



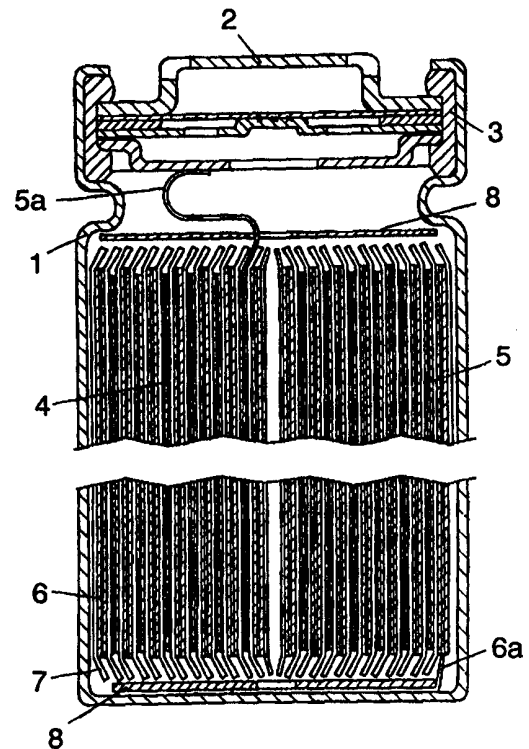
<p>(51) 国際特許分類7 H01M 4/02, 4/38, 4/58, 10/40</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/33401</p> <p>(43) 国際公開日 2000年6月8日(08.06.00)</p>																																									
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06687</p> <p>(22) 国際出願日 1999年11月30日(30.11.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr><td>特願平10/342905</td><td>1998年12月2日(02.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/342906</td><td>1998年12月2日(02.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/342897</td><td>1998年12月2日(02.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/342898</td><td>1998年12月2日(02.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/342901</td><td>1998年12月2日(02.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/342902</td><td>1998年12月2日(02.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/342895</td><td>1998年12月2日(02.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/342896</td><td>1998年12月2日(02.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/342899</td><td>1998年12月2日(02.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/342900</td><td>1998年12月2日(02.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/342881</td><td>1998年12月2日(02.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/342882</td><td>1998年12月2日(02.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/342883</td><td>1998年12月2日(02.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/342884</td><td>1998年12月2日(02.12.98)</td><td>JP</td></tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP] 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)</p>	特願平10/342905	1998年12月2日(02.12.98)	JP	特願平10/342906	1998年12月2日(02.12.98)	JP	特願平10/342897	1998年12月2日(02.12.98)	JP	特願平10/342898	1998年12月2日(02.12.98)	JP	特願平10/342901	1998年12月2日(02.12.98)	JP	特願平10/342902	1998年12月2日(02.12.98)	JP	特願平10/342895	1998年12月2日(02.12.98)	JP	特願平10/342896	1998年12月2日(02.12.98)	JP	特願平10/342899	1998年12月2日(02.12.98)	JP	特願平10/342900	1998年12月2日(02.12.98)	JP	特願平10/342881	1998年12月2日(02.12.98)	JP	特願平10/342882	1998年12月2日(02.12.98)	JP	特願平10/342883	1998年12月2日(02.12.98)	JP	特願平10/342884	1998年12月2日(02.12.98)	JP	<p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</p> <p>笠松真治(KASAMATSU, Shinji)[JP/JP] 〒576-0034 大阪府交野市天野が原4-28-106 Osaka, (JP)</p> <p>芳澤浩司(YOSHIZAWA, Hiroshi)[JP/JP] 〒573-0151 大阪府枚方市藤阪北町22-5-506 Osaka, (JP)</p> <p>岡村一広(OKAMURA, Kazuhiro)[JP/JP] 〒573-0013 大阪府枚方市星丘2-44-4 Osaka, (JP)</p> <p>越名 秀(KOSHINA, Hizuru)[JP/JP] 〒572-0019 大阪府寝屋川市三井南町30-2-214 Osaka, (JP)</p> <p>島村治成(SHIMAMURA, Harunari)[JP/JP] 〒573-1103 大阪府枚方市樟葉野田2-56-3 Osaka, (JP)</p> <p>新田芳明(NITTA, Yoshiaki)[JP/JP] 〒573-1122 大阪府枚方市西船橋1-53-6 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 岩橋文雄, 外(TWAHASHI, Fumio et al.) 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平10/342905	1998年12月2日(02.12.98)	JP																																									
特願平10/342906	1998年12月2日(02.12.98)	JP																																									
特願平10/342897	1998年12月2日(02.12.98)	JP																																									
特願平10/342898	1998年12月2日(02.12.98)	JP																																									
特願平10/342901	1998年12月2日(02.12.98)	JP																																									
特願平10/342902	1998年12月2日(02.12.98)	JP																																									
特願平10/342895	1998年12月2日(02.12.98)	JP																																									
特願平10/342896	1998年12月2日(02.12.98)	JP																																									
特願平10/342899	1998年12月2日(02.12.98)	JP																																									
特願平10/342900	1998年12月2日(02.12.98)	JP																																									
特願平10/342881	1998年12月2日(02.12.98)	JP																																									
特願平10/342882	1998年12月2日(02.12.98)	JP																																									
特願平10/342883	1998年12月2日(02.12.98)	JP																																									
特願平10/342884	1998年12月2日(02.12.98)	JP																																									

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称 非水電解質二次電池

(57) Abstract

A non-aqueous electrolyte secondary cell comprising positive and negative plates capable of absorbing/releasing lithium, a non-aqueous electrolyte, and a separator or solid electrolyte is characterized in that the negative plate is made chiefly of composite particles of which at least part of the core particles containing at least one kind among tin, silicon, and zinc as a constituent element are coated with a solid solution or an intermetallic compound consisting of the constituent element constituting the core particles and a specific element except the constituent element and in that the porosity of the negative plate mixture layer lies between 10% and 50%. Internal short-circuit between the positive and negative plates due to expansion of the negative plate material can be prevented, the capacity is high, the charging/discharging characteristics are excellent, and rapid charging is possible by adopting the above structure or a structure in which further the amount of non-aqueous electrolyte and the thickness of the separator are specified.



