(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
2013 年 8 月 22 日(22.08.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/122115 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053434

(22) 国際出願日: 2013 年 2 月 13 日(13.02.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-029988 2012 年 2 月 14 日(14.02.2012) JP
特願 2012-080655 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP
特願 2012-112317 2012 年 5 月 16 日(16.05.2012) JP
特願 2012-141100 2012 年 6 月 22 日(22.06.2012) JP
特願 2012-167659 2012 年 7 月 27 日(27.07.2012) JP
特願 2012-183037 2012 年 8 月 22 日(22.08.2012) JP
特願 2012-275819 2012 年 12 月 18 日(18.12.2012) JP
特願 2012-275820 2012 年 12 月 18 日(18.12.2012) JP
特願 2013-005457 2013 年 1 月 16 日(16.01.2013) JP
特願 2013-014416 2013 年 1 月 29 日(29.01.2013) JP

(71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 有川 雄也(ARIKAWA Yuuya); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 岡安 輝之(OKAYASU Teruyuki); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 藤田 梨恵(FUJITA Rie); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 酒井 葵(SAKAI Aoi); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 藤森 尚美(FUJIMORI Naomi); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 上野 信彦(UENO Nobuhiko); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 丸 直人(MARU Naoto); 〒3000332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目３番１号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０階 栄光特許事務所 Tokyo (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, IS, KE, KG, KM, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: NEGATIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY, AND NEGATIVE ELECTRODE AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY USING SAID ACTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称 : 非水系二次電池負極用活物質並びにそれを用いた負極及び非水系二次電池

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a negative-electrode active material for a non-aqueous secondary battery, said active material being useful in the manufacture of a non-aqueous secondary battery that has low initial irreversible capacity from decomposition of a non-aqueous electrolyte solution and exhibits little gas production and excellent charge/discharge-cycle stability. The present invention pertains to a negative-electrode active material for a non-aqueous secondary battery, said active material containing the following: an active material (A) into/from which lithium ions can be inserted/removed; and an organic compound (B) that has low solubility in the non-aqueous electrolyte solution, has a pi-conjugated structure, and exhibits an electrical conductivity at 25°C of at most 0.1 S/cm.

(57) 要約: 本発明は、非水系電解液の分解による初期不可逆容量、ガス発生が少なく、充放電サイクルにおける安定性に優れた非水系二次電池の製造に有用な非水系二次電池負極用活物質を提供することを目的とする。 本発明は、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な活物質（Ａ）と有機化合物（Ｂ）を含有する非水系二次電池負極用活物質であって、前記有機化合物（Ｂ）が非水系電解液に難溶であり、π共役構造を有し、且つ２５℃における電気伝導率が０．１Ｓ／ｃｍ以下である非水系二次電池負極用活物質に関する。

WO 2013/122115 A1

明　細　書

発明の名称 ：

非水系二次電池負極用活物質並びにそれを用いた負極及び非水系二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系電解液の分解による初期不可逆容量及びガス発生が少なく、充放電サイクルにおける安定性に優れた非水系二次電池の製造に有用な非水系二次電池負極用活物質に関する。本発明はさらに、前記活物質を用いて得られる非水系二次電池用負極及び前記負極を備える非水系二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気自動車等の開発等を背景に、高エネルギー密度型電池として、非水系二次電池であるリチウムイオン二次電池の研究が盛んに行なわれている。リチウムイオン二次電池については、負極用活物質として、黒鉛等の炭素材料を使用することが知られている。

中でも、黒鉛化度の大きい黒鉛は、リチウムイオン二次電池用の負極用活物質として用いた場合、黒鉛のリチウム吸蔵の理論容量である３７２ｍＡｈ／ｇに近い容量が得られ、さらに、コスト・耐久性にも優れることから、負極用活物質として好ましいことが知られている。

[0003] 上記のような炭素材料を、リチウムイオン二次電池の負極用活物質として使用した場合、通常、炭素材料の表面に、結着剤等に用いられる高分子化合物や非水系電解液との反応によってＳＥＩ（Ｓｏｌｉｄ　Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ　Ｉｎｔｅｒｆａｃｅ）と呼ばれる保護被膜が形成される。ＳＥＩにより、炭素材料と電解液との接触が防がれ、活性な炭素材料による電解液の分解等が抑制される。その結果、負極表面の化学的安定性が保たれることも知られている。

[0004] しかしながら、炭素材料を負極用活物質として使用したリチウムイオン二次電池においては、ＳＥＩ被膜生成や、副反応生成物としてのガス発生によ

って、初期サイクル時の充放電不可逆容量が増大し、結果として、高容量化に至らないといった課題があった。さらには、安定なＳＥＩ被膜が形成されることで、負極における界面抵抗（負極抵抗）が上昇し、電池の入出力特性が低下するという課題もあった。

[0005] 上記の問題を解決するために、負極用活物質である炭素材料を高分子などで被覆する技術が知られている。例えば、特許文献１には、炭素材料の表面にイオン伝導性高分子や水溶性高分子からなる被覆層が設けられている非水系二次電池が開示されている。特許文献１によれば、ポリエチレンオキサイド等のイオン伝導性高分子やポリビニルアルコール等の水溶性高分子（スチレン－無水マレイン酸共重合体の加水分解物）からなる被覆層が、非水電解質層の分解を抑制したり、または非水電解質層の構成成分の分解生成物が負極表面上へ堆積することを抑制する等の機能を果たす。このことによって、初期充放電効率の向上、サイクル特性の向上に寄与することが記載されている。

[0006] しかしながら、上記のような高分子では炭素材料に対する接着性が不十分であり、初期放電効率、サイクル特性、及び安定性が未だ不十分であった。

[0007] そこで接着性がよい官能基としてアミノ基が注目され、特許文献２には炭素材料に脂肪族アミノ基を側鎖に有する有機高分子を付着させてなる炭素材料が開示されている。

この文献には、有機高分子としてポリアリルアミンが最も好ましく、効果としては有機高分子を付着させて表面改質することにより、非水系二次電池負極用活物質として使用した時の不可逆容量を低減することができると記載されている。

[0008] また特許文献３には、炭素材料と炭素材料を被覆する少なくとも第３級窒素原子を主鎖に有する有機高分子とで構成された電極材料が開示されている。この文献には有機高分子としてポリエチレンイミンが最も好ましく、効果としては炭素材料の比表面積を低下させることで放電特性を改善できる旨が記載されている。

[0009] また、特許文献４には、負極を製造する場合に、水中で負に帯電する水溶性高分子物質（ポリスチレンスルホン酸やマレイン酸が共重合されているポリスチレンスルホン酸）で表面の少なくとも一部が被覆された炭素を負極用活物質として含有するものを用い、かつ非水系電解液としてプロピレンカーボネートよりも高い電位で還元される化合物を含有するものを用いた非水系二次電池が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：日本国特開平１１－１２０９９２号公報

特許文献2：日本国特開２００２－１１７８５１号公報

特許文献3：日本国特開２００７－９５４９４号公報

特許文献4：日本国特開２００２－１３４１７１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、本発明者らの検討によると、特許文献１に開示されている高分子はイオン伝導性高分子や水溶性高分子であり、このような高分子を炭素材料に被覆することによって初期充放電効率やサイクル特性が向上すると記載されているものの、実際には電解液によって高分子が膨潤してしまい、更には炭素材料に対する高分子被膜の接着性が不十分であることから、改善する余地のある技術であった。

[0012] 一方、特許文献２には炭素材料表面への接着性がよい官能基であるアミノ基を有した高分子を炭素材料に付着させた炭素材料が開示されているが、このような炭素材料を負極用活物質として用いると初期充放電効率は向上するものの、高分子のイオン伝導性が不十分であることから負極の界面抵抗（負極抵抗）が上昇してしまう傾向があることが明らかとなった。

また、特許文献３及び４に記載の技術では、何も被覆しない炭素材料に比べると初期充放電効率は多少向上するものの、やはり被覆による負極抵抗の

上昇、及び電解液の還元分解を十分に抑制出来ないため、ガス発生の抑制及び、サイクル特性の十分な改善効果は得られなかった。

[0013] 本発明は、かかる背景技術に鑑みてなされたものであり、非水系二次電池において、負極抵抗の上昇を抑制しつつ、初期充放電効率を一層改善でき、かつ充放電サイクルに伴う容量ロスも低減された非水系二次電池負極用活物質を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な活物質（Ａ）（以下、「活物質（Ａ）」ともいう。）と、有機化合物（Ｂ）と、を含有する非水系二次電池負極用活物質において、有機化合物（Ｂ）として従来とは異なる化合物を適用することによって、負極抵抗の上昇を抑制しつつ、初期充放電効率、ガス発生抑制効果を向上でき、且つサイクル特性に優れた非水系二次電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

具体的には、本発明における有機化合物（Ｂ）は少なくとも３つの条件、つまり非水系電解液に対して難溶性であること、π共役構造を有すること、及び２５℃における電気伝導率が０．１Ｓ／ｃｍ以下であること、を満たす化合物である。

[0015] ここで前記有機化合物（Ｂ）を含む本発明に係る非水系二次電池負極用活物質が前記効果を奏する詳細は不明であるが、発明者らの検討の結果、優れた電池特性は次のような効果によると考えられる。

すなわち、非水系二次電池負極用活物質層中に上述したような特徴を有する有機化合物（Ｂ）と活物質（Ａ）とを含有させると、有機化合物（Ｂ）が有するπ共役構造が活物質（Ａ）の表面に特異的に作用し、活物質（Ａ）表面の活性を抑制する効果がある。さらに、前記π共役構造は活物質（Ａ）表面と有機化合物（Ｂ）との間に高い吸着性を付与することができる。

[0016] また、有機化合物（Ｂ）が非水系電解液に難溶であることで、活物質（Ａ）に吸着した有機化合物（Ｂ）が非水系電解液に膨潤することを抑制する効

果に加え、活物質（Ａ）表面と有機化合物（Ｂ）との間に高い吸着性を付与することが出来る。

[0017] 更に、有機化合物（Ｂ）に関して、２５℃における電気伝導率が０．１Ｓ／ｃｍ以下の低伝導性材料であることで、非水系二次電池負極用活物質に含有される有機化合物（Ｂ）の表面上で電解液が還元分解されることを抑制することが出来る。

[0018] 即ち本発明の要旨は、下記に示すとおりである。

＜１＞ リチウムイオンの挿入・脱離が可能な活物質（Ａ）と、有機化合物（Ｂ）と、を含有する非水系二次電池負極用活物質であって、

前記有機化合物（Ｂ）が非水系電解液に難溶であり、π共役構造を有し、且つ２５℃における電気伝導率が０．１Ｓ／ｃｍ以下である、非水系二次電池負極用活物質。

[0019] また、本発明の他の要旨は、下記に示すとおりである。

＜２＞ 前記有機化合物（Ｂ）がイオン性基及び芳香環を有する、前記＜１＞に記載の非水系二次電池負極用活物質。

＜３＞ 前記有機化合物（Ｂ）の重量平均分子量が５００以上、１００万以下である、前記＜１＞又は＜２＞に記載の非水系二次電池負極用活物質。

＜４＞ 前記有機化合物（Ｂ）の含有量が、前記活物質（Ａ）に対して０．０１質量％以上、１０質量％以下である、前記＜１＞～＜３＞のいずれか一に記載の非水系二次電池負極用活物質。

＜５＞ 前記活物質（Ａ）が人造黒鉛、天然黒鉛、非晶質炭素、シリコン、及びシリコン酸化物からなる群より選ばれる少なくとも１種である、前記＜１＞～＜４＞のいずれか一に記載の非水系二次電池負極用活物質。

＜６＞ リチウムイオンの挿入・脱離が可能な活物質（Ａ）と、有機化合物（Ｂ）と、を含有する非水系二次電池負極用活物質であって、前記有機化合物（Ｂ）がイオン性基及び芳香環を有し、且つ２５℃における電気伝導率が０．１Ｓ／ｃｍ以下である、非水系二次電池負極用活物質。

