

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 10 月 11 日 (11.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/114168 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 10/40* (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/056655
- (22) 国際出願日: 2007 年 3 月 28 日 (28.03.2007)
- (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2006-094846 2006 年 3 月 30 日 (30.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福井 厚史 (FUKUI, Atsushi) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka

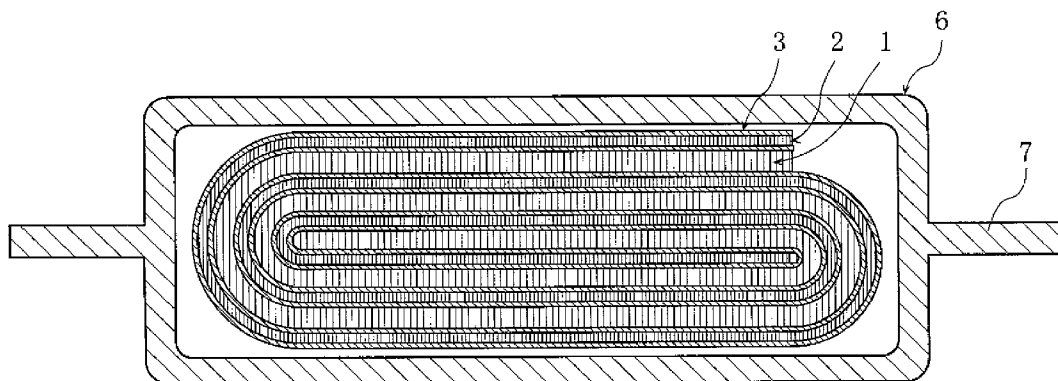
(JP). 南 博之 (MINAMI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 樟本 靖幸 (KUSUMOTO, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 来代 哲男, 外 (KITADAI, Tetsuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 1 2 番 5 - 6 0 5 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

/ 続葉有 /

(54) Title: LITHIUM RECHARGEABLE BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: リチウム二次電池及びその製造方法



(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a lithium rechargeable battery, which has excellent cycle properties and can suppress an increase in battery thickness caused by cycling, and a method for manufacturing the same. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A lithium rechargeable battery comprising a negative electrode (2), a positive electrode (1), a separator (3), and a nonaqueous electrolyte. The negative electrode (2) comprises a negative electrode active material layer (12) comprising negative electrode active material particles, containing silicon particles and/or silicon alloy particles, and a negative electrode binder, the negative electrode material layer (12) being provided on the surface of a negative electrode current collector (11). The lithium rechargeable battery is characterized in that the crystallite size of the silicon particles and silicon alloy particles is not more than 100 nm.

(57) 要約: 【課題】本発明は、サイクル特性に優れ、かつ、サイクルによる電池厚み増加が抑制されたリチウム二次電池及びその製造方法を提供すること目的としている。【解決手段】ケイ素粒子及び／又はケイ素合金粒子を含む負極活物質粒子及び負極バインダーを有する負極活物質層 12 が負極集電体 11 の表面に配置された負極 2 と、正極 1 と、セパレータ 3 と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、上記ケイ素粒子及び上記ケイ素合金粒子の結晶子サイズが 100 nm 以下であることを特徴とする。



WO 2007/114168 A1



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

リチウム二次電池及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、ラップトップコンピューター等の移動体通信機器や携帯電子機器が数多く登場しており、その駆動電源としての電池は高容量化の要求が大きい。充放電に伴い、リチウムイオンが正、負極間を移動することにより充放電を行うリチウム二次電池は、ニッケルカドミウム電池等の他の二次電池と比較して高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動体通信機器等の駆動電源として広く利用されている。但し、移動体通信機器等のさらなる小型、軽量化に伴って、リチウム二次電池のエネルギー密度やサイクル特性の更なる向上が求められるようになってきている。

[0003] ここで、現状の一般的なリチウム二次電池においては、負極材料(負極活物質)として黒鉛を代表とする炭素材料が用いられている。しかし、黒鉛からなる負極材料を用いた場合には、 LiC_6 の組成までしかリチウムを挿入できず、理論容量 372mAh/g が限度であるため、電池の高容量化への障害になっている。

[0004] そこで、質量当たり及び体積当たりのエネルギー密度が高い負極活物質として、リチウムと合金化するアルミニウム、ケイ素、錫を用いるリチウム二次電池が報告されている(下記非特許文献1参照)。これらの中でも、特にケイ素は理論容量が大きく、高い容量を示す電池の負極活物質として有望であり、これを負極活物質とする種々のリチウム二次電池が提案されている(下記特許文献1参照)。

[0005] しかしながら、負極活物質としてケイ素を用いた場合には、充放電に伴い負極活物質の膨張収縮が起こるため、充放電のたびに負極活物質の表面に新生面が生成し、負極活物質と非水電解質とが反応する結果、電池のサイクル特性が低下したり、負極活物質の膨化による電池厚みが増加したりするという問題を生じていた。

[0006] そこで、非水電解質を改良することにより負極活物質の新生面における反応性を制御するような提案や(下記特許文献2参照)、結晶子サイズの小さな負極活物質に用

いることによってサイクル特性を改善するような手法も提案されている。(下記特許文献3及び4参照)

- [0007] 特許文献1:特開平10-255768号公報
- [0008] 特許文献2:WO2004/109839号公報
- [0009] 特許文献3:特開2004-319390号公報
- [0010] 特許文献4:特開2004-311429号公報
- [0011] 非特許文献1:Solid State Ionics, 113-115, p57

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0012] しかしながら、上記従来手法だけでは、未だ、サイクル特性及びサイクルによる電池厚みの増加の問題を十分に改善することができない。

そこで本発明は、ケイ素粒子等を負極活物質として用いた場合であってもサイクル特性に優れ、しかも高エネルギー密度化を図ることができるリチウム二次電池及びその製造方法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

- [0013] 上記目的を達成するために本発明は、ケイ素粒子及び／又はケイ素合金粒子を含む負極活物質粒子及び負極バインダーを有する負極活物質層が負極集電体の表面に配置された負極と、正極と、セパレータと、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、上記ケイ素粒子及び上記ケイ素合金粒子(以下、ケイ素粒子等と称するときがある)の結晶子サイズが100nm以下であることを特徴とする。
- [0014] ケイ素粒子等の単結晶は(111)面に劈界面を有しているので、充放電による負極活物質の膨張、収縮時に、劈界面に沿って割れてしまう。そのため、結晶子サイズが大きい(単結晶の)ケイ素粒子等を用いた場合には、結晶子の方位が同一方向となるため劈界面に沿って一気に割れ易く、しかも当該割れが大きくなるため、1回の充放電による新生面の増加も大きくなる。この結果、新生面においてケイ素粒子等と非水電解質とが反応し、電池のサイクル特性が低下したり、ケイ素粒子等の膨化によって電池厚みが増加したりする。
- [0015] これに対して、結晶子サイズが小さい(多結晶の)ケイ素粒子等を負極活物質として

用いた場合には、当該粒子は結晶子の方位が無秩序であるため（結晶子の方位が単結晶の如く一直線状に延びていないので）、1つの粒子の劈界面で割れが生じた場合であっても他の粒子に割れが伝播し難い。したがって、1回の充放電による新生面の増加が抑制されるので、新生面においてケイ素粒子等と非水電解質とが反応し、電池のサイクル特性が低下したり、ケイ素粒子等の膨化によって電池厚み増加したりするのを抑えることができる。特に、ケイ素粒子等の結晶子サイズが100nm以下に規制することで、上述の作用効果が一層発揮されることになる。

[0016] 更に、結晶子サイズが100nm以下のケイ素粒子等では、粒子径に対する結晶子サイズの小ささから、粒子内に多くの粒界が存在している。このため、充放電時、リチウムの粒界拡散によって、活物質粒子内部へのリチウムの移動が生じやすくなっており、粒子内の反応均一性が非常に高くなる。粒子内での反応均一性が低い場合には、粒子内での体積変化量違いの増大による大きな歪みの発生により、粒子の割れが促進されることとなるが、上記の如く規制すれば反応均一性が非常に高くなるため、このような粒子の割れは抑制され、非常に優れた充放電特性を得ることが可能となる。

[0017] 加えて、ケイ素粒子等の結晶子サイズが100nm以下であれば、上述の如く粒子内に多くの結晶子が存在することにより、ケイ素粒子等の表面に細かな凹凸が多数存在する。このように、ケイ素粒子等の表面に細かな凹凸を有する場合、負極バインダーがこの凹凸部に入り込み、アンカー効果が発現されるため、ケイ素粒子等の間の密着性が更に向上するという作用効果も発揮されることになる。

[0018] 前記ケイ素粒子及び前記ケイ素合金粒子の結晶子サイズは60nm以下であることが望ましい。

ケイ素粒子等の結晶子サイズが60nm以下であれば、充放電によるケイ素粒子等の割れがより小さくなるので、非水電解質と負極活物質における新生面との接触面積の増加をさらに抑制できると共に、反応均一性が一層高くなり、しかも、アンカー効果がより発現されるからである。

[0019] 前記ケイ素粒子及び前記ケイ素合金粒子の平均粒径が、7 μ m以上25 μ m以下であることが望ましい。

・ケイ素粒子等の平均粒径を $7\mu\text{m}$ 以上に規制する理由

ケイ素粒子等の平均粒径が $7\mu\text{m}$ 以上であれば、元々の(電池製造初期の)ケイ素粒子等の比表面積が小さくなるので、非水電解質とケイ素粒子等における新生面との接触面積を低減できる。したがって、サイクル特性を向上させる効果やケイ素粒子等の膨化を抑制する効果が一層発揮される。

[0020] ・ケイ素粒子等の平均粒径を $25\mu\text{m}$ 以下に規制する理由

黒鉛等の炭素材料を負極活物質に用いたリチウム二次電池において、負極集電体の一方の面に形成された負極活物質層の厚みは、 $60\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度である。このような炭素材料を負極活物質に用いたリチウム二次電池と同様の正極(同一厚みの正極、即ち、同一の容量を備えた正極)を用いた場合、電池の高容量化を図るためには、片面あたりの負極活物質層の厚みを $40\mu\text{m}$ 以下に規制することが望ましく、このためには、本発明の負極活物質粒子として用いるケイ素粒子等の粒径を $40\mu\text{m}$ 以下に規制する必要があるが生じる。但し、ケイ素粒子等の粒径を $40\mu\text{m}$ 以下に規制するだけでは、十分ではない。なぜならば、粒径が $25\mu\text{m}$ 以上のケイ素粒子等が多く含まれると電極塗布時にスジ、かすれなどの不良が発生するからである。したがって、ケイ素粒子等の平均粒径を $25\mu\text{m}$ 以下に規制するのが好ましい。

[0021] 前記ケイ素粒子及び前記ケイ素合金粒子の粒度分布において、D10が $3\mu\text{m}$ 以上であり、且つD90が $30\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

このように、ケイ素粒子等の粒度分布が狭くなるように規制して、ケイ素粒子等の粒径を揃えると、局所的なケイ素粒子等の変質(膨化)を抑制することができるので、サイクル特性を向上させる効果やケイ素粒子等の膨化を抑制する効果がより一層発揮される。

[0022] 前記負極活物質粒子がケイ素粒子であり、且つ、当該粒子におけるケイ素の純度が95質量%以上であることが望ましい。

負極活物質粒子としてケイ素粒子を用い、且つ当該粒子におけるケイ素の純度を95質量%以上に規制すると、充放電に関与できるケイ素量が増大するので、負極容量を増加させることができる。

