

(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
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/145522 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057972
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 24 日(24.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 深澤孝幸(FUKASAWA, Takayuki). 越崎健司(ESSAKI, Kenji). 森田朋和(MORITA, Tomokazu). 久保木貴志(KUBOKI, Takashi). 吉尾紗良(YOSHIO, Sara).
- (74) 代理人: 池上徹真, 外(IKEGAMI, Tetsuma et al.); 〒2200004 神奈川県横浜市西区北幸二丁目 9 番 40 号 銀洋ビル 403 号室 Kanagawa (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, LT, 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.

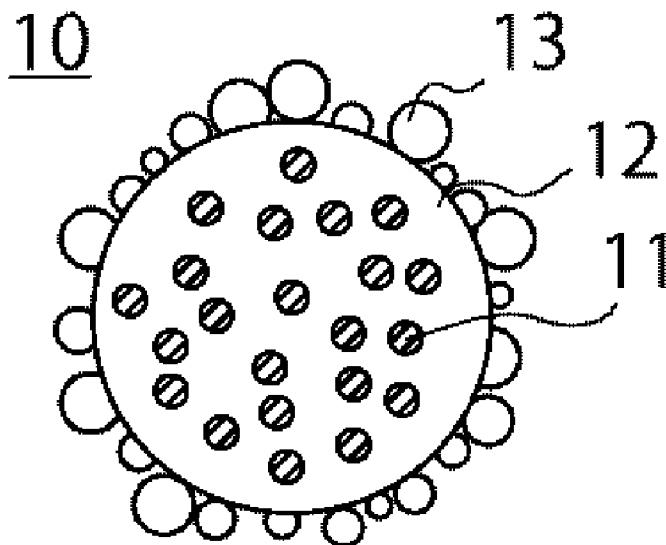
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

(54) Title: ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE CELL, ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL, NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL, AND CELL PACK

(54) 発明の名称: 非水電解質電池用電極活物質、非水電解質二次電池用電極、非水電解質二次電池及び電池パック



(57) Abstract: [Problem] To provide an electrode active material for a non-aqueous electrolyte cell having excellent cycle characteristics. [Solution] The electrode active material for a non-aqueous electrolyte cell according to an embodiment is a particulate containing at least silicon oxide having silicon particles therein, a particulate containing at least one substance selected from silicon carbide, silicon nitride, and silicon oxynitride being supported on a surface layer part of the particulate.

(57) 要約: 【課題】 サイクル特性に優れた非水電解質電池用電極活物質を提供することを目的とする。【解決手段】実施形態の非水電解質電池用電極活物質は、ケイ素粒子を内部に有するケイ素酸化物を少なくとも含む粒子であり、粒子の表層部に炭化ケイ素、窒化ケイ素と酸窒化ケイ素より選ばれる少なくとも一種を含む粒子が担持されている。

明 細 書

発明の名称：

非水電解質電池用電極活物質、非水電解質二次電池用電極、非水電解質二次電池及び電池パック

技術分野

[0001] 実施形態は、非水電解質電池用電極活物質、非水電解質二次電池用電極、非水電解質二次電池及び電池パックに係わる。

背景技術

[0002] 近年、スマートフォンやタブレットなどに代表される小型携帯端末の急速な普及により、それらを駆動させる小型でエネルギー密度の高い電池に対する要求が高まっている。

一般に、リチウムイオン電池の負極には黒鉛系材料が用いられている。黒鉛系材料の理論容量は 372mAh/g (LiC_6) であり、現状、ほぼ限界にきている。さらなるエネルギー密度の向上には、新しい電極材の開発が必要である。特に、負極材として、炭素、リチウムに次いで電位が低く、電気化学当量の小さい、ケイ素、スズなどのリチウムと合金化する材料系が注目されている。

[0003] 中でもケイ素はケイ素原子1に対して4.4の比率までリチウム原子を吸蔵することができ、理論的には黒鉛系炭素材料の約10倍の容量をもたせることができる。しかし、ケイ素粒子はリチウムを吸蔵すると体積がおおよそ3～4倍に膨張するため、充放電の繰り返しにより粒子自体が割れて微粉化したり、電極を構成する他の部材に影響を及ぼしたりするなどの問題を有している。そこで、ケイ素粒子サイズを微細化し、凝集が起こりにくくなるように粒子の周囲をケイ素酸化物で覆う構造とすることが提案されている。例えば、ケイ素酸化物を加熱して不均化処理することによって、ケイ素酸化物中および表面にナノサイズのケイ素粒子を析出させることができる。これにより、ケイ素粒子がケイ素酸化物に固定化され、ケイ素粒子の粒成長や脱落を

防止することができる。しかし、ケイ素酸化物粒子そのものは電子伝導性がなく、また、ケイ素粒子は、直接電解液と接すると反応して被膜を形成したり、フッ素成分が存在すると溶解したりして、容量の低下や充放電効率の低下を招く。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] サイクル特性に優れる非水電解質電池用電極活物質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

[0005] 実施形態の非水電解質電池用電極活物質は、ケイ素粒子を内部に有するケイ素酸化物を少なくとも含む粒子であり、粒子の表層部に炭化ケイ素、窒化ケイ素と酸窒化ケイ素より選ばれる少なくとも一種を含む粒子が担持されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-178279号公報

図面の簡単な説明

[0007] [図1]実施形態の負極活物質の断面構造模式図である。

[図2]実施形態のケイ素酸化物粒子表面部粒子の担持状態模式図である。

[図3]実施形態の複合化負極活物質の断面構造模式図である。

[図4]実施形態の非水電解質電池用電極を示す断面図である。

[図5]実施形態の扁平型非水電解質電池を示す断面図である。

[図6]実施形態の非水電解質二次電池の拡大図である。

[図7]実施形態の電池パックの模式図である。

[図8]電池パックの電気回路を示すブロック図である。

[図9]充放電試験後の実施例1と実施例3の集電体観察写真である。

発明を実施するための形態

- [0008] ケイ素酸化物の周りを、さらに導電性の炭素質物で覆うことにより、このようなケイ素粒子と電解液との接触を防ぎ、かつ、ケイ素粒子の体積膨張を抑制使用とする試みがなされている。
- [0009] 炭素質物で被覆したケイ素酸化物を活物質として用いる電極の劣化の様子を詳細に分析したところ、炭素質物相内に繰り返しの充放電により空隙やクラックが形成され、そこに電解液が侵入して被膜を形成し、さらにこれら空隙が連結・拡大していくことによって、徐々に導電パスが分断されていくことが明らかになった。
- [0010] そして、その原因の一つとして、ケイ素酸化物の不均化反応で生じたケイ素粒子のうち、主としてケイ素酸化物の表面部に位置するケイ素粒子の存在が考えられた。この表面部に位置するケイ素粒子は、膨張・収縮により、周りの炭素材料に大きなストレスを与えることになる。
- [0011] そこで、表面部に位置するケイ素粒子を、リチウムと反応しないように不均化することによる、サイクル性のさらなる向上を検討した。その結果、ケイ素酸化物の表面に位置するケイ素粒子を炭化あるいは窒化することで容量の低下を抑えることを検討した。
- [0012] 例えば、一般式 SiO_x で表わされるケイ素酸化物粒子の周りに炭化ケイ素の被膜を形成する方法が提案されている。炭化ケイ素はケイ素との結合性が強く、リチウムと電気化学的にも反応しない物質であるため、体積膨張抑制効果があると考えられる。しかし、炭化ケイ素は、イオン伝導性も持たないため、炭化ケイ素でケイ素酸化物粒子を覆ってしまうとリチウムが入りにくくなってしまい、レート特性が悪くなったり、充放電の容量そのものが低下したりしてしまうことになる。また、前述したように、 SiO_x 粒子はできるだけ微細なものを使用した方が好ましく、微細な SiO_x 粒子への均一な炭化ケイ素膜の被覆は容易ではなく、コスト的にも高くなってしまうという問題がある。
- [0013] 一方、ケイ素系電極など充放電時の体積変化が大きい活物質を用いた電極の別の問題として、体積膨張により集電体にシワが形成されるという問題が

ある。このシワの形成は、電極合剤層の厚さを増加させてしまうとともに、集電体に無理な力を加えてしまい集電体を破断し、短絡の危険性もあるため、できるだけシワを発生しないようにしておくことが必要である。

[0014] 発明者らは鋭意検討を重ねた結果、ケイ素酸化物を不均化して得られるケイ素／ケイ素酸化物複合体の少なくともケイ素酸化物粒子表面部に位置するケイ素粒子を、炭化ケイ素、あるいは窒化ケイ素、あるいは酸窒化ケイ素、に転化させることによって、それらを被覆する炭素材料への応力を緩和し、サイクル特性を向上させられることを見出した。