＜７＞ 非水系電解液に７５℃で３日間浸漬した際の前記非水系電解液への

前記有機化合物（Ｂ）の溶出量が、前記有機化合物（Ｂ）全体の３０質量％以下である、前記＜６＞に記載の非水系二次電池負極用活物質。

＜８＞　前記有機化合物（Ｂ）が有するイオン性基が、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基及びそれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも１種のイオン性基である、前記＜６＞又は＜７＞に記載の非水系二次電池負極用活物質。

＜９＞　前記有機化合物（Ｂ）が高分子化合物であり、前記高分子化合物がカルボン酸基若しくはスルホン酸基又はそれらの塩を有するモノマーと芳香環を有するモノマーとを構造単位として含み、前記高分子化合物の重量平均分子量が５００以上１００万以下である、前記＜６＞～＜８＞のいずれか一に記載の非水系二次電池負極用活物質。

＜１０＞　前記有機化合物（Ｂ）が、ポリスチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸リチウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、スチレン－スチレンスルホン酸共重合体、スチレン－スチレンスルホン酸リチウム共重合体、スチレン－スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体、ポリアニリンスルホン酸、ポリビニル安息香酸、ポリビニル安息香酸リチウム、ポリビニル安息香酸ナトリウム、スチレン－ビニル安息香酸共重合体、スチレン－ビニル安息香酸リチウム共重合体、スチレン－ビニル安息香酸ナトリウム共重合体、ナフタレンスルホン酸リチウム及びナフタレンスルホン酸ナトリウムからなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物である、前記＜６＞～＜９＞のいずれか一に記載の非水系二次電池負極用活物質。

[0020]　また、本発明の他の要旨は、＜１１＞　非水系電解液に難溶であり、π共役構造を有し、且つ２５℃における電気伝導率が０．１Ｓ／ｃｍ以下である、非水系二次電池負極用活物質に用いる有機化合物、に存する。

[0021]　また、本発明の他の要旨は、＜１２＞　前記＜１＞～＜１０＞のいずれか一に記載の非水系二次電池負極用活物質を用いて形成される、非水系二次電池用負極、に存する。

また、本発明の他の要旨は、＜１３＞　リチウムイオンを吸蔵・放出可能

な正極及び負極、並びに、電解質を備える非水系二次電池であって、前記負極が前記＜１２＞に記載の非水系二次電池用負極である、非水系二次電池、に存する。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、初期不可逆容量及びガス発生が少なく、充放電サイクルにおける安定性に優れた非水系二次電池の製造に有用な、優れた非水系二次電池負極用活物質を提供することができる。また、前記非水系二次電池負極用活物質を用いた非水系二次電池用負極及び当該負極を備える非水系二次電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の内容を詳細に述べる。なお、以下の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、これらの形態に特定されるものではない。

ここで、“重量％”と“質量％”とは同義であり、また単に“ｐｐｍ”と記載した場合は、“重量ｐｐｍ”のことを示す。

[0024] ［非水系二次電池負極用活物質］

＜活物質（Ａ）＞

本発明の非水系二次電池負極用活物質（以下、単に「本発明の活物質」ともいう。）は活物質（Ａ）を含有する。活物質（Ａ）は、その骨格中にリチウムイオンを吸蔵・放出することができる材料であれば特に制限されない。

その例としては、黒鉛、非晶質炭素、黒鉛化度の小さい炭素質物に代表される種々の炭素材料、シリコン系材料、スズ系材料が挙げられる。これらについては詳述するが、中でも人造黒鉛、天然黒鉛、非晶質炭素、シリコン、及びシリコン酸化物からなる群より選ばれる少なくとも１種であることがリチウム貯蔵容量、サイクル特性、コストのバランスの点から好ましい。またこれらを炭素質物、例えば非晶質炭素や黒鉛化物で被覆したものを用いても良い。

本発明ではこれらを単独で、又は二種以上を組み合わせて使用することが

できる。また、上記材料には酸化物やその他金属を含んでいてもよい。

[0025] 前記活物質（Ａ）の形状は特に制限されず、球状、薄片状、繊維状、不定形粒子などから適宜選択して用いることができるが、好ましくは球状である。

前記炭素材料の種類としては、人造黒鉛、天然黒鉛、非晶質炭素、黒鉛化度の小さい炭素質物等が挙げられるが、低コストと電極作製のし易さの点から、人造黒鉛または天然黒鉛が好ましく、天然黒鉛がより好ましい。

これら炭素材料は、不純物の少ないものが好ましく、必要に応じて種々の精製処理を施して用いる。

[0026] 前記天然黒鉛としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土壌黒鉛等が挙げられる。前記鱗状黒鉛の産地は、主にスリランカであり、前記鱗片状黒鉛の産地は、主にマダガスカル、中国、ブラジル、ウクライナ、カナダ等であり、前記土壌黒鉛の主な産地は、朝鮮半島、中国、メキシコ等である。

これらの天然黒鉛の中で、土壌黒鉛は一般に粒径が小さいうえ、純度が低い。これに対して、鱗片状黒鉛や鱗状黒鉛は、黒鉛化度が高く不純物量が低い等の長所があるため、本発明において好ましく使用することができる。

[0027] 前記天然黒鉛の形状は、本発明の効果を発揮する観点から、好ましくは球形であり、活物質（Ａ）として特に好ましくは球形化天然黒鉛である。

更に具体的には、高純度化した鱗片状の天然黒鉛に球形化処理を施して得られた球形化天然黒鉛である。前記球形化処理の方法については後述する。

[0028] 前記人造黒鉛としては、例えば、コールタールピッチ、石炭系重質油、常圧残油、石油系重質油、芳香族炭化水素、窒素含有環状化合物、硫黄含有環状化合物、ポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリビニルブチラール、天然高分子、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド、フルフリルアルコール樹脂、フェノールーホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂などの有機物を焼成し、黒鉛化したものが挙げられる。

焼成温度は、２５００℃以上、３２００℃以下の範囲とすることができ、

焼成の際、珪素含有化合物やホウ素含有化合物などを黒鉛化触媒として用いることもできる。

[0029] 前記非晶質炭素としては、例えば、バルクメソフェーズを焼成した粒子や、炭素前駆体を不融化処理し、焼成した粒子が挙げられる。

[0030] 前記黒鉛化度の小さい炭素質物としては、有機物を通常２５００℃未満の温度で焼成したものが挙げられる。有機物としては、コールタールピッチ、乾留液化油などの石炭系重質油；常圧残油、減圧残油などの直留系重質油；原油、ナフサなどの熱分解時に副生するエチレンタール等の分解系重質油などの石油系重質油；アセナフチレン、デカシクレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素；フェナジンやアクリジンなどの窒素含有環状化合物；チオフェンなどの硫黄含有環状化合物；アダマンタンなどの脂肪族環状化合物；ビフェニル、テルフェニルなどのポリフェニレン；ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラールなどのポリビニルエステル類；ポリビニルアルコールなどの熱可塑性高分子などが挙げられる。

[0031] 前記炭素質物の黒鉛化度の程度に応じて、焼成温度は通常６００℃以上とすることができ、好ましくは９００℃以上、より好ましくは９５０℃以上であり、通常２５００℃未満とすることができ、好ましくは２０００℃以下、より好ましくは１４００℃以下の範囲である。

焼成の際、有機物にリン酸、ホウ酸、塩酸などの酸類や、水酸化ナトリウム等のアルカリ類などを混合することもできる。

[0032] 前記シリコン系材料としては、シリコン、シリコン酸化物等が挙げられる。具体的には、SiO_y、SiC_xO_y、（式中ｘ及びｙは任意の割合でも可）シリコン－酸化シリコン複合体、またはシリコンとその他金属との合金のうち何れを用いてもよい。中でもリチウム貯蔵容量とサイクル特性の点からシリコン（Ｓｉ）及びシリコン酸化物が好ましい。

シリコン系材料としては、小粒径、薄膜、多孔質構造などリチウム挿入、脱離時の体積膨張収縮を緩和可能な形態が好ましく、必要に応じて炭素材料やその他活物質材料と複合化して用いる。

[0033] 前記スズ系材料としては、錫、酸化第一錫、酸化第二錫、または錫アモルファス合金のうち何れを用いてもよい。スズ系材料としては、小粒径、薄膜、多孔質構造などリチウム挿入、脱離時の体積膨張収縮を緩和可能な形態が好ましく、必要に応じて種々の炭素材料やその他、活物質材料と複合化して用いる。

[0034] 次に、活物質（Ａ）の各種物性について説明する。活物質（Ａ）は、下記物性のうち、少なくとも１つ以上を満たすことが好ましい。

[0035] （平均粒子径（ｄ５０））

活物質（Ａ）の平均粒子径（ｄ５０）は、通常１μｍ以上、５０μｍ以下である。この範囲であれば、負極製造時において極板化した際に、負極形成材料の筋引きなど、工程上の不都合が生ずることを防止することができる。

平均粒子径（ｄ５０）は、好ましくは４μｍ以上、より好ましくは１０μｍ以上であり、また、好ましくは３０μｍ以下、より好ましくは２５μｍ以下である。

[0036] なお、本願明細書において、平均粒子径（ｄ５０）とは、体積基準のメジアン径を意味する。具体的には、界面活性剤であるポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートの０．２質量％水溶液１０ｍＬに、試料０．０１ｇを懸濁させ、市販のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置に導入し、２８ｋＨｚの超音波を出力６０Ｗで１分間照射した後、測定装置における体積基準のメジアン径として測定した値として得ることができる。

[0037] （タップ密度）

活物質（Ａ）のタップ密度は、通常０．７ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、１．０ｇ／ｃｍ^{3}以上が好ましい。また、通常１．３ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、１．１ｇ／ｃｍ^{3}以下が好ましい。

タップ密度が低すぎると、非水系二次電池用の負極に用いた場合に高速充放電特性に劣り、一方タップ密度が高すぎると、負極を構成する材料である粒子内における活物質（Ａ）の密度が高く、負極形成材料の圧延性に欠け、高密度の負極シートを形成することが難しくなる場合がある。

本発明において、タップ密度は、粉体密度測定器を用い、直径１．６ｃｍ、体積容量２０ｃｍ^{3}の円筒状タップセルに、目開き３００μｍの篩を通して試料を落下させてセルに満杯に充填した後、ストローク長１０ｍｍのタップを１０００回行ない、該タップ後の体積と試料の重量から求めた密度をタップ密度として定義する。

[0038] （ＢＥＴ法比表面積（ＳＡ））

活物質（Ａ）のＢＥＴ法で測定した比表面積（ＢＥＴ法比表面積）は、通常１ｍ^2／ｇ以上、１１ｍ^2／ｇ以下である。この範囲であれば、Ｌｉイオンが出入りする部位が十分であるため、非水系二次電池用の負極に用いた場合でも良好な高速充放電特性・出力特性が得られ、活物質の電解液に対する活性を制御し、初期不可逆容量を小さくし、さらには高容量化を容易に図ることができる。

ＢＥＴ比表面積は、好ましくは１．２ｍ^2／ｇ以上、より好ましくは、１．５ｍ^2／ｇ以上であり、また、好ましくは１０ｍ^2／ｇ以下、より好ましくは９ｍ^2／ｇ以下、さらに好ましくは８ｍ^2／ｇ以下である。

なお、本願明細書において、ＢＥＴ法比表面積は、比表面積測定装置を用いて、窒素ガス吸着流通法によりＢＥＴ５点法にて測定した値とする。

[0039] （Ｘ線パラメータ）

活物質（Ａ）が炭素材料である場合、該炭素材のＸ線広角回折法による（００２）面の面間隔d_{002}は、通常０．３３５ｎｍ以上、０．３４０ｎｍ未満、好ましくは０．３３９ｎｍ以下であり、より好ましくは０．３３７ｎｍ以下である。d_{002}値が０．３４０ｎｍ未満であれば、適切な結晶性が得られ、非水系二次電池用の負極に用いた場合に初期不可逆容量の増加が抑制できる。なお、０．３３５ｎｍは黒鉛の理論値である。