[0023] 前記ケイ素粒子には、酸素と、リン、ホウ素、アルミニウム、鉄、カルシウム、ナトリウ

ム、ガリウム、リチウム及びインジウムから成る群から選択される少なくとも1種とが不純物として含まれていることが望ましい。

ケイ素に上記不純物が混ざっていればケイ素の電子伝導性が改善されるため、負極活物質層内の集電性が向上し、電極反応の均一性が良好になる。尚、リン等の不純物の他に酸素をも含めているのは、酸素はケイ素の表面酸化により必ず存在するものだからである。

[0024] 上記不純物の中でも、リンとホウ素とが特に好ましい。リンとホウ素とは、数百ppmまでの量であればケイ素に固溶するが、このように固溶すると、負極活物質粒子内の電子伝導性が更に向上するからである。このような、リンやホウ素が固溶したケイ素を作製するには、熱分解法や熱還元法の原料であるシラン化合物にリン源やホウ素源となるホスフィン(PH_3)やジボラン(B_2H_6)を適量添加する方法を好ましく用いることができる。

尚、ケイ素に限らずケイ素合金に上記不純物が含まれていても、上記と同様の効果がある。

[0025] 前記ケイ素粒子等が、シラン化合物を含む材料の熱分解法又は熱還元法で作製されたものであることが望ましい。

ケイ素粒子等として熱分解法又は熱還元法により作製したものを好ましいのは、当該方法を用いれば、結晶子サイズ100nm以下のケイ素粒子等を容易に作製することができるからである。

[0026] ここで、熱分解法とは、三塩化シラン(SiHCl_3)、モノシラン(SiH_4)、ジシラン(Si_2H_6)等のシラン化合物を含む材料を熱分解することによってケイ素を析出させる方法である。熱還元法とは、三塩化シラン(SiHCl_3)、モノシラン(SiH_4)、ジシラン(Si_2H_6)等のシラン化合物を含む材料を還元雰囲気下で熱分解することによってケイ素を析出させる方法である。

[0027] 前記ケイ素粒子が、シラン化合物を含む材料の熱分解法又は熱還元法で作製されたケイ素の塊を、粉碎、分級して作製されたものであることが望ましく、また、前記ケイ素合金粒子が、シラン化合物を含む材料の熱分解法又は熱還元法で作製されたケイ素合金の塊を、粉碎、分級して作製されたものであることが望ましい。

ケイ素等の塊の中に粒界が存在する場合、機械的に塊の粉碎を行うと、粒界に沿って割れが生じる。熱分解法や熱還元法で作製された結晶子サイズの小さなケイ素等の塊は、多くの粒界を有しているので、本発明で好ましい平均粒径 $7\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下の大きさの粒子にまで粉碎を行った場合、粒子表面には多くの粒界面が現れるため、粒子表面は非常に多くの凹凸を持った形状となる。したがって、アンカー効果がより一層発現されるので、負極活物質粒子間の密着性が飛躍的に向上し、極めて優れた充放電特性を得ることができる。更に、後述の如く、バインダーが熱可塑性のものである場合には、電極作製の熱処理を、バインダーの熱可塑領域温度以上で行うことにより、負極活物質粒子凹凸内へのバインダーの入り込みが更に大きくなるため(バインダーの熱融着効果が発現されるため)、充放電特性を飛躍的に向上させることが可能となる。

[0028] 前記シラン化合物がモノシラン(SiH_4)であることが望ましい。

結晶子サイズのより小さなケイ素粒子等を熱分解法又は熱還元法で作製するには、シラン化合物を熱分解する温度が可能な限り低いことが好ましい。温度が低いほど、結晶子サイズが小さな粒子が生成される可能性が高くなるからである。

[0029] ここで、熱分解法、熱還元法の原料として、三塩化シラン(SiHCl_3)を用いた際には、ケイ素粒子等を適切に析出できる熱分解に必要な最低温度は $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 程度となるが、モノシラン(SiH_4)を用いた際には、 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 程度であり、より低い温度でのケイ素粒子等の析出が可能となる。したがって、本発明に適した結晶子サイズの小さいケイ素粒子等の作製には、モノシラン(SiH_4)を原料とすることが好ましい。

また、モノシラン(SiH_4)を原料に用い、熱分解法や熱還元法により得たケイ素粒子等は、水素元素成分の残存量が多くなるので、充放電特性を一層向上させることができるという利点も発揮される。

[0030] 前記負極活物質層内に、平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下の黒鉛粉末が、負極活物質に対して3質量%以上20質量%以下添加されていることが望ましい。

負極活物質層内に黒鉛粉末が添加されていれば、負極活物質層内に導電ネットワークが形成されるため、負極活物質層内の電子伝導性が向上し、負極活物質粒子間(2種以上の負極活物質粒子が混合されている場合を含む)の反応均一性が向上

する。この結果、ケイ素粒子等の間での充放電反応に伴う体積変化量の均一性も向上するため、充放電により生じる負極活物質層内の歪みが小さくなり、バインダーの破壊も抑制され、充放電特性が向上する。

[0031] ここで、黒鉛粉末の平均粒径を $3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下に規制するのは、以下に示す理由による。

黒鉛粉末の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 未満の場合、負極活物質層内に添加されている黒鉛粉末の総表面積が大きくなるため、黒鉛粉末表面に存在する負極バインダー量が増加し、相対的に負極活物質粒子表面に存在する負極バインダー量が減少する。したがって、負極バインダーによる結着効果が低下するため、充放電サイクル特性が低下する。一方、黒鉛粉末の平均粒径が $15\mu\text{m}$ を超える場合、質量当たりの黒鉛粉末の粒子数が少な過ぎるため、負極活物質層内に十分な導電ネットワークが形成されず、反応均一性の向上効果が十分に発揮されないからである。

[0032] また、負極活物質の総量に対する黒鉛粉末の量が3質量%以上20質量%以下に規制するのは、以下に示す理由による。

黒鉛粉末の添加量が3質量%未満の場合、黒鉛粉末が少な過ぎるため、負極活物質層内に導電ネットワークが十分に形成されず、反応均一性の向上効果が十分に発揮されない一方、黒鉛粉末の添加量が20質量%を超える場合、黒鉛粉末表面に存在する負極バインダー量が増加し、相対的に負極活物質粒子表面に存在する負極バインダー量が減少するため、負極バインダーによる負極活物質粒子の結着効果が低下し、充放電サイクル特性が低下するからである。

[0033] 前記負極活物質層の厚みが $40\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

上述の如く、負極活物質層の厚みを $40\mu\text{m}$ 以下に規制することで、電池の高容量化を図ることができるからである。

[0034] 前記負極バインダーが熱可塑性であることが望ましい。

負極バインダーが熱可塑性の場合には、電極作製の熱処理を負極バインダーの熱可塑領域温度以上で行うことにより、更にケイ素粒子等の凹凸内への負極バインダーの入り込みが大きくなるため(負極バインダーの熱融着効果が発現されるため)、更に密着性を向上させることができる。そして、負極内における密着性が高いほど、

充放電によりケイ素粒子等の体積変化が生じた際にも、高い集電性が保持されるため、負極内での反応均一性が向上し、ケイ素粒子等の劣化による膨化の進行を抑制することができる。したがって、負極活物質層内の集電構造の破壊が抑制されることとなるため、充放電サイクル特性が向上する。

[0035] 前記負極集電体が銅合金から成り、前記負極バインダーの融点又はガラス転移温度が150℃以上450℃以下であることが望ましい。

・負極バインダーの融点又はガラス転移温度が150℃以上であることが望ましい理由
バインダーの熱融着のための電極熱処理工程を、負極活物質スラリーの乾燥工程と異なる後工程として行えば、バインダーの熱融着効果がより効果的に得られることがわかった。この場合、負極活物質スラリーの乾燥工程は20℃～150℃で行なわれるのが一般的であるため、負極バインダーの融点又はガラス転移温度が150℃未満であると、乾燥工程で負極バインダーが軟化してしまい、生産性が低下することになる。したがって、負極バインダーの融点又はガラス転移温度は150℃以上であることが好ましい。

・負極バインダーの融点又はガラス転移温度が450℃以下であることが望ましい理由

[0036] 本発明の負極集電体としては、ケイ素負極活物質の充放電時の体積変化に伴う応力付加による変形に耐えうるため、高い機械的強度を有することが必須であることに加えて、高い電子伝導性を有していることが要求されるため、銅合金箔が好ましく用いられる。しかし、この場合、高温付加により銅合金箔が焼鈍され、機械的強度が低下するため、電極作製の熱処理は450℃以下で行われるのが望ましい。具体的には、450℃を超える温度で電極の熱処理を行った場合、焼鈍による銅合金箔の強度低下が大きくなり過ぎるため、充放電によるケイ素負極活物質の体積変化に伴い、銅合金箔の変形が生じて、負極活物質層と銅合金箔界面との密着性が低下し、充放電特性が低下するからである。したがって、負極集電体の変形が生じることなく、バインダーの熱融着効果も得られるためには、負極バインダーの融点又はガラス転移温度が450℃以下であることが必要となる。

[0037] 前記負極バインダーがポリイミドであることが望ましい。

負極バインダーとしてポリイミドを用いれば、バインダー自体の強度が向上する他、

負極活物質粒子同士及び負極活物質粒子と負極集電体の密着性が向上する。この結果、充放電に伴って負極活物質が膨張収縮した場合であっても、負極活物質層中の集電構造が破壊されるのを抑制することができるので、負極における反応の均一性が向上する。

[0038] 前記正極活物質にはリチウム遷移金属複合酸化物が含まれており、且つ、前記負極に対する前記正極の理論電気容量比が1.2以下であることが望ましい。

上記構成の如く、負極に対する正極の理論電気容量比を1.2以下に規制すれば、Si一原子に対して充放電されるリチウム量が低減されるため、一つのケイ素粒子等あたりの体積変化量を低減できる。よって、充放電によるケイ素粒子等の割れが小さくなるので、非水電解質とケイ素粒子等の新生面との接触面積の増加をさらに抑制できる。

[0039] また、正極活物質にリチウム遷移金属複合酸化物が含まれていると、電池容量の増大とサイクル特性の改善とを図ることができる。尚、リチウム遷移金属複合酸化物としては、特に、化学式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($0 \leq a \leq 1$ 、 $x+y+z=1$ で、且つ、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$)で表される正極活物質を用いることが好ましい。

[0040] 前記非水電解質に、 CO_2 及び／又はフルオロエチレンカーボネートが含まれていることが望ましい。

CO_2 や、フッ素元素を含む炭酸エステル(フルオロエチレンカーボネート等)は、充放電時のケイ素粒子等の表面におけるリチウムとの反応を円滑に生じさせる効果があるので、負極における反応均一性が向上してケイ素粒子等の膨化が抑制され、この結果、サイクル特性が一層向上するからである。

[0041] また、本発明は、結晶子サイズが100nm以下のケイ素粒子及び／又は結晶子サイズが100nm以下のケイ素合金粒子を作製するステップと、ケイ素粒子及び／又はケイ素合金粒子含む負極活物質粒子と負極バインダーとを含む負極活物質ペーストを負極集電体の表面に塗布した後、乾燥、圧延を行なって負極を作製するステップと、上記負極と、正極とをセパレータを介して配置した後、これら正負両極とセパレータとに非水電解質を供給するステップと、を備えることを特徴とする。

