

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/069117 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/48 (2010.01) *C01B 31/04* (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/074969
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 17 日(17.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-238477 2012 年 10 月 30 日(30.10.2012) JP
- (71) 出願人: 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 稲葉 章(INABA, Akira); 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内 Osaka (JP). 上荆 春樹(KAMIZORI, Haruki); 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 三輪 鐵雄, 外(MIWA, Tetsuo et al.); 〒5420086 大阪府大阪市中央区西心斎橋 1 丁目 1 3 番 1 5 号 三栄心斎橋ビル 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水二次電池用負極活物質および非水二次電池

(57) Abstract: [Problem] To provide a non-aqueous secondary battery with a high capacity and good storage characteristics, and an anode active material for forming the non-aqueous secondary battery. [Solution] The problem is solved by the following: a non-aqueous secondary battery anode active material characterized by including a material that includes Si and O in the constituent elements, having an average particle size $D_{50\%}$ of 6-10 μ m as determined by the laser diffraction scattering method, and having a half-width of 0.6-1.0° for the Si (220) diffraction peak determined by an X-ray diffraction method using CuK α rays; and a non-aqueous secondary battery characterized by the use of the non-aqueous secondary battery anode active material and a graphite based carbon material as the anode active materials.

(57) 要約: 【課題】 高容量であり、貯蔵特性が良好な非水二次電池と、前記非水二次電池を構成するための負極活物質を提供する。【解決手段】 Si と O とを構成元素に含む材料を含み、レーザー回折散乱法により求められる平均粒子径 $D_{50\%}$ が 6 ~ 10 μ m であり、かつ CuK α 線を用いた X 線回折法により求められる Si の (220) 回折ピークの半値幅が 0.6 ~ 1.0°であることを特徴とする非水二次電池用負極活物質と、前記非水二次電池用負極活物質および黒鉛質炭素材料を負極活物質として用いたことを特徴とする非水二次電池により、前記課題を解決する。

WO 2014/069117 A1

明 細 書

発明の名称：非水二次電池用負極活物質および非水二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、高容量で、貯蔵特性が良好な非水二次電池と、前記非水二次電池を構成するための負極活物質に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池をはじめとする非水二次電池は、高電圧・高容量であることから、各種携帯機器の電源として広く採用されている。また、近年では電動工具などのパワーツールや、電気自動車・電動式自転車など、中型・大型サイズでの用途も広がりを見せている。

[0003] 特に、小型化および多機能化が進んでいる携帯電話やゲーム機などに用いられる電池には、更なる高容量化が求められており、その手段として、高い充放電容量を示す電極活物質の研究・開発が進んでいる。なかでも、負極の活物質材料としては、従来のリチウムイオン二次電池に採用されている黒鉛などの炭素質材料に代えて、シリコン（Si）、スズ（Sn）など、より多くのリチウム（イオン）を吸蔵・放出可能な材料が注目されている。とりわけ、Siの超微粒子がSiO₂中に分散した構造を持つSiO_xは、負荷特性に優れるなどの特徴も併せ持つことが報告されている（特許文献1、2参照）。

[0004] ところが、前記SiO_xは、充放電反応に伴う体積膨張収縮が大きいため、電池の充放電サイクル毎に粒子が粉砕され、表面に析出したSiが非水電解液溶媒と反応して不可逆な容量が増大したり、この反応によって電池内でガスが発生して電池缶が膨れたりするなどの問題が生じることも知られている。

[0005] このような事情を受けて、SiO_xの利用率を制限して充放電反応に伴う体積膨張収縮を抑制したり、ハロゲン置換された環状カーボネート（例えば4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンなど）などを添加した非水電

解液を用いることで、電池の充放電サイクル特性を改善したり、ガス発生に伴う電池缶の膨れを抑制したりする技術も提案がされている（特許文献3参照）。

- [0006] 更に、負極に SiO_x を用いた非水二次電池においては、貯蔵特性の改善も課題の一つとなっている。特許文献4には、 SiO_x をコアとし、その表面を炭素で被覆した複合体であって、かかる複合体における炭素の被覆の程度と、 SiO_x 中の Si の結晶状態とを特定することで、この改善を達成した技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2004-047404号公報
特許文献2：特開2005-259697号公報
特許文献3：特開2008-210618号公報
特許文献4：国際公開第2012/036127号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明者らは、特許文献4に記載されている技術について、非水二次電池の貯蔵特性を更に改善すべく検討を重ねた。すなわち、本発明は、高容量であり、貯蔵特性が良好な非水二次電池と、前記非水二次電池を構成するための負極活物質を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明の非水二次電池用負極活物質は、 Si と O とを構成元素に含む材料を含有し、レーザー回折散乱法により求められる平均粒子径 $D_{50\%}$ が $6 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、かつ $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折法により求められる Si の（220）回折ピークの半値幅が $0.6 \sim 1.0^\circ$ であることを特徴とするものである。
- [0010] また、本発明の非水二次電池は、正極活物質を含有する正極、負極活物質

を含有する負極、セパレータおよび非水電解質を有する非水二次電池であって、前記負極活物質に、本発明の非水二次電池用負極活物質と、黒鉛質炭素材料とを用いたことを特徴とするものである。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、高容量であり、貯蔵特性が良好な非水二次電池と、前記非水二次電池を構成するための負極活物質を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の非水二次電池の一例を模式的に表す図で、(a)はその平面図、(b)はその部分縦断面図である。

[図2]図1に表す非水二次電池の斜視図である。

発明を実施するための形態

[0013] 前記の通り、本発明者らは、特許文献4に記載の技術について、非水二次電池の貯蔵特性を更に改善すべく検討を重ねた。その結果、非水二次電池の負極活物質として使用されるSiとOとを構成元素に含む材料において、X線回折法により求められるSiの(220)回折ピークの半値幅を特定範囲内とした場合には、前記材料の平均粒子径が特定値をとる場合に、非水二次電池の貯蔵特性を高度に高め得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。以下、本発明を詳細に説明する。

[0014] <非水二次電池用負極活物質>

本発明の非水二次電池用負極活物質は、SiとOとを構成元素に含む材料を含有するものである。このような材料を含む負極活物質であれば、高容量の非水二次電池を構成することができる。

[0015] また、本発明の非水二次電池用負極活物質は、レーザー回折散乱法により求められる平均粒子径 $D_{50\%}$ が $6 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、かつCuK α 線を用いたX線回折法により求められるSiの(220)回折ピークの半値幅が $0.6 \sim 1.0^\circ$ である。SiとOとを構成元素に含む材料を含有する非水二次電池用負極活物質において、平均粒子径 $D_{50\%}$ を前記の値とし、かつSiの(220)回折ピークの半値幅を前記の値となるようにすることで、これを用い

た非水二次電池において、高い容量を保ちつつ、充電状態で貯蔵した場合の容量低下を抑制でき、高い貯蔵特性を確保することが可能となる。

[0016] すなわち、非水二次電池用負極活物質の平均粒子径 $D_{50\%}$ が小さすぎると、これを用いた非水二次電池を充電状態で貯蔵した場合に、容量低下が生じやすくなる。また、非水二次電池用負極活物質の平均粒子径 $D_{50\%}$ が大きすぎると、負極活物質粒子の中心付近が電池の充放電反応に関与し難くなるため、これを用いた非水二次電池の容量自体が小さくなってしまう。

[0017] 更に、非水二次電池用負極活物質における Si の(220)回折ピークの半値幅が小さすぎると、これを用いた非水二次電池の容量自体が小さくなってしまう。そして、非水二次電池用負極活物質における Si の(220)回折ピークの半値幅が大きすぎると、これを用いた非水二次電池を充電状態で貯蔵した場合に、容量低下が生じやすくなる。

[0018] なお、X線回折法による測定時に観測される Si 由来の主要なピークとしては、(220)回折ピークの他に(111)回折ピークが知られているが、(220)回折ピークの方が(111)回折ピークよりも、例えば SiO_2 に由来するブロードなピークの影響を受けないため、より半値幅を求めやすい。よって、本発明では、非水二次電池用負極活物質は、 Si の(220)回折ピークの半値幅を特定値とすることとしている。

[0019] 本明細書でいう非水二次電池用負極活物質の平均粒子径 $D_{50\%}$ は、前記の通り、レーザー回折散乱法により求められる値であるが、より具体的には、レーザー散乱粒度分布計(例えば、堀場製作所製「LA-920」)を用い、負極活物質を溶解しない媒体に分散させて測定した体積基準の積算分率における50%での粒径である。

[0020] また、本発明の非水二次電池用負極活物質は、これを用いた非水二次電池の貯蔵特性をより良好に高める観点から、平均粒子径 $D_{50\%}$ と同じ方法で求められる $D_{10\%}$ (体積基準の積算分率における10%での粒径)が、 $4\mu m$ 以上であることが好ましい。

[0021] 更に、本発明の非水二次電池用負極活物質は、これを用いた非水二次電池

において、負極活物質によるセパレータの傷つきを抑制して、信頼性をより良好に高める観点から、平均粒子径 $D_{50\%}$ と同じ方法で求められる $D_{90\%}$ （体積基準の積算分率における90%での粒径）が、 $14\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0022] SiとOとを構成元素に含む材料は、Siの酸化物の他、Siと他金属との複合酸化物であってもよく、また、Siや他金属の微結晶または非晶質相を含んでいてもよい。

[0023] SiとOとを構成元素に含む材料の中でも、特に、非晶質の SiO_2 マトリックス中に微小なSi相が分散した構造を有する材料が好ましい。この材料は、一般組成式 SiO_x （ただし、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ である）で表される。例えば、非晶質の SiO_2 マトリックス中にSiが分散した構造で、 SiO_2 とSiとのモル比が1:1の場合、組成式としては SiO で表記される。

[0024] SiO_x は、炭素材料と複合化した複合体であることが好ましく、例えば、 SiO_x の表面が炭素材料で被覆されていることが望ましい。 SiO_x は導電性が乏しいため、これを負極活物質として用いる際には、良好な電池特性確保の観点から、炭素材料などの導電助剤が必要となる。 SiO_x を炭素材料と複合化した複合体であれば、例えば、単に SiO_x と炭素材料などの導電助剤とを混合して得られた材料を用いた場合よりも、負極における導電ネットワークが良好に形成され、電池の負荷特性を高めることができる。

[0025] SiO_x と炭素材料との複合体としては、前記のように、 SiO_x の表面を炭素材料で被覆したもの他、 SiO_x と炭素材料との造粒体などが挙げられる。

[0026] また、前記の、 SiO_x の表面を炭素材料で被覆した複合体を、更に導電性材料（炭素材料など）と複合化して用いることで、負極において更に良好な導電ネットワークの形成が可能となるため、より高容量で、より電池特性（例えば、充放電サイクル特性）に優れた非水二次電池の実現が可能となる。炭素材料で被覆された SiO_x と炭素材料との複合体としては、例えば、炭素材料で被覆された SiO_x と炭素材料との混合物を更に造粒した造粒体などが

挙げられる。

[0027] また、表面が炭素材料で被覆された SiO_x としては、 SiO_x とそれよりも比抵抗値が小さい炭素材料との複合体（例えば造粒体）の表面が、更に炭素材料で被覆されてなるものも、好ましく用いることができる。前記造粒体内部で SiO_x と炭素材料とが分散した状態であると、より良好な導電ネットワークを形成できるため、 SiO_x を負極活物質として含有する負極を有する非水二次電池において、重負荷放電特性などの電池特性を更に向上させることができる。