[0040] （ラマンＲ値）

活物質（Ａ）が炭素材料である場合、該炭素材のラマンＲ値は、１５８０ｃｍ$^{-1}$付近のピークＰ$_A$の強度Ｉ$_A$と、１３６０ｃｍ$^{-1}$付近のピークＰ$_B$の強度Ｉ$_B$とを測定し、その強度比Ｒ（Ｒ＝Ｉ$_B$／Ｉ$_A$）を算出して定義する。

Ｒ値は通常０．０１以上、１以下であり、０．６以下が好ましい。ラマンＲ値がこの範囲を下回ると、粒子表面の結晶性が高くなり過ぎて、高密度化した場合に電極板と平行方向に結晶が配向し易くなり、負荷特性の低下を招く傾向がある。一方、この範囲を上回ると、粒子表面の結晶性が乱れ、電解液との反応性が増し、非水系二次電池用の負極に用いた場合に効率の低下やガス発生の増加を招く傾向がある。

[0041] ラマンスペクトルはラマン分光器で測定できる。具体的には、測定対象粒子を測定セル内へ自然落下させることで試料を充填し、測定セル内にアルゴンイオンレーザー光を照射しながら、測定セルを照射したレーザー光と垂直な面内で回転させながら測定を行なう。

アルゴンイオンレーザー光の波長　：５３２ｎｍ

試料上のレーザーパワー　：２５ｍＷ

分解能　：４ｃｍ$^{-1}$

測定範囲　：１１００ｃｍ$^{-1}$～１７３０ｃｍ$^{-1}$

ピーク強度測定、ピーク半値幅測定：バックグラウンド処理、スムージング処理（単純平均によるコンボリューション５ポイント）

[0042] （活物質（Ａ）の製造方法）

以上説明した活物質（Ａ）は種々の公知の方法により製造可能であり、その製造方法は特に制限されない。ここでは、本発明において活物質（Ａ）として好ましく用いられる球形化天然黒鉛について、天然黒鉛からの製造方法について説明する。

[0043] 球形化天然黒鉛は天然黒鉛を球形化することで得られるものである。その球形化処理に用いる装置としては、例えば、衝撃力を主体に粒子の相互作用も含めた圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を繰り返し粒子に与える装置を用いることができる。

具体的には、ケーシング内部に多数のブレードを設置したローターを有し、そのローターが高速回転することによって、内部に導入された天然黒鉛原料に対して衝撃圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を与え、表面処理を行

なう装置が好ましい。

[0044] 球形化処理を施すことにより、鱗片状の天然黒鉛が折りたたまれるか、もしくは周囲エッジ部分が球形粉砕されて、母体粒子は球状となる。その母体粒子に、粉砕により生じた主に５μｍ以下の微粉が付着する。なお、球形化処理後の天然黒鉛の表面官能基量Ｏ／Ｃ値が通常１％以上、４％以下となる条件で、球形化処理を行うことが好ましい。

この際には、機械的処理のエネルギーにより天然黒鉛表面の酸化反応を進行させ、天然黒鉛表面に酸性官能基を導入することができるよう、活性雰囲気下で球形化処理を行うことが好ましい。例えば前述の装置を用いて処理する場合には、回転するローターの周速度を通常３０～１００ｍ／秒とし、４０～１００ｍ／秒にすることが好ましく、５０～１００ｍ／秒にすることがより好ましい。

[0045] （被覆処理）

本発明に使用される活物質（Ａ）は、その表面の少なくとも一部が炭素質物によって被覆されていてもよい。この被覆の態様は走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真等で確認することができる。

なお、被覆処理に用いる炭素質物としては非晶質炭素及び黒鉛化物が挙げられるが、それらは後述する被覆処理における焼成温度の相違によって、得られるものが異なる。

[0046] 具体的には、前記炭素質物の炭素前駆体として、以下の（１）又は（２）に記載の材料が好ましい。

（１）石炭系重質油、直流系重質油、分解系石油重質油、芳香族炭化水素、Ｎ環化合物、Ｓ環化合物、ポリフェニレン、有機合成高分子、天然高分子、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂からなる群より選ばれた少なくとも１の炭化可能な有機物。

（２）上記（１）に示した炭化可能な有機物を低分子有機溶媒に溶解させたもの。

上記（１）及び（２）の中でも石炭系重質油、直流系重質油、若しくは分

解系石油重質油、またはこれらを低分子有機溶媒に溶解させたものが、焼成後の炭素質物が均一に被覆されるのでより好ましい。

[0047] 被覆処理においては、例えば活物質（Ａ）として球形化天然黒鉛を用いて核黒鉛とした場合に、炭素質物を得るための炭素前駆体を被覆原料として、これらを混合、焼成することで、炭素質物が被覆された活物質（Ａ）が得られる。

焼成温度を、通常６００℃以上、好ましくは７００℃以上、より好ましくは９００℃以上、通常２０００℃以下、好ましくは１５００℃以下、より好ましくは１２００℃以下とすると炭素質物として非晶質炭素が得られる。

また焼成温度を通常２０００℃以上、好ましくは２５００℃以上、通常３２００℃以下で熱処理を行うと炭素質物として黒鉛化物が得られる。

前記非晶質炭素とは結晶性の低い炭素であり、前記黒鉛化物とは結晶性の高い炭素である。

[0048] ＜有機化合物（Ｂ）＞

次に、本発明の非水系二次電池負極用活物質の構成成分である有機化合物（Ｂ）について説明する。

有機化合物（Ｂ）は、非水系電解液に難溶であり、π共役構造を有し、且つ２５℃における電気伝導率が０．１Ｓ／ｃｍ以下の有機化合物であることが好ましい。有機化合物（Ｂ）は本発明の非水系二次電池負極用活物質において、特に活物質（Ａ）を効果的に被覆するものと考えられる。

有機化合物（Ｂ）は非水系二次電池用の負極に用いた場合に、活物質（Ａ）と非水系電解液との反応を抑制し、ガスの発生を効果的に抑制する。

[0049] 有機化合物（Ｂ）は、非水系電解液に難溶であることによって、本発明の非水系二次電池負極用活物質の非水系電解液に対する耐性が向上し、活物質（Ａ）に吸着されている有機化合物（Ｂ）が非水系電解液に溶出しにくくなる。

また有機化合物（Ｂ）のπ共役構造は、活物質（Ａ）が有するπ平面構造部分と作用することによって、活物質（Ａ）表面のπ平面構造部分に選択的

に被覆するため、ガスの発生を効果的に抑制し、負極抵抗の上昇を抑制することが可能であると考えられる。

さらに、有機化合物（Ｂ）の２５℃における電気伝導率が０．１Ｓ／ｃｍ以下である低導電性材料であることで、有機化合物（Ｂ）表面上で電解液が還元分解されることを抑制することが出来ると考えらえる。

[0050] なお、本明細書において、「非水系電解液に難溶」とは有機化合物（Ｂ）をエチルカーボネート（ＥＣ）とエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）とを３：７の体積比で混合した溶媒に２４時間浸漬し、浸漬前後における乾燥重量減少率が１０質量％以下であることと定義する。

[0051] 有機化合物（Ｂ）が非水系電解液に難溶となるために、イオン性基を有していることが好ましい。

イオン性基とは、水中でアニオン又はカチオンを生じうる基であり、その例としては、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基及びこれらの塩が挙げられる。前記塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。

これらの中でも、非水系二次電池用の負極に用いた場合の初期不可逆容量の観点から、スルホン酸基又はそのリチウム塩もしくはナトリウム塩が好ましい。

[0052] また本明細書において、有機化合物（Ｂ）がπ共役構造を有するとは、有機化合物（Ｂ）がπ電子を持つ原子が環状に並んだ構造を持つ不飽和環状化合物であって、ヒュッケル則を満たし、π電子が環上で非局在化し、環が平面構造であることと定義される。

このようなπ共役構造を有する化合物としては、芳香環を持つ化合物が挙げられる。具体的には、単環の５員環であるフラン、ピロール、イミダゾール、チオフェン、ホスホール、ピラゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール；単環の６員環であるベンゼン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン；二環の５員環＋６員環であるベンゾフラン、イソベンゾフラン、インドール、イソインドール、ベンゾチオフェン、

ベンゾホスホール、ベンゾイミダゾール、プリン、インダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾチアゾール；二環の６員環＋６員環であるナフタレン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン；多環のアントラセン、ピレン等の骨格を有する環が挙げられる。

[0053] これらの中でも、非水系二次電池用の負極に用いた場合にガスの発生を抑制する観点から、ベンゼン又はナフタレンが好ましい。

[0054] 有機化合物（Ｂ）の電気伝導率は、２５℃において０．１Ｓ／ｃｍ以下である。電気伝導率が０．１Ｓ／ｃｍ以下であることは、本発明においては非水系二次電池負極用活物質に含有される有機化合物（Ｂ）の表面上で電解液が還元分解されることを抑制出来ることを示している。

有機化合物（Ｂ）の電気伝導率は、２５℃において好ましくは０．０１Ｓ／ｃｍ以下、より好ましくは０．００１Ｓ／ｃｍ以下であることを特徴とする。また、通常０Ｓ／ｃｍより大きい。

[0055] 電気伝導率は、例えば、ガラス基板上にてスピンコータ成膜やドロップキャスト成膜などの成膜法によって、フィルムを作製し、そのフィルム厚みと四端子法にて測定された表面抵抗値とを掛け合わせた値の逆数から算出することができる。

フィルム厚みはＫＬＡ製段差・表面粗さ・微細形状測定装置テンコールαステップ型で測定することができ、四端子法による表面抵抗値は三菱化学アナリテック製ロレスタＧＰ　ＭＣＰ－Ｔ６１０型にて測定することができる。

[0056] 以上説明した有機化合物（Ｂ）は、市販されているものを使用してもよいし、公知の方法により合成することもできる。なお、有機化合物（Ｂ）は低分子化合物であっても、高分子化合物（ポリマー）であってもよいが、ガスの発生を効果的に抑制する観点からは、高分子化合物であることが好ましい。

前記低分子化合物の例としては、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンスル

ホン酸リチウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、アニリンスルホン酸、アニリンスルホン酸ナトリウム、アニリンスルホン酸リチウム、アントラセンスルホン酸、アントラセンスルホン酸ナトリウムが挙げられる。

中でも活物質（Ａ）への吸着特性が高い点から、ナフタレンスルホン酸リチウム又はナフタレンスルホン酸ナトリウムが好ましい。

[0057] また、有機化合物（Ｂ）が高分子化合物である場合、重量平均分子量は特に制限されないが、通常５００以上、好ましくは１０００以上、より好ましくは２０００以上、更に好ましくは２５００以上である。一方前記重量平均分子量は、通常１００万以下、好ましくは５０万以下、より好ましくは３０万以下、更に好ましくは２０万以下である。

なお、本明細書において重量平均分子量とは、溶媒テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定した標準ポリスチレン換算の重量平均分子量あるいは、溶媒が水系、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）又はジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）のＧＰＣにより測定した標準ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量である。

[0058] 有機化合物（Ｂ）が高分子化合物（ポリマー）である場合、該高分子化合物は好ましくはイオン性基と芳香環とを有する。

当該ポリマーを構成する構造単位となるモノマーとしては、イオン性基を有するモノマーと芳香環を有するモノマーが挙げられる。また、イオン性基と芳香環とを共に有するモノマーであってもよい。

[0059] この場合、前記ポリマーは、イオン性基を有し芳香環を有さないモノマーと、芳香環を有しイオン性基を有さないモノマーとの共重合体であってもよいし、イオン性基と芳香環を共に有するモノマーの重合体であってもよい。また、イオン性基を有するモノマーの重合体と芳香環を有するモノマーの重合体の混合物であってもよい。