このような製造方法により、上記リチウム二次電池を作製することができる。

[0042] 前記負極を作製するステップにおいて、乾燥、圧延を行なった後に非酸化性雰囲気下で熱処理を行なうことが望ましい。

このように熱処理工程を追加することにより、バインダーと負極活物質粒子、負極集電体との接触面積の増大や化学反応が起こり、負極活物質粒子同士、及び負極活物質粒子と集電体との密着性が向上する。この結果、充放電に伴う負極活物質の膨張収縮による負極活物質層中の集電構造の破壊を抑制することができるので、充放電を繰り返し行なった場合でも電極反応の均一性が保たれることになる。この効果をより大きく発現させるためには、200℃以上の温度で熱処理することが好ましい。

尚、非酸化性雰囲気とは、アルゴンガス雰囲気等の不活性ガス雰囲気、或いは真空雰囲気等をいう。

[0043] 前記熱処理の温度が、前記負極バインダーの融点又はガラス転移温度を超える温度であることが望ましい。

熱処理工程を、負極バインダーの融点又はガラス転移温度を超える温度で行えば、負極バインダーが可塑性領域となる。したがって、負極バインダーの負極活物質粒子表面の凹凸内への入り込みが更に大きく生じ(アンカー効果がより大きく発現され)、より大きな密着性が得られる。

[0044] 前記負極集電体が銅合金から成る場合に、前記熱処理の温度が150℃以上450℃以下であることが望ましい。

これは、上述した理由と同様の理由によるものである。

[0045] 前記ケイ素粒子等を気相法で作製することが望ましい。

気相法によりケイ素粒子等を作製すると、当該方法では気相から固相への相変化が非常に早いため、結晶子サイズの小さなケイ素粒子等を作製することができる。

[0046] 前記ケイ素粒子を、前記気相法で作製したケイ素の塊を、粉碎、分級することにより作製することが望ましく、また、前記ケイ素合金粒子を、前記気相法で作製したケイ素合金の塊を、粉碎、分級することにより作製することが望ましい。

気相法でケイ素粒子等を作製する場合にも、前記分解法等と同様に、ケイ素の塊等の中に粒界が存在する場合、機械的に塊の粉碎を行うと、粒界に沿って割れが生じる。したがって、粒子表面には多くの粒界面が現れるため、アンカー効果がより一

層発現されるので、負極活物質粒子間の密着性が飛躍的に向上する。

[0047] 前記ケイ素粒子及び前記ケイ素合金粒子を熱分解法又は熱還元法で作製することが望ましい。

熱還元法等でケイ素粒子等を作製すると、高純度の多結晶ケイ素粒子等を容易に作製することができる。また、熱還元時に、リン化合物やホウ素化合物等のドーパントガスを流し、微量不純物を含んだ多結晶ケイ素粒子を作製することができる。

[0048] 前記ケイ素粒子を、前記熱分解法又は前記熱還元法で作製したケイ素の塊の塊を、粉砕、分級することにより作製することが望ましく、また、前記ケイ素合金粒子を、前記熱分解法又は前記熱還元法で作製したケイ素合金の塊を、粉砕、分級することにより作製することが望ましい。更に、前記熱分解法及び前記熱還元法の原料がシラン化合物であることが望ましく、加えて、前記シラン化合物がモノシラン(SiH_4)であることが望ましい。

これらは、上述した理由と同様の理由によるものである。

発明の効果

[0049] 本発明によれば、サイクル特性に優れ、かつ、サイクルによる電池厚みの増加が抑制されたリチウム二次電池及びその製造方法を提供することができるという優れた効果を奏する。

発明を実施するための最良の形態

[0050] 以下、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の最良の形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

[0051] [負極の作製]

まず、熱還元法により多結晶ケイ素塊を作製した。具体的には、金属反応炉(還元炉)内に設置された複数のケイ素芯(直径8mm程度)を、通電加熱して1000℃まで上昇させておき、これに精製された高純度三塩化シラン(SiHCl_3)の蒸気と水素とを混合したガスを流すことで、ケイ素芯の表面にケイ素を析出させ、これにより、太い棒状に生成された多結晶ケイ素塊を作製した。

[0052] 次に、多結晶ケイ素塊を粉砕分級することで純度99%の多結晶ケイ素粒子(負極

活物質粒子)を作製した。この多結晶ケイ素粒子においては、結晶子サイズは58nmであり、平均粒径は15 μm であり、粒度分布におけるD10は8 μm 、D50は15 μm 、D90は23 μm であった。尚、上記結晶子サイズ、上記平均粒径、上記粒度分布の算出方法を、以下に示す。

[0053] ・結晶子サイズの算出方法

粉末X線回折法により測定されたケイ素の(111)ピーク($2\theta = 28.4^\circ$ 付近)の半値幅を用いて、下記(1)に示すscherrerの式より算出した。

$$D_{hkl} = k \lambda / \beta \cos \theta \cdots (1)$$

尚、 D_{hkl} は(hkl)面から見た結晶の大きさ、 k は比例定数、 λ はX線の波長、 β は回折線の半値幅、 θ は回折角である。

[0054] ・平均粒径及び粒度分布の算出方法

平均粒径はレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて粒度分布測定を行ない、平均粒径及び粒度分布(D10、D50、D90)を算出した。

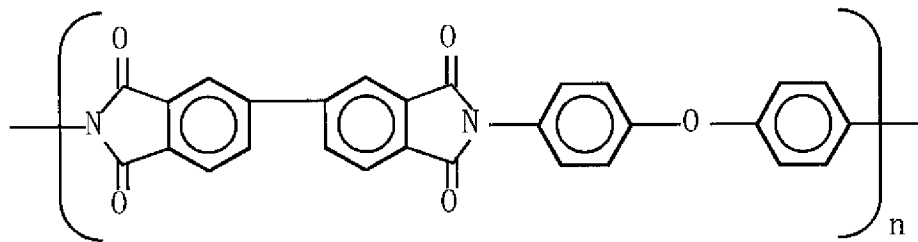
尚、粒度分布の具体的な算出方法は、粒径が小さなものから順に粒子の質量を積算していき、当該積算量が全粒子量のX%となったときの粒径を算出することにより求めた。ここで、上記Xの値が10の場合はD10と表記し、Xの値が50の場合はD50と表記し、Xの値が90の場合はD90と表記している。

[0055] 次いで、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドンに、上記負極活物質粒子と、ポリイミド樹脂(下記化1に示す樹脂であって、以下、ポリイミド樹脂Aと称するときがある)の前駆体であるポリアミド酸のワニス(下記化2に示すワニスであって、溶媒はNMPである。また、その濃度は、負極活物質に対する熱処理によるイミド化後のポリイミド樹脂Aの量で18質量%)とを、負極活物質粒子とイミド化後のポリイミド樹脂Aとの質量比が90:10となるように混合することにより、負極活物質スラリーを作製した。

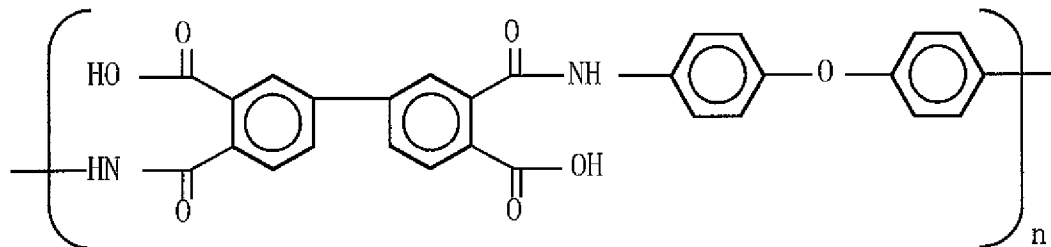
この後、この負極活物質スラリーを、厚み18 μm の銅合金箔(C7025合金箔であって、銅の割合が96.2質量%、ニッケルの割合が3質量%、ケイ素の割合が0.65質量%、マグネシウムの割合が0.15質量%のもの)の両面を、後述の表面粗さRa(JIS B 0601-1994に規定)が0.25 μm 、後述の平均山間隔S(JIS B 0601-1994に規定)が0.85 μm となるように粗化处理した負極集電体の両面に塗布、25℃

空气中で塗布した後、120℃空气中で乾燥、更に25℃雰囲気中で圧延した。得られたものを390mm×52mmの長方形に切り抜いた後、アルゴン雰囲気下、400℃で10時間熱処理し、負極集電体の表面に負極活物質層が形成された負極を作製した。尚、上記負極活物質層の量は5.6mg/cm²であり、また、負極活物質層の厚みは片面が18μmであった。

[0056] [化1]



[0057] [化2]



[0058] ・表面粗さRaの定義

表面粗さRaとは、図4に示す粗さ曲線の長さをLとし、粗さ曲線を $y=f(x)$ とした場合に、下記数1で表される粗さ曲線の標高の絶対値の平均値をいう。

[0059] [数1]

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

[0060] ・平均山間隔Sの定義

平均山間隔Sとは、図5に示す断面曲線の相隣り合う1組の山と谷の横幅をS1、S2、・・・Snとした場合に、下記数2で表される1組の山と谷の横幅の平均値をいう。

[0061] [数2]

$$S = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i$$

[0062] [正極の作製]

まず、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドンに、正極活物質としての LiCoO_2 粉末と、導電剤としての炭素材料粉末と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデンとを、正極活物質と導電剤とバインダーとの質量比が94:3:3となるように加えた後、これらを混練して正極活物質スラリーを作製した。

[0063] 次に、この正極活物質スラリーを、正極集電体としての厚み $15\mu\text{m}$ 、長さ 377mm 、幅 50mm のアルミニウム箔の両面に、塗布部が、表面で長さ 340mm 、幅 50mm 、裏面で長さ 270mm 、幅 50mm となるように塗布し、乾燥した後、圧延することによって正極を作製した。尚、正極集電体上の正極活物質層の量は、 $53\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

[0064] [非水電解液の調製]

エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とが体積比で3:7の割合で混合された混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を $1.0\text{mol}/\text{リットル}$ の割合で溶解させた後、 $0.4\text{質量}\%$ の炭酸ガスを添加することにより非水電解液を調製した。

[0065] [電池の組立]

まず、上記の正極と負極とを、ポリエチレン多孔質体のセパレータを挟み込みながら円筒状に巻き取った。次に、この円筒状の電極体を押し潰して扁平にした後、この扁平状の電極体及び非水電解液を常温、常圧のアルゴン雰囲気下でアルミニウムラミネートからなる外装体内に挿入してリチウム二次電池を作製した。

[0066] 上記リチウム二次電池の具体的な構造は、図1及び図2に示すように、正極1と負極2とがセパレータ3を介して対向配置されており、これら正極1と負極2とセパレータ3と非水電解液とにより、発電要素を構成している。上記正極1と負極2は、それぞれ、正極集電タブ4と負極集電タブ5とに接続され、二次電池としての充電及び放電が可能な構造となっている。尚、上記正極1と負極2とセパレータ3とから成る電極体は、周

縁同士がヒートシールされた閉口部7を備えるアルミラミネート外装体6の収納空間内に配置されている。

実施例

[0067] (第1実施例)