[0015] さらに、活物質と導電助剤とバインダーにより作製される電極において、熱分解性の有機物を添加し加熱処理することによって、複合化した活物質の外に空隙を形成し、これにより体積膨張を緩和して集電体へのシワの発生を有効に抑えられることを見出した。

以下、実施の形態について、図面を参照して説明する。

[0016] (第1実施形態)

実施形態の非水電解質電池用電極活物質は、ケイ素粒子を内部に有するケイ素酸化物を少なくとも含む粒子であり、粒子の表層部に炭化ケイ素、窒化ケイ素と酸窒化ケイ素より選ばれる少なくとも一種を含む粒子が担持されている。実施形態に係る活物質の断面の構造模式図を図1に示す。図1の活物質10は、ケイ素ナノ粒子11と、ケイ素酸化物粒子12と、リチウムと合金化しない粒子13を有している。リチウムと合金化しない粒子13は、膜などではなく粒状であることが好ましい。ケイ素ナノ粒子11およびケイ素酸化物粒子12は、その内部にリンやホウ素などの微量元素を含んでいても構わない。実施形態の活物質10は、例えば、非水電解質電池の電極に用いられる。

[0017] ケイ素ナノ粒子11は、リチウムの吸蔵・放出能を有する。ケイ素ナノ粒子11はケイ素酸化物の熱処理（不均化反応）により、ケイ素酸化物中の一部ケイ素が結晶性粒子として析出したものである。ケイ素ナノ粒子11は、リチウムの吸蔵と放出を繰り返すたびに体積変化を生じる。この体積変化は

活物質の崩壊を引き起こす恐れがある。そのため、できるだけ微細なサイズにすることが好ましい。ケイ素ナノ粒子 11 の平均直径は、具体的には、2 nm 以上 150 nm 以下にすることが好ましい。2 nm より小さいものは実質的に製造が困難であり、150 nm より大きいと充放電の繰り返しにより粒子そのものが微粉化してしまう恐れがあるからである。これらケイ素ナノ粒子 11 は、図 1 のように周りをケイ素酸化物 12 で被覆された構造をとる。一方、ケイ素酸化物粒子 12 の表面部に位置するリチウムと合金化しない粒子 13 は、その名の通り、リチウムに対しては不活性で、充放電反応中、反応に寄与せず、体積膨張も起こさない。

[0018] ケイ素酸化物粒子 12 は、ケイ素ナノ粒子 11 を内部に含む。そして、ケイ素酸化物粒子 12 は、その大部分が非晶質のケイ素酸化物であり、組成式 SiO_x ($0 < x < 2$) で表される。ケイ素酸化物粒子 12 の平均一次粒径は、0.1 μm 以上 10 μm 以下の範囲であることが好ましい。サイクル特性を考慮した場合、平均一次粒径をこの範囲にしておく大きな劣化がなく、安定した充放電特性が得られるからである。ここでいう平均一次粒径とは、電極断面をイオンミリング加工し、又は、ケイ素酸化物粒子 12 の粉末を走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscopy) もしくは透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscopy) にて 20000 倍以上の倍率で観察した時に、視野の対角線上に存在する粒子を 20 個以上選択し、その平均径として求めることができる。粒子径とは二次元画像における一つの粒子の長径と短径の平均値をいう。ケイ素ナノ粒子 11 の平均直径 (粒子径) の測定方法は、ケイ素酸化物粒子 12 の平均一次粒径の測定方法と同様である。

[0019] ケイ素酸化物粒子 12 中には、結晶質のケイ素酸化物相が含まれていても構わない。ケイ素酸化物粒子 12 には、ケイ素酸化物の他にリチウムシリケート相が含まれていてもよい。

[0020] ケイ素酸化物 12 は、その大部分が非晶質であるため、充電時にリチウム

が入り、体積膨張しても緩和能力がある。また、充放電サイクルにおけるケイ素ナノ粒子同士の成長および脱落を防ぐことができる。さらにケイ素酸化物粒子 12 は、充電時にリチウムイオンと反応してリチウムシリケートを含む相を形成し、良イオン導電体となる特徴を有している。

[0021] リチウムと合金化しない粒子 13 は、結晶性の炭化ケイ素、結晶性の窒化ケイ素と結晶性の酸窒化ケイ素の中から選ばれる 1 種以上である。結晶性の炭化ケイ素、結晶性の窒化ケイ素と結晶性の酸窒化ケイ素は、それぞれ単体又は混合物として用いられる。リチウムと合金化しない粒子 13 は、膜状ではなく、粒状であり、ケイ素酸化物粒子 12 の表面に担持されて存在する。リチウムと合金化しない粒子 13 は、ケイ素酸化物粒子 12 の全表面を覆わないことが好ましい。このリチウムと合金化しない粒子 13 の少なくとも一部がケイ素酸化物粒子 12 の表層部に一部埋没して存在している。ここでいう埋没というのは、リチウムと合金化しない粒子 13 の少なくとも一部がケイ素酸化物粒子 12 の内部側に入り込んでいる状態であり、例えば、図 2 に示すような状態である。特に、リチウムと合金化しない粒子 13 が炭化ケイ素組成の場合には、電気伝導性を有するため、炭素材料との導電パスの形成維持に役立つ。

[0022] (製造方法)

次に、第 1 の実施形態に係る活物質の製造方法について説明する。まず、ケイ素酸化物の表面部に窒化ケイ素もしくは酸窒化ケイ素を形成する方法について説明する。これら粒子の形成については雰囲気焼成法を用いる。まず、原料であるケイ素酸化物 SiO_x ($0 < x \leq 2$) を雰囲気焼成炉に入れ、窒素ガス雰囲気中で熱処理を行う。ケイ素酸化物は、不活性雰囲気下の熱処理で不均化反応を起こし、ケイ素酸化物中および表面部にケイ素ナノ粒子を析出する。この不均化反応は、 900°C 付近から始まる。

[0023] その後、 1100°C 以上 1400°C 以下に昇温し、表面部に析出したケイ素粒子と窒素ガスとを反応させる。これにより、特に表面部に位置するケイ素ナノ粒子を窒化ケイ素、あるいは酸窒化ケイ素に変化させることができる。

。一般には、微量な酸素が存在する、酸化ケイ素が近くに存在する、などの理由から、酸窒化ケイ素が生成しやすい。熱処理温度が1100℃より低い場合には窒化反応が起こらず、1400℃より高い場合には不均化により生成したケイ素ナノ粒子が必要以上に粒成長を起こしてしまうため、好ましくない。熱処理の時間については特に定めないが、十分な反応を起こさせるために、10分以上12時間以下の範囲が好ましい。

[0024] 一方、リチウムと合金化しない粒子13として、炭化ケイ素を作製する場合には、原料であるケイ素酸化物粒子に炭素材の被覆を行って、それを熱処理することによって作ることができる。炭素材で被覆する方法は、特に限定されないが、有機炭化水素ガスを用いて気相法や、熱処理により炭化する有機前駆体を用いる方法などがある。炭素の被覆量としては、ケイ素酸化物粒子に対し、炭素化後に0.1質量%以上20質量%以下の範囲であることが好ましい。炭素の被覆量が0.1質量%より小さい場合には、その後の炭化ケイ素化の効果が現れないことが好ましくない。また、炭素の被覆量が20質量%を超えると、必要以上に炭化ケイ素化が進むことで、炭化ケイ素によって、ケイ素酸化物粒子が被覆されてしまうことが好ましくない。

[0025] 炭素被覆処理を行ったケイ素酸化物粒子を不活性雰囲気中で加熱処理すると、不均化反応で生じた表面部ケイ素粒子と被覆炭素と間で反応が起こり、炭化ケイ素粒子が形成される。雰囲気は、Ar雰囲気もしくはArと水素の混合雰囲気下にて行うのが好ましい。熱処理温度は1000℃以上1300℃以下が好ましい。炭化ケイ素の生成は、ケイ素粒子の大きさなどにもよるが、少なくとも1000℃以上の温度が必要であり、1300℃よりも高温に加熱するとケイ素酸化物内部のケイ素ナノ粒子までも炭化ケイ素化してしまう可能性があるため、熱処理は1300℃以下で行うことが好ましい。

[0026] (第2実施形態)

第2実施形態の活物質は、第1実施形態の活物質10を炭素質物相21で被覆して複合化させた複合化活物質20である。第2の実施形態の複合化活物質20の断面模式図を図3に示す。図3の複合化活物質20は、活物質1

