中心部2の表面に被覆部3を形成する。この被覆部3の形成方法は、例えば、気相法であり、その気相法は、例えば、蒸着法、スパッタリング法およびCVD法などのいずれか1種類または2種類以上である。中でも、熱分解CVD法が好ましい。¹⁰ TOF-SIMSにより検出される正イオンの種類などを制御しやすいからである。この被覆部3を形成する場合には、形成方法、熱分解反応に用いる炭素源ガス(種類および導入量)、熱分解温度および補助ガス(種類および導入量)などの条件を調整することで、正イオンの種類などを制御可能である。炭素源ガスは、例えば、メタンガス(CH_4)およびアセチレン(C_2H_2)などの炭化水素のいずれか1種類または2種類以上であり、補助ガスは、例えば、水素およびアルゴン(Ar)などのいずれか1種類または2種類以上である。

【0067】

これにより、中心部2の表面に被覆部3が設けられると共に、TOF-SIMSを用いた被覆部3の正イオン分析により特定イオンが検出されるため、活物質1が完成する。²⁰

【0068】

なお、活物質1にプレドープする方法は、特に限定されないが、例えば、粉末混合法および蒸着法などである。粉末混合法では、例えば、活物質1とリチウム金属粉末とを混合したのち、不活性雰囲気下において混合物を加熱する。蒸着法では、例えば、活物質1を含む電極を作製したのち、蒸着源としてリチウム金属を用いて電極に蒸着処理を施す。

【0069】

[活物質の作用および効果]

この活物質1によれば、ケイ素を構成元素として含む中心部2の表面に、炭素および水素を構成元素として含む被覆部3が設けられている。また、TOF-SIMSを用いた被覆部3の正イオン分析により特定イオンが検出される。この場合には、上記したように、活物質1全体の電気抵抗が低下する。また、被覆部3の表面における反応性が低減するため、電解液の分解反応が抑制されると共に、電極反応物質の吸蔵放出を阻害する不可逆反応(副反応)も抑制される。よって、活物質1を用いた二次電池の電池特性を向上させることができる。³⁰

【0070】

特に、特定イオン(C_2H_3 、 C_2H_5 および C_3H_5)の検出強度の総和D1と他イオン(C)の検出強度D2との比D1/D2が1.25倍以上であれば、より高い効果を得ることができる。また、特定イオン(C_2H_3 、 C_2H_5 および C_3H_5)の検出強度の総和D1と他イオン(CH_z :zは0~3を満たす。)の検出強度の総和D3との比D1/D3が1よりも大きければ、より高い効果を得ることができる。⁴⁰

【0071】

<2. 二次電池用電極および二次電池>

次に、上記した二次電池用活物質の適用例について説明する。この二次電池用活物質は、以下のようにして二次電池用電極および二次電池に用いられる。

【0072】

<2-1. 角型>

図4および図5は、角型の二次電池の断面構成を表しており、図5では、図4に示した二次電池のV-V線に沿った断面を示している。図6は、図5に示した正極21および負極22の平面構成を模式的に表している。

【0073】

【二次電池の全体構成】

ここで説明する二次電池は、電極反応物質であるリチウム（リチウムイオン）の吸収放出により負極 22 の容量が得られるリチウムイオン二次電池であり、いわゆる角型の電池構造を有している。ここでは、二次電池用電極が負極 22 に適用されている。

【0074】

この二次電池は、例えば、電池缶 11 の内部に電池素子 20 を収納している。この電池素子 20 は、例えば、セパレータ 23 を介して正極 21 と負極 22 とが積層されてから巻回されたものであり、電池缶 11 の形状に応じて扁平状である。

【0075】

電池缶 11 は、例えば、角型の外装部材である。この角型の外装部材は、図 5 に示したように、長手方向における断面が矩形型または略矩形型（一部に曲線を含む）の形状を有しており、矩形状だけでなくオーバル形状の角型電池にも適用される。すなわち、角型の外装部材とは、矩形状または円弧を直線で結んだ略矩形状（長円形状）の開口部を有する有底矩形型または有底長円形状型の器状部材である。なお、図 5 では、電池缶 11 が矩形型の断面形状を有する場合を示している。

10

【0076】

この電池缶 11 は、例えば、鉄、アルミニウムおよびそれらの合金などのいずれか 1 種類または 2 種類以上により形成されており、電極端子としての機能を有していてもよい。中でも、充放電時に固さ（変形しにくさ）を利用して電池缶 11 の膨れを抑えるために、アルミニウムよりも固い鉄が好ましい。なお、電池缶 11 が鉄製である場合には、その電池缶 11 の表面にニッケルなどが鍍金されていてもよい。

20

【0077】

また、電池缶 11 は、一端部が開放されると共に他端部が閉鎖された中空構造を有しており、その開放端部に取り付けられた絶縁板 12 および電池蓋 13 により密閉されている。絶縁板 12 は、電池素子 20 と電池蓋 13 との間に設けられていると共に、例えば、ポリプロピレンなどの絶縁性材料により形成されている。電池蓋 13 は、例えば、電池缶 11 と同様の材料により形成されており、その電池缶 11 と同様に電極端子として機能してもよい。

【0078】

電池蓋 13 の外側には、正極端子となる端子板 14 が設けられており、その端子板 14 は、絶縁ケース 16 を介して電池蓋 13 から電気的に絶縁されている。この絶縁ケース 16 は、例えば、ポリブチレンテレフタレートなどの絶縁性材料により形成されている。電池蓋 13 のほぼ中央には貫通孔が設けられており、その貫通孔には、端子板 14 と電気的に接続されると共にガスケット 17 を介して電池蓋 13 から電気的に絶縁されるように正極ピン 15 が挿入されている。このガスケット 17 は、例えば、絶縁性材料により形成されており、そのガスケット 17 の表面には、アスファルトが塗布されていてもよい。

30

【0079】

電池蓋 13 の周縁付近には、開裂弁 18 および注入孔 19 が設けられている。開裂弁 18 は、電池蓋 13 と電気的に接続されており、内部短絡、または外部からの加熱などに起因して電池の内圧が一定以上となった場合に、電池蓋 13 から切り離されて内圧を開放するようになっている。注入孔 19 は、例えば、ステンレス鋼球などの封止部材 19A により塞がれている。

40

【0080】

正極 21 の端部（例えば内終端部）には、アルミニウムなどの導電性材料により形成された正極リード 24 が取り付けられていると共に、負極 22 の端部（例えば外終端部）には、ニッケルなどの導電性材料により形成された負極リード 25 が取り付けられている。正極リード 24 は、正極ピン 15 の一端に溶接されていると共に端子板 14 と電気的に接続されており、負極リード 25 は、電池缶 11 に溶接されていると共にその電池缶 11 と電気的に接続されている。

【0081】

50

【正極】

正極 21 は、正極集電体 21A の片面または両面に正極活物質層 21B を有している。正極集電体 21A は、例えば、アルミニウム、ニッケルおよびステンレスなどの導電性材料により形成されている。

【0082】

正極活物質層 21B は、正極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出可能である正極材料のいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでおり、さらに正極結着剤および正極導電剤などの他の材料のいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいてもよい。

【0083】

正極材料は、リチウム含有化合物であることが好ましい。高いエネルギー密度が得られるからである。このリチウム含有化合物は、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物およびリチウム遷移金属リン酸化合物などである。リチウム遷移金属複合酸化物とは、リチウム (Li) と 1 または 2 以上の遷移金属元素とを構成元素として含む酸化物であり、リチウム遷移金属リン酸化合物とは、リチウムと 1 または 2 以上の遷移金属元素とを構成元素として含むリン酸化合物である。中でも、遷移金属元素は、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn) および鉄 (Fe) などのいずれか 1 種類または 2 種類以上であることが好ましい。より高い電圧が得られるからである。リチウム遷移金属複合酸化物の化学式は、例えば、 $Li_x M_1 O_2$ で表されると共に、リチウム遷移金属リン酸化合物の化学式は、例えば、 $Li_y M_2 P O_4$ で表される。式中、M1 および M2 は、1 種類以上の遷移金属元素である。 x および y の値は、充放電状態に応じて異なるが、例えば、0.05 x 1.10、0.05 y 1.10 である。

【0084】

リチウム遷移金属複合酸化物の具体例は、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、および下記の式 (1) で表されるリチウムニッケル系複合酸化物などである。リチウム遷移金属リン酸化合物の具体例は、 $LiFePO_4$ および $LiFe_{1-u} Mn_u PO_4$ ($u < 1$) などである。高い電池容量が得られると共に、優れたサイクル特性なども得られるからである。

【0085】

$LiNi_{1-z} M_z O_2 \dots (1)$

(M は、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、アルミニウム (Al)、バナジウム (V)、スズ (Sn)、マグネシウム (Mg)、チタン (Ti)、ストロンチウム (Sr)、カルシウム (Ca)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、テクネチウム (Tc)、ルテニウム (Ru)、タンタル (Ta)、タングステン (W)、レニウム (Re)、イッテルビウム (Yb)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、バリウム (Ba)、ホウ素 (B)、クロム (Cr)、ケイ素 (Si)、ガリウム (Ga)、リン (P)、アンチモン (Sb) およびニオブ (Nb) のうちの少なくとも 1 種である。z は、0.005 < z < 0.5 を満たす。)

【0086】

この他、正極材料は、例えば、酸化物、二硫化物、カルコゲン化物および導電性高分子などのいずれか 1 種類または 2 種類以上でもよい。酸化物は、例えば、酸化チタン、酸化バナジウムおよび二酸化マンガンなどである。二硫化物は、例えば、二硫化チタンおよび硫化モリブデンなどである。カルコゲン化物は、例えば、セレン化ニオブなどである。導電性高分子は、例えば、硫黄、ポリアニリンおよびポリチオフェンなどである。ただし、正極材料は、上記した一連の材料に限られず、他の材料でもよい。

【0087】

正極結着剤は、例えば、合成ゴムおよび高分子材料などのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。合成ゴムは、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムおよびエチレンプロピレンジエンなどである。高分子材料は、例えば、ポリフッ化ビニリデンおよびポリイミドなどである。

【0088】

正極導電剤は、例えば、炭素材料などのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。この

10

20

30

40

50

炭素材料は、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックおよびケエンブラックなどである。なお、正極導電剤は、導電性を有する材料であれば、金属材料および導電性高分子などの他の材料でもよい。

【0089】

【負極】

負極22は、負極集電体22Aの片面または両面に負極活物質層22Bを有している。

【0090】

負極集電体22Aは、例えば、銅、ニッケルおよびステンレスなどの導電性材料により形成されている。

【0091】

負極集電体22Aが銅を構成元素として含んでいる場合には、その負極集電体22Aは、さらに炭素(C)および硫黄(S)を構成元素として含んでいることが好ましい。負極集電体22Aの物理的強度(耐久性)が向上するため、充放電時において負極活物質層22Bが膨張収縮しても負極集電体22Aが変形または破損(破断など)しにくくなるからである。具体的には、負極集電体22Aは、例えば、炭素およびイオンがドープされた銅箔などである。負極集電体22Aにおける炭素および硫黄のそれぞれの含有量の総和は、特に限定されないが、中でも、100 ppm以下であることが好ましい。より高い効果が得られるからである。

10

【0092】

銅の結晶子の平均粒径は、特に限定されないが、中でも、0.01 μm ~ 5 μmであることが好ましい。より高い効果が得られるからである。この銅の結晶子の平均粒径の算出手順は、例えば、上記した結晶粒の平均粒径の算出手順と同様である。

20

【0093】

負極集電体22Aの表面は、粗面化されていることが好ましい。いわゆるアンカー効果により、負極集電体22Aに対する負極活物質層22Bの密着性が向上するからである。この場合には、少なくとも負極活物質層22Bと対向する領域において、負極集電体22Aの表面が粗面化されればよい。粗面化の方法は、例えば、電解処理を利用して微粒子を形成する方法などである。この電解処理とは、電解槽中において電解法を用いて負極集電体22Aの表面に微粒子を形成することで、その負極集電体22Aの表面に凹凸を設ける方法である。電解法により作製された銅箔は、一般的に、電解銅箔と呼ばれている。

30

【0094】

負極活物質層22Bは、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出可能である負極材料のいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、その負極材料は、上記した二次電池用活物質を含んでいる。ただし、負極活物質層22Bは、さらに負極結着剤および負極導電剤などの他の材料のいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。負極結着剤および負極導電剤に関する詳細は、例えば、正極結着剤および正極導電剤と同様である。

【0095】

充電途中において意図せずにリチウム金属が負極22に析出することを防止するために、負極材料の充電可能な容量は正極21の放電容量よりも大きいことが好ましい。すなわち、リチウムイオンを吸蔵放出可能である負極材料の電気化学当量は正極21の電気化学当量よりも大きいことが好ましい。