本第1実施例では、負極活物質の結晶子サイズ及び平均粒径が電池特性に与える影響について検討した。

(実施例1)

実施例1としては、前記最良の形態で示した電池を用いた。

このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A1と称する。

[0068] (実施例2)

負極活物質粒子である多結晶ケイ素粒子として、結晶子サイズが58nm、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 、粒度分布におけるD10が $5\mu\text{m}$ 、D50が $10\mu\text{m}$ 、D90が $16\mu\text{m}$ のものを用いた他は、実施例1と同様にして電池を作製した。尚、上記結晶子サイズ、上記平均粒径、及び、上記粒度分布の測定方法は、前記発明を実施するための最良の形態で示した方法と同様である。また、このことは、下記実施例3及び実施例4でも同様である。

このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A2と称する。

[0069] (実施例3)

負極活物質粒子である多結晶ケイ素粒子として、結晶子サイズが58nm、平均粒径が $2.5\mu\text{m}$ 、粒度分布におけるD10が $1.0\mu\text{m}$ 、D50が $2.5\mu\text{m}$ 、D90が $6.0\mu\text{m}$ のものを用いた他は、実施例1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A3と称する。

[0070] (実施例4)

負極活物質粒子である多結晶ケイ素粒子として、結晶子サイズが58nm、平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ 、粒度分布におけるD10が $0.1\mu\text{m}$ 、D50が $0.3\mu\text{m}$ 、D90が $0.9\mu\text{m}$ のものを用いた他は、実施例1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A4と称する。

[0071] (比較例1)

負極活物質粒子として、多結晶ケイ素粒子の代わりに金属ケイ素粒子(純度99%)を用いた他は、実施例1と同様にして電池を作製した。尚、当該金属ケイ素粒子においては、結晶子サイズが $15 \times 10^3 \text{ nm}$ 、平均粒径が $15 \mu \text{ m}$ 、粒度分布におけるD10が $8 \mu \text{ m}$ 、D50が $15 \mu \text{ m}$ 、D90が $23 \mu \text{ m}$ である。また、上記結晶子サイズは、純度99%の金属ケイ素を粉砕分級し、平均粒径 $50 \mu \text{ m}$ となった粉末の結晶子サイズが $50 \mu \text{ m}$ であったことから、粒径に等しい結晶子サイズであると判断した。このことは、下記比較例2～4においても同様である。

このようにして作製した電池を、以下、比較電池Z1と称する。

[0072] (比較例2)

負極活物質粒子である金属ケイ素粒子として、結晶子サイズが $10 \times 10^3 \text{ nm}$ 、平均粒径が $10 \mu \text{ m}$ 、粒度分布におけるD10が $6 \mu \text{ m}$ 、D50が $10 \mu \text{ m}$ 、D90が $15 \mu \text{ m}$ のものをを用いた他は、比較例1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、比較電池Z2と称する。

[0073] (比較例3)

負極活物質粒子である金属ケイ素粒子として、結晶子サイズが $2.5 \times 10^3 \text{ nm}$ 、平均粒径が $2.5 \mu \text{ m}$ 、粒度分布におけるD10が $0.5 \mu \text{ m}$ 、D50が $2.5 \mu \text{ m}$ 、D90が $6.0 \mu \text{ m}$ のものをを用いた他は、比較例1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、比較電池Z3と称する。

[0074] (比較例4)

負極活物質粒子である金属ケイ素粒子として、結晶子サイズが $0.3 \times 10^3 \text{ nm}$ 、平均粒径が $0.3 \mu \text{ m}$ 、粒度分布におけるD10が $0.1 \mu \text{ m}$ 、D50が $0.3 \mu \text{ m}$ 、D90が $0.8 \mu \text{ m}$ のものをを用いた他は、比較例1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、比較電池Z4と称する。

[0075] (実験1)

本発明電池A1～A4及び比較電池Z1～Z4の充放電サイクル特性について調べたので、その結果を表1及び図3に示す。尚、表1及び図3において、サイクル寿命とは、容量維持率(nサイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で除した値)が50%になった時のサイクル数であり、数字が大きいほど優れている。

[0076] [充放電条件]

・1サイクル目の充電条件

50mAの電流で4時間定電流充電を行なった後、200mAの電流で電池電圧が4.2Vとなるまで定電流充電を行い、更に、4.2Vの電圧で電流値が50mAとなるまで定電圧充電を行なうという条件。

・1サイクル目の放電条件

200mAの電流で電池電圧が2.75Vとなるまで定電流放電を行なうという条件。

[0077] ・2サイクル目以降の充電条件

1000mAの電流で電池電圧が4.2Vとなるまで定電流充電を行った後、4.2Vの電圧で電流値が50mAとなるまで定電圧充電を行なうという条件。

・2サイクル目以降の放電条件

1000mAの電流で電池電圧が2.75Vとなるまで定電流放電を行なうという条件。

[0078] [表1]

電池の種類	負極活物質						サイクル寿命 (回)
	原料	結晶子サイズ (nm)	平均粒径 (μm)	粒度分布			
				D10	D50	D90	
本発明電池 A1	多結晶Si	58	15	8.0	15.0	23.0	450
比較電池 Z1	金属Si	15×10 ³		8.0	15.0	23.0	249
本発明電池 A2	多結晶Si	58	10	5.0	10.0	16.0	320
比較電池 Z2	金属Si	10×10 ³		6.0	10.0	15.0	175
本発明電池 A3	多結晶Si	58	2.5	1.0	2.5	6.0	142
比較電池 Z3	金属Si	2.5×10 ³		0.5	2.5	6.0	130
本発明電池 A4	多結晶Si	58	0.3	0.1	0.3	0.9	90
比較電池 Z4	金属Si	0.3×10 ³		0.1	0.3	0.8	84

[0079] 表1及び図3から明らかなように、同一粒径のケイ素粒子を用いた電池同士を比較した場合(例えば、本発明電池A1と比較電池Z1とを比較した場合)、負極活物質粒

子として多結晶ケイ素粒子を用いた本発明電池A1～A4は、金属ケイ素粒子(単結晶ケイ素粒子)を用いた比較電池Z1～Z4に比べてサイクル寿命が長くなっていることが認められる。これは、以下に示す理由によるものと考えられる。

[0080] 即ち、単結晶ケイ素粒子を用いた比較電池Z1～Z4では、結晶子の方位が同一方向となるため劈界面に沿って一気に割れ易く、1回の充放電による新生面の増加も大きくなる。この結果、新生面においてケイ素と非水電解質とが反応し、電池のサイクル特性が低下する。

[0081] これに対して、多結晶ケイ素粒子を用いた本発明電池A1～A4では、結晶子の方位が無秩序であるため、1つの粒子の劈界面で割れが生じた場合であっても他の粒子に割れが伝播し難く、1回の充放電による新生面の増加が抑制される。この結果、新生面においてケイ素と非水電解質とが反応するのが抑制されるので、電池のサイクル特性の低下を抑えることができるという理由によるものと考えられる。

[0082] また、ケイ素粒子の平均粒径が小さな本発明電池A3、A4は、ケイ素粒子の平均粒径が大きな本発明電池A1、A2と比べてサイクル寿命が短くなっていることが認められる。そこで、ケイ素粒子の平均粒径について検討したところ、図3から明らかなように、比較電池Z1～Z4のうち、最もサイクル寿命の長い比較電池Z1よりもサイクル寿命を長くするためには、ケイ素粒子の平均粒径を $7\mu\text{m}$ 以上に規制する必要があることが認められた。したがって、ケイ素粒子における平均粒径は $7\mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。

[0083] (実験2)

300サイクル後の本発明電池A1及び比較電池Z1を解体した後、Arイオンビームを用いて負極を切断し、当該切断部の断面をSEM観察したので、その結果を図6(本発明電池A1であって、倍率は500倍)及び図7(比較電池Z1であって、倍率は300倍)に示す。尚、図6及び図7において、11は負極集電体、12は負極活物質層である。

[0084] 図6及び図7を用いて負極活物質層12の厚みを測定したところ、結晶子サイズの小さなケイ素粒子を用いた本発明電池A1の負極活物質層12の厚みは $38\mu\text{m}$ であったのに対して、結晶子サイズの大きなケイ素粒子を用いた比較電池Z1の負極活物

質層12の厚みは $86\mu\text{m}$ であって、本発明電池A1よりも負極活物質層12の膨れが大きくなっていることが認められる。加えて、本発明電池A1と比較電池Z1との負極活物質層12を比較すると、本発明電池A1では比較電池Z1と比べて、負極活物質自体の変質も少ないことも分かる。

[0085] 以上のことから明らかなように、本願の構成とすることで、充放電サイクル経過後における負極厚みの増加を抑制することができるので、電池厚み増加を抑制することが可能となる。

[0086] (実験3)

上記バインダー樹脂Aの物性(イミド化率、ガラス転移温度)を測定した。

当該測定をするに際して、ポリイミド樹脂Aの前駆体であるポリアミド酸のワニスのみを、負極作製条件と同じ、 120°C 空気中での乾燥後、アルゴン雰囲気下、 400°C で10時間熱処理し、バインダー樹脂Aの塊片を作製した。

イミド化率を、IRスペクトル測定により調べたところ、熱処理後のポリイミド樹脂Aの塊片では、アミド酸部位のピークは検出されず、イミド化率は100%であった。

また、ガラス転移温度を、DSC測定(示差走査熱量測定)により調べたところ、 285°C であった。

[0087] (第2実施例)

本第2実施例では、正負極理論電気容量比が電池特性に与える影響について検討した。

(実施例1)

負極集電体上の負極活物質層の量を $6.4\text{mg}/\text{cm}^2$ とした他は、前記第1実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、本発明電池B1と称する。

[0088] (実施例2)

負極集電体上の負極活物質層の量を $3.4\text{mg}/\text{cm}^2$ とした他は、前記第1実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、本発明電池B2と称する。

[0089] (実験)

上記本発明電池B1、B2及び前記本発明電池A1において、負極に対する正極の理論電気容量比(以下、正負極理論電気容量比と称する)を下記数3を用いて求めると共に、各電池を前記第1実施例の実験1で示した条件と同様の条件で充放電を行い、下記数4に示す初期充放電効率と、サイクル寿命とを調べたので、その結果を表2に示す。

尚、正負極理論電気容量比を算出するにあたり、負極活物質(ケイ素粉末)の理論電気容量を4195mAh/gとし、正極活物質(LiCoO_2)の理論電気容量を273.8mAh/gとした。

[0090] [数3]

正負極理論電気容量比

$$= \frac{\text{単位面積当りの正極活物質の質量 (g/cm}^2\text{)} \times \text{正極活物質の理論電気容量 (mAh/g)}}{\text{単位面積当りの負極活物質の質量 (g/cm}^2\text{)} \times \text{負極活物質の理論電気容量 (mAh/g)}}$$

[0091] [数4]

初期充放電効率

$$= 1 \text{ サイクル目の放電容量(mAh)} / 1 \text{ サイクル目の充電容量(mAh)} \times 100$$

[0092] [表2]

電池の種類	負極活物質層の量 (mg/cm ²)	正極活物質層の量 (mg/cm ²)	正負極理論電気容量比	初期充放電効率 (%)	サイクル寿命 (回)
本発明電池B1	6.4	5.3	0.56	83	472
本発明電池A1	5.6		0.65	85	450
本発明電池B2	3.4		1.06	87	346