[0028] SiO_x との複合体の形成に用い得る前記炭素材料としては、例えば、低結晶性炭素、カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維などの炭素材料が好ましいものとして挙げられる。

[0029] 前記炭素材料の詳細としては、繊維状またはコイル状の炭素材料、カーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラックを含む）、人造黒鉛、易黒鉛化炭素および難黒鉛化炭素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の材料が好ましい。繊維状またはコイル状の炭素材料は、導電ネットワークを形成しやすく、かつ表面積の大きい点において好ましい。カーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラックを含む）、易黒鉛化炭素および難黒鉛化炭素は、高い電気伝導性、高い保液性を有しており、更に、 SiO_x 粒子が膨張収縮しても、その粒子との接触を保持しやすい性質を有している点において好ましい。

[0030] 本発明の非水二次電池用負極活物質を用いて非水二次電池を構成する場合には、黒鉛質炭素材料も負極活物質として使用するが、この黒鉛質炭素材料を、 SiO_x と炭素材料との複合体に係る炭素材料として使用することもできる。黒鉛質炭素材料も、カーボンブラックなどと同様に、高い電気伝導性、高い保液性を有しており、更に、 SiO_x 粒子が膨張収縮しても、その粒子との接触を保持しやすい性質を有しているため、 SiO_x との複合体形成に好ましく使用することができる。

[0031] 前記例示の炭素材料の中でも、 SiO_x との複合体が造粒体である場合に用

いるものとしては、繊維状の炭素材料が特に好ましい。繊維状の炭素材料は、その形状が細い糸状であり柔軟性が高いために電池の充放電に伴う SiO_x の膨張収縮に追従でき、また、嵩密度が大きいために、 SiO_x 粒子と多くの接合点を持つことができるからである。繊維状の炭素としては、例えば、ポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブなどが挙げられ、これらの何れを用いてもよい。

[0032] なお、繊維状の炭素材料は、例えば、気相法にて SiO_x 粒子の表面に形成することもできる。

[0033] SiO_x の比抵抗値が、通常、 $10^3 \sim 10^7 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ であるのに対して、前記例示の炭素材料の比抵抗値は、通常、 $10^{-5} \sim 10 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ である。

[0034] また、 SiO_x と炭素材料との複合体は、粒子表面の炭素材料被覆層を覆う材料層（難黒鉛化炭素を含む材料層）を更に有していてもよい。

[0035] SiO_x と炭素材料との複合体において、 SiO_x と炭素材料との比率は、炭素材料との複合化による作用を良好に発揮させる観点から、 $\text{SiO}_x : 100$ 質量部に対して、炭素材料が、5質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましい。また、前記複合体において、 SiO_x と複合化する炭素材料の比率が多すぎると、負極合剤層中の SiO_x 量の低下に繋がり、高容量化の効果が小さくなる虞があることから、 $\text{SiO}_x : 100$ 質量部に対して、炭素材料は、50質量部以下であることが好ましく、40質量部以下であることがより好ましい。

[0036] SiO_x は、例えば、下記の方法によって得ることができる。

[0037] SiO_x は、 Si と SiO_2 との混合物を加熱し、生成した酸化ケイ素のガスを冷却して析出させるなどの方法によって得ることができる。また、得られた SiO_x を粉砕および分級することで、 $D_{50\%}$ 、 $D_{10\%}$ および $D_{90\%}$ を前記の値とすることができる。なお、分級に関しては、後述するCVD処理後に行ってもよい。

[0038] SiO_x を不活性ガス雰囲気下で熱処理する際の温度および時間を調整する

ことで、 Si の(220)回折ピークの半値幅を前記の値に制御することができる。熱処理温度は900～1400℃とすることが好ましく、また、熱処理時間は0.1～10時間とすることが好ましい。

[0039] 前記熱処理後の SiO_x について、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折法による測定を行ったときに、 2θ が28.4°の位置に認められる Si に由来する回折ピークの強度 I_a と、 2θ が21.2°付近の位置に認められる SiO_2 に由来する回折ピークの強度 I_b との比 I_a/I_b が、2.7～3.9であることが好ましい。 I_a/I_b が前記の値を満たす SiO_x であれば、 Si の粒子成長と共に、 SiO_2 分子がより良好に配列するようになっていることが分かる。すなわち、 I_a/I_b が前記の値を満たす SiO_x であれば、良好に熱処理されており、これを用いた非水二次電池の貯蔵特性向上効果がより良好となる。

[0040] なお、本明細書でいう 2θ が28.4°の位置に認められる Si に由来する回折ピークの強度 I_a は、同回折ピークのピークトップが存在する位置におけるピーク高さを、また、 2θ が21.2°付近の位置に認められる SiO_2 に由来する回折ピークの強度 I_b は、同回折ピークのピークトップが存在する位置におけるピーク高さを、それぞれ意味している。

[0041] また、前記の SiO_x と炭素材料との複合体は、例えば下記の方法によって得ることができる。

[0042] まず、 SiO_x を複合化する場合の作製方法について説明する。 SiO_x が分散媒に分散した分散液を用意し、それを噴霧し乾燥して、複数の粒子を含む複合粒子を作製する。分散媒としては、例えば、エタノールなどを用いることができる。分散液の噴霧は、通常、50～300℃の雰囲気内で行うことが適当である。前記の方法以外にも、振動型や遊星型のボールミルやロッドミルなどを用いた機械的な方法による造粒方法においても、同様の複合粒子を作製することができる。

[0043] なお、 SiO_x と、 SiO_x よりも比抵抗値の小さい炭素材料との造粒体を作製する場合には、 SiO_x が分散媒に分散した分散液中に前記炭素材料を添加し、この分散液を用いて、 SiO_x を複合化する場合と同様の手法によって

複合粒子（造粒体）とすればよい。また、前記と同様の機械的な方法による造粒方法によっても、 SiO_x と炭素材料との造粒体を作製することができる。

[0044] 次に、 SiO_x 粒子（ SiO_x 複合粒子、または SiO_x と炭素材料との造粒体）の表面を炭素材料で被覆して複合体とする場合には、例えば、 SiO_x 粒子と炭化水素系ガスとを気相中にて加熱して、炭化水素系ガスの熱分解により生じた炭素を、粒子の表面上に堆積させる。このように、気相成長（CVD）法によれば、炭化水素系ガスが複合粒子の隅々にまで行き渡り、粒子の表面や表面の空孔内に、導電性を有する炭素材料を含む薄くて均一な皮膜（炭素材料被覆層）を形成できることから、少量の炭素材料によって SiO_x 粒子に均一性よく導電性を付与できる。

[0045] 炭素材料で被覆された SiO_x の製造において、気相成長（CVD）法の処理温度（雰囲気温度）については、炭化水素系ガスの種類によっても異なるが、通常、 $600\sim 1200^\circ\text{C}$ が適当であり、中でも、 700°C 以上であることが好ましく、 800°C 以上であることが更に好ましい。処理温度が高い方が不純物の残存が少なく、かつ導電性の高い炭素を含む被覆層を形成できるからである。

[0046] また、 SiO_x における Si の（220）回折ピークの半値幅を前記の値に制御するにあたっては、前記の熱処理に代えて、このCVD法における熱処理を利用してもよく、この場合、処理工程を減らすことが可能となることからより好ましい。CVD法における熱処理によって Si の（220）回折ピークの半値幅を前記の値に制御する場合には、CVD法の処理温度を、 900°C 以上とすることが好ましい。

[0047] 炭化水素系ガスの液体ソースとしては、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレンなどを用いることができるが、取り扱い易いトルエンが特に好ましい。これらを気化させる（例えば、窒素ガスでバブリングする）ことにより炭化水素系ガスを得ることができる。また、メタンガスやアセチレンガスなどを用いることもできる。

[0048] また、気相成長（CVD）法にて SiO_x 粒子（ SiO_x 複合粒子、または SiO_x と炭素材料との造粒体）の表面を炭素材料で覆った後に、石油系ピッチ、石炭系のピッチ、熱硬化性樹脂、およびナフタレンスルホン酸塩とアルデヒド類との縮合物よりなる群から選択される少なくとも1種の有機化合物を、炭素材料を含む被覆層に付着させた後、前記有機化合物が付着した粒子を焼成してもよい。

[0049] 具体的には、炭素材料で被覆された SiO_x 粒子（ SiO_x 複合粒子、または SiO_x と炭素材料との造粒体）と、前記有機化合物とが分散媒に分散した分散液を用意し、この分散液を噴霧し乾燥して、有機化合物によって被覆された粒子を形成し、その有機化合物によって被覆された粒子を焼成する。

[0050] 前記ピッチとしては等方性ピッチを、熱硬化性樹脂としてはフェノール樹脂、フラン樹脂、フルフラール樹脂などを用いることができる。ナフタレンスルホン酸塩とアルデヒド類との縮合物としては、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物を用いることができる。

[0051] 炭素材料で被覆された SiO_x 粒子と前記有機化合物とを分散させるための分散媒としては、例えば、水、アルコール類（エタノールなど）を用いることができる。分散液の噴霧は、通常、 $50 \sim 300^\circ\text{C}$ の雰囲気内で行うことが適当である。焼成温度は、通常、 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ が適当であるが、中でも 700°C 以上が好ましく、 800°C 以上であることが更に好ましい。処理温度が高い方が不純物の残存が少なく、かつ導電性の高い良質な炭素材料を含む被覆層を形成できるからである。ただし、処理温度は SiO_x の融点以下であることを要する。

[0052] SiO_x と炭素材料との複合体（特に炭素材料で被覆された SiO_x ）は、波長が 532 nm の測定レーザーを用いてラマン分光分析をしたときに得られるラマンスペクトルにおいて、 Si に由来する 510 cm^{-1} のピークの強度 I_{510} と、炭素に由来する 1343 cm^{-1} のピークの強度 I_{1343} との比 I_{510}/I_{1343} が、 0.25 以下であることが好ましい。

[0053] I_{510}/I_{1343} は、より具体的には、顕微ラマン分光法で、前記複合体を

マッピング測定（ $80 \times 80 \mu\text{m}$ 範囲、 $2 \mu\text{m}$ ステップ）し、測定範囲内の全てのスペクトルを平均して Si のピーク（ 510 cm^{-1} 付近）とカーボン（ C ）のピーク（ 1343 cm^{-1} 付近）の各強度を測定し、これらの比を算出することによって求める。

[0054] I_{510}/I_{1343} が前記の値を満たす SiO_x と炭素材料との複合体の場合には、 SiO_x 粒子表面のうち、炭素材料で被覆されていない箇所（ SiO_x 粒子表面が露出している箇所）の割合が小さいため、 SiO_x と炭素材料との複合化による導電性向上効果が、より顕著に発現するようになる。よって、 SiO_x と炭素材料との複合体の製造の際には、 I_{510}/I_{1343} が前記の値を満たすように、条件（例えば、前記のCVD法の場合には、処理温度、処理時間、処理環境中の炭素材料の液体ソースの濃度など）を調整することが望ましい。

