

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-192385

(P2016-192385A)

(43) 公開日 平成28年11月10日 (2016. 11. 10)

|                       |               |             |
|-----------------------|---------------|-------------|
| (51) Int.Cl.          | F I           | テーマコード (参考) |
| HO 1 M 4/48 (2010.01) | HO 1 M 4/48   | 5 H 0 5 0   |
| HO 1 M 4/36 (2006.01) | HO 1 M 4/36 E |             |
|                       | HO 1 M 4/36 C |             |

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2015-73205 (P2015-73205)  
 (22) 出願日 平成27年3月31日 (2015. 3. 31)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. Z I G B E E

(71) 出願人 000002185  
 ソニー株式会社  
 東京都港区港南1丁目7番1号  
 (74) 代理人 100082762  
 弁理士 杉浦 正知  
 (74) 代理人 100123973  
 弁理士 杉浦 拓真  
 (72) 発明者 伊藤 大輔  
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株  
 式会社内  
 Fターム (参考) 5H050 AA07 BA17 CA01 CA02 CA08  
 CA09 CA11 CB02 DA09 EA01  
 EA08 EA12 EA21 EA23 GA02  
 GA16 HA02 HA14

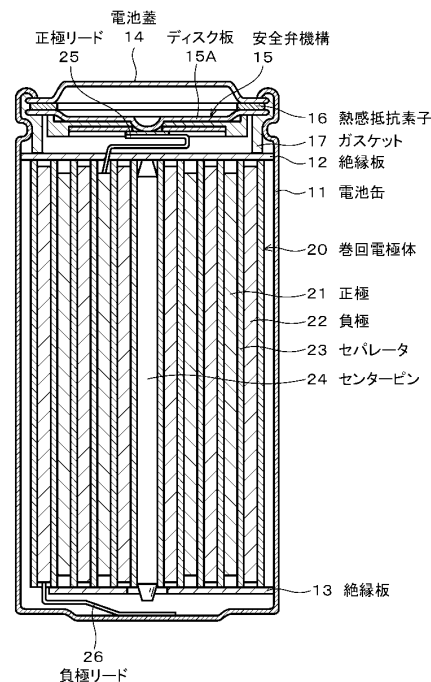
(54) 【発明の名称】 負極活物質およびその製造方法、負極、ならびに電池

(57) 【要約】

【課題】電池のサイクル特性を向上させることが可能な、負極活物質およびその製造方法、負極、ならびに電池を提供する。

【解決手段】負極は負極活物質を含む。負極活物質は、リチウムと、ケイ素またはスズからなる第1の元素と、酸素またはフッ素からなる第2の元素とを含み、第1の元素とリチウムとの化合物相を実質的に含まず、第1の元素および第2の元素を含むアモルファス相を含み、リチウムが第2の元素との間にイオン結合を形成しているものである。

【選択図】図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウムと、  
ケイ素またはスズからなる第 1 の元素と、  
酸素またはフッ素からなる第 2 の元素と  
を含み、  
前記第 1 の元素と前記リチウムとの化合物相を実質的に含まず、前記第 1 の元素および  
前記第 2 の元素を含むアモルファス相を含み、前記リチウムが前記第 2 の元素との間にイ  
オン結合を形成している負極活物質。

## 【請求項 2】

前記第 2 の元素が前記酸素からなる、リチウム含有  $\text{SiO}_x$  ( $0.33 < x < 2$ ) また  
はリチウム含有  $\text{SnO}_y$  ( $0.33 < y < 2$ ) である請求項 1 に記載の負極活物質。

## 【請求項 3】

前記リチウムの含有量は、10 原子% 以上 45 原子% 以下である請求項 2 に記載の負極  
活物質。

## 【請求項 4】

粒子である請求項 1 に記載の負極活物質。

## 【請求項 5】

粒子表面の少なくとも一部を被覆する被覆部を有し、  
前記被覆部は、炭素、水酸化物、酸化物、炭化物、窒化物、フッ化物、炭化水素化合物  
および有機高分子化合物の少なくとも一つを含む請求項 4 に記載の負極活物質。

## 【請求項 6】

請求項 1 に記載の負極活物質を含む負極活物質層を有する負極。

## 【請求項 7】

正極と、  
負極と、  
電解質と  
を備え、  
前記負極は、請求項 1 に記載の負極活物質を含む負極活物質層を有する電池。

## 【請求項 8】

ケイ素またはスズからなる第 1 の元素と、酸素またはフッ素からなる第 2 の元素とを含  
む Si または Sn 含有粒子にリチウムをドーピングして、Li ドープ後の Si または Sn  
含有粒子を得ることと、  
前記 Li ドープ後の Si または Sn 含有粒子に熱処理を施すことと  
を含み、  
前記熱処理は、300 以上 600 未満である負極活物質の製造方法。

## 【請求項 9】

前記 Li ドープ後の Si または Sn 含有粒子は、前記第 1 の元素および前記第 2 の元素  
を含むアモルファス相を含むものである請求項 8 に記載の負極活物質の製造方法。

## 【請求項 10】

前記 Li ドープ後の Si または Sn 含有粒子を得ることを、前記 Si または Sn 含有粒  
子を金属 Li と共に、ナフタレンおよび鎖状エーテル化合物を含む溶液に入れて反応させ  
ることにより行う請求項 8 に記載の負極活物質の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本技術は、負極活物質およびその製造方法、負極、ならびに電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年では、リチウムイオン二次電池の高容量化が、強く求められている。炭素材料に比

10

20

30

40

50

べて高容量な負極活物質として、 $\text{Si}$ （ケイ素）含有材料または $\text{Sn}$ （スズ）含有材料の開発が進められている。しかしながら、 $\text{Si}$ または $\text{Sn}$ 含有材料を用いた場合、サイクル特性に問題を抱えている。

#### 【0003】

$\text{Si}$ または $\text{Sn}$ 含有材料のうち、サイクル特性が比較的良好なものとしては、 $\text{SiO}_x$ （シリコン酸化物）が挙げられる。 $\text{SiO}_x$ は、酸素と $\text{Si}$ との間の結合（ $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合）の安定性によって、膨張収縮による構造崩壊を抑制できる利点を有する。一方、 $\text{SiO}_x$ は、酸素による $\text{Li}$ トラップ現象が生じ、放電時にシリコン酸化物から放出する $\text{Li}$ 量が減少してしまう（「 $\text{Li}$ ロス」という）大きな欠点を有する。例えば、シリコン酸化物では、酸素とほぼ同モル比の $\text{Li}$ ロスが発生し、初回効率が低下してしまう。

10

#### 【0004】

酸素導入された $\text{Si}$ 含有材料は、酸素を導入する利点に相反する上記の欠点を有する。このため、酸素導入された $\text{Si}$ 含有材料では、 $\text{Li}$ ロスを避けることが難しい。したがって、 $\text{Li}$ ロスを補填する技術が検討されている。 $\text{Li}$ ロス補填技術として、例えば、予めリチウムを $\text{Si}$ 含有材料または $\text{Si}$ 含有材料を含む電極などに含ませること（「 $\text{Li}$ プレドープ」という）などが行われている。同様に、 $\text{Sn}$ 含有材料でも $\text{Li}$ プレドープなどが行われている。

#### 【0005】

例えば、特許文献1～3では、負極活物質にリチウムを含有させた材料（リチウムとスズとの複合酸化物、リチウムを含有する $\text{Si}$ 酸化物など）を用いている。特許文献4では、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SnO}$ などを、リチウムが溶解された液体アンモニウム溶液中に浸漬させて、リチウム化することが行われている。

20

#### 【0006】

特許文献5では、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SnO}$ などを、リチウムおよび多環芳香族化合物を鎖状モノエーテルに溶解した溶液に浸漬させることによって、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SnO}$ などにリチウムを吸蔵させることが行われている。特許文献6では、ケイ素の粒子を負極集電体に担持させたのち、リチウムを蒸着させ吸蔵させることにより前駆体層を形成した後、前駆体層を加熱することにより、リチウムおよびケイ素を含む活物質粒子を互いに焼結または結着させている。

#### 【先行技術文献】

30

#### 【特許文献】

#### 【0007】

【特許文献1】特許第2887632号公報

【特許文献2】特許第2997741号公報

【特許文献3】特許第3079344号公報

【特許文献4】特許第3608904号公報

【特許文献5】特開2005—108826号公報

【特許文献6】特許第4193141号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

40

#### 【0008】

本技術の目的は、電池のサイクル特性を向上させることが可能な、負極活物質およびその製造方法、負極、ならびに電池を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

上述の課題を解決するために、第1の技術は、リチウムと、ケイ素またはスズからなる第1の元素と、酸素またはフッ素からなる第2の元素とを含み、第1の元素とリチウムとの化合物相を実質的に含まず、第1の元素および第2の元素を含むアモルファス相を含み、リチウムが第2の元素との間にイオン結合を形成している負極活物質である。

#### 【0010】

50

第 2 の技術は、負極活物質を含む負極活物質層を有し、負極活物質は、リチウムと、ケイ素またはスズからなる第 1 の元素と、酸素またはフッ素からなる第 2 の元素とを含み、第 1 の元素とリチウムとの化合物相を実質的に含まず、第 1 の元素および第 2 の元素を含むアモルファス相を含み、リチウムが第 2 の元素との間にイオン結合を形成しているものである負極である。

【 0 0 1 1 】

第 3 の技術は、正極と、負極と、電解質とを備え、負極は、負極活物質を含む負極活物質層を有し、負極活物質は、リチウムと、ケイ素またはスズからなる第 1 の元素と、酸素またはフッ素からなる第 2 の元素とを含み、第 1 の元素とリチウムとの化合物相を実質的に含まず、第 1 の元素および第 2 の元素を含むアモルファス相を含み、リチウムが第 2 の元素との間にイオン結合を形成しているものである電池である。

10

【 0 0 1 2 】

第 4 の技術は、ケイ素またはスズからなる第 1 の元素と、酸素またはフッ素からなる第 2 の元素とを含む  $Si$  または  $Sn$  含有粒子にリチウムをドーピングして、 $Li$  ドープ後の  $Si$  または  $Sn$  含有粒子を得ることと、 $Li$  ドープ後の  $Si$  または  $Sn$  含有粒子に熱処理を施すこととを含み、熱処理は、300 以上 600 未満である負極活物質の製造方法である。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本技術によれば、電池のサイクル特性を向上させることが可能な、新規な負極活物質およびその製造方法を実現できる。同様に、電池のサイクル特性を向上させることができる電池を実現できる。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図 1】 $SiO_x$  の構造モデルの一例を示す模式図である。

【図 2】 $SiO_x$  の  $Li$  反応サイトを説明するための模式図である。

【図 3】本技術の第 2 の実施形態に係る非水電解質二次電池の一構成例を示す断面図である。

【図 4】図 3 に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図 5】本技術の第 3 の実施形態に係る非水電解質二次電池の一構成例を示す分解斜視図である。

30

【図 6】図 5 の V - V 線に沿った巻回電極体の断面図である。

【図 7】本技術の第 4 の実施形態に係る電池パックおよび電子機器の一構成例を示すブロック図である。

【図 8】本技術の第 5 の実施形態に係る蓄電システムの一構成例を示す概略図である。

【図 9】本技術の第 6 の実施形態に係る電動車両の一構成を示す概略図である。

【図 10】サンプル 1 およびサンプル 2 についての充放電カーブを示すグラフである。

【図 11】サンプル 2、実施例 1 - 1、および比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 2 の充放電カーブを示すグラフである。

【図 12】サイクル数に対して容量維持率をプロットしたグラフである。

40

【図 13】実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 2 および比較例 2 - 1 ~ 比較例 2 - 5 についての XPS の  $Si 2p$  スペクトルである。

【図 14】図 13 の  $Si 2p$  スペクトルのフィッティングカーブである。

【図 15】XPS から求めた成分比率を示すグラフである。

【図 16】実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 2 および比較例 2 - 1 ~ 比較例 2 - 5 についての XRD パターンである。

【図 17】実施例 3 - 1 についての充放電カーブを示すグラフである。

【図 18】実施例 4 - 1、比較例 4 - 1、サンプル 3 についての XRD パターン、ラマン分光スペクトルを示すグラフである。

【図 19】実施例 4 - 1、比較例 4 - 1、サンプル 3 についての XRD パターンを示すグ

50

ラフである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本技術の実施形態について以下の順序で説明する。

- 1 第1の実施形態（ $Si$ または $Sn$ 含有材料の例）
- 2 第2の実施形態（円筒型電池の例）
- 3 第3の実施形態（扁平型電池の例）
- 4 第4の実施形態（電池パックおよび電子機器の例）
- 5 第5の実施形態（蓄電システムの例）
- 6 第6の実施形態（電動車両の例）

10

【0016】

< 1. 第1の実施形態 >

[ $Si$ または $Sn$ 含有材料の構成]

以下、本技術の第1の実施形態に係る $Si$ または $Sn$ 含有材料の構成の一例について説明する。

【0017】

第1の実施形態に係る $Si$ または $Sn$ 含有材料は、負極活物質として用いて好適なものであり、リチウム（ $Li$ ）と、ケイ素（ $Si$ ）またはスズ（ $Sn$ ）からなる第1の元素と、酸素（ $O$ ）またはフッ素（ $F$ ）からなる第2の元素とを含む。この $Si$ または $Sn$ 含有材料は、第1の元素とリチウムとの化合物相を実質的に含まず、第1の元素および第2の元素を含むアモルファス相を含み、リチウムが第2の元素との間にイオン結合を形成しているものである。なお、XPS分析を行った場合に、第1の元素とリチウムとの結合成分由来のピークが、観測されない又は非常に弱く観測される場合、「第1の元素とリチウムとの化合物相を実質的に含まず」ということができる。この負極活物質は、例えば、リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池用のものである。

20

【0018】

$Si$ または $Sn$ 含有材料としては、リチウムと、第1の元素としてケイ素と、第2の元素として酸素とを含む $Si$ 含有材料、または、リチウムと、第1の元素としてスズと、第2の元素として酸素とを含むものが好ましい。