中でも、電解液中における非水系二次電池負極用活物質に被覆されている有機化合物（Ｂ）の安定性の点から、有機化合物（Ｂ）はイオン性基と芳香

環とを共に有するモノマーの重合体であることが好ましい。

[0060] なお、前記モノマーが有するイオン性基としては、上述したイオン性基が挙げられるが、中でもカルボン酸基、スルホン酸基又はそれらの塩が電池内での安定性と抵抗上昇抑制の点から好ましい。

[0061] イオン性基と芳香環とを有するモノマーの例としては、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸リチウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、アニリン、アニリンスルホン酸、アニリンスルホン酸の塩、安息香酸ビニル及び安息香酸ビニルの塩等が挙げられる。

イオン性基を有し、芳香環を有さないモノマーの例としては、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸リチウム、ビニルスルホン酸ナトリウム、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸リチウム、メタクリル酸、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸リチウム等が挙げられる。

芳香環を有し、イオン性基を有さないモノマーの例としては、スチレン、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート等が挙げられる。

[0062] このようなモノマーに由来する構造単位を含むポリマーの具体的な例としては、スチレンービニルスルホン酸共重合体、スチレンービニルスルホン酸ナトリウム共重合体、スチレンービニルスルホン酸リチウム共重合体、ポリスチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸リチウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリアニリンスルホン酸、ポリアニリンスルホン酸リチウム、ポリアニリンスルホン酸ナトリウム、スチレンースチレンスルホン酸共重合体、スチレンースチレンスルホン酸リチウム共重合体、スチレンースチレンスルホン酸ナトリウム共重合体、ポリビニル安息香酸、ポリビニル安息香酸リチウム、ポリビニル安息香酸ナトリウム、スチレンービニル安息香酸共重合体、スチレンービニル安息香酸リチウム共重合体、スチレンービニル安息香酸ナトリウム共重合体等が挙げられる。

[0063] ガスの発生を効果的に抑制する観点から、ポリスチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸リチウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンースチレンスルホン酸共重合体、スチレンースチレンスルホン酸リチウム

共重合体、スチレンースチレンスルホン酸ナトリウム共重合体、ポリビニル安息香酸、ポリビニル安息香酸リチウム、ポリビニル安息香酸ナトリウム、スチレンービニル安息香酸共重合体、スチレンービニル安息香酸リチウム共重合体及びスチレンービニル安息香酸ナトリウム共重合体が好ましい。

さらに、ポリスチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸リチウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンースチレンスルホン酸リチウム共重合体及びスチレンースチレンスルホン酸ナトリウム共重合体がより好ましい。

中でも、ポリスチレンスルホン酸リチウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンースチレンスルホン酸リチウム共重合体及びスチレンースチレンスルホン酸ナトリウム共重合体が活物質表面、特には黒鉛ベーサル面への吸着性が高いため特に好ましい。

[0064] なお、本発明において有機化合物（Ｂ）は低分子化合物、高分子化合物に関わらず、１種の化合物を単独で又は２種以上の化合物を組み合わせて使用することができる。

[0065] ＜その他の成分＞

本発明に係る非水系二次電池負極用活物質には、負極の導電性を向上させるために、導電剤を含有させてもよい。

導電剤は、特に限定されず、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラックや、平均粒径１μｍ以下のＣｕ、Ｎｉ又はこれらの合金からなる微粉末などを使用することができる。

前記導電剤の添加量は、本発明の非水系二次電池負極用活物質に対して、１０質量％以下であることが好ましい。

[0066] ＜非水系二次電池負極用活物質の製造方法＞

本発明の非水系二次電池負極用活物質は、以上説明した活物質（Ａ）と有機化合物（Ｂ）とを混合することで得られる。なお、後述するように、有機化合物（Ｂ）は、負極作製時に負極形成材料であるスラリーを調製する際に、活物質（Ａ）と混合してもよい。

[0067] 活物質（Ａ）と有機化合物（Ｂ）との混合を容易にするため、有機化合物（Ｂ）を溶媒に溶解又は分散して溶液状態とし、これに活物質（Ａ）を投入する。その後有機化合物（Ｂ）が活物質（Ａ）と均一に混合され、また活物質（Ａ）表面に有機化合物（Ｂ）が付着するようによく攪拌する。そして十分に混合した後、濾過または加熱により溶媒を除去することにより、本発明の活物質を得ることができる。

[0068] 前記溶媒としては、水や、エチルメチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、メタノール等の有機溶媒が挙げられるが、入手が容易でまた環境負荷も少ないことから、水が好ましい。

また前記加熱は、通常６０～１２０℃程度である。溶媒を除去した後、活物質を減圧下で乾燥する場合、その温度は通常３００℃以下、５０℃以上である。この範囲であれば、乾燥効率が十分であり、かつ溶媒残存による電池性能の低下が避けられ、かつ有機化合物（Ｂ）の分解防止や、活物質（Ａ）と有機化合物（Ｂ）との相互作用が弱くなることによる効果の低減防止を容易に図ることができる。

乾燥温度は、好ましくは２５０℃以下であり、また、好ましくは１００℃以上である。

[0069] ＜非水系二次電池負極用活物質＞

このようにして得られる本発明の非水系二次電池負極用活物質においては、有機化合物（Ｂ）が活物質（Ａ）に効果的に吸着し、強固に被覆していると考えられる。

本発明の活物質を非水系電解液に７５℃で３日間浸漬した場合、その非水系電解液への有機化合物（Ｂ）の溶出量は、有機化合物（Ｂ）全体の通常３０質量％以下であり、好ましくは２０質量％以下であり、より好ましくは１０質量％以下であり、更に好ましくは５質量％以下であり、また通常０．０１質量％以上、好ましくは０．１質量％以上である。

非水系二次電池負極用活物質中の有機化合物（Ｂ）の非水系電解液への溶出量を測定する際に用いる非水系電解液は、エチレンカーボネート／ジメチ

ルカーボネート／エチルメチルカーボネート＝３／３／４の体積比で混合した溶媒のことである。溶出量の測定方法は、特に限定されないが、例えば非水系二次電池負極用活物質を非水系電解液に７５℃で３日間浸漬した後、非水系二次電池負極用活物質を取り出して乾燥させ、浸漬処理の前後で非水系二次電池負極用活物質の質量を測ることで測定することができる。また、浸漬処理の前後での非水系二次電池負極用活物質のＮＭＲスペクトルを測定することによっても前記溶出量を測定することができる。

０．０１質量％未満では活物質表面を十分に被覆できないため、初期充放電効率の向上効果及び、ガス発生抑制効果が得られにくく、一方２質量％を超えると、負極抵抗の上昇や、活物質（Ａ）の割合が低下するため、単位重量あたりの容量が低下する場合がある。

[0070] また、本発明の非水系二次電池負極用活物質において有機化合物（Ｂ）の含有量は、活物質（Ａ）に対して通常０．０１質量％以上、好ましくは０．１質量％以上であり、また通常１０質量％以下、好ましくは５質量％以下の割合で含有されている。

０．０１質量％未満では活物質（Ａ）を効果的に被覆することが困難な場合があり、一方１０質量％を超えると、活物質（Ａ）と有機化合物（Ｂ）による被覆層との界面抵抗が上がってしまう場合がある。

[0071] 非水系二次電池負極用活物質における有機化合物（Ｂ）の含有量は、非水系二次電池負極用活物質の製造時に有機化合物（Ｂ）を含んだ溶液を乾燥させる製造法を用いた場合には、原則として製造時における有機化合物（Ｂ）の添加量とすることができる。

一方で、例えば、溶媒を除去する際に濾過を行なう製造法を用いる場合は、得られた本発明の活物質のＴＧ－ＤＴＡ分析における重量減少、又は濾液に含まれる有機化合物（Ｂ）の量から算出することができる。

[0072] また、本発明の活物質の平均粒子径（ｄ５０）は、通常５０μｍ以下とすることができ、また、１μｍ以上とすることができる。この範囲であれば、負極製造の際に、極板化した際に、負極形成材料の筋引きなどの工程上の不

都合が生ずることを防止することができる。

平均粒子径（ｄ５０）は、好ましくは３０μｍ以下、より好ましくは２５μｍ以下であり、また、好ましくは４μｍ以上、より好ましくは１０μｍ以上である。なお、平均粒子径（ｄ５０）の測定方法は、前述した通りである。また、本発明の活物質のｄ５０は、その原料である活物質（Ａ）のｄ５０を変更することによって、調整することができる。

[0073] ［非水系二次電池用負極］

本発明の非水系二次電池用負極は、集電体と、集電体上に形成された活物質層とを備え、かつ前記活物質層が少なくとも本発明の非水系二次電池負極用活物質を含有するものである。前記活物質層は、好ましくは、さらにバインダを含有する。

前記バインダは、特に限定されないが、分子内にオレフィン性不飽和結合を有するものが好ましい。その具体例としては、スチレンーブタジエンゴム、スチレン・イソプレン・スチレンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体などが挙げられる。

このようなオレフィン性不飽和結合を有するバインダを用いることにより、活物質層の電解液に対する膨潤性を低減することができる。中でも入手の容易性から、スチレンーブタジエンゴムが好ましい。

[0074] このような分子内にオレフィン性不飽和結合を有するバインダと、本発明の非水系二次電池負極用活物質とを組み合わせて用いることにより、負極板の機械的強度を高くすることができる。負極板の機械的強度が高いと、充放電による負極の劣化が抑制され、サイクル寿命を長くすることができる。

分子内にオレフィン性不飽和結合を有するバインダは、分子量が大きいもの及び／又は不飽和結合の割合が大きいものが好ましい。

バインダの分子量としては、重量平均分子量は通常１万以上、１００万以下である。この範囲であれば、機械的強度及び可撓性の両面を良好な範囲に制御できる。重量平均分子量は、好ましくは５万以上であり、また、好まし

くは３０万以下の範囲である。

[0075] バインダの分子内のオレフィン性不飽和結合の割合としては、全バインダ１ｇ当たりのオレフィン性不飽和結合のモル数は通常２．５×１０$^{-7}$モル以上、５×１０$^{-6}$モル以下である。この範囲であれば、強度向上効果が十分に得られ、可撓性も良好である。前記モル数は、好ましくは８×１０$^{-7}$以上であり、また、好ましくは１×１０$^{-6}$以下である。

[0076] また、オレフィン性不飽和結合を有するバインダについては、その不飽和度は通常１５％以上、９０％以下である。不飽和度は、好ましくは２０％以上、より好ましくは４０％以上であり、また、好ましくは８０％以下である。本願明細書において、不飽和度とは、ポリマーの繰り返し単位数に対する二重結合の割合（％）を表す。

[0077] バインダとして、オレフィン性不飽和結合を有さないバインダも、使用することができる。分子内にオレフィン性不飽和結合を有するバインダにオレフィン性不飽和結合を有さないバインダを併用することによって、本発明の活物質やバインダを含有する負極形成材料の塗布性等の向上が期待できる。

オレフィン性不飽和結合を有するバインダに対する、オレフィン性不飽和結合を有さないバインダの混合比率は、活物質層の強度が低下することを抑制するため、通常１５０質量％以下、好ましくは１２０質量％以下である。

[0078] 前記オレフィン性不飽和結合を有さないバインダの例としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、澱粉、カラギナン、プルラン、グアーガム、ザンサンガム（キサンタンガム）等の増粘多糖類；ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル類；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のビニルアルコール類；ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸等のポリ酸又はこれらポリマーの金属塩；ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのアルカン系ポリマー又はこれらの共重合体などが挙げられる。

[0079] 本発明に係る非水系二次電池用負極は、本発明の非水系二次電池負極用活物質と、場合によってバインダや導電剤を分散媒に分散させてスラリー（負

極形成材料）とし、これを集電体に塗布、乾燥することにより形成することができる。前記分散媒としては、アルコールなどの有機溶媒や、水を用いることができる。

スラリー調製の際には、活物質（Ａ）に、バインダ等とともに有機化合物（Ｂ）を添加・混合して、本発明の非水系二次電池負極用活物質の製造及び負極作製用スラリーの調製を同時に行ってもよい。