[0055] <非水二次電池>

本発明の非水二次電池は、正極活物質を含有する正極、負極活物質を含有する負極、セパレータおよび非水電解質を有するものであって、負極活物質に本発明の非水二次電池用負極活物質と、黒鉛質炭素材料とを使用していればよく、その他の構成および構造については特に制限はなく、従来から知られている非水二次電池で採用されている各種構成および構造を適用することができる。

[0056] （負極）

本発明の非水二次電池に係る負極には、例えば、負極活物質およびバインダなどを含有する負極合剤層を、集電体の片面または両面に有する構造のものが使用される。

[0057] 負極活物質には、前記の通り、本発明の非水二次電池用負極活物質と黒鉛質炭素材料とを併用する。

[0058] 本発明の非水二次電池用負極活物質は、非水二次電池の負極活物質として汎用されている炭素材料に比べて高容量である一方で、電池の充放電に伴う体積変化量が大きいため、本発明の非水二次電池用負極活物質の含有率の高

い負極合剤層を有する負極を用いた非水二次電池では、充放電の繰り返しによって負極（負極合剤層）が大きく体積変化して劣化し、容量が低下する（すなわち充放電サイクル特性が低下する）虞がある。黒鉛質炭素材料は、非水二次電池の負極活物質として汎用されており、比較的容量が大きい一方で、電池の充放電に伴う体積変化量が本発明の非水二次電池用負極活物質に比べて小さい。よって、負極活物質に本発明の非水二次電池用負極活物質と黒鉛質炭素材料とを併用することで、本発明の非水二次電池用負極活物質の使用量の低減に伴って電池の容量向上効果が小さくなることを可及的に抑制しつつ、電池の充放電サイクル特性の低下を良好に抑えることができることから、より高容量であり、かつ充放電サイクル特性に優れた非水二次電池とすることが可能となる。

[0059] 黒鉛質炭素材料には、従来から知られている非水二次電池の負極活物質に使用されているものが好適に用いられ、具体的には、鱗片状黒鉛などの天然黒鉛；熱分解炭素類、メソフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB）、炭素繊維などの易黒鉛化炭素を2800℃以上で黒鉛化处理した人造黒鉛；などが挙げられる。

[0060] 本発明の非水二次電池に係る負極において、本発明の非水二次電池用負極活物質を使用することによる高容量化の効果を良好に確保する観点から、本発明の非水二次電池用負極活物質の全負極活物質中における含有量は、1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましい。また、本発明の非水二次電池用負極活物質の体積変化による問題をより良好に回避する観点から、本発明の非水二次電池用負極活物質の全負極活物質中における含有量は、20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましい。

[0061] 負極合剤層に使用するバインダの具体例としては、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）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）などが挙げられる。

- [0062] また、負極合剤層には、導電助剤として導電性材料を更に添加してもよい。このような導電性材料としては、非水二次電池内において化学変化を起こさないものであれば特に限定されず、例えば、カーボンブラック（サーマルブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラックなど）、炭素繊維、金属粉（銅、ニッケル、アルミニウム、銀など）、金属繊維、ポリフェニレン誘導体（特開昭59-20971号公報に記載のもの）などの材料を、1種または2種以上用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックを用いることが好ましく、ケッチェンブラックやアセチレンブラックがより好ましい。
- [0063] 導電助剤として使用する炭素材料の粒径は、例えば、本発明の非水二次電池用負極活物質と同じ方法で測定される平均粒子径（ $D_{50\%}$ ）で、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.02\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。
- [0064] 負極は、例えば、負極活物質およびバインダ、更には必要に応じて導電助剤を、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）水などの溶剤に分散させたペースト状やスラリー状の負極合剤含有組成物を調製し（ただし、バインダは溶剤に溶解していてもよい）、これを集電体の片面または両面に塗布し、乾燥した後に、必要に応じてプレス処理を施す工程を経て製造される。ただし、負極は、前記の製造方法で製造されたものに制限される訳ではなく、他の製造方法で製造されたものであってもよい。
- [0065] 負極合剤層の厚みは、集電体の片面あたり $10\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましい。負極合剤層の密度は、集電体に積層した単位面積あたりの負極合剤層の質量と厚みとから算出され、 $1.0\sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$ であることが好ましい。また、負極合剤層の組成としては、例えば、負極活物質の総量が $80\sim 99$ 質量%であることが好ましく、バインダの量が $1\sim 20$ 質量%であることが好ましく、導電助剤を使用する場合には、その量が $1\sim 10$ 質量%であることが好ましい。

[0066] 負極の集電体としては、銅製やニッケル製の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、銅箔が用いられる。この負極集電体は、高エネルギー密度の電池を得るために負極全体の厚みを薄くする場合、厚みの上限は $30\mu\text{m}$ であることが好ましく、機械的強度を確保するために下限は $5\mu\text{m}$ であることが望ましい。

[0067] (正極)

本発明の非水二次電池に係る正極には、例えば、正極活物質、バインダおよび導電助剤などを含む正極合剤層を、集電体の片面または両面に有する構造のものが使用できる。

[0068] 正極合剤層には、 Li (リチウム) イオンを吸蔵放出可能な Li 含有遷移金属酸化物などが使用される。 Li 含有遷移金属酸化物としては、従来から知られている非水二次電池に使用されているもの、具体的には、 Li_yCoO_2 (ただし、 $0 \leq y \leq 1.1$ である。)、 Li_zNiO_2 (ただし、 $0 \leq z \leq 1.1$ である。)、 Li_eMnO_2 (ただし、 $0 \leq e \leq 1.1$ である。)、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}^{1}_{1-b}\text{O}_2$ (ただし、前記 M^1 は、 Mg 、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Ti 、 Ge および Cr よりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素であり、 $0 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 < b < 1.0$ である。)、 $\text{Li}_c\text{Ni}_{1-d}\text{M}^{2}_d\text{O}_2$ (ただし、前記 M^2 は、 Mg 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Ti 、 Ge および Cr よりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素であり、 $0 \leq c \leq 1.1$ 、 $0 < d < 1.0$ である。)、 $\text{Li}_f\text{Mn}_g\text{Ni}_h\text{Co}_{1-g-h}\text{O}_2$ (ただし、 $0 \leq f \leq 1.1$ 、 $0 < g < 1.0$ 、 $0 < h < 1.0$ である。)などの層状構造を有する Li 含有遷移金属酸化物などが挙げられ、これらのうちの1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0069] 正極合剤層に係るバインダには、負極合剤層用のバインダとして先に例示した各種バインダと同じものが使用できる。また、正極合剤層に係る導電助剤としては、例えば、天然黒鉛 (鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛などの黒鉛 (黒鉛質炭素材料) ; アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネル

ブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維；などの炭素材料などが挙げられる。

[0070] 正極は、例えば、正極活物質、バインダおよび導電助剤を、NMPなどの溶剤に分散させたペースト状やスラリー状の正極合剤含有組成物を調製し（ただし、バインダは溶剤に溶解していてもよい）、これを集電体の片面または両面に塗布し、乾燥した後に、必要に応じてプレス処理を施す工程を経て製造される。ただし、正極は、前記の製造方法で製造されたものに制限される訳ではなく、他の製造方法で製造されたものであってもよい。

[0071] 正極合剤層の厚みは、例えば、集電体の片面あたり10～100 μm であることが好ましく、正極合剤層の密度は、集電体に積層した単位面積あたりの正極合剤層の質量と、厚みから算出され、3.0～4.5 g/cm^3 であることが好ましい。また、正極合剤層の組成としては、例えば、正極活物質の量が60～95質量%であることが好ましく、バインダの量が1～15質量%であることが好ましく、導電助剤の量が3～20質量%であることが好ましい。

[0072] 正極の集電体には、従来から知られている非水二次電池の正極に使用されているものと同様のものが使用でき、例えば、厚みが10～30 μm のアルミニウム箔が好ましい。

[0073] （セパレータ）

本発明の非水二次電池に係るセパレータとしては、強度が十分で、かつ非水電解質を多く保持できるものがよく、厚さが5～50 μm で開口率が30～70%の、ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）などのポリオレフィン製の微多孔膜を用いることができる。セパレータを構成する微多孔膜は、例えば、PEのみを使用したものやPPのみを使用したものであってもよく、エチレン-プロピレン共重合体を含んでいてもよく、また、PE製の微多孔膜とPP製の微多孔膜との積層体であってもよい。

[0074] また、非水二次電池に係るセパレータには、融点が140℃以下の樹脂を主体とした多孔質層（A）と、融点が150℃以上の樹脂または耐熱温度が

150℃以上の無機フィラーを主体として含む多孔質層（B）とから構成された積層型のセパレータを使用することができる。ここで、「融点」とはJIS K 7121の規定に準じて、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定される融解温度を意味し、「耐熱温度が150℃以上」とは、少なくとも150℃において軟化などの変形が見られないことを意味している。

[0075] 前記積層型のセパレータに係る多孔質層（A）は、主にシャットダウン機能を確保するためのものであり、非水二次電池が多孔質層（A）の主体となる成分である樹脂の融点以上に達したときには、多孔質層（A）に係る樹脂が溶融してセパレータの空孔を塞ぎ、電気化学反応の進行を抑制するシャットダウンを生じる。

[0076] 多孔質層（A）の主成分となる融点が140℃以下の樹脂としては、例えばPEが挙げられ、その形態としては、非水二次電池に用いられる微多孔膜や、不織布などの基材にPEの粒子を塗布したものが挙げられる。ここで、多孔質層（A）の全構成成分中において、主体となる融点が140℃以下の樹脂の体積は、50体積%以上であり、70体積%以上であることがより好ましい。多孔質層（A）を前記PEの微多孔膜で形成する場合は100体積%となる。

[0077] 前記積層型のセパレータに係る多孔質層（B）は、非水二次電池の内部温度が上昇した際にも正極と負極との直接の接触による短絡を防止する機能を備えたものであり、融点が150℃以上の樹脂または耐熱温度が150℃以上の無機フィラーによって、その機能を確保している。すなわち、電池が高温となった場合には、喩え多孔質層（A）が収縮しても、収縮し難い多孔質層（B）によって、セパレータが熱収縮した場合に発生し得る正負極の直接の接触による短絡を防止することができる。また、この耐熱性の多孔質層（B）がセパレータの骨格として作用するため、多孔質層（A）の熱収縮、すなわちセパレータ全体の熱収縮自体も抑制できる。

[0078] 多孔質層（B）を融点が150℃以上の樹脂を主体として形成する場合、その形態としては、例えば、融点が150℃以上の樹脂で形成された微多孔

膜（例えば前述のPP製の電池用微多孔膜）を多孔質層（A）に積層させる形態、融点が150℃以上の樹脂の微粒子を含む多孔質層（B）形成用の組成物（塗液）を多孔質層（A）に塗布して、融点が150℃以上の樹脂の微粒子を含む多孔質層（B）を積層させる塗布積層型の形態が挙げられる。

