

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-110834

(P2016-110834A)

(43) 公開日 平成28年6月20日(2016.6.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38	5 H O 5 O
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	B
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587	
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/36	E
	HO 1 M 4/48	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 21 頁)		

(21) 出願番号	特願2014-247139 (P2014-247139)	(71) 出願人	000003078
(22) 出願日	平成26年12月5日 (2014.12.5)		株式会社東芝
			東京都港区芝浦一丁目1番1号
		(74) 代理人	100111110
			弁理士 美甘 徹也
		(74) 代理人	100111121
			弁理士 原 拓実
		(74) 代理人	100159938
			弁理士 砂井 正之
		(72) 発明者	越崎 健司
			東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
		(72) 発明者	深澤 孝幸
			東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
		最終頁に続く	

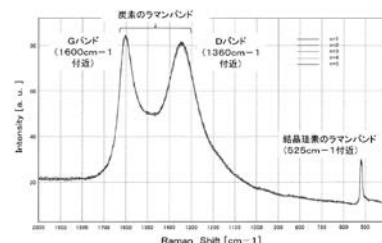
(54) 【発明の名称】 非水電解質電池用活物質、非水電解質電池用電極、非水電解質二次電池および電池パック

(57) 【要約】

【課題】高容量およびサイクル特性に優れた活物質を提供する。

【解決手段】実施形態の水電解質電池用活物質は、炭素質物と、前記炭素質物中に分散されたケイ素含有粒子の少なくとも2種から成る複合体であり、前記ケイ素含有粒子はケイ素、ケイ素合金およびケイ素酸化物のうち少なくとも1種を具備し、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおいて、 1575 cm^{-1} 以上 1625 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度I1を有するピークの半値幅(ΔG)が 100 cm^{-1} 以上 150 cm^{-1} 以下であり、前記 1575 cm^{-1} 以上 1625 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度I1を有するピークに対する 525 cm^{-1} 以上 550 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度I2を有するピークの強度比($I2/I1$)が0.25以上0.50以下である。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素質物と、前記炭素質物中に分散されたケイ素含有粒子の少なくとも 2 種から成る複合体であり、

前記ケイ素含有粒子は、ケイ素、ケイ素を含む合金およびケイ素酸化物のうち少なくとも 1 種を具備し、

アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおいて、 1575 cm^{-1} 以上 1625 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度 I_1 を有するピークの半値幅 (ΔG) が 100 cm^{-1} 以上 150 cm^{-1} 以下であり、前記 1575 cm^{-1} 以上 1625 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度 I_1 を有するピークに対する 500 cm^{-1} 以上 550 cm^{-1} 以下の範囲の最大強度 I_2 を有するピークの強度比 (I_2 / I_1) が 0.25 以上 0.50 以下である非水電解質電池用活物質。

10

【請求項 2】

前記ケイ素含有粒子の平均粒径が 10 nm 以上 500 nm 以下である請求項 1 記載の非水電解質電池用活物質。

【請求項 3】

請求項 1 および 2 のいずれかに記載の非水電解質電池用活物質を含有する活物質合剤層を有する非水電解質電池用電極。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の非水電解質電池用電極を用いた非水電解質電池。

20

【請求項 5】

請求項 4 に記載の非水電解質電池を用いた電池パック。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、非水電解質電池用活物質、非水電解質二次電池用負極、非水電解質二次電池および電池パックに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、急速なエレクトロニクス機器の小型化技術の発達により、種々の携帯電子機器が普及しつつある。そして、これら携帯電子機器の電源である電池にも小型化が求められており、高エネルギー密度を持つ非水電解質二次電池が注目を集めている。

30

特に、ケイ素、スズなどのリチウムと合金化する元素、非晶質カルコゲン化合物などリチウム吸蔵容量が大きく、密度の高い物質を用いる試みがなされている。中でもケイ素はケイ素原子 1 に対してリチウム原子を 4.4 の比率までリチウムを吸蔵することが可能である。このため、非水電解質二次電池の負極材として用いた場合には、質量あたりの負極容量は従来使用されている黒鉛質炭素を負極材として用いた場合の約 10 倍となる。しかし、ケイ素は、充放電サイクルにおけるリチウムの挿入脱離に伴う体積の変化が大きく活物質粒子の微粉化などサイクル特性に課題があった。

【0003】

40

前記課題を解決するために、ケイ素含有粒子と炭素質物とを複合化した活物質を用い、高容量化およびサイクル特性の向上を図ることが検討されている。しかしながら、このような活物質においても高容量化とサイクル特性の両立が不充分であり、さらなる高容量化およびサイクル特性の両立および向上が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 11 - 054123 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 119176 号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

実施形態は、非水電解質電池に用いた場合に、高容量およびサイクル特性に優れた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】

【0006】

本発明者らは、従来検討されているケイ素含有粒子と炭素質物とを複合化した活物質における炭素質物の性質が寿命特性に大きな影響を及ぼすという考えにいたり、炭素質物の特徴とサイクル特性の関係を検討した。

実施形態の活物質は、炭素質物と、炭素質物中に分散されたケイ素含有粒子の少なくとも2種から成る複合体であり、前記ケイ素含有粒子は結晶ケイ素およびケイ素酸化物を具備し、アルゴンイオンレーザラマンスペクトルにおいて、 1550 cm^{-1} 以上 1650 cm^{-1} 以下の範囲の最大強度 I_1 の半値幅が 100 cm^{-1} 以上 150 cm^{-1} 以下であり、 1550 cm^{-1} 以上 1650 cm^{-1} 以下の範囲の最大強度 I_1 に対する 475 cm^{-1} 以上 575 cm^{-1} 以下の範囲の最大強度 I_2 の強度比(I_2/I_1)が0.25以上0.50以下である。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】第1実施形態の活物質の断面の透過型電子顕微鏡による撮影画像である。

【図2】第1実施形態の活物質のアルゴンイオンレーザラマンスペクトルである。

【図3】第2実施形態の電極の概念図である。

【図4】第3実施形態の非水電解質電池の断面概念図である。

【図5】第3実施形態の非水電解質電池の拡大断面概念図である。

【図6】第4実施形態の電池パックの概念図である。

【図7】第4実施形態に係る電池パックの電気回路を示すブロック図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

(第1実施形態)

第1実施形態の非水電解質電池用活物質(以下「活物質」という場合もある)は、炭素質物と、炭素質物中に分散されたケイ素含有粒子の少なくとも2種から成る複合体であり、前記ケイ素含有粒子は、ケイ素、ケイ素を含む合金およびケイ素酸化物のうち少なくとも1種を具備し、アルゴンイオンレーザラマンスペクトルにおいて、 1550 cm^{-1} 以上 1650 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度 I_1 を有するピークの半値幅(ΔG)が 100 cm^{-1} 以上 150 cm^{-1} 以下であり、前記 1550 cm^{-1} 以上 1650 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度 I_1 を有するピークに対する 475 cm^{-1} 以上 575 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度 I_2 を有するピークの強度比(I_2/I_1)が0.25以上0.50以下である。

以下、実施形態の説明として、非水電解質電池の負極の活物質合剤層に用いる活物質として説明するが、実施形態の活物質は正極の活物質合剤層に用いる活物質にも用いることができる。また、活物質を用いた電極は、非水電解質二次電池に用いるものとして説明するが、実施形態の活物質を用いる電極は、様々な電池に用いることができる。

【0009】

実施形態で用いられる炭素質物は、少なくとも非晶質炭素を含んでいる。そして、この炭素質物中に後述するケイ素含有粒子が分散されている。好ましくは、ケイ素含有粒子の周囲に炭素質物が存在していることが好ましい。