40

【0096】

なお、負極活物質層22Bは、負極材料として上記した二次電池用活物質を含んでいれば、さらに他の負極材料を含んでいてもよい。この他の負極材料は、例えば、炭素材料のいずれか1種類または2種類以上である。リチウムイオンの吸蔵放出時における結晶構造の変化が非常に少ないため、高いエネルギー密度および優れたサイクル特性が得られるからである。また、炭素材料は負極導電剤としても機能するからである。この炭素材料は、例えば、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素および黒鉛などである。ただし、難黒鉛化性炭素における(002)面の面間隔は0.37 nm以上であることが好ましいと共に、黒鉛

50

における(002)面の面間隔は0.34nm以下であることが好ましい。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭およびカーボンブラック類などである。このコークス類は、ピッチコークス、ニードルコークスおよび石油コークスなどを含む。有機高分子化合物焼成体は、フェノール樹脂およびフラン樹脂などの高分子化合物が適当な温度で焼成(炭素化)されたものである。この他、炭素材料は、約1000以下の温度で熱処理された低結晶性炭素でもよいし、非晶質炭素でもよい。なお、炭素材料の形状は、繊維状、球状、粒状および鱗片状のいずれでもよい。

【0097】

また、他の負極材料は、例えば、金属元素および半金属元素のいずれか1種類または2種類を構成元素として含む金属系材料(ケイ素を構成元素として含む材料を除く。)である。高いエネルギー密度が得られるからである。この金属系材料は、単体、合金および化合物のいずれでもよいし、それらの2種類以上でもよいし、それらの1種類または2種類以上の相を少なくとも一部に有する材料でもよい。なお、合金には、2種類以上の金属元素からなる材料に加えて、1種類以上の金属元素と1種類以上の半金属元素とを含む材料も含まれる。また、合金は、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には、固溶体、共晶(共融混合物)、金属間化合物、およびそれらの2種類以上の共存物などがある。

【0098】

上記した金属元素および半金属元素は、例えば、リチウムと合金を形成可能である金属元素および半金属元素のいずれか1種類または2種類以上である。具体的には、例えば、Mg、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、Y、PdおよびPtなどである。中でも、スズ(Sn)が好ましい。リチウムイオンを吸収放出する能力が優れているため、高いエネルギー密度が得られるからである。

【0099】

スズを構成元素として含む材料は、はスズの単体、合金および化合物のいずれでもよいし、それらの2種類以上でもよいし、それらの1種類または2種類以上の相を少なくとも一部に有する材料でもよい。なお、単体とは、あくまで一般的な意味合いでの単体(微量の不純物を含んでいてもよい)であり、必ずしも純度100%を意味しているわけではない。

【0100】

スズの合金は、例えば、スズ以外の構成元素として、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、亜鉛(Zn)、インジウム(In)、銀(Ag)、チタン(Ti)、ゲルマニウム(Ge)、ビスマス(Bi)、アンチモン(Sb)およびクロム(Cr)などのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。スズの化合物は、例えば、スズ以外の構成元素として、炭素および酸素などのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。なお、スズの化合物は、例えば、スズ以外の構成元素として、スズの合金について説明した元素のいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。スズの合金およびスズの化合物の具体例は、 SnO_v (0 < v < 2)、 $SnSiO_3$ 、 $LiSnO$ および Mg_2Sn などである。

【0101】

特に、スズを構成元素として含む材料としては、例えば、スズを第1構成元素とし、それに加えて第2および第3構成元素を含む材料が好ましい。第2構成元素は、例えば、Co、Fe、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Ce、Hf、Ta、W、BiおよびSiなどのいずれか1種類または2種類以上である。第3構成元素は、例えば、B、C、AlおよびPなどのいずれか1種類または2種類以上である。第2および第3構成元素を含むことで、高い電池容量および優れたサイクル特性などが得られるからである。

【0102】

中でも、スズ、コバルトおよび炭素を構成元素として含む材料($SnCoC$ 含有材料)が好ましい。この $SnCoC$ 含有材料では、例えば、炭素の含有量が9.9質量%~29

10

20

30

40

50

. 7 質量%、スズおよびコバルトの含有量の割合 (Co / (Sn + Co)) が 20 質量% ~ 70 質量% である。高いエネルギー密度が得られるからである。

【0103】

SnCoC 含有材料は、スズ、コバルトおよび炭素を含む相を有しており、その相は、低結晶性または非晶質であることが好ましい。この相は、リチウムと反応可能な反応相であるため、その反応相の存在により優れた特性が得られる。この相の X 線回折により得られる回折ピークの半値幅は、特定 X 線として Cu K 線を用いると共に挿引速度を 1°/min とした場合において、回折角 2θ で 1° 以上であることが好ましい。リチウムイオンがより円滑に吸収放出されると共に、電解液との反応性が低減するからである。なお、SnCoC 含有材料は、低結晶性または非晶質の相に加えて、各構成元素の単体または一部を含む相を含んでいる場合もある。

【0104】

X 線回折により得られた回折ピークがリチウムと反応可能な反応相に対応するものであるか否かは、リチウムとの電気化学的反応の前後における X 線回折チャートを比較すれば容易に判断できる。例えば、リチウムとの電気化学的反応の前後で回折ピークの位置が変化すれば、リチウムと反応可能な反応相に対応するものである。この場合には、例えば、低結晶性または非晶質の反応相の回折ピークが 2θ = 20° ~ 50° の間に見られる。このような反応相は、例えば、上記した各構成元素を有しており、主に、炭素の存在に起因して低結晶化または非晶質化しているものと考えられる。

【0105】

SnCoC 含有材料では、構成元素である炭素のうちの少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合していることが好ましい。スズなどの凝集または結晶化が抑制されるからである。元素の結合状態については、例えば、XPSなどを用いて確認可能である。市販の装置では、例えば、軟 X 線として Al - K 線または Mg - K 線などが用いられる。炭素のうちの少なくとも一部が金属元素または半金属元素などと結合している場合には、炭素の 1s 軌道 (C 1s) の合成波のピークが 284.5 eV よりも低い領域に現れる。なお、金 (Au) 原子の 4f 軌道 (Au 4f) のピークは、84.0 eV に得られるようにエネルギー較正されているものとする。この際、通常、物質表面に表面汚染炭素が存在しているため、その表面汚染炭素の C 1s のピークを 284.8 eV とし、それをエネルギー基準とする。XPS 測定では、C 1s のピークの波形が表面汚染炭素のピークと SnCoC 含有材料中の炭素のピークとを含んだ形で得られるため、例えば、市販のソフトウエアを用いて解析することで、両者のピークを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準 (284.8 eV) とする。

【0106】

なお、SnCoC 含有材料は、構成元素がスズ、コバルトおよび炭素だけである材料 (SnCoC) に限られない。この SnCoC 含有材料は、例えば、スズ、コバルトおよび炭素に加えて、さらに Si、Fe、Ni、Cr、In、Nb、Ge、Ti、Mo、Al、P、Ga および Bi などのいずれか 1 種類または 2 種類以上を構成元素として含んでいてよい。

【0107】

SnCoC 含有材料の他、スズ、コバルト、鉄および炭素を構成元素として含む材料 (SnCoFeC 含有材料) も好ましい。この SnCoFeC 含有材料の組成は、任意である。一例を挙げると、鉄の含有量を少なめに設定する場合は、炭素の含有量が 9.9 質量% ~ 29.7 質量%、鉄の含有量が 0.3 質量% ~ 5.9 質量%、スズおよびコバルトの含有量の割合 (Co / (Sn + Co)) が 30 質量% ~ 70 質量% である。また、鉄の含有量を多めに設定する場合は、炭素の含有量が 11.9 質量% ~ 29.7 質量%、スズ、コバルトおよび鉄の含有量の割合 ((Co + Fe) / (Sn + Co + Fe)) が 26.4 質量% ~ 48.5 質量%、コバルトおよび鉄の含有量の割合 (Co / (Co + Fe)) が 9.9 質量% ~ 79.5 質量% である。このような組成範囲において、高いエネルギー密

10

20

30

40

50

度が得られるからである。なお、SnCoFeC含有材料の物性（半値幅など）は、上記したSnCoC含有材料の物性と同様である。

【0108】

この他、他の負極材料は、例えば、金属酸化物および高分子化合物などのいずれか1種類または2種類以上でもよい。金属酸化物は、例えば、酸化鉄、酸化ルテニウムおよび酸化モリブデンなどである。高分子化合物は、例えば、ポリアセチレン、ポリアニリンおよびポリピロールなどである。

【0109】

負極活物質層22Bは、例えば、塗布法、気相法、液相法、溶射法および焼成法（焼結法）などのいずれか1種類または2種類以上の方法により形成されている。塗布法とは、例えば、粒子（粉末）状の負極活物質を負極結着剤などと混合したのち、その混合物を有機溶剤などの溶媒に分散させてから負極集電体22Aに塗布する方法である。気相法は、例えば、物理堆積法および化学堆積法などである。より具体的には、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱化学気相成長、化学気相成長（CVD）法およびプラズマ化学気相成長法などである。液相法は、例えば、電解鍍金法および無電解鍍金法などである。溶射法とは、溶融状態または半溶融状態の負極活物質を負極集電体22Aに噴き付ける方法である。焼成法とは、例えば、塗布法を用いて、溶媒に分散された混合物を負極集電体22Aに塗布したのち、負極結着剤などの融点よりも高い温度で熱処理する方法である。この焼成法としては、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法およびホットプレス焼成法などを用いることができる。

10

20

【0110】

この二次電池では、上記したように、充電途中において負極22にリチウム金属が意図せずに析出することを防止するために、リチウムイオンを吸蔵放出可能である負極材料の電気化学当量は正極の電気化学当量よりも大きくなっている。また、完全充電時の開回路電圧（すなわち電池電圧）が4.25V以上であると、4.2Vである場合と比較して、同じ正極活物質を用いても単位質量当たりのリチウムイオンの放出量が多くなるため、それに応じて正極活物質と負極活物質との量が調整されている。これにより、高いエネルギー密度が得られるようになっている。

【0111】

負極22の満充電状態における最大利用率（以下、単に「負極利用率」という。）は、特に限定されず、正極21の容量と負極22の容量との割合に応じて任意に設定可能である。

30

【0112】

上記した「負極利用率」は、利用率Z（%）＝（X/Y）×100で表される。ここで、Xは、負極22の満充電状態における単位面積当たりのリチウムイオンの吸蔵量であり、Yは、負極22の単位面積当たりにおける電気化学的に吸蔵可能リチウムイオンの量である。

【0113】

吸蔵量Xについては、例えば、以下の手順で求めることができる。最初に、満充電状態になるまで二次電池を充電させたのち、その二次電池を解体して、負極22のうちの正極21と対向している部分（検査負極）を切り出す。続いて、検査負極を用いて、金属リチウムを対極とした評価電池を組み立てる。最後に、評価電池を放電させて初回放電時の放電容量を測定したのち、その放電容量を検査負極の面積で割ることで吸蔵量Xを算出する。この場合の「放電」とは、検査負極からリチウムイオンが放出される方向へ通電することを意味しており、例えば、0.1mA/cm²の電流密度で電池電圧が1.5Vに達するまで定電流放電する。

40

【0114】

一方、吸蔵量Yに関しては、例えば、上記した放電済みの評価電池を電池電圧が0Vになるまで定電流定電圧充電して充電容量を測定したのち、その充電容量を検査負極の面積で割ることで算出する。この場合の「充電」とは、検査負極にリチウムイオンが吸蔵され

50

る方向へ通電することを意味しており、例えば、電流密度が 0.1 mA/cm^2 であると共に電池電圧が 0 V である定電圧充電に、電流密度が 0.02 mA/cm^2 に達するまで行う。

【0115】

中でも、負極利用率は、 $35\% \sim 80\%$ であることが好ましい。優れた初回充放電特性、サイクル特性および負荷特性などが得られるからである。

【0116】

ここで、図6に示したように、正極活物質層21Bは、例えば、正極集電体21Aの表面の一部（例えば長手方向における中央領域）に設けられている。これに対して、負極活物質層22Bは、例えば、負極集電体22Aの全面に設けられている。これにより、負極活物質層22Bは、正極活物質層21Bと対向する領域（対向領域R1）および対向しない領域（非対向領域R2）に設けられている。この場合には、負極活物質層22Bのうち、対向領域R1に設けられている部分は充放電に関与するが、非対向領域R2に設けられている部分は充放電にほとんど関与しない。なお、図6では、正極活物質層21Bおよび負極活物質層22Bのそれぞれに網掛けしている。

10

【0117】

上記したように、負極活物質層22Bに含まれる負極活物質の物性に関しては、TOF-SIMSを用いた正イオン分析により特定イオンが検出される。しかしながら、充放電時の負極活物質においてリチウムイオンが吸蔵放出されると、その負極活物質の物性が負極活物質層22Bの形成時の状態から変動し得る。しかしながら、非対向領域R2では、充放電の影響をほとんど受けず、負極活物質層22Bの物性が維持される。このため、負極活物質の物性に関しては、非対向領域R2の負極活物質層22Bを調べることが好ましい。充放電の履歴（充放電の有無および回数など）に依存せずに、負極活物質の物性を再現性よく正確に調べることができるからである。このことは、負極活物質の物性（結晶粒の平均面積占有率および平均粒径）および組成（原子比 x, y, z ）などの他の一連のパラメータに関しても同様である。