- [0079] 融点が150℃以上の樹脂の微粒子を構成する樹脂としては、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリスチレン、架橋ポリジビニルベンゼン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体架橋物、ポリイミド、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物などの各種架橋高分子；PP、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、PTFE、ポリアクリロニトリル、アラミド、ポリアセタールなどの耐熱性高分子；が挙げられる。
- [0080] 融点が150℃以上の樹脂の微粒子の粒径は、本発明の非水二次電池用負極活物質と同じ方法で測定される平均粒子径 $D_{50\%}$ で、例えば、0.01 μm 以上であることが好ましく、0.1 μm 以上であることがより好ましく、また、10 μm 以下であることが好ましく、2 μm 以下であることがより好ましい。
- [0081] 前記融点が150℃以上の樹脂の微粒子の量は、多孔質層（B）に主体として含まれるものであるため、多孔質層（B）の構成成分の全体積（空孔部分を除く全体積）中、50体積%以上であり、70体積%以上であることが好ましく、80体積%以上であることがより好ましく、90体積%以上であることが更に好ましい。
- [0082] 多孔質層（B）を耐熱温度が150℃以上の無機フィラーを主体として形成する場合には、耐熱温度が150℃以上の無機フィラーを含む多孔質層（B）形成用の組成物（塗液）を多孔質層（A）に塗布して、耐熱温度が150℃以上の無機フィラーを含む多孔質層（B）を積層させる塗布積層型の形態が挙げられる。
- [0083] 多孔質層（B）に係る無機フィラーは、耐熱温度が150℃以上で、非水二次電池の有する非水電解質に対して安定であり、更に非水二次電池の作動

電圧範囲において酸化還元され難い電気化学的に安定なものであればよいが、分散などの点から微粒子であることが好ましく、また、アルミナ、シリカ、ベーマイトが好ましい。アルミナ、シリカ、ベーマイトは、耐酸化性が高く、粒径や形状を所望の数値などに調整することが可能であるため、多孔質層（B）の空孔率を精度よく制御することが容易となる。なお、耐熱温度が150℃以上の無機フィラーは、例えば前記例示のものを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、耐熱温度が150℃以上の無機フィラーと、前記の融点が150℃以上の樹脂の微粒子とを併用しても差し支えない。

[0084] 多孔質層（B）に係る耐熱温度が150℃以上の無機フィラーの形状については特に制限はなく、略球状（真球状を含む）、略楕円体状（楕円体状を含む）、板状などの各種形状のものを使用できる。

[0085] また、多孔質層（B）に係る耐熱温度が150℃以上の無機フィラーの平均粒子径（板状フィラーおよび他形状フィラーの平均粒子径。以下同じ。）は、小さすぎるとイオンの透過性が低下することから、0.3 μm以上であることが好ましく、0.5 μm以上であることがより好ましい。また、耐熱温度が150℃以上の無機フィラーが大きすぎると、電気特性が劣化しやすくなることから、その平均粒子径は、5 μm以下であることが好ましく、2 μm以下であることがより好ましい。本明細書でいう耐熱温度が150℃以上の無機フィラーの平均粒子径は、負極活物質の平均粒子径と同じ方法で求められる平均粒子径（D_{50%}）である。

[0086] 多孔質層（B）における耐熱温度が150℃以上の無機フィラーは、多孔質層（B）に主体として含まれるものであるため、多孔質層（B）における量は、多孔質層（B）の構成成分の全体積（空孔部分を除く全体積）中、50体積%以上であり、70体積%以上であることが好ましく、80体積%以上であることがより好ましく、90体積%以上であることが更に好ましい。多孔質層（B）中の無機フィラーを前記のように高含有量とすることで、非水二次電池が高温となった際にも、セパレータ全体の熱収縮を良好に抑制す

ることができ、正極と負極との直接の接触による短絡の発生をより良好に抑制することができる。

[0087] なお、耐熱温度が150℃以上の無機フィラーと融点が150℃以上の樹脂の微粒子とを併用する場合には、これらの両者が合わさって多孔質層（B）の主体をなしていればよく、具体的には、これらの合計量を、多孔質層（B）の構成成分の全体積（空孔部分を除く全体積）中、50体積%以上とすればよく、また、70体積%以上とすることが好ましく、80体積%以上とすることがより好ましく、90体積%以上とすることが更に好ましい。これにより、多孔質層（B）中の無機フィラーを前記のように高含有量とした場合と同様の効果を確保することができる。

[0088] 多孔質層（B）には、融点が150℃以上の樹脂の微粒子同士または耐熱温度が150℃以上の無機フィラー同士を結着したり、多孔質層（B）と多孔質層（A）との一体化したりするなどのために、有機バインダを含有させることが好ましい。有機バインダとしては、エチレンー酢酸ビニル共重合体（EVA、酢酸ビニル由来の構造単位が20～35モル%のもの）、エチレンーエチルアクリレート共重合体などのエチレンーアクリル酸共重合体、フッ素系ゴム、SBR、CMC、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルブチラール（PVB）、ポリビニルピロリドン（PVP）、架橋アクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが挙げられるが、特に、150℃以上の耐熱温度を有する耐熱性のバインダが好ましく用いられる。有機バインダは、前記例示のものを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0089] 前記例示の有機バインダの中でも、EVA、エチレンーアクリル酸共重合体、フッ素系ゴム、SBRなどの柔軟性の高いバインダが好ましい。このような柔軟性の高い有機バインダの具体例としては、三井デュポンポリケミカル社の「エバフレックスシリーズ（EVA）」、日本ユニカー社のEVA、三井デュポンポリケミカル社の「エバフレックスーEEAシリーズ（エチレンーアクリル酸共重合体）」、日本ユニカー社のEEA、ダイキン工業社の

「ダイエルラテックスシリーズ（フッ素ゴム）」、J S R社の「TRD-2001（SBR）」、日本ゼオン社の「BM-400B（SBR）」などが挙げられる。

[0090] 前記の有機バインダを多孔質層（B）に使用する場合には、後述する多孔質層（B）形成用の組成物の溶媒に溶解させるか、または分散させたエマルジョンの形態で用いればよい。

[0091] 前記塗布積層型のセパレータは、例えば、融点が150℃以上の樹脂の微粒子または耐熱温度が150℃以上の無機フィラーなどを含有する多孔質層（B）形成用組成物（スラリーなどの液状組成物など）を、多孔質層（A）を構成するための微多孔膜の表面に塗布し、所定の温度に乾燥して多孔質層（B）を形成することにより製造することができる。

[0092] 多孔質層（B）形成用組成物は、融点が150℃以上の樹脂の微粒子または耐熱温度が150℃以上の無機フィラーの他、必要に応じて有機バインダなどを含有し、これらを溶媒（分散媒を含む。以下同じ。）に分散させたものである。なお、有機バインダについては溶媒に溶解させることもできる。多孔質層（B）形成用組成物に用いられる溶媒は、無機フィラーなどを均一に分散でき、また、有機バインダを均一に溶解または分散できるものであればよいが、例えば、トルエンなどの芳香族炭化水素、テトラヒドロフランなどのフラン類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類など、一般的な有機溶媒が好適に用いられる。なお、これらの溶媒に、界面張力を制御する目的で、アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコールなど）、または、モノメチルアセテートなどの各種プロピレンオキサイド系グリコールエーテルなどを適宜添加してもよい。また、有機バインダが水溶性である場合、エマルジョンとして使用する場合などでは、水を溶媒としてもよく、この際にもアルコール類（メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど）を適宜加えて界面張力を制御することもできる。

[0093] 多孔質層（B）形成用組成物は、融点が150℃以上の樹脂の微粒子また

は耐熱温度が150℃以上の無機フィラー、および有機バインダなどを含む固形分含量を、例えば10～80質量%とすることが好ましい。

[0094] 前記積層型のセパレータにおいて、多孔質層(A)と多孔質層(B)とは、それぞれ1層ずつである必要はなく、複数の層がセパレータ中にあってもよい。例えば、多孔質層(B)の両面に多孔質層(A)を配置した構成としたり、多孔質層(A)の両面に多孔質層(B)を配置した構成としてもよい。ただし、層数を増やすことで、セパレータの厚みを増やして電池の内部抵抗の増加やエネルギー密度の低下を招く虞があるので、層数を多くしすぎるのは好ましくなく、前記積層型のセパレータ中の多孔質層(A)と多孔質層(B)との合計層数は5層以下であることが好ましい。

[0095] 非水二次電池に係るセパレータ(ポリオレフィン製の微多孔膜からなるセパレータや、前記積層型のセパレータ)の厚みは、10～30μmであることがより好ましい。

[0096] また、前記積層型のセパレータにおいては、多孔質層(B)の厚み〔セパレータが多孔質層(B)を複数有する場合は、その総厚み〕は、多孔質層(B)による前記の各作用をより有効に発揮させる観点から、3μm以上であることが好ましい。ただし、多孔質層(B)が厚すぎると、電池のエネルギー密度の低下を引き起こすなどの虞があることから、多孔質層(B)の厚みは、8μm以下であることが好ましい。

[0097] 更に、前記積層型のセパレータにおいては、多孔質層(A)の厚み〔セパレータが多孔質層(A)を複数有する場合は、その総厚み。以下同じ。〕は、多孔質層(A)の使用による前記作用(特にシャットダウン作用)をより有効に発揮させる観点から、6μm以上であることが好ましく、10μm以上であることがより好ましい。ただし、多孔質層(A)が厚すぎると、電池のエネルギー密度の低下を引き起こす虞があることに加えて、多孔質層(A)が熱収縮しようとする力が大きくなり、セパレータ全体の熱収縮を抑える作用が小さくなる虞がある。そのため、多孔質層(A)の厚みは、25μm以下であることが好ましく、20μm以下であることがより好ましく、14μ

m以下であることが更に好ましい。

- [0098] セパレータ全体の空孔率としては、電解液の保液量を確保してイオン透過性を良好にするために、乾燥した状態で、30%以上であることが好ましい。一方、セパレータ強度の確保と内部短絡の防止の観点から、セパレータの空孔率は、乾燥した状態で、70%以下であることが好ましい。セパレータの空孔率：P (%) は、セパレータの厚み、面積あたりの質量、構成成分の密度から、下記(1)式を用いて各成分*i*についての総和を求めることにより計算できる。

$$P = \{1 - (m/t) / (\sum a_i \cdot \rho_i)\} \times 100 \quad (1)$$

ここで、前記式中、*a_i*：全体の質量を1としたときの成分*i*の比率、*ρ_i*：成分*i*の密度 (g/cm³)、*m*：セパレータの単位面積あたりの質量 (g/cm²)、*t*：セパレータの厚み (cm)、である。

- [0099] また、前記積層型のセパレータの場合、前記(1)式において、*m*を多孔質層(A)の単位面積あたりの質量 (g/cm²)とし、*t*を多孔質層(A)の厚み (cm)とすることで、前記(1)式を用いて多孔質層(A)の空孔率：P (%)を求めることもできる。この方法により求められる多孔質層(A)の空孔率は、30～70%であることが好ましい。

- [0100] 更に、前記積層型のセパレータの場合、前記(1)式において、*m*を多孔質層(B)の単位面積あたりの質量 (g/cm²)とし、*t*を多孔質層(B)の厚み (cm)とすることで、前記(1)式を用いて多孔質層(B)の空孔率：P (%)を求めることもできる。この方法により求められる多孔質層(B)の空孔率は、20～60%であることが好ましい。

- [0101] 前記セパレータとしては、機械的な強度の高いものが好ましく、例えば突き刺し強度が3N以上であることが好ましい。前述した通り、本発明の非水二次電池用負極活物質は、充放電時の体積膨張収縮が大きく、充放電サイクルを重ねることで、負極全体の伸縮によって、対面させたセパレータにも機械的なダメージが加わることになる。セパレータの突き刺し強度が3N以上であれば、良好な機械的強度が確保され、セパレータの受ける機械的ダメー