【0019】

30

$Si$ 含有材料は、 $SiO_x$ に対して $Li$ ブレドープを行った後、所定温度で熱処理を行うことにより得た $Li$ 含有 $SiO_x$ である。 $SiO_x$ とは、シリコン酸化物を意味し、化学量論比からずれることがあるため、 $x$ としている。 $x$ は、典型的には、例えば、 $0.33 < x < 2$ である。 $Li$ ブレドープとは、負極活物質として使用する $SiO_x$ に予めリチウムを導入することをいう。 $Li$ ブレドープは、不可逆容量サイトである酸素に予めリチウムを結合させることを目的とするものであり、可逆容量が減少することを抑制するために行う。ケイ素、酸素およびリチウムの総量に対するリチウムの含有量は、例えば、10原子%以上45原子%以下であることが好ましく、10原子%以上34原子%未満であることがより好ましい。

【0020】

40

$Sn$ 含有材料は、例えば、 $SnO_y$ に対して $Li$ ブレドープを行った後、所定温度で熱処理を行うことにより得た $Li$ 含有 $SnO_y$ である。 $SnO_y$ とは、スズ酸化物を意味し、化学量論比からずれることがあるため、 $y$ としている。 $y$ は、典型的には、例えば、 $0.33 < y < 2$ である。スズ、酸素およびリチウムの総量に対するリチウムの含有量は、例えば、10原子%以上45原子%以下であることが好ましく、10原子%以上34原子%未満であることがより好ましい。

【0021】

図1に $SiO_x$ の構造モデルの一例を示す。 $SiO_x$ の構造は、ナノオーダーのケイ素を含む領域と、ケイ素および酸素を含む領域とを含む。 $SiO_x$ のうち、ケイ素と酸素とを含む部分はアモルファス状態、またはアモルファス相と結晶相とが混在した状態を有し、

50

$\text{SiO}_4$ 四面体構造を含む。 $\text{SiO}_x$ のうち $\text{Si}$ 領域は結晶性を有している。結晶相は、例えば、ケイ素の結晶構造である。

【0022】

$\text{SiO}_x$ におけるリチウムとの反応サイトは、図2に示すように、ケイ素または酸素である。ケイ素はリチウムと弱い共有結合（金属結合的な結合）を形成する充放電サイトであり、酸素はリチウムと強いイオン結合を形成するトラップサイト（不可逆容量サイト）である。

【0023】

$\text{Li}$ ブレドープは、トラップサイトである酸素に予めリチウムを結合させて、可逆容量の減少を抑制することを目的とした技術である。 $\text{Li}$ ブレドープ技術としては、 $\text{Li}$ 金属混合、電気化学ドーピング（充電法）、熱反応法、有機 $\text{Li}$ ドーピング法（浸漬法）などが挙げられる。 $\text{Li}$ 金属混合は、 $\text{Li}$ 金属箔や $\text{Li}$ 金属粒子を電池セル内に含有させる方法である。電気化学ドーピングは、充電によってリチウムを電極に導入した後、電池を組み立てて完成させる方法である。熱反応法は、リチウムと $\text{Si}$ 含有材料を混合して焼成することで、リチウムと $\text{Si}$ 含有材料にリチウムをドーピングする方法である。有機 $\text{Li}$ ドーピング法は、 $\text{Si}$ 含有材料を有機リチウム溶液に浸漬させてリチウムをドーピングする方法である。

【0024】

しかしながら、熱反応法以外の $\text{Li}$ ブレドープ技術では、リチウムの自己内部拡散に依存するため、ケイ素と結合したリチウムも相当量残る。このケイ素と結合したリチウムは、半導体的には33 meVの浅ドナー結合且つケイ素内を格子間拡散するため、室温（26 meV）においても容易に結合を離れて溶出してしまう。実際、熱反応法以外の $\text{Li}$ ブレドープ技術では、 $\text{Li}$ ドーピング後の $\text{SiO}_x$ 電極または粉体において、容易にリチウムが漏れ出し、電極の脆化、バインダとの反応による塗布用の合剤スラリーの固化（「 $\text{Mix}$ 固化」という）や水分との反応による水素発生など様々な悪影響が生じ、実用化が難しくなっている。

【0025】

これに対して、本技術では、この $\text{Li}$ 溶出を抑えるために、 $\text{Li}$ ブレドープ後に所定温度で熱処理を行っている。熱処理を行うのは、リチウムを酸素に結合させることが目的である。電気化学ドーピングや有機 $\text{Li}$ ドーピング法の場合、 $\text{SiO}_x$ に対しリチウムを挿入しやすいが、室温ではリチウムが動きやすい $\text{Si}$ サイトを優先的にホッピングし、酸素サイトに到達しにくいはずである。一方、熱反応法では、金属 $\text{Li}$ をケイ素に挿入させるために600以上（好ましくは800程度）の高温が必要であるが、 $\text{SiO}_x$ そのものが変質（ $\text{Li}$ シリケート結晶化）してしまう。

【0026】

このような熱処理によって得られた本技術の $\text{Li}$ 含有 $\text{SiO}_x$ は、ケイ素とリチウムとの化合物相を実質的に含まず、ケイ素および酸素を含むアモルファス相を含み、リチウムがOとの間にイオン結合を形成しているものである。なお、XPS分析を行った場合に、ケイ素とリチウムとの結合成分由来のピークが、観測されない又は非常に弱く観測される場合、「ケイ素とリチウムとの化合物相を実質的に含まず」ということができる。本技術の $\text{Li}$ 含有 $\text{SnO}_x$ は、スズとリチウムとの化合物相を実質的に含まず、スズおよび酸素を含むアモルファス相を含み、リチウムが酸素との間にイオン結合を形成しているものである。

【0027】

$\text{Si}$ または $\text{Sn}$ 含有材料は、粒子の形態で、活物質として使用されてもよい。 $\text{Si}$ または $\text{Sn}$ 含有材料は、リチウムを安定に含むため、大気中での取り扱いが容易である。なお、複数の粒子の集合体を「粉体」または「粉末」という。この場合、 $\text{Si}$ または $\text{Sn}$ 含有粒子は、一次粒子および二次粒子のいずれであってもよい。粒子の形状としては、例えば、球状、楕円体状、針状、板状、鱗片状、チューブ状、ワイヤー状、棒状（ロッド状）、不定形状などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。なお、2種以上の形状の粒子を組み合わせ用いてもよい。ここで、球状には、真球状のみならず、真球状

10

20

30

40

50

がやや扁平または歪んだ形状、真球状の表面に凹凸が形成された形状、またはこれらの形状が組み合わされた形状なども含まれる。楕円体状には、厳密な楕円体状のみならず、厳密な楕円体状がやや扁平または歪んだ形状、厳密な楕円体状の表面に凹凸が形成された形状、またはこれらの形状が組み合わされた形状なども含まれる。粒子などの形態としては、異なる物質に埋め込まれた構造であってもよい。例えば、粒子などの形態には、炭素に Si または Sn 含有粒子が埋め込まれた構造や、多孔質導電体（炭素、金属、導電性セラミックス、金属被覆された多孔性材料）に Si または Sn 含有粒子が埋め込まれた形状なども含まれる。

#### 【0028】

Si または Sn 含有材料は、粒子表面の少なくとも一部を被覆する被覆部を有していてもよい。被覆部は、炭素、水酸化物、酸化物、炭化物、窒化物、フッ化物、炭化水素化合物および有機高分子化合物の少なくとも一つを含むものなどである。

#### 【0029】

[ Si または Sn 含有材料の製造方法 ]

第1の実施形態に係る Si または Sn 含有材料の製造方法は、 $SiO_x$  または  $SnO_y$  粒子に Li プレドープを行った後、所定温度で熱処理を行うものである。本技術では、まず、電気化学や有機 Li ドープ法により、 $SiO_x$  または  $SnO_y$  に対して、その構造が変化しないような条件で、リチウムを挿入（ドープ）し、その後、低温熱処理にてリチウムを再拡散させ、リチウムを酸素に結合させている。

#### 【0030】

元々、リチウムは酸素と結合しやすいため、十分な再拡散温度または拡散時間を与えれば、 $SiO_x$  を変質させることなく、Li 溶出を抑えること（Li 安定化）が可能であると考えられる。特に、本技術は粉体への Li プレドープに効果的であり、Li プレドープ  $SiO_x$  粉体（Si 含有材料）または Li プレドープ  $SiO_y$  粉体を活物質として用いた場合に、大気中での安定な取扱いを可能とする技術である。

#### 【0031】

以下、本技術の第1の実施形態に係る Si 含有材料の製造方法の一例について具体的に説明する。

#### 【0032】

（ $SiO_x$  の粉体）

$SiO_x$  の粉体は、例えば、Si と  $SiO_2$  を混合し、1400 以上の高温還元焼成することなどで形成する。

#### 【0033】

（Li プレドープ工程：有機 Li 溶液浸漬法）

まず、金属リチウムと多環芳香族化合物（ナフタレンなど）とを鎖状エーテル化合物（N - ブチルメチルエーテルなど）に溶解した溶液を調製する。次に、この溶液に、 $SiO_x$  粉末を投入して反応させ、反応後乾燥することにより、Li プレドープ  $SiO_x$  粉末を得る。

#### 【0034】

（熱処理工程）

次に、乾燥した Li プレドープ  $SiO_x$  粉末を回収し、所定の温度で熱処理を施す。処理後、表面の副反応物を水、有機溶媒などで洗浄することによって除去する。これにより、Si 含有材料を得ることができる。

#### 【0035】

（熱処理の条件）

熱処理の温度および時間により、Li プレドープ  $SiO_x$  中のリチウムの結合状態を制御できる。熱処理の時間が規定されない場合には、熱処理の温度は、300 超 600 未満であることが好ましく、400 以上 600 未満であることがより好ましい。

#### 【0036】

熱処理の温度が 300 超の場合には、Li - Si 結合成分が減少し、Si - O - Li

10

20

30

40

50

結合成分がより増大する。熱処理の温度が、600 以上の場合には、結晶化 ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  結晶化) が進行して、 $\text{Li}$  プレドープ  $\text{SiO}_x$  の内部構造が大きく変化してしまい、サイクル特性が劣化してしまう。

#### 【0037】

なお、上記温度範囲で熱処理を行う場合には、例えば、1 時間以上であることが好ましい。熱処理の時間が 2 時間以上の場合には、同様の理由から、熱処理の温度は、300 以上 600 未満であることが好ましい。熱処理の時間の上限を規定する場合には、典型的には、例えば、24 時間以下であることが好ましい。

#### 【0038】

熱処理を上述の熱処理条件で行う場合には、ケイ素、酸素およびリチウムの総量に対するリチウムの含有量 ( $\text{Li}$  プレドープ量) は、10 原子% 以上 34 原子% 未満であることが好ましい。リチウムの含有量が、34 原子% 以上の場合には、 $\text{SiO}_x$  が還元反応を引き起こして不安定な  $\text{Si}$  含有材料が形成されやすいからである。

10

#### 【0039】

( $\text{Li}$  プレドープ工程の好ましい例)

上述の  $\text{Si}$  含有材料の製造方法において、 $\text{Li}$  プレドープ工程を以下のナフタレン触媒サイクル法により行ってもよい。

#### 【0040】

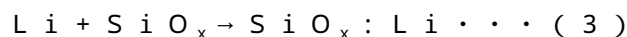
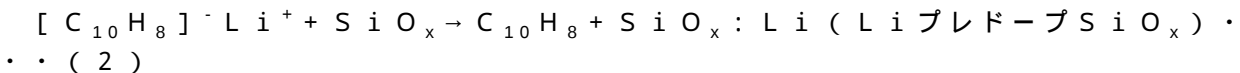
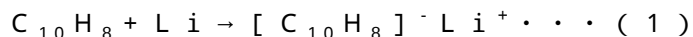
(ナフタレン触媒サイクル法)

まず、ナフタレンを  $\text{tert}$ -ブチルエーテルに溶解させた溶液を調製する。次に、この溶液に金属  $\text{Li}$  箔と共に  $\text{SiO}_x$  を投入して、反応させ、反応後乾燥することにより、 $\text{Li}$  プレドープ  $\text{SiO}_x$  粉末を得ることができる。

20

#### 【0041】

このナフタレン触媒サイクル法の反応の詳細について説明する。



#### 【0042】

まず、式 (1) の  $\text{Li}$  ナフタレニドの合成反応は、ナフタレンが金属  $\text{Li}$  と反応し、 $\text{Li}$  ナフタレニド ( $[\text{C}_{10}\text{H}_8]^- \text{Li}^+$ ) を形成する反応から始まる。生成した  $\text{Li}$  ナフタレニドが  $\text{SiO}_x$  などの活物質と接触することによってリチウムが  $\text{SiO}_x$  へとドープされ、ナフタレンに戻る (式 (2))

30

#### 【0043】

この 2 つの反応は、式 (3) と表すことができ、ナフタレンを触媒として、リチウムを金属  $\text{Li}$  から  $\text{SiO}_x$  へ受け渡すモデルとして説明できる。この際、リチウムはナフタレンに電子を与え、ナフタレンアニオンラジカルと弱く配位するだけなので、無電界でもリチウムの受け渡しが可能である。その酸化還元電位は 0.3 V ( $\text{vs Li} / \text{Li}^+$ ) 程度であり、 $\text{SiO}_x$  と接触した際に電気化学的にリチウムを  $\text{SiO}_x$  へ受け渡す。リチウムを受け渡したナフタレンは再度金属  $\text{Li}$  と反応して、 $\text{Li}$  ナフタレニドを再生する触媒サイクルが可能である。

40

#### 【0044】

このナフタレン触媒サイクル手法の場合、例えば、10 kg の  $\text{SiO}_x$  処理に対し、必要  $\text{Li}$  量は同じ 780 g ( $\text{Li}$  インゴットを沈めておく、途中で補充も可) であるが、ナフタレン量は 1 / 100 の 70 g、溶媒量は 1 / 20 の 20 L にまで低減可能となる。また、ナフタレンや溶媒は回収再利用可能である。

#### 【0045】

なお、上述の  $\text{Si}$  含有材料の製造方法の例では、 $\text{SiO}_x$  粉末に  $\text{Li}$  プレドープ後、熱処理を行ったが、 $\text{SiO}_x$  粉末に含む電極を作製した後、 $\text{SiO}_x$  粉末を含む電極に対して、上記と同様の  $\text{Li}$  プレドープ工程を行ったのちに、熱処理を行ってもよい。