実施形態の活物質を図1に示す。図1は、活物質の断面のTEM(Transmission Electron Microscope: 透過型電子顕微鏡)による画像である。。図1に見られるように、ケイ素含有粒子は濃い色で示され、ケイ素含有粒子以外の部分は薄い色で示される。図1中の黒い部分はケイ素含有粒子の一部が観察時に黒く写った部分であり、前記の濃い色の部分と同じだとみなせる。また、図1の活物質は断面の一番長い部分が $3\text{ }\mu\text{m}$ 程度あり、図1

10

20

30

40

50

で示されているのはその断面の一部であって、図 1 上側の珪素含有粒子がない部分は活物質の外側である。

図 1 の TEM - EDX 法による画像は、次の方法で測定される。まず、実施形態の活物質を具備する負極を製造し、作製した負極の活物質合剤層の切断面が平滑になるようイオンミリング法で前処理した後に TEM 観察を行う。活物質を観察するために負極を作製する理由は、活物質の断面を平滑化するイオンミリング法を適用するため活物質が固定された状態であることが望ましく、負極の形態が適しているからである。ただし、イオンミリング法を適用できる状態であれば負極以外の形態でもよく、さらに TEM 観察が可能となる平滑な活物質断面を形成できるのであれば他の方法を用いてもよい。得られたケイ素含有粒子の周囲に非晶質炭素があることは、上記と同じ方法で電極を前処理した後、TEM - EDX 法を用いることにより測定できる。具体的には、TEM による活物質内部の観察でケイ素含有粒子とケイ素含有粒子以外の部分を把握し、EDX によりケイ素含有粒子以外の部分に対し点分析での元素組成分析を行う。TEM - EDX の測定条件は、加速電圧が 200 kV、ビーム径は約 1 nm で行う。炭素質物が非晶質炭素であることは、TEM 画像で結晶格子が現れていないことにより判別することができる。測定の結果、ケイ素含有粒子以外の部分が非晶質であり、かつ炭素を 90 原子%以上含む箇所があれば、その部分は非晶質炭素であると判定する。なお、炭素が 100 原子%とは限らないのは、TEM - EDX 法の分析において、活物質作製時に混入した微小な不純物が検出されたり、あるいはケイ素含有粒子に対する非晶質炭素の量が少ない場合に非晶質炭素の周囲の物質が同時に検出されたりすることによる。

10

20

【0010】

炭素質物は、非晶質炭素以外の導電性炭素質物を含んでも良い。そのような炭素質物としては、グラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボン、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブとカーボンブラックからなる群から選ばれる 1 種類以上を用いることができる。これらは、活物質の導電性を高めたり、あるいは活物質の内部骨格として充放電時に活物質粒子が変形するのを抑制しやすくする点で好ましい。導電性炭素質物は、負極材料に導電性を付与するために用いられる。これら導電性炭素質物として、これらの物質を単独で用いてもよく、あるいは、複数の物質を組合せて用いてもよい。導電性炭素質物は、特に限定されないが、アスペクト比が 10 以上の繊維状カーボンが特に好ましい。繊維状カーボンとしては、繊維状をなすカーボンナノチューブ (CNT) 系のカーボン材等が用いられる。繊維状カーボンの平均直径は、5 nm 以上 1000 nm 以下であることが好ましく、7 nm 以上 100 nm 以下であることがより好ましい。繊維状カーボンの含有量は、多すぎると電池容量が減少してしまうため負極活物質中に 5 質量%以下含まれることが好ましい。

30

【0011】

実施形態で用いられるケイ素含有粒子は、ケイ素またはケイ素を含む合金を具備する。ケイ素含有粒子として、例えば、ケイ素またはケイ素を含む合金の粒子の表面が酸化されケイ素酸化物の被覆層を形成している形態や、ケイ素酸化物中にケイ素粒子が分散している形態などが挙げられる。ケイ素含有粒子であることは、前述の TEM - EDX 法による測定の結果、ケイ素を含む粒子があれば、その部分がケイ素含有粒子であると判定する。

40

ケイ素含有粒子の平均粒径は 10 nm 以上 500 nm 以下であることが望ましい。この平均粒径があまり小さいと炭素質物中への分散に偏りが生じ、非水電解質電池として用いた場合の充放電時に内部応力の局所的な発生により活物質が割れやすくなる。一方、この平均粒径があまり大きいと粒子内部にあるケイ素へのリチウムの拡散が遅くなり、充放電が進みにくくなる。このため、ケイ素含有粒子の平均粒径は 10 nm 以上 500 nm 以下であることが望ましい。さらに望ましい平均粒径は 20 nm 以上 400 nm 以下であり、さらには 30 nm 以上 300 nm 以下である。このようなケイ素含有粒子の粒径は、前述の TEM により活物質を観察し、得られた画像で無作為に選んだ 10 上のケイ素含有粒子のそれぞれに対し、無作為に選んだ 10 の方向のサイズの平均値を算出したものである。なお、ここで言う 10 の方向は同じような方向が重なっていないことを、無作為に選んだ

50

後に確認するものとする。

ただし、電池性能に影響を及ぼさない程度で、この粒径範囲から外れるケイ素含有粒子が含まれることは許容される。

【0012】

ケイ素含有粒子中のケイ素またはケイ素を含む合金の粒子は結晶質であることが望ましい。これは、結晶質である方が充放電サイクルに供した場合のサイクル特性に優れる傾向があるからである。また、ケイ素またはケイ素を含む合金の粒子の平均粒径は1 nm以上80 nm以下であることが望ましい。この平均粒径があまり小さいと非水電解質電池として用いた場合の充放電サイクルでケイ素同士で結合し粒成長するためサイクル特性が下がりやすくなり、一方この平均粒径があまり大きいとリチウムの挿入脱離がケイ素全体では起きにくくなる。このため、ケイ素またはケイ素を含む合金の平均粒径は1 nm以上80 nm以下であることが望ましい。さらに望ましい平均粒径は1 nm以上60 nm以下であり、さらには1 nm以上40 nm以下である。このようなケイ素の粒径は、前述のTEMにより活物質を観察し、ケイ素含有粒子の中でケイ素の結晶格子が見られる部分を結晶ケイ素とし、得られた画像で無作為に選んだ10以上の結晶ケイ素のそれぞれに対し、無作為に選んだ10の方向のサイズの平均値を算出したものである。なお、ここで言う10の方向は同じような方向が重なっていないことを、無作為に選んだ後に確認するものとする。ただし、電池性能に影響を及ぼさない程度で、この粒径範囲から外れる結晶ケイ素が含まれることは許容される。

10

20

【0013】

また、 Li_4SiO_4 などのリチウムシリケートが、ケイ素またはケイ素を含む合金の粒子の表面の酸化ケイ素の表面あるいは内部に分散されていてもよい。このリチウムシリケートは、例えば実施形態の活物質とリチウム塩を混合して熱処理を行うことにより、酸化ケイ素とリチウム塩の反応を起こしリチウムシリケートを形成させることができる。リチウム塩としては、水酸化リチウム、酢酸リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウムなどがある。表面の酸化ケイ素中には、他の添加物が含まれていても良い。