0を炭素質物相21で内包した構造である。炭素質物21による活物質複合化は、単一の活物質10を内包する形態でもよいし、複数の活物質10を内包する形態でもよい。活物質10の一部は、炭素質物相21の表面に露出しているてもよい。

[0027] 活物質10を内包する炭素質物相21としては、グラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボン、アモルファス炭素またはアセチレンブラックなどの炭素質物のうちのいずれか1種以上を用いることが好ましい。グラファイトは活物質の導電性を高め、容量を向上させる点で、好ましい。より好ましくは非晶質炭素である。

[0028] 複合化活物質20は、その内部に炭素質物相21とは異なる炭素質物や微細な空隙を含んでいてもよい。炭素質物相21とは異なる炭素質物としては、結晶性の高い黒鉛、カーボンナノファイバーやカーボンナノチューブなどの炭素材料やアセチレンブラックなどの微結晶体が挙げられる。微細な空隙としては、直径が10nm以上10μm以下が好ましい大きさである。

[0029] このように、炭素質物相21中に負極活物質10や炭素材料や空隙を分散させることにより、体積膨張を緩和するとともに、活物質の脱落等を防止することができる。また、炭素質物相21は良好な導電材でもあるため、充放電容量や充放電効率の向上にも大きく貢献する。

[0030] また、複合化活物質20においては、構造の保持および活物質10の凝集を防ぎ、導電性を確保するために炭素繊維を含んでいてもよい。添加される炭素繊維の直径は、平均直径が10nm以上1000nm以下であることが好ましい。炭素繊維の含有量は0.1質量%以上8質量%以下の範囲であることが好ましい。8質量%を超えると、比表面積が大きいため、それを包む炭素質物相もより多く必要になり、結果としてケイ素含有量が減って好ましくない。より好ましくは0.5質量%以上5質量%以下である。

[0031] また、 Li_4SiO_4 などのリチウムシリケートが、複合化活物質20内部の炭素質物相21中や活物質10中に分散されていてもよい。炭素質物に添加されたリチウム塩は熱処理を行うことによって複合粒子内のケイ素酸化物

相と固体反応を起こしリチウムシリケートを形成することができる。

[0032] 複合化活物質 20 の中に SiO_2 前駆体および Li 化合物が添加されていてもよい。これらの物質を炭素質物 21 中に加えることでケイ素酸化物相 12 と炭素質物 21 の結合がより強固になると共に、 Li イオン導電性に優れる Li_4SiO_4 を酸化ケイ素相中に生成することができる。 SiO_2 前駆体としては、シリコンエトキシド等のアルコキシドが挙げられる。 Li 化合物としては、炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、シュウ酸リチウム、塩化リチウムなどが挙げられる。

[0033] 複合化活物質 20 の平均一次粒径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましい。この平均一次粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ より小さいと、比表面積が大きくなり、その分だけ電極化する際に多くの結着剤が必要となってしまう。この平均一次粒径が $50\ \mu\text{m}$ より大きいと、電極化した時に意図しない空間が形成され易く、結果として体積あたりの容量の低下を引き起こす。また、粗大な粒子は塗工プロセスにおいて障害になる。より好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以内である。この大きさの複合化活物質 20 を得るために、たとえば、いったん複合化した粒子を粉砕・分級して得ることができる。方法はこれに限ったものではなく、スプレードライ法など最初から小さい 30 の粒子製造を狙って作製しても構わない。複合化活物質 20 の測定方法は、ケイ素酸化物粒子 12 の平均一次粒径の測定方法と同様である。

[0034] 複合化活物質 20 の比表面積としては $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $100\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下の範囲であることが好ましい。粒径および比表面積は、リチウムの挿入脱離反応の速度に影響し、負極特性に大きな影響をもつと考えられるが、この範囲の値であれば安定して特性を発揮することができる。比表面積は、窒素ガス吸着による BET 法 (Brunauer, Emmett, Teller) によって求められる。

[0035] 複合化活物質 20 中のケイ素酸化物相と炭素質物相の比率は、ケイ素酸化物と炭素の質量比で $0.2 \leq \text{ケイ素酸化物} / \text{炭素} \leq 2$ の範囲にあるのが好ましい。この範囲であれば、活物質として大きな容量と良好なサイクル特性を

得ることができるからである。

[0036] (複合化処理)

次に、活物質 10 を炭素質物 21 で複合化する方法について説明する。

複合化処理においては、活物質 10 と、黒鉛などの炭素材料および炭素前駆体からなる有機材料を混合し複合体を形成する。混合は、連続式ボールミルや遊星ボールミル等を用いて行うことができる。

[0037] 有機材料としては、グラファイト、コークス、低温焼成炭、ピッチなどの炭素材料および炭素材料前駆体のうち少なくとも一種を用いることができる。特に、ピッチなど加熱により溶融するものは力学的なミル処理中には溶融して複合化が良好に進まないため、コークス・グラファイトなど溶融しないものと混合して使用すると良い。

[0038] 液相での混合攪拌により複合化を行う方法を以下に説明する。混合攪拌処理は例えば各種攪拌装置、ボールミル、ビーズミル装置およびこれらの組み合わせにより行うことができる。ケイ素酸化物粒子と炭素前駆体および炭素材との複合化は分散媒を用いた液中で液相混合を行うと良い。より均一に分散させるためである。分散媒としては有機溶媒、水等を用いることができるが、ケイ素酸化物粒子と炭素前駆体および炭素材の双方と良好な親和性をもつ液体を用いることが好ましい。具体例として、エタノール、アセトン、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、酢酸エチル、N-メチルピロリドンなどを挙げることができる。

[0039] また、炭素前駆体はケイ素ナノ粒子と均一に混合するために混合段階で液体あるいは分散媒に可溶であるものが好ましく、液体であり容易に重合可能なモノマーあるいはオリゴマーであると特に好ましい。例えば、フラン樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、レゾール樹脂、スクロースなどの有機材料が挙げられる。液相で混合を行った材料は、固化あるいは乾燥工程を経て炭素被覆ケイ素酸化物粒子ー有機材料複合化物を形成する。

[0040] (炭化焼成処理)

炭化焼成は、Ar中等の不活性雰囲気下にて行なわれる。炭化焼成においては、ケイ素酸化物粒子-有機材料複合化物中のポリマーまたはピッチ等の炭素前駆体が炭化される。この炭化焼成の温度は、使用する有機材料化合物の熱分解温度にもよるが、適正な範囲として700℃以上1300℃以下であることが好ましい。ケイ素酸化物粒子の粒子径にもよるが、1300℃より高い温度では、炭化ケイ素化がより進行し、容量が低下してしまうため、好ましくない。焼成時間は、焼成の温度にもよるが、10分から12時間の範囲であることが好ましい。

[0041] 以上のような合成方法により本実施形態に係る負極材料が得られる。炭化焼成後の生成物は各種ミル、粉碎装置、グラインダー等を用いて粒径、比表面積等を調製してもよい。

以上、説明した第1実施形態に係る負極材料と第2実施形態に係る複合化負極活物質は、粉末X線回折測定において少なくとも $2\theta = 28.4^\circ$ に回折ピークを有するものである。 $2\theta = 28.4^\circ$ のピークは、不均化反応で形成したケイ素に由来する。このような負極活物質を用いることで充放電特性に優れ、サイクル寿命の長い負極材料を実現することができる。

[0042] (第3実施形態)

第3実施形態は、図4の断面図に示すように、負極合剤層101と集電体102とを含む。負極合剤層101は集電体102上に配置された、活物質を含む合剤の層である。負極合剤層101は、負極活物質103と、導電材104と結着剤105とを含む。結着剤105は、負極合剤層101と集電体を接合する。以下、第1実施形態又は第2実施形態の活物質を例に、負極として第3実施形態を説明するが、電池の正極に第3実施形態の電極を用いても良い。負極合剤層101は、集電体102の片面または両面に形成されている。

[0043] 負極合剤層101の厚さは、10μm以上150μm以下の範囲であることが望ましい。従って負極集電体の両面に担持されている場合は負極合剤層

101の合計の厚さ、 $20\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の範囲となる。片面の厚さのより好ましい範囲は、 $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である。この範囲であると大電流放電特性とサイクル寿命は大幅に向上する。負極合剤層101には、負極合剤層101に含まれる活物質のLi挿入脱離に伴う体積変化を緩和する空隙を含むことが好ましい。