(57)要約

本発明はリチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極、非水電解液およびセパレータ、又は固体電解質とを備えた非水電解質二次電池に関する。負極は、錫、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の少なくとも一部を、核粒子を構成する元素と核粒子の構成元素を除く特定の元素との固溶体、または金属間化合物で被覆した複合粒子を含むものであり、かつ、負極合剤層の多孔度は10%以上50%以下とすることを特徴とする。これらの構成、あるいは非水電解液の量、セパレータの厚みなどをさらに限定した構成を採用することにより、負極材料の膨張によって生じる正負極間の内部短絡を抑制することができ、高容量かつ充放電サイクル特性に優れ、かつ、急速充電などに適した電池を提供することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア			TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

非水電解質二次電池

技術分野

5 本発明は、非水電解質二次電池に関するもので、特に、負極材料、セパレータおよび、電解液量の改良により、充放電容量および充放電サイクル寿命などの電気化学特性が改善された、非水電解質二次電池（以下単に電池という）に関するものである。さらに本発明は、正負極材料および極板のバランス設計により充放電容量、充放電サイクル寿命および電池保存性などの電気化学特性が改善された、電池に関するものである。

10

背景技術

近年、携帯情報端末、携帯電子機器等の移動体通信機器、携帯電子機器の主電源、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを動力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリット電気自動車等に利用されている非水電解質を使用したリチウム二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度である特長を有している。しかし、負極材料としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、エネルギー密度は高いが、充電時に負極にデンドライトが析出し、充放電を繰り返すことによりデンドライトがセパレータを突き破って正極側に達し、内部短絡を起こす恐れがあった。また、析出したデンドライトは比表面積が大きいことにより反応活性度が高く、その表面で電解液中の溶媒と反応して電子伝導性を持たない固体電解質的な界面皮膜を形成する。そのため電池の内部抵抗が高くなったり、電子伝導のネットワークから孤立した粒子が存在するようになり、これらが電池の充放電効率を低下させる要因となっている。これらの理由でリチウム金属を負極材料に用いたリチウム二次電池は、信頼性が低く、サイクル寿命が短いという問題があった。

25 現在、リチウム二次電池は負極材料として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を使用し実用化に至っている。通常、炭素負極には金属リチウムは析出しないため、デンドライトによる内部短絡の問題はない。しかし、現在使用されている炭素材料の一つである黒鉛の理論容量は 372 mA h/g であり、 Li 金属単体の理論容量の 10 分の 1 程度と少ない。

他の負極材料として、リチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料が知られている。例えば、スズ (Sn)、ケイ素 (Si)、亜鉛 (Zn) のリチウムを最も含む化合物の組成式は、それぞれ $Li_{22}Sn_5$ 、 $Li_{22}Si_5$ 、 $LiZn$ であり、この組成範囲では金属リチウムは通常析出しないため、デンドライトによる内部短絡の問題はない。そして、これら化合物と各単体材料との間の電気化学容量はそれぞれ 993mAh/g 、 4199mAh/g 、 410mAh/g であり、いずれも黒鉛の理論容量よりも大きい。

また他の化合物負極材料として、特開平7-240201号公報には遷移元素からなる非鉄金属の珪化物が、特開平9-63651号公報には4B族元素及びP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造が CaF_2 型、ZnS型、 $AlLiSi$ 型のいずれかからなる負極材料などが提案されている。

しかしながら、上記の高容量の負極材料には、それぞれ以下に示すような課題がある。

15 リチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料の負極材料は共通して、炭素負極材料にくらべて充放電サイクル特性が悪い。その原因は負極材料の体積膨張と収縮による負極材料の破壊のためと推定される。

一方、上述の単体材料と異なり、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物や4B族元素及びP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造が CaF_2 型、ZnS型、 $AlLiSi$ 型のいずれかからなる負極材料などは、20 サイクル寿命特性の改善された負極材料としてそれぞれ特開平7-240201号公報、特開平9-63651号公報に提案されている。

特開平7-240201号公報に示された遷移元素からなる非鉄金属の珪化物負極材料を用いた電池は実施例と比較例に示された1サイクル目、50サイクル目、100サイクル目の電池容量から、リチウム金属負極材料と比較して充放電25 サイクル特性は改善されているが、天然黒鉛負極材料と比較して電池容量は最大でも12%程度しか増加していない。

また、特開平9-63651号公報に示された材料は、その実施例と比較例に $Li-Pb$ 合金負極材料よりも充放電サイクル特性が改善されており、かつ黒鉛

負極材料よりも高容量であることが示されている。しかし、10～20サイクルまでの充放電サイクルで放電容量の減少が著しく、最も良好と思われる Mg_2Sn においても約20サイクル後には初期容量の70%程度に減少している。