[0093] 上記表2から明らかなように、正負極理論電気容量比が1.2以下の本発明電池B1、B2及び本発明電池A1は初期充放電効率が高く、サイクル寿命が長くなっていることが認められる。但し、正負極理論電気容量比が1.06の本発明電池B2は、当該比が各0.56、0.65の本発明電池B1、本発明電池A1に比べて、サイクル寿命が短くなっていることが認められる。したがって、正負極理論電気容量比を大きくするとサイクル寿命が短くなるので、正負極理論電気容量比は1.2以下であることが望ましい。

[0094] (第3実施例)

本第3実施例では、多結晶ケイ素の製造原料であるシラン化合物の種類の違いが電池特性に与える影響について検討した。

[0095] (実施例)

負極活物質として、下記製造方法にて作製した多結晶ケイ素粒子を用いた他は、前記第1実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。

先ず、熱還元法により多結晶ケイ素塊を作製した。具体的には、金属反応炉(還元炉)内に設置されたケイ素芯を通電加熱して800℃まで上昇させておき、これに精製された高純度モノシラン(SiH_4)ガスの蒸気と精製された水素とを混合したガスを流すことで、ケイ素芯の表面に多結晶ケイ素を析出させ、これにより、太い棒状に生成された多結晶ケイ素塊を作製した。

[0096] 次に、この多結晶ケイ素塊を粉碎分級することで、純度99%の多結晶ケイ素粒子(負極活物質)を作製した。この多結晶ケイ素粒子においては、結晶子サイズは32nm、平均粒径は15 μm であり、粒度分布におけるD10は8 μm 、D50は15 μm 、D90は23 μm であった。

このように作製した電池を、以下、本発明電池Cと称する。

[0097] (実験)

上記本発明電池Cを前記第1実施例の実験で示した条件と同様の条件で充放電を行い、サイクル寿命を調べたので、その結果を表3に示す。尚、表3には上記本発明電池A1のサイクル寿命についても併せて示す。

[0098] [表3]

電池の種類	負極活物質			サイクル寿命 (回)
	多結晶ケイ素 の原料ガス	多結晶ケイ素 製造時の温度	結晶子サイズ	
本発明電池C	モノシラン (SiH_4)	800	32	624
本発明電池A1	三塩化シラン (SiHCl_3)	1000	58	450

[0099] 表3から明らかなように、多結晶ケイ素の製造原料としてモノシラン(SiH_4)を用いた本発明電池Cは、三塩化シラン(SiHCl_3)を用いた本発明電池A1に比べ、優れたサイクル特性を示していることが分かる。

多結晶ケイ素の製造原料としてモノシラン(SiH_4)を用いた場合には、多結晶ケイ素塊を析出させるための反応温度が、製造原料として三塩化シラン(SiHCl_3)を用いた場合に比べて低いため、多結晶ケイ素の製造原料としてモノシラン(SiH_4)を用いた場合の方が、結晶子サイズの小さい多結晶ケイ素塊を得ることができている。そして、結晶子サイズの小さい多結晶ケイ素粒子ほど、一つの粒子内に多くの粒界が存在し、結晶子の方位の秩序性が低いため、充放電時にケイ素粒子内の割れが生じ難くなる。このような理由により、多結晶ケイ素の製造原料としてモノシラン(SiH_4)を用いた本発明電池Cは優れたサイクル特性を得ることができたと考えられる。

[0100] (第4実施例)

本第4実施例では、負極活物質層内への導電剤の添加が電池特性に与える影響について検討した。

[0101] (実施例1)

負極活物質スラリー作製時に、負極導電剤としての黒鉛粉末(平均粒径 $1\mu\text{m}$)を、負極活物質に対して3質量%となるように添加した他は、前記第1実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。

このように作製した電池を、以下、本発明電池D1と称する。

[0102] (実施例2～10)

上記黒鉛粉末の平均粒径及び添加量(負極活物質粒子に対する質量比)を、各々、表4に示されるような値とした他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。

このように作製した電池を、以下、本発明電池D2～D10と称する。

[0103] (実験)

上記本発明電池D1～D10を、前記第1実施例の実験で示した条件と同様の条件で充放電を行い、サイクル寿命を調べたので、その結果を表4に示す。尚、表4には上記本発明電池A1のサイクル寿命についても併せて示す。

[0104] [表4]

電池の種類	負極導電剤		サイクル寿命 (回)
	平均粒径 (μm)	添加量 (質量%)	
本発明電池D 1	1	3	4 3 3
本発明電池D 2	3. 5		5 0 2
本発明電池D 3	5		4 9 4
本発明電池D 4	1 0		4 8 9
本発明電池D 5	1 5		4 7 7
本発明電池D 6	2 0		4 4 1
本発明電池D 7	3. 5	1	4 4 8
本発明電池D 8		1 0	4 6 3
本発明電池D 9		2 0	4 5 6
本発明電池D 1 0		2 5	3 9 5
本発明電池A 1	—	—	4 5 0

[0105] 表4から明らかなように、負極導電剤として、平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下の黒鉛粉末が、負極活物質に対して3質量%以上20%以下添加されている本発明電池D2～D5、D8、D9は、この範囲外である本発明電池D1、D6、D7、D10に比べ、優れたサイクル特性を示していることがわかる。

これは、負極導電剤としての黒鉛粉末を、上記範囲内の条件で添加することにより、負極活物質層内の密着性が大きく低下することなく、黒鉛粉末による導電ネットワークが形成されるため、負極活物質層内の電子伝導性が向上し、優れた充放電特性が得られたものと考えられる。

[0106] (第5実施例)

本第5実施例では、非水電解液種が電池特性に与える影響について検討した。

(実施例1)

非水電解液作製時に炭酸ガス(CO_2)を添加しなかった他は、前記第1実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。

このように作製した電池を、以下、本発明電池E1と称する。

[0107] (実施例2)

非水電解液作製時に炭酸(CO_2)ガスを添加せず、且つ、六フッ化リン酸リチウムが添加されたエチレンカーボネート(EC)/ジエチルカーボネート(DEC)溶液に対する割合が10質量%となるようフルオロエチレンカーボネートを当該溶液に添加した他

は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。

このように作製した電池を、以下、本発明電池E2と称する。

[0108] (実施例3)

非水電解液作製時において、炭酸(CO_2)ガスの添加の前に、六フッ化リン酸リチウムが添加されたエチレンカーボネート(EC)/ジエチルカーボネート(DEC)溶液に対する割合が10質量%となるようフルオロエチレンカーボネートを当該溶液に添加した他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。

このように作製した電池を、以下、本発明電池E3と称する。

[0109] (実験)

上記本発明電池E1～E3を前記第1実施例の実験で示した条件と同様の条件で充放電を行い、サイクル寿命を調べたので、その結果を表5に示す。尚、表5には上記本発明電池A1のサイクル寿命についても併せて示す。

[0110] [表5]

電池の種類	非水電解液の組成			サイクル寿命 (回)
	溶媒 (割合)	電解質 (添加量)	添加物	
本発明電池E1	EC/DEC (3/7)	LiPF ₆ (1M)	無	413
本発明電池A1			CO ₂ (0.4質量%)	450
本発明電池E2			FEC (10質量%)	554
本発明電池E3			FEC (10質量%) + CO ₂ (0.4質量%)	567

[0111] 表5から明らかなように、非水電解液内に、炭酸(CO_2)ガスやフルオロエチレンカーボネートを含む本発明電池A1、E2、E3は、これらを含まない本発明電池E1に比べ、優れたサイクル特性を示していることがわかる。

これは、非水電解液内に炭酸ガスやフルオロエチレンカーボネートを添加していれば、ケイ素粒子負極活物質表面上に良質な皮膜(負極活物質表面におけるリチウムの吸蔵、放出反応を円滑に生じさせると共に、副反応が生じるのを抑制できる被膜)が形成されるので、充放電反応の均一性が向上し、ケイ素粒子の割れや変質による劣化が抑制されたためと考えられる。

[0112] 尚、非水電解液内に炭酸ガスとフルオロエチレンカーボネートとを添加した本発明電池E3は、炭酸ガス、或いはフルオロエチレンカーボネートの一方のみを含む本発

明電池A1、E2よりも、サイクル特性がより向上していることが認められる。したがって、非水電解液内には、炭酸ガスとフルオロエチレンカーボネートとを共に添加するのが特に好ましい。

[0113] (第6実施例)

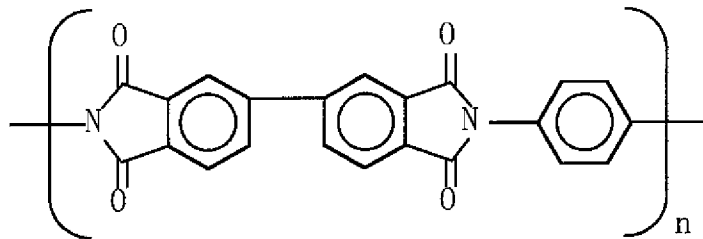
本第6実施例では、負極バインダーの物性と負極熱処理温度とが電池特性に与える影響について検討した。

(実施例1)

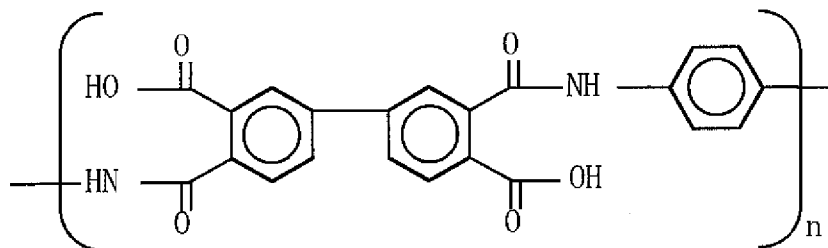
負極活物質スラリー作製時に、前記ポリイミド樹脂Aの前駆体であるポリアミド酸のワニスの代わりに、化3に示すポリイミド樹脂(以下、ポリイミド樹脂Bと称することがある)の前駆体であるポリアミド酸のワニス(下記化4に示すワニスであって、溶媒はNMPである。また、その濃度は、負極活物質に対する熱処理によるイミド化後のポリイミド樹脂Bの量で16質量%)を、負極活物質粒子とイミド化後のポリイミド樹脂Bとの質量比が90:10となるように加えた他は、前記第1実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。

このように作製した電池を、以下、本発明電池F1と称する。

[0114] [化3]



[0115] [化4]



[0116] (実施例2～4)

負極熱処理として、アルゴン雰囲気下において400℃で10時間の熱処理を施す代わりに、アルゴン雰囲気下において250℃で10時間の熱処理、アルゴン雰囲気下において420℃で10時間の熱処理、又はアルゴン雰囲気下において480℃で10時間の熱処理を各々施した他は、前記第1実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。

このように作製した電池を、以下それぞれ、本発明電池F2～F4と称する。

[0117] (実験1)

上記本発明電池F1～F4を、前記第1実施例の実験で示した条件と同様の条件で充放電を行い、サイクル寿命を調べたので、その結果を表6に示す。尚、表6には上記本発明電池A1のサイクル寿命についても併せて示す。

[0118] [表6]

電池の種類	負極バインダー		負極熱処理温度 (℃)	サイクル寿命 (回)
	種類	ガラス転移温度 (℃)		
本発明電池 F 1	ポリイミド樹脂 B	5 3 0	4 0 0	2 7 9
本発明電池 F 2	ポリイミド樹脂 A	2 8 5	2 5 0	3 0 6
本発明電池 A 1			4 0 0	4 5 0
本発明電池 F 3			4 2 0	4 4 1
本発明電池 F 4			4 8 0	4 0 5