[0044] 負極合剤層101の負極活物質103、導電材104および結着剤105の配合割合は、負極活物質103が57質量%以上95質量%以下、導電材104が3質量%以上20質量%以下、結着剤105が2質量%以上40質量%以下の範囲にすることが、良好な大電流放電特性とサイクル寿命を得られるために好ましい。

[0045] 実施形態の集電体102は、負極合剤層101と結着する導電性の部材である。集電体102としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、銅、ステンレスまたはニッケルから形成することができる。集電体の厚さは $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。この範囲内であると電極強度と軽量化のバランスがとれるからである。

[0046] 負極活物質103としては、電極活物質として用いられるものを使用することができる。負極活物質103としては、例えば、金属および金属酸化物を用いることができる。金属および金属酸化物としては、Si、Sn、Al、In、Ga、Pb、Ti、Ni、Mg、W、Mo、およびFeからなる群より選択される元素、選択された元素を含む合金、選択された元素の酸化物と選択された元素を含む酸化物の内から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。第1実施形態の活物質10または第2実施形態の複合化活物質20を用いることがより好ましい。

[0047] また、負極合剤層101は、導電材104を含んでいてもよい。導電材104としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などを挙げるることができる。

[0048] 負極合剤層101は負極材料同士を結着する結着剤105を含んでいても

よい。結着剤 105 としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリ弗化ビニリデン (PVdF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、ポリイミド、ポリアラミド等を用いることができる。また、結着剤には 2 種またはそれ以上のものを組み合わせて用いてもよく、活物質同士の結着に優れた結着剤と活物質と集電体の結着に優れた結着剤の組み合わせや、硬度の高いものと柔軟性に優れるものを組み合わせて用いると、寿命特性に優れた負極を作製することができる。

[0049] 空隙の平均サイズは、20 nm 以上 5 μ m 以下とするのが好ましい。20 nm より小さい場合には集電体 102 のシワ抑制効果が小さく、5 μ m より大きいと導電パスが分断され、電池特性が低下するからである。

[0050] 負極合剤層 101 の体積に対して、集電体 102 のシワの発生を抑制する観点から、5 % 以上 30 % 以下であることが好ましい。なお、負極合剤層 101 の体積には、負極合剤層 101 中の体積も含む。空隙の体積は、5 % より小さいと、その効果が十分ではなく、30 % より大きいと、エネルギー密度など、電極特性そのものを低下させてしまう恐れがある。より好ましい空隙の体積は、負極合剤層 101 の体積に対して、10 % 以上 20 % 以下である。

[0051] また、負極 100 の負極合剤層 101 の厚み相当の直径を有する活物質粒子 103 の個数割合が全体の 20 % 以下である方が好ましい。20 % を超えると活物質粒子の外に形成する空隙の効果が失われてしまい、集電体 102 にできるシワの形成を抑えられなくなる。負極合剤層 101 の厚み相当の直径を有する活物質粒子 103 とは、活物質粒子 103 の直径が、負極合剤層 101 の厚みの 90 % 以上であるものを示す。

[0052] 空隙の体積は以下の方法で求めることができる。

活物質粒子および空隙の大きさは、断面加工した電極を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて 2000 倍程度以上の倍率で観察することによって求めることができる。具体的には、視野中の対角線上に存在する空隙を 20 個以上選

択し、その平均値として求めることができる。空隙は反射電子による観察などを組み合わせると、より鮮明に観察することができる。また、空隙の体積については、銅箔付きの電極を用いて水銀圧入法により測定することができる。水銀圧入法では、計算上ではあるが、気孔径分布を得ることができる。

[0053] 実施形態の負極 100 の製造方法について説明する。負極活物質 103 と、導電材 104 と、結着剤 105 と、造孔剤とを含有する混合物をペースト化し、集電体 102 上に塗布、プレスして、350℃以上450℃以下の温度で加熱して負極を得る。この方法により、複合化負極活物質の外部つまり、負極合剤層 101 中に空隙を形成できる。負極 100 はまた、負極活物質 103 と、導電材 104 と、結着剤 105 と、造孔剤とを含有する混合物をペレット状に形成して負極合剤層 101 とし、これを集電体 102 上に形成することにより作製されてもよい。

[0054] 空隙は、熱分解性の有機物を造孔剤として用いることによって形成する。造孔剤には、450℃以下の温度で熱分解を開始する有機物が好ましい。このような有機物としては、熱可塑性樹脂やエラストマーが用いられる。熱可塑性樹脂の例としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ- α -メチルスチレン、ポリアセタール、セルロースアセテート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、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などがある。また、エラストマーの例としては、スチレンブタジエンゴム、ニトリルブタジエンゴム、アクリル酸エステル、酢酸ビニル、メチルメタクリレートブタジエンゴム、クロロプレングム、カルボキシ変性スチレンブタジエンゴムや、これらを水等に分散させたラテックスなどが挙げられる。

[0055] これら造孔剤は、負極合剤層 101 の体積を 100%とした時に、空隙の体積が、5以上30%の範囲になるように添加することが好ましい。

[0056] 熱処理温度は造孔剤である有機物の熱分解温度より高い温度に設定するのが好ましい。そこで、好ましい熱処理温度は、350℃以上450℃以下で

ある。熱処理後には有機物ができるだけ熱分解しているのが好ましいが、残留物が残っていても構わない。

[0057] (第4実施形態)

第4実施形態に係る非水電解質二次電池を説明する。

第4実施形態に係る非水電解質二次電池は、外装材と、外装材内に収納された正極と、外装材内に正極と空間的に離間して、例えばセパレータを介在して収納された負極と、外装材内に充填された非水電解質とを具備する。

[0058] 実施形態に係る非水電解質二次電池200の一例を示した図5の模式図を参照してより詳細に説明する。図5は、外装材202がラミネートフィルムからなる扁平型非水電解質二次電池200の断面模式図である。

[0059] 扁平状の捲回電極群201は、2枚の樹脂層の間にアルミニウム箔を介在したラミネートフィルムからなる外装材202内に収納されている。扁平状の捲回電極群201は、一部を抜粋した模式図である図6に示すように、負極203、セパレータ204、正極205、セパレータ204の順で積層されている。そして積層物を渦巻状に捲回し、プレス成型することにより形成されたものである。外装材202に最も近い電極は負極であり、この負極は、外装材202側の負極集電体には、負極合剤が形成されておらず、負極集電体の電池内面側の片面のみに負極合剤を形成した構成を有する。その他の負極203は、負極集電体の両面に負極合剤を形成して構成されている。正極205は、正極集電体の両面に正極合剤を形成して構成されている。

[0060] 捲回電極群201の外周端近傍において、負極端子は最外殻の負極203の負極集電体に電氣的に接続され、正極端子は内側の正極205の正極集電体に電氣的に接続されている。これらの負極端子206及び正極端子207は、外装材202の開口部から外部に延出されている。例えば液状非水電解質は、袋状外装材202の開口部から注入されている。外装材202の開口部を負極端子206及び正極端子207を挟んでヒートシールすることにより捲回電極群201及び液状非水電解質を密封している。

[0061] 負極端子206は、例えばアルミニウムまたはMg、Ti、Zn、Mn、

Fe、Cu、Si等の元素を含むアルミニウム合金が挙げられる。負極端子206は、負極集電体との接触抵抗を低減するために、負極集電体と同様の材料であることが好ましい。

正極端子207は、リチウムイオン金属に対する電位が3～4.25Vの範囲における電氣的安定性と導電性とを備える材料を用いることができる。具体的には、アルミニウムまたはMg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等の元素を含むアルミニウム合金が挙げられる。正極端子207は、正極集電体との接触抵抗を低減するために、正極集電体と同様の材料であることが好ましい。

[0062] 以下、非水電解質二次電池200の構成部材である外装材202、正極205、電解質、セパレータ204について詳細に説明する。

[0063] 1) 外装材202

外装材202は、厚さ0.5mm以下のラミネートフィルムから形成される。或いは、外装材は厚さ1.0mm以下の金属製容器が用いられる。金属製容器は、厚さ0.5mm以下であることがより好ましい。

[0064] 外装材202の形状は、扁平型（薄型）、角型、円筒型、コイン型、及びボタン型から選択できる。外装材の例には、電池寸法に応じて、例えば携帯用電子機器等に積載される小型電池用外装材、二輪乃至四輪の自動車等に積載される大型電池用外装材などが含まれる。

[0065] ラミネートフィルムは、樹脂層間に金属層を介在した多層フィルムが用いられる。金属層は、軽量化のためにアルミニウム箔若しくはアルミニウム合金箔が好ましい。樹脂層は、例えばポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート（PET）等の高分子材料を用いることができる。ラミネートフィルムは、熱融着によりシールを行って外装材の形状に成形することができる。