ジを緩和することができる。

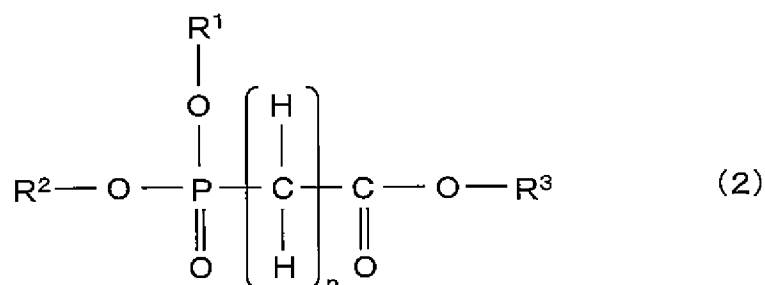
[0102] 突き刺し強度が3 N以上のセパレータとしては、前述した積層型のセパレータが挙げられ、特に、融点が140℃以下の樹脂を主体とした多孔質層（A）に、耐熱温度が150℃以上の無機フィラーを主体として含む多孔質層（B）を積層したセパレータが好適である。それは、前記無機フィラーの機械的強度が高いため、多孔質層（A）の機械的強度を補って、セパレータ全体の機械的強度を高めることができるからであると考えられる。

[0103] 前記突き刺し強度は以下の方法で測定できる。直径2インチの穴があいた板上にセパレータをしわやたわみのないよう固定し、先端の直径が1.0 mmの半円球状の金属ピンを、120 mm/minの速度で測定試料に降下させて、セパレータに穴があく時の力を5回測定する。そして、前記5回の測定値のうち最大値と最小値とを除く3回の測定について平均値を求め、これをセパレータの突き刺し強度とする。

[0104] （非水電解液）

本発明の非水二次電池に係る非水電解液には、リチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液であって、一般式（2）を満足するホスホノアセテート類化合物を含有するものを使用することが好ましい。

[0105] [化1]



[0106] 上記一般式（2）中、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立して、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を示し、nは0～6の整数を示す。

[0107] 前記ホスホノアセテート類化合物は、例えば以下の化合物を挙げることが

できる。

[0108] <前記一般式(2)において $n = 0$ の化合物>

トリメチル ホスホノフォルメート、メチル ジエチルホスホノフォルメート、メチル ジプロピルホスホノフォルメート、メチル ジブチルホスホノフォルメート、トリエチル ホスホノフォルメート、エチルジメチルホスホノフォルメート、エチル ジプロピルホスホノフォルメート、エチル ジブチルホスホノフォルメート、トリプロピル ホスホノフォルメート、プロピル ジメチルホスホノフォルメート、プロピル ジエチルホスホノフォルメート、プロピル ジブチルホスホノフォルメート、トリブチル ホスホノフォルメート、ブチル ジメチルホスホノフォルメート、ブチル ジエチルホスホノフォルメート、ブチル ジプロピルホスホノフォルメート、メチル ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノフォルメート、エチル ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノフォルメート、プロピル ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノフォルメート、ブチル ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノフォルメートなど。

[0109] <前記一般式(2)において $n = 1$ の化合物>

トリメチル ホスホノアセテート、メチル ジエチルホスホノアセテート、メチル ジプロピルホスホノアセテート、メチル ジブチルホスホノアセテート、トリエチル ホスホノアセテート、エチル ジメチルホスホノアセテート、エチル ジプロピルホスホノアセテート、エチルジブチルホスホノアセテート、トリプロピル ホスホノアセテート、プロピル ジメチルホスホノアセテート、プロピル ジエチルホスホノアセテート、プロピル ジブチルホスホノアセテート、トリブチル ホスホノアセテート、ブチル ジメチルホスホノアセテート、ブチル ジエチルホスホノアセテート、ブチルジプロピルホスホノアセテート、メチル ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノアセテート、エチル ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノアセテート、プロピル ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノアセテート、ブチル ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノアセテート、

アリル ジメチルホスホノアセテート、アリル ジエチルホスホノアセテート、2-プロピニル（ジメチルホスホノ）アセテート、2-プロピニル（ジエチルホスホノ）アセテートなど。

[0110] <前記一般式（1）において $n = 2$ の化合物>

トリメチルー3-ホスホノプロピオネート、メチル ジエチルー3-ホスホノプロピオネート、メチル ジプロピルー3-ホスホノプロピオネート、メチル ジブチルー3-ホスホノプロピオネート、トリエチルー3-ホスホノプロピオネート、エチル ジメチルー3-ホスホノプロピオネート、エチル ジプロピルー3-ホスホノプロピオネート、エチル ジブチル3-ホスホノプロピオネート、トリプロピルー3-ホスホノプロピオネート、プロピル ジメチルー3-ホスホノプロピオネート、プロピル ジエチルー3-ホスホノプロピオネート、プロピル ジブチル3-ホスホノプロピオネート、トリブチルー3-ホスホノプロピオネート、ブチル ジメチルー3-ホスホノプロピオネート、ブチル ジエチルー3-ホスホノプロピオネート、ブチル ジプロピルー3-ホスホノプロピオネート、メチル ビス（2，2，2-トリフルオロエチル）-3-ホスホノプロピオネート、エチル ビス（2，2，2-トリフルオロエチル）-3-ホスホノプロピオネート、プロピル ビス（2，2，2-トリフルオロエチル）-3-ホスホノプロピオネート、ブチル ビス（2，2，2-トリフルオロエチル）-3-ホスホノプロピオネートなど。

[0111] <前記一般式（2）において $n = 3$ の化合物>

トリメチルー4-ホスホノブチレート、メチル ジエチルー4-ホスホノブチレート、メチル ジプロピルー4-ホスホノブチレート、メチル ジブチル4-ホスホノブチレート、トリエチルー4-ホスホノブチレート、エチル ジメチルー4-ホスホノブチレート、エチル ジプロピルー4-ホスホノブチレート、エチル ジブチル4-ホスホノブチレート、トリプロピルー4-ホスホノブチレート、プロピル ジメチルー4-ホスホノブチレート、プロピル ジエチルー4-ホスホノブチレート、プロピル ジブチル4-ホ

スホノブチレート、トリブチルー４－ホスホノブチレート、ブチル ジメチルー４－ホスホノブチレート、ブチル ジエチルー４－ホスホノブチレート、ブチル ジプロピルー４－ホスホノブチレートなど。

[0112] 非水二次電池に使用する非水電解液における前記一般式（２）で表されるホスホノアセテート類化合物の含有量は、高電圧充電状態で、特に高温貯蔵した際の電池膨れを良好に抑制する効果を良好に確保する観点から、０．１質量％以上であることが好ましく、０．５質量％以上であることがより好ましい。一方、非水電解液中の前記ホスホノアセテート類化合物の量が多すぎると、電池の負荷特性や充放電サイクル特性、貯蔵特性を低下させる虞がある。よって、非水二次電池に使用する非水電解液における前記一般式（２）で表されるホスホノアセテート類化合物の含有量は、５質量％以下であることが好ましく、２．５質量％以下であることがより好ましい。

[0113] また、非水二次電池に使用する非水電解液には、１，３－ジオキサンを含有させることが好ましい。１，３－ジオキサンを含有する非水電解液を用いた場合には、その作用によって、特に高電圧で充電した際の非水二次電池の負荷特性や高温貯蔵特性を高めることができる。また、１，３－ジオキサンは、前記一般式（２）で表されるホスホノアセテート類化合物と併用することがより好ましく、その場合には、非水二次電池の充放電サイクル特性を更に高めることが可能となる。

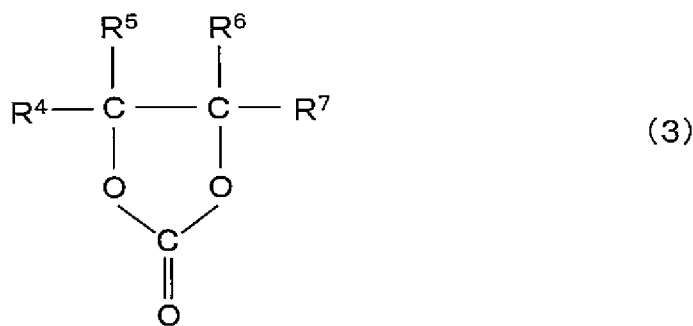
[0114] 非水二次電池に使用する非水電解液における１，３－ジオキサンの含有量は、高電圧で充電した際の電池の負荷特性および高温貯蔵後の容量回復性を高め、また、前記一般式（２）で表されるホスホノアセテート類化合物との組み合わせによって電池の充放電サイクル特性を高める効果を確保する観点から、０．１質量％以上であることが好ましく、０．５質量％以上であることがより好ましい。一方、非水電解液中の１，３－ジオキサンの量が多すぎると、電池の負荷特性や充放電サイクル特性、貯蔵特性を低下させる虞がある。よって、非水二次電池に使用する非水電解液における１，３－ジオキサンの含有量は、５質量％以下であることが好ましく、２．５質量％以下であ

ることがより好ましい。

[0115] また、非水電解液には、ハロゲン置換された環状カーボネートも含有するものを使用することが好ましい。ハロゲン置換された環状カーボネートは、負極に作用して、負極と非水電解液成分との反応を抑制する作用を有している。よって、ハロゲン置換された環状カーボネートも含有する非水電解液を使用することで、より充放電サイクル特性の良好な非水二次電池とすることができる。

[0116] ハロゲン置換された環状カーボネートとしては、下記の一般式（3）で表される化合物を用いることができる。

[0117] [化2]



[0118] 前記一般式（3）中、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、水素、ハロゲン元素または炭素数1～10のアルキル基を表しており、アルキル基の水素の一部または全部がハロゲン元素で置換されていてもよく、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 のうちの少なくとも1つはハロゲン元素であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれが異なってもよく、2つ以上が同一であってもよい。 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 がアルキル基である場合、その炭素数は少ないほど好ましい。前記ハロゲン元素としては、フッ素が特に好ましい。

[0119] このようなハロゲン元素で置換された環状カーボネートの中でも、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン（FEC）が特に好ましい。

[0120] 非水二次電池に使用する非水電解液におけるハロゲン置換された環状カーボネートの含有量は、その使用による効果をより良好に確保する観点から、

0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましい。ただし、非水電解液中のハロゲン置換された環状カーボネートの含有量が多すぎると、貯蔵特性の向上効果が小さくなる虞がある。よって、非水二次電池に使用する非水電解液におけるハロゲン置換された環状カーボネートの含有量は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

[0121] 更に、非水電解液には、ビニレンカーボネート（VC）も含有するものを使用することが好ましい。VCは、負極（特に負極活物質として炭素材料を使用した負極）に作用して、負極と非水電解液成分との反応を抑制する作用を有している。よって、VCも含有する非水電解液を使用することで、より充放電サイクル特性の良好な非水二次電池とすることができる。

[0122] 非水二次電池に使用する非水電解液におけるVCの含有量は、その使用による効果をより良好に確保する観点から、0.1質量%以上であることが好ましく、1.0質量%以上であることがより好ましい。ただし、非水電解液中のVCの含有量が多すぎると、貯蔵特性の向上効果が小さくなる虞がある。よって、非水二次電池に使用する非水電解液におけるVCの含有量は、10質量%以下であることが好ましく、4.0質量%以下であることがより好ましい。