50

## 【 0 0 4 6 】

## [ 効果 ]

第 1 の実施形態によれば、リチウムとケイ素またはスズからなる第 1 の元素と、酸素またはフッ素からなる第 2 の元素とを含む新規な S i または S n 含有材料を提供できる。この S i または S n 含有材料は、負極活物質として用いて好適なものである。この S i または S n 含有材料を負極活物質として用いた場合には、電池のサイクル特性を向上させることが可能である。

## 【 0 0 4 7 】

また、S i または S n 含有材料は、リチウムを安定な状態で含むため、L i 溶出を抑制でき、その結果、電極形成の際、水素発生、および、バインダ（結着剤）との反応による固化を抑制できる。

10

## 【 0 0 4 8 】

## &lt; 2 . 第 2 の実施形態 &gt;

## [ 電池の構成 ]

以下、図 3 を参照しながら、本技術の第 2 の実施形態に係る非水電解質二次電池の一構成例について説明する。この非水電解質二次電池は、例えば、負極の容量が、電極反応物質であるリチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池である。この非水電解質二次電池はいわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶 1 1 の内部に、一对の帯状の正極 2 1 と帯状の負極 2 2 とがセパレータ 2 3 を介して積層し巻回された巻回電極体 2 0 を有している。電池缶 1 1 は、ニッケル（N i）のめっきがされた鉄（F e）により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶 1 1 の内部には、電解質としての電解液が注入され、正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 に含浸されている。また、巻回電極体 2 0 を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板 1 2、1 3 がそれぞれ配置されている。

20

## 【 0 0 4 9 】

電池缶 1 1 の開放端部には、電池蓋 1 4 と、この電池蓋 1 4 の内側に設けられた安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子（Positive Temperature Coefficient ; P T C 素子）1 6 とが、封口ガasket 1 7 を介してかしめられることにより取り付けられている。これにより、電池缶 1 1 の内部は密閉されている。電池蓋 1 4 は、例えば、電池缶 1 1 と同様の材料により構成されている。安全弁機構 1 5 は、電池蓋 1 4 と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合に、ディスク板 1 5 A が反転して電池蓋 1 4 と巻回電極体 2 0 との電氣的接続を切断するようになっている。封口ガasket 1 7 は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

30

## 【 0 0 5 0 】

巻回電極体 2 0 の中心には、例えばセンターピン 2 4 が挿入されている。巻回電極体 2 0 の正極 2 1 にはアルミニウム（A l）などよりなる正極リード 2 5 が接続されており、負極 2 2 にはニッケルなどよりなる負極リード 2 6 が接続されている。正極リード 2 5 は安全弁機構 1 5 に溶接されることにより電池蓋 1 4 と電氣的に接続されており、負極リード 2 6 は電池缶 1 1 に溶接され電氣的に接続されている。

40

## 【 0 0 5 1 】

以下、図 4 を参照しながら、非水電解質二次電池を構成する正極 2 1、負極 2 2、セパレータ 2 3、および電解液について順次説明する。

## 【 0 0 5 2 】

## （正極）

正極 2 1 は、例えば、正極集電体 2 1 A の両面に正極活物質層 2 1 B が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体 2 1 A の片面のみに正極活物質層 2 1 B を設けるようにしてもよい。正極集電体 2 1 A は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極活物質層 2 1 B は、例えば、電極反応物質であるリチウムを吸蔵および放出することが可能な正極活物質を含ん

50

でいる。正極活物質層 2 1 B は、必要に応じて添加剤をさらに含んでもよい。添加剤としては、例えば、導電剤および結着剤のうちの少なくとも 1 種を用いることができる。

【0053】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、リチウム酸化物、リチウムリン酸化物、リチウム硫化物あるいはリチウムを含む層間化合物などのリチウム含有化合物が適当であり、これらの 2 種以上を混合して用いてもよい。エネルギー密度を高くするには、リチウムと遷移金属元素と酸素 (O) とを含むリチウム含有化合物が好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、式 (A) に示した層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物、式 (B) に示したオリビン型の構造を有するリチウム複合リン酸塩などが挙げられる。リチウム含有化合物としては、遷移金属元素として、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn) および鉄 (Fe) からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むものであればより好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、式 (C)、式 (D) もしくは式 (E) に示した層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物、式 (F) に示したスピネル型の構造を有するリチウム複合酸化物、または式 (G) に示したオリビン型の構造を有するリチウム複合リン酸塩などが挙げられ、具体的には、 $LiNi_{0.50}Co_{0.20}Mn_{0.30}O_2$ 、 $Li_aCoO_2$  ( $a \geq 1$ )、 $Li_bNiO_2$  ( $b \geq 1$ )、 $Li_{c1}Ni_{c2}Co_{1-c2}O_2$  ( $c1 \geq 1, 0 < c2 < 1$ )、 $Li_dMn_2O_4$  ( $d \geq 1$ ) あるいは  $Li_eFePO_4$  ( $e \geq 1$ ) などがある。

10

【0054】

$Li_pNi_{(1-q-r)}Mn_qM1_rO_{(2-y)}X_z \cdots (A)$   
(但し、式 (A) 中、M1 は、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn) を除く 2 族 ~ 15 族から選ばれる元素のうち少なくとも一種を示す。X は、酸素 (O) 以外の 16 族元素および 17 族元素のうち少なくとも一種を示す。p、q、y、z は、 $0 \leq p \leq 1.5$ 、 $0 \leq q \leq 1.0$ 、 $0 \leq r \leq 1.0$ 、 $-0.10 \leq y \leq 0.20$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$  の範囲内の値である。)

20

【0055】

$Li_aM2_bPO_4 \cdots (B)$   
(但し、式 (B) 中、M2 は、2 族 ~ 15 族から選ばれる元素のうち少なくとも一種を示す。a、b は、 $0 \leq a \leq 2.0$ 、 $0.5 \leq b \leq 2.0$  の範囲内の値である。)

【0056】

$Li_fMn_{(1-g-h)}Ni_gM3_hO_{(2-j)}F_k \cdots (C)$   
(但し、式 (C) 中、M3 は、コバルト (Co)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、スズ (Sn)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) およびタンゲステン (W) からなる群のうちの少なくとも 1 種を表す。f、g、h、j および k は、 $0.8 \leq f \leq 1.2$ 、 $0 < g < 0.5$ 、 $0 \leq h \leq 0.5$ 、 $g + h < 1$ 、 $-0.1 \leq j \leq 0.2$ 、 $0 \leq k \leq 0.1$  の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、f の値は完全放電状態における値を表している。)

30

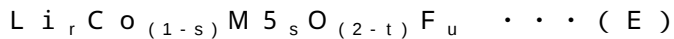
【0057】

$Li_mNi_{(1-n)}M4_nO_{(2-p)}F_q \cdots (D)$   
(但し、式 (D) 中、M4 は、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、モリブデン (Mo)、スズ (Sn)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) およびタンゲステン (W) からなる群のうちの少なくとも 1 種を表す。m、n、p および q は、 $0.8 \leq m \leq 1.2$ 、 $0.005 \leq n \leq 0.5$ 、 $-0.1 \leq p \leq 0.2$ 、 $0 \leq q \leq 0.1$  の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、m の値は完全放電状態における値を表している。)

40

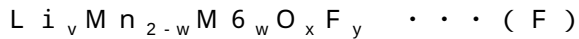
【0058】

50



(但し、式(E)中、M5は、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびタンゲステン(W)からなる群のうちの少なくとも1種を表す。r、s、tおよびuは、 $0.8 \leq r \leq 1.2$ 、 $0 \leq s < 0.5$ 、 $-0.1 \leq t \leq 0.2$ 、 $0 \leq u \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、rの値は完全放電状態における値を表している。)

【0059】



(但し、式(F)中、M6は、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびタンゲステン(W)からなる群のうちの少なくとも1種を表す。v、w、xおよびyは、 $0.9 \leq v \leq 1.1$ 、 $0 \leq w \leq 0.6$ 、 $3.7 \leq x \leq 4.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、vの値は完全放電状態における値を表している。)

【0060】



(但し、式(G)中、M7は、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、タンゲステン(W)およびジルコニウム(Zr)からなる群のうちの少なくとも1種を表す。zは、 $0.9 \leq z \leq 1.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、zの値は完全放電状態における値を表している。)

【0061】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、これらの他にも、 $MnO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $NiS$ 、 $MoS$ などのリチウムを含まない無機化合物も挙げられる。

【0062】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料は、上記以外のものであってもよい。また、上記で例示した正極材料は、任意の組み合わせで2種以上混合されてもよい。

【0063】

結着材としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリアクリロニトリル(PAN)、スチレンブタジエンゴム(SBR)およびカルボキシメチルセルロース(CMC)などの樹脂材料、ならびにこれら樹脂材料を主体とする共重合体などから選択される少なくとも1種が用いられる。

【0064】

導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックあるいはケッチェンブラックなどの炭素材料が挙げられ、それらのうちの1種または2種以上が混合して用いられる。また、炭素材料の他にも、導電性を有する材料であれば金属材料あるいは導電性高分子材料などを用いるようにしてもよい。

【0065】

(負極)

負極22は、例えば、負極集電体22Aの両面に負極活物質層22Bが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、負極集電体22Aの片面のみに負極活物質層22Bを設けるようにしてもよい。負極集電体22Aは、例えば、銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

【0066】

10

20

30

40

50

負極活物質層 22B は、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極活物質を含んでいる。負極活物質層 22B は、必要に応じて結着剤や導電剤などの添加剤をさらに含んでいてもよい。負極活物質は、上述の第 1 の実施形態に係る Si または Sn 含有材料である。

#### 【0067】

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリアクリロニトリル (PAN)、スチレンブタジエンゴム (SBR) およびカルボキシメチルセルロース (CMC) などの樹脂材料、ならびにこれら樹脂材料を主体とする共重合体などから選択される少なくとも 1 種が用いられる。導電剤としては、正極活物質層の場合と同様の炭素材料などを用いることができる。

10

#### 【0068】

(セパレータ)

セパレータ 23 は、正極 21 と負極 22 とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータ 23 は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの樹脂製の多孔質膜によって構成されており、これらの 2 種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜は短絡防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。特にポリエチレンは、100

以上 160 以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性にも優れているので、セパレータ 23 を構成する材料として好ましい。他にも、化学的安定性を備えた樹脂を、ポリエチレンあるいはポリプロピレンと共重合またはブレンドした材料を用いることができる。あるいは、多孔質膜は、ポリプロピレン層と、ポリエチレン層と、ポリプロピレン層とを順次に積層した 3 層以上の構造を有していてもよい。

20

#### 【0069】

また、セパレータ 23 は、基材である多孔質膜の片面または両面に樹脂層が設けられていてもよい。樹脂層は、無機物が担持された多孔性のマトリックス樹脂層である。これにより、耐酸化性を得ることができ、セパレータ 23 の劣化を抑制できる。マトリックス樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) などを用いることができ、また、これらの共重合体を用いることも可能である。

30

#### 【0070】

無機物としては、金属、半導体、またはこれらの酸化物、窒化物を挙げることができる。例えば、金属としては、アルミニウム (Al)、チタン (Ti) など、半導体としては、ケイ素、ホウ素 (B)などを挙げることができる。また、無機物としては、実質的に導電性がなく、熱容量の大きいものが好ましい。熱容量が大きいと、電流発熱時のヒートシンクとして有用であり、電池の熱暴走をより抑制することが可能になるからである。このような無機物としては、アルミナ ( $Al_2O_3$ )、ベーマイト (アルミナの一水和物)、タルク、窒化ホウ素 (BN)、窒化アルミニウム (AlN)、二酸化チタン ( $TiO_2$ )、酸化ケイ素 ( $SiO_x$ ) などの酸化物または窒化物が挙げられる。

40

#### 【0071】

無機物の粒径としては、1 nm ~ 10  $\mu$ m の範囲内が好ましい。1 nm より小さいと、入手が困難であり、また入手できたとしてもコスト的に見合わない。10  $\mu$ m より大きいと電極間距離が大きくなり、限られたスペースで活物質充填量が十分得られず電池容量が低くなるからである。

#### 【0072】

樹脂層の形成方法としては、例えば、マトリックス樹脂、溶媒および無機物からなるスラリーを基材 (多孔質膜) 上に塗布し、マトリックス樹脂の貧溶媒且つ上記溶媒の親溶媒浴中を通過させて相分離させ、その後、乾燥させることで形成できる。

#### 【0073】

50

また、セパレータ 23 の突き刺し強度としては、 $100\text{ gf} \sim 1000\text{ gf}$  の範囲内であることが好ましい。さらに好ましくは、 $100\text{ gf} \sim 480\text{ gf}$  である。突き刺し強度が低いとショートが発生することがあり、高いとイオン伝導性が低下してしまうからである。

【0074】

また、セパレータ 23 の透気度としては、 $30\text{ sec} / 100\text{ cc} \sim 1000\text{ sec} / 100\text{ cc}$  の範囲内であることが好ましい。さらに好ましくは、 $30\text{ sec} / 100\text{ cc} \sim 680\text{ sec} / 100\text{ cc}$  である。透気度が低いとショートが発生することがあり、高いとイオン伝導性が低下してしまうからである。

【0075】

10

なお、上述した無機物は、基材としての多孔質膜に含有されていてもよい。

【0076】

(電解液)

セパレータ 23 には、液状の電解質である電解液が含浸されている。電解液は、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。電解液が、電池特性を向上するために、公知の添加剤を含んでいてもよい。

【0077】

溶媒としては、炭酸エチレンあるいは炭酸プロピレンなどの環状の炭酸エステルを用いることができ、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンのうち的一方、特に両方を混合して用いることが好ましい。サイクル特性を向上させることができるからである。

20

【0078】

溶媒としては、また、これらの環状の炭酸エステルに加えて、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸メチルプロピルなどの鎖状の炭酸エステルを混合して用いることが好ましい。高いイオン伝導性を得ることができるからである。

【0079】

溶媒としては、さらにまた、2, 4 - ジフルオロアニソールあるいは炭酸ビニレンを含むこと好ましい。2, 4 - ジフルオロアニソールは放電容量を向上させることができ、また、炭酸ビニレンはサイクル特性を向上させることができるからである。よって、これらを混合して用いれば、放電容量およびサイクル特性を向上させることができるので好ましい。

30

【0080】

これらの他にも、溶媒としては、炭酸ブチレン、 $\gamma$  - ブチロラクトン、 $\gamma$  - バレロラクトン、1, 2 - ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキソラン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3 - メトキシプロピロニトリル、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリジノン、N - メチルオキサゾリジノン、N, N - ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシドあるいはリン酸トリメチルなどが挙げられる。