20

【0118】

【セパレータ】

セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離することで、両極の接触に起因する電流の短絡を防止しながらリチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ23は、例えば、合成樹脂およびセラミックなどの多孔質膜であり、2種類以上の多孔質膜が積層された積層膜でもよい。合成樹脂は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンおよびポリエチレンなどである。

30

【0119】

特に、セパレータ23は、例えば、上記した多孔質膜（基材層）の片面または両面に高分子化合物層を有していてもよい。正極21および負極22に対するセパレータ23の密着性が向上するため、巻回電極体20の歪みが抑制されるからである。これにより、電解液の分解反応が抑制されると共に、基材層に含浸された電解液の漏液も抑制されるため、充放電を繰り返しても抵抗が上昇しにくくなると共に、電池膨れが抑制される。

【0120】

40

高分子化合物層は、例えば、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料を含んでいる。物理的強度に優れていると共に、電気化学的に安定だからである。ただし、高分子材料は、ポリフッ化ビニリデン以外の他の高分子材料でもよい。この高分子化合物層を形成する場合には、例えば、高分子材料が溶解された溶液を準備したのち、その溶液を基材層に塗布してから乾燥させる。なお、溶液中に基材層を浸漬させてから乾燥させてもよい。

【0121】

【電解液】

セパレータ23には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、溶媒および電解質塩を含んでおり、さらに添加剤などの他の材料のいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

50

【0122】

溶媒は、有機溶媒などの非水溶媒のいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。この非水溶媒は、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ラクトン、鎖状カルボン酸エステルおよびニトリルなどである。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。環状炭酸エステルは、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレンおよび炭酸ブチレンなどであり、鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルおよび炭酸メチルプロピルなどである。ラクトンは、例えば、-ブチロラクトンおよび-バレロラクトンなどである。カルボン酸エステルは、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチルおよびトリメチル酢酸エチルなどである。ニトリルは、例えば、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、メトキシアセトニトリルおよび3-メトキシプロピオニトリルなどである。

【0123】

この他、非水溶媒は、例えば、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、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、燐酸トリメチルおよびジメチルスルホキシドなどでもよい。同様の利点が得られるからである。

【0124】

中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルのいずれか1種類または2種類以上が好ましい。より優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。この場合には、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンなどの高粘度(高誘電率)溶媒(例えば比誘電率30)と、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルおよび炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒(例えば粘度1mPa·s)との組み合わせがより好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するからである。

【0125】

特に、溶媒は、不飽和環状炭酸エステル、ハロゲン化炭酸エステル、スルトン(環状スルホン酸エステル)および酸無水物などのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。電解液の化学的安定性が向上するからである。不飽和環状炭酸エステルとは、1または2以上の不飽和結合(炭素間二重結合)を有する環状炭酸エステルであり、例えば、炭酸ビニレン、炭酸ビニルエチレンおよび炭酸メチレンエチレンなどである。ハロゲン化炭酸エステルとは、1または2以上のハロゲンを構成元素として含む環状または鎖状の炭酸エステルである。環状のハロゲン化炭酸エステルは、例えば、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンおよび4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンなどである。鎖状のハロゲン化炭酸エステルは、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ビス(フルオロメチル)および炭酸ジフルオロメチルメチルなどである。スルトンは、例えば、プロパンスルトンおよびプロベンスルトンなどである。酸無水物は、例えば、無水コハク酸、無水エタンジスルホン酸および無水スルホ安息香酸などである。ただし、溶媒は、上記した一連の材料に限られず、他の材料でもよい。

【0126】

電解質塩は、例えば、リチウム塩などの塩のいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、電解質塩は、例えば、リチウム塩以外の他の塩を含んでいてもよい。この他の塩とは、例えば、リチウム塩以外の軽金属塩などである。

【0127】

リチウム塩は、例えば、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化ヒ酸リチウム(LiAsF₆)、テトラフェニルホウ酸リチウム(LiB(C₆H₅)₄)、メタンスルホン酸リチウム(LiCH₃SO₃)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃)

SO_3 ）、テトラクロロアルミニン酸リチウム（ LiAlCl_4 ）、六フッ化ケイ酸ニリチウム（ Li_2SiF_6 ）、塩化リチウム（ LiCl ）および臭化リチウム（ LiBr ）などである。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。

【0128】

中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 および LiAsF_6 のいずれか 1 種類または 2 種類以上が好ましく、 LiPF_6 がより好ましい。内部抵抗が低下するため、より高い効果が得られるからである。ただし、電解質塩は、上記した一連の材料に限られず、他の材料でもよい。

【0129】

電解質塩の含有量は、特に限定されないが、中でも、溶媒に対して 0.3 mol/kg ~ 3.0 mol/kg であることが好ましい。高いイオン伝導性が得られるからである。

【0130】

[二次電池の動作]

この二次電池は、例えば、以下のように動作する。充電時には、正極 21 から放出されたリチウムイオンが電解液を介して負極 22 に吸収される。一方、放電時には、負極 22 から放出されたリチウムイオンが電解液を介して正極 21 に吸収される。

【0131】

この二次電池では、上記したように、未充電状態において負極 22 の負極活物質にリチウムイオンがプレドープされていることが好ましい。初期の充放電時における不可逆容量が低減するため、初回充放電特性およびサイクル特性などが向上するからである。プレドープの有無に関しては、図 6 を参照しながら説明したように、非対向領域 R2 の負極活物質層 22B を調べることが好ましい。

【0132】

[二次電池の製造方法]

この二次電池は、例えば、以下の手順により製造される。

【0133】

最初に、正極 21 を作製する。正極活物質と、正極結着剤および正極導電剤などを混合して、正極合剤とする。続いて、有機溶剤などに正極合剤を分散させて、ペースト状の正極合剤スラリーとする。続いて、正極集電体 21A の両面に正極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて、正極活物質層 21B を形成する。続いて、ロールプレス機などを用いて正極活物質層 21B を圧縮成型する。この場合には、加熱しながら圧縮成型してもよいし、圧縮成型を複数回繰り返してもよい。

【0134】

負極 22 を作製する場合には、例えば、上記した正極 21 と同様の作製手順により、負極集電体 22A に負極活物質層 22B を形成する。具体的には、上記した二次電池用活物質を含む負極活物質と、負極結着剤および負極導電剤などとが混合された負極合剤を有機溶剤などに分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとする。続いて、負極集電体 22A の両面に負極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて負極活物質層 22B を形成したのち、その負極活物質層 22B を圧縮成型する。

【0135】

最後に、正極 21 および負極 22 を用いて二次電池を組み立てる。溶接法などを用いて正極集電体 21A に正極リード 24 を取り付けると共に、溶接法などを用いて負極集電体 22A に負極リード 25 を取り付ける。続いて、セパレータ 23 を介して正極 21 と負極 22 とを積層させてから長手方向に巻回させて、電池素子 20 を形成する。続いて、電池缶 11 の内部に電池素子 20 を収納したのち、その電池素子 20 の上に絶縁板 12 を載せる。続いて、溶接法などを用いて正極リード 24 を正極ピン 15 に取り付けると共に、溶接法などを用いて負極リード 25 を電池缶 11 に取り付ける。この場合には、レーザ溶接法などを用いて電池缶 11 の開放端部に電池蓋 13 を固定する。最後に、注入孔 19 から電池缶 11 の内部に電解液を注入してセパレータ 23 に含浸させたのち、その注入孔 19 を封止部材 19A で塞ぐ。

10

20

30

40

50

【0136】

[二次電池の作用および効果]

この角型の二次電池によれば、負極22の負極活物質層22Bが負極活物質として上記した二次電池用活物質を含んでいる。よって、負極活物質の電気抵抗が低下すると共に、電解液の分解反応などが抑制されるため、優れた電池特性を得ることができる。これ以外の効果は、二次電池用活物質と同様である。

【0137】

<2-2.円筒型>

図7および図8は、円筒型の二次電池の断面構成を表しており、図8では、図7に示した巻回電極体40の一部を拡大している。以下では、既に説明した角型の二次電池の構成要素を隨時引用する。

10

【0138】

[二次電池の全体構成]

ここで説明する二次電池は、いわゆる円筒型のリチウムイオン二次電池であり、例えば、中空円柱状の電池缶31の内部に、一対の絶縁板32, 33と、巻回電極体40とを収納している。巻回電極体40は、例えば、セパレータ43を介して正極41と負極42とが積層されてから巻回されたものである。

【0139】

電池缶31は、例えば、一端部が閉鎖されると共に他端部が開放された中空構造を有しており、例えば、鉄、アルミニウムおよびそれらの合金などにより形成されている。この電池缶31の表面には、ニッケルなどが鍍金されていてもよい。一対の絶縁板32, 33は、巻回電極体40を挟むように配置されていると共に、その巻回電極体40の巻回周面に対して垂直に延在している。

20

【0140】

電池缶31の開放端部では、電池蓋34、安全弁機構35および熱感抵抗素子(PTC素子)36がガスケット37を介してかしめられているため、その電池缶31は密閉されている。電池蓋34は、例えば、電池缶31と同様の材料により形成されている。安全弁機構35および熱感抵抗素子36は、電池蓋34の内側に設けられており、その安全弁機構35は、熱感抵抗素子36を介して電池蓋34と電気的に接続されている。この安全弁機構35では、内部短絡、または外部からの加熱などに起因して内圧が一定以上になると、ディスク板35Aが反転して電池蓋34と巻回電極体40との電気的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子36は、大電流に起因する異常な発熱を防止するものであり、その熱感抵抗素子36の抵抗は、温度の上昇に応じて増加するようになっている。ガスケット37は、例えば、絶縁材料により形成されており、そのガスケット37の表面には、アスファルトが塗布されていてもよい。

30

【0141】

巻回電極体40の巻回中心の空洞には、例えば、センターピン44が挿入されている。ただし、センターピン44はなくてもよい。正極41には、例えば、アルミニウムなどの導電性材料により形成された正極リード45が接続されていると共に、負極42には、例えば、ニッケルなどの導電性材料により形成された負極リード46が接続されている。正極リード45は、例えば、安全弁機構35に溶接されていると共に、電池蓋34と電気的に接続されている。負極リード46は、例えば、電池缶31に溶接されており、その電池缶31と電気的に接続されている。

40

【0142】

正極41は、例えば、正極集電体41Aの片面または両面に正極活物質層41Bを有していると共に、負極42は、例えば、負極集電体42Aの片面または両面に負極活物質層42Bを有している。正極集電体41A、正極活物質層41B、負極集電体42Aおよび負極活物質層42Bの構成は、それぞれ正極集電体21A、正極活物質層21B、負極集電体22Aおよび負極活物質層22Bの構成と同様である。すなわち、二次電池用電極である負極42の負極活物質層42Bは、負極活物質として上記した二次電池用活物質を含

50

んでいる。セパレータ43の構成は、セパレータ23の構成と同様であり、そのセパレータ43に含浸されている電解液の組成は、角型の二次電池における電解液の組成と同様である。

【0143】

[二次電池の動作]

この円筒型の二次電池は、例えば、以下のように動作する。充電時には、正極41から放出されたリチウムイオンが電解液を介して負極42に吸収される。一方、放電時には、負極42から放出されたリチウムイオンが電解液を介して正極41に吸収される。

【0144】

[二次電池の製造方法]

この円筒型の二次電池は、例えば、以下の手順により製造される。最初に、例えば、正極21および負極22と同様の作製手順により、正極41および負極42を作製する。すなわち、正極集電体41Aの両面に正極活性物質層41Bを形成して正極41を作製すると共に、負極集電体42Aの両面に負極活性物質層42Bを形成して負極42を作製する。続いて、溶接法などを用いて正極41に正極リード45を取り付けると共に、溶接法などを用いて負極42に負極リード46を取り付ける。続いて、セパレータ43を介して正極41と負極42とを積層させてから巻回させて巻回電極体40を作製したのち、その巻回中心の空洞にセンターピン44を挿入する。続いて、一対の絶縁板32, 33で挟みながら巻回電極体40を電池缶31の内部に収納する。この場合には、溶接法などを用いて正極リード45を安全弁機構35に取り付けると共に、溶接法などを用いて負極リード46の先端部を電池缶31に取り付ける。続いて、電池缶31の内部に電解液を注入してセパレータ43に含浸させる。最後に、電池缶31の開口端部に電池蓋34、安全弁機構35および熱感抵抗素子36を取り付けたのち、それらをガスケット37を介してかしめる。

10

20

【0145】

[二次電池の作用および効果]