活物質は、Liの挿入脱離をする粒子であり、平均一次粒径が0.5 μm 以上100 μm 以下、比表面積が0

5 m^2/g 以上10 m^2/g 以下の粒子である。活物質の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、負極特性に大きく影響する。活物質は、平均一次粒径と比表面積が、上記の範囲であれば、安定して特性を発揮することができる。特に、平均一次粒径は1 μm 以上80 μm 以下であることが好ましく、さらには3 μm 以上30 μm 以下であることが好ましい。活物質の粒径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。同時に、集電体上に塗工を行う際に凝集や集電体変形の問題を起こしにくい。なお、活物質の平均一次粒径は、活物質をSEM (Scanning Electron Microscope: 走査型電子顕微鏡) で観察し、得られた画像で無作為に選んだ50以上の活物質のそれぞれに対し、無作為に選んだ10の方向のサイズの平均値を算出したものである。なお、ここで言う10の方向は同じような方向が重なっていないことを、無作為に選んだ後に確認するものとする。

30

40

また、活物質粒子の構造の保持およびケイ素含有粒子の凝集を防ぐために、活物質中に、ジルコニア又は安定化ジルコニアを含むことが好ましい。ケイ素含有粒子の凝集を防ぐことで、サイクル特性が向上するという利点がある。

【0014】

実施形態における活物質は、アルゴンイオンレーザラマンスペクトルにおいて、1575 cm^{-1} 以上1625 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度I1を有するピークの半値幅が100 cm^{-1} 以上150 cm^{-1} 以下であり、前記1575 cm^{-1} 以上1625 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度I1を有するピークに対する475 cm^{-1} 以上575 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度I2を有するピークの強度比(I2/I1)が0.25以上0.50以下である。

50

図2に実施形態の活物質のアルゴンイオンレーザーラマンスペクトルの一例を示す。実施形態においては、同じ測定試料を連続して5回測定した結果を重ね書きすることで、測定に再現性があることを確認する。実施形態においては、得られたラマンスペクトルにおけるピークのベース値とピーク値の差をピークの強度とする。ピークのベース値は、当該ピークよりラマンシフト $[\text{cm}^{-1}]$ が大きい側で、かつ当該ピークに向かい強度が大きくなっていく直前の強度を指す。具体的には、 500 cm^{-1} の間で強度が5%大きくなった範囲のラマンシフト $[\text{cm}^{-1}]$ が大きい側の点の強度を用いることが望ましい。図2の場合、 1600 cm^{-1} 付近（正確には $1600\sim 1605\text{ cm}^{-1}$ ）のピークのベース値は 1800 cm^{-1} の強度を用い、 525 cm^{-1} 付近（正確は $516\sim 518\text{ cm}^{-1}$ ）のピークのベース値は 550 cm^{-1} の強度を用いる。なお、 1360 cm^{-1} 付近のピークのベース値については、 1480 cm^{-1} の強度ではなく 1800 cm^{-1} の強度を用いる。この理由は、図2に見られるように、 1480 cm^{-1} 付近では 1360 cm^{-1} 付近のピークのすそと 1600 cm^{-1} 付近のピークのすそが重なっており、測定上のベースの状態とは異なるからである。

【0015】

実施形態の活物質は、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおいて、 1525 cm^{-1} 以上 1625 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度 I_1 を有するピークの半値幅（ ΔG ）が 100 cm^{-1} 以上 150 cm^{-1} 以下である。この半値幅の範囲を有することで、高いサイクル特性を得ながら、同時に活物質内部の導電性を実用上問題のない大きさとすることができる。

アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルの測定条件は、活物質の粉末を試料室内に設置した後、励起波長は 514.5 nm 、レーザーパワーは 10 mW 、測定はマクロモードで行う。レーザーのスポット径は約 $100\text{ }\mu\text{m}$ である。。

図2は、実施形態の活物質の一例に対しこのような条件を用いて測定したラマンスペクトルである。 1600 cm^{-1} 付近に存在するピーク、すなわち 1575 cm^{-1} 以上 1625 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度 I_1 を有するピークは一般的にGバンドと呼ばれており、その半値幅である ΔG は、大きくなるほど一般的に黒鉛化度が低くなる。本実施形態では、 ΔG が 100 cm^{-1} 以上の領域でサイクル特性が向上することを見出した。これは、黒鉛化度が低い方が、充放電によるケイ素の膨張収縮による応力で変形しにくいことによる。一方、 ΔG があまり大きいとサイクル特性は高いものの、非晶質炭素の導電性が下がり、高い充放電レートを適用しにくくなる問題が生じる可能性がある。このため、この半値幅は、 100 cm^{-1} 以上 150 cm^{-1} 以下とした。より好ましくは 100 cm^{-1} 以上 120 cm^{-1} 以下であり、さらに好ましくは 105 nm^{-1} 以上 115 nm^{-1} 以下である。

【0016】

実施形態の活物質は、 ΔG が上記を満たし、 1575 cm^{-1} 以上 1625 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度 I_1 を有するピークに対する 500 cm^{-1} 以上 550 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度 I_2 を有するピークの強度比（ I_2/I_1 ）が 0.25 以上 0.50 以下である。この強度（ I_2/I_1 ）の範囲を有することで高いサイクル特性を有することができる。 525 cm^{-1} の付近のピーク、すなわち 00 cm^{-1} 以上 550 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度 I_2 を有するピークは、結晶ケイ素のラマンバンドであり、 1600 cm^{-1} 付近のピークに対する 525 cm^{-1} 付近のピークの強度比（ I_2/I_1 ）が高いということは、結晶ケイ素の周囲にある非晶質炭素の厚みが小さいことを示している。この強度比があまり小さいと活物質作製工程において非晶質炭素の原料から熱分解ガスが発生する影響が大きくなり、活物質中の結晶ケイ素の近くに細孔が多く形成されやすくなるため、非水電解質電池に用いた場合に充放電時に非晶質炭素が割れやすくなり、サイクル特性が低くなりやすい。一方、この強度比があまり大きいと充放電サイクルにより結晶ケイ素の周囲から非晶質炭素が剥離しやすくなり、サイクル特性が低くなる問題がある。このため、本実施形態では、 1575 cm^{-1} 以上 1625 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度 I_1 を有するピークに対する 500 cm^{-1} 以上 550 cm^{-1} 以下の範囲の最大強度

I 2 を有するピークの強度比 (I_2 / I_1) を 0.25 以上 0.50 以下とした。好ましくは、0.25 以上 0.40 以下であり、さらに好ましくは 0.30 以上 0.35 以下である。

【0017】

アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおいて、炭素質物の結晶状態を表すために 1360 cm^{-1} 付近のピーク、すなわち 1320 cm^{-1} 以上 1380 cm^{-1} 以下に範囲に最大強度 (I_D) を有するピークは、一般的に D バンドと呼ばれている。一般に、 1575 cm^{-1} 以上 1625 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度 I_1 を有するピークと、前記 1360 cm^{-1} 付近に最大強度 (I_G) を有するピークとの強度比 (I_1 / I_G) を評価することが多い。実施形態の活物質では、 I_1 / I_G は 0.9 以上 1.1 以下の範囲になることが多い。ただし、これはサイクル特性を高めるための必要条件ではなく、実施形態の活物質を製造した結果として得られるものである。

10

【0018】

(製造方法)

次に、非水電解質電池用活物質の製造方法について説明する。

活物質は、ケイ素、または、ケイ素 - 酸化ケイ素原料等のケイ素原子を含む粒子と、少なくとも炭素質物の炭素前駆体を分散媒を用いて混合し混合物を得て、その後、得られた混合物を乾燥・固化後に焼成することで作製される。