【0081】

40

なお、これらの非水溶媒の少なくとも一部の水素をフッ素で置換した化合物は、組み合わせる電極の種類によっては、電極反応の可逆性を向上させることができる場合があるので、好ましい場合もある。

【0082】

電解質塩としては、例えばリチウム塩が挙げられ、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSiF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、ジフルオロ[オキソラト - O, O'] ホウ酸リチウム、リチウムビスオキサレートボレート、あるいは  $\text{LiBr}$  などが挙げられる。中でも、 $\text{LiPF}_6$  は高いイオン伝導性を得ることがで

50

きるとともに、サイクル特性を向上させることができるので好ましい。

【 0 0 8 3 】

上述の構成を有する非水電解質二次電池では、充電を行うと、例えば、正極活物質層 2 1 B からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極活物質層 2 2 B に吸蔵される。また、放電を行うと、例えば、負極活物質層 2 2 B からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極活物質層 2 1 B に吸蔵される。

【 0 0 8 4 】

[ 電池の製造方法 ]

次に、本技術の第 2 の実施形態に係る非水電解質二次電池の製造方法の一例について説明する。

10

【 0 0 8 5 】

まず、例えば、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を N - メチル - 2 - ピロリドン ( NMP ) などの溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーを作製する。次に、この正極合剤スラリーを正極集電体 2 1 A に塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより正極活物質層 2 1 B を形成し、正極 2 1 を形成する。

【 0 0 8 6 】

また、例えば、負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を N - メチル - 2 - ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーを作製する。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体 2 2 A に塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより負極活物質層 2 2 B を形成し、負極 2 2 を作製する。

20

【 0 0 8 7 】

次に、正極集電体 2 1 A に正極リード 2 5 を溶接などにより取り付けるとともに、負極集電体 2 2 A に負極リード 2 6 を溶接などにより取り付け。次に、正極 2 1 と負極 2 2 とをセパレータ 2 3 を介して巻回する。次に、正極リード 2 5 の先端部を安全弁機構 1 5 に溶接するとともに、負極リード 2 6 の先端部を電池缶 1 1 に溶接して、巻回した正極 2 1 および負極 2 2 を一対の絶縁板 1 2、1 3 で挟み電池缶 1 1 の内部に収納する。次に、正極 2 1 および負極 2 2 を電池缶 1 1 の内部に収納したのち、電解液を電池缶 1 1 の内部に注入し、セパレータ 2 3 に含浸させる。次に、電池缶 1 1 の開口端部に電池蓋 1 4、安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 を封口ガasket 1 7 を介してかしめることにより固定する。これにより、図 3 に示した二次電池が得られる。

30

【 0 0 8 8 】

< 3 . 第 3 の実施形態 >

[ 電池の構成 ]

図 5 は、本技術の第 3 の実施形態に係る非水電解質二次電池の一構成例を示す分解斜視図である。この非水電解質二次電池はいわゆる扁平型または角型といわれるものであり、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 が取り付けられた巻回電極体 3 0 をフィルム状の外装部材 4 0 の内部に収容したものであり、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

40

【 0 0 8 9 】

正極リード 3 1 および負極リード 3 2 は、それぞれ、外装部材 4 0 の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。正極リード 3 1 および負極リード 3 2 は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

【 0 0 9 0 】

外装部材 4 0 は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材 4 0 は、例えば、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体 3 0 とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材

50

40と正極リード31および負極リード32との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム41が挿入されている。密着フィルム41は、正極リード31および負極リード32に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンまたは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

【0091】

なお、外装部材40は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムまたは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。あるいは、アルミニウム製フィルムを心材として、その片面または両面に高分子フィルムを積層したラミネートフィルムを用いても良い。

【0092】

図6は、図5に示した巻回電極体30のV-V線に沿った断面図である。巻回電極体30は、正極33と負極34とをセパレータ35および電解質層36を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ37により保護されている。

【0093】

正極33は、正極集電体33Aの片面あるいは両面に正極活物質層33Bが設けられた構造を有している。負極34は、負極集電体34Aの片面あるいは両面に負極活物質層34Bが設けられた構造を有しており、負極活物質層34Bと正極活物質層33Bとが対向するように配置されている。正極集電体33A、正極活物質層33B、負極集電体34A、負極活物質層34Bおよびセパレータ35の構成は、それぞれ第2の実施形態における正極集電体21A、正極活物質層21B、負極集電体22A、負極活物質層22Bおよびセパレータ23と同様である。

【0094】

電解質層36は、電解液と、この電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。ゲル状の電解質層36は高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液を防止することができるので好ましい。電解液の組成は、第2の実施形態に係る二次電池と同様である。高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレンまたはポリカーボネートが挙げられる。特に電気化学的な安定性の点からはポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドが好ましい。

【0095】

なお、第2の実施形態にてセパレータ23の樹脂層の説明で述べた無機物と同様の無機物が、ゲル状の電解質層36に含まれていても良い。より耐熱性を向上できるからである。

【0096】

[電池の製造方法]

次に、本技術の第3の実施形態に係る非水電解質二次電池の製造方法の一例について説明する。

【0097】

まず、正極33および負極34のそれぞれに、溶媒と、電解質塩と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させて電解質層36を形成する。次に、正極集電体33Aの端部に正極リード31を溶接により取り付けると共に、負極集電体34Aの端部に負極リード32を溶接により取り付ける。次に、電解質層36が形成された正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ37を接着して巻回電極体30を形成する。最後に、例えば、外装部材40の間に巻回電極体30を挟み込み、外装部材40

10

20

30

40

50

の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 と外装部材 4 0 との間には密着フィルム 4 1 を挿入する。これにより、図 5 および図 6 に示した二次電池が得られる。

【 0 0 9 8 】

また、この二次電池は、次のようにして作製してもよい。まず、上述のようにして正極 3 3 および負極 3 4 を作製し、正極 3 3 および負極 3 4 に正極リード 3 1 および負極リード 3 2 を取り付け。次に、正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ 3 7 を接着して、巻回体を形成する。次に、この巻回体を外装部材 4 0 に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材 4 0 の内部に収納する。次に、溶媒と、電解質塩と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材 4 0 の内部に注入する。

10

【 0 0 9 9 】

次に、電解質用組成物を外装部材 4 0 内に注入したのち、外装部材 4 0 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次に、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状の電解質層 3 6 を形成する。以上により、図 5 および図 6 に示した二次電池が得られる。

【 0 1 0 0 】

< 4 . 第 4 の実施形態 >

第 4 の実施形態では、第 2 または第 3 の実施形態に係る非水電解質二次電池を備える電池パックおよび電子機器について説明する。

20

【 0 1 0 1 】

以下、図 7 を参照して、本技術の第 4 の実施形態に係る電池パック 3 0 0 および電子機器 4 0 0 の一構成例について説明する。電子機器 4 0 0 は、電子機器本体の電子回路 4 0 1 と、電池パック 3 0 0 とを備える。電池パック 3 0 0 は、正極端子 3 3 1 a および負極端子 3 3 1 b を介して電子回路 4 0 1 に対して電氣的に接続されている。電子機器 4 0 0 は、例えば、ユーザにより電池パック 3 0 0 を着脱自在な構成を有している。なお、電子機器 4 0 0 の構成はこれに限定されるものではなく、ユーザにより電池パック 3 0 0 を電子機器 4 0 0 から取り外しできないように、電池パック 3 0 0 が電子機器 4 0 0 内に内蔵されている構成を有していてもよい。

30

【 0 1 0 2 】

電池パック 3 0 0 の充電時には、電池パック 3 0 0 の正極端子 3 3 1 a、負極端子 3 3 1 b がそれぞれ、充電器（図示せず）の正極端子、負極端子に接続される。一方、電池パック 3 0 0 の放電時（電子機器 4 0 0 の使用時）には、電池パック 3 0 0 の正極端子 3 3 1 a、負極端子 3 3 1 b がそれぞれ、電子回路 4 0 1 の正極端子、負極端子に接続される。

【 0 1 0 3 】

電子機器 4 0 0 としては、例えば、ノート型パーソナルコンピュータ、タブレット型コンピュータ、携帯電話（例えばスマートフォンなど）、携帯情報端末（Personal Digital Assistants：PDA）、表示装置（LCD、ELディスプレイ、電子ペーパーなど）、撮像装置（例えばデジタルスチルカメラ、デジタルビデオカメラなど）、オーディオ機器（例えばポータブルオーディオプレイヤー）、ゲーム機器、コードレスフォン子機、電子書籍、電子辞書、ラジオ、ヘッドホン、ナビゲーションシステム、メモリーカード、ペースメーカー、補聴器、電動工具、電気シェーバー、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、照明機器、玩具、医療機器、ロボット、ロードコンディショナー、信号機などが挙げられるが、これに限定されるものでない。

40

【 0 1 0 4 】

（電子回路）

電子回路 4 0 1 は、例えば、CPU、周辺ロジック部、インターフェース部および記憶

50

部などを備え、電子機器 400 の全体を制御する。

#### 【0105】

(電池パック)

電池パック 300 は、組電池 301 と、充放電回路 302 とを備える。組電池 301 は、複数の二次電池 301a を直列および / または並列に接続して構成されている。複数の二次電池 301a は、例えば n 並列 m 直列 (n、m は正の整数) に接続される。なお、図 7 では、6 つの二次電池 301a が 2 並列 3 直列 (2P3S) に接続された例が示されている。二次電池 301a としては、第 2 または第 3 の実施形態に係る非水電解質二次電池が用いられる。

#### 【0106】

充電時には、充放電回路 302 は、組電池 301 に対する充電を制御する。一方、放電時 (すなわち電子機器 400 の使用時) には、充放電回路 302 は、電子機器 400 に対する放電を制御する。

#### 【0107】

< 5 . 第 5 の実施形態 >

第 5 の実施形態では、第 2 または第 3 の実施形態に係る非水電解質二次電池を蓄電装置に備える蓄電システムについて説明する。この蓄電システムは、およそ電力を使用するものである限り、どのようなものであってもよく、単なる電力装置も含む。この電力システムは、例えば、スマートグリッド、家庭用エネルギー管理システム (HEMS)、車両など含み、蓄電も可能である。

#### 【0108】

[蓄電システムの構成]

以下、図 8 を参照して、第 5 の実施形態に係る蓄電システム (電力システム) 100 の構成例について説明する。この蓄電システム 100 は、住宅用の蓄電システムであり、火力発電 102a、原子力発電 102b、水力発電 102c などの集中型電力系統 102 から電力網 109、情報網 112、スマートメータ 107、パワーハブ 108 などを介し、電力が蓄電装置 103 に供給される。これと共に、家庭内発電装置 104 などの独立電源から電力が蓄電装置 103 に供給される。蓄電装置 103 に供給された電力が蓄電される。蓄電装置 103 を使用して、住宅 101 で使用する電力が給電される。住宅 101 に限らずビルに関しても同様の蓄電システムを使用できる。

#### 【0109】

住宅 101 には、家庭内発電装置 104、電力消費装置 105、蓄電装置 103、各装置を制御する制御装置 110、スマートメータ 107、パワーハブ 108、各種情報を取得するセンサ 111 が設けられている。各装置は、電力網 109 および情報網 112 によって接続されている。家庭内発電装置 104 として、太陽電池、燃料電池などが利用され、発電した電力が電力消費装置 105 および / または蓄電装置 103 に供給される。電力消費装置 105 は、冷蔵庫 105a、空調装置 105b、テレビジョン受信機 105c、風呂 105d などである。さらに、電力消費装置 105 には、電動車両 106 が含まれる。電動車両 106 は、電気自動車 106a、ハイブリッドカー 106b、電気バイク 106c などである。

#### 【0110】

蓄電装置 103 は、第 2 または第 3 の実施形態に係る非水電解質二次電池を備えている。スマートメータ 107 は、商用電力の使用量を測定し、測定された使用量を、電力会社へ送信する機能を備えている。電力網 109 は、直流給電、交流給電、非接触給電の何れか一つまたは複数の組み合わせであってもよい。

#### 【0111】

各種のセンサ 111 は、例えば人感センサ、照度センサ、物体検知センサ、消費電力センサ、振動センサ、接触センサ、温度センサ、赤外線センサなどである。各種のセンサ 111 により取得された情報は、制御装置 110 に送信される。センサ 111 からの情報によって、気象の状態、人の状態などが把握されて電力消費装置 105 を自動的に制御して

10

20

30

40

50

エネルギー消費を最小とすることができる。さらに、制御装置 110 は、住宅 101 に関する情報を、インターネットを介して外部の電力会社などに送信することができる。

#### 【0112】

パワーハブ 108 によって、電力線の分岐、直流交流変換などの処理がなされる。制御装置 110 と接続される情報網 112 の通信方式としては、U A R T (Universal Asynchronous Receiver-Transceiver: 非同期シリアル通信用送受信回路) などの通信インターフェースを使う方法、B l u e t o o t h (登録商標)、Z i g B e e、W i - F i などの無線通信規格によるセンサーネットワークを利用する方法がある。B l u e t o o t h (登録商標) 方式は、マルチメディア通信に適用され、一対多接続の通信を行うことができる。Z i g B e e は、I E E E (Institute of Electrical and Electronics Engineers) 802.15.4 の物理層を使用するものである。I E E E 802.15.4 は、P A N (Personal Area Network) または W (Wireless) P A N と呼ばれる短距離無線ネットワーク規格の名称である。

10

#### 【0113】

制御装置 110 は、外部のサーバ 113 と接続されている。このサーバ 113 は、住宅 101、電力会社、およびサービスプロバイダーのいずれかによって管理されていてもよい。サーバ 113 が送受信する情報は、たとえば、消費電力情報、生活パターン情報、電力料金、天気情報、天災情報、電力取引に関する情報である。これらの情報は、家庭内の電力消費装置（たとえばテレビジョン受信機）から送受信してもよいが、家庭外の装置（たとえば、携帯電話機など）から送受信してもよい。これらの情報は、表示機能を持つ機器、たとえば、テレビジョン受信機、携帯電話機、P D A (Personal Digital Assistants) などに、表示されてもよい。