この円筒型の二次電池によれば、負極42の負極活性物質層42Bが負極活性物質として上記した二次電池用活性物質を含んでいるので、角型の二次電池と同様の理由により、優れた電池特性を得ることができる。これ以外の作用および効果は、角型の場合と同様である。

【0146】

<2-3. ラミネートフィルム型>

30

図9は、ラミネートフィルム型の二次電池の分解斜視構成を表しており、図10は、図9に示した巻回電極体50のX-X線に沿った断面を拡大している。ただし、図9では、巻回電極体50と2枚の外装部材60とを離間させた状態を示している。以下では、既に説明した円筒型の二次電池の構成要素を随時引用する。

【0147】

[二次電池の全体構成]

ここで説明する二次電池は、いわゆるラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池であり、例えば、フィルム状の外装部材60の内部に巻回電極体50を収納している。この巻回電極体50は、例えば、セパレータ55および電解質層56を介して正極53と負極54とが積層されてから巻回されたものである。正極53には正極リード51が取り付けられていると共に、負極54には負極リード52が取り付けられている。巻回電極体50の最外周部は、保護テープ57により保護されている。

40

【0148】

正極リード51および負極リード52は、例えば、外装部材60の内部から外部に向かって同一方向に導出されている。正極リード51は、例えば、アルミニウムなどの導電性材料のいずれか1種類または2種類以上により形成されている。負極リード52は、例えば、銅、ニッケルおよびステンレスなどの導電性材料のいずれか1種類または2種類以上により形成されている。これらの導電性材料は、例えば、薄板状または網目状になっている。

【0149】

50

外装部材 6 0 は、例えば、融着層と、金属層と、表面保護層とがこの順に積層されたラミネートフィルムである。この外装部材 6 0 は、例えば、融着層が巻回電極体 5 0 と対向するように 2 枚のラミネートフィルムが重ねられたのち、各融着層の外周縁部同士が融着されたものである。ただし、2 枚のラミネートフィルムは、接着剤などを介して貼り合わされていてもよい。融着層は、例えば、ポリエチレンおよびポリプロピレンなどのフィルムである。金属層は、例えば、アルミニウム箔などである。表面保護層は、例えば、ナイロンおよびポリエチレンテレフタレートなどのフィルムである。

【 0 1 5 0 】

中でも、外装部材 6 0 は、ポリエチレンフィルムと、アルミニウム箔と、ナイロンフィルムとがこの順に積層されたアルミラミネートフィルムであることが好ましい。ただし、外装部材 6 0 は、他の積層構造を有するラミネートフィルムでもよいし、ポリプロピレンなどの高分子フィルムでもよいし、金属フィルムでもよい。

10

【 0 1 5 1 】

外装部材 6 0 と正極リード 5 1 および負極リード 5 2 との間には、例えば、外気の侵入を防止するために密着フィルム 6 1 が挿入されている。この密着フィルム 6 1 は、正極リード 5 1 および負極リード 5 2 に対して密着性を有する材料により形成されている。この密着性材料は、例えば、ポリオレフィン樹脂などであり、より具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンおよび変性ポリプロピレンなどである。

【 0 1 5 2 】

正極 5 3 は、例えば、正極集電体 5 3 A の片面または両面に正極活物質層 5 3 B を有していると共に、負極 5 4 は、例えば、負極集電体 5 4 A の片面または両面に負極活物質層 5 4 B を有している。正極集電体 5 3 A 、正極活物質層 5 3 B 、負極集電体 5 4 A および負極活物質層 5 4 B の構成は、それぞれ正極集電体 2 1 A 、正極活物質層 2 1 B 、負極集電体 2 2 A および負極活物質層 2 2 B の構成と同様である。すなわち、二次電池用電極である負極 5 4 の負極活物質層 5 4 B は、負極活物質として上記した二次電池用活物質を含んでいる。セパレータ 5 5 の構成は、セパレータ 2 3 の構成と同様である。

20

【 0 1 5 3 】

電解質層 5 6 は、高分子化合物により電解液が保持されたものであり、いわゆるゲル状の電解質である。高いイオン伝導率（例えば、室温で 1 mS / cm 以上）が得られると共に、電解液の漏液が防止されるからである。この電解質層 5 6 は、さらに添加剤などの他の材料を含んでいてもよい。

30

【 0 1 5 4 】

高分子化合物は、高分子材料のいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。この高分子材料は、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリフッ化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン - ブタジエンゴム、ニトリル - ブタジエンゴム、ポリスチレンおよびポリカーボネートなどである。この他、高分子材料は、共重合体でもよい。この共重合体は、例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などである。中でも、ポリフッ化ビニリデンや、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体が好ましく、ポリフッ化ビニリデンがより好ましい。電気化学的に安定だからである。

40

【 0 1 5 5 】

電解液の組成は、例えば、角型の場合と同様である。ただし、ゲル状の電解質である電解質層 5 6 において電解液の溶媒とは、液状の溶媒だけでなく、電解質塩を解離させることができ可能なイオン伝導性を有する材料まで含む広い概念である。よって、イオン伝導性を有する高分子化合物を用いる場合には、その高分子化合物も溶媒に含まれる。

【 0 1 5 6 】

なお、ゲル状の電解質層 5 6 に代えて、電解液をそのまま用いてもよい。この場合には、電解液がセパレータ 5 5 に含浸される。

50

【0157】

[二次電池の動作]

この二次電池は、例えば、以下のように動作する。充電時には、正極53から放出されたリチウムイオンが電解質層56を介して負極54に吸収される。一方、放電時には、負極54から放出されたリチウムイオンが電解質層56を介して正極53に吸収される。

【0158】

[二次電池の製造方法]

ゲル状の電解質層56を備えた二次電池は、例えば、以下の3種類の手順により製造される。

【0159】

第1手順では、正極21および負極22と同様の作製手順により、正極53および負極54を作製する。すなわち、正極集電体53Aの両面に正極活性物質層53Bを形成して正極53を作製すると共に、負極集電体54Aの両面に負極活性物質層54Bを形成して負極54を作製する。続いて、電解液と、高分子化合物と、有機溶剤などの溶媒とを含む前駆溶液を調製したのち、その前駆溶液を正極53および負極54に塗布して、ゲル状の電解質層56を形成する。続いて、溶接法などを用いて正極集電体53Aに正極リード51を取り付けると共に、溶接法などを用いて負極集電体54Aに負極リード52を取り付ける。続いて、正極53と負極54とをセパレータ55を介して積層してから巻回させて巻回電極体50を作製したのち、その最外周部に保護テープ57を貼り付ける。続いて、2枚のフィルム状の外装部材60の間に巻回電極体50を挟み込んだのち、熱融着法などを用いて外装部材60の外周縁部同士を接着させて、その外装部材60の内部に巻回電極体50を封入する。この場合には、正極リード51および負極リード52と外装部材60との間に密着フィルム61を挿入する。

10

20

【0160】

第2手順では、正極53に正極リード51を取り付けると共に、負極54に負極リード52を取り付ける。続いて、セパレータ55を介して正極53と負極54とを積層してから巻回させて、巻回電極体50の前駆体である巻回体を作製したのち、その最外周部に保護テープ57を貼り付ける。続いて、2枚のフィルム状の外装部材60の間に巻回体を配置したのち、熱融着法などを用いて一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を接着させて、袋状の外装部材60の内部に巻回体を収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、さらに重合禁止剤などの他の材料とを混合して、電解質用組成物を調製する。続いて、袋状の外装部材60の内部に電解質用組成物を注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材60を密封する。続いて、モノマーを熱重合させて、高分子化合物を形成する。これにより、高分子化合物に電解液が含浸され、その高分子化合物がゲル化するため、電解質層56が形成される。

30

【0161】

第3手順では、高分子化合物が両面に塗布されたセパレータ55を用いることを除き、上記した第2手順と同様に、巻回体を作製して袋状の外装部材60の内部に収納する。このセパレータ55に塗布する高分子化合物は、例えば、フッ化ビニリデンを成分とする重合体（単独重合体、共重合体および多元共重合体）などである。具体的には、単独重合体は、例えば、ポリフッ化ビニリデンである。共重合体は、例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとを成分とする二元系の共重合体などである。多元共重合体は、例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとクロロトリフルオロエチレンとを成分とする三元系の共重合体などである。なお、フッ化ビニリデンを成分とする重合体と一緒に、他の1種類または2種類以上の高分子化合物を用いてもよい。続いて、電解液を調製して外装部材60の内部に注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材60の開口部を密封する。続いて、外装部材60に加重をかけながら加熱して、高分子化合物を介してセパレータ55を正極53および負極54に密着させる。これにより、高分子化合物に電解液が含浸され、その高分子化合物がゲル化するため、電解質層56が形成される。

40

【0162】

50

この第3手順では、第1手順よりも二次電池の膨れが抑制される。また、第3手順では、第2手順よりも高分子化合物の原料であるモノマーまたは溶媒などが電解質層56中にほとんど残らないため、高分子化合物の形成工程が良好に制御される。このため、正極53、負極54およびセパレータ55と電解質層56との間ににおいて十分な密着性が得られる。

【0163】

[二次電池の作用および効果]

このラミネートフィルム型の二次電池によれば、負極54の負極活物質層54Bが負極活物質として上記した二次電池用活物質を含んでいるので、角型の場合と同様の理由により、優れた電池特性を得ることができる。これ以外の作用および効果は、角型の場合と同様である。

【0164】

<3. 二次電池の用途>

次に、上記した二次電池の適用例について説明する。

【0165】

二次電池が適用される用途は、その二次電池を駆動用の電源または電力蓄積用の電力貯蔵源などとして利用可能な機械、機器、器具、装置およびシステム（複数の機器などの集合体）などであれば、特に限定されない。電源として使用される二次電池は、主電源（優先的に使用される電源）でもよいし、補助電源（主電源に代えて、または主電源から切り換えて使用される電源）でもよい。二次電池を補助電源として使用する場合には、主電源の種類は二次電池に限られない。

【0166】

二次電池の用途は、例えば、以下の通りである。ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノート型パソコン、コードレス電話機、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオ、携帯用テレビおよび携帯用情報端末などの電子機器（携帯用電子機器を含む）である。電気シェーバなどの携帯用生活器具である。バックアップ電源およびメモリーカードなどの記憶用装置である。電動ドリルおよび電動鋸などの電動工具である。着脱可能な電源としてノート型パソコンなどに用いられる電池パックである。ペースメーカーおよび補聴器などの医療用電子機器である。電気自動車（ハイブリッド自動車を含む）などの電動車両である。非常時などに備えて電力を蓄積しておく家庭用バッテリシステムなどの電力貯蔵システムである。もちろん、上記以外の用途でもよい。

【0167】

中でも、二次電池は、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器などに適用されることが有効である。優れた電池特性が要求されるため、本技術の二次電池を用いることで、有効に性能向上を図ることができるからである。なお、電池パックは、二次電池を用いた電源であり、いわゆる組電池などである。電動車両は、二次電池を駆動用電源として作動（走行）する車両であり、上記したように、二次電池以外の駆動源を併せて備えた自動車（ハイブリッド自動車など）でもよい。電力貯蔵システムは、二次電池を電力貯蔵源として用いるシステムである。例えば、家庭用の電力貯蔵システムでは、電力貯蔵源である二次電池に電力が蓄積されているため、その電力を利用して家庭用の電気製品などを使用可能になる。電動工具は、二次電池を駆動用の電源として可動部（例えばドリルなど）が可動する工具である。電子機器は、二次電池を駆動用の電源（電力供給源）として各種機能を発揮する機器である。

【0168】

ここで、二次電池のいくつかの適用例について具体的に説明する。なお、以下で説明する各適用例の構成はあくまで一例であるため、適宜変更可能である。

【0169】

<3-1. 電池パック>

図11は、電池パックのブロック構成を表している。この電池パックは、例えば、プラスチック材料などにより形成された筐体60の内部に、制御部61と、電源62と、スイ

10

20

30

40

50

ツチ部 63 と、電流測定部 64 と、温度検出部 65 と、電圧検出部 66 と、スイッチ制御部 67 と、メモリ 68 と、温度検出素子 69 と、電流検出抵抗 70 と、正極端子 71 および負極端子 72 とを備えている。

【 0170 】

制御部 61 は、電池パック全体の動作（電源 62 の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、中央演算処理装置（CPU）などを含んでいる。電源 62 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この電源 62 は、例えば、2 以上の二次電池を含む組電池であり、それらの二次電池の接続形式は、直列でもよいし、並列でもよいし、双方の混合型でもよい。一例を挙げると、電源 62 は、2 並列 3 直列となるように接続された 6 つの二次電池を含んでいる。