[0080] 前記バインダは、本発明の非水系二次電池負極用活物質に対して通常は０．１質量％以上、好ましくは０．２質量％以上用いる。バインダの割合を本発明の活物質に対して０．１質量％以上とすることで、活物質相互間や活物質と集電体との結着力が十分となり、負極から本発明の活物質が剥離することによる電池容量の減少およびサイクル特性の悪化を防ぐことができる。

[0081] また、バインダは本発明の非水系二次電池負極用活物質に対して通常１０質量％以下、７質量％以下とすることが好ましい。バインダの割合を本発明の活物質に対して１０質量％以下とすることにより、負極の容量の減少を防ぎ、かつ非水系二次電池がリチウムイオン電池であって場合のリチウムイオンの活物質への出入が妨げられるなどの問題を防ぐことができる。

これらの構成成分を混合した後、必要に応じて脱泡を行い、負極形成材料であるスラリーを得る。

[0082] 上記負極集電体としては、従来この用途に用い得ることが知られている公知の物を用いることができる。例えば、銅、銅合金、ステンレス鋼、ニッケル、チタンおよび炭素などを用いることができる。

前記集電体の形状は通常はシート状であり、その表面に凹凸をつけたもの、ネット又はパンチングメタルなどを用いるものも好ましい。

[0083] 二次電池用の負極とした際の本発明の活物質層の密度は、用途により異なるが、車載用途やパワーツール用途などの入出力特性を重視する用途においては、通常１．１ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．６５ｇ／ｃｍ^{3}以下である。この範囲であれば、密度が低すぎることによる粒子同士の接触抵抗の増大を回避することができ、一方、密度が高すぎることによるレート特性の低下も抑制する

ことができる。

前記密度は、好ましくは１．２ｇ／ｃｍ^{3}以上、さらに好ましくは１．２５ｇ／ｃｍ^{3}以上である。

[0084] 一方携帯電話やパソコンといった携帯機器用途などの容量を重視する用途では、活物質層の密度は通常１．４５ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．９ｇ／ｃｍ^{3}以下である。この範囲であれば、密度が低すぎることによる単位体積あたりの電池の容量低下を回避することができ、一方、密度が高すぎることによるレート特性の低下も抑制することができる。

前記密度は、好ましくは１．５５ｇ／ｃｍ^{3}以上、さらに好ましくは１．６５ｇ／ｃｍ^{3}以上、特に好ましくは１．７ｇ／ｃｍ^{3}以上である。

[0085] ［非水系二次電池］

以下、本発明に係る非水系二次電池に関する部材の詳細を例示するが、使用し得る材料やそれらの作製の方法等は以下の具体例に限定されるものではない。

本発明の非水系二次電池の基本的構成は、従来公知の非水系二次電池と同様とすることができ、通常、リチウムイオンを吸蔵・放出することができる正極及び負極、並びに電解質（総じて「非水系電解液」と称することもある。）を備え、前記負極は本発明の非水系二次電池用負極である。

以下、非水系二次電池の各構成要素等について説明する。

[0086] ＜正極＞

正極は、正極用活物質及びバインダを含有する正極活物質層を、集電体上に形成したものである。

正極用活物質としては、リチウムイオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電時に吸蔵、放出できる金属カルコゲン化合物などが挙げられる。中でもリチウムイオンを吸蔵・放出可能な金属カルコゲン化合物が好ましい。

金属カルコゲン化合物としては、バナジウム酸化物、モリブデン酸化物、マンガン酸化物、クロム酸化物、チタン酸化物、タングステン酸化物などの遷移金属酸化物；バナジウム硫化物、モリブデン硫化物、チタン硫化物、Ｃ

ｕＳなどの遷移金属硫化物；ＮｉＰＳ$_3$、ＦｅＰＳ$_3$等の遷移金属のリン－硫黄化合物；、ＶＳｅ$_2$、ＮｂＳｅ$_3$などの遷移金属のセレン化合物；Ｆｅ$_{0.25}$Ｖ$_{0.75}$Ｓ$_2$、Ｎａ$_{0.1}$ＣｒＳ$_2$などの遷移金属の複合酸化物；ＬｉＣｏＳ$_2$、ＬｉＮｉＳ$_2$などの遷移金属の複合硫化物等が挙げられる。

[0087] 中でも、リチウムイオンの吸蔵・放出の観点から、Ｖ$_2$Ｏ$_5$、Ｖ$_5$Ｏ$_{13}$、ＶＯ$_2$、Ｃｒ$_2$Ｏ$_5$、ＭｎＯ$_2$、ＴｉＯ$_2$、ＭｏＶ$_2$Ｏ$_8$、ＬｉＣｏＯ$_2$、ＬｉＮｉＯ$_2$、ＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$、ＴｉＳ$_2$、Ｖ$_2$Ｓ$_5$、Ｃｒ$_{0.25}$Ｖ$_{0.75}$Ｓ$_2$、Ｃｒ$_{0.5}$Ｖ$_{0.5}$Ｓ$_2$などが好ましく、特に好ましいのはＬｉＣｏＯ$_2$、ＬｉＮｉＯ$_2$、ＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$や、これらの遷移金属の一部を他の金属で置換したリチウム遷移金属複合酸化物である。

これらの正極用活物質は、単独で用いても複数を混合して用いてもよい。

[0088] 正極用のバインダは、特に限定されず、公知のものを任意に選択して用いることができる。例としては、シリケート、水ガラス等の無機化合物や、テフロン（登録商標）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）等の不飽和結合を有さない樹脂などが挙げられる。中でも好ましいのは、酸化反応時に分解しにくいため、不飽和結合を有さない樹脂である。

バインダの重量平均分子量は、通常１万以上とすることができ、また、通常３００万以下とすることができる。重量平均分子量は、好ましくは１０万以上であり、また、好ましくは１００万以下である。

[0089] 正極活物質層中には、正極の導電性を向上させるために、導電剤を含有させてもよい。導電剤は、特に限定されず、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末、各種の金属の繊維、粉末、箔などが挙げられる。

本発明の正極は、上述したような負極の製造方法と同様にして、活物質と、場合によりバインダ及び／又は導電剤を分散媒に分散させてスラリーとし、これを集電体表面に塗布、乾燥することにより形成することができる。正極の集電体は、特に限定されず、その例としてアルミニウム、ニッケル、ステンレススチール（ＳＵＳ）などが挙げられる。

[0090] ＜電解質＞

本発明の非水系二次電池における非水系電解液に用いられる電解質には制限はなく、電解質として用いられる公知のものを任意に採用して含有させることができる。また、なお、前記非水系電解液を有機高分子化合物等によりゲル状、ゴム状、固体シート状にしてもよい。

[0091] 電解質としてはリチウム塩が好ましい。電解質の具体例としては、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＣＦ$_3$ＳＯ$_3$、ＬｉＮ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_2$、ＬｉＮ（Ｃ$_2$Ｆ$_5$ＳＯ$_2$）$_2$、リチウムビス（オキサラト）ボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムテトラフルオロオキサラトホスフェート、リチウムジフルオロビス（オキサラト）フォスフェート、フルオロスルホン酸リチウム等が挙げられる。

これらの電解質は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0092] リチウム塩の非水系電解液中の濃度は任意であるが、通常０．５ｍｏｌ／Ｌ以上、好ましくは０．６ｍｏｌ／Ｌ以上、より好ましくは０．８ｍｏｌ／Ｌ以上、また、通常３ｍｏｌ／Ｌ以下、好ましくは２ｍｏｌ／Ｌ以下、より好ましくは１．５ｍｏｌ／Ｌ以下の範囲である。

リチウム塩の総モル濃度が上記範囲内にあることにより、非水系電解液の電気伝導率が十分となり、一方、塩過剰による粘度上昇のための電気伝導度の低下、電池性能の低下を防ぐことができる。

[0093] ＜非水系溶媒＞

非水系電解液が含有する非水系溶媒は、電池として使用した際に、電池特性に対して悪影響を及ぼさない溶媒であれば特に制限されない。

通常使用される非水系溶媒の例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネートやエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネートなどのカーボネート化合物；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等の鎖状カルボン酸エステル；γ－ブチ

ロラクトン等の環状カルボン酸エステル；ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等の鎖状エーテル；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等の環状エーテル；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル等のニトリル；リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステル；エチレンサルファイト、１，３－プロパンスルトン、メタンスルホン酸メチル、スルホラン、ジメチルスルホン等の含硫黄化合物等が挙げられる。

これら化合物においては、水素原子が一部ハロゲン原子で置換されていてもよい。

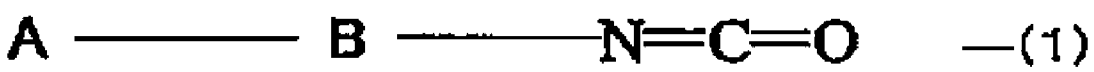
[0094] 上記非水系溶媒は単独で用いても、２種類以上を併用してもよいが、２種以上の化合物を併用することが好ましい。例えば、環状カーボネートや環状カルボン酸エステル等の高誘電率溶媒と、鎖状カーボネートや鎖状カルボン酸エステル等の低粘度溶媒とを併用することが好ましい。

[0095] ＜助剤＞

非水系電解液には、上述の電解質、非水系溶媒以外に、目的に応じて適宜助剤を配合してもよい。負極表面に被膜を形成し、電池の寿命を向上させる効果を有する助剤としては、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート等の不飽和環状カーボネート；フルオロエチレンカーボネート等のフッ素原子を有する環状カーボネート；４－フルオロビニレンカーボネート等のフッ素化不飽和環状カーボネート；下記一般式（１）で表されるイソシアネート化合物等が挙げられる。

中でも、ガス抑制の点から、ビニレンカーボネート又は下記一般式（１）で表されるイソシアネート化合物が好ましい。

[0096] [化1]



[0097] 上記式中、Ａは、水素原子、ハロゲン原子、ビニル基、イソシアネート基

、C_1～C_{20}の一価脂肪族炭化水素基（ヘテロ原子を有していてもよい。）又はC_6～C_{20}の一価芳香族炭化水素基（ヘテロ原子を有していてもよい。）を表す。Ｂは、酸素原子、SO_2、C_1～C_{20}の二価脂肪族炭化水素基（ヘテロ原子を有していてもよい。）、又はC_6～C_{20}の二価芳香族炭化水素基（ヘテロ原子を有していてもよい。）を表す。

[0098] 一般式（１）で表されるイソシアネート化合物の例としては、次のような化合物などが挙げられる。

ジイソシアナトスルホン、ジイソシアナトエーテル、トリフルオロメタンイソシアネート、ペンタフルオロエタンイソシアネート、トリフルオロメタンスルホニルイソシアネート、ペンタフルオロエタンスルホニルイソシアネート、ベンゼンスルホニルイソシアネート、ｐ－トルエンスルホニルイソシアネート、４－フルオロベンゼンスルホニルイソシアネート、１，３－ジイソシアナトプロパン、１，３－ジイソシアナト－２－フルオロプロパン、１，４－ジイソシアナトブタン、１，４－ジイソシアナト－２－ブテン、１，４－ジイソシアナト－２－フルオロブタン、１，４－ジイソシアナト－２，３－ジフルオロブタン、１，５－ジイソシアナトペンタン、１，５－ジイソシアナト－２－ペンテン、１，５－ジイソシアナト－２－メチルペンタン、１，６－ジイソシアナトヘキサン、１，６－ジイソシアナト－２－ヘキセン、１，６－ジイソシアナト－３－ヘキセン、１，６－ジイソシアナト－３－フルオロヘキサン、１，６－ジイソシアナト－３，４－ジフルオロヘキサン、１，７－ジイソシアナトヘプタン、１，８－ジイソシアナトオクタン、１，１２－ジイソシアナトデカン、１－イソシアナトエチレン、イソシアナトメタン、１－イソシアナトエタン、１－イソシアナト－２－メトキシエタン、３－イソシアナト－１－プロペン、イソシアナトシクロプロパン、２－イソシアナトプロパン、１－イソシアナトプロパン、１－イソシアナト－３－メトキシプロパン、１－イソシアナト－３－エトキシプロパン、２－イソシアナト－２－メチルプロパン、１－イソシアナトブタン、２－イソシアナトブタン、１－イソシアナト－４－メトキシブタン、１－イソシアナト－４－