[0123] 非水電解液に用いるリチウム塩としては、溶媒中で解離して Li^+ イオンを形成し、電池として使用される電圧範囲で分解などの副反応を起こしにくいものであれば特に制限はない。例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 などの無機リチウム塩、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ [ここでRfはフルオロアルキル基]などの有機リチウム塩などを用いることができる。

[0124] このリチウム塩の非水電解液中の濃度としては、0.5～1.5mol/lとすることが好ましく、0.9～1.25mol/lとすることがより好

ましい。

[0125] 非水電解液に用いる有機溶媒としては、前記のリチウム塩を溶解し、電池として使用される電圧範囲で分解などの副反応を起こさないものであれば特に限定されない。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート；プロピオン酸メチルなどの鎖状エステル； γ -ブチロラクトンなどの環状エステル；ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1, 3-ジオキソラン、ジグライム、トリグライム、テトラグライムなどの鎖状エーテル；1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル；アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリルなどのニトリル類；エチレングリコールサルファイトなどの亜硫酸エステル類；などが挙げられ、これらは2種以上混合して用いることもできる。なお、より良好な特性の電池とするためには、エチレンカーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒など、高い導電率を得ることができる組み合わせで用いることが望ましい。

[0126] また、非水二次電池に使用する非水電解液には、充放電サイクル特性の更なる改善や、高温貯蔵性や過充電防止などの安全性を向上させる目的で、無水酸、スルホン酸エステル、ジニトリル、1, 3-プロパンサルトン、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、フルオロベンゼン、 α -ブチルベンゼンなどの添加剤（これらの誘導体も含む）を適宜加えることもできる。

[0127] 更に、非水二次電池の非水電解液には、前記の非水電解液に、ポリマーなどの公知のゲル化剤を添加してゲル化したもの（ゲル状電解質）を用いることもできる。

[0128] （電池の形態）

本発明の非水二次電池の形態としては、特に制限はない。例えば、コイン形、ボタン形、シート形、積層形、円筒形、扁平形、角形、電気自動車など

に用いる大型のものなど、いずれであってもよい。なお、本発明の非水二次電池用負極活物質を使用すると、幅に対し厚みの小さな角形（角筒形）の外装缶や扁平形の外装缶、ラミネートフィルム外装体などを使用して構成した電池の場合に、特に膨れの問題が生じやすいが、本発明の非水二次電池では、こうした電池膨れの発生を良好に抑制できるため、前記のような外装体（外装缶）を有する角形電池や扁平形電池とした場合に、その効果が特に顕著に発現する。

[0129] 本発明の非水二次電池に正極、負極およびセパレータを導入するに当たっては、正極と負極とをセパレータを介して積層した積層電極体や、正極と負極とをセパレータを介して積層し、更にこれを渦巻状に巻回した巻回電極体として使用することができる。また、電池の形態によっては、これらの積層電極体や巻回電極体において、正極や負極を複数使用することもできる。

[0130] 非水二次電池に使用する前記の積層電極体や巻回電極体においては、前記積層型のセパレータを使用した場合、特に融点が140℃以下の樹脂を主体とした多孔質層（A）に、耐熱温度が150℃以上の無機フィラーを主体として含む多孔質層（B）を積層したセパレータを使用する場合には、多孔質層（B）が少なくとも正極に面するように配置することが好ましい。この場合、耐熱温度が150℃以上の無機フィラーを主体として含み、より耐酸化性に優れる多孔質層（B）が正極と面することで、正極によるセパレータの酸化をより良好に抑制できるため、電池の高温時の保存特性や充放電サイクル特性を高めることもできる。また、ビニレンカーボネートやシクロヘキシルベンゼンなどの添加剤を非水電解質中に加えた場合、正極側で被膜化しセパレータの細孔を詰まらせて電池特性を著しく低下させる虞もある。そこで比較的ポーラスな多孔質層（B）を正極に対面させることで、細孔の目詰まりを抑制する効果も期待できる。

[0131] 他方、前記積層型セパレータの一方の表面が多孔質層（A）である場合には、多孔質層（A）が負極に面するようにすることが好ましく、これにより、例えば、シャットダウン時に多孔質層（A）から溶融した熱可塑性樹脂が

電極の合剤層に吸収されることを抑制して、効率よくセパレータの空孔の閉塞に利用することができるようになる。

- [0132] また、非水二次電池に使用する電極体（前記の積層電極体や巻回電極体）においては、正極の含有する正極活物質の質量を p 、負極の含有する負極活物質の質量を n としたときに、 p/n が 1.0～3.6 であることが好ましい。 p/n の比率を 3.6 以下とすることで、負極活物質の利用率を下げて充電電気容量を制限できるため、負極活物質として使用される Si と O とを構成元素に含む材料の、電池の充放電に伴う体積の膨張・収縮を抑制して、前記材料粒子の粉砕などによる電池の充放電サイクル特性の低下をより良好に抑えることができる。また、 p/n の比率を 1.0 以上とすることで、より高い電池容量を確保することができる。

実施例

- [0133] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は、本発明を制限するものではない。

- [0134] <Ni を含むリチウム含有複合酸化物 A の合成>

水酸化ナトリウムの添加によって pH を約 12 に調整したアンモニア水を反応容器に入れ、これを強撹拌しながら、この中に、硫酸ニッケル、硫酸コバルトおよび硫酸マンガンとを、それぞれ、 2.4 mol/dm^3 、 0.8 mol/dm^3 、 0.8 mol/dm^3 の濃度で含有する混合水溶液と、25 質量%濃度のアンモニア水とを、それぞれ、 $23 \text{ cm}^3/\text{分}$ 、 $6.6 \text{ cm}^3/\text{分}$ の割合で、定量ポンプを用いて滴下して、Ni と Co と Mn との共沈化合物（球状の共沈化合物）を合成した。なお、この際、反応液の温度は 50°C に保持し、また、反応液の pH が 12 付近に維持されるように、 6.4 mol/dm^3 濃度の水酸化ナトリウム水溶液の滴下も同時に行い、更に窒素ガスを $1 \text{ dm}^3/\text{分}$ の流量でバブリングした。

- [0135] 前記の共沈化合物を水洗、濾過および乾燥させて、Ni と Co と Mn とを 6 : 2 : 2 のモル比で含有する水酸化物を得た。この水酸化物 0.196 mol と、 0.204 mol の $LiOH \cdot H_2O$ とをエタノール中に分散させて

スラリー状にした後、遊星型ボールミルで40分間混合し、室温で乾燥させて混合物を得た。次いで、前記混合物をアルミナ製のるつぼに入れ、 2 dm^3 ／分のドライエアフロー中で 600°C まで加熱し、その温度で2時間保持して予備加熱を行い、更に 900°C に昇温して12時間焼成することにより、リチウム含有複合酸化物Aを合成した。

[0136] 得られたリチウム含有複合酸化物Aを水で洗浄した後、大気中（酸素濃度が約20vol%）で、 850°C で12時間熱処理し、その後乳鉢で粉砕して粉体とした。粉砕後のリチウム含有複合酸化物Aは、デシケーター中で保存した。

[0137] 前記リチウム含有複合酸化物Aについて、その組成分析を、ICP法を用いて以下のように行った。まず、前記リチウム含有複合酸化物Aを0.2g採取して100mL容器に入れた。その後、純水5mL、王水2mL、純水10mLを順に加えて加熱溶解し、冷却後、さらに25倍に希釈してICP（JARRELLASH社製「ICP-757」）にて組成を分析した（検量線法）。得られた結果から、前記リチウム含有複合酸化物Aの組成を導出したところ、 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ で表される組成であることが判明した。

[0138] <Niを含むリチウム含有複合酸化物Bの合成>

水酸化ナトリウムの添加によってpHを約12に調整したアンモニア水を反応容器に入れ、これを強攪拌しながら、この中に、硫酸ニッケル、硫酸マンガンおよび硫酸コバルトを、それぞれ、 3.76 mol/dm^3 、 0.21 mol/dm^3 、 0.21 mol/dm^3 の濃度で含有する混合水溶液と、25質量%濃度のアンモニア水とを、それぞれ、 23 cm^3 ／分、 6.6 cm^3 ／分の割合で、定量ポンプを用いて滴下して、NiとMnとCoとの共沈化合物（球状の共沈化合物）を合成した。なお、この際、反応液の温度は 50°C に保持し、また、反応液のpHが12付近に維持されるように、 6.4 mol/dm^3 濃度の水酸化ナトリウム水溶液の滴下も同時に行い、更に不活性雰囲気下で反応させるため、窒素ガスを 1 dm^3 ／分の流量でバブリングした

。

[0139] 前記の共沈化合物を水洗、濾過および乾燥させて、NiとMnとCoとを90：5：5のモル比で含有する水酸化物を得た。この水酸化物0.196 molと、0.204 molのLiOH・H₂Oと、0.001 molのTiO₂とをエタノール中に分散させてスラリー状にした後、遊星型ボールミルで40分間混合し、室温で乾燥させて混合物を得た。次いで、前記混合物をアルミナ製のるつぼに入れ、2 dm³/分のドライエアーフロー中で600℃まで加熱し、その温度で2時間保持して予備加熱を行い、更に800℃に昇温して12時間焼成することにより、リチウム含有複合酸化物Bを合成した。得られたリチウム含有複合酸化物Bは、乳鉢で粉砕して粉体とした後、デシケーター中で保存した。

[0140] このリチウム含有複合酸化物Bについて、その組成分析を、前述したICP法を用いた検量線法によって行い、得られた結果から前記リチウム含有複合酸化物Bの組成を導出したところ、Li_{1.02}Ni_{0.895}Co_{0.05}Mn_{0.05}Ti_{0.005}O₂で表される組成であることが判明した。

[0141] 実施例1

<正極の作製>

正極活物質であるLiCoO₂：70質量部および前記リチウム含有複合酸化物AであるLiMn_{0.2}Ni_{0.6}Co_{0.2}O₂：30質量部と、導電助剤である人造黒鉛：1質量部およびケッチェンブラック：1質量部と、バインダであるPVDF：10質量部とを、NMPを溶剤として均一になるように混合して、正極合剤含有ペーストを調製した。前記正極合剤含有ペーストを、厚みが15 μmのアルミニウム箔からなる集電体の両面に厚みを調節して間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って、全厚が130 μmになるように正極合剤層の厚みを調整し、幅が54.5 mmになるように切断して正極を作製した。更にこの正極のアルミニウム箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。

[0142] <負極の作製>

S i Oの表面を炭素で被覆した材料（複合体における炭素の量が20質量％。以下、「S i O／炭素複合体」という。）と、平均粒子径 D_{50} が $16\mu\text{m}$ である黒鉛質炭素とを5：95の質量比で混合した混合物：98質量部、粘度が $1500\sim 5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ の範囲に調整された1質量％の濃度のCMC水溶液：1.0質量部、およびSBR：1.0質量部を、比伝導度が $2.0\times 10^5\Omega/\text{cm}$ 以上のイオン交換水を溶剤として混合して、水系の負極合剤含有ペーストを調製した。