10

【 0171 】

スイッチ部 63 は、制御部 61 の指示に応じて電源 62 の使用状態（電源 62 と外部機器との接続の可否）を切り換えるものである。このスイッチ部 63 は、例えば、充電制御スイッチ、放電制御スイッチ、充電用ダイオードおよび放電用ダイオード（いずれも図示せず）などを含んでいる。充電制御スイッチおよび放電制御スイッチは、例えば、金属酸化物半導体を用いた電界効果トランジスタ（MOSFET）などの半導体スイッチである。

【 0172 】

電流測定部 64 は、電流検出抵抗 70 を用いて電流を測定して、その測定結果を制御部 61 に出力するものである。温度検出部 65 は、温度検出素子 69 を用いて温度を測定して、その測定結果を制御部 61 に出力するようになっている。この温度測定結果は、例えば、異常発熱時において制御部 61 が充放電制御を行う場合や、制御部 61 が残容量の算出時において補正処理を行う場合などに用いられる。電圧検出部 66 は、電源 62 中における二次電池の電圧を測定して、その測定電圧をアナログ - デジタル変換して制御部 61 に供給するものである。

20

【 0173 】

スイッチ制御部 67 は、電流測定部 64 および電圧検出部 66 から入力される信号に応じて、スイッチ部 63 の動作を制御するものである。

【 0174 】

このスイッチ制御部 67 は、例えば、電池電圧が過充電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部 63（充電制御スイッチ）を切離して、電源 62 の電流経路に充電電流が流れないように制御する。これにより、電源 62 では、放電用ダイオードを介して放電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部 67 は、例えば、充電時に大電流が流れた場合に、充電電流を遮断するようになっている。

30

【 0175 】

また、スイッチ制御部 67 は、例えば、電池電圧が過放電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部 63（放電制御スイッチ）を切離して、電源 62 の電流経路に放電電流が流れないようにする。これにより、電源 62 では、充電用ダイオードを介して充電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部 67 は、例えば、放電時に大電流が流れた場合に、放電電流を遮断するようになっている。

40

【 0176 】

なお、二次電池では、例えば、過充電検出電圧は $4.20V \pm 0.05V$ であり、過放電検出電圧は $2.4V \pm 0.1V$ である。

【 0177 】

メモリ 68 は、例えば、不揮発性メモリである EEPROM などである。このメモリ 68 には、例えば、制御部 61 により演算された数値や、製造工程段階で測定された二次電池の情報（例えば、初期状態の内部抵抗など）などが記憶されている。なお、メモリ 68 に二次電池の満充電容量を記憶させておけば、制御部 61 が残容量などの情報を把握可能になる。

【 0178 】

50

温度検出素子 6 9 は、電源 6 2 の温度を測定すると共にその測定結果を制御部 6 1 に出力するものであり、例えば、サーミスタなどである。

【 0 1 7 9 】

正極端子 7 1 および負極端子 7 2 は、電池パックを用いて稼働される外部機器（例えばノート型のパーソナルコンピュータなど）や、電池パックを充電するために用いられる外部機器（例えば充電器など）などに接続される端子である。電源 6 2 の充放電は、正極端子 7 1 および負極端子 7 2 を介して行われる。

【 0 1 8 0 】

< 3 - 2 . 電動車両 >

図 1 2 は、電動車両の一例であるハイブリッド自動車のブロック構成を表している。この電動車両は、例えば、金属製の筐体 7 3 の内部に、制御部 7 4 と、エンジン 7 5 と、電源 7 6 と、駆動用のモータ 7 7 と、差動装置 7 8 と、発電機 7 9 と、トランスミッション 8 0 およびクラッチ 8 1 と、インバータ 8 2 , 8 3 と、各種センサ 8 4 とを備えている。この他、電動車両は、例えば、差動装置 7 8 およびトランスミッション 8 0 に接続された前輪用駆動軸 8 5 および前輪 8 6 と、後輪用駆動軸 8 7 および後輪 8 8 とを備えている。

10

【 0 1 8 1 】

この電動車両は、例えば、エンジン 7 5 またはモータ 7 7 のいずれか一方を駆動源として走行可能である。エンジン 7 5 は、主要な動力源であり、例えば、ガソリンエンジンなどである。エンジン 7 5 を動力源とする場合、そのエンジン 7 5 の駆動力（回転力）は、例えば、駆動部である差動装置 7 8 、トランスミッション 8 0 およびクラッチ 8 1 を介して前輪 8 6 または後輪 8 8 に伝達される。なお、エンジン 7 5 の回転力は発電機 7 9 にも伝達され、その回転力をを利用して発電機 7 9 が交流電力を発生させると共に、その交流電力はインバータ 8 3 を介して直流電力に変換され、電源 7 6 に蓄積される。一方、変換部であるモータ 7 7 を動力源とする場合、電源 7 6 から供給された電力（直流電力）がインバータ 8 2 を介して交流電力に変換され、その交流電力をを利用してモータ 7 7 が駆動する。このモータ 7 7 により電力から変換された駆動力（回転力）は、例えば、駆動部である差動装置 7 8 、トランスミッション 8 0 およびクラッチ 8 1 を介して前輪 8 6 または後輪 8 8 に伝達される。

20

【 0 1 8 2 】

なお、図示しない制動機構を介して電動車両が減速すると、その減速時の抵抗力がモータ 7 7 に回転力として伝達され、その回転力をを利用してモータ 7 7 が交流電力を発生させるようにしてもよい。この交流電力はインバータ 8 2 を介して直流電力に変換され、その直流回生電力は電源 7 6 に蓄積されることが好ましい。

30

【 0 1 8 3 】

制御部 7 4 は、電動車両全体の動作を制御するものであり、例えば、CPUなどを含んでいる。電源 7 6 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この電源 7 6 は、外部電源と接続され、その外部電源から電力供給を受けることで電力を蓄積可能になっていてもよい。各種センサ 8 4 は、例えば、エンジン 7 5 の回転数を制御すると共に、図示しないスロットルバルブの開度（スロットル開度）を制御するために用いられる。この各種センサ 8 4 は、例えば、速度センサ、加速度センサおよびエンジン回転数センサなどを含んでいる。

40

【 0 1 8 4 】

なお、電動車両がハイブリッド自動車である場合について説明したが、その電動車両は、エンジン 7 5 を用いずに電源 7 6 およびモータ 7 7 だけを用いて作動する車両（電気自動車）でもよい。

【 0 1 8 5 】

< 3 - 3 . 電力貯蔵システム >

図 1 3 は、電力貯蔵システムのブロック構成を表している。この電力貯蔵システムは、例えば、一般住宅および商業用ビルなどの家屋 8 9 の内部に、制御部 9 0 と、電源 9 1 と、スマートメータ 9 2 と、パワーハブ 9 3 とを備えている。

50

【0186】

ここでは、電源91は、例えば、家屋89の内部に設置された電気機器94に接続されていると共に、家屋89の外部に停車された電動車両96に接続可能になっている。また、電源91は、例えば、家屋89に設置された自家発電機95にパワーハブ93を介して接続されていると共に、スマートメータ92およびパワーハブ93を介して外部の集中型電力系統97に接続可能になっている。

【0187】

なお、電気機器94は、例えば、1または2以上の家電製品を含んでおり、その家電製品は、例えば、冷蔵庫、エアコン、テレビおよび給湯器などである。自家発電機95は、例えば、太陽光発電機および風力発電機などのいずれか1種類または2種類以上である。電動車両96は、例えば、電気自動車、電気バイクおよびハイブリッド自動車などのいずれか1種類または2種類以上である。集中型電力系統97は、例えば、火力発電所、原子力発電所、水力発電所および風力発電所などのいずれか1種類または2種類以上である。

10

【0188】

制御部90は、電力貯蔵システム全体の動作（電源91の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、CPUなどを含んでいる。電源91は、1または2以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。スマートメータ92は、例えば、電力需要側の家屋89に設置されるネットワーク対応型の電力計であり、電力供給側と通信可能になっている。これに伴い、スマートメータ92は、例えば、外部と通信しながら、家屋89における需要・供給のバランスを制御することで、効率的で安定したエネルギー供給を可能とする。

20

【0189】

この電力貯蔵システムでは、例えば、外部電源である集中型電力系統97からスマートメータ92およびパワーハブ93を介して電源91に電力が蓄積されると共に、独立電源である自家発電機95からパワーハブ93を介して電源91に電力が蓄積される。この電源91に蓄積された電力は、制御部90の指示に応じて電気機器94および電動車両96に供給されるため、その電気機器94が稼働可能になると共に、電動車両96が充電可能になる。すなわち、電力貯蔵システムは、電源91を用いて、家屋89内における電力の蓄積および供給を可能にするシステムである。

【0190】

電源91に蓄積された電力は、任意に利用可能である。このため、例えば、電気使用料が安い深夜に集中型電力系統97から電源91に電力を蓄積しておき、その電源91に蓄積しておいた電力を電気使用料が高い日中に用いることができる。

30

【0191】

なお、上記した電力貯蔵システムは、1戸（1世帯）ごとに設置されていてもよいし、複数戸（複数世帯）ごとに設置されていてもよい。

【0192】

<3-4. 電動工具>

図14は、電動工具のブロック構成を表している。この電動工具は、例えば、電動ドリルであり、プラスチック材料などにより形成された工具本体98の内部に、制御部99と、電源100とを備えている。この工具本体98には、例えば、可動部であるドリル部101が稼働（回転）可能に取り付けられている。

40

【0193】

制御部99は、電動工具全体の動作（電源100の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、CPUなどを含んでいる。電源100は、1または2以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この制御部99は、図示しない動作スイッチの操作に応じて、電源100からドリル部101に電力を供給するようになっている。

【実施例】

【0194】

本技術の実施例について、詳細に説明する。

【0195】

50

(実施例 1 - 1 ~ 1 - 8)

以下の手順により、図 9 および図 10 に示したラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0196】

正極 53 を作製する場合には、最初に、正極活物質 (LiCoO₂) 91 質量部と、正極導電剤 (グラファイト) 6 質量部と、正極結着剤 (ポリフッ化ビニリデン : PVDF) 3 質量部とを混合して、正極合剤とした。続いて、正極合剤を有機溶剤 (N-メチル-2-ピロリドン : NMP) に分散させて、ペースト状の正極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置を用いて正極集電体 53A (12 μm 厚の帯状アルミニウム箔) の両面に正極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて、正極活物質層 53B を形成した。最後に、ロールプレス機を用いて正極活物質層 53B を圧縮成型した。この場合には、満充電時において負極 54 にリチウム金属が析出しないように正極活物質層 53B の厚さを調整した。

【0197】

負極 54 を作製する場合には、最初に、以下の手順により、中心部および被覆部を含む負極活物質を得た。

【0198】

中心部を形成する場合には、ターボポンプを用いた真空蒸着装置の内部において、抵抗加熱蒸着源および誘導加熱蒸着源を用いて活物質材料 (酸化ケイ素) を成膜した。この場合には、圧力 = 1×10^{-3} Pa、成膜速度 = 100 nm / 秒とした。こののち、成膜物を粉砕してから粒径を選別して、酸化ケイ素 (SiO_w) を含む中心部を得た。

【0199】

被覆部を形成する場合には、熱分解 CVD 法を用いて中心部の表面に導電性材料を堆積させた。この熱分解 CVD 法では、炭素源ガスとしてメタンおよびアセチレンを用いると共に、補助ガスとしてアルゴンおよび水素を用いた。この場合には、メタンガスとアセチレンガスとの配合比、加熱温度および補助ガスの種類などの条件を調整して、被覆部の物性 (正イオンの種類) を制御した。なお、被覆部の形成方法としては、他イオンとして C と共に CH₂ などが検出されるようにする場合には熱分解 CVD 法を用いたが、他イオンとして C だけが検出されるようにする場合にはスパッタリング法を用いた。

【0200】

続いて、負極活物質と負極結着剤の前駆体とを 90 : 10 の乾燥重量比で混合したのち、その混合物を NMP で希釈して、ペースト状の負極合剤スラリーとした。この負極結着剤の前駆体は、NMP と N, N-ジメチルアセトアミド (DMAC) とを含むポリアミック酸である。続いて、コーティング装置を用いて負極集電体 54A (15 μm 厚の圧延銅箔) の両面に負極合剤スラリーを塗布してから乾燥させた。最後に、結着性を高めるために塗膜を熱プレスしたのち、真空雰囲気中において塗膜を焼成 (400 × 1 時間) した。これにより、負極結着剤 (ポリイミド : PI) が形成されたため、負極活物質および負極結着剤を含む負極活物質層 54B が形成された。なお、負極利用率が 65 % となるように負極活物質層 54B の厚さを調整した。

【0201】

TOF-SIMS を用いて負極活物質 (被覆部) を正イオン分析したところ、その分析結果 (TOF-SIMS スペクトル) において複数のピーク (正イオン) が検出された。この正イオンの種類、比 D₁ / D₂ および比 D₁ / D₃ は、表 1 に示した通りである。