エトキシブタン、メチルイソシナトホルメート、イソアナトシクロペンタン、１－イソシアナトペンタン、１－イソシアナト－５－メトキシペンタン、１－イソシアナト－５－エトキシペンタン、２－（イソシアナトメチル）フラン、イソシアナトシクロヘキサン、１－イソシアナトヘキサン、１－イソシアナト－６－メトキシヘキサン、１－イソシアナト－６－エトキシヘキサン、エチルイソシアナトアセテート、イソシアナトシクロペンタン、イソシアナトメチル（シクロヘキサン）、１－イソシアナトヘプタン、エチル３－イソシアナトプロパノエート、イソシアナトシクロオクタン、２－イソシアナトエチル－２－メチルアクリレート、１－イソシアナトオクタン、２－イソシアナト－２，４，４－トリメチルペンタン、ブチルイソシアナトアセテート、エチル４－イソシアナトブタノエート、１－イソシアナトノナン、１－イソシアナトアダマンタン、１－イソシアナトデカン、エチル６－イソシアナトヘキサノエート、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、１－イソシアナトウンデカン、ジイソシアナトベンゼン、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、エチルジイソシアナトベンゼン、トリメチルジイソシアナトベンゼン、ジイソシアナトナフタレン、ジイソシアナトビフェニル、ジフェニルメタンジイソシアネート、２，２－ビス（イソシアナトフェニル）ヘキサフルオロプロパン、アリルイソシアネート、ビニルイソシアネート。

[0099] 中でも、下記式（２）で示される構造を有するジイソシアネート化合物が好ましい。

[0100] [化2]



（２）

[0101] 式（２）で表される化合物であれば、充放電に伴う電極の膨張・収縮の物

理的変形に対する耐性を効果的に高めることができる。これは鎖状のメチレン基が被膜及び／又は電極構造中に取り込まれることで、電極構造体に適度な弾性を付与する為である。

従って、この目的においてはメチレン基の長さが重要であって、式中、ｘは４～１２の整数が好ましく、さらに好ましくは４～８の整数である。

具体的には、１，４－ジイソシアナトブタン、１，５－ジイソシアナトペンタン、１，６－ジイソシアナトヘキサン、１，７－ジイソシアナトヘプタン、１，８－ジイソシアナトオクタン等が好ましい。

[0102] 本発明において、非水系電解液の組成中における上記助剤の濃度は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常０．０１質量％以上、好ましくは０．０５質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上、また、通常５質量％以下、好ましくは３質量％以下、より好ましくは１．５質量％以下の範囲である。

上記範囲であれば、電池内の化学的及び物理的安定性を十分に高めることができるとともに、被膜形成による過度な抵抗増加を抑制することができる。

[0103] 上記助剤の他に、電池が過充電等の状態になった際に電池の破裂・発火を効果的に抑制する過充電防止剤として、ビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、ジフェニルエーテル、ｔ－ブチルベンゼン、ｔ－ペンチルベンゼン、ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート等の芳香族化合物等が挙げられる。

また、電池のサイクル特性や低温放電特性を向上させる助剤としては、モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウム、フルオロスルホン酸リチウム、リチウムビス（オキサラト）ボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムテトラフルオロオキサラトホスフェート、リチウムジフルオロビス（オキサラト）フォスフェート等のリチウム塩等が挙げられる。

[0104] 高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を向上させることができる助剤

としては、エチレンサルファイト、プロパンスルトン、プロペンスルトン等の含硫黄化合物；無水コハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等のカルボン酸無水物；スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル等のニトリル化合物が挙げられる。

[0105] ＜セパレータ＞

非水系二次電池において、正極と負極との間には、短絡を防止するために、通常はセパレータを介在させる。この場合、上述の非水系電解液は、通常はこのセパレータに含浸させて用いる。

セパレータの材料や形状については特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り、公知のものを任意に採用することができる。中でも、非水系電解液に対し安定な材料で形成された、樹脂、ガラス繊維、無機物等が用いられ、保液性に優れた多孔性シート又は不織布状の形態のもの等を用いることが好ましい。

[0106] 樹脂、ガラス繊維セパレータの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、芳香族ポリアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルスルホン、ガラスフィルター等を用いることができる。

好ましくはガラスフィルター又はポリオレフィンであり、さらに好ましくはポリオレフィンである。

これらの材料は１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0107] セパレータの厚さは任意であるが、通常１μｍ以上であり、５μｍ以上が好ましく、１０μｍ以上がさらに好ましく、また、通常５０μｍ以下であり、４０μｍ以下が好ましく、３０μｍ以下がさらに好ましい。

セパレータが、上記範囲より薄過ぎると、絶縁性や機械的強度が低下する場合がある。また、上記範囲より厚過ぎると、レート特性等の電池性能が低下するおそれがあるばかりでなく、非水系二次電池全体としてのエネルギー密度が低下する場合がある。

[0108] 一方、無機物のセパレータとしては、例えば、アルミナや二酸化ケイ素等の酸化物、窒化アルミや窒化ケイ素等の窒化物、硫酸バリウムや硫酸カルシウム等の硫酸塩が用いられ、粒子形状もしくは繊維形状のものが用いられる。

実施例

[0109] 次に実施例により本発明の具体的態様を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

実施例及び比較例において行った各種評価等の方法を下記に示す。

[0110] ＜平均粒子径（ｄ５０）＞

活物質（Ａ）の平均粒子径（ｄ５０）は、界面活性剤であるポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートの０．２質量％水溶液１０ｍＬに、試料である活物質（Ａ）０．０１ｇを懸濁させ、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（商品名：ＨＯＲＩＢＡ製ＬＡ－９２０）に導入し、２８ｋＨｚの超音波を出力６０Ｗで１分間照射した後、測定装置における体積基準のメジアン径として測定した。

[0111] ＜タップ密度＞

活物質（Ａ）のタップ密度は、粉体密度測定器を用い、直径１．６ｃｍ、体積容量２０ｃｍ^{3}の円筒状タップセルに、目開き３００μｍの篩を通して、試料である活物質（Ａ）を落下させて、セルに満杯に充填した後、ストローク長１０ｍｍのタップを１０００回行なって、その時の体積と試料の重量から求めた。

[0112] ＜ＢＥＴ法比表面積（ＳＡ）＞

活物質（Ａ）のＢＥＴ法比表面積は、比表面積測定装置を用いて、窒素ガス吸着流通法によりＢＥＴ５点法にて測定した。

[0113] ＜スラリー調製＞

活物質２０ｇとカルボキシメチルセルロース水溶液（１質量％）２０ｇを混合し、混練機（あわとり練太郎，株式会社シンキー製）によって２０００ｒｐｍ、５分の条件にて混練した後、２２００ｒｐｍ、１分の条件にて脱泡

をし、スチレンーブタジエンゴム水性ディスパージョン（４０質量%）０．５ｇを加え、再び上記と同様の条件で混練を行って活物質スラリーを調製した。

なお、活物質とは後述する実施例又は比較例で作製されたものである。

[0114] ＜極板作製＞

銅箔（厚さ１８μｍ）をテスター産業製Ａｕｔｏ　Ｆｉｌｍ　Ａｐｐｌｉｃａｔｏｒにのせ、陰圧により吸着させた。調製した活物質スラリーを銅箔上に適量のせ、テスター産業製フィルムアプリケータを１０ｍｍ／ｓｅｃの速さで掃引させることにより、前記スラリーを塗布した。

[0115] 活物質スラリーを塗布した銅箔をイナートオーブン（ＥＰＥＣ－７５，株式会社いすゞ製作所製）中で乾燥させて、銅箔上に活物質層を形成した極板を得た（９０℃，５０分，窒素気流１０Ｌ／分）。

その後、極板をプレス機（３ｔメカ式精密ロールプレス）に通して活物質層を圧縮し、活物質層の密度が１．６０±０．０３ｇ／ｃｍ^{3}になるよう調整し、電極シートを得た。

電極シート上における銅箔の活物質スラリーが塗布された部分を、打抜きパンチ（φ＝１２．５ｍｍ，ＳＮＧ，株式会社野上技研製）によって打抜き、重量測定及び膜厚計（ＩＤＳ－１１２，株式会社ミツトヨ製）による膜厚測定を行い、目付と前記活物質層の密度を算出した。

[0116] ＜コインセル作製＞

作製した電極シートを直径１２．５ｍｍの円板状に打ち抜いて電極とし、リチウム金属箔を直径１４ｍｍの円板状に打ち抜いて対極とした。両極の間には、エチレンカーボネート／ジメチルカーボネート／エチルメチルカーボネート＝１５／８０／５（体積比）の混合溶液に、ＬｉＰＦ$_6$を１．２ｍｏｌ／Ｌになるように溶解させた電解液を含浸させたセパレータ（多孔性ポリエチレンフィルム製）を置き、前記電解液を使用した２０１６コイン型電池を作製した。

[0117] なお、全ての作業はグローブボックス（ＯＭＮＩ－ＬＡＢ，Ｖａｃｕｕｍ

ａｔｍｏｓｐｈｅｒｅｓ社製，Ａｒを充填，酸素濃度０．２ｐｐｍ以下、水分濃度０．５ｐｐｍ）の中で行った。また、コインセルの部材等は真空乾燥機（Ｖｏｓ－４５１ＳＤ，東京理化器械株式会社製）を用いて１２時間以上乾燥させた後にグローブボックスに搬入した。

[0118] ＜コインセルの充放電評価＞

下記表１に示した充放電プログラムを用いて充放電評価を行った。

[0119] [表1]

表1 コインセルの充放電評価プログラム

サイクル	ステップ			
	1	2	3	4
1	休止 24 h			
2	CC-CV充電 CC: 0.216 mA CV: 10 mV 終止条件: 350 mAh/g	休止 10 min	CC放電 CC: 0.432 mA 終止条件: 1500 mV	休止 10 min
3	CC-CV充電 CC: 0.216 mA CV: 5 mV 終止条件: 0.02 mA	休止 10 min	CC放電 CC: 0.432 mA 終止条件: 1500 mV	休止 10 min
4	CC-CV充電 CC: 0.216 mA CV: 5 mV 終止条件: 0.02 mA	休止 10 min	CC放電 CC: 0.432 mA 終止条件: 1500 mV	休止 10 min
5	休止 10 min			

[0120] 表中“ＣＣ－ＣＶ充電”とは定電流で一定量充電した後に、定電圧で終止条件になるまで充電することを表す。また“ＣＣ放電”とは定電流で終止条件まで放電することを表す。

[0121] 初期充放電効率（％）及び容量ロス（ｍＡｈ／ｇ）を、下記式から算出した。

[0122] 初期充放電効率（％）＝第４サイクルにおける放電容量／（第４サイクルにおける放電容量＋第２・３・４サイクルにおける容量ロス）×１００（％）

容量ロス（ｍＡｈ／ｇ）＝第２サイクル（充電容量－放電容量）＋第３サイクル（充電容量－放電容量）＋第４サイクル（充電容量－放電容量）

[0123] ＜ラミネートセル作製＞

正極活物質としてニッケルマンガンコバルト酸リチウム（$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$）を用い、これに導電剤と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを混合してスラリー化した。得られたスラリーを厚さ１５μｍのアルミ箔に塗布して乾燥し、プレス機で圧延したものを、正極活物質層のサイズとして幅３０ｍｍ、長さ４０ｍｍ及び集電用の未塗工部を有する形状に切り出して正極とした。

正極活物質層の密度は２．６ｇ／ｃｍ^{3}であった。

[0124] 負極は、上記記載の方法で作製した電極シートを、負極活物質層のサイズとして幅３２ｍｍ、長さ４２ｍｍ及び集電部タブ溶接部として未塗工部を有する形状に切り出して用いた。この時の負極活物質層の密度は１．６ｇ／ｃｍ^{3}であった。