20

#### 【0114】

各部を制御する制御装置 110 は、C P U (Central Processing Unit)、R A M (Random Access Memory)、R O M (Read Only Memory) などで構成され、この例では、蓄電装置 103 に格納されている。制御装置 110 は、蓄電装置 103、家庭内発電装置 104、電力消費装置 105、各種のセンサ 111、サーバ 113 と情報網 112 により接続され、例えば、商用電力の使用量と、発電量とを調整する機能を有している。なお、その他にも、電力市場で電力取引を行う機能などを備えていてもよい。

30

#### 【0115】

以上のように、電力が火力発電 102a、原子力発電 102b、水力発電 102c などの集中型電力系統 102 のみならず、家庭内発電装置 104（太陽光発電、風力発電）の発電電力を蓄電装置 103 に蓄えることができる。したがって、家庭内発電装置 104 の発電電力が変動しても、外部に送出する電力量を一定にしたり、または、必要なだけ放電するといった制御を行ったりすることができる。例えば、太陽光発電で得られた電力を蓄電装置 103 に蓄えると共に、夜間は料金が安い深夜電力を蓄電装置 103 に蓄え、昼間の料金が安い時間帯に蓄電装置 103 によって蓄電した電力を放電して利用するといった使い方もできる。

#### 【0116】

なお、この例では、制御装置 110 が蓄電装置 103 内に格納される例を説明したが、スマートメータ 107 内に格納されてもよいし、単独で構成されていてもよい。さらに、蓄電システム 100 は、集合住宅における複数の家庭を対象として用いられてもよいし、複数の戸建て住宅を対象として用いられてもよい。

40

#### 【0117】

< 6 . 第 6 の実施形態 >

第 6 の実施形態では、第 2 または第 3 の実施形態に係る非水電解質二次電池を備える電動車両について説明する。

#### 【0118】

図 9 を参照して、本技術の第 6 の実施形態に係る電動車両の一構成について説明する。このハイブリッド車両 200 は、シリーズハイブリッドシステムを採用するハイブリッド

50

車両である。シリーズハイブリッドシステムは、エンジンで動かす発電機で発電された電力、あるいはそれをバッテリーに一旦貯めておいた電力を用いて、電力駆動力変換装置 203 で走行する車である。

【0119】

このハイブリッド車両 200 には、エンジン 201、発電機 202、電力駆動力変換装置 203、駆動輪 204 a、駆動輪 204 b、車輪 205 a、車輪 205 b、バッテリー 208、車両制御装置 209、各種センサ 210、充電口 211 が搭載されている。バッテリー 208 としては、第 2 または第 3 の実施形態に係る非水電解質二次電池が用いられる。

【0120】

ハイブリッド車両 200 は、電力駆動力変換装置 203 を動力源として走行する。電力駆動力変換装置 203 の一例は、モータである。バッテリー 208 の電力によって電力駆動力変換装置 203 が作動し、この電力駆動力変換装置 203 の回転力が駆動輪 204 a、204 b に伝達される。なお、必要な個所に直流 - 交流 (DC - AC) あるいは逆変換 (AC - DC 変換) を用いることによって、電力駆動力変換装置 203 が交流モータでも直流モータでも適用可能である。各種センサ 210 は、車両制御装置 209 を介してエンジン回転数を制御したり、図示しないスロットルバルブの開度 (スロットル開度) を制御したりする。各種センサ 210 には、速度センサ、加速度センサ、エンジン回転数センサなどが含まれる。

【0121】

エンジン 201 の回転力は発電機 202 に伝えられ、その回転力によって発電機 202 により生成された電力をバッテリー 208 に蓄積することが可能である。

【0122】

図示しない制動機構によりハイブリッド車両 200 が減速すると、その減速時の抵抗力が電力駆動力変換装置 203 に回転力として加わり、この回転力によって電力駆動力変換装置 203 により生成された回生電力がバッテリー 208 に蓄積される。

【0123】

バッテリー 208 は、充電口 211 を介してハイブリッド車両 200 の外部の電源に接続されることで、その外部電源から充電口 211 を入力口として電力供給を受け、受けた電力を蓄積することも可能である。

【0124】

図示しないが、非水電解質二次電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行なう情報処理装置を備えていてもよい。このような情報処理装置としては、例えば、非水電解質二次電池の残量に関する情報に基づき、電池残量表示を行う情報処理装置などがある。

【0125】

なお、以上は、エンジンで動かす発電機で発電された電力、またはそれをバッテリーに一旦貯めておいた電力を用いて、モータで走行するシリーズハイブリッド車を例として説明した。しかしながら、エンジンとモータの出力をいずれも駆動源とし、エンジンのみで走行、モータのみで走行、エンジンとモータ走行という 3 つの方式を適宜切り替えて使用するパラレルハイブリッド車に対しても本技術は有効に適用可能である。さらに、エンジンを用いず駆動モータのみによる駆動で走行する所謂、電動車両に対しても本技術は有効に適用可能である。

【実施例】

【0126】

以下、実施例により本技術を具体的に説明するが、本技術はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0127】

本実施例において XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)、XRD (X-ray diffraction) およびラマン分光法には、以下の装置を用いた。

10

20

30

40

50

## 【0128】

(XPS)

装置：JEOL JPS9010

測定：ワイドスキャン、ナロースキャン(Si 2p、C 1s、O 1s、Li 1s)。

すべてのピークは、C 1sの248.6 eVで補正し、バックグラウンド除去とピークフィッティングを行うことにより結合状態を解析した。

## 【0129】

(XRD)

装置：Bruker D8 Advance

測定：2θ - θ スキャン

10

## 【0130】

(ラマン分光法)

装置：東京インスツルメンツ Nanofinder

測定：ラマンスペクトル

## 【0131】

本実施例について以下の順序で説明する。

i Liプレドープ負極(参考例)

ii 熱処理を施したLiプレドープ負極

iii 熱処理を施したLiプレドープSiO<sub>x</sub>粉体iv 熱処理を施したLiプレドープSiO<sub>x</sub>粉体(Liプレドープの手法が異なる例)

20

## 【0132】

&lt;参考例&gt;

[i Liプレドープ負極の評価]

&lt;サンプル1&gt;

(負極の作製)

まず炭素で表面を被覆したSiO<sub>x</sub>の粉体を用意した。次に、このSiO<sub>x</sub>の粉体と、ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸溶液(宇部興産株式会社製、商品名：U-ワニス-A)と、KS6(炭素粉末：TIMCAL社製)と、DB(デンカブラック：電気化学工業社製)とを質量比で7:0.75:1:0.25となるように秤量し、これらを適量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散し、負極合剤スラリーとした。

30

## 【0133】

次に、調製した負極合剤スラリーを銅箔(負極集電体)上に塗布した後、真空焼成炉により425℃で乾燥し、負極活物質層を銅箔上に形成することにより、負極を得た。次に、この負極を直径15mmの円形状に打ち抜いたのち、プレス機により圧縮した。これにより、目的とする負極(「SiO<sub>x</sub>負極」という)を得た。

## 【0134】

(対極Liコインセルの作製)

このSi含有材料を含む負極を作用極とし、Li金属箔を対極とする、2016サイズ(直径20mm、高さ1.6mmのサイズ)のコイン型の半電池(以下「対極Liコインセル」という。)を以下のようにして作製した。

40

## 【0135】

対極として直径15mmの円形状に打ち抜いたLi金属箔を準備した。次に、セパレータとしてポリエチレン製の微多孔フィルムを準備した。次に、エチレンカーボネート(EC)とフルオロエチレンカーボネート(FEC)とジメチルカーボネート(DMC)とを40:10:50の質量比で混合した溶媒に、電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>(富山薬品工業(株)製)を1mol/kgの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した。

## 【0136】

次に、作製した正極と負極とを微多孔フィルムを介して積層して積層体とし、この積層体とともに非水電解液を外装カップおよび外装缶の内部に収容させてガスケットを介してかしめた。これにより、目的とする対極Liコインセルを得た。

50

## 【 0 1 3 7 】

## &lt; サンプル 2 &gt;

下記のように有機 L i ドープ法により L i プレドープを施した負極を作製した。以上のこと以外はサンプル 1 と同様にして、L i コイン電池セルを作製した。

## 【 0 1 3 8 】

## ( L i ナフタレニド浸漬法 ( 有機 L i ドープ法 ) )

N - ブチルメチルエーテル 5 0 c c とナフタレン 1 . 6 g を混合攪拌し、ナフタレンを溶解させて無色透明な溶液を調製した。厚さ 0 . 8 m m の L i 箔 0 . 1 g を上記溶液に混合して、スターラーで 5 時間攪拌し、L i ナフタレニド溶液を合成した。その後、S i O<sub>x</sub> 負極を溶液中に投入し、2 4 時間反応させた。なお、上記作業は A r 置換のグローブボックス中にて行った。反応後、L i ドープされた S i O<sub>x</sub> 負極を取り出し、ドライルームにて濾過および D M C 洗浄を行った後、8 0 °C で真空乾燥させた。これにより、目的とする負極を得た。

10

## 【 0 1 3 9 】

## ( 評価 )

## ( 充放電試験 )

作製した対極 L i コインセルに対して、以下の条件にて充放電試験を行い、対極 L i コインセルの初回充放電の充放電特性 ( 充放電カーブ ) を調べた。

## 初回充放電

Charge: 0V CCCV (Constant Current/Constant Voltage) 0.2mA/cm<sup>2</sup> 0.04mA cut

20

Discharge: CC (Constant Current) 1.5V 0.2mA/cm<sup>2</sup>

なお、初回効率 は以下の式で求められる。

初回効率 ( % ) = ( 初回放電容量 / 初回充電容量 ) × 1 0 0

## 【 0 1 4 0 】

## ( 結果 )

図 1 0 に、サンプル 1 およびサンプル 2 の S i O<sub>x</sub> 電極についての充放電カーブ ( 初回充電容量を 1 0 0 % として規格化したもの ) を示す。サンプル 1 およびサンプル 2 についての充放電カーブの比較より、L i プレドープを施すことによって初回効率が 6 4 % から 8 1 % へ向上することがわかった。

30

## 【 0 1 4 1 】

L i プレドープ後のサンプル 2 では、初回充電時のプラトー電位が 0 . 0 6 ~ 0 . 1 V であった。これは、S i 電極の初回充電時のプラトー電位と同程度である。一方、サンプル 1 では、初回充電時のプラトー電位が 0 . 2 ~ 0 . 3 V であった。なお、図 1 0 には示していないが、L i プレドープ有り無しにかかわらず、2 回目サイクル以降の充電時のプラトー電位は、0 . 2 ~ 0 . 3 V で安定する。

## 【 0 1 4 2 】

試験結果によれば、L i プレドープ有りのサンプル 2 についての初回充電カーブのみが異常なプラトー電位を示している。なお、有機 L i ドープ法のみならず電気化学ドープで L i プレドープを行った場合でも同様の傾向を示した。この初回充電時の 0 . 0 6 ~ 0 . 1 V というプラトー電位は、S i - L i ( L i<sub>12</sub> S i<sub>3</sub> ~ L i<sub>15</sub> S i<sub>4</sub> ) の形成領域であり、充電初期から既に S i - L i 結合反応が始まっていることを意味している。2 回目充電時の 0 . 3 V プラトー化は、S i - L i 結合が放電解消し、S i - L i 結合がほとんどない状態であることを意味する。これにより、L i プレドープ時に S i - O - L i 結合だけでなく、S i - L i 結合が生成していることを確認できた。

40

## 【 0 1 4 3 】

## [ i i 熱処理を施した L i プレドープ負極の評価 ]

## &lt; 実施例 1 - 1 &gt;

サンプル 2 と同様の手法で L i プレドープを施した負極に、以下の熱処理を施して目的とする負極を得た。この負極を用いて、サンプル 2 と同様にして、L i コイン電池セルを作製した。

50

## 【 0 1 4 4 】

## ( 熱処理工程 )

Li プレドープを施した負極を、Ar 置換雰囲気炉を用い、所定の温度 ( 4 0 0 ) にて 1 時間加熱処理を施した。加熱処理後、表面の副反応物 ( 炭酸リチウムや水酸化リチウム、有機反応物 ) を水洗および D M C 洗浄により除去した。これにより、目的とする負極を得た。

## 【 0 1 4 5 】

## &lt; 比較例 1 - 1 &gt;

熱処理工程において、加熱処理の温度を 2 0 0 に変えた。以上のこと以外は、実施例 1 - 1 と同様にして、対極 Li コインセルを作製した。

10

## 【 0 1 4 6 】

## &lt; 比較例 1 - 2 &gt;

熱処理工程において、加熱処理の温度を 3 0 0 に変えた。以上のこと以外は、実施例 1 - 1 と同様にして、対極 Li コインセルを作製した。

## 【 0 1 4 7 】

## ( 評価 )

## ( 充放電試験 )

サンプル 2、実施例 1 - 1、および比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 2 の対極 Li コインセルについて、以下の条件にて充放電試験を行い、対極 Li コインセルの初回充放電の充放電特性 ( 充放電カーブ ) を調べた。

20

## 初回充放電

Charge: 0V CCCV (Constant Current/Constant Voltage) 0.2mA/cm<sup>2</sup> 0.04mA cut

Discharge: CC (Constant Current) 1.5V 0.2mA/cm<sup>2</sup>

また、初回充電前の O C V ( 0 . 9 V c u t ) を調べた。

## 【 0 1 4 8 】

## ( 結果 )

図 1 1 に、サンプル 2、実施例 1 - 1 および比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 2 についての充放電カーブを示す。表 1 に、サンプル 1 ~ サンプル 2、実施例 1 - 1 および比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 2 についての充電前の O C V ( 0 . 9 V c u t ) および初回効率を示す。

30

## 【 0 1 4 9 】

## 【 表 1 】

|           | Li プレドープ | 熱処理温度<br>[°C] | OCV<br>[V] | 初回効率<br>[%] |
|-----------|----------|---------------|------------|-------------|
| サンプル 1    | なし       | 熱処理なし         | 3.16       | 68.2        |
| サンプル 2    | あり       | 熱処理なし         | 0.71       | 88          |
| 比較例 1 - 1 | あり       | 200           | 0.36       | 83.5        |
| 比較例 1 - 2 | あり       | 300           | 1.61       | 80.4        |
| 実施例 1 - 1 | あり       | 400           | 1.62       | 81.7        |