[0066] 金属製容器は、アルミニウムまたはアルミニウム合金等から作られる。アルミニウム合金は、マグネシウム、亜鉛、ケイ素等の元素を含む合金が好ましい。合金中に鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属が含まれる場合、そ

の量は100質量ppm以下にすることが好ましい。

[0067] 2) 正極205

正極205は、活物質を含む正極合剤が正極集電体の片面もしくは両面に担持された構造を有する。

前記正極合剤の片面の厚さは1.0 μ m以上150 μ m以下の範囲であることが電池の大電流放電特性とサイクル寿命の保持の点から望ましい。従って正極集電体の両面に担持されている場合は正極合剤の合計の厚さは20 μ m以上300 μ m以下の範囲となることが望ましい。片面のより好ましい範囲は30 μ m以上120 μ m以下である。この範囲であると大電流放電特性とサイクル寿命は向上する。

正極合剤は、正極活物質と正極活物質同士を結着する結着剤の他に導電材を含んでいてもよい。

[0068] 正極活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガ、リチウムマンガ複合酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物（例えば LiCoO_2 ）、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物（例えば $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ）、リチウムマンガ複合酸化物（例えば LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 ）を用いると高電圧が得られるために好ましい。

[0069] 導電材としてはアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などを挙げることができる。

[0070] 結着材の具体例としては例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリ弗化ビニリデン（PVdF）、エチレンープロピレンージエン共重合体（EPDM）、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ポリイミド等を用いることができる。

[0071] 正極活物質、導電材および結着剤の配合割合は、正極活物質80質量%以上95質量%以下、導電材3質量%以上20質量%以下、結着剤2質量%以上7質量%以下の範囲にすることが、良好な大電流放電特性とサイクル寿命を得られるために好ましい。

[0072] 集電体としては、多孔質構造の導電性基板かあるいは無孔の導電性基板を

用いることができる。集電体の厚さは $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。この範囲であると電極強度と軽量化のバランスがとれるからである。

[0073] 正極205は、例えば活物質、導電材及び結着剤を汎用されている溶媒に懸濁してスラリーを調製し、このスラリーを集電体に塗布し、乾燥し、その後、プレスを施すことにより作製される。正極205はまた活物質、導電材及び結着剤をペレット状に形成して正極層とし、これを集電体上に形成することにより作製されてもよい。

[0074] 3) 負極203

負極203としては、例えば、第3実施形態に記載した負極100を用いる。

[0075] 4) 電解質

電解質としては非水電解液、電解質含浸型ポリマー電解質、高分子電解質、あるいは無機固体電解質を用いることができる。

非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される液体状電解液で、電極群中の空隙に保持される。

[0076] 非水溶媒としては、プロピレンカーボネート（PC）やエチレンカーボネート（EC）とPCやECより低粘度である非水溶媒（以下第2溶媒と称す）との混合溶媒を主体とする非水溶媒を用いることが好ましい。

[0077] 第2溶媒としては、例えば鎖状カーボンが好ましく、中でもジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、 γ -ブチロラクトン（BL）、アセトニトリル（AN）、酢酸エチル（EA）、トルエン、キシレンまたは、酢酸メチル（MA）等が挙げられる。これらの第2溶媒は、単独または2種以上の混合物の形態で用いることができる。特に、第2溶媒はドナー数が16.5以下であることがより好ましい。

[0078] 第2溶媒の粘度は、 25°C において 2.8c m p 以下であることが好ましい。混合溶媒中のエチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートの配

合量は、体積比率で1.0%~80%であることが好ましい。より好ましいエチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートの配合量は体積比率で20%以上75%以下である。

[0079] 非水電解液に含まれる電解質としては、例えば過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六弗化リン酸リチウム (LiPF_6)、ホウ弗化リチウム (LiBF_4)、六弗化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$] 等のリチウム塩（電解質）が挙げられる。中でも LiPF_6 、 LiBF_4 を用いるのが好ましい。

電解質の非水溶媒に対する溶解量は、 0.5 mol/L 以上 2.0 mol/L 以下とすることが望ましい。

[0080] 5) セパレータ204

非水電解液を用いる場合、および電解質含浸型ポリマー電解質を用いる場合においてはセパレータ204を用いることができる。セパレータ204は多孔質セパレータを用いる。セパレータ204の材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはポリ弗化ピニリデン (PVdF) を含む多孔質フィルム、合成樹脂製不織布等を用いることができる。中でも、ポリエチレンか、あるいはポリプロピレン、または両者からなる多孔質フィルムは、二次電池の安全性を向上できるため好ましい。

[0081] セパレータ204の厚さは、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましい。厚さが $30\text{ }\mu\text{m}$ を越えると、正負極間の距離が大きくなって内部抵抗が大きくなる恐れがある。また、厚さの下限值は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ にすることが好ましい。厚さを $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満にすると、セパレータ204の強度が著しく低下して内部ショートが生じやすくなる恐れがある。厚さの上限値は、 $25\text{ }\mu\text{m}$ にすることがより好ましく、また、下限値は $1.0\text{ }\mu\text{m}$ にすることがより好ましい。

セパレータ204は、 120°C の条件で1時間おいたときの熱収縮率が20%以下であることが好ましい。熱収縮率が20%を超えると、加熱により短絡が起こる可能性が大きくなる。熱収縮率は、15%以下にすることがよ

り好ましい。

[0082] セパレータ204は、多孔度が30以上60%以下の範囲であることが好ましい。これは次のような理由によるものである。多孔度を30%未満にすると、セパレータ204において高い電解質保持性を得ることが困難になる恐れがある。一方、多孔度が60%を超えると十分なセパレータ204強度を得られなくなる恐れがある。多孔度のより好ましい範囲は、35%以上70%以下である。

[0083] セパレータ204は、空気透過率が500秒/100cm³以下であると好ましい。空気透過率が500秒/100cm³を超えると、セパレータ204において高いリチウムイオン移動度を得ることが困難になる恐れがある。また、空気透過率の下限値は、30秒/100cm³である。空気透過率を30秒/100cm³未満にすると、十分なセパレータ強度を得られなくなる恐れがあるからである。

空気透過率の上限値は300秒/100cm³にすることがより好ましく、また、下限値は50秒/100cm³にするとより好ましい。

セパレータ204表面に、セラミックスの粒子がコーティングされていてもよい。これにより、安全性を高めることができる。セラミックス粒子の例としては、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂などである。

[0084] (第5実施形態)

次に、第5実施形態に係る電池パックを説明する。

第5実施形態に係る電池パックは、上記第4実施形態に係る非水電解質二次電池（即ち、単電池）を一以上有する。電池パックに複数の単電池が含まれる場合、各単電池は、電氣的に直列、並列、或いは、直列と並列に接続して配置される。

図7の模式図及び図8のブロック図を参照して電池パック300を具体的に説明する。図7に示す電池パック300では、単電池301として図5に示す扁平型非水電解液電池200を使用している。

[0085] 複数の単電池301は、外部に延出した負極端子302及び正極端子30

3が同じ向きに揃えられるように積層され、粘着テープ304で締結することにより組電池305を構成している。これらの単電池301は、図8に示すように互いに電氣的に直列に接続されている。

[0086] プリント配線基板306は、負極端子302及び正極端子303が延出する単電池301側面と対向して配置されている。プリント配線基板306には、図8に示すようにサーミスタ307、保護回路308及び外部機器への通電用端子309が搭載されている。なお、組電池305と対向するプリント配線基板306の面には組電池305の配線と不要な接続を回避するために絶縁板（図示せず）が取り付けられている。

[0087] 正極側リード310は、組電池305の最下層に位置する正極端子303に接続され、その先端はプリント配線基板306の正極側コネクタ311に挿入されて電氣的に接続されている。負極側リード312は、組電池305の最上層に位置する負極端子302に接続され、その先端はプリント配線基板306の負極側コネクタ313に挿入されて電氣的に接続されている。これらのコネクタ311、313は、プリント配線基板306に形成された配線314、315を通して保護回路308に接続されている。