[0125] 正極１枚と負極１枚をそれぞれの活物質面が対向するように配置し、電極の間に多孔製ポリエチレンシートのセパレータが挟まれるようにした。この際、正極活物質面が負極活物質面内から外れないよう対面させた。

この正極と負極それぞれの未塗工部に集電タブを溶接して電極体としたものを、ポリプロピレンフィルム、厚さ０．０４ｍｍのアルミニウム箔、及びナイロンフィルムをこの順に積層したラミネートシート（合計厚さ０．１ｍｍ）を用いて、内面側に前記ポリプロピレンフィルムがくるようにして挟み、電解液を注入するための一辺を除いて、電極のない領域をヒートシールした。

[0126] その後、活物質層に非水系電解液（エチレンカーボネート（ＥＣ）／ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）／エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）＝３／３／４（体積比）に１．０ｍｏｌ／Ｌの濃度でヘキサフルオロリン酸リチウム（$LiPF_6$）を溶解させたもの）を２００μＬ注入して、電極に充分浸透させた後密閉して、ラミネートセルを作製した。

この電池の定格容量は３４ｍＡｈである。

[0127] ＜ラミネートセルのコンディショニングと初期ガス量測定＞

２５℃環境下で、電圧範囲４．２～３．０Ｖ、電流値０．２Ｃ（１時間率の放電容量による定格容量を１時間で放電する電流値を１Ｃとする。）にて初期コンディショニングを行った。ラミネートセルのコンディショニング前後で体積測定を行い、その変化量を初期ガス量とみなした。なおラミネートセルの体積測定には、エタノールを浸漬液としてアルキメデス法を用いた。

[0128] ＜ラミネートセルの保存ガス量測定＞

８５℃、１日の条件下でラミネートセルの高温保存を行い、保存後のガス発生量を評価した。ガスについては、保存前後のラミネートセルの体積変化量をガス発生量とみなし、体積測定には、エタノールを浸漬液としてアルキメデス法を用いた。

[0129] 〔実施例１〕

＜非水系二次電池負極用活物質の調製＞

活物質（Ａ）として球形化天然黒鉛（平均粒子径（ｄ５０）＝１７μｍ、ＢＥＴ法比表面積（ＳＡ）＝６．７m^2／ｇ、タップ密度＝１．０２ｇ／cm^3）５０ｇと、有機化合物の水溶液１（アルドリッチ製ポリスチレンスルホン酸リチウム３０質量％水溶液（重量平均分子量：７５０００）０．１６７ｇに蒸留水４９．８３ｇを添加したポリスチレンスルホン酸リチウム０．１質量％水溶液）５０ｇとをフラスコ内で混合し、９５℃に加温して攪拌しながら、溶媒を留去し、粉末状の非水系二次電池負極用活物質Ａを得た。

[0130] この活物質Ａ　２４０ｍｇと、電解液（エチレンカーボネート（ＥＣ）／ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）／エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）＝

３／３／４（体積比））４００μＬとをラミパックに入れた後、ヒートシーラーを用いて封止した。このセルを７５℃の恒温層に入れ、３日間保存した。

保存試験を終えたラミパックを取り出した後、内容物を乾固し、残存固形分をＮＭＲ用重溶媒（ｄ－ＤＭＳＯ）に溶かし、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を実施した。その結果より、溶出した有機化合物であるポリスチレンスルホン酸リチウムを定量したところ、２質量％以下であった。

[0131] 〔実施例２〕

有機化合物の水溶液１を、水溶液２（ポリスチレンスルホン酸リチウム０．２質量％水溶液）５０ｇに代えた以外は、実施例１と同様にして粉末状の非水系二次電池負極用活物質Ｂを得た。

〔実施例３〕

有機化合物の水溶液１を、水溶液３（ポリスチレンスルホン酸リチウム０．５質量％水溶液）５０ｇに代えた以外は、実施例１と同様にして粉末状の非水系二次電池負極用活物質Ｃを得た。

[0132] 〔実施例４〕

有機化合物の水溶液１を、水溶液４（ポリスチレンスルホン酸リチウム０．７５質量％水溶液）５０ｇに代えた以外は、実施例１と同様にして粉末状の非水系二次電池負極用活物質Ｄを得た。

〔実施例５〕

有機化合物の水溶液１を、水溶液５（ポリスチレンスルホン酸リチウム１．０質量％水溶液）５０ｇに代えた以外は、実施例１と同様にして粉末状の非水系二次電池負極用活物質Ｅを得た。

[0133] 〔実施例６〕

有機化合物の水溶液１を、水溶液６（ポリスチレンスルホン酸リチウム３．０質量％水溶液）５０ｇに代えた以外は、実施例１と同様にして粉末状の非水系二次電池負極用活物質Ｆを得た。

〔実施例７〕

有機化合物の水溶液１を、水溶液７（東ソー有機化学社製（ＰＳ－５）ポリスチレンスルホン酸ナトリウム０．５質量％水溶液）５０ｇに代えた以外は、実施例１と同様にして粉末状の非水系二次電池負極用活物質Ｇを得た。

[0134] 〔実施例８〕

有機化合物の水溶液１を、水溶液８（東ソー有機化学社製スチレン－スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体、組成比　スチレン：スチレンスルホン酸ナトリウム＝３５：６５（モル比）、重量平均分子量：７４０００の０．５質量％水溶液）５０ｇに代えた以外は、実施例１と同様にして粉末状の非水系二次電池負極用活物質Ｈを得た。

[0135] 〔実施例９〕

有機化合物の水溶液１を、水溶液９（東ソー有機化学社製スチレン－スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体、組成比　スチレン：スチレンスルホン酸ナトリウム＝５０：５０（モル比）、重量平均分子量：２４０００の０．５質量％水溶液）５０ｇに代えた以外は、実施例１と同様にして粉末状の非水系二次電池負極用活物質Ｉを得た。

[0136] 〔実施例１０〕

活物質に有機化合物による被覆、乾燥を行わず、活物質スラリーを作製する時に、球形化天然黒鉛２０ｇとカルボキシメチルセルロース水溶液（１質量％）２０ｇ、有機化合物の水溶液１０（アルドリッチ製ポリスチレンスルホン酸リチウム３０質量％水溶液（重量平均分子量：７５０００））０．３３３ｇを混合し、混練機（あわとり練太郎，株式会社シンキー製）によって２０００ｒｐｍ、５分の条件にて混練した後、２２００ｒｐｍ、１分の条件にて脱泡をし、スチレンーブタジエンゴム水性ディスパージョン（４０質量％）０．５ｇを加え、再び上記と同様の条件で混練を行うことにより、非水系二次電池負極用活物質Ｊを得た。

[0137] 〔実施例１１〕

球形化天然黒鉛５０ｇと有機化合物の水溶液１１（東ソー有機化学社製（ＰＳ－５）ポリスチレンスルホン酸ナトリウム０．５質量％水溶液）５０ｇ

をフラスコ内で一時間混合した後に、目開き１μｍのろ紙と桐山漏斗を用いて、吸引ろ過することにより溶媒を除去した。その後、濾過物上に蒸留水２５ｇで掛け流し、濾過物を洗浄した。洗浄後の濾過物を１５０℃、７時間乾燥することで非水系二次電池負極用活物質Ｋを得た。

[0138] 〔実施例１２〕

有機化合物の水溶液１を、水溶液１２（低導電性ポリアニリンスルホン酸０．５質量％水溶液）５０ｇに代えた以外は、実施例１と同様にして粉末状の非水系二次電池負極用活物質Ｌを得た。

[0139] 〔実施例１３〕

活物質（Ａ）として、非晶質物被覆化黒鉛を用いた以外は実施例３と同様にして、粉末状の非水系二次電池負極用活物質Ｍを得た。非晶質物被覆化黒鉛は、以下の方法で製造した。

球形化天然黒鉛（平均粒子径（ｄ５０）１７μｍ）に対して非晶質炭素前駆体の重質油を２１質量％の割合でミキサーを用いて混合した。得られた混合物を容器に入れ、不活性雰囲気１３００℃で焼成し、重質油を非晶質化した。得られた炭素材料を粗砕、微粉砕処理し、非晶質物被覆化黒鉛を得た。

[0140] 〔実施例１４〕

活物質（Ａ）として、黒鉛複合体粒子を用いた以外は実施例３と同様にして、粉末状の非水系二次電池負極用活物質Ｎを得た。黒鉛複合体粒子は、以下の方法で製造した。

平均粒径ｄ５０が１６．６μｍの黒鉛粒子に対して、バインダーピッチを３０質量％の割合にて添加し、ニーダーに投入して２０分間混合した。この混合物を、成型機を用いて成型体として、不活性雰囲気下、電気炉で室温から１０００℃まで昇温し、さらに１０００℃で保持することにより脱ＶＭ焼成を行った。その後、この焼成体を３０００℃で加熱して黒鉛化した。得られた炭素材料を粗砕、微粉砕処理し、黒鉛複合体粒子を得た。

[0141] 〔比較例１〕

有機化合物を含有せず、活物質（Ａ）である球形化天然黒鉛（平均粒子径

（ｄ５０）＝１７μｍ、ＢＥＴ法比表面積（ＳＡ）＝６．７ｍ^2／ｇ、タップ密度＝１．０２ｇ／ｃｍ^3）のみからなる黒鉛を非水系二次電池負極用活物質Ｚとした。ここで用いた球状化天然黒鉛は実施例１で用いたものと同じものである。なお、非水系二次電池負極用活物質Ｚとは、表１中で単に「球形化天然黒鉛」と記載している。

[0142] 〔比較例２〕

有機化合物の水溶液１を、水溶液１３（Ｗａｋｏ製ポリアクリル酸（重量平均分子量５０００）５．１ｇに水５０ｇを添加して攪拌した後、５質量％水酸化リチウム一水和物水溶液８０ｇを添加した水溶液（ｐＨ＝１０付近）から６．６６６７ｇを秤り取った後、それに蒸留水４３．３３３３ｇを添加して希釈した水溶液）５０ｇに代えた以外は、実施例１と同様にして非水系二次電池負極用活物質Ｏを得た。

[0143] 〔比較例３〕

有機化合物の水溶液１を、水溶液１４（アルドリッチ製ポリビニルスルホン酸ナトリウム２５質量％水溶液１０．０ｇに１ｍｏｌ／Ｌ塩酸水溶液０．６４ｇを添加した後、１質量％水酸化リチウム水溶液を２．３ｇ添加して攪拌したもの（ｐＨ＝９）から１．２９５３ｇを秤り取った後、それに蒸留水４８．７０４７ｇを添加して希釈した水溶液）５０ｇに代えた以外は、実施例１と同様にして非水系二次電池負極用活物質Ｐを得た。

[0144] 〔比較例４〕

有機化合物の水溶液１を、水溶液１５（アルドリッチ製ポリビニルスルホン酸ナトリウム２５質量％水溶液１．０００ｇに蒸留水４９．０００ｇを添加して溶解した水溶液）５０ｇに代えた以外は、実施例１と同様にして非水系二次電池負極用活物質Ｑを得た。

〔比較例５〕

有機化合物の水溶液１を、水溶液１６（日本合成化学製エチレン－ビニルアルコール（ＥＶ）共重合体ソアノール（品番：Ｄ２９０８）１．０００ｇをエタノール／水混合溶媒（５０質量％／５０質量％）２４．０００ｇに溶

解させた４％ＥＶＯＨ水溶液）１２．５ｇに代えた以外は、実施例１と同様にして非水系二次電池負極用活物質Ｒを得た。

[0145] 〔比較例６〕

有機化合物の水溶液１を、水溶液１７（高導電性ポリアニリンスルホン酸０．５質量％水溶液）５０ｇに代えた以外は、実施例１と同様にして粉末状の非水系二次電池負極用活物質Ｓを得た。