## 【 0 1 5 0 】

40

3 0 0 以上の熱処理を行った実施例 1 - 1 および比較例 1 - 1 では、初回充電時のプラトー電位が 0 . 2 ~ 0 . 3 V へと変化し、また O C V も大きく上昇した。一方、初回効率は 8 0 % 以上を維持しており、これらのことから 3 0 0 の熱処理によって Li プレドープ S i O<sub>x</sub> の化学ポテンシャルが大きく変化したことが考えられる。

## 【 0 1 5 1 】

## ( サイクル特性の評価 )

## ( 充放電試験 )

以下の条件にて充放電試験を行い、サンプル 2 および実施例 1 - 1 の対極 Li コインセルのサイクル特性を調べた。

## ( 充放電試験 )

50

Charge:0V CCCV(Constant Current/Constant Voltage) 0.2mA/cm<sup>2</sup> 0.04mA cut

Discharge:CC(Constant Current) 1.5V 0.2mA/cm<sup>2</sup>

2 回目の以降の充放電

Charge 0V CCCV 1.0mA/cm<sup>2</sup> 0.04mA cut

Discharge CC 1.5V 1.0mA/cm<sup>2</sup>

充放電サイクル数：30回

容量維持率(%)=(各サイクル時の放電容量/初回放電容量)×100(%)

【0152】

(結果)

図12に、サンプル2および実施例1-1についてサイクル数に対して容量維持率をプロットしたグラフを示す。実施例1-1では、サイクル特性の向上が確認された。20サイクルまでの初期サイクルの維持率の向上が主であることから、熱処理によるリチウムの安定化が効果的に働いているものと考えられる。

10

【0153】

[iii 熱処理を施したLiブレドープSiO<sub>x</sub>粉体の評価]

熱処理を施していないLiブレドープSiO<sub>x</sub>粉体は、水分と激しく反応し、水素(気泡)が発生する、ポリイミドやPVDFなどのバインダとも反応し、負極合剤スラリーを形成する際に固化してしまい、銅箔に塗布することができないなどの欠点があることが分かっている。

【0154】

一方、上述した熱処理によるLi安定化を、LiブレドープしたSiO<sub>x</sub>粉体に施せば、通常の活物質のように大気中での容易な取扱いが可能になるため、好ましい。以下では、熱処理を行ったLiブレドープSiO<sub>x</sub>粉体を評価した。

20

【0155】

<実施例2-1>

サンプル2と同様の有機Liドーブ法によりLiブレドープを施したSiO<sub>x</sub>粉体を得た。すなわち、Liナフタリニド溶液にSiO<sub>x</sub>粉体を投入し、24時間反応させた後、濾過およびDMC洗浄を施した後、80℃で真空乾燥させた。これにより、LiブレドープSiO<sub>x</sub>粉体を得た。なお、上述の工程においてLiドーブ量が15原子%になるように調整した。

30

【0156】

次に、LiブレドープSiO<sub>x</sub>粉体を赤外線真空炉に入れて、400℃にて1時間の加熱処理を施した。これにより、目的とする熱処理を施したLiブレドープSiO<sub>x</sub>粉体を得た。

【0157】

<実施例2-2>

熱処理の温度を、500℃に変えたこと以外は、実施例2-1と同様にして、熱処理を施したLiブレドープSiO<sub>x</sub>粉体を得た。

【0158】

<比較例2-1>

サンプル1と同様のSiO<sub>x</sub>粉体を、比較例2-1とした。

40

【0159】

<比較例2-2>

実施例2-1と同様のLiブレドープSiO<sub>x</sub>粉体(熱処理前のもの)を、比較例2-2とした。

【0160】

<比較例2-2~比較例2-5>

熱処理の温度を、100℃(比較例2-3)、200℃(比較例2-4)、300℃(比較例2-5)、または600℃(比較例2-6)に変えた。以上のこと以外は、実施例2-1と同様にして、熱処理を施したLiブレドープSiO<sub>x</sub>粉体を得た。

50

## 【 0 1 6 1 】

( 評 価 )

( X P S )

上述のようにして得られた粉体を X P S により評価した。

## 【 0 1 6 2 】

( 結 果 )

図 1 3 に、粉体についての S i 2 p スペクトルを示す。図 1 4 に、粉体についての S i 2 p スペクトルのフィッティングカーブを示す。表 2 に、X P S スペクトルからわかる L i、S i、O の結合状態を示す。表 3 および図 1 5 に、X P S から求めた成分比率を示す。

10

## 【 0 1 6 3 】

【表 2】

| ピーク位置<br>[eV] | 結合状態                     | 想定状態                               | Li伝導性 | 電気伝導性 | Li溶出性 |
|---------------|--------------------------|------------------------------------|-------|-------|-------|
| 97.4          | Li-Si 金属結合               | $\text{Li}_x\text{Si}_y$           | 高     | 高     | 高     |
| 99.4          | Si-Si sp <sup>3</sup> 結合 | Si                                 | 高     | 中     | —     |
| 100.3         | Si-O-Li 低イオン性            | $\text{Li}_4\text{SiO}_4$          | 中     | 低     | 低     |
| 101.5         | Si-O-Li 中イオン性            | $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ | 中     | 低     | 低     |
| 102.7         | Si-O-Li 高イオン性            | $\text{Li}_2\text{SiO}_3$          | 低     | 低     | 低     |
| 103.8         | O-Si-O                   | $\text{SiO}_2$                     | 極低    | 極低    | —     |

20

## 【 0 1 6 4 】

【表 3】

|        | Liプレドープ | 熱処理温度<br>[°C] | $\text{Li}_x\text{Si}_y$<br>[%] | Si<br>[%] | $\text{Li}_4\text{SiO}_4$<br>[%] | $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$<br>[%] | $\text{Li}_2\text{SiO}_3$<br>[%] | $\text{SiO}_2$<br>[%] | シリケート<br>合計<br>[%] |
|--------|---------|---------------|---------------------------------|-----------|----------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|--------------------|
| 比較例2-1 | なし      | 熱処理なし         | —                               | 6.4       | 8.5                              | 0                                         | 6.5                              | 78.6                  | 15                 |
| 比較例2-2 | あり      | 熱処理なし         | 7.4                             | 3.4       | 33.5                             | 31.9                                      | 10.2                             | 14.6                  | 75.6               |
| 比較例2-3 | あり      | 100           | 12                              | 1         | 36.2                             | 33.7                                      | 11.6                             | 4.5                   | 81.5               |
| 比較例2-4 | あり      | 200           | 9.7                             | 0.5       | 42.1                             | 30.5                                      | 12.8                             | 4.4                   | 85.4               |
| 比較例2-5 | あり      | 300           | 8.2                             | 1.3       | 46.9                             | 28.1                                      | 12.6                             | 2.9                   | 87.6               |
| 実施例2-1 | あり      | 400           | 1.7                             | 0         | 62.5                             | 27                                        | 6.8                              | 2                     | 96.3               |
| 実施例2-2 | あり      | 500           | 0.3                             | 0         | 67.1                             | 22.2                                      | 9.5                              | 0.9                   | 98.8               |
| 比較例2-6 | あり      | 600           | 0.7                             | 0         | 20.9                             | 72.6                                      | 4.7                              | 1.1                   | 98.2               |

30

40

## 【 0 1 6 5 】

図 1 3 に示す S i 2 p スペクトルでは、5 0 0 熱処理を行った実施例 2 - 2 までは低エネルギー側にピークシフトし、6 0 0 熱処理を行った比較例 2 - 5 で高エネルギーシフトに変化した。

## 【 0 1 6 6 】

この S i 2 p スペクトルをフィッティングによりピーク分離した結果 ( 図 1 4 ) によれば、以下のことが確認できた。すなわち、比較例 2 - 2 についての「S i O : L i」で示すスペクトルでは、L i プレドープ前 ( 比較例 2 - 1 ) に比べて、S i O<sub>2</sub> ( S i<sup>4+</sup> ) ピーク ( 1 0 3 . 8 e V ) が大きく減少し、L i シリケートのピーク ( 1 0 0 . 3 e V、1 0 1 . 5 e V ) が増大していることが確認できた。

50

## 【0167】

これらより、 $\text{Li}$ ブレドープ後では、 $\text{SiO}_x$ の $\text{SiO}_4$ 四面体（ $\text{SiO}_2$ 成分）にリチウムが配位し、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Li}$ 結合を形成していることがわかった。 $\text{Li}_x\text{Si}_y$ ピーク（ $97.4\text{ eV}$ ）も観測され、 $\text{Li}$ ブレドープ時に $\text{Li}-\text{Si}$ 結合が生成していることがわかった。これらが、上述の参考例の結果で述べた $\text{Li}$ ブレドープによる初回充電時のプラトー電位が異常であったことの原因であり、 $\text{Li}$ 溶出の原因であると考えられる。

## 【0168】

処理温度上昇に伴い、 $300^\circ\text{C}$ で熱処理をした比較例2-5では、 $\text{SiO}_2$ ピークがほとんど消失し、 $400^\circ\text{C}$ で熱処理をした実施例2-1では、 $\text{Li}_x\text{Si}_y$ ピークがほぼ消失した。また、 $\text{Li}_x\text{Si}_y$ ピークの消失と同時に、 $\text{Li}$ シリケートのピークが増大した。これらから、熱処理により $\text{Li}-\text{Si}$ 結合が $\text{Si}-\text{O}-\text{Li}$ 結合へと変換されることを確認できた。なお、実施例2-1で述べた、 $300^\circ\text{C}$ 以上で熱処理を行ったものについて、初回充電時のプラトー電位およびOCVが変化することは、この $\text{Li}-\text{Si}$ 結合から $\text{Si}-\text{O}-\text{Li}$ 結合への変換を示唆している。

## 【0169】

$500^\circ\text{C}$ で熱処理をした実施例2-2では、 $100.3\text{ eV}$ のピークが主成分になることから、ポテンシャル状態として $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ （ $100.3\text{ eV}$ ）類似構造が形成しているものと考えられる。 $\text{Li}$ ブレドープ前の $\text{SiO}_x$ は、図1のように複雑な相分離アモルファス構造であるので純粋な $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ というよりも、 $\text{SiO}_4$ 四面体の酸素サイトにリチウムが配位したアモルファス構造であることを推測できる。

## 【0170】

一方、 $600^\circ\text{C}$ で熱処理を行った比較例2-5では、 $101.5\text{ eV}$ のピークが主成分となり、ポテンシャル状態として $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ （ $101.5\text{ eV}$ ）類似構造が形成しているものと考えられる。なお、さらに高温で熱処理（例えば $800^\circ\text{C}$ ）を行った場合には、 $\text{SiO}_2$ 類似の $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ （ $102.7\text{ eV}$ ）類似構造へと変化する。

## 【0171】

表3に示すように、 $400^\circ\text{C}$ 熱処理にて96%以上がシリケート化しており、 $400^\circ\text{C}$ 以上の処理（1時間）、または、 $300^\circ\text{C}$ 程度で長時間処理（2時間～24時間）が、 $\text{Li}$ 安定化に好ましいことがわかった。

## 【0172】

（評価）

（XRD）

上述のようにして得られた粉体をXRDにより評価した。

## 【0173】

（結果）

図16に粉体のXRDパターンを示す。XRDパターンによれば、 $100^\circ\text{C}$ ～ $500^\circ\text{C}$ の熱処理では、アモルファス状態のまま変化が見られず、 $600^\circ\text{C}$ 熱処理（比較例2-5）にて $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶パターンが観測された。以上のことから、 $600^\circ\text{C}$ 未満が $\text{Li}$ 再拡散熱処理による $\text{Si}-\text{O}-\text{Li}$ 結合形成に有効であることが考えられる。 $600^\circ\text{C}$ で熱処理を行った場合には、結晶化しており、内部構造が大きく変化し、既に $\text{Li}$ ブラドープ $\text{SiO}_x$ とは異なるものとなっている。

## 【0174】

（電極作製評価）

作製した粉体（実施例2-1～実施例2-2、比較例2-2～比較例2-5）を用いて、サンプル1と同様にして、負極合剤スラリーの調製（「Mix形成」という）を行い、これを銅箔に塗布して電極の作製を行った。また、バインダを水系バインダに変えて同様に電極の作製を行った。この作製工程において、「水洗時の水素の発生」、「バインダの状態の確認（固化しているか否かの確認）」を行った。

## 【0175】

（結果）

10

20

30

40

50

評価結果を表 4 に示す。

【 0 1 7 6 】

【 表 4 】

|        | Liブレード | 熱処理温度<br>[°C] | 水没後、<br>水素(気泡)<br>発生 | ポリイミド<br>バインダ固化 | 水系バインダ<br>固化 |
|--------|--------|---------------|----------------------|-----------------|--------------|
| 比較例2-2 | あり     | 熱処理なし         | あり                   | あり              | あり           |
| 比較例2-3 | あり     | 100           | あり                   | あり              | あり           |
| 比較例2-4 | あり     | 200           | あり                   | あり              | あり           |
| 比較例2-5 | あり     | 300           | あり                   | あり              | あり           |
| 実施例2-1 | あり     | 400           | なし                   | なし              | なし           |
| 実施例2-2 | あり     | 500           | なし                   | なし              | なし           |

10

【 0 1 7 7 】

比較例 2 および 1 0 0 ~ 3 0 0 熱処理を施した比較例 2 - 3 ~ 比較例 2 - 5 では、水洗時に気泡が発生し、且つ、バインダが固化してしまうため M i x 形成できなかった。これに対して、4 0 0 ~ 5 0 0 の熱処理を施した実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 2 では、水洗時に気泡発生せず、且つ、M i x 形成も可能であった。これは X P S の結果が示唆するのとりの結果である。すなわち、4 0 0 以上の熱処理によって、L i<sub>x</sub>S i<sub>y</sub>が消失したことで、L i 溶出を抑制できたことが考えられる。

20

【 0 1 7 8 】

< 実施例 3 - 1 >

4 0 0 熱処理を施した L i ブレード S i O<sub>x</sub> 粉体 ( 実施例 2 - 1 ) を含む負極を作製した。次に、これを作用極として、サンプル 1 と同様にして、対極 L i コインセルを作製した。

【 0 1 7 9 】

( 評価 )

( 充放電試験 )

作製した対極 L i コインセルについて、以下の条件にて充放電試験を行い、対極 L i コインセルの初回充放電の充放電特性 ( 充放電カーブおよび初回効率 ) を調べた。

30

( 初回充放電 )

Charge: 0V CCCV (Constant Current/Constant Voltage) 0.2mA/cm<sup>2</sup> 0.04mA cut