一方、正極活物質としては高い充放電電圧を示すリチウム遷移金属複合酸化物、
5 例えば $LiCoO_2$ （例えば特開昭55-136131号公報）や、さらに高容量を目指した $LiNiO_2$ （例えば米国特許第4302518号）、複数の金属元素とリチウムの複合酸化物（例えば $Li_yNi_xCo_{1-x}O_2$:特開昭63-299056号公報、 $Li_xM_yN_zO_2$ （但し、MはFe、Co、Niの中から選ばれた少なくとも一種で、NはTi、V、Cr、Mnの中から選ばれた少なくとも一種）：
10 特開平4-267053号公報）を正極活物質に用い、リチウムイオンの挿入、離脱を利用した非水電解質二次電池が提案されている。

特に $LiNiO_2$ は原料であるNiの供給量が安定しており、安価でしかも高容量が期待されるため活発に研究開発が行われている。

これまで報告されている正極活物質（特に $Li_yNi_xM_{1-x}O_2$ （MはCo、Mn、Cr、Fe、V、Alからなる群から選ばれた少なくとも1種類であり、xは $1 \geq x \geq 0$ 。5）では、通常電池として使用される電位領域（Liに対して4.3V～2V）において1回目の充電（リチウムの脱離反応）と、放電（リチウムの挿入反応）の間に大きな充放電容量差があることが知られている。（例えばA. Rougier et al. Solid State Ionics 90, 83(1996)）。このような正極材料と
20 同じ理論容量の複合粒子材料を負極に用いた電池の初充電および初放電時の正極および負極の電位挙動を図2に模式的に示す。

図2において、(A-B)は正極の初充電電気量、(B-C)は正極の初放電容量および(C-A)は正極の不可逆容量である。(A'-B')は負極の初充電電気量で正極の(A-B)と同じ電気量である。(B'-C')は負極の初放電可能容量で、(C'-A')は負極の不可逆容量である。負極の初放電可能容量(B'-C')は、正極の初放電容量(B-C)より、(C'-D)相当だけ容量が大きいので、電池の初放電容量は正極の初放電容量(B-C)によって規制される。初放電以降の充放電サイクルは、正極は(B-C)間を、負極は(B-C)と同じ容量の(B'-D)間を可逆的に反応が推移することになる。従って、負極の
25

(C' - D) 相当容量のリチウムが電池の充放電反応に寄与できない「死にリチウム」として負極内に残存し、電池の容量低下の原因となる。

そこで、初充電後の正負極の初放電容量が同じになるように、正極の充填量を増やして正負極の理論容量を調整した場合、正負極の不可逆容量の (C - A) と
5 (C' - A') との差の負極の「死にリチウム」相当の (C' - D) 分が負極を過充電することになる。

しかし、負極活物質の可逆な充電容量には限界があり、限界量を超えて充電をしようとする負極板表面に金属リチウムが析出し、析出したリチウムが電解液と反応することによって不活性化し、充放電効率を低下させ、サイクル寿命特性
10 が低下する。

また、逆に、正極容量より負極容量が著しく大きい場合は無駄な負極材料が電池内に充填されていることで電池の高容量化に不利な設計となる。

このような課題を解決させるために特開平 5 - 6 2 7 1 2 号公報で正、負極の容量比率が提案されている。しかし、これらの提案は全体の容量から計算される
15 もので実際には充電電流の大きさ充電電圧、正負極に使用する材料によっても大きく左右される。つまり、非常に長時間かけたゆっくりとした充電では特開平 5 - 6 2 7 1 2 号公報のように全体の容量比のみで規制しておけばよいのであるが、現在要求されている急速充電やパルス充電といった充電スピードを問題にする場合には不十分である。

20 充電スピードに関しては材料の比表面積が大きく関与している。もちろん比表面積が大きいほうが有利であるが、大きすぎるとガス発生など電池の保存劣化が大きくこれも適正な範囲がある。この点に関してはたとえば炭素材料を使用する場合には特開平 4 - 2 4 2 8 9 0 号公報や特開昭 6 3 - 2 7 6 8 7 3 号公報について好ましい比表面積が提案されている。その範囲は前者では 0. 5 から 1 0 m
25 $^2/g$ で後者は 1. 0 m^2/g 以上である。一方、特開平 4 - 2 4 9 0 7 3 号公報および特開平 6 - 1 0 3 9 7 6 号公報に正極材料の比表面積の好ましい範囲が提案されている。その範囲は前者では 0. 0 1 から 3 m^2/g で後者は 0. 5 から 1 0 m^2/g である。

しかし、電池として考える場合は正極と負極の吸蔵・放出能力バランスが重要

で個々の能力のみを規定したのでは意味がない。つまり、従来行われているように正極および負極材料の比表面積を個々に規定したもので満足のものではない。

本発明は上記した従来の電池の課題を解決しようとするものである。

5

発明の開示

本発明はリチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極、非水電解液およびセパレータまたは固体電解質とを備えた非水電解質二次電池に関する。負極は、主たる材料として、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の周囲の少なくとも一部を、核粒子を構成する元素と核粒子の構成元素を除く周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体または金属間化合物で覆われてなる複合粒子を使用することを特徴とする。