[0088] サーミスタ307は、単電池305の温度を検出するために用いられ、その検出信号は保護回路308に送信される。保護回路308は、所定の条件で保護回路308と外部機器への通電用端子309との間のプラス側配線316a及びマイナス側配線316bを遮断できる。所定の条件とは、例えばサーミスタ307の検出温度が所定温度以上になったときである。また、所定の条件とは単電池301の過充電、過放電、過電流等を検出したときである。この過充電等の検出は、個々の単電池301もしくは単電池301全体について行われる。個々の単電池301を検出する場合、電池電圧を検出してもよいし、正極電位もしくは負極電位を検出してもよい。後者の場合、個々の単電池301中に参照極として用いるリチウム電極が挿入される。図7及び図8の場合、単電池301それぞれに電圧検出のための配線317を接続し、これら配線317を通して検出信号が保護回路308に送信される。

[0089] 正極端子 303 及び負極端子 302 が突出する側面を除く組電池 305 の三側面には、ゴムもしくは樹脂からなる保護シート 318 がそれぞれ配置されている。

組電池 305 は、各保護シート 318 及びプリント配線基板 306 と共に収納容器 319 内に収納される。すなわち、収納容器 319 の長辺方向の両方の内側面と短辺方向の内側面それぞれに保護シート 318 が配置され、短辺方向の反対側の内側面にプリント配線基板 306 が配置される。組電池 305 は、保護シート 318 及びプリント配線基板 306 で囲まれた空間内に位置する。蓋 320 は、収納容器 319 の上面に取り付けられている。

[0090] なお、組電池 305 の固定には粘着テープ 304 に代えて、熱収縮テープを用いてもよい。この場合、組電池の両側面に保護シートを配置し、熱収縮テープを周回させた後、熱収縮テープを熱収縮させて組電池を結束させる。

[0091] 図 7、図 8 では単電池 301 を直列接続した形態を示したが、電池容量を増大させるためには並列に接続しても、または直列接続と並列接続を組み合わせてもよい。組み上がった電池パックをさらに直列、並列に接続することもできる。

以上記載した本実施形態によれば、上記第 3 実施形態における優れた充放電サイクル性能を有する非水電解質二次電池を備えることにより、優れた充放電サイクル性能を有する電池パックを提供することができる。

[0092] なお、電池パックの態様は用途により適宜変更される。電池パックの用途は、大電流を取り出したときに優れたサイクル特性を示すものが好ましい。具体的には、デジタルカメラの電源用や、二輪乃至四輪のハイブリッド電気自動車、二輪乃至四輪の電気自動車、アシスト自転車等の車載用が挙げられる。特に、高温特性の優れた非水電解質二次電池を用いた電池パックは車載用に好適に用いられる。

実施例

[0093] 以下に具体的な実施例（各実施例で説明するそれぞれの条件で、図 5 で説明した電池を具体的に作製した例）を挙げ、その効果について述べる。但し

、これらの実施例に限定されるものではない。

[0094] (実施例1) 次のような条件で、表面部のケイ素が炭化ケイ素に置き換えられた活物質粒子を作製した。市販の一酸化ケイ素粒子(平均粒径 $4.5\text{ }\mu\text{m}$)をボールミルにて粉碎し、平均 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の粉末を得た。

この粉末に対して、炭素化したときに 0.3 質量%の炭素が形成される量のスクロースを水+エタノールの混合液に溶いて、 150°C に加熱してアルコールおよび水分を飛ばした後、電気炉にて Ar 中、 1100°C で1時間熱処理を行った(不均化処理+炭素との反応)。これにより、炭素被覆ケイ素酸化物粒子を得るとともに、ケイ素酸化物粒子の不均化およびケイ素酸化物粒子表面部の粒子の炭化ケイ素化を図った。

[0095] 次に、表面部を炭化ケイ素化したケイ素酸化物粒子を、以下のような手順でハードカーボンと複合化した。フルフリルアルコール 2.4 g とエタノール 20 g の混合液に、ケイ素酸化物粒子 1.2 g と黒鉛粉末 0.3 g を加え混練機にて混練処理しスラリー状の試料を作製した。得られたスラリーにフルフリルアルコールの重合触媒となる希塩酸を 0.5 g 加え、室温で放置し乾燥、固化して炭素複合体を得た。得られた炭素複合体を 1100°C で1時間、 Ar ガス雰囲気中にて焼成し、室温まで冷却後、粉碎し $20\text{ }\mu\text{m}$ 径のふるいにかけて複合化負極活物質を得た。実施例1と同様に電極を作製し、粉末X線回折測定および高分解能電子顕微鏡観察を行うとともに充放電試験を行った。

[0096] 得られた活物質 0.6 g に平均径 $3\text{ }\mu\text{m}$ の黒鉛 0.1 g と混合し、ポリイミドを 16 質量%となるように N -メチルピロリドン分散媒で調整した溶液に混ぜ、自転・公転ミキサーを用いて混合した。得られたペースト状のスラリーを厚さ $12\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に塗布して圧延した後、 400°C で2時間、 Ar ガス中にて熱処理した。得られた電極について、粉末X線回折測定および高分解能電子顕微鏡観察を行った。

[0097] (充放電試験)

次いで前記電極付き銅箔を $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ サイズに裁断した後、 10

0℃で12時間、真空乾燥し、試験電極とした。対極および参照極を金属Li、電解液をLiN(CF₃SO₂)₂(1M)のEC・DEC(体積比EC:DEC=1:2)溶液とした電池をアルゴン雰囲気中で作製し充放電試験を行った。充放電試験の条件は、参照極と試験電極間の電位差0.01Vまで1mAの定電流で充電し、その後定電圧での充電を行った(CC/CV充電)。放電は、1mAの定電流で1.5Vまで行った(CC放電)。さらにその後、参照極と試験電極間の電位差0.01Vまで6mAの定電流で充電、その後定電圧で充電し、6mAの定電流で1.5Vまで放電するというサイクルを100回繰り返し、この6mAでの充放電の1回目の放電容量に対する100回目の放電容量の比を放電容量維持率とした。

$$\text{放電容量維持率 (\%)} = (\text{100回目の放電容量}) / (\text{1回目の放電容量}) \times 100$$

[0098] 以下の実施例と比較例に関して表1にまとめた。以下の実施例および比較例については実施例1と異なる部分のみ説明し、その他の合成および評価手順については実施例1と同様に行ったので説明を省略する。

[0099] (実施例2)

実施例1と同様にボールミルで粉砕した一酸化ケイ素粒子をN₂雰囲気中、1300℃で1時間加熱処理を行った。得られた熱処理ケイ素酸化物粒子を用い、実施例1と同様の方法で炭素材料と複合化処理を行い、複合化負極活物質を作製した。実施例1と同様に電極を作製し粉末X線回折測定および高分解能電子顕微鏡観察を行うとともに充放電試験を行った。

[0100] (実施例3)

実施例1で作製した複合化粒子を用い、電極化の工程で1μmサイズのポリスチレン粒子を電極体積の15%ほどになるように添加した以外はすべて実施例1と同様の方法にて電極を作製した。実施例1と同様の充放電試験を

1 サイクル行い、試験後に解体して光学顕微鏡による電極の観察を行った。

[0101] (比較例1)

実施例1と同様に粉碎したケイ素酸化物粒子をAr雰囲気中、1100℃で1時間加熱して不均化処理を行った。得られた不均化ケイ素酸化物粒子を用い、焼成温度を900℃とした以外はすべて実施例2と同様の方法で炭素材と複合化処理を行い、複合化負極活物質を作製した。実施例1と同様に電極を作製し、粉末X線回折測定および高分解能電子顕微鏡観察を行うとともに充放電試験を行った。

[0102] [表1]

	初回放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例1	1131	88
実施例2	1040	87
比較例1	1058	70

[0103] 実施例1における電極の断面のTEM観察の結果、炭素質物に覆われたケイ素酸化物粒子と、その内部に2～5nm程度の複数の結晶性のケイ素ナノ粒子の存在を確認した。さらに、少なくともケイ素酸化物粒子と被覆炭素材との界面付近に、一部がケイ素酸化物側に入り込んだ形で粒子状の炭化ケイ素質粒子が存在することを確認した。

[0104] この結果は、1100℃の熱処理により、ケイ素酸化物が不均化反応を起こしてケイ素ナノ粒子を析出し、かつケイ素酸化物の表面部に析出したケイ素粒子が周りの炭素と反応して炭化ケイ素に変化したものと考えられる。この炭化ケイ素粒子は、リチウムとは反応せず、体積膨張を抑制するとともに、炭素材と接触することで導電性パスが確保され、サイクル寿命の向上が図られたものと思われる。

[0105] 実施例2では、ケイ素粒子の一部が酸窒化ケイ素(Si_2ON_2)化しているのが確認された。酸窒化ケイ素は、リチウムとは反応しないが、電子伝導性もイオン導電性もないため、容量においては若干低下している。しかし、サイクル性においては、劣化の進行が遅く、効果が見られている。