【0019】

ケイ素原子を含む粒子として、たとえば SiO_x ($0 < x \leq 1.5$) 粒子が挙げられる。このような粒子としては、結晶ケイ素の微粒子表面が酸化被膜で覆われた粒子や、一酸化ケイ素を不活性ガス中で 1100 程度に加熱し内部に結晶ケイ素を析出させた粒子などがある。ケイ素原子を含む粒子の平均一次粒径は 10 nm 以上 500 nm 以下であることが好ましく、さらに 30 nm 以上 300 nm 以下が好ましい。また、ケイ素原子を含む粒子としてはケイ素を含む合金の粒子も挙げられる。ここで言う合金として、たとえばケイ素 - チタン合金を用いることができる。

20

【0020】

炭素前駆体としては、加熱による熱分解で非晶質炭素を形成する物質が用いられるが、糖類および糖酸が特に適しており、その中でもスクロース、ラクトース、マルトース、トレハロース、セロビオース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、アスコルビン酸、グルクロン酸が好ましい。これら炭素前駆体は、混合過程の前に平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるよう粉碎しておくことが望ましい。

30

【0021】

分散媒としては、水、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン等のケトン類、N-メチルピロリドン、オレイン酸あるいはリノール酸等の脂肪酸、エチレングリコールあるいはプロピレングリコール等のグリコール類を挙げることができる。あるいは、これらにバインダ剤あるいは界面活性剤を混合した液でも良い。分散媒を用いた混合法としては、固相に対する液相の量が少ない固練り法でも良いし、あるいは固相に対する液相の量が多い混合攪拌法でも良い。混合攪拌法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。また、混合プロセスの一部で加熱しながら混合を行ってもよい。どのような混合法が良いかは、ケイ素原子を含む粒子、炭素前駆体、分散媒の種類あるいはそれらの配合比によって決まるものであり、製造された活物質のアルゴンイオンレーザーラマンスペクトルが上記実施形態の活物質になるよう、それら組合せを選別することになる。なお、活物質の特性は上記の原料の種類および量、および混合法の組合せのみでなく、以下に述べる活物質の作製条件にも影響される。そのため、最終的にはこれらすべての組合せを経て得られた活物質が本発明の範囲に入ることが必要である。

40

【0022】

混合により得られた混合物は、乾燥・固化を行い固形物を得る。乾燥は、たとえば大気中で静置したり、加熱をすることで行える。乾燥は、減圧下で行ってもよいし、空気等のガスを流通させた状態で行ってもよい。乾燥は、分散媒を気化させ混合物内から減少させ

50

ることを目的としており、分散媒の沸点や蒸気圧に応じて適切な方法を選別する。

【0023】

乾燥・固化により得られた固形物は、焼成を行う。焼成は、アルゴン（Ar）等の不活性雰囲気下にて加熱を行い、炭素前駆体を非晶質炭素に変化させると共に、 SiO_x を不均化反応させケイ素粒子を得ることで炭素質物と、炭素質物中に分散されたケイ素含有粒子の少なくとも2種から成る複合体を得る。焼成の好ましい温度は、600 以上1500 以下の範囲、好ましくは800 以上1300 以下、さらに好ましくは、 以上 以下である。温度が下がるほど非晶質炭素の結晶性は低くなり、温度が上がるほど非晶質炭素の結晶性は高くなりやすい。焼成時間は、1時間以上12時間以下、好ましくは 時間以上 時間以下、さらに好ましくは 時間以上 時間以下である。

10

【0024】

（第2実施形態）

第2実施形態に係る非水電解質電池用電極は、第1実施形態に係る非水電解質電池用活物質を含有する活物質合剤層を有する。具体的には、集電体と、集電体の片面あるいは両面に、炭素質物と炭素質物中に分散されたケイ素含有粒子の少なくとも2種から成る複合体を含む活物質と結着剤を含有する活物質合剤層とを有するものである。以下、負極を例に実施形態の電極について説明するが、正極に実施形態の電極を用いてもよい。また、以下の説明では、非水電解質二次電池を例に実施形態を説明するが、実施形態の電極を様々な電池に用いることができる。

【0025】

20

図3は第2実施形態の電極の概念図である。第2実施形態の負極100は、負極合剤層102と負極集電体101とを含む。負極合剤層102は負極集電体101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102は、負極活物質と、導電材と結着剤とを含む。結着剤は、負極合剤層と負極集電体101を接合する。

【0026】

負極合剤層102の厚さは1 μm 以上150 μm 以下の範囲であることが好ましい。従って負極集電体101の両面に担持されている場合は負極合剤層102の合計の厚さは2 μm 以上300 μm 以下の範囲となる。片面の厚さのより好ましい範囲は10 μm 以上100 μm 以下であり、さらに好ましくは30 μm 以上100 μm 以下である。この範囲であると負極100を備えた非水電解質電池の大電流放電特性とサイクル特性が大幅に向上する。

30

【0027】

負極合剤層102の負極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、負極活物質が57質量%以上95質量%以下、導電剤が3質量%以上20質量%以下、結着剤が2質量%以上40質量%以下の範囲にすることが好ましい。負極活物質、導電剤および結着剤の配合割合をこの範囲内とすることにより、負極100を備えた非水電解質電池の良好な大電流放電特性とサイクル特性が得られる。

【0028】

実施形態の負極集電体101は、負極合剤層102と結着する導電性の部材である。負極集電体101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られる。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。負極集電体101の厚さは5 μm 以上20 μm 以下であることが好ましい。負極集電体101の厚さが、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。

40

導電剤は、負極100の導電性を高める効果があり、負極合剤層102中に分散して存在することが好ましい。導電剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等が挙げられる。導電剤は、鱗片状、破碎状、繊維状等の形状のものが用いられる。これらの導電剤は、1種を単独で用いられるか、または、2種以上を組み合わせで用いられる。導電剤もLiの挿入脱離を行うことができる場合が多いが、その充放電容量は本発明の活物質と比較して小さい。本発明ではLiの挿入脱離を主として担い、炭素質物と、炭素

50

質物中に分散されたケイ素含有粒子の少なくとも2種から成る複合体を活物質とし、上記物質を導電剤とする。

結着剤は、分散された負極活物質の間隙を埋めて、負極活物質と導電剤を結着させ、また、負極活物質と負極集電体101とを結着させる。結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリアクリル酸、アルギン酸やセルロースなどの多糖類およびその誘導体、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、ポリアミド、ポリアミドイミド等が挙げられる。これらの中でも、負極集電体101との結着力が高く、負極活物質同士の結着力を高められる点から、イミド骨格を有するポリイミド等のポリマーがより好ましい。結着剤は、1種を単独で用いられるか、または、2種以上を組み合わせて用いられる。2種以上を組み合わせて用いる場合、負極活物質同士の結着に優れた結着剤と、負極活物質と負極集電体101との結着に優れた結着剤との組み合わせや、硬度の高い結着剤と柔軟性に優れた結着剤との組み合わせを採用することにより、負極100の寿命特性を向上することができる。

【0029】

次に、負極の製造方法について説明する。

まず、負極活物質、導電剤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する。

次いで、スラリーを集電体101に塗布し、乾燥して負極合剤層102を形成した後、プレスを施すことにより負極100が作製される。なお、プレスの圧力によって、集電体101への負極活物質の埋め込み度合いを調節することができる。プレス圧力が0.2kN/cmより低いと負極集電体101に対する負極活物質の埋め込みがあまり生じないため好ましくない。また、プレス圧力が10kN/cmより高いと、負極活物質や集電体101が割れる等の破損が生じるため好ましくない。従って、スラリーを乾燥させてなる負極活物質層102のプレス圧力は、0.5kN/cm以上5kN/cm以下が好ましい。なお、ここで言うプレス圧力はローラープレス機を用いた場合の数値であり、プレス時に測定される圧力[kN]を、負極合剤層の幅[cm]で除した値である。負極合剤層の幅とは、ローラープレス機のロール軸に対し平行な方向の長さであり、たとえば上から見て長方形をした負極合剤層が斜めにローラープレス機に通された場合は、代表的な長さを採用するものとする。