Discharge: CC (Constant Current) 1.5V 0.2mA/cm<sup>2</sup>

【 0 1 8 0 】

( 結果 )

図 1 7 に、実施例 3 - 1 についての初回充放電カーブを示す。初回効率は 8 1 % ( L i 仕込みターゲットは 8 4 % ) とターゲットに近い値を示し、初回充電時のプラトー電位も 0 . 2 2 V であることから、「L i ブレード + 熱処理」により、リチウムが安定に含まれる L i ブレード S i O<sub>x</sub> を得たことが確認できた。

40

【 0 1 8 1 】

本技術では、L i ブレード後の熱処理によって、L i 溶出を抑えることができるリチウムを安定に含む L i ブレード S i O<sub>x</sub> を得ることができた。電気化学や有機 L i ドープ法によりリチウムを S i O<sub>x</sub> にドープし、その後、低温熱処理にてリチウムを再拡散させ、リチウムを酸素に結合させる。元々、リチウムは酸素と反応しやすいため、十分な再拡散温度または拡散時間を与えれば、S i O<sub>x</sub> を変質 ( 結晶化 ) させることなく、L i 溶出を抑えることが可能である。特に、本技術は、粉体への L i ドープに効果的であり、L i ドープ S i O<sub>x</sub> 粉体を活物質として大気中および水系バインダでの安定的に取扱いを可能できるものである。

【 0 1 8 2 】

50

[ iv 熱処理を施した  $\text{Li}$  プレドープ  $\text{SiO}_x$  粉体 ( プレドープの手法が異なる例 ) の評価 ]

< 実施例 4 - 1 >

下記のようにナフタレン触媒サイクル法により  $\text{Li}$  プレドープを施した負極を作製した。以上のこと以外はサンプル 1 と同様にして、 $\text{Li}$  コイン電池セルを作製した。

【 0 1 8 3 】

( ナフタレン触媒サイクル法 )

まず、100 ml ガラス容器に  $\text{tert}$ -ブチルメチルエーテルを50 ml 入れ、2 g のナフタレンを混合撹拌し、溶解させて無色透明の溶液を調製した。そこに金属  $\text{Li}$  箔 ( 0.8 mm 厚さ ) を 0.9 g、さらに  $\text{SiO}_x$  粉末を 10 g 投入し、マグネチックスター 10  
ラーにて24時間撹拌した。この手順は全てアルゴン置換のグローブボックス内にて行った。24時間経過後、金属  $\text{Li}$  箔は完全に溶解し消失していた ( 触媒作用を介して  $\text{Li}$  がナフタレンと連続反応するので、最終的に金属  $\text{Li}$  箔が無くなっている )。

【 0 1 8 4 】

なお、このナフタレン触媒サイクル法では、ほとんどのリチウムがナフタレンと反応するはずなので、ドープ量は金属  $\text{Li}$  の投入量で制御できる。この際、理論上、 $\text{Li}$  ナフタレニドの酸化還元電位が約 0.3 V であるため、投入  $\text{Li}$  量が過剰であっても電位制限によって、 $\text{Li}$  ドープ量はある上限で停止し、 $\text{Li}$  析出のような過剰ドープは避けられる (  $\text{Li}$  析出した場合は、ナフタレンが反応し、 $\text{Li}$  析出を取り除く )。

【 0 1 8 5 】

反応終了後、反応溶液を濾過したのち、容器を封止して  $\text{Li}$  ドープ  $\text{SiO}_x$  を取り出し、ドライルームにてDMC洗浄および濾過 ( 2 回繰り返し ) 後、80 °C で真空乾燥させた。これにより、目的とする  $\text{Li}$  プレドープ  $\text{SiO}_x$  粉体を得た。なお、上述の工程において  $\text{Li}$  ドープ量が15原子%になるように調整した。 20

【 0 1 8 6 】

( 熱処理 )

得られた  $\text{Li}$  プレドープ  $\text{SiO}_x$  粉体は、赤外線真空炉を用い、400 °C にて1時間加熱処理を施した。加熱処理後、表面の副反応物 ( 炭酸リチウムや水酸化リチウム、有機反応物 ) を水洗およびDMC洗浄により除去した。これにより、目的とする熱処理を施した  $\text{Li}$  プレドープ  $\text{SiO}_x$  粉体を得た。 30

【 0 1 8 7 】

< 比較例 4 - 1 >

$\text{SiO}_x$  の粉体を比較例 4 - 1 とした。

【 0 1 8 8 】

< サンプル 3 ( 参考例 ) >

$\text{Li}$  ドープ量を変えた ( 3.4 原子% ) こと以外は、実施例 4 - 1 と同様にして、熱処理を施した  $\text{Li}$  ドープ  $\text{SiO}_x$  粉体を得た。

【 0 1 8 9 】

( 評価 )

( XRD )

上述のようにして得られた粉体をXRDにより評価した。

【 0 1 9 0 】

( ラマン分光法 )

上述のようにして得られた粉体をラマン分光法により評価した。

【 0 1 9 1 】

( 結果 )

図 18 A に、 $\text{SiO}_x$  ( 熱処理前 ) および  $\text{Li}$  プレドープ後の  $\text{SiO}_x$  ( 熱処理前 ) の XRD パターンを示す。図 18 B に、 $\text{SiO}_x$  ( 熱処理前 ) および  $\text{Li}$  プレドープ後の  $\text{SiO}_x$  ( 熱処理前 ) のラマンスペクトルを示す。図 19 に、 $\text{SiO}_x$  ( 熱処理後 ) および  $\text{Li}$  プレドープ後の  $\text{SiO}_x$  ( 熱処理後 ) の XRD パターンを示す。 50

## 【0192】

XRDパターンおよびラマンスペクトルによれば、Liドープ無しの $\text{SiO}_x$ とLiブレドープ後の $\text{SiO}_x$ とを比較すると、両スペクトルにほぼ変化はなく、どちらもアモルファス状態であり、 $\text{SiO}_x$ の構造に変化をもたらさないマイルドなドープが実現していることを示した。一方、400℃にて熱処理したLiブレドープ $\text{SiO}_x$ では、34原子% Liドープしたサンプル3のみ結晶化が観測され、ピーク解析の結果、Si結晶、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH}$ のピークにて同定された。

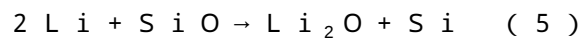
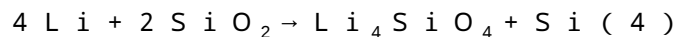
## 【0193】

この結果は、以下の反応モデルで説明可能である。 $\text{SiO}_2$ 成分はリチウムと反応し、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ を形成することが分かっている。この際、還元反応が生じ、Siも $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ と同モル比で生成する(式(4))。また、SiO成分は酸化リチウム( $\text{Li}_2\text{O}$ )とSiを生成する(式(5))。トータルでは、式(6)のように表される。ピーク強度比からも $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ： $\text{Li}_2\text{O}$ ：Siが1：1：2の関係と推測され、34%という高濃度Liドープの場合、熱反応にて $\text{SiO}_x$ の還元反応を引き起こすことが分かった。

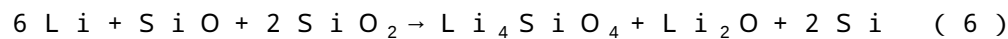
10

## 【0194】

なお、Li34原子%ドープ品は熱処理後も安定化することなく水と激しく反応し、電池形成不能であった。 $\text{LiOH}$ のXRDピークは溶出Liと水分との反応が原因と思われる。



20



## 【0195】

一方、上述の結果から、新たな新技術の可能性が考えられる。すなわち、ナフタレン触媒サイクル手法と熱処理とを組み合わせることにより、 $\text{SiO}_2$ のSi化または $\text{SiO}_x$ 化が可能であることが考えられる。(式(4)、(5))。例えば、本手法はLi侵入経路が確保されていれば、多孔性材料などに適用した場合でも、材料内部までLi浸透が可能のため、均一な還元ができることが考えられる。

## 【0196】

また、タクトタイム低減に関して、上述の反応機構は触媒サイクルであるので、加温による高速化も可能である。Naナフタレニドの場合、活性化エネルギーは5～10 kcal/molであり、反応速度が20℃→50℃で約8倍に上昇する(P. J. Zandstra et al.)。上述の実施例では、安全性確保の観点から室温24時間の反応にとどめたが、50℃反応の場合、3時間前後の処理までタクトタイム低減が可能になる。

30

## 【0197】

以上、本技術の実施形態およびその変形例、ならびに実施例について具体的に説明したが、本技術は、上述の実施形態およびその変形例、ならびに実施例に限定されるものではなく、本技術の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

## 【0198】

例えば、上述の実施形態およびその変形例、ならびに実施例において挙げた構成、方法、工程、形状、材料および数値などはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる構成、方法、工程、形状、材料および数値などを用いてもよい。

40

## 【0199】

また、上述の実施形態およびその変形例、ならびに実施例の構成、方法、工程、形状、材料および数値などは、本技術の主旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

## 【0200】

また、上述の実施形態および実施例では、電解質として電解液またはゲル電解質を備える電池に対して本技術を適用した例について説明したが、本技術はこの例に限定されるものではない。例えば、本技術は薄膜型全固体電池またはバルク型全固体電池にも適用可能である。

50

## 【 0 2 0 1 】

また、上述の実施形態および実施例では、円筒型、扁平型、角型およびコイン型の電池に本技術を適用した例について説明したが、電池の形状は特に限定されるものではない。例えば、スマートウォッチ、ヘッドマウンドディスプレイ、i G l a s s（登録商標）などのウェアラブル端末に搭載されるフレキシブル電池などについても適用することができる。

## 【 0 2 0 2 】

また、上述の実施形態および実施例では、巻回構造を有する電池に対して本技術を適用した例について説明したが、電池の構造はこれに限定されるものではなく、正極および負極を折り畳んだ構造、または積み重ねた構造を有する電池などに対しても本技術は適用可能である。

10

## 【 0 2 0 3 】

また、上述の実施形態および実施例では、電極が集電体と活物質層とを備える構成を例として説明したが、電極の構成はこれに限定されるものではない。例えば、電極が活物質層のみからなる構成としてもよい。

## 【 0 2 0 4 】

また、本技術は以下の構成を採用することもできる。

( 1 )

リチウムと、

ケイ素またはスズからなる第 1 の元素と、

酸素またはフッ素からなる第 2 の元素と

を含み、

前記第 1 の元素と前記リチウムとの化合物相を実質的に含まず、前記第 1 の元素および前記第 2 の元素を含むアモルファス相を含み、前記リチウムが前記第 2 の元素との間にイオン結合を形成している負極活物質。

20

( 2 )

前記第 2 の元素が前記酸素からなる、リチウム含有  $\text{SiO}_x$  ( $0.33 < x < 2$ ) またはリチウム含有  $\text{SnO}_y$  ( $0.33 < y < 2$ ) である ( 1 ) に記載の負極活物質。

( 3 )

前記リチウムの含有量は、10 原子% 以上 45 原子% 以下である ( 2 ) に記載の負極活物質。

30

( 4 )

粒子である ( 1 ) から ( 3 ) のいずれかに記載の負極活物質。

( 5 )

粒子表面の少なくとも一部を被覆する被覆部を有し、

前記被覆部は、炭素、水酸化物、酸化物、炭化物、窒化物、フッ化物、炭化水素化合物および有機高分子化合物の少なくとも一つを含む ( 4 ) に記載の負極活物質。

( 6 )

( 1 ) から ( 5 ) のいずれかに記載の負極活物質を含む負極活物質層を有する負極。

( 7 )

正極と、

負極と、

電解質と

を備え、

前記負極は、( 1 ) から ( 5 ) のいずれかに記載の負極活物質を含む負極活物質層を有する電池。

40

( 8 )

ケイ素またはスズからなる第 1 の元素と、酸素またはフッ素からなる第 2 の元素とを含む Si または Sn 含有粒子にリチウムをドーピングして、Li ドープ後の Si または Sn 含有粒子を得ることと、

50

前記 L i ドープ後の S i または S n 含有粒子に熱処理を施すことと  
を含み、

前記熱処理は、300 以上600 未満である負極活物質の製造方法。

(9)

前記 L i ドープ後の S i または S n 含有粒子は、前記第1の元素および前記第2の元素を含むアモルファス相を含むものである(8)に記載の負極活物質の製造方法。

(10)

前記 L i ドープ後の S i または S n 含有粒子を得ることを、前記 S i または S n 含有粒子を金属 L i と共に、ナフタレンおよび鎖状エーテル化合物を含む溶液に入れて反応させることにより行う(8)から(9)のいずれかに記載の負極活物質の製造方法。

10

(11)

(7)に記載の電池を備える電池パック。

(12)

(7)に記載の電池を備え、

上記電池から電力の供給を受ける電子機器。

(13)

(7)に記載の電池と、

上記電池から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置と、

上記電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行う制御装置と

を備える電動車両。

20

(14)

(7)に記載の電池を備え、

上記電池に接続される電子機器に電力を供給する蓄電装置。

(15)

他の機器とネットワークを介して信号を送受信する電力情報制御装置を備え、

上記電力情報制御装置が受信した情報に基づき、上記電池の充放電制御を行う(14)に記載の蓄電装置。

(16)