[0146] 以上調製した非水系二次電池負極用活物質Ａ～Ｓ及びＺを使用して実施例１と同様に各々スラリーを調製し、コインセルの充放電評価、ラミネートセルの初期ガス量測定及び保存ガス量測定を行った。それらの結果と、有機化合物の２５℃における電気伝導率を下記表２にまとめて示す。

[0147]

［表2］

表2

	非水系二次電池負極用活物質	有機化合物	有機化合物の電気伝導率(S/cm)	有機化合物（質量% 対負極用活物質）	初期充放電効率(%)	容量ロス(mAh/g)	初期ガス(mL/セル)	保存ガス(mL/セル)
実施例1	A	ポリスチレンスルホン酸リチウム	0.0001＞	0.1	92.1	31.5	-	-
実施例2	B	ポリスチレンスルホン酸リチウム	0.0001＞	0.2	92.7	28.5	0.044	0.086
実施例3	C	ポリスチレンスルホン酸リチウム	0.0001＞	0.5	92.5	29.2	0.032	0.077
実施例4	D	ポリスチレンスルホン酸リチウム	0.0001＞	0.75	93.4	25.4	0.022	0.078
実施例5	E	ポリスチレンスルホン酸リチウム	0.0001＞	1	92.8	27.5	0.015	0.063
実施例6	F	ポリスチレンスルホン酸リチウム	0.0001＞	3	92.9	27.0	0.003	0.039
実施例7	G	ポリスチレンスルホン酸ナトリウム	0.0001＞	0.5	92.8	28.3	0.024	0.085
実施例8	H	ポリスチレン-スチレンスルホン酸ナトリウム(35:65)	0.0001＞	0.5	93.2	26.3	0.028	0.089
実施例9	I	ポリスチレン-スチレンスルホン酸ナトリウム(50:50)	0.0001＞	0.5	92.0	30.7	-	-
実施例10	J	ポリスチレンスルホン酸リチウム（スラリー作成時添加）	0.0001＞	0.5	92.8	28.4	0.030	0.080
実施例11	K	ポリスチレンスルホン酸ナトリウム（吸着被覆）	0.0001＞	0.13	92.6	29.3	0.043	0.084
実施例12	L	低導電性ポリアニリンスルホン酸	0.01	0.5	91.7	32.8	-	-
実施例13	M	ポリスチレンスルホン酸リチウム	0.0001＞	0.5	-	25.4	-	-
実施例14	N	ポリスチレンスルホン酸リチウム	0.0001＞	0.5	-	22.2	-	-
比較例1	球形化天然黒鉛	-	-	-	90.7	37.6	0.066	0.089
比較例2	O	ポリアクリル酸リチウム	0.0001＞	0.5	91.6	33.8	0.055	0.096
比較例3	P	ポリビニルスルホン酸リチウム	0.0001＞	0.5	92.1	31.4	0.059	0.092
比較例4	Q	ポリビニルスルホン酸ナトリウム	0.0001＞	0.5	91.9	32.3	0.062	0.096
比較例5	R	EVOH	0.0001＞	1	91.4	34.5	-	-
比較例6	S	高導電性ポリアニリンスルホン酸	20	0.5	91.25	35.0	-	-

※「有機化合物（質量% 対負極用活物質）」は、活物質（A）に対する有機化合物の含有量（質量%）を示す。

[0148] 〔実施例１５〕

活物質Ｃについて、ラミネートセルの保存ガス量測定の条件を７０℃、３日に代えた以外は実施例３と同様にして、初期ガス量と保存ガス量の総量を求めた。

〔実施例１６〕

電解液に、電解液全体の１％（質量比）の１，６－ジイソシアナトヘキサンを添加した以外は、実施例１３と同様にして、初期ガス量と保存ガス量の総量を求めた。

[0149] 〔比較例７〕

活物質Ｚについて、ラミネートセルの保存ガス量測定の条件を７０℃、３日に代えた以外は、比較例１と同様にして、初期ガス量と保存ガス量の総量を求めた。

〔比較例８〕

電解液に、電解液全体の１％（質量比）の１，６－ジイソシアナトヘキサンを添加した以外は、比較例７と同様にして、初期ガス量と保存ガス量の総量を求めた。

[0150] 以上の測定から、初期ガス量と保存ガス量の合計を算出した結果を下記表３に示す。

[0151]

［表3］

表3

	活物質	有機化合物	有機化合物 （質量% 対負極用活物質）	電解液	助剤	ガス （初期＋保存） (mL/セル)
実施例15	C	ポリスチレンスルホン酸リチウム	0.5	EC／DMC／EMC＝3／3／4（体積比）1.0M $LiPF_6$含有	-	0.18
実施例16	C	ポリスチレンスルホン酸リチウム	0.5	EC／DMC／EMC＝3／3／4（体積比）1.0M $LiPF_6$含有	1,6-ジイソシアナトヘキサン	0.05
比較例7	球形化天然黒鉛	-	-	EC／DMC／EMC＝3／3／4（体積比）1.0M $LiPF_6$含有	-	0.32
比較例8	球形化天然黒鉛	-	-	EC／DMC／EMC＝3／3／4（体積比）1.0M $LiPF_6$含有	1,6-ジイソシアナトヘキサン	0.09

保存条件：70℃、3日

[0152] 活物質（Ａ）と有機化合物（Ｂ）を含有した非水系二次電池負極用活物質（実施例１～１２）は、比較例１～６の非水系二次電池負極用活物質と比較して、初期充放電効率（％）が向上し、また実施例１～１４では容量ロスが低減されていることが分かる。また、実施例１５、１６は、比較例７、８の非水系二次電池負極用活物質と比較して、長期間のガス発生も低減されていることが分かった。

これより、有機化合物（Ｂ）の効果によって、活物質表面が被覆されることで電解液の還元分解を抑制し、容量ロスの低減及び、ガス発生抑制されていることが分かる。

[0153] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は２０１２年２月１４日出願の日本特許出願（特願２０１２－０２９９８８号公報）、２０１２年３月３０日出願の日本特許出願（特願２０１２－０８０６５５号公報）、２０１２年５月１６日出願の日本特許出願（特願２０１２－１１２３１７号公報）、２０１２年６月２２日出願の日本特許出願（特願２０１２－１４１１００号公報）、２０１２年７月２７日出願の日本特許出願（特願２０１２－１６７６５９号公報）、２０１２年８月２２日出願の日本特許出願（特願２０１２－１８３０３７号公報）、２０１２年１２月１８日出願の日本特許出願（特願２０１２－２７５８１９号公報）、２０１２年１２月１８日出願の日本特許出願（特願２０１２－２７５８２０号公報）、２０１３年１月１６日出願の日本特許出願（特願２０１３－００５４５７号公報）、および、２０１３年１月２９日出願の日本特許出願（特願２０１３－０１４４１６号公報）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0154] 本発明に係る非水系二次電池負極用活物質は、非水系二次電池において、非水系二次電池負極用活物質として使用した場合、ガスの発生を抑制しつつ、初期充放電効率をいっそう改善でき、かつ充放電サイクルに伴う容量ロスも抑制可能なバランスの良い非水系二次電池用負極材が得られることを見出した。

そのため、本発明に係る非水系二次電池負極用活物質は、入出力特性を重視する車載用途やパワーツール用途などの非水系二次電池に有用であると同時に、容量を重視する携帯電話やパソコンといった携帯機器用途などの非水系二次電池にも有用である。

請求の範囲

[請求項1] リチウムイオンの挿入・脱離が可能な活物質（Ａ）と、有機化合物（Ｂ）と、を含有する非水系二次電池負極用活物質であって、

前記有機化合物（Ｂ）が非水系電解液に難溶であり、π共役構造を有し、且つ２５℃における電気伝導率が０．１Ｓ／ｃｍ以下である、非水系二次電池負極用活物質。

[請求項2] 前記有機化合物（Ｂ）がイオン性基及び芳香環を有する、請求項１に記載の非水系二次電池負極用活物質。

[請求項3] 前記有機化合物（Ｂ）の重量平均分子量が５００以上、１００万以下である、請求項１又は２に記載の非水系二次電池負極用活物質。

[請求項4] 前記有機化合物（Ｂ）の含有量が、前記活物質（Ａ）に対して０．０１質量％以上、１０質量％以下である、請求項１～３のいずれか一項に記載の非水系二次電池負極用活物質。

[請求項5] 前記活物質（Ａ）が人造黒鉛、天然黒鉛、非晶質炭素、シリコン、及びシリコン酸化物からなる群より選ばれる少なくとも１種である、請求項１～４のいずれか一項に記載の非水系二次電池負極用活物質。

[請求項6] リチウムイオンの挿入・脱離が可能な活物質（Ａ）と、有機化合物（Ｂ）と、を含有する非水系二次電池負極用活物質であって、

前記有機化合物（Ｂ）がイオン性基及び芳香環を有し、且つ２５℃における電気伝導率が０．１Ｓ／ｃｍ以下である、非水系二次電池負極用活物質。

[請求項7] 非水系電解液に７５℃で３日間浸漬した際の前記非水系電解液への前記有機化合物（Ｂ）の溶出量が、前記有機化合物（Ｂ）全体の３０質量％以下である、請求項６に記載の非水系二次電池負極用活物質。

[請求項8] 前記有機化合物（Ｂ）が有するイオン性基が、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基及びそれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも１種のイオン性基である、請求項６又は７に記載の非水系二次電池負極用活物質。

[請求項9] 前記有機化合物（Ｂ）が高分子化合物であり、前記高分子化合物がカルボン酸基若しくはスルホン酸基又はそれらの塩を有するモノマーと芳香環を有するモノマーとを構造単位として含み、前記高分子化合物の重量平均分子量が５００以上１００万以下である、請求項６～８のいずれか一項に記載の非水系二次電池負極用活物質。

[請求項10] 前記有機化合物（Ｂ）が、ポリスチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸リチウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンースチレンスルホン酸共重合体、スチレンースチレンスルホン酸リチウム共重合体、スチレンースチレンスルホン酸ナトリウム共重合体、ポリアニリンスルホン酸、ポリビニル安息香酸、ポリビニル安息香酸リチウム、ポリビニル安息香酸ナトリウム、スチレンービニル安息香酸共重合体、スチレンービニル安息香酸リチウム共重合体、スチレンービニル安息香酸ナトリウム共重合体、ナフタレンスルホン酸リチウム及びナフタレンスルホン酸ナトリウムからなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物である、請求項６～９のいずれか一項に記載の非水系二次電池負極用活物質。

[請求項11] 非水系電解液に難溶であり、π共役構造を有し、且つ２５℃における電気伝導率が０．１Ｓ／ｃｍ以下である、非水系二次電池負極用活物質に用いる有機化合物。

[請求項12] 請求項１～１０のいずれか一項に記載の非水系二次電池負極用活物質を用いて形成される、非水系二次電池用負極。

[請求項13] リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに、電解質を備える非水系二次電池であって、前記負極が請求項１２に記載の非水系二次電池用負極である、非水系二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/053434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/587(2010.01)i, *H01M4/36*(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)
H01M4/587, H01M4/36

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	JP 2002-134171 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 May 2002 (10.05.2002), paragraph [0012] (Family: none)	1-13
X	JP 2005-276604 A (Denso Corp.), 06 October 2005 (06.10.2005), paragraph [0107] (Family: none)	1-13
A	JP 2008-066260 A (Masaru SUGITA), 21 March 2008 (21.03.2008), claim 6 (Family: none)	1-13

☐ 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	Date of mailing of the international search report
06 March, 2013 (06.03.13)	19 March, 2013 (19.03.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５３４３４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/587(2010.01)i, H01M4/36(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/587, H01M4/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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	JP 2002-134171 A (三菱化学株式会社) 2002.05.10, 0012段落（ファミリーなし）	1-13
X	JP 2005-276604 A (株式会社デンソー) 2005.10.06, 0107段落（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2008-066260 A (杉田勝) 2008.03.21, 請求項６ (ファミリーなし)	1-13

☐　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	国際調査報告の発送日
０６．０３．２０１３	１９．０３．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３４３８
赤樫　祐樹
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７