【0202】

電解液を調製する場合には、溶媒 (炭酸エチレンおよび炭酸ジエチル) に電解質塩 (LiPF₆) を溶解させた。この場合には、溶媒の組成を重量比で炭酸エチレン : 炭酸ジエチル = 50 : 50、電解質塩の含有量を溶媒に対して 1 mol / kg とした。

【0203】

二次電池を組み立てる場合には、最初に、正極集電体 53A の一端にアルミニウム製の正極リード 51 を溶接すると共に、負極集電体 54A の一端にニッケル製の負極リード 5

10

20

30

40

50

2を溶接した。続いて、正極53と、セパレータ55と、負極54と、セパレータ55とをこの順に積層してから長手方向に巻回させて、巻回電極体50の前駆体である巻回体を形成したのち、その巻き終わり部分を保護テープ57（粘着テープ）で固定した。このセパレータ55は、多孔性ポリプロピレンを主成分とするフィルムにより多孔性ポリエチレンを主成分とするフィルムが挟まれた多層フィルム（20μm厚）である。続いて、外装部材60の間に巻回体を挟み込んだのち、一辺を除く外周縁部同士を熱融着して、袋状の外装部材60の内部に巻回体を収納した。この外装部材60は、外側から、ナイロンフィルム（30μm厚）と、アルミニウム箔（40μm厚）と、無延伸ポリプロピレンフィルム（30μm厚）とが積層されたアルミラミネートフィルムである。続いて、外装部材60の開口部から電解液を注入して、その電解液をセパレータ55に含浸することで、巻回電極体50を作製した。最後に、真空雰囲気中において外装部材60の開口部を熱融着した。
10

【0204】

二次電池の初回充放電特性およびサイクル特性を調べたところ、表1に示した結果が得られた。

【0205】

初回充放電特性を調べる場合には、電池状態を安定化させるために、常温雰囲気中（23）において二次電池を1サイクル充放電させた。続いて、同雰囲気中において二次電池を再び充電させて充電容量を測定したのち、放電させて放電容量を測定した。この測定結果から、初回効率（%）＝（放電容量／充電容量）×100を算出した。1サイクル目の充電時には、0.7mA/cm²の電流密度で電圧が4.25Vに到達するまで充電したのち、さらに4.2Vの定電圧で電流密度が0.3mA/cm²に到達するまで充電した。1サイクル目の放電時には、0.7mA/cm²の電流密度で電圧が2.5Vに到達するまで放電した。2サイクル目の充放電条件は、充電時および放電時の電流密度を3mA/cm²に変更したことを除き、1サイクル目の充放電条件と同様にした。
20

【0206】

サイクル特性を調べる場合には、初回充放電特性を調べた場合と同様の手順により電池状態を安定化させた二次電池を用いて、その二次電池を充放電させて2サイクル目の放電容量を測定した。続いて、サイクル数の総数が100サイクルになるまで二次電池を繰り返して充放電させて100サイクル目の放電容量を測定した。この測定結果から、容量維持率（%）＝（100サイクル目の放電容量／2サイクル目の放電容量）×100を算出した。充放電条件は、初回充放電特性の充放電条件（2サイクル目以降）と同様にした。
30

【0207】

なお、SEMを用いて負極活性物質（被覆部）の表面を観察したところ、図2および図3に示したSEM写真が得られた。図2は、被覆部の正イオン分析により特定イオンが検出された場合（実験例1-1）のSEM写真であり、図3は、被覆部の正イオン分析により特定イオンが検出されなかった場合（実験例1-6）のSEM写真である。

【0208】

【表1】

実験 例	中心部		被覆部		比 D1/D2	比 D1/D3	初回 効率 (%)	容量 維持率 (%)			
	種類	w	種類	正イオン							
				他イオン	特定イオン						
1-1	SiO _w	1.2	C _x H _y	C, CH ₂ ,CH ₃	C ₂ H ₃ ,C ₂ H ₄ ,C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ ,C ₃ H ₇ ,C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ ,C ₅ H ₇ ,C ₆ H ₅	100	>1	70.5	86.0		
1-2					C ₂ H ₃ ,C ₂ H ₄ ,C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ ,C ₃ H ₇ ,C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ ,C ₅ H ₇			70.5	86.0		
1-3					C ₂ H ₃ ,C ₂ H ₄ ,C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ ,C ₃ H ₇ ,C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉			70.4	85.0		
1-4					C ₂ H ₃ ,C ₂ H ₄ ,C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ ,C ₃ H ₇ ,			70.3	84.0		
1-5					C ₂ H ₃ ,C ₂ H ₄ ,C ₂ H ₅	100	>1	70.2	83.0		
1-6					—			67.0	65.0		
1-7					—			65.0	62.0		
1-8					—			45.0	59.0		

【0209】

初回効率および容量維持率は、被覆部の有無およびその物性（正イオンの種類）に応じて大きく変動した。詳細には、中心部に被覆部が設けられていると、その被覆部が形成されていない場合と比較して、初回効率が大幅に増加すると共に、容量維持率も増加した。また、中心部に被覆部が設けられていても、その被覆部の正イオン分析により特定イオンが検出されると、その特定イオンが検出されない場合と比較して、初回効率がさらに増加すると共に、容量維持率が大幅に増加した。

【0210】

被覆部の正イオン分析により特定イオンが検出された場合には、図2に示したように、被覆部の表面に特定イオンに起因した凹凸構造が形成された。これに対して、特定イオンが検出されなかった場合には、図3に示したように、特定イオンに起因した凹凸構造が形成されず、被覆部の表面がほぼ平坦であった。

【0211】

（実験例2-1～2-11）

表2に示したように、比D1/D2および比D1/D3を変更したことを除き、実験例1-1と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。この場合には、熱分解CV法を用いた被覆部の形成工程において、メタンガスとアセチレンガスとの配合比、加熱温度、および補助ガスの種類などの条件を変更することで、比D1/D2および比D1/D3を調整した。

【0212】

10

20

30

40

【表2】

実験 例	中心部		被覆部		比 D1/D2	比 D1/D3	初回 効率 (%)	容量 維持率 (%)
	種類	w	種類	正イオン				
2-1	SiO _w	1.2	C _x H _y	C, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ , C ₅ H ₇ , C ₆ H ₅	0.75	>1	69.6	78.0
2-2					1		69.9	79.0
2-3					1.25		70.0	80.0
2-4					5		70.1	81.0
2-5					10		70.2	83.0
2-6					50		70.3	84.0
1-1					100		70.5	86.0
2-7					300		70.7	87.0
2-8					500		70.9	87.0
2-9					0.75	<1	67.5	71.0
2-10					1		67.8	72.0
2-11					1.25		67.9	73.0

10

20

30

【0213】

被覆部の正イオン分析により特定イオンが検出される場合には、比D1/D2が1.25以上であると、1.25未満である場合とは異なり、70%以上の高い初回効率および80%以上の高い容量維持率が得られた。この場合には、比D1/D2が50以上であると、初回効率および容量維持率がより高くなり、双方がほぼ最大になった。また、比D1/D3が1よりも大きいと、1未満である場合と比較して、初回効率および容量維持率がより増加した。

【0214】

(実験例3-1~3-9)

表3に示したように、被覆部の平均厚さおよび平均被覆率を変更したことを除き、実験例1-1と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。この場合には、被覆部の形成工程において、堆積速度および堆積時間などの条件を変更することで平均厚さを調整すると共に、投入電力および堆積時間などの条件を変更することで平均被覆率を調整した。

【0215】

【表3】

実験 例	中心部		被覆部				初回 効率 (%)	容量 維持率 (%)
	種類	w	種類	正イオン	平均 厚さ (nm)	平均 被覆率 (%)		
3-1	SiO _w	1.2	C _x H _y	C, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ , C ₅ H ₇ , C ₆ H ₅	20	80	70.0	80.0
3-2					50		70.3	82.0
1-1					100		70.5	86.0
3-3					200		70.5	86.0
3-4					500		70.5	86.0
3-5					1000		70.5	85.0
3-6					100	20	69.1	81.0
3-7						30	69.4	82.0
3-8						50	70.0	84.0
3-9						100	70.7	87.0

10

20

【0216】

被覆部の平均厚さに依存せずに、高い初回効率および高い容量維持率が得られた。ただし、平均厚さが 500 nm よりも大きくなると、被覆部の形成量が多すぎるため、電池容量が低下した。よって、平均厚さが 500 nm 以下であると、高い初回効率および高い容量維持率が得られると共に、高い電池容量も得られた。また、被覆部の平均被覆率が 30 % 以上になると、高い初回効率および高い容量維持率が得られた。

【0217】

(実験例 4-1 ~ 4-9)

表4に示したように、被覆部の比 I G / I D を変更したことを除き、実験例 1-1 と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。この場合には、被覆部の形成工程において、圧力、熱分解温度および炭素源ガスの種類などの条件を変更することで、比 I G / I D を調整した。

【0218】

30

【表4】

実験例	中心部		被覆部		初回効率(%)	容量維持率(%)
	種類	w	種類	正イオン		
4-1	SiO _w	1.2	C _x H _y	C, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ , C ₅ H ₇ , C ₆ H ₅	0.2	68.4
4-2					0.3	70.0
4-3					0.5	70.1
4-4					1	70.3
4-5					1.5	70.4
1-1					1.8	70.5
4-6					2	70.5
4-7					2.5	70.5
4-8					3	70.3
4-9					3.5	69.6

10

【0219】

比IG/IDが0.3~3であると、その範囲外である場合と比較して、70%以上の高い初回効率および80%以上の高い容量維持率が得られた。

【0220】

(実験例5-1~5-5)

表5に示したように、中心部の組成(SiO_w)を変更したことを除き、実験例1-1と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。この場合には、原材料であるケイ素の溶融凝固時における酸素導入量を変更することで、組成(原子比w)を調整した。

【0221】

【表5】

20

実験例	中心部		被覆部		初回効率(%)	容量維持率(%)
	種類	w	種類	正イオン		
5-1	SiO _w	0.1	C _x H _y	C, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ , C ₅ H ₇ , C ₆ H ₅	82.0	70.0
5-2		0.3			79.0	75.0
5-3		0.8			74.0	80.0
1-1		1.2			70.5	86.0
5-4		1.6			68.0	86.0
5-5		1.9			66.0	83.0

30

40

【0222】

原子比wが0.3以上であると、0.3未満である場合と比較して、高い初回効率を維持したまま、高い容量維持率も得られた。また、原子比wが1.9未満であると、1.9以上である場合と比較して、高い容量維持率を維持したまま、高い初回効率も得られた。

【0223】

(実験例6-1~6-9)

50

表6に示したように、中心部の表面における原子割合(Si/O)を変更したことを除き、実験例1-1と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。この場合には、水素ガスを供給しながら中心部を加熱して、その中心部の表面を還元する工程において、水素ガスの供給量および加熱温度などの条件を変更することで、原子割合を調整した。なお、表6に示した「推移」とは、中心部の表面から内部に向かう方向における原子割合の推移を表している。

【0224】

【表6】

実験 例	中心部				被覆部		初回 効率 (%)	容量 維持率 (%)		
	種類	w	Si/O (原子%)	推移	種類	正イオン				
6-1	SiO _w	1.2	20	増加	C _x H _y	C,CH ₂ ,CH ₃ , C ₂ H ₃ ,C ₂ H ₄ ,C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ ,C ₃ H ₇ ,C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ ,C ₅ H ₇ ,C ₆ H ₅	67.3	77.0		
6-2			25				67.5	79.0		
6-3			30				68.2	81.0		
6-4			30	一定			69.7	87.5		
6-5			50	減少			70.1	87.0		
1-1			50	一定			70.5	86.0		
6-6			70	減少			70.7	81.0		
6-7			75				70.9	77.0		
6-8			80				71.0	71.2		
6-9			85				71.1	71.0		

【0225】

原子割合が75原子%以下であると、容量維持率が大幅に増加した。また、原子割合が30原子%~70原子%であると、80%以上の高い容量維持率が得られた。この場合には、原子割合の推移が減少または一定であると、増加である場合と比較して、初回効率および容量維持率がより増加した。

【0226】

(実験例7-1~7-6)

表7に示したように、中心部のメジアン径(D50)を変更したことを除き、実験例1-1と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。この場合には、成膜物の粉碎条件などを変更することで、メジアン径を調整した。

【0227】

10

20

30

【表7】

実験 例	中心部			被覆部		初回 効率 (%)	容量 維持率 (%)
	種類	w	D50 (μ m)	種類	正イオン		
7-1	SiO _w	1.2	0.06	C _x H _y	C _x CH ₂ ,CH ₃ , C ₂ H ₃ ,C ₂ H ₄ ,C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ ,C ₃ H ₇ ,C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ ,C ₅ H ₇ ,C ₆ H ₅	66.0	79.0
7-2			0.1			69.2	80.5
7-3			1			70.3	82.0
1-1			5			70.5	86.0
7-4			10			70.7	83.0
7-5			20			70.5	80.0
7-6			30			69.5	73.0