本実施形態に係る非水電解質電池用負極によれば、上述の第1の実施形態に係る非水電解質電池用活物質を用いて形成されているので、この負極を適用した非水電解質電池の高容量およびでありつつサイクル特性が向上する。

【0030】

(第3実施形態)

次に、第3実施形態に係る非水電解質電池を説明する。

第3実施形態に係る非水電解質電池は、第2実施形態の非水電解質電池用電極を用いる。具体的には、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。

以下、本実施形態に係る非水電解質二次電池の構成部材である負極、正極、非水電解質、セパレータ、外装材について、詳細に説明する。

(1) 負極

負極としては、上述の第2の実施形態に係る負極が用いられる。

(2) 正極

正極は、正極集電体と、この正極集電体の片面もしくは両面に形成され、正極活物質、導電剤および結着剤を含む正極合剤層とを備える。導電剤および結着剤は、任意成分である。

正極合剤層の片面の厚さは、1μm以上150μm以下の範囲であること好ましく、30μm以上120μm以下であることがより好ましい。従って、正極集電体の両面に、正

10

20

30

40

50

極合剤層が設けられている場合、正極合剤層の厚さの合計は、 $2\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の範囲となる。

正極合剤層の厚さが、上記の範囲内であると、正極を備えた非水電解質二次電池の大電流放電特性とサイクル特性が大幅に向上する。

正極活物質としては、種々の酸化物、例えば、二酸化マンガン、リチウムマンガン複合酸化物、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、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ）、リチウムマンガン複合酸化物（例えば、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 ）が用いられる。これらの正極活物質を用いることにより、非水電解質二次電池は高電圧が得られるために好ましい。

正極活物質の平均一次粒径は、 $100\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均一次粒径が 100nm 以上の正極活物質は、工業生産上の取り扱いが容易である。また、平均一次粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の正極活物質は、リチウムイオンの固体内拡散をスムーズに進行させることができる。

導電剤は、正極活物質の集電性能を高めて、正極活物質と正極集電体との接触抵抗を抑える。導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、人工黒鉛、天然黒鉛、炭素繊維、導電性ポリマー等を含むものが挙げられる。

導電剤の種類は、1種類または2種類以上にすることができる。

結着剤は、分散された正極活物質の間隙を埋め、正極活物質と導電剤を結着させ、また、正極活物質と正極集電体とを結着させる。

結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ素系ゴム、ポリアクリル酸を含む有機物が挙げられる。

結着剤の種類は、1種類または2種類以上にすることができる。

また、結着剤を分散させるための有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド（DMF）等が用いられる。

正極合剤層における、正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質が80質量%以上95質量%以下、導電剤が3質量%以上20質量%以下、結着剤が2質量%以上7質量%以下の範囲にすることが、この正極を備えた非水電解質電池において、良好な大電流放電特性とサイクル特性を得られるために好ましい。

正極集電体は、正極合剤層と結着する導電性の部材である。正極集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板が用いられる。

正極集電体の厚さは、 $8\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。正極集電体の厚さが、この範囲内であることが好ましい理由は、電極強度と軽量化のバランスがとれるからである。

次に、正極の製造方法について説明する。

まず、正極活物質、導電剤およ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する。

次いで、スラリーを正極集電体上に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成した後、プレスを施すことにより正極が得られる。

また、正極は、正極活物質、結着剤および必要に応じて配合される導電剤をペレット状に形成して正極合剤層とし、これを正極集電体上に配置することにより作製されてもよい。

（3）非水電解質

非水電解質としては、非水電解液、電解質含浸型ポリマー電解質、高分子電解質または無機固体電解質が用いられる。

非水電解液は、非水溶媒（有機溶媒）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。

非水溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート（以下、「第1溶媒」と言う。）と、環状カーボネートより低粘度の非水溶媒（以下、「第2溶媒」と言う。）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。

10

20

30

40

50

第2溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)等の鎖状カーボネート、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(GBL)、アセトニトリル(AN)、酢酸エチル(EA)、トルエン、キシレン、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、このドナー数があまり大きいと、Liイオンとの結合が強くなりすぎ、Liイオン伝導度を下げるため、ドナー数が16.5以下であることがより好ましい。

第2溶媒の粘度は、25において2.8cmp以下であることが好ましい。第1溶媒と第2溶媒の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、体積比で1.0%以上80%以下であることが好ましく、20%以上75%以下であることがより好ましい。この第2溶媒の体積比があまり小さいと非水電解液の粘度が高くなるためにLiイオン伝導度が下がり、一方、第2溶媒の体積比があまり大きいとPCやECの働きが阻害されLiイオン伝導度が下がるため、前記範囲が好ましい。

非水電解質に含まれる電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF₆)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、および、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム[LiN(CF₃SO₂)₂]等のリチウム塩が挙げられる。これらの中でも、六フッ化リン酸リチウムまたは四フッ化ホウ酸リチウムを用いることが好ましい。非水電解質に含まれる非水溶媒に対する電解質の溶解量は、0.5mol/L以上2.0mol/L以下であることが好ましい。電解質の溶解量があまり小さいとイオンの移動が起きにくくなるためLiイオン伝導度が下がり、一方電解質の溶解量があまり2.0mol/Lを超えると非水電解液の粘度が高くなるためにLiイオン伝導度が下がるからである。

(4) セパレータ

セパレータは、正極と負極の間に配置される。

セパレータは、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、セルローズ、または、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)を含む多孔質フィルム、または、合成樹脂製不織布から形成される。これらの中でも、ポリエチレンまたはポリプロピレンから形成された多孔質フィルムは、一定温度において溶融し、電流を遮断することが可能であるため、安全性を向上できるため好ましい。

セパレータの厚さは、5 μ m以上30 μ m以下であることが好ましく、10 μ m以上25 μ m以下であることがより好ましい。セパレータの厚さが5 μ m未満では、セパレータの強度が著しく低下し、内部ショートを生じ易くなるおそれがある。一方、セパレータの厚さが30 μ mを超えると、正極と負極の間の距離が大きくなって、内部抵抗が大きくなるおそれがある。

セパレータは、120で1時間放置したときの熱収縮率が20%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましい。セパレータの熱収縮率が20%を超えると、加熱により正極と負極の間でショートする可能性が大きくなる。

セパレータは、多孔度が30%以上70%以下であることが好ましく、35%以上70%以下であることがより好ましい。

セパレータの多孔度が上記の範囲内であることが好ましい理由は、次の通りである。多孔度が30%未満では、セパレータにおいて高い電解質保持性を得ることが難しくなるおそれがある。一方、多孔度が70%を超えると、セパレータに十分な強度が得られなくなるおそれがある。

セパレータは、空気透過率が30秒/100cm³以上500秒/100cm³以下であることが好ましく、50秒/100cm³以上300秒/100cm³以下であることがより好ましい。

空気透過率が30秒/100cm³未満では、セパレータに十分な強度が得られなくなるおそれがある。一方、空気透過率が500秒/100cm³を超えると、セパレータにおいて高いリチウムイオン移動度が得られなくなるおそれがある。