[0106] 一方、不均化によりケイ素ナノ粒子は析出したが炭素前駆体の焼成温度が低いために炭化ケイ素化が起こっていない比較例 1 の場合には、初期の容量としては特に差は見られないが、サイクルにおいて、劣化がより速く進行することが分かった。

[0107] 実施例 3 では、電極の断面の SEM 観察において、複合粒子の外側に約 $1\ \mu\text{m}$ サイズの空隙が多数形成されているのが観察された。この $1\ \mu\text{m}$ サイズの空隙はポリスチレン粒子が熱分解して生じたものである。空隙の体積は、負極全体の体積に対して、15%ほどであった。図 9 に、実施例 1（造孔剤無し）と実施例 3（造孔剤有り）の 1 サイクル後の電極の集電体の光学顕微鏡観察写真を示す。造孔を施したものは、通常の試験で見られるような凹凸（シワ）はほとんど見られず、ほぼ平坦な状態であった。また、実施例 3 の電極は、造孔剤としてのスチレン粒子を用いずに電極を作成した実施例 1 と比べてサイクル特性においてさらなる改善がみられた。電極密度が低下することでエネルギー密度は若干低くなるが、集電体にシワが形成されなくなったことで、電極の剥離や集電体の破れなどを防ぐことができるようになった。このように、複合体の外側に空隙を形成することで、体積膨張に対する応力緩和が効果的に図られることが分かった。同様な効果が、ポリスチレンと同じく電極の熱処理温度以下で熱分解する有機物を用いても起こることが確認されている。

[0108] 以上、本発明の実施の形態を説明したが、本発明はこれらに限られず、特許請求の範囲に記載の発明の要旨の範疇において様々に変更可能である。また、本発明は、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で種々に変形することが可能である。さらに、上記実施形態に開示されている複数の構成要素を適宜組み合わせることにより種々の発明を形成できる。

符号の説明

[0109] 10…活物質、11…ケイ素ナノ粒子、12…ケイ素酸化物粒子、13…リチウムと合金化しない粒子、20…負極活物質、21…炭素質物相、100…非水電解質電池用電極、101…負極合剤層、102…集電体、103…

負極活物質、１０４…導電材、１０５…結着剤、２００…非水電解質二次電池、２０１…捲回電極群、２０２…外装材、２０３…負極、２０４…セパレータ、２０５…正極、３００…電池パック、３０１…単電池、３０２…負極端子、３０３…正極端子、３０４…粘着テープ、３０５…組電池、３０６…プリント配線基板、３０７…サーミスタ、３０８…保護回路、３０９…通電用端子、３１０…正極側リード、３１１…正極側コネクタ、３１２…負極側リード、３１３…負極側コネクタ、３１４…配線、３１５…配線、３１６ a…プラス側配線、３１６ b…マイナス側配線、３１７…配線、３１８…保護シート、３１９…収納容器、３２０…蓋

請求の範囲

- [請求項1] ケイ素粒子を内部に有するケイ素酸化物を少なくとも含む粒子であり、
- 前記粒子の表層部に炭化ケイ素、窒化ケイ素と酸窒化ケイ素より選ばれる少なくとも一種を含む粒子が担持されていることを特徴とする非水電解質電池用電極活物質。
- [請求項2] 前記ケイ素酸化物を含む粒子が、酸化ケイ素相と前記酸化ケイ素相の内部にケイ素相とを含むことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質電池用電極活物質。
- [請求項3] 前記炭化ケイ素、窒化ケイ素と酸窒化ケイ素を含む粒子が、前記ケイ素酸化物の表層部に一部埋没して存在することを特徴とする請求項1に記載の非水電解質電池用電極活物質。
- [請求項4] 前記請求項1に記載の非水電解質電池用活物質を炭素質物で被覆してなることを特徴とする非水電解質電池用電極活物質。
- [請求項5] 集電体と、
- 前記集電体上に、前記請求項1乃至4のいずれか1項に記載の非水電解質電池用電極活物質と、導電助剤と、結着剤を含む電極合剤層とを有することを特徴とする非水電解質二次電池用電極。
- [請求項6] 前記電極合剤層の体積に対して、5%以上30%以下の空隙を前記電極合剤層内に含むことを特徴とする請求項5に記載の非水電解質二次電池用電極。
- [請求項7] 前記非水電解質電池用電極活物質の直径が前記電極合剤層101の厚みの90%以上であるものを含み、
- 前記前記電極合剤層101の厚みの90%以上の直径を有する非水電解質電池用電極活物質の個数は、前記電極合剤層に含まれる非水電解質電池用電極活物質の個数の20%以下であることを特徴とする請求項5に記載の非水電解質二次電池用電極
- [請求項8] 外装材と、

前記外装材内に収納された正極と、

前記外装材内に前記正極と空間的に離間して、セパレータを介在して収納された前記請求項 5 に記載の電極を用いた負極と、

前記外装材内に充填された非水電解質とを具備することを特徴とする非水電解質二次電池。

[請求項9] 前記請求項 8 に記載された非水電解質二次電池をセルとして用いた電池パック。

補正された請求の範囲

[2015年7月15日(15.07.2015)国際事務局受理]

- [請求項 1] (補正後) ケイ素粒子を内部に有するケイ素酸化物を少なくとも含む粒子であり、
前記複数の粒子の表層部に炭化ケイ素、窒化ケイ素と酸窒化ケイ素より選ばれる少なくとも一種を含む粒子が担持され、
前記粒子の表層部に炭化ケイ素、窒化ケイ素と酸窒化ケイ素より選ばれる少なくとも一種を含む粒子が担持された複数の粒子が炭素質物で複合化されてなり、
前記ケイ素酸化物と前記炭素の質量比で、 $0.2 \leq \text{ケイ素酸化物} / \text{炭素} \leq 2$ の範囲にあることを特徴とする非水電解質電池用電極活物質。
- [請求項 2] 前記ケイ素酸化物を含む粒子が、酸化ケイ素相と前記酸化ケイ素相の内部にケイ素相とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質電池用電極活物質。
- [請求項 3] 前記炭化ケイ素、窒化ケイ素と酸窒化ケイ素を含む粒子が、前記ケイ素酸化物の表層部に一部埋没して存在することを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質電池用電極活物質。
- [請求項 4] (削除)
- [請求項 5] (補正後) 集電体と、
前記集電体上に、前記請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質電池用電極活物質と、導電助剤と、結着剤を含む電極合剤層とを有することを特徴とする非水電解質二次電池用電極。
- [請求項 6] 前記電極合剤層の体積に対して、5%以上30%以下の空隙を前記電極合剤層内に含むことを特徴とする請求項 5 に記載の非水電解質二次電池用電極。
- [請求項 7] (補正後) 前記非水電解質電池用電極活物質の直径が前記電極合剤層の厚みの90%以上であるものを含み、
前記電極合剤層の厚みの90%以上の直径を有する非水電解質電池用電極活物質の個数は、前記電極合剤層に含まれる非水電解質電池用電極活物質の個数の20%以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の非水電解質二次電池用電極
- [請求項 8] 外装材と、
前記外装材内に収納された正極と、
前記外装材内に前記正極と空間的に離間して、セパレータを介在して収納された前記請求項 5 に記載の電極を用いた負極と、

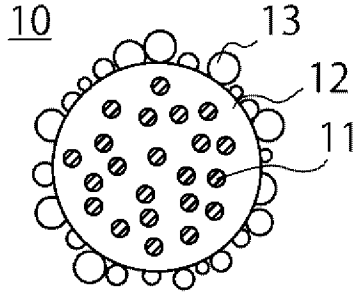
前記外装材内に充填された非水電解質とを具備することを特徴とする非水電解質二次電池。

[請求項 9] 前記請求項 8 に記載された非水電解質二次電池をセルとして用いた電池パック。

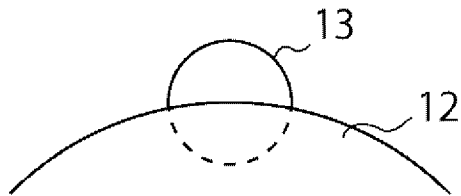
条約第19条(1)に基づく説明書

- (1) 請求項1において、「前記粒子の表層部に炭化ケイ素、窒化ケイ素と酸窒化ケイ素より選ばれる少なくとも一種を含む粒子が担持された複数の粒子が炭素質物で複合化されてなり」を追加する補正を行いました。この補正は、出願時明細書[0016]及び[0026]等の記載に基づきます。
- (2) 請求項1において、「前記ケイ素酸化物と前記炭素の質量比で、 $0.2 \leq \text{ケイ素酸化物} / \text{炭素} \leq 2$ の範囲にある」を追加する補正を行いました。この補正は出願時請求項4、出願時明細書[0035]等の記載に基づきます。
- (3) 請求項4を削除する補正を行いました。かかる補正に伴い、請求項5が引用する請求項番号を訂正しました。
- (4) 請求項7を補正しました。「前記電極合剤層101」を「前記電極合剤層」に変更しました。