[0119] 表6から明らかなように、負極バインダーのガラス転移温度より高い温度で熱処理をしている本発明電池A1、F3、F4は、負極バインダーのガラス転移温度より低い温度で熱処理をしている本発明電池F1、F2に比べ、優れたサイクル特性を示していることがわかる。

これは、電極熱処理が負極バインダーのガラス転移温度より高い温度で行われていることにより、バインダーの融着が生じて、多結晶ケイ素粒子表面の凹凸や、負極集電体表面の凹凸に、バインダーが入り込むことにより、バインダーによるアンカー効果が発現されて、高い密着性が生じたためと考えられる。

[0120] 特に、電極熱処理を450℃以下で行った本発明電池A1、F3は、電極熱処理を450℃以上で行った本発明電池F4に比べ、更に優れたサイクル特性を示していることがわかる。

そこで、試験後に各負極集電体を調べたところ、電極熱処理を450℃以下で行った本発明電池A1、F3では負極集電体に変形が生じていなかったが、電極熱処理を450℃以上で行った本発明電池F4では、試験後の負極集電体に変形が生じていることが認められた。したがって、本発明電池F4では、電極熱処理を450℃以上で行ったことにより、負極集電体の焼鈍による機械的強度の低下が大きくなり、負極集電体の変形が生じて、負極活物質層と負極集電体との界面の密着性が低下し、サイクル特性も低下したものと考えられる。

[0121] (実験2)

上記バインダー樹脂Bの物性(イミド化率、ガラス転移温度)を、上記第1実施例の実験3と同様にして測定した。

その結果、バインダー樹脂Bのイミド化率は100%であり、ガラス転移温度は530℃であった。

[0122] [その他の事項]

(1) 上記実施例では、負極活物質粒子としてケイ素粒子を用いたが、ケイ素合金粒子、或いは、ケイ素粒子とケイ素合金粒子との混合物でも良いことは勿論である。また、これらの粒子に炭素材料粒子等を添加しても良い。

[0123] (2) 電解液のリチウム塩としては、上記 LiPF_6 に限定されるものではなく、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3)_{2l+1}\text{SO}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_m\text{SO}_2$ (l, mは0以上の整数)、 $\text{LiC}(\text{CF}_3)_p\text{SO}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_q\text{SO}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_r\text{SO}_2$ (p, q, rは0以上の整数)等でも良く、これら2種以上を混合して使用することもできる。リチウム塩の濃度は特に限定されないが、電解液1リットル当り0.5～1.5モルに規制するのが望ましい。

[0124] (3) 電解液の溶媒としては上記エチレンカーボネート(EC)やジエチルカーボネート(DEC)に限定するものではないが、C=C不飽和結合を有する環状炭酸エステル化合物が1種以上含有されていることが好ましく、このような環状炭酸エステル化合物としては、ビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、4,5-ジプロピルビニレンカーボネート、4-エチル-5-メチルビニレンカーボネート、4-エチル-5-プロピルビニレンカーボネート、4-メチル-5-メチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチ

レンカーボネート等が例示される。上記の如く、電解液にC=C不飽和結合を有する環状炭酸エステル化合物が含有されると、負極上に化学的に安定な皮膜が形成され、正極から溶出した遷移金属の析出を抑制させることができる。

[0125] また、皮膜形成効果の向上及び皮膜をより良質なものにするために、CO₂やF元素を含む炭酸エステルが含有されていることが好ましい。このような溶媒としては、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロメチルプロピレンカーボネート等が例示される。

[0126] 更に、上記C=C不飽和結合を有する環状炭酸エステル化合物の皮膜形成効果をより高めるために、本発明に用いられる電解液の溶媒種として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート等のカーボネート系溶媒が好ましく、更に好ましくは環状カーボネートと鎖状カーボネートの組合せが好ましい。

[0127] (4)本発明は液系の電池に限定するものではなく、ゲル系のポリマー電池にも適用することができる。この場合のポリマー材料としては、ポリエーテル系固体高分子、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリロニトリル系固体高分子、オキセタン系ポリマー、エポキシ系ポリマー及びこれらの2種以上からなる共重合体もしくは架橋した高分子若しくはPVDFが例示され、このポリマー材料とリチウム塩と電解質を組合せてゲル状にした固体電解質を用いることができる。

産業上の利用可能性

[0128] 本発明は、例えば携帯電話、ノートパソコン、PDA等の移動情報端末の駆動電源で、特に高容量が必要とされる用途に適用することができる。

図面の簡単な説明

[0129] [図1]本発明の最良の形態に係る電池の正面図である。

[図2]図1のA-A線矢視断面図である。

[図3]ケイ素粒子の平均粒径とサイクル寿命との関係を示すグラフである。

[図4]表面粗さRaを説明するための説明図である。

[図5]平均山間隔Sを説明するための説明図である。

[図6]300サイクル後の本発明電池A1における負極断面を示す写真である。

[図7]300サイクル後の比較電池Z1における負極断面を示す写真である。

符号の説明

- [0130]
- 1:正極
 - 2:負極
 - 3:セパレータ
 - 11:負極集電体
 - 12:負極活物質層

請求の範囲

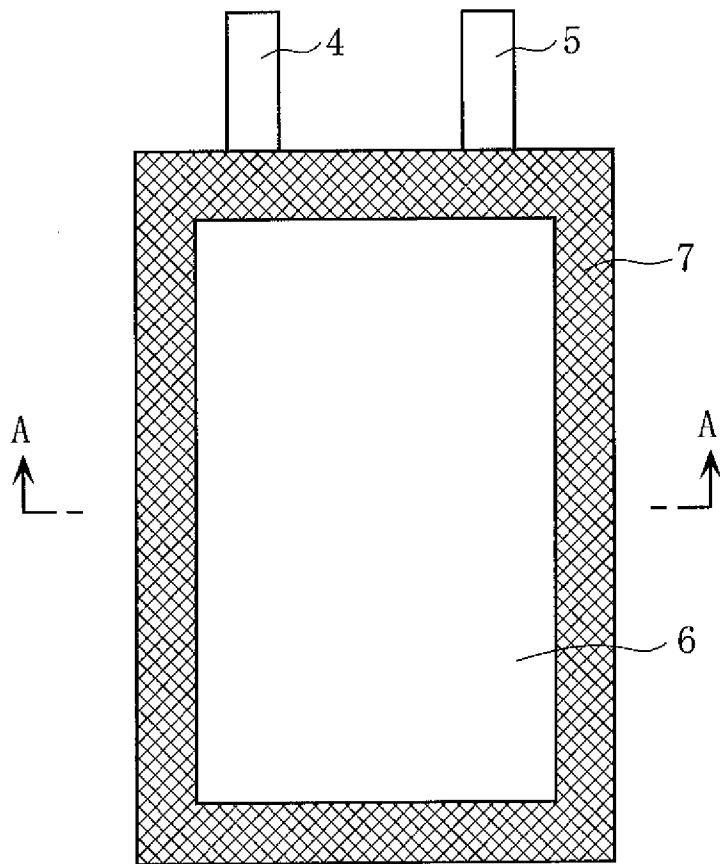
- [1] ケイ素粒子及び／又はケイ素合金粒子を含む負極活物質粒子及び負極バインダーを有する負極活物質層が負極集電体の表面に配置された負極と、正極活物質を有する正極と、セパレータと、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、
上記ケイ素粒子及び上記ケイ素合金粒子の結晶子サイズが100nm以下であることを特徴とするリチウム二次電池。
- [2] 前記ケイ素粒子及び前記ケイ素合金粒子の結晶子サイズが60nm以下である、請求項1記載のリチウム二次電池。
- [3] 前記ケイ素粒子及び前記ケイ素合金粒子の平均粒径が $7\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下である、請求項1記載のリチウム二次電池。
- [4] 前記ケイ素粒子及び前記ケイ素合金粒子の粒度分布において、D10が $3\mu\text{m}$ 以上であり、且つD90が $30\mu\text{m}$ 以下である、請求項3記載のリチウム二次電池。
- [5] 前記負極活物質粒子がケイ素粒子であり、且つ、当該粒子におけるケイ素の純度が95質量%以上である、請求項1記載のリチウム二次電池。
- [6] 前記ケイ素粒子には、酸素と、リン、ホウ素、アルミニウム、鉄、カルシウム、ナトリウム、ガリウム、リチウム及びインジウムから成る群から選択される少なくとも1種とが不純物として含まれている、請求項5記載のリチウム二次電池。
- [7] 前記ケイ素粒子及び前記ケイ素合金粒子が、シラン化合物を含む材料の熱分解法又は熱還元法で作製されたものである、請求項1記載のリチウム二次電池。
- [8] 前記ケイ素粒子が、シラン化合物を含む材料の熱分解法又は熱還元法で作製されたケイ素の塊を、粉碎、分級して作製されたものである、請求項7項記載のリチウム二次電池。
- [9] 前記ケイ素合金粒子が、シラン化合物を含む材料の熱分解法又は熱還元法で作製されたケイ素合金の塊を、粉碎、分級して作製されたものである、請求項7項記載のリチウム二次電池。
- [10] 前記シラン化合物がモノシラン(SiH_4)である、請求項7記載のリチウム二次電池。
- [11] 前記負極活物質層内に、平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下の黒鉛粉末が、負極活物質に対して3質量%以上20質量%以下添加されている、請求項1記載のリチウム