また、上記複合粒子は、電池性能改善のため、鉄、鉛およびビスマスから選ばれた少なくとも1種の微量元素を含むことができる。微量元素の添加量は0.0005重量%ないしは0.002重量%以上である。

また、負極の合剤層の多孔度は10%以上50%以下である。なお、この合剤層の多孔度は、(合剤層の空間部分の総容積) / (合剤層の総容積) × 100 (%) で表される。

また、本発明は電池の電池容器内に含まれる正極材料と負極材料の合計重量の1g当たりの非水電解液量を0.1ml以上0.4ml以下とすることで極板間の電解液量を最適に保持させたものである。

更に本発明の電池の正負極間に存在するセパレータの厚みは15μm以上40μm以下であり、かつセパレータの突き刺し強度が200g以上であることを特徴とする。

更に、本発明の電池は負極材料に、 $(C_xF)_n$ ($1 \leq x < 20$) で表されるフッ素化した炭素化合物または、充電することにより金属まで電気化学的に還元される金属化合物を添加したものである。

更に本発明の電池は、(負極材料の比表面積) / (正極材料の比表面積) の値を

0. 3～12とする。または、正極板を作用極としリチウム金属を対極に用いた電気化学セルにおいて10kHzから10MHzの周波数領域でインピーダンスを測定し複素平面上に描く半円弧の直径をR1とし、負極板を作用極としてリチウム金属を対極に用いた電気化学セルにおいて10kHzから10MHzの周波数領域でインピーダンスを測定し複素平面上に描く半円弧の直径をR2としたとき、R2/R1の値が0.01から15となる様にしたものである。R2/R1の値により、負極材料の比表面積と正極材料の比表面積とを推定するものである。
- 5 上記構成により、負極材料の膨張によって生じる正負極間の内部短絡を抑制することができ、高容量かつ充放電サイクル特性に優れ、かつ、急速充電などに適した電池を提供することができる。
- 10

図面の簡単な説明

- 第1図は本発明の円筒型電池の縦断面図、第2図は従来のリチウム二次電池の一回目の充・放電の概念図、第3図は本発明の第6の実施形態にかかるリチウム
- 15 二次電池の一回目の充・放電の概念図、第4図は正負極材料の比表面積比に伴うサイクル寿命及び保存劣化率変化を示す図、第5図はインピーダンス測定の複素表面図、第6図は正負極材料の比表面積比に伴うサイクル寿命及び保存劣化率変化を示す図である。

20 発明を実施するための最良の形態

- 本発明で用いられる負極材料は、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相Bによって被覆した複合粒子を使用する。固相Aはスズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、固相Bはスズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種と、前記構成元素を除いた周期表の2族元素、遷移元素、12族、1
- 25 3族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物からなる。以下、上記負極材料を「複合粒子」と呼ぶ。負極材料として上記複合粒子を用いることで固相Bが固相Aの充放電で起きる膨張・収縮を抑える役割を担って充放電サイクル特性の優れた負極材料が得られる。

本発明の負極材料で固相Aは高容量のスズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含むことから主として充放電容量の高容量化に寄与しているものと考えられる。また固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を被覆している固相Bは充放電サイクル特性の改善に寄与している。固相Bに含有されるリチウム量は、通常、金属、固溶体、金属間化合物、それぞれ単独の場合より少ない。

すなわち、本発明で使用する負極材料は、高容量のスズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む粒子を、微細化が起こりにくい固溶体または金属間化合物で被覆したものである。被覆層の固溶体または金属間化合物が、電気化学的なりチウムの吸蔵・放出に伴って起こる核粒子の結晶構造変化すなわち大きな体積変化を拘束することができ、核粒子の微細化を抑制する。しかし、被覆粒子全体として、ある程度の体積変化はみられる。

そのため、充電時に負極材料が膨張することにより、負極板表面に存在する負極材料または導電材等が正負極間に位置するセパレータを部分的に突き破って、正負極間で微少短絡を起こす場合がある。本発明の負極材料の充放電による体積変化は黒鉛材料より大きく、黒鉛材料を負極に用いた従来の電池より顕著に起きる現象と思われる。

これに対し、本発明者らは正負極間に位置するセパレータの厚みを $15\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下とし、かつ前記セパレータの突き刺し強度を 200g 以上にすれば、負極材料の充電時の膨張による正負極間の微少短絡を抑制することができ良好な充放電サイクル特性を得ることができることを見出した。

つまり正負極間に位置するセパレータの厚みが $15\mu\text{m}$ 以下であると、負極板表面に存在する負極材料または導電材等が正負極間に位置するセパレータを部分的に突き破って、正負極間で微少短絡を起こす現象が生じる。一方、セパレータの厚みが $40\mu\text{m}$ 以上になると電池容器内に占めるセパレータの体積が増加し、正極と負極の充填量が減少するため、初期の充放電容量が低下する。

さらに本発明に使用するセパレータは、その物性の指標である「突き刺し強度」を限定したものである。「突き刺し強度」の測定方法を次に記す。

まず、セパレータを $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ に切り取り、両端部 5mm を治具に固定する。次に、径が 1mm でその先端が 0.5R の針を突き刺し速度 $2\text{mm}/\text{秒}$

でセパレータ中心部に対し突き刺し試験を行い、破断に至る最大荷重値を求める。この最大荷重を「突き刺し強度」とする。このようにして求めた突き刺し強度の値が200g以下のときは、セパレータの厚みが15 μ m以上であっても充電時に負極材料が膨張して、正負極間で微少短絡を起こす現象が生じ、良好な充放電サイクル特性を得ることができなかつた。