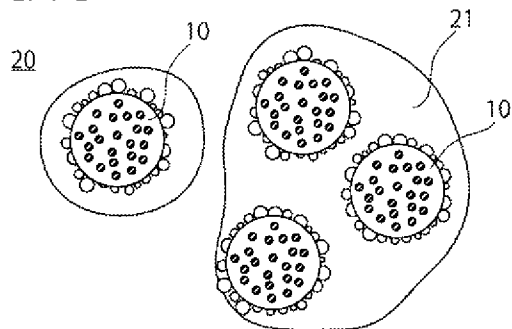
[図1]



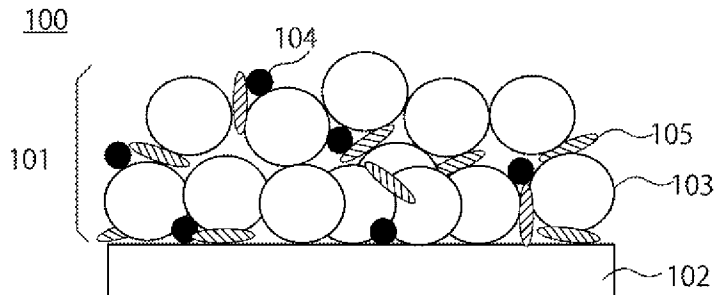
[図2]



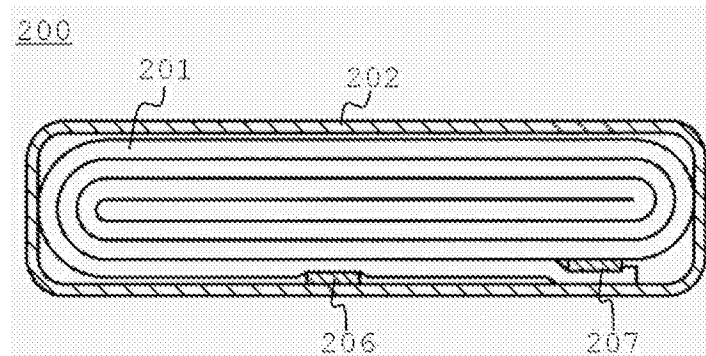
[図3]



[図4]



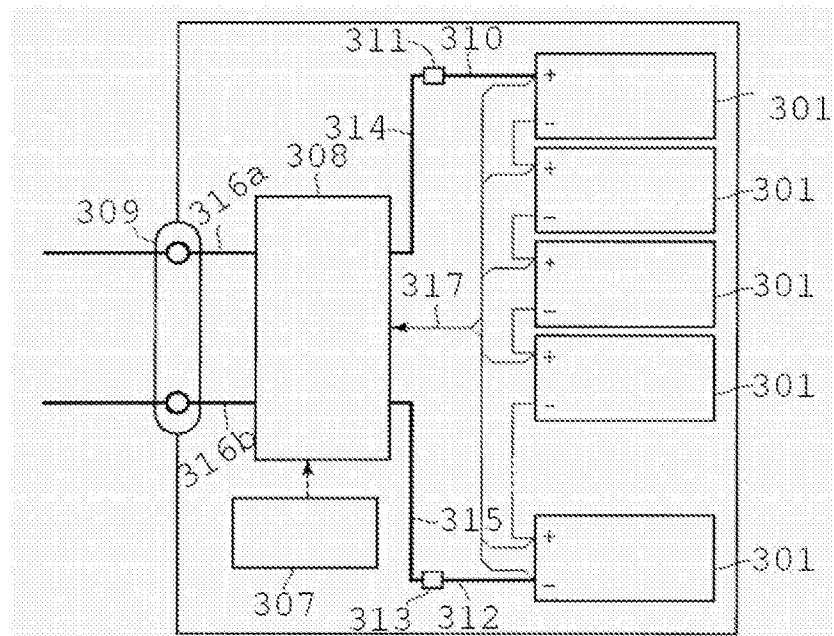
[図5]



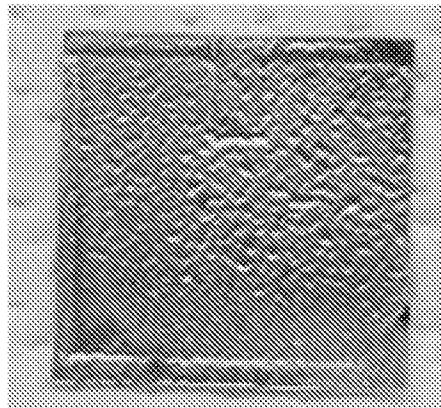
A cross-sectional view of a multi-layered structure 201. The structure consists of alternating layers of different materials, indicated by different hatching patterns. From top to bottom, the layers are: a top layer with diagonal hatching (205), a thin white layer (204), a thick layer with diagonal hatching (203), a thin white layer (204), a thick layer with diagonal hatching (205), a thin white layer (204), and a bottom layer with diagonal hatching (203). The entire structure is labeled 201 on the left.

[illegible]

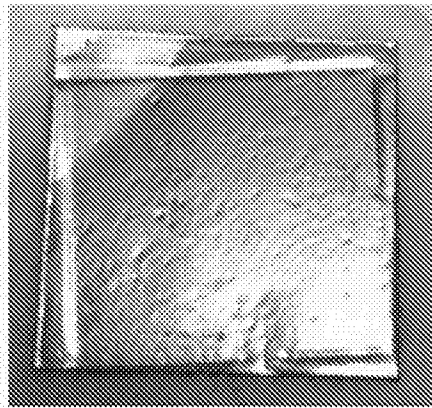
[図8]



[図9]



造孔無し
(実施例1)



造孔有り
(実施例3)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/48(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)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)

H01M4/48, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/38

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X Y	JP 2013-69674 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 18 April 2013 (18.04.2013), claims; paragraphs [0005] to [0088] & US 2013/0071750 A1 & EP 2573842 A1 & KR 10-2013-0031778 A	1-5, 8, 9 6, 7
Y	JP 2000-173594 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 June 2000 (23.06.2000), claims; paragraphs [0019] to [0022] & US 6605386 B1 & EP 1052712 A1 & WO 2000/033401 A1	6

☒ 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
11 June, 2014 (11.06.14)

Date of mailing of the international search report
24 June, 2014 (24.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057972

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-293943 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), paragraphs [0008] to [0071]; particularly, examples (Family: none)	7
A	JP 2012-178269 A (Toyota Industries Corp.), 13 September 2012 (13.09.2012), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2004-47404 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 February 2004 (12.02.2004), entire text & US 2003/0215711 A1 & EP 1363341 A2 & CN 1513922 A	1-9
A	JP 2005-56705 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 03 March 2005 (03.03.2005), entire text & US 2005/0031958 A1 & KR 10-2005-0016126 A & CN 1581535 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/48(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)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（I P C））

Int.Cl. H01M4/48, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/38

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X Y	JP 2013-69674 A（三星エスディアイ株式会社）2013.04.18, 特許請求の範囲、段落 0005-0088 & US 2013/0071750 A1 & EP 2573842 A1 & KR 10-2013-0031778 A	1-5, 8, 9 6, 7
Y	JP 2000-173594 A（松下電器産業株式会社）2000.06.23, 特許請求の範囲、段落 0019-0022 & US 6605386 B1 & EP 1052712 A1 & WO 2000/033401 A1	6
Y	JP 2005-293943 A（日本電池株式会社）2005.10.20, 段落	7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

小森 利永子

4 X

4 4 9 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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
	0008-0071 ; 特に実施例参照 (ファミリーなし)	
A	JP 2012-178269 A (株式会社豊田自動織機) 2012.09.13, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2004-47404 A (信越化学工業株式会社) 2004.02.12, 全文 & US 2003/0215711 A1 & EP 1363341 A2 & CN 1513922 A	1-9
A	JP 2005-56705 A (信越化学工業株式会社) 2005.03.03, 全文 & US 2005/0031958 A1 & KR 10-2005-0016126 A & CN 1581535 A	1-9