[0143] なお、前記S i O／炭素複合体は、トルエンを液体ソースとして処理温度 1100°C 、処理時間4時間の条件で、粉碎と分級により粒度分布を調整したS i OにCVD処理を行ったものである。CVD処理後に得られたS i O／炭素複合体は、 $D_{10\%}$ が $5\mu\text{m}$ 、 $D_{50\%}$ が $9\mu\text{m}$ 、 $D_{90\%}$ が $13\mu\text{m}$ で、S i の(220)回折ピークの半値幅が 0.8° 、 I_a/I_b が3.3、 I_{510}/I_{1343} が0.10である。

[0144] 前記の負極合剤含有ペーストを、厚みが $8\mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体の両面に厚みを調節して間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って全厚が $110\mu\text{m}$ になるように負極合剤層の厚みを調整し、幅が 55.5mm になるように切断して負極を作製した。更にこの負極の銅箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。

[0145] <セパレータの作製>

平均粒子径 $D_{50\%}$ が $1\mu\text{m}$ のベーマイト5kgに、イオン交換水5kgと、分散剤（水系ポリカルボン酸アンモニウム塩、固形分濃度40質量％）0.5kgとを加え、内容積20L、転回数40回／分のボールミルで10時間解砕処理をして分散液を調製した。処理後の分散液を 120°C で真空乾燥し、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、ベーマイトの形状はほぼ板状であった。

[0146] 前記分散液500gに、増粘剤としてキサンタンガムを0.5g、バインダとして樹脂バインダーディスパージョン（変性ポリブチルアクリレート、固形分含量45質量％）を17g加え、スリーワンモーターで3時間攪拌し

て均一なスラリー〔多孔質層（B）形成用スラリー、固形分比率50質量％〕を調製した。

[0147] 非水二次電池用PE製微多孔質セパレータ〔多孔質層（A）：厚み $12\mu\text{m}$ 、空孔率40％、平均孔径 $0.08\mu\text{m}$ 、PEの融点 135°C 〕の片面にコロナ放電処理（放電量 $40\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ ）を施し、この処理面に多孔質層（B）形成用スラリーをマイクログラビアコーターによって塗布し、乾燥して厚みが $4\mu\text{m}$ の多孔質層（B）を形成して、積層型のセパレータを得た。このセパレータにおける多孔質層（B）の単位面積あたりの質量は $5.5\text{g}/\text{m}^2$ で、ベーマイトの体積含有率は95体積％であり、空孔率は45％であった。

[0148] <非水電解液の調製>

EC、MECおよびDMCを、体積比で1：1：1の割合で混合した混合溶媒に、リチウム塩としてLiPF₆を濃度 $1.1\text{mol}/\text{dm}^3$ を溶解させ、更に、FECを2.0質量％となる量で、VCを2.0質量％となる量で、2-プロピニル（ジエチルホスホノ）アセテートを1.0質量％となる量で、および1,3-ジオキサンを1.0質量％となる量で添加した溶液を調製した。

[0149] <電池の組み立て>

前記のようにして得た正極と負極とを、セパレータの多孔質層（B）が正極に面するように介在させつつ重ね、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。得られた巻回電極体を押しつぶして扁平状にし、厚み5mm、幅42mm、高さ61mmのアルミニウム合金製外装缶に入れ、前記の非水電解液を注入した。

[0150] 非水電解液の注入後に外装缶の封止を行って、図1に示す構造で、図2に示す外観の非水二次電池を作製した。この電池は、缶の上部に内圧が上昇した場合に圧力を下げるための開裂ベントを備えている。

[0151] ここで図1および図2に示す電池について説明すると、図1の（a）は平面図、（b）はその部分断面図であって、図1（b）に示すように、正極1

と負極 2 は前記のようにセパレータ 3 を介して渦巻状に巻回した後、扁平状になるように加圧して扁平状の巻回電極体 6 として、角筒形の外装缶 4 に電解液と共に収容されている。ただし、図 1 では、煩雑化を避けるため、正極 1 や負極 2 の作製にあたって使用した集電体としての金属箔や電解液などは図示していない。また、セパレータの各層も区別して示していない。

[0152] 外装缶 4 はアルミニウム合金製で電池の外装体を構成するものであり、この外装缶 4 は正極端子を兼ねている。そして、外装缶 4 の底部には P E シートからなる絶縁体 5 が配置され、正極 1、負極 2 およびセパレータ 3 からなる扁平状巻回電極体 6 からは、正極 1 および負極 2 のそれぞれ一端に接続された正極リード体 7 と負極リード体 8 が引き出されている。また、外装缶 4 の開口部を封口するアルミニウム合金製の封口用蓋板 9 には P P 製の絶縁パッキング 10 を介してステンレス鋼製の端子 11 が取り付けられ、この端子 11 には絶縁体 12 を介してステンレス鋼製のリード板 13 が取り付けられている。

[0153] そして、この蓋板 9 は外装缶 4 の開口部に挿入され、両者の接合部を溶接することによって、外装缶 4 の開口部が封口され、電池内部が密閉されている。また、図 1 の電池では、蓋板 9 に非水電解液注入口 14 が設けられており、この非水電解液注入口 14 には、封止部材が挿入された状態で、例えばレーザー溶接などにより溶接封止されて、電池の密閉性が確保されている（従って、図 1 および図 2 の電池では、実際には、非水電解液注入口 14 は、非水電解液注入口と封止部材であるが、説明を容易にするために、非水電解液注入口 14 として示している）。更に、蓋板 9 には、電池の温度が上昇した際に内部のガスを外部に排出する機構として、開裂ベント 15 が設けられている。

[0154] この実施例 1 の電池では、正極リード体 7 を蓋板 9 に直接溶接することによって外装缶 4 と蓋板 9 とが正極端子として機能し、負極リード体 8 をリード板 13 に溶接し、そのリード板 13 を介して負極リード体 8 と端子 11 とを導通させることによって端子 11 が負極端子として機能するようになって

いるが、外装缶4の材質などによっては、その正負が逆になる場合もある。

[0155] 図2は前記図1に示す電池の外観を模式的に示す斜視図であり、この図2は前記電池が角形電池であることを示すことを目的として図示されたものであって、この図1では電池を概略的に示しており、電池を構成する部材のうち、特定のものしか図示していない。また、図1においても、電極体の内周側の部分は断面にしていない。

[0156] 実施例2～5および比較例1～4

S i O /炭素複合体を表1に示す構成のものに変更した以外は実施例1と同様にして負極を作製し、これらの負極を用いた以外は実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。ちなみにS i O /炭素複合体の炭素量はC V D処理時間で調整した。具体的には、実施例3で使用したS i O /炭素複合体におけるC V D処理時間は2.4時間であり、比較例1で使用したS i O /炭素複合体におけるC V D処理時間は3時間である。

[0157] 実施例6

前記リチウム含有複合酸化物Aに代えて前記リチウム含有複合酸化物Bを用いた以外は実施例1と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。

[0158] 実施例および比較例の各非水二次電池について、下記の貯蔵試験（25℃7日間貯蔵試験、45℃7日間貯蔵試験および45℃30日間貯蔵試験）を行った。

[0159] <25℃7日間貯蔵試験>

実施例および比較例の各電池について、25℃で、1Cの定電流および電圧4.35Vの定電圧による定電流一定電圧充電（総充電時間：3時間）を行った後、1Cで定電流放電（放電終止電圧：2.7V）を行い、初期放電容量（mAh）を測定した。

[0160] 初期放電容量測定後の各電池について、25℃で0.5Cの定電流および電圧4.35Vの定電圧による定電流一定電圧充電（総充電時間：1時間）を行い、その後に25℃の恒温槽で7日間貯蔵した。その後、各電池を恒温

槽から取り出して 1 C で定電流放電（放電終止電圧：2.7 V）を行った。

[0161] 前記貯蔵後の各電池について、放電容量を確認するために、初期放電容量測定時と同じ条件で定電流一定電圧充電および定電流放電を行って、25℃7日間貯蔵後の放電容量を求めた。そして、25℃7日間貯蔵後の放電容量を、前記の初期放電容量で除した値を百分率で表して、容量維持率を算出した。

[0162] <45℃7日間貯蔵試験>

実施例および比較例の各電池（25℃7日間貯蔵試験を行ったものとは別の電池）について、恒温槽での貯蔵温度を45℃に変更した以外は、25℃7日間貯蔵試験と同じ方法で初期放電容量および45℃7日間貯蔵後の放電容量を測定して、容量維持率を算出した。

[0163] <45℃30日間貯蔵試験>

実施例および比較例の各電池（25℃7日間貯蔵試験および45℃7日間貯蔵試験を行ったものとは別の電池）について、恒温槽での貯蔵時間を30日に変更した以外は、45℃7日間貯蔵試験と同じ方法で初期放電容量および45℃30日間貯蔵後の放電容量を測定して、容量維持率を算出した。

[0164] 負極に用いたSiO₂/炭素複合体の構成を表1に示し、前記の評価結果を表2に示す。なお、表2の初期放電容量には、25℃7日間貯蔵試験時に測定した値を、実施例1の非水二次電池における値を100とした場合の相対値として示す。

[0165]

[表1]

	SiO／炭素複合体						
	D _{10%} (μ m)	D _{50%} (μ m)	D _{90%} (μ m)	Si(220) 回折ピークの 半値幅 ($^{\circ}$)	I _a /I _b	複合体中の 炭素量 (質量%)	I ₅₁₀ /I ₁₃₄₃
実施例1	5	9	13	0.8	3.3	20	0.10
実施例2	4	7	12	0.8	3.3	20	0.10
実施例3	5	9	13	0.8	3.3	12	0.20
実施例4	5	9	13	0.6	3.6	20	0.10
実施例5	5	9	13	1.0	2.9	20	0.10
実施例6	5	9	13	0.8	3.3	20	0.10
比較例1	3	5	9	0.8	3.2	15	0.15
比較例2	5	9	13	0.4	4.1	20	0.10
比較例3	5	9	13	1.2	2.5	20	0.10
比較例4	6	11	16	0.8	3.4	20	0.10

[0166] [表2]

	初期放電容量 (%)	貯蔵特性 容量維持率 (%)		
		25°C7日間 貯蔵試験	45°C7日間 貯蔵試験	45°C30日間 貯蔵試験
実施例1	100	100	99	98
実施例2	100	100	98	97
実施例3	101	100	98	97
実施例4	99	100	99	98
実施例5	100	100	99	97
実施例6	106	100	99	98
比較例1	101	100	98	92
比較例2	92	100	99	98
比較例3	101	100	98	91
比較例4	92	100	99	98

[0167] 表1および表2から明らかなように、負極活物質に、平均粒子径D_{50%}およ

びS i の(220)回折ピークの半値幅が適正なS i Oと、黒鉛質炭素とを併用した実施例1～6の非水二次電池は、初期放電容量が大きく、また、25℃7日間、45℃7日間、および45℃30日間の貯蔵後の容量維持率がいずれも高く、優れた貯蔵特性を有している。

[0168] これに対し、平均粒子径 $D_{50\%}$ が小さすぎるS i Oを使用した比較例1の電池、およびS i の(220)回折ピークの半値幅が大きすぎるS i Oを使用した比較例3の電池は、45℃30日間の貯蔵後の容量維持率が低く、貯蔵特性が劣っている。また、S i の(220)回折ピークの半値幅が小さすぎるS i Oを使用した比較例2の電池、および平均粒子径 $D_{50\%}$ が大きすぎるS i Oを使用した比較例4の電池は、初期放電容量が小さい。