本発明に用いられるセパレータとしては、大きなイオン透過度と、所定の機械的強度を持ち、絶縁性で、多数の微孔を有する薄膜が用いられる。また、上記セパレータは一定温度以上で上記微孔を閉塞し、電池の内部抵抗を上昇させる機能を持つことが好ましい。セパレータには耐有機溶剤性と疎水性が要求されるため、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布または織布が用いられる。セパレータの微孔の直径は、電極シートより脱離した正負極材料、結着剤、導電剤が通過しない範囲であることが望ましく、例えば、0.01~1 μ mであるものが望ましい。セパレータの空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には30~80%であることが望ましい。

さらに電池容器内に含まれる前記リチウムの吸蔵・放出が可能な正極材料と前記負極材料との合計重量の1g当たりに対して非水電解液（以下電解液と記述）量が0.1ml以上0.4ml以下であることが望ましい。

すなわち、上記電解液量が0.1ml以上、かつ0.4ml以下であると、負極材料の膨張・収縮に伴う非水電解液量の変化が生じて正、負両電極表面の全面に電解液を十分保持し続けることができ、良好な充放電サイクル特性を得ることができる。

一方、電解液量が0.1ml/g以下であると、負極電極の一部に電解液が十分ゆきわたらない部分が生じる。そして電解液がゆきわたらない負極部と電解液が十分浸透している負極部とでは充放電時に流れる電流密度が大きく異なってくる。電解液が十分浸透している負極部では過剰量のリチウムイオンが電極反応に寄与し、負極材料の充電容量が増大する現象が起きる。その結果、負極材料が過剰にリチウムと反応した際に新たな構造へ変化してしまい、この結果、良好な充放電サイクル特性を得ることができない。

また電池容器内に存在する電解液量が0.4 ml/g以上であると、電極間より追い出された電解液量が過剰になるため、電池内の内圧が高くなり、その結果、液漏れ不良が生じやすく、好ましくない。

さらに、本発明の電池の負極材料に微量の不純物元素を添加することで、充
5 放電サイクル後の放電容量の維持率を向上することができる。また、負極材料にフッ素化した炭素化合物または、充電することにより金属まで電気化学的に還元されるその金属化合物を添加することでも放電容量の維持率を向上することができる。この維持率の向上は1ないし8%程度と一見小さなものであるが、この値
10 である。すなわち、残り10%の改善余地に関して1%の向上は10%の向上に相当する。更に、8%の改善は80%の改善に相当するものである。

さらに、本発明が関与する、電池に代表されるエネルギー技術に関しては1%の効率改善は全世界を総計すると極めて大きなエネルギーの節約になるのである。

更に本発明の電池は、負極材料を構成する合剤層の多孔度を10%以上50%
15 以下の範囲に設定する。負極の合剤層の多孔度を10%以上50%以下の範囲とするのは以下の理由からである。すなわち、多孔度が10%以下であると、電極材料の充填密度を上げることができるものの、電極内への十分な電解液量が浸透せず、従って負極材料が十分利用されなくなり、充放電サイクル特性が悪くなる。特に、本発明における負極材料の場合、固相Aを固相Bによって被覆することで、
20 粒子の膨張がかなり低減されているが、なお、数十%の膨張がみられる。このため、充放電サイクル特性への影響が顕著であり、体積膨張の少ない炭素材料等に比較して、電極内の空間部分が必要となる。つまり、多孔度が小さいと、負極材料がリチウムを吸蔵したときに電極内の空間体積が極端に減少し、電解液の保持量が減少する。さらに、極板自体が膨張収縮を繰り返すことによる合剤層の破損
25 にもつながる。一方、多孔度が50%以上であると、電解液の浸透性がよく負極材料の利用率は上がるものの、負極材料の絶対量は低下し、炭素材料を負極に用いた電池よりも高容量な電池を得ることができない。

電極の合剤層の多孔度を調整する方法としては、加圧ローラーにより調整する方法がある。その他、造孔剤を添加してその割合によっても調整することができ

る。

また本発明の電池は、(負極材料の比表面積) / (正極材料の比表面積) の値を 0.3 ~ 1.2 とする。または、正極板を作用極としリチウム金属を対極に用いた電気化学セルにおいて 10 KHz から 10 MHz の周波数領域でインピーダンスを測定し複素平面上に結果を描いた半円弧の直径を R1 とし、負極板を作用極としてリチウム金属を対極に用いた電気化学セルにおいて 10 kHz から 10 MHz の周波数領域でインピーダンスを測定し複素平面上に結果を描いた半円弧の直径を R2 とした時の R2 / R1 の値が 0.01 から 1.5 とする。

(負極材料の比表面積) / (正極材料の比表面積) の値が 1.2 以上であると満充電時に正極の電位が上昇しガス発生を促進させるため電池を充電状態で保存した場合容量劣化が著しく大きくなる。一方、上記値が、0.3 以下になると急速充電時に負極材料表面にリチウムが析出し電池のサイクル寿命が著しく劣化する。

電極材料を極板にした場合は結着剤や導電剤が混入されるので、(負極材料の比表面積) / (正極材料の比表面積) の値だけでは電池性能を十分に把握できない場合が起こることも考えられる。この場合、電極のインピーダンスを測定することで極板の単位面積あたりの充放電能力を推定できる。したがって、複素平面上に測定結果を描く半円弧の直径の比を規定することで極板の単位面積あたりの充放電能力を推定できる。