(5) 外装材

正極、負極および非水電解質が収容される外装材としては、金属製容器や、ラミネートフィルム製外装容器が用いられる。

金属製容器としては、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄、ステンレス等からなる金属缶で角形、円筒形の形状のものが用いられる。また、金属製容器の厚さは、1 mm以下であることが好ましく、より好ましくは0.5 mm以下、さらに好ましくは0.2 mm以下である。

アルミニウム合金としては、マグネシウム、亜鉛、珪素等の元素を含む合金が好ましい。アルミニウム合金中に、鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属を含む場合、その含有量は100 ppm以下であることが好ましい。アルミニウム合金からなる金属製容器は、アルミニウムからなる金属製容器よりも強度が飛躍的に増大するため、金属製容器の厚さを薄くすることができる。その結果、薄型で軽量かつ高出力で放熱性に優れた非水電解質二次電池を実現することができる。

10

ラミネートフィルムとしては、例えば、アルミニウム箔を樹脂フィルムで被覆した多層フィルム等が挙げられる。樹脂フィルムを構成する樹脂としては、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)等の高分子化合物が用いられる。また、ラミネートフィルムの厚さは、0.5 mm以下であることが好ましく、0.2 mm以下であることがより好ましい。アルミニウム箔の純度は、99.5%以上であることが好ましい。

なお、本実施形態は、扁平型(薄型)、角型、円筒型、コイン型、ボタン型等の種々の形態の非水電解質二次電池に適用することができる。

20

また、本実施形態に係る非水電解質二次電池は、上記の正極および負極からなる電極群に電氣的に接続されるリードをさらに具備することができる。本実施形態に係る非水電解質二次電池は、例えば、2つのリードを具備することもできる。その場合、一方のリードは、正極集電タブに電氣的に接続され、他方のリードは、負極集電タブに電氣的に接続される。

リードの材料としては、特に限定されないが、例えば、正極集電体および負極集電体と同じ材料が用いられる。

本実施形態に係る非水電解質二次電池は、上記のリードに電氣的に接続され、上記の外装材から引き出された端子をさらに具備することもできる。本実施形態に係る非水電解質二次電池は、例えば、2つの端子を具備することもできる。その場合、一方の端子は、正極集電タブに電氣的に接続されたリードに接続され、他方の端子は、負極集電タブに電氣的に接続されたリードに接続される。

30

端子の材料としては、特に限定されないが、例えば、正極集電体および負極集電体と同じ材料が用いられる。

【0031】

(6) 非水電解質二次電池

次に、本実施形態に係る非水電解質電池の一例として、図4および図5に示す扁平型非水電解質二次電池(非水電解質二次電池)200について説明する。図4は第3実施形態の非水電解質電池の断面概念図、図5は図4中に示すA部の拡大断面概念図である。

40

【0032】

図4に示すヒスでイン改質二次電池200は、扁平状の捲回電極群201が、外装材202内に収納されて構成されている。外装材202は、ラミネートフィルムを袋状に形成したものでもよく、金属製の容器であってもよい。また、扁平状の捲回電極群201は、外側、すなわち外装材202側から、負極203、セパレータ204、正極205、セパレータ204の順で積層された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る。最外層に位置する電極は負極203であり、この負極203は、負極集電体203aの電池内面側の片面のみに負極合剤層203bが形成された構成を有する。最外層以外の負極203は、負極集電体203aの両面に負極合剤層203bが形成された構成を有する。また、正極205は、正極集電体205aの両面に正極合剤層205bが形成さ

50

れた構成を有する。なお、セパレータ 204 に代えて、上述したゲル状の非水電解質を用いてもよい。

【0033】

図 4 に示す捲回電極群 201 は、その外周端近傍において、負極端子 206 が最外周の負極 203 の負極集電体 203a に電氣的に接続されている。正極端子 207 は内側の正極 205 の正極集電体 205a 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 の外部に延出されるか、外装材 202 に備えられた取り出し電極に接続される。

ラミネートフィルムからなる外装材を備えた非水電解質二次電池 200 を製造する際は、負極端子 206 および正極端子 207 が接続された捲回電極群 201 を、開口部を有する袋状の外装材 202 に装入し、液状非水電解質を外装材 202 の開口部から注入し、外装材 202 の開口部を負極端子 206 及び正極端子 207 を挟んだ状態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完全密封させる。

また、金属容器からなる外装材を備えた非水電解質二次電池 200 を製造する際は、負極端子 206 および正極端子 207 が接続された捲回電極群 201 を、開口部を有する金属容器に装入し、液状非水電解質を外装材 202 の開口部から注入し、さらに、金属容器に蓋体を装着して開口部を封口させる。

【0034】

負極端子 206 としては、例えば、リチウムに対する電位が 1 V 以上 3 V 以下の範囲において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。負極端子 206 は、負極集電体 203a との接触抵抗を低減するために、負極集電体 203a と同様の材料であることが好ましい。

正極端子 207 としては、リチウムに対する電位が 3 V 以上 4.25 V の範囲において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。

【0035】

以下、非水電解質二次電池 200 の構成部材である外装材 202、負極 203、正極 205、セパレータ 204 および非水電解質について詳細に説明する。

(1) 外装材

外装材 202 としては、上記の外装材が用いられる。

(2) 負極

負極 203 としては、上記の負極が用いられる。

(3) 正極

正極 205 としては、上記の正極が用いられる。

(4) セパレータ

セパレータ 204 としては、上記のセパレータが用いられる。

(5) 非水電解質

非水電解質としては、上記の非水電解質が用いられる。

第 3 の実施形態に係る非水電解質電池は、前述した図 4 および図 5 に示す構成のものに限らず、例えば、積層型電極群が外装材内に収納されて構成を用いることもできる。積層型電極群は、正極と負極とを、その間にセパレータを介在させながら交互に積層した構造を有する。

正極は複数枚存在し、それぞれが正極集電体と、正極集電体の両面に担持された正極活物質含有層とを備える。

負極は複数枚存在し、それぞれが負極集電体と、負極集電体の両面に担持された負極活物質含有層とを備える。

各負極の負極集電体は、一辺が負極から突出している。突出した負極集電体は、帯状の

10

20

30

40

50

負極端子に電氣的に接続されている。帯状の負極端子の先端は、外装材から外部に引き出されている。また、正極の正極集電体は、負極集電体の突出辺と反対側に位置する辺が正極から突出している。正極から突出した正極集電体は、帯状の正極端子に電氣的に接続されている。帯状の正極端子の先端は、負極端子とは反対側に位置し、外装材の辺から外部に引き出されている。

これらの積層型電極群を用いた非水電解質二次電池を構成する各部材の材質、配合比、寸法等は、図４および図５において説明した非水電解質二次電池２００の各構成部材と同様の構成である。

以上説明した本実施形態によれば、非水電解質二次電池を提供することができる。

本実施形態に係る非水電解質二次電池は、負極と、正極と、非水電解質と、セパレータと、外装材と、を具備する。負極は、上述の第１の実施形態に係る非水電解質電池用負極材料を用いて形成されている。

【００３６】

(第４実施形態)

次に、第４実施形態に係る電池パックを説明する。

第４実施形態に係る電池パックは、上記第３実施形態に係る非水電解質二次電池（即ち、単電池）を１つ以上有する。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６は第４実施形態の電池パックの概念図及び図７は第４実施形態に係る電池パックの電気回路を示すブロック図である。図６に示す電池パック３００においては、単電池３０１として図４に示す扁平型非水電解質電池２００を使用している。

【００３７】

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３０３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６および図７に示すように互いに電氣的に直列に接続されている。