二次電池。

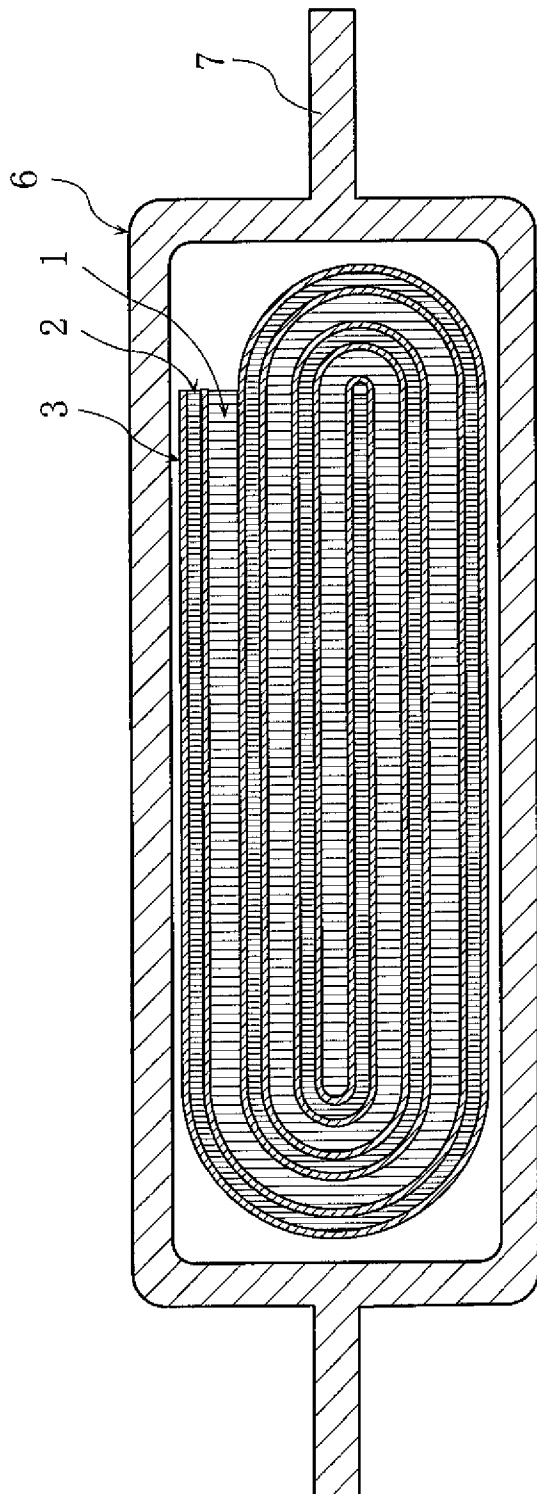
- [12] 前記負極活物質層の厚みが $40\mu\text{m}$ 以下である、請求項1記載のリチウム二次電池。
- [13] 前記負極バインダーが熱可塑性である、請求項1記載のリチウム二次電池。
- [14] 前記負極集電体が銅合金から成り、前記負極バインダーの融点又はガラス転移温度が 150°C 以上 450°C 以下である、請求項13記載のリチウム二次電池。
- [15] 前記負極バインダーがポリイミドである、請求項13記載のリチウム二次電池。
- [16] 前記正極活物質にはリチウム遷移金属複合酸化物が含まれており、且つ、前記負極に対する前記正極の理論電気容量比が1.2以下である、請求項1記載のリチウム二次電池。
- [17] 前記非水電解質中に、 CO_2 及び／又はフルオエチレンカーボネートが含まれている、請求項1記載のリチウム二次電池。
- [18] 結晶子サイズが 100nm 以下のケイ素粒子及び／又は結晶子サイズが 100nm 以下のケイ素合金粒子を作製するステップと、
上記ケイ素粒子及び／又はケイ素合金粒子含む負極活物質粒子と負極バインダーとを有する負極活物質ペーストを負極集電体の表面に塗布した後、乾燥、圧延を行なって負極を作製するステップと、
上記負極と、正極とをセパレータを介して配置した後、これら正負両極とセパレータとに非水電解質を供給するステップと、
を備えることを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。
- [19] 前記負極を作製するステップにおいて、乾燥、圧延を行なった後に非酸化性雰囲気下で熱処理を行なう、請求項18記載のリチウム二次電池の製造方法。
- [20] 前記熱処理の温度が、前記負極バインダーの融点又はガラス転移温度を超える温度である、請求項19記載のリチウム二次電池の製造方法。
- [21] 前記負極集電体が銅合金から成る場合に、前記熱処理の温度が 150°C 以上 450°C 以下である、請求項19記載のリチウム二次電池の製造方法。
- [22] 前記ケイ素粒子及び前記ケイ素合金粒子を気相法で作製する、請求項18記載のリチウム二次電池の製造方法。

- [23] 前記ケイ素粒子を、前記気相法で作製したケイ素の塊を、粉砕、分級することにより作製する、請求項22に記載のリチウム二次電池の製造方法。
- [24] 前記ケイ素合金粒子を、前記気相法で作製したケイ素合金の塊を、粉砕、分級することにより作製する、請求項22に記載のリチウム二次電池の製造方法。
- [25] 前記ケイ素粒子及び前記ケイ素合金粒子を熱分解法又は熱還元法で作製する、請求項18記載のリチウム二次電池の製造方法。
- [26] 前記ケイ素粒子を、前記熱分解法又は前記熱還元法で作製したケイ素の塊の塊を、粉砕、分級することにより作製する、請求項25記載のリチウム二次電池の製造方法。
- [27] 前記ケイ素合金粒子を、前記熱分解法又は前記熱還元法で作製したケイ素合金の塊を、粉砕、分級することにより作製する、請求項25記載のリチウム二次電池の製造方法。
- [28] 前記熱分解法及び前記熱還元法の原料がシラン化合物である、請求項25記載のリチウム二次電池の製造方法。
- [29] 前記シラン化合物がモノシラン(SiH_4)である、請求項28記載のリチウム二次電池の製造方法。

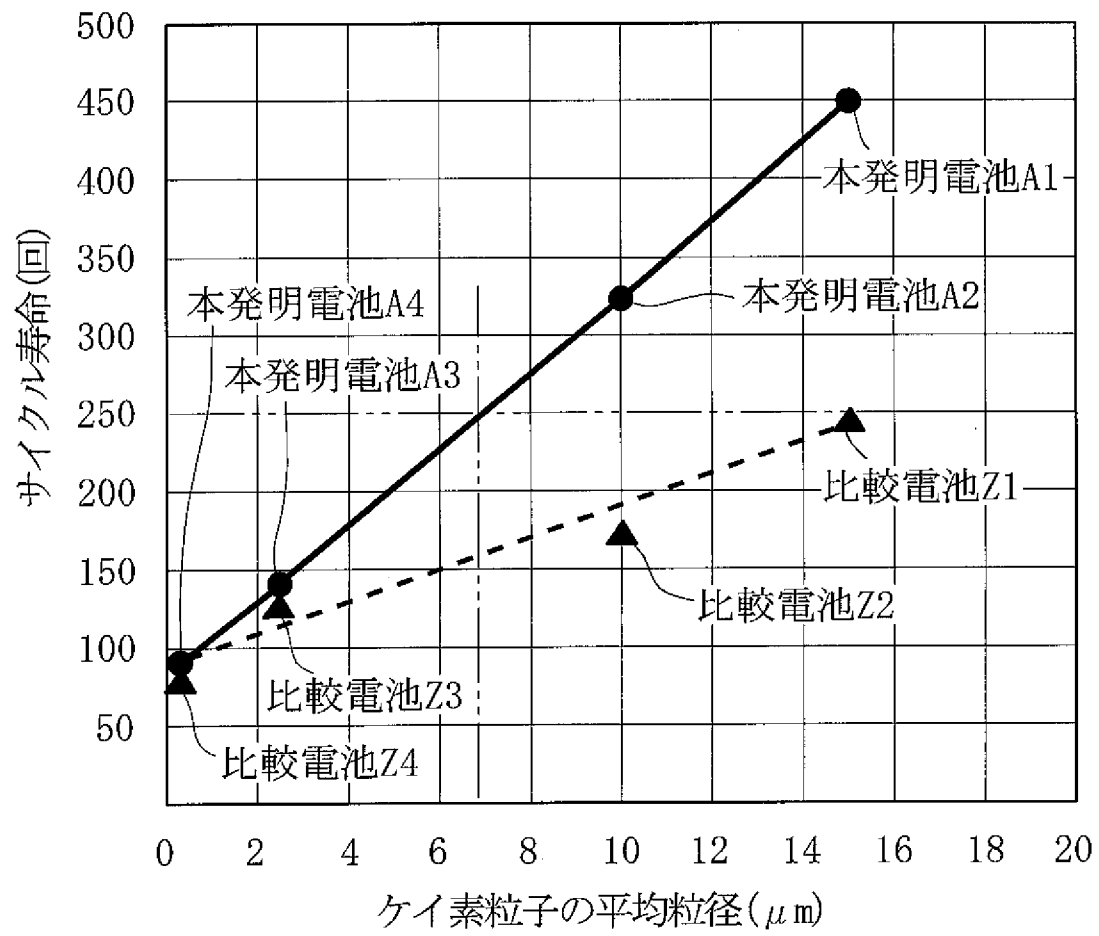
[図1]



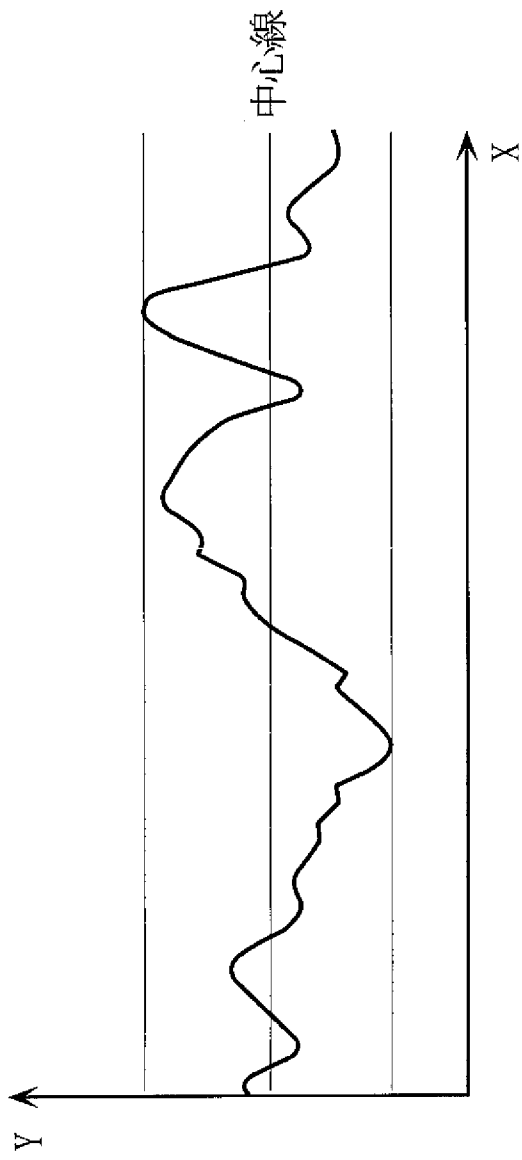
[図2]



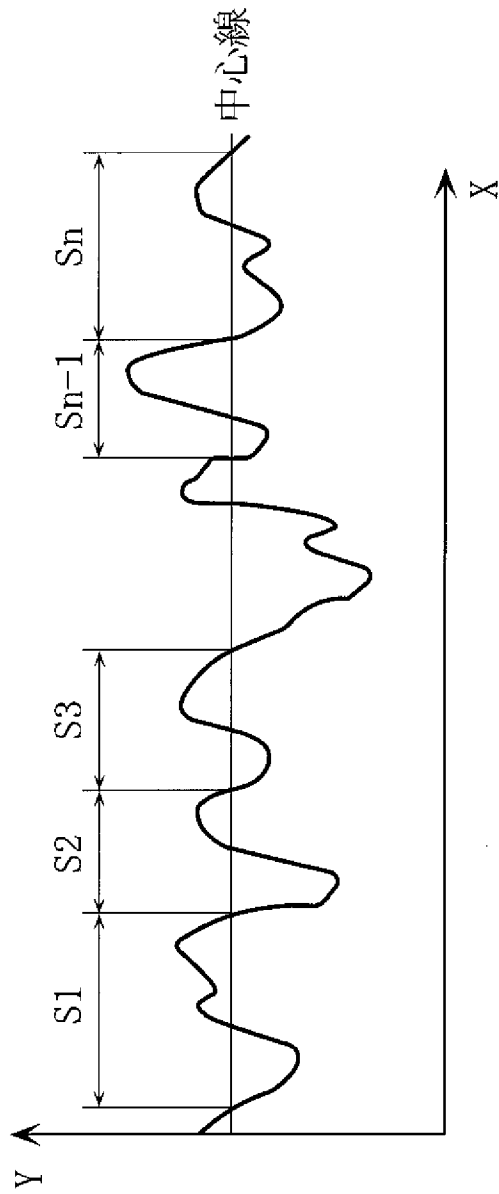
[図3]