すなわち、R2 / R1 の値が 0.01 以下の場合は満充電時に正極の電位が上昇しガス発生を促進させるため電池を充電状態で保存した場合容量劣化が著しく大きくなる。一方、R2 / R1 の値が 1.5 以上の場合は急速充電時に負極材料表面にリチウムが析出し電池のサイクル寿命が著しく劣化する。

以下、本発明の電池に用いられる材料について詳細に説明する。

本発明の電池に用いられる正極および負極は、リチウムイオンを電気化学的かつ可逆的に挿入・放出できる正極活物質や負極材料を主体とし、それに導電剤、結着剤等を加えた合剤層を集電体の表面に塗着して作製されたものである。

次に、負極材料に用いる複合粒子の製造方法について述べる。

複合粒子の製造方法の一つとして、複合粒子を構成する各元素の仕込み組成の

溶融物を、乾式噴霧法、湿式噴霧法、ロール急冷法及び回転電極法などで急冷、凝固させ、その凝固物を、固溶体または金属間化合物の固相線温度より低い温度で熱処理するという方法がある。固相線温度は仕込み組成から決まるものである。溶融物の急冷凝固により、粒子の核として固相Aが析出し、同時にその周囲の全
5 面または一部を被覆する固相Bを析出させる。その後の熱処理により、各固相A、Bの均一性を高めることができる。また、上記熱処理をしない場合でも、本発明に適した複合粒子を得ることができる。また冷却方法は上記した以外でも十分に高速冷却可能な方法であれば用いることができる。

その他の製造方法としては、固相Aの粉末の表面に、固相Bを形成するのに必要
10 必要な元素からなる付着層を形成させ、それを、固相線温度より低い温度で熱処理するという方法がある。この熱処理により、固相A中の成分元素が付着層に拡散して、被覆層として固相Bが形成される。付着層の形成は、メッキ法またはメカニカルアロイング法などによって行うことができる。メカニカルアロイング法においては熱処理をしなくても良い。その他、付着層を形成可能な方法であれば用
15 いることができる。

負極用の導電材は、電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、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、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電
20 性繊維類、銅、ニッケル等の金属粉末類およびポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電材のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維が特に好ましい。

導電材の添加量は、特に限定されないが、負極材料に対して1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。また本発明の負極材料（複合粒子）
25 はそれ自身電子伝導性を有するため、別途導電材を添加しなくても電池として機能させることは可能である。この分複合粒子の添加量を増すことができる。

負極用結着剤は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明において好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレ

ンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (F E P)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (P F A)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (E T F E 樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン (P C T F E)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体 (E C T F E)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の (N a⁺) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の (N a⁺) イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の (N a⁺) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の (N a⁺) イオン架橋体を挙げる事ができる。これらの材料は単独又は混合物として用いることができる。またこれらの材料の中でより好ましい材料は、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の (N a⁺) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の (N a⁺) イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の (N a⁺) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の (N a⁺) イオン架橋体である。

負極用集電体は、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケルあるいはチタンを処理させたものなどが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500 μmのものが用いられる。

正極活物質には、リチウム含有または非含有の化合物を用いることができる。例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$ 、 $Li_xCo_yM_{1-y}O_z$ 、 $Li_xNi_{1-y}M_yO_z$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ (M=Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、Bのうち少なくとも一種)、(ここで $x=0\sim 1.2$ 、 $y=0\sim 0.9$ 、 $z=2.0\sim 2.3$)が挙げられる。ここで、上記の x 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。ただし、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物等の他の正極材料を用いることも可能である。また、複数の異なった正極材料を混合して用いることも可能である。正極活物質粒子の平均粒径は、特に限定はされないが、 $1\sim 30\mu m$ であることが好ましい。

正極用導電材は、用いる正極材料の充、放電電位において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛などのグラファイト類、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、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラックが特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、正極材料に対して $1\sim 50$ 重量%が好ましく、特に $1\sim 30$ 重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、 $2\sim 15$ 重量%が特に好ましい。

正極用結着剤は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。上記の負極用結着剤が好適に使用されるがその中でも、より好ましい材料はPVDF、PTFEである。

本発明に用いられる正極用集電体としては、用いる正極材料の充、放電電位において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、上記の負

極用集電体が好適に使用される。厚みは、特に限定されないが、1～500 μm のものが用いられる。

負極板と正極板に使用される電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を用いることができる。5 フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、電極合剤に対して0～30重量%が好ましい。

10 負極板と正極板の構成は、少なくとも正極合剤面の対向面に負極合剤面が存在していることが好ましい。

電解液は、非水溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）などの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1, 2-ジメトキシエタン（DME）、1, 2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の鎖状エーテル類、テ20 トラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導25 体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができる。これら溶媒は一種または二種以上を混合して使用する。なかでも環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合系または環状

カーボネートと鎖状カーボネート及び脂肪族カルボン酸エステルとの混合系が好ましい。

これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3 、 SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等を挙げることができる。これらは上記非水溶媒に単独又は二種以上を組み合わせることで溶解して電解液として使用することができるが、特に LiPF_6 を含ませることがより好ましい。