【００３８】

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７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。

【００３９】

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。これらの正極側コネクタ３１１、負極側コネクタ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。

【００４０】

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、図６においては図示を省略しているが、単電池３０５の近傍に設けられると共に、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

10

20

30

40

50

いるリチウム電極が挿入される。図 5 及び図 6 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。

【0041】

図 6 に示すように、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。

【0042】

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。

【0043】

図 6、図 7 においては単電池 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。

【0044】

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。

以下に具体的な実施例を挙げ、その効果について述べる。

【0045】

(実施例 1)

次のような条件で実施例 1 の負極活物質を得た。ケイ素原子を含む粒子としてケイ素粉末（平均粒径 40 nm）1.5 g を用い、スクロース粉末 2.5 g を加え、メノウ乳鉢で乾式混合を 5 分間行った。次に、この混合粉にスボイトを用いてエタノールを添加し、30 分間混練を行った。このようにして得られた混練物を、アルミナのこう鉢に入れた後、150 のホットプレートの上に 1 時間放置し、乾燥させた。得られた固化物を、Ar 雰囲気下 1000 で 3 時間保持し焼成した。焼成後の物質をメノウ乳鉢で粉碎し、篩い分けにより - 45 マイクロメートルの負極活物質を得た。

【0046】

(充放電試験)

得られた負極活物質に平均径 3 μ m のグラファイト 15 質量%、ポリイミド 8 質量%を分散媒として N-メチルピロリドンを用いて混練し厚さ 12 μ m の銅箔上に塗布して圧延した後、250 で 2 時間、Ar ガス中にて熱処理し、所定のサイズに裁断した後、100 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 LiPF₆ (1 M) 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製造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 0.01 V まで 1 mA / cm² の電流密度で充電、さらに 0.01 V で 24 時間の定電圧充電を行い、放電は 1 mA / cm² の電流密度で 1.5 V まで行った。さらに、

参照極と試験電極間の電位差 0.01 V まで 1 mA / cm² の電流密度で充電、1 mA / cm² の電流密度で 1.5 V まで放電するサイクルを行い、放電容量の推移を測定した。に対し、放電容量が初回の放電容量の 80 % を維持することができたサイクル数をサイクル寿命とし、評価を行った。

【0047】

(ラマン分光分析)

実施例 1 において得られた活物質について、ラマン分光分析を行った。結果として得られたスペクトルを図 2 に示す。測定は Horiba Jobin Yvon 製 T-64000 を用い、活物質の粉末を試料室内に設置した後、分析条件は、励起波長は 514.5 nm、レーザーパワーは 10 mW、測定はマクロモードで行った。レーザーのスポット径は約 100 μm とした。

10

【0048】

(活物質内部の構造観察および組成分析)

実施例 1 において得られた試験電極について、電極をイオンミリング法で薄片化した後、TEM-EDX 法による観察・分析を行い、負極活物質内にケイ素含有粒子があることを確認し、かつそれらの周囲の元素組成を調べ、ケイ素含有粒子が非晶質炭素の中に分散していることを確認した。このときの TEM 画像を図 1 に示す。測定は日立ハイテクノロジーズ製 H-9000NAR (TEM) および日立ハイテクノロジーズ製 HF-2000 (EDX) を用い、加速電圧 200 kV、ビーム径は約 1 nm の条件で行った。

20

【0049】

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。なお、いずれの場合も実施例 1 同様に、ケイ素含有粒子が非晶質炭素中に分散していることが確認された。

【0050】

(実施例 2)

スクロース粉末の代わりにアスコルビン酸粉末を 2.7 g 用いること以外は実施例 1 と同じ方法で、実施例 2 の負極活物質を作製した。

【0051】

(実施例 3)

スクロース粉末を 2.5 g の代わりに 1.9 g 用いること以外は実施例 1 と同じ方法で、実施例 3 の負極活物質を作製した。

30

【0052】

(実施例 4)

焼成を 1000 で 3 時間の代わりに 900 で 1 時間 30 分とすること以外は実施例 2 と同じ方法で、実施例 4 の負極活物質を作製した。

(実施例 5)

焼成を 1000 で 3 時間の代わりに 900 で 3 時間とすること以外は実施例 2 と同じ方法で、実施例 4 の負極活物質を作製した。

40

(実施例 6)

焼成を 1000 で 3 時間の代わりに 1000 で 1 時間 30 分とすること以外は実施例 2 と同じ方法で、実施例 4 の負極活物質を作製した。

【0053】

(比較例 1)

ケイ素原子を含む粒子としてケイ素粉末 (平均粒径 40 nm) 1.5 g に、スクロース粉末 2.5 g、水 6 g、エタノール 12 g を加え、さらに YSZ ボール (0.2 mm) を入れ、遊星型ボールミルで混合を行った。吸引ろ過法により YSZ ボールと分離した液に対し、質量比で塩酸を 2、水を 2、エタノールを 1 の比率で混合した液を 0.5 g 加え、攪拌した後、室温で 1 週間放置して乾燥・固化させた。得られた固化物を、Ar 雰囲気下 1000 で 3 時間保持し焼成した。焼成後の物質をメノウ乳鉢で粉碎し、篩い分けによ

50

り - 45 マイクロメートルの負極活物質を得た。

【0054】

(比較例2)

ケイ素原子を含む粒子としてケイ素粉末(平均粒径40nm)1.5gに、フルフリルアルコール2.2g、エタノール20gを加え、さらにYSZボール(0.2mm)を入れ、遊星型ボールミルで混合を行った。吸引ろ過法によりYSZボールと分離した液をアルミカップに入れ、80℃ホットプレートで30分、150℃ホットプレートで1時間放置して乾燥・固化させた。得られた固化物を、Ar雰囲気下1000℃で5時間保持し焼成した。焼成後の物質をメノウ乳鉢で粉碎し、篩い分けにより-45マイクロメートルの負極活物質を得た。

10

【0055】

(比較例3)

フルフリルアルコールを2.2gの代わりに2.1g、エタノールを20gの代わりに12g用いた以外は比較例2と同じ方法で、比較例3の負極活物質を作製した。

(比較例4)

焼成を1000℃で3時間の代わりに900℃で1時間とすること以外は実施例2と同じ方法で、比較例4の負極活物質を作製した。

(比較例5)

焼成を1000℃で3時間の代わりに900℃で1時間とすること以外は比較例2と同じ方法で、比較例5の負極活物質を作製した。

20

(比較例6)

焼成を1000℃で3時間の代わりに950℃で3時間とすること以外は比較例1と同じ方法で、比較例6の負極活物質を作製した。

【0056】

実施例1~6および比較例1~6のアルゴンイオンレーザーラマンスペクトル解析および充放電試験の結果を上記の表1にまとめる。なお、表1ではアルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1575 cm^{-1} 以上 1625 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度I1を有するピークの半値幅を ΔG 、 1575 cm^{-1} 以上 1625 cm^{-1} 以下の範囲に最大強度I1を有するピークに対する 500 cm^{-1} 以上 550 cm^{-1} 以下の範囲の最大強度I2を有するピークの強度比を $I2/I1$ としている。

30

【0057】

【表 1】

	ΔG	I_2/I_1	初回放電容量 (mAh/g)	サイクル寿命
実施例 1	104	0.32	2276	81
実施例 2	113	0.28	2227	95
実施例 3	110	0.46	2386	89
実施例 4	143	0.34	2201	78
実施例 5	134	0.33	2210	79
実施例 6	123	0.30	2211	81
比較例 1	109	0.21	2256mAh/g	54
比較例 2	97	0.12	2193mAh/g	46
比較例 3	98	0.28	2205mAh/g	48
比較例 4	152	0.30	2273	39
比較例 5	153	0.13	2292	36
比較例 6	128	0.18	2272	49