[0169] 本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、前記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、本発明は、これらの実施形態には限定されない。本発明の範囲は、前記の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0170] 本発明の非水二次電池は、貯蔵特性をはじめとする各種電池特性が良好であることから、これらの特性を生かして、小型で多機能な携帯機器の電源用途をはじめとして、従来から知られている非水二次電池が適用されている各種用途に好ましく用いることができる。

符号の説明

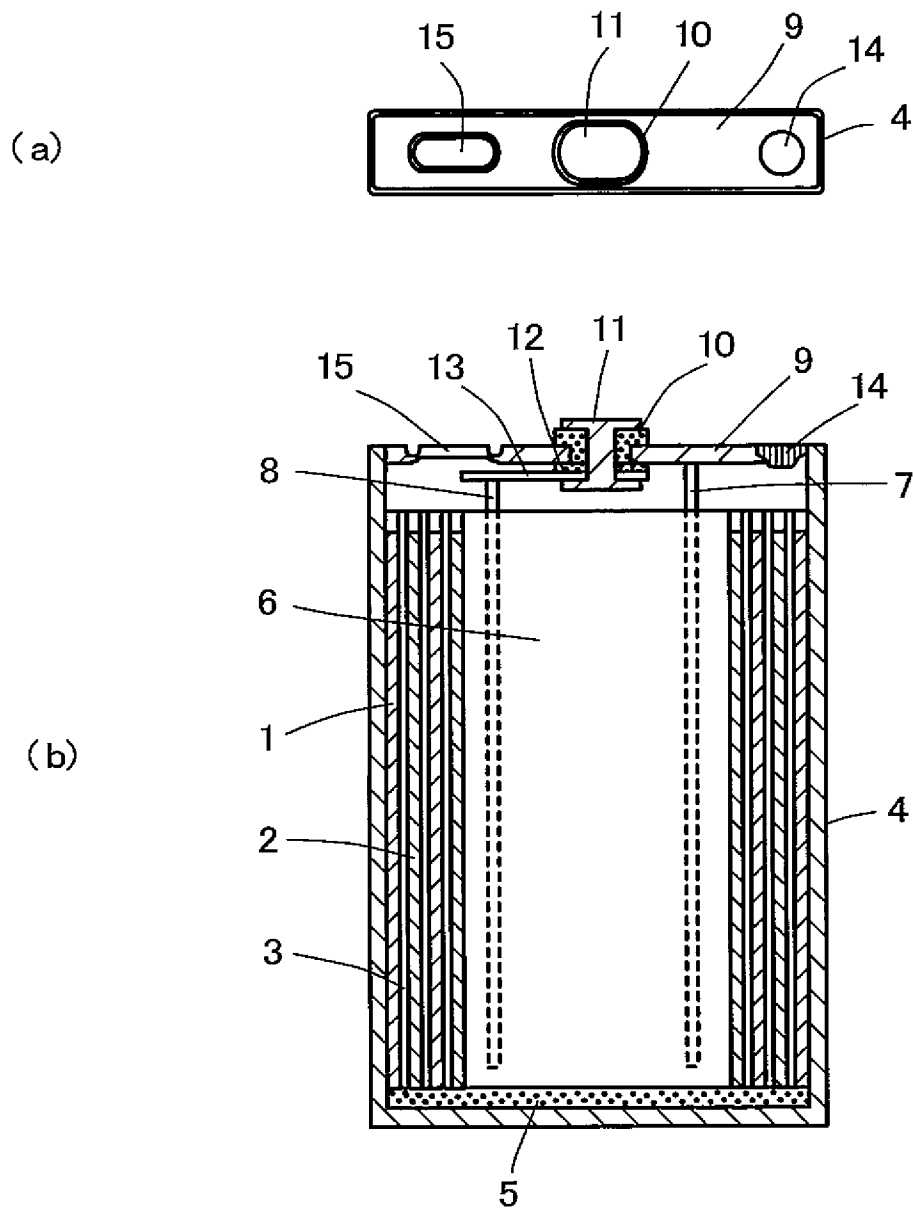
- [0171]
- | | |
|---|-------|
| 1 | 正極 |
| 2 | 負極 |
| 3 | セパレータ |

請求の範囲

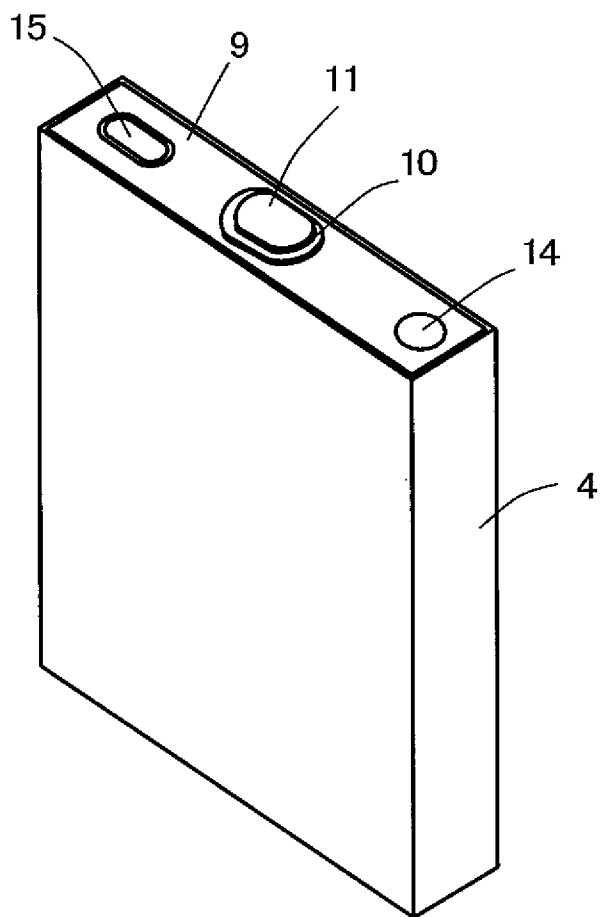
- [請求項1] Si と O とを構成元素に含む材料を含有し、レーザー回折散乱法により求められる平均粒子径 $D_{50\%}$ が $6 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、かつ $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折法により求められる Si の (220) 回折ピークの半値幅が $0.6 \sim 1.0^\circ$ であることを特徴とする非水二次電池用負極活物質。
- [請求項2] レーザー回折散乱法により求められる $D_{10\%}$ および $D_{90\%}$ が、 $D_{10\%} : 4 \mu\text{m}$ 以下であり、 $D_{90\%} : 14 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 に記載の非水二次電池用負極活物質。
- [請求項3] 前記 Si と O とを構成元素に含む材料が、一般組成式 SiO_x (ただし、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ である) で表される材料である請求項 1 または 2 に記載の非水二次電池用負極活物質。
- [請求項4] $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折法による測定を行ったときに、 2θ が 28.4° の位置に認められる Si に由来する回折ピークの強度 I_a と、 2θ が 21.2° 付近の位置に認められる SiO_2 に由来する回折ピークの強度 I_b との比 I_a / I_b が、 $2.7 \sim 3.9$ である請求項 3 に記載の非水二次電池用負極活物質。
- [請求項5] 炭素材料との複合体を形成している請求項 1 ～ 4 のいずれに記載の非水二次電池用負極活物質。
- [請求項6] 波長が 532 nm の測定レーザーを用いてラマン分光分析をしたときに得られるラマンスペクトルにおいて、 Si に由来する 510 cm^{-1} のピークの強度 I_{510} と、炭素に由来する 1343 cm^{-1} のピークの強度 I_{1343} との比 I_{510} / I_{1343} が、 0.25 以下である請求項 5 に記載の非水二次電池用負極活物質。
- [請求項7] 正極活物質を含有する正極、負極活物質を含有する負極、セパレータおよび非水電解質を有する非水二次電池であって、
前記負極活物質に、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の非水二次電池用負極活物質と、黒鉛質炭素材料とを用いたことを特徴とする非水二

次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/48(2010.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C01B31/04(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/48, C01B31/02, C01B31/04, H01M4/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-071542 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 04 March 2004 (04.03.2004), paragraphs [0020] to [0038], [0067] to [0071], [0076] to [0077](examples 6, 7); paragraph [0114]; fig. 1 & US 2004/0033419 A1 & CN 1495944 A	1, 3-7 2
X Y	JP 2004-349057 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 09 December 2004 (09.12.2004), paragraphs [0016] to [0042], [0059] to [0062], [0076] to [0077](examples 15, 16); paragraphs [0079], [0111]; fig. 1 (Family: none)	1, 3-7 2

☒ 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
10 December, 2013 (10.12.13)

Date of mailing of the international search report
17 December, 2013 (17.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074969

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	JP 2004-327190 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 November 2004 (18.11.2004), paragraphs [0009] to [0027], [0041] to [0042], [0044] to [0045] (example 2); fig. 1 (Family: none)	1, 3-7 2
X Y	WO 2012/036127 A1 (Hitachi Maxell Energy, Ltd.), 22 March 2012 (22.03.2012), paragraphs [0013] to [0046], [0107], [0121] (examples 1 to 4) & JP 2012-227154 A & US 2012/0288742 A1 & EP 2618406 A1 & KR 10-2012-0080256 A & CN 102792493 A	1, 3-7 2
Y	JP 2009-224168 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), paragraphs [0018] to [0019], [0061] & US 2009/0239151 A1 & EP 2104175 A2 & KR 10-2009-0099487 A & CN 101567438 A	2
A	JP 2008-282819 A (Toshiba Corp.), 20 November 2008 (20.11.2008), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2006-092969 A (Toshiba Corp.), 06 April 2006 (06.04.2006), entire text & US 2006/0068287 A1 & KR 10-2006-0051615 A & CN 1794494 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/48(2010.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C01B31/04(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/48, C01B31/02, C01B31/04, H01M4/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2004-071542 A（日本電池株式会社）2004.03.04, [0020]-[0038], [0067]-[0071], [0076]-[0077]（実施例 6, 7）, [0114], 図 1 & US 2004/0033419 A1 & CN 1495944 A	1, 3-7 2
X Y	JP 2004-349057 A（日本電池株式会社）2004.12.09, [0016]-[0042], [0059]-[0062], [0076]-[0077]（実施例 15, 16）, [0079], [0111], 図 1（ファミリーなし）	1, 3-7 2

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉田 安子

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

4 X

4 4 9 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2004-327190 A (信越化学工業株式会社) 2004. 11. 18, [0009]-[0027], [0041]-[0042], [0044]-[0045] (実施例 2), 図 1 (ファミリーなし)	1, 3-7 2
X Y	WO 2012/036127 A1 (日立マクセルエナジー株式会社) 2012. 03. 22, [0013]-[0046], [0107], [0121] (実施例 1-4) & JP 2012-227154 A & US 2012/0288742 A1 & EP 2618406 A1 & KR 10-2012-0080256 A & CN 102792493 A	1, 3-7 2
Y	JP 2009-224168 A (信越化学工業株式会社) 2009. 10. 01, [0018]-[0019], [0061] & US 2009/0239151 A1 & EP 2104175 A2 & KR 10-2009-0099487 A & CN 101567438 A	2
A	JP 2008-282819 A (株式会社東芝) 2008. 11. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2006-092969 A (株式会社東芝) 2006. 04. 06, 全文 & US 2006/0068287 A1 & KR 10-2006-0051615 A & CN 1794494 A	1-7