本発明における特に好ましい非水電解液は、ECとEMCを少なくとも含み、支持塩として LiPF_6 を含む電解液である。これら電解液を電池内に添加する量は、特に限定されない。正極材料や負極材料の量や電池のサイズによって必要量を用いることができる。支持電解質の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$ が好ましい。特に、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ とすることがより好ましい。

また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。

無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiI} - \text{LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4 - (1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、硫化リン化合物などが有効である。

有機固体電解質では、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンの誘導体、混合物、複合体などのポリマー材料が有効である。

さらに、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解液に添加することも有効である。例えば、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリ

アミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム塩、エチレングリコールジアルキルエーテル等を挙げることができる。

また、溶媒とその溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される有機電解液を吸収保持させたポリマー材料を正極合剤、負極合剤に含ませ、さらに有機電解液を
5 吸収保持するポリマーからなる多孔性のセパレータを正極、負極と一体化した電池を構成することも可能である。このポリマー材料としては、有機電解液を吸収保持できるものであればよいが、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体が好ましい。

負極材料に添加するフッ素化した炭素化合物は、 $(C_x F)_n$ ($1 \leq x < 20$)
10 で表されるもので、還元反応によりリチウムイオンと不可逆に反応する化合物である事が望ましい。特にサーマルブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、気相成長炭素繊維、熱分解炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、石油コークス、石炭コークス、石油系炭素繊維、石炭系炭素繊維、木炭、活性炭、ガラス状炭素、レーヨン系炭素繊維、PAN系炭素繊維
15 維のいずれか1種類以上をフッ素化したものあるいはこれらの混合物である場合に高い効果が得られる。

炭素化合物の添加量は電気容量として正負極の不可逆容量の差と同じ容量程度であることが望ましい。通常知られているフッ素化炭素 $(CF)_n$ 、 $(C_2F)_n$ はそれぞれ864mAh/g、623mAh/gの電気化学的当量を有するため、
20 炭素化合物の添加量は、複合粒子材料と炭素化合物の合計量の0.2%~15%の範囲である場合に最もその効果を発揮できる。

負極材料に添加する、還元反応により金属まで電気化学的に還元されるその金属化合物としては、正極と負極の間の電位領域で、還元反応によりリチウムイオンと反応する金属酸化物、金属硫化物、金属セレン化物、金属テルル化物が使用
25 できる。

金属酸化物としては Ag_2O 、 PbO 、 NiO 、 Ni_2O_3 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 CuO 、 Cu_2O 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 FeO_4 からなる群から選ばれた少なくとも一種がある。

金属硫化物としては Ag_2S 、 PbS 、 NiS 、 Ni_2S 、 Ni_3S_4 、 CoS 、

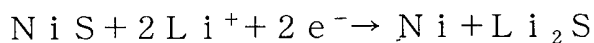
Co_2S_3 、 Co_3S_4 、 CuS 、 Cu_2S 、 Bi_2S_3 、 Sb_2S_3 、 Sb_2S_4 、 Sb_2S_5 、 CrS 、 Cr_2S_3 、 MnS 、 Mn_3S_4 、 MnS_2 、 FeS 、 Fe_2S_3 、 FeS_2 、 Mo_2S_3 、 MoS_2 からなる群から選ばれた少なくとも一種がある。

5 金属セレン化物としては、 Ag_2Se 、 PbSe 、 Co_2Se_3 、 Co_3Se_4 、 CuSe 、 Cu_2Se 、 Bi_2Se_3 、 Sb_2Se_3 、 Sb_2Se_5 、 Cr_2Se_3 からなる群から選ばれた少なくとも一種がある。

金属テルル化物としては、 Ag_2Te 、 PbTe 、 NiTe 、 Ni_2Te_3 、 CuTe 、 Cu_2Te 、 Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 からなる群から選ばれた少なくとも一種がある。

10 当然のことながらこれらの酸化物、硫化物、セレン化物、テルル化物の混合物であっても良い。前記化合物の添加量は、正極の不可逆容量を消費する分だけ添加すればよく、通常、複合粒子材料と上記化合物の合計量に対して0.2%~20%の範囲であることが望ましい。

これらの化合物は例えば NiS であれば次式で示されるように還元反応によつて金属ニッケルが生成する。



上記の反応で生成したニッケルは、負極活物質の充放電される電位領域では化学的かつ電気化学的に安定で、負極が放電される場合、酸化されることはなく不可逆性で金属状態を保つ。このように金属化合物が初充電時に金属を生成することにより、負極極板中の導電性を著しく向上させるため、負極の内部抵抗、分極を低減でき、高容量化が実現できる。

25 本発明による上記添加剤を用いた場合、負極より大きい正極の不可逆容量分を負極添加剤により充電消費させることができる。このため更に高エネルギー密度を持ち、且つサイクル特性の良好な電池が実現可能となる。また、上記還元反応の生成物はそれ以後リチウムとの化合物を作らないため、上記の反応は不可逆反応であり、リチウム放出反応は起こらない。すなわち、本発明における金属酸化物、金属硫化物、金属セレン化物、金属テルル化物においては、いずれも上記の不可逆反応が進行しリチウム放出反応は起こらないことを確認した。これは、リチウムを含有する従来の負極添加用化合物との際立った差異であり、これは本発