【0058】

実施例 1～6 は、 ΔG が 100 cm^{-1} 以上 150 cm^{-1} 以下である。それと同時に実施例 1～6 は I_2/I_1 が 0.25 以上 0.50 以下である。これら実施例の活物質は、初回放電容量 (mAh/g) が高く、サイクル寿命が長い。これに対し、比較例 1、6 は、 ΔG が 100 cm^{-1} 以上 150 cm^{-1} 以下であるが、 I_2/I_1 が 0.25 以上 0.50 以下の範囲から外れている。比較例 2、5 は、 ΔG が 100 cm^{-1} 以上 150 cm^{-1} 以下の範囲から外れており、かつ I_2/I_1 が 0.25 以上 0.50 以下の範囲から外れている。比較例 3、4 は I_2/I_1 が 0.25 以上 0.50 以下であるが、 ΔG が 100 cm^{-1} 以上 150 cm^{-1} 以下の範囲から外れている。これら比較例の活物質は、初回放電容量が実施例と同等であるが、サイクル寿命が実施例に比較し低いものであった。

【0059】

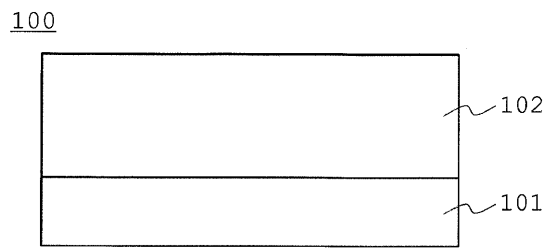
以上、実施形態について説明したが、実施形態はこれらに限られず、特許請求の範囲に記載の発明の要旨の範疇において様々に変更可能である。また、実施する形態は、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で種々に変形することが可能である。さらに、上記実施形態に開示されている複数の構成要素を適宜組み合わせることにより種々の発明を形成できる。

【符号の説明】

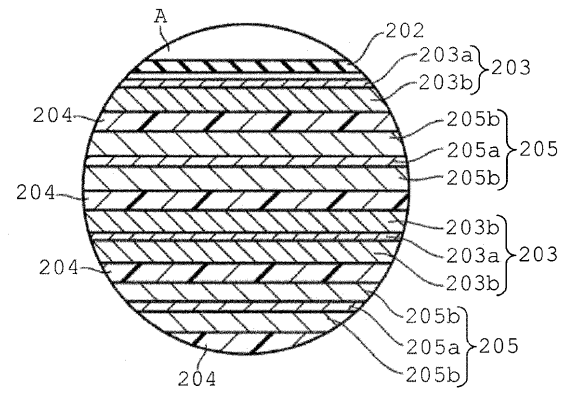
【0060】

100 ... 非水電解質電池用電極、101 ... 負極集電体、102 ... 負極合剤層、200 ... 非水電解質二次電池、200 ... 捲回電極群、200 ... 袋状外装材、202 ... 負極、203 ... セパレータ、204 ... 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

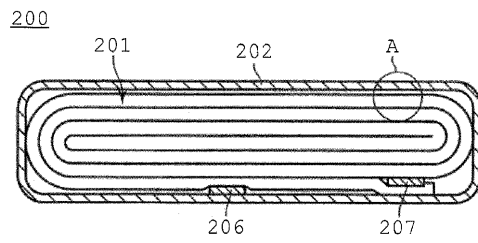
【図 3】



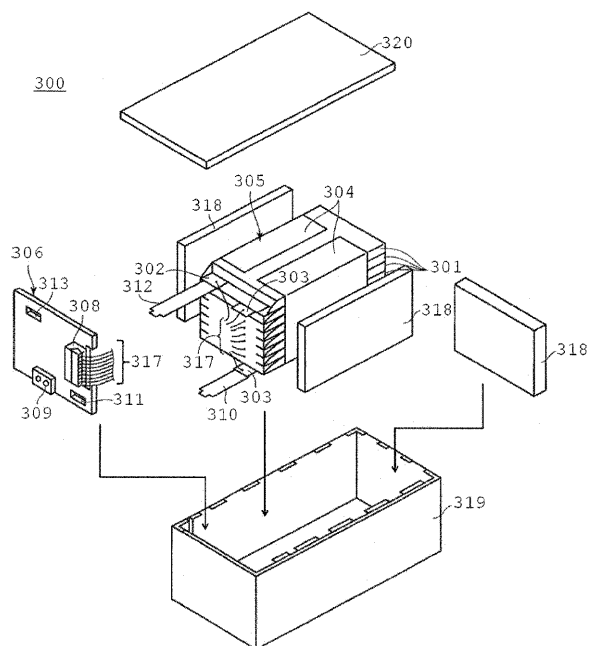
【図 5】



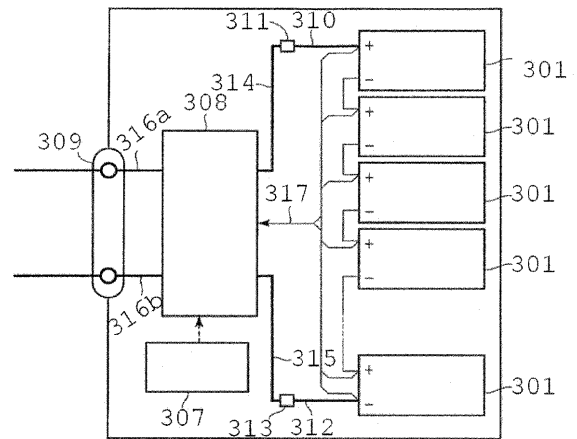
【図 4】



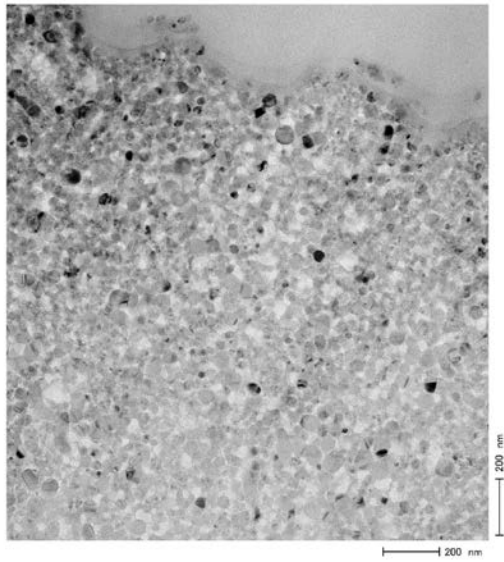
【図 6】



【図 7】

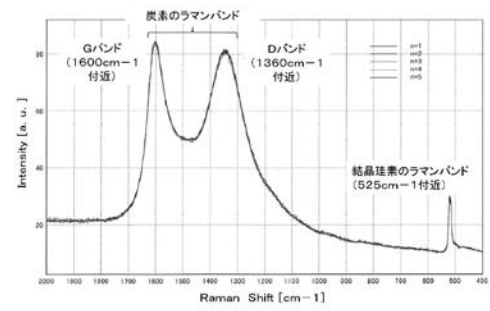


【図 1】



1

【図 2】



2

フロントページの続き

(72)発明者 村松 美穂
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 森田 朋和
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 久保木 貴志
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 喜多 由美子
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA15 CA05 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08 CB09
CB11 CB29 DA11 EA23 EA24 HA05 HA13