【0228】

メシアン系(D50)が0.1 μ m ~ 20 μ mであると、初回効率および容量維持率がより増加し、特に、80%以上の高い容量維持率が得られた。

【0229】

(実験例8-1~8-12)

表8に示したように、中心部における結晶粒の平均面積占有率および平均粒径を変更したことを除き、実験例1-1と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。この場合には、アルゴンガスの雰囲気中において酸化ケイ素を加熱しながら堆積させる工程において、その加熱時の温度および時間などの条件を変更することで、平均面積占有率および平均粒径を調整した。

【0230】

【表8】

実験例	中心部				被覆部		初回効率(%)	容量維持率(%)
	種類	w	平均面積占有率(%)	平均粒径(nm)	種類	正イオン		
1-1	SiO _w	1.2	—	—	C _x H _y	C ₃ CH ₂ CH ₃ , C ₂ H ₃ ,C ₂ H ₄ ,C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ ,C ₃ H ₇ ,C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ ,C ₅ H ₇ ,C ₆ H ₅	70.5	86.0
8-1			1	3			70.5	85.8
8-2			10	17.5			70.6	85.3
8-3			20	22			70.7	84.3
8-4			25	25			70.8	83.2
8-5			30	27.5			71.0	83.1
8-6			35	30			72.0	82.0
8-7			35	35			73.0	81.0
8-8			35	41.5			73.5	80.0
8-9			35	50			74.0	79.6
8-10			35	55			74.5	75.4
8-11			40	60			75.0	73.3
8-12			40	70			75.5	73.0

【0231】

平均面積占有率が35%以下であると共に平均粒径が30nm以下であると、初回効率および容量維持率がより増加した。

【0232】

(実験例9-1~9-9)

表9に示したように、中心部に金属元素を含有させたことを除き、実験例1-1と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。この場合には、中心部の形成工程において、酸化ケイ素粉および金属粉を用いて共蒸着した。

【0233】

10

20

30

【表9】

実験 例	中心部				被覆部		初回 効率 (%)	容量 維持率 (%)		
	種類	w	金属元素		種類	正イオン				
			種類	含有量(重量%)						
9-1	SiO _w	1.2	Fe+Al	0.4+0.3	C _x H _y	C, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ , C ₅ H ₇ , C ₆ H ₅	70.9	86.0		
9-2			Fe+Al+Ca	0.4+0.2+0.1			71.0	86.2		
9-3			Fe+Al+Mn	0.4+0.2+0.1			70.9	86.1		
9-4			Fe+Al+Ca	0.2+0.07+0.02			71.1	86.3		
9-5			Fe+Al+Ca	0.23+0.08+0.02			70.9	86.3		
9-6			Fe+Mn	0.4+0.3			71.0	86.3		
9-7			Fe+Cr	0.4+0.3			71.1	86.2		
9-8			Fe+Mg	0.4+0.3			71.1	86.1		
9-9			Fe+Ni	0.4+0.3			71.1	86.1		

【0234】

中心部が金属元素を含有していると、初回効率および容量維持率の一方または双方がより增加了。

【0235】

(実験例10-1, 10-2)

表10に示したように、負極活物質にリチウムをプレドームしたことを除き、実験例1-1と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。この場合には、負極活物質などとリチウム金属粉末とを混合したのち、不活性ガス(Ar)雰囲気中において混合物を加熱(加熱温度=500)した(粉末混合法)。また、負極54を作製したのち、蒸着法を用いて負極54にリチウム金属を堆積させた(蒸着法)。

【0236】

【表10】

実験 例	中心部		被覆部		プレドープ 方法	初回 効率 (%)	容量 維持率 (%)
	種類	w	種類	正イオン			
10-1	SiO _w	1.2	C _x H _y	C, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ , C ₅ H ₇ , C ₆ H ₅	粉末混合法	83.0	86.4
10-2							

【0237】

中心部がプレドープされていると、初回効率および容量維持率がより增加了。

【0238】

(実験例11-1~11-9)

表11に示したように、負極結着剤の種類を変更したことを除き、実験例1-1と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。この場合には、負極結着剤として、ポリアミドイミド(PAI)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリアミド(PA)、ポリアクリル酸(PAA)、ポリアクリル酸リチウム(PAALi)、炭化ポリイミド(炭化PI)、ポリエチレン(PE)、ポリマレイン酸(PMA)およびアラミド(AR)

10

20

30

40

50

を用いた。なお、PAAおよびPAALを用いる場合には、それらを純水に溶解させた17体積%の水溶液（ポリエチレン粒子1.5重量%含む）を用いて負極合剤スラリーを準備すると共に、熱プレスしてから焼成せずに負極活性物質層54Bを形成した。

【0239】

【表11】

実験例	負極活性物質				負極 結着剤	初回 効率 (%)	容量 維持率 (%)			
	中心部		被覆部							
	種類	w	種類	正イオン						
11-1	SiO _w	1.2	C _x H _y	C,CH ₂ ,CH ₃ , C ₂ H ₃ ,C ₂ H ₄ ,C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ ,C ₃ H ₇ ,C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ ,C ₅ H ₇ ,C ₆ H ₅	PAI	70.5	86.0			
11-2					PVDF	71.0	85.0			
11-3					PA	70.5	86.0			
11-4					PAA	71.1	86.0			
11-5					PAALi	71.0	85.0			
11-6					炭化PI	71.0	86.0			
11-7					PE	70.8	86.0			
11-8					PMA	70.8	85.0			
11-9					AR	70.9	86.0			

10

20

【0240】

負極結着剤の種類を変更しても、高い初回効率および高い容量維持率が得られた。

【0241】

（実験例12-1～12-3）

表12に示したように、負極集電体54Aに炭素および硫黄を含有させたことを除き、実験例1-1と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。この場合には、負極集電体54Aとして、炭素および硫黄がドープされた圧延銅箔を用いた。

30

【0242】

【表12】

実験例	負極集電体 C,S含有量 (ppm)	負極活性物質				初回 効率 (%)	容量 維持率 (%)		
		中心部		被覆部					
		種類	w	種類	正イオン				
12-1	50	SiO _w	1.2	C _x H _y	C,CH ₂ ,CH ₃ , C ₂ H ₃ ,C ₂ H ₄ ,C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ ,C ₃ H ₇ ,C ₄ H ₈ , C ₄ H ₉ ,C ₅ H ₇ ,C ₆ H ₅	70.5	86.3		
12-2	100					70.5	86.4		
12-3	200					70.5	86.3		

40

【0243】

負極集電体54Aが炭素および硫黄を含有していると、初回効率および容量維持率がより増加した。この場合には、炭素および硫黄のそれぞれの含有量の総和が100ppm以下であると、容量維持率がより増加した。

【0244】

表1～表12の結果から、ケイ素を構成元素として含む中心部に設けられた被覆部において、TOF-SIMSを用いた被覆部の正イオン分析により特定イオンが検出されると

50

、優れた初回充放電特性が得られると共に、優れたサイクル特性も得られた。

【0245】

以上、実施形態および実施例を挙げて本技術について説明したが、本技術は実施形態および実施例において説明した様に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、本技術の二次電池は、負極の容量がリチウムイオンの吸蔵放出による容量とリチウム金属の析出溶解に伴う容量とを含み、かつ、それらの容量の和により電池容量が表される二次電池に関しても同様に適用可能である。この場合には、リチウムイオンを吸蔵放出可能である負極材料が用いられると共に、その負極材料の充電可能な容量は正極の放電容量よりも小さくなるように設定される。

【0246】

また、例えば、本技術の二次電池は、コイン型またはボタン型などの他の電池構造を有する場合や、電池素子が積層構造などの他の構造を有する場合に関しても同様に適用可能である。

【0247】

また、例えば、電極反応物質は、ナトリウム(Na)およびカリウム(K)などの他の1族元素や、マグネシウム(Mg)およびカルシウム(Ca)などの2族元素や、アルミニウム(Al)などの他の軽金属でもよい。本技術の効果は、電極反応物質の種類に依存せずに得られるはずであるため、その電極反応物質の種類を変更しても同様の効果を得ることができる。

【0248】

また、実施形態および実施例では、被覆部の物性(比 D 1 / D 2 および比 D 1 / D 3)に関して、実施例の結果から導き出された適正範囲を説明している。しかしながら、その説明は、比 D 1 / D 2 および比 D 1 / D 3 が上記した範囲外となる可能性を完全に否定するものではない。すなわち、上記した適正範囲は、あくまで本技術の効果を得る上で特に好ましい範囲であるため、本技術の効果が得られるのであれば、上記した範囲から比 D 1 / D 2 および比 D 1 / D 3 が多少外れてもよい。このことは、特許請求の範囲において規定している他の数値範囲(原子割合など)に関しても同様である。

【0249】

なお、本技術は以下のような構成を取ることも可能である。

(1)

正極と、活物質を含む負極と、電解液とを備え、

前記活物質は、中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、

前記中心部は、ケイ素(Si)を構成元素として含み、

前記被覆部は、炭素(C)および水素(H)を構成元素として含み、

飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオン分析により、 $C_x H_y$ (x および y は 2 \times 6 および 3 \times 9 を満たす。) で表される正イオンのうちの少なくとも 1 種が検出される、

二次電池。

(2)

$C_2 H_3$ 、 $C_2 H_5$ および $C_3 H_5$ のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和 D 1 と C の検出強度 D 2 との比 D 1 / D 2 は、 1 . 2 5 以上であるか、または 5 0 以上である、

上記(1)に記載の二次電池。

(3)

$C_2 H_3$ 、 $C_2 H_5$ および $C_3 H_5$ のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和 D 1 と $C H_z$ (z は 0 \times 3 を満たす。) で表される正イオンの検出強度の総和 D 3 との比 D 1 / D 3 は、 1 よりも大きい、

上記(1)または(2)に記載の二次電池。

(4)

前記被覆部の平均厚さは、 5 0 0 nm 以下であり、

10

20

30

40

50

前記中心部に対する前記被覆部の平均被覆率は、30%以上であり、ラマンスペクトル法により測定される前記被覆部のGバンド強度IGとDバンド強度IDとの比IG/IDは、0.3以上3以下である、

上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の二次電池。

(5)

前記被覆部の表面は、前記 $C_x H_y$ ($2 \leq x \leq 6$ および $3 \leq y \leq 9$) で表される正イオンのうちの少なくとも1種に起因した凹凸構造を有する、

上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の二次電池。

(6)

前記中心部は、酸素(O)を構成元素として含む、

上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の二次電池。

(7)

前記中心部は、 SiO_w (w は $0.3 \leq w < 1.9$ を満たす。) で表される酸化ケイ素を含み、

前記中心部の表面において、酸素に対するケイ素の原子割合(Si/O)は、75原子%以下であるか、または30原子%以上70原子%以下である、

上記(6)に記載の二次電池。

(8)

前記中心部のメジアン径(D50)は、 $0.1 \mu m$ 以上 $20 \mu m$ 以下である、

上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の二次電池。

(9)

前記中心部は、鉄(Fe)、アルミニウム(Al)、カルシウム(Ca)、マンガン(Mn)、クロム(Cr)、マグネシウム(Mg)およびニッケル(Ni)のうちの少なくとも1種を構成元素として含む、

上記(1)ないし(8)のいずれかに記載の二次電池。

(10)

前記中心部において、結晶領域(結晶粒)は非結晶領域の中に点在しており、

ケイ素の(111)面および(220)面に起因する結晶粒の平均面積占有率は、35%以下であり、

前記結晶粒の平均粒径は、 $30 nm$ 以下である、

上記(1)ないし(9)のいずれかに記載の二次電池。

(11)

未充電状態の前記中心部において、ケイ素のうちの少なくとも一部はリチウム(Li)と合金化しており、

前記中心部は、ケイ酸リチウムを含む、

上記(1)ないし(10)のいずれかに記載の二次電池。

(12)

前記負極は、集電体の上に活物質層を有し、

前記活物質層は、前記活物質を含み、

前記集電体は、銅(Cu)、炭素(C)および硫黄(S)を構成元素として含み、

前記集電体における炭素および硫黄のそれぞれの含有量の総和は、 $100 ppm$ 以下である、

上記(1)ないし(11)のいずれかに記載の二次電池。

(13)

リチウムイオン二次電池である、

上記(1)ないし(12)のいずれかに記載の二次電池。

(14)

活物質を含み、

前記活物質は、中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、

前記中心部は、ケイ素(Si)を構成元素として含み、

10

20

30

40

50

前記被覆部は、炭素(C)および水素(H)を構成元素として含み、飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオン分析により、 $C_x H_y$ (x および y は 2 x 6 および 3 y 9 を満たす。)で表される正イオンのうちの少なくとも 1 種が検出される、

二次電池用電極。

(1 5)