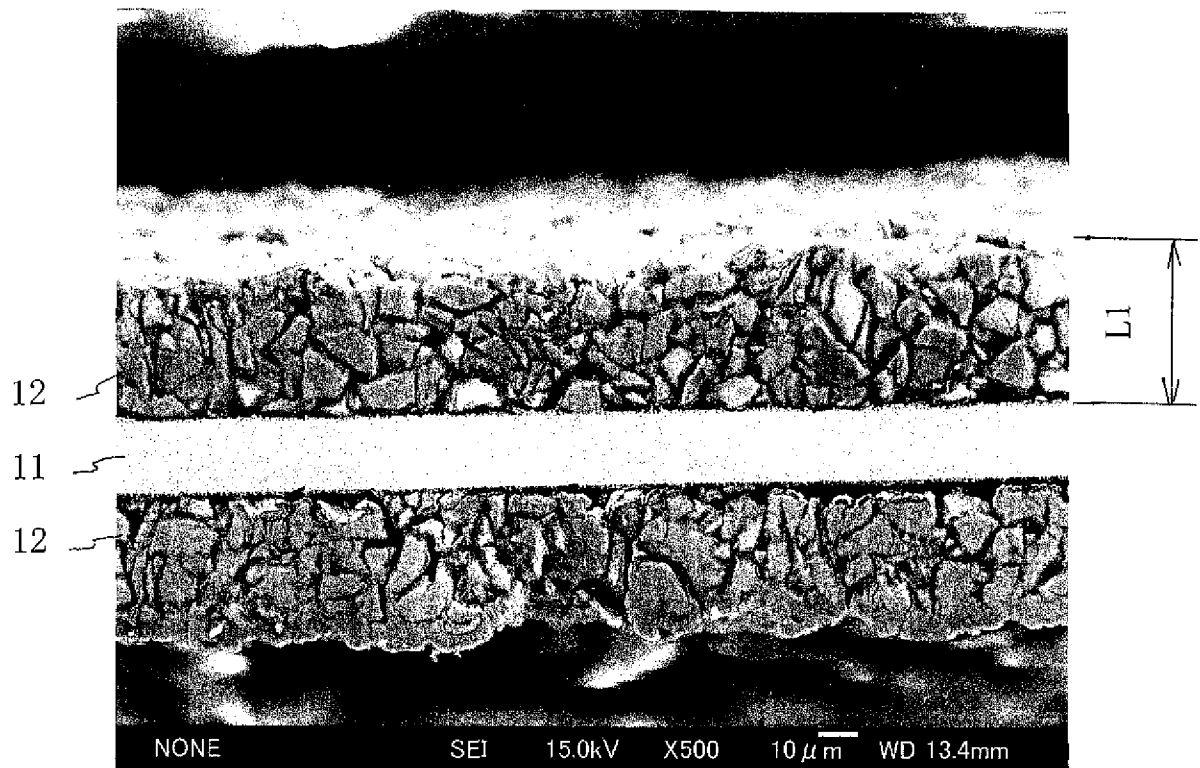
[図4]



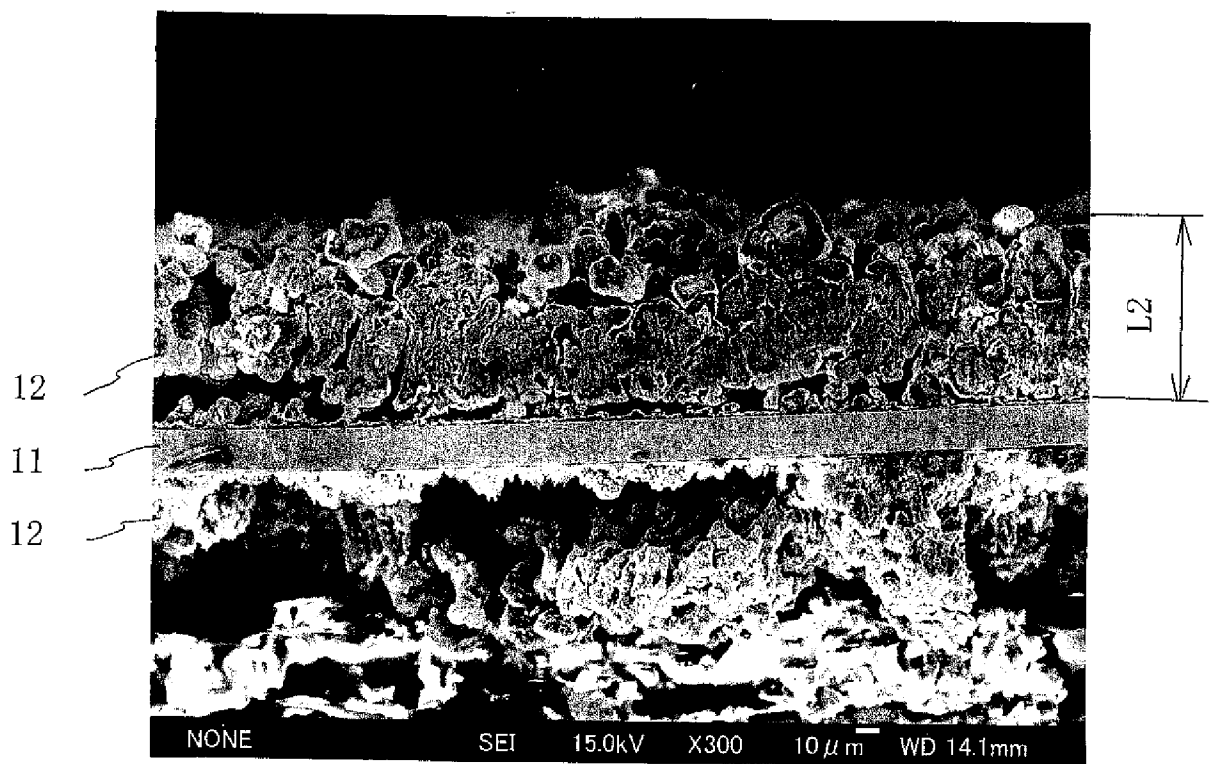
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/38(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/40(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)

H01M4/00-4/62, H01M10/36-10/40

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 2004-303593 A (Mitsubishi Materials Corp.), 28 October, 2004 (28.10.04),	1-3, 5-8, 10, 12, 13
Y	Claims 1 to 5; Par. Nos. [0016], [0019],	4, 11, 14-22
A	[0032] to [0033] (Family: none)	23-29
X	JP 2005-11802 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),	1-3, 7, 9, 10, 12, 13
Y	13 January, 2005 (13.01.05),	4, 11, 14-22
A	Claims 1, 2, 7, 9, 10; Par. Nos. [0028], [0044], [0093] to [0096] & EP 1638158 A2	23-29



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
06 June, 2007 (06.06.07)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2007 (19.06.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056655

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2004-335271 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 November, 2004 (25.11.04), Claims 1 to 5, 7 to 11; Par. Nos. [0044] to [0046] (Family: none)	1, 2, 7, 9, 10, 12, 13, 18 11, 14-17, 19-22 23-29
Y	JP 2004-22433 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 22 January, 2004 (22.01.04), Claims 1, 6 to 9; Par. Nos. [0009], [0029], [0037] to [0038] & US 2003/0235762 A1	4, 14, 15, 18-22
Y	JP 2001-325958 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 November, 2001 (22.11.01), Claims 1, 4; Par. Nos. [0050], [0053] & US 2003/0096168 A1	11
Y	CN 1753235 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 29 March, 2006 (29.03.06), Full text & JP 2006-120612 A & US 2006/0068290 A1	16
Y	JP 2005-190977 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 July, 2005 (14.07.05), Claims 1 to 6, 20 to 23; Par. Nos. [0023], [0064] to [0065] & EP 1635417 A1	14, 15, 17-22
Y	JP 2005-228565 A (Sony Corp.), 25 August, 2005 (25.08.05), Claims 2, 8, 141-6, 20 to 23; Par. Nos. [0023], [0064] to [0065] & EP 1564833 A1	17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056655

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Matter common to claims 1 to 29 is that the crystallite size of silicon particles and silicon alloy particles is not more than 100 nm.

As a result of search, however, the above matter is disclosed in JP 2004-303593 A (Mitsubishi Materials Corporation.) 2004. 10. 28, claim 1, [0016], JP 2005-11802 A (Matsushita Electric Industry Co., Ltd.) 2005. 01. 13, claims 9 and 10, and JP 2004-335271 A (Matsushita Electric Industry Co., Ltd.) 2004. 11. 25, claims 5 and 11, and thus is not novel. Accordingly, the above matter cannot be a special technical feature.

Further, no other special technical feature cannot be found.
(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056655

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Accordingly, this international application does not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/38(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/40(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. H01M4/00-4/62, H01M10/36-10/40

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	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007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 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2004-303593 A (三菱マテリアル株式会社) 2004.10.28, 請求項 1-5, [0016], [0019], [0032]-[0033] (ファミリーなし)	1-3, 5-8, 10, 12, 13 4, 11, 14-22 23-29
X Y A	JP 2005-11802 A (松下電器産業株式会社) 2005.01.13, 請求項 1, 2, 7, 9, 10, [0028], [0044], [0093]-[0096] & EP 1638158 A2	1-3, 7, 9, 10, 12, 13 4, 11, 14-22 23-29

☒ 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

06.06.2007

国際調査報告の発送日

19.06.2007

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

9541

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 請求の範囲の番号
X	JP 2004-335271 A (松下電器産業株式会社) 2004. 11. 25, 請求項 1-5, 7-11, [0044]-[0046] (ファミリーなし)	1, 2, 7, 9, 10, 12, 13, 18
Y		11, 14-17, 19-22
A		23-29
Y	JP 2004-22433 A (三洋電機株式会社) 2004. 01. 22, 請求項 1, 6-9, [0009], [0029], [0037]-[0038] & US 2003/0235762 A1	4, 14, 15, 18-22
Y	JP 2001-325958 A (松下電器産業株式会社) 2001. 11. 22, 請求項 1, 4, [0050], [0053] & US 2003/0096168 A1	11
Y	CN 1753235 A (三洋電機株式会社) 2006. 03. 29, 全文 & JP 2006-120612 A & US 2006/0068290 A1	16
Y	JP 2005-190977 A (三洋電機株式会社) 2005. 07. 14, 請求項 1-6, 20-23, [0023], [0064]-[0065] & EP 1635417 A1	14, 15, 17-22
Y	JP 2005-228565 A (ソニー株式会社) 2005. 08. 25, 請求項 2, 8, 141-6, 20-23, [0023], [0064]-[0065] & EP 1564833 A1	17

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1～29に共通する事項は、ケイ素粒子及びケイ素合金粒子の結晶子サイズが100nm以下であるという事項である。

しかしながら、調査の結果、上記の事項は、JP 2004-303593 A(三菱マテリアル株式会社)2004.10.28 請求項1, [0016], JP 2005-11802 A(松下電器産業株式会社)2005.01.13 請求項9, 10, JP 2004-335271 A(松下電器産業株式会社)2004.11.25 請求項5, 11に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。よって、上記の事項は特別な技術的特徴とはなり得ない。

また、他に特別な技術的特徴となり得る事項を見出し得ない。

したがって、この国際出願は発明の単一性の要件を満たしていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。