(7)に記載の電池を備え、

上記電池から電力の供給を受け、または、発電装置もしくは電力網から上記電池に電力が供給される電力システム

30

【符号の説明】

【0205】

11 電池缶

12、13 絶縁板

14 電池蓋

15 安全弁機構

15A ディスク板

16 熱感抵抗素子

17 ガスケット

40

20 巻回電極体

21 正極

21A 正極集電体

21B 正極活物質層

22 負極

22A 負極集電体

22B 負極活物質層

23 セパレータ

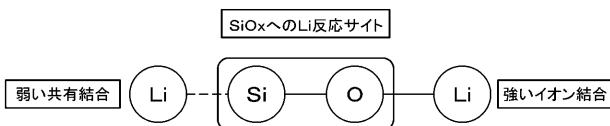
24 センターピン

25 正極リード

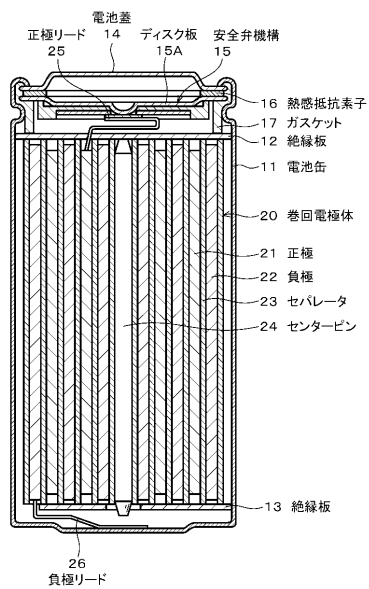
50

## 26 負極リード

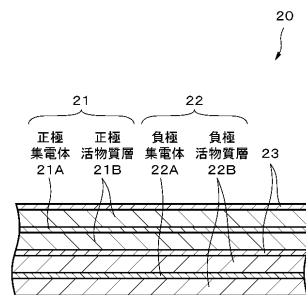
【図2】



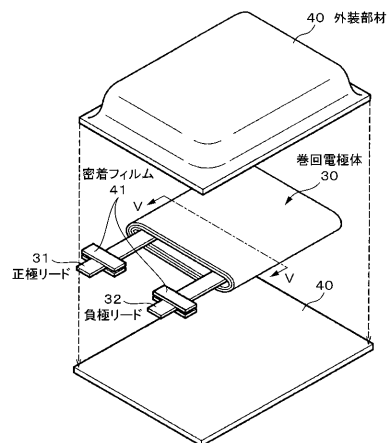
【図3】



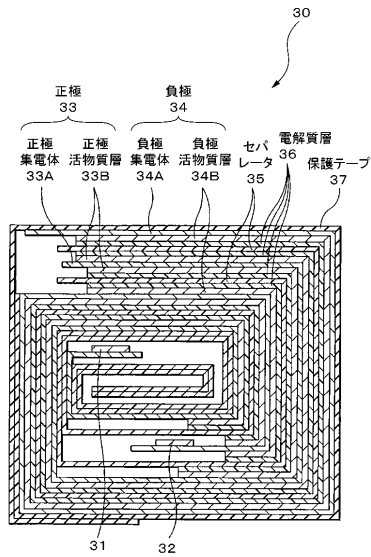
【図4】



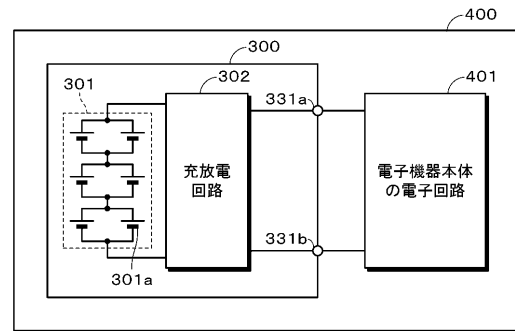
【図5】



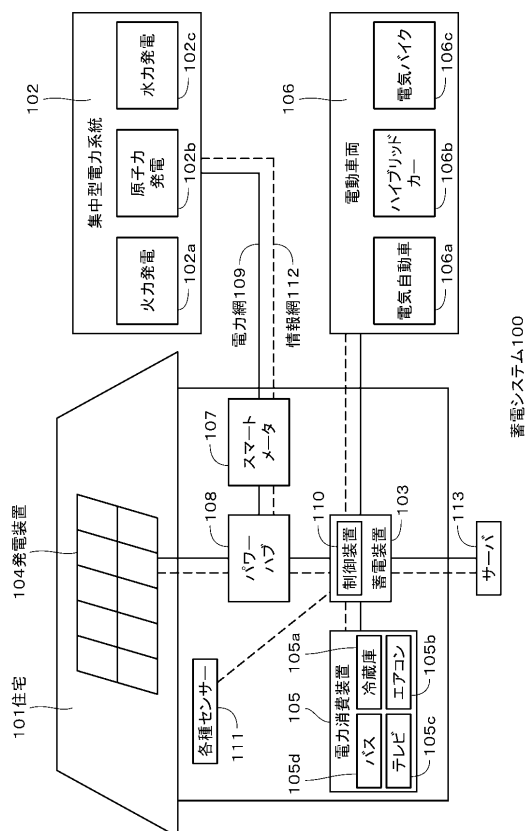
【図 6】



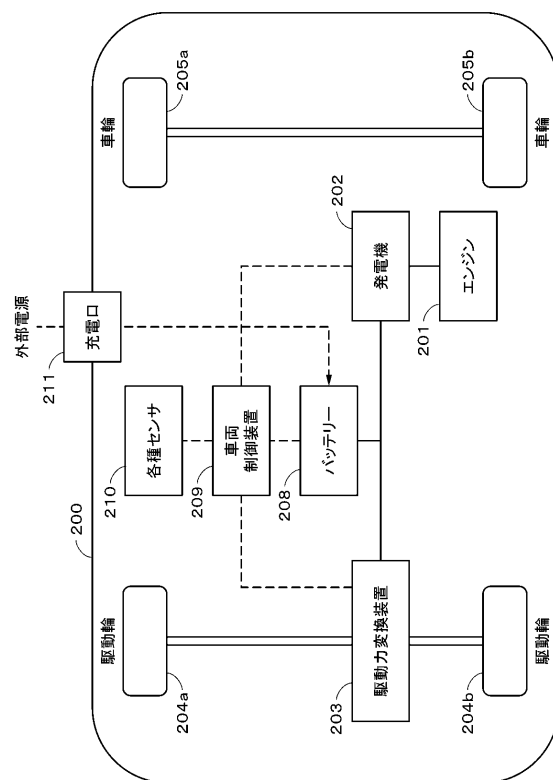
【図 7】



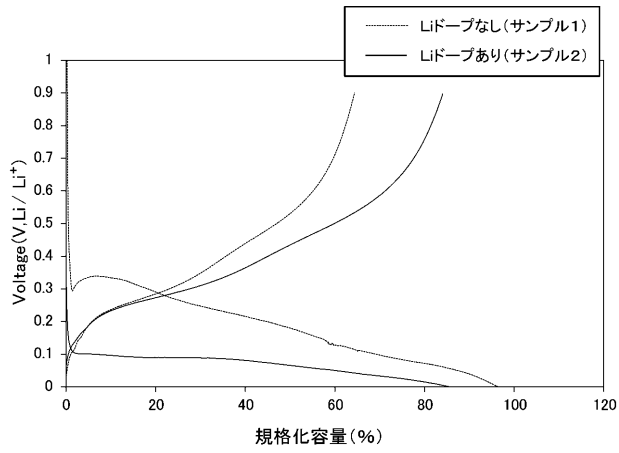
【図 8】



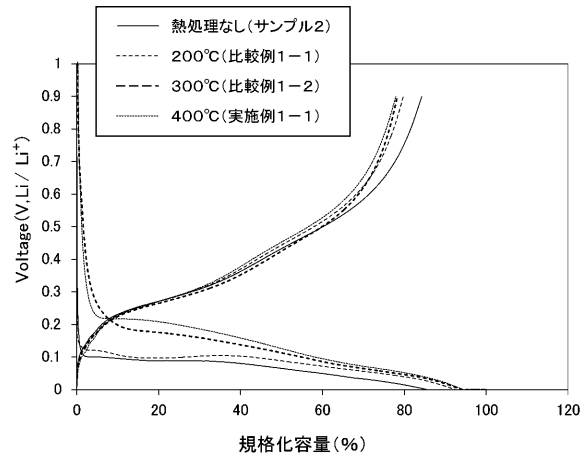
【図 9】



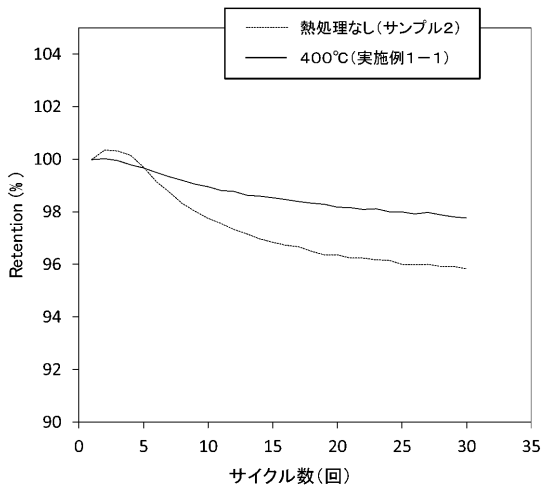
【図 10】



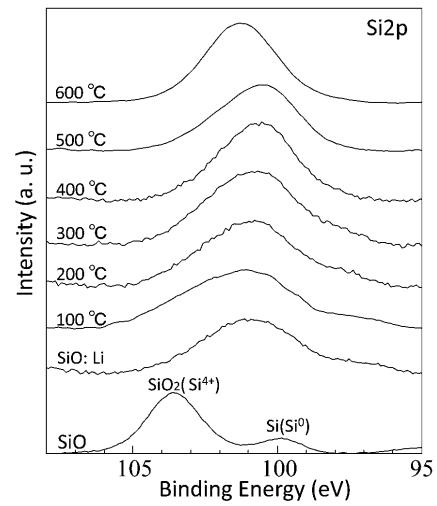
【図 11】



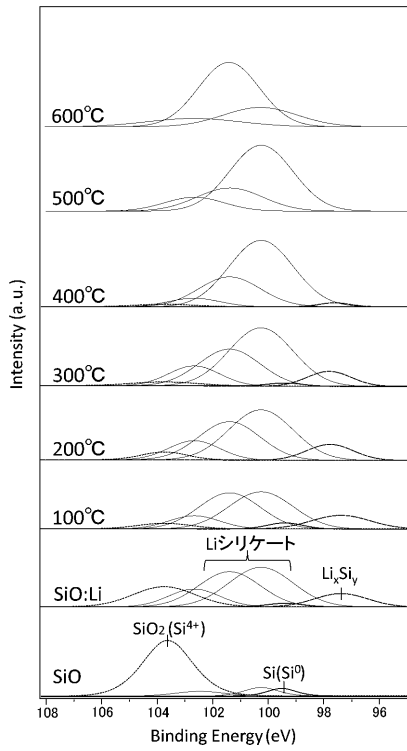
【図 12】



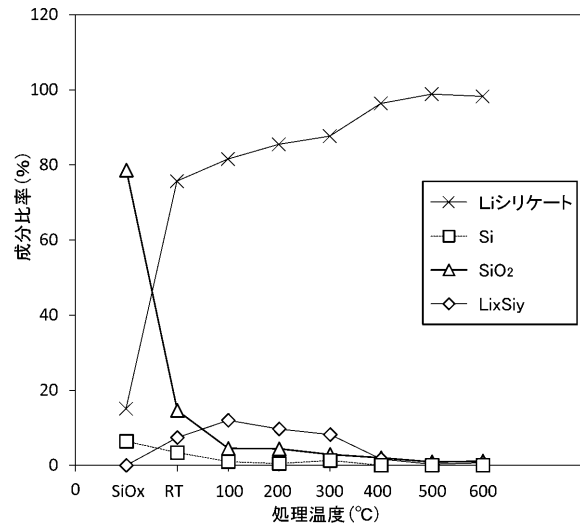
【図 13】



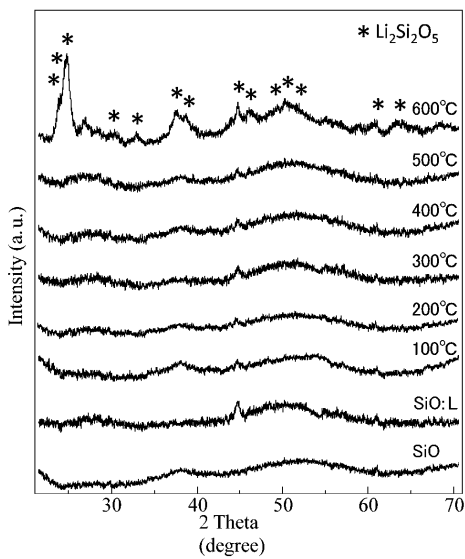
【 図 1 4 】



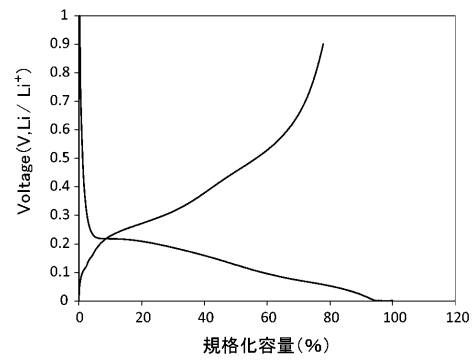
【 図 1 5 】



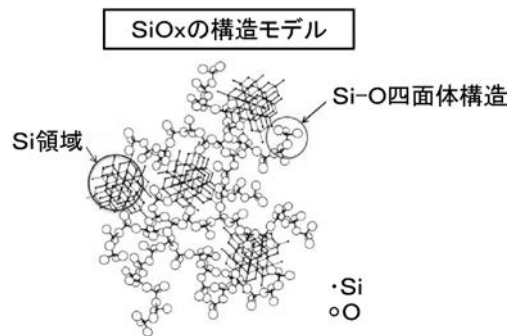
【 図 1 6 】



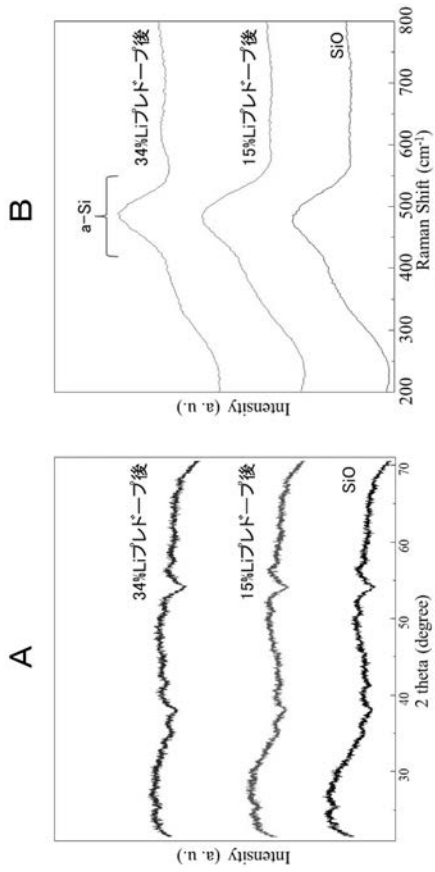
【 図 1 7 】



【 図 1 】



【図 18】



【図 19】