中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、

前記中心部は、ケイ素(Si)を構成元素として含み、

前記被覆部は、炭素(C)および水素(H)を構成元素として含み、

飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオン分析により、 $C_x H_y$ (x および y は 2 x 6 および 3 y 9 を満たす。)で表される正イオンのうちの少なくとも 1 種が検出される、

二次電池用活物質。

(1 6)

上記(1)ないし(1 3)のいずれかに記載の二次電池と、

その二次電池の使用状態を制御する制御部と、

その制御部の指示に応じて前記二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部とを備えた、電池パック。

(1 7)

上記(1)ないし(1 3)のいずれかに記載の二次電池と、

その二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、

その駆動力に応じて駆動する駆動部と、

前記二次電池の使用状態を制御する制御部と

を備えた、電動車両。

20

(1 8)

上記(1)ないし(1 3)のいずれかに記載の二次電池と、

その二次電池から電力を供給される 1 または 2 以上の電気機器と、

前記二次電池からの前記電気機器に対する電力供給を制御する制御部と

を備えた、電力貯蔵システム。

30

(1 9)

上記(1)ないし(1 3)のいずれかに記載の二次電池と、

その二次電池から電力を供給される可動部と

を備えた、電動工具。

(2 0)

上記(1)ないし(1 3)のいずれかに記載の二次電池を電力供給源として備えた、電子機器。

【符号の説明】

【 0 2 5 0 】

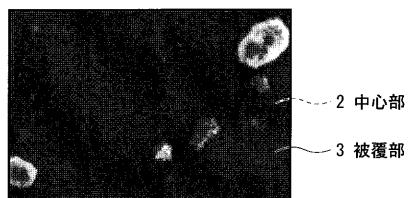
1 ... 活物質、 2 ... 中心部、 3 ... 被覆部、 2 0 ... 電池素子、 2 1 , 4 1 , 5 3 ... 正極、 2 1 A , 4 1 A , 5 3 A ... 正極集電体、 2 1 B , 4 1 B , 5 3 B ... 正極活物質層、 2 2 , 4 2 , 5 4 ... 負極、 2 2 A , 4 2 A , 5 4 A ... 負極集電体、 2 2 B , 4 2 B , 5 4 B ... 負極活物質層、 2 3 , 4 3 , 5 5 ... セパレータ、 4 0 , 5 0 ... 卷回電極体、 5 6 ... 電解質層、 6 0 ... 外装部材。

40

【図1】



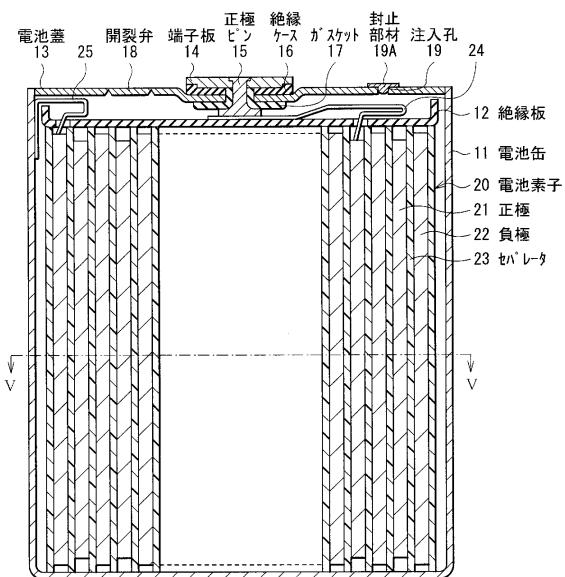
【図2】



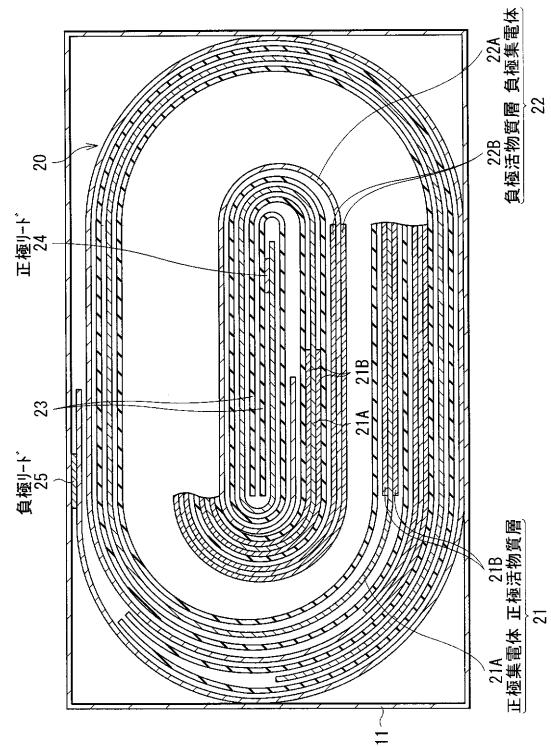
【図3】



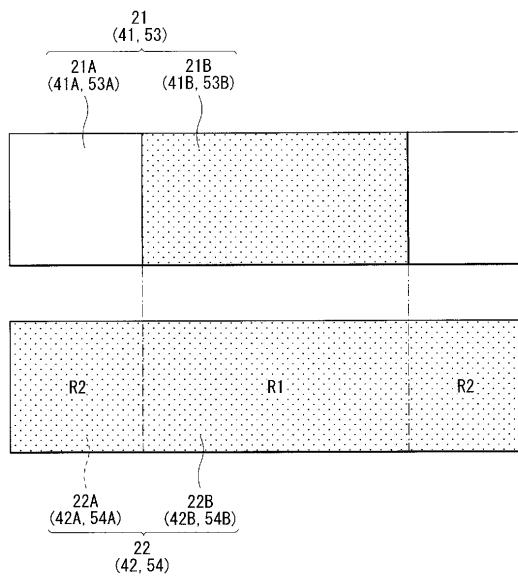
【図4】



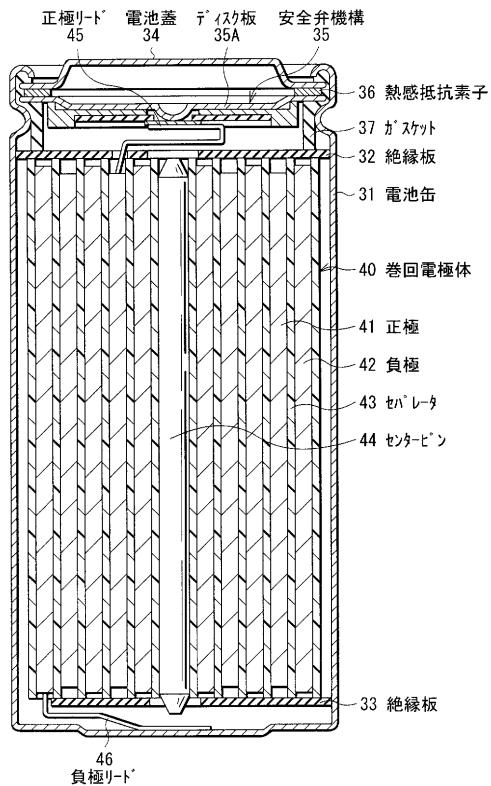
【図5】



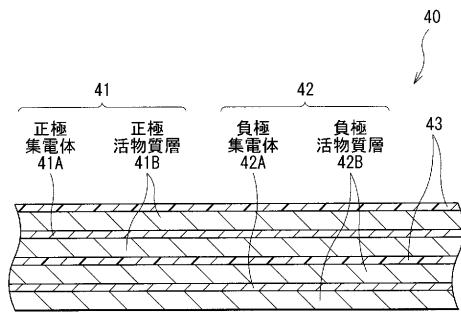
【図6】



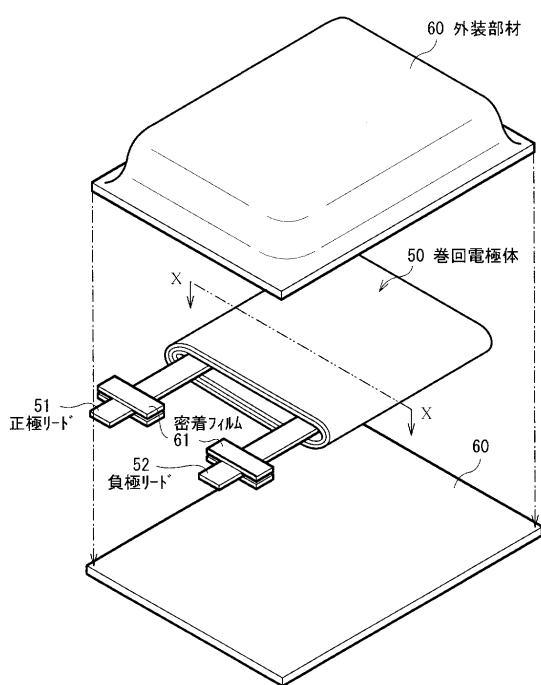
【図7】



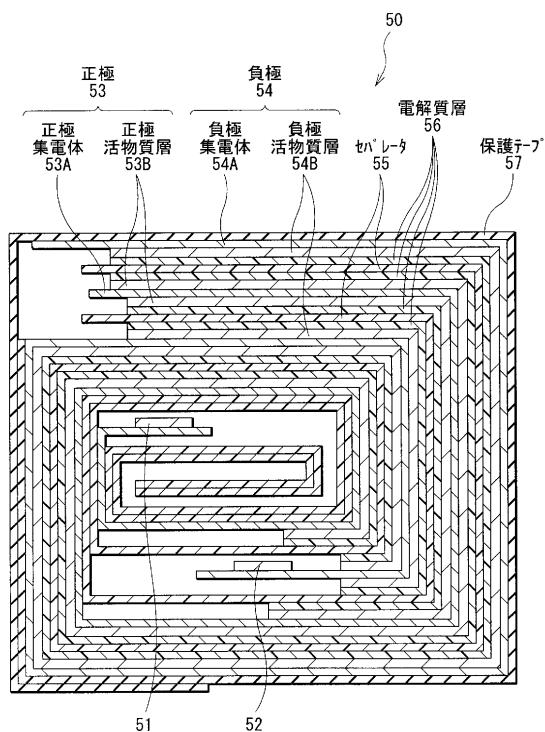
【図8】



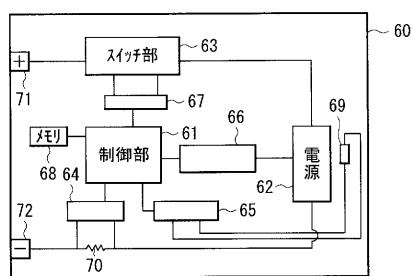
【図9】



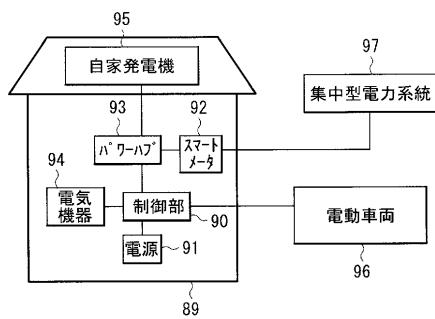
【図10】



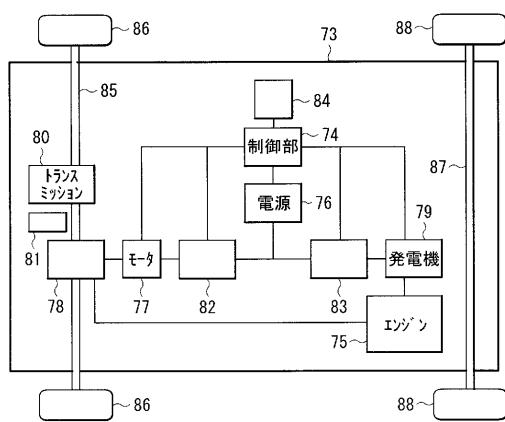
【図11】



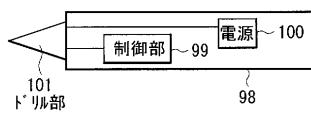
【図13】



【図12】



【図14】



フロントページの続き

(51) Int.CI.		F I	
H 0 1 M	4/48	(2010.01)	H 0 1 M 4/48
H 0 1 M	4/485	(2010.01)	H 0 1 M 4/485
H 0 1 M	4/66	(2006.01)	H 0 1 M 4/66
H 0 1 M	10/052	(2010.01)	H 0 1 M 10/052
H 0 1 M	10/0566	(2010.01)	H 0 1 M 10/0566

(72)発明者 小泉 公
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

合議体

審判長 池淵 立
審判官 宮本 純
審判官 小川 進

(56)参考文献 国際公開第2012/026067 (WO, A1)
特開2011-233497 (JP, A)
国際公開第2012/144177 (WO, A1)
国際公開第2011/158459 (WO, A1)
国際公開第2012/077268 (WO, A1)
特開2011-090869 (JP, A)
特開2011-100745 (JP, A)
特開2012-221758 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

H01M 4/13- 4/66
H01M 10/05- 10/0587