明の特徴である。

なお、還元反応によりリチウムイオンと反応する時の充電電気量は、以下の方法によって測定することが可能である。

5 添加する化合物（例えばNiS）に対し重量比で30%程度のアセチレンブラックを添加、混合した後 250 kg/cm^2 でペレットを作製しステンレス集電体に固定し作用極とする。対極および参照極に金属リチウムを用い、リチウム極に対して0Vに達するまで定電流で放電し電気量を測定する。測定に用いる電解液は電池に用いるものが最も好ましい。また、充電の際の電流密度は 0.1 mA/cm^2 以下であることが望ましい。

10 また、本発明は、正極材料として、初充放電効率が75~95%の範囲のリチウム含有ニッケル酸化物をベースとするリチウム含有金属酸化物を用いる場合により効果を発揮し得るものである。

第1図に本発明における円筒型電池の縦断面図を示す。正極板5及び負極板6がセパレータ7を介して複数回渦巻状に巻回されて電池ケース1内に収納されている。そして、上記正極板5からは正極リード5aが引き出されて封口板2に接続され、負極板6からは負極リード6aが引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。

電池ケースやリード板は、耐有機電解液性の電子伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、
20 アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。特に、電池ケースはステンレス鋼板、Al-Mn合金板を加工したもの、正極リードはアルミニウム、負極リードはニッケルが最も好ましい。また、電池ケースには、軽量化を図るため各種エンジニアリングプラスチック及びこれと金属の併用したものを
用いることも可能である。

25 絶縁リング8は極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池ケースの内圧上昇の対策として、電池ケースに切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法ある

いは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させてもよい。また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を
5 合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としては Li_2CO_3 、 LiHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 などの炭酸塩などがあげられる。

10 キャップ、電池ケース、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

本発明の電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、扁平型、角型、電気自動車等に用いる大型のものなどいずれにも適用できる。

15 また、本発明の電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いることができるが、特にこれらに限定されるわけではない。

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

20

（複合粒子の製造）

25 表1に本発明の実施例で用いた複合粒子の固相Aと固相Bの成分（単体元素、金属間化合物、固溶体）、仕込み時の元素比率、熔融温度、および固相線温度を示す。各元素の原料には市販の高純度試薬を使用した。各原料中の不純物を誘導結合プラズマ分析法で調べた結果を表2に示す。

複合粒子を構成する各元素の粉体またはブロックを、表1に示す仕込み比率で溶解槽に投入し、表1に示す熔融温度で溶解し、その熔融物をロール急冷法で急冷、凝固させ、凝固物を得た。続いて、その凝固物を表1に示す固相線温度より $10^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ 程度低い温度で不活性雰囲気下で20時間熱処理を行った。この

熱処理品をボールミルで粉碎し、篩で分級することにより45 μm 以下の複合粒子を得た。これらの複合粒子は電子顕微鏡観察結果から固相A粒子の周囲の全面または一部が固相Bによって被覆されていることが確認できた。

(負極板)

- 5 負極板6は、上記条件で合成された複合粒子75重量%に対し、炭素粉末20重量%とポリフッ化ビニリデン樹脂5重量%を混合し、これらを脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

(正極板)

- 10 正極板5は、コバルト酸リチウム粉末85重量%に対し、炭素粉末10重量%とポリフッ化ビニリデン樹脂5重量%を混合し、これらを脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

(電解液)

- 15 電解液にはECとEMCの体積比1:1の混合溶媒に、LiPF₆を1.5モル/l溶解したものを使用した。

実施の形態1

- 20 実施の形態1においては、正負極間に位置するセパレータの突き刺し強度を300g程度付近に限定し、かつセパレータの厚みが(1)10 μm 、(2)13 μm 、(3)15 μm 、(4)20 μm 、(5)30 μm 、(6)40 μm 、(7)45 μm とした。なおセパレータの材質はポリエチレン製の多孔膜を用いた。

- 25 以上のようにして、表1に示す材料を負極に用い、セパレータの厚みの異なった電池を作製した。尚、作製した円筒型電池は直径18mm、高さ65mmである。これらの電池を100mAの定電流で、まず4.1Vになるまで充電した後、100mAの定電流で2.0Vになるまで放電する充放電サイクルを繰り返した。また充放電は20°Cの恒温槽の中で行った。尚、充放電は100サイクルまで繰り返し行い、初期の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比を容量維持率として表3に示す。

また比較のため、同様の円筒型電池を、負極材料に黒鉛材料を用いて作製したところ、初期の放電容量で1510mAh、100サイクル目の容量維持率が92%が得られた。

- 表3を見て明らかなように、セパレータの突き刺し強度が300g程度の時、
- 5 セパレータの厚みが15 μ m以上、かつ40 μ m以下である電池3~6で黒鉛材料を用いて作成した電池より高容量でかつ容量維持率が85%以上と充放電サイクル特性が優れていることがわかった。これに対してセパレータの厚みが15 μ m以下であった電池は容量維持率が60%以下となり十分な特性を得ることができなかつた。
- 10 この容量劣化が生ずる原因は、セパレータの厚みが15 μ m以下では充電時の負極材料の体積膨張により、負極板表面に存在する負極材料または導電材等が正負極間に位置するセパレータを部分的に突き破って、正負極間で微少短絡を起こす現象が生じるためと考えられる。

- 一方、セパレータの厚みが45 μ m以上では、微少短絡によるサイクル劣化は
- 15 ないものの、電池容器内に占めるセパレータの体積が増加し、その分正極と負極の充填量が減少するため初期の放電容量が黒鉛材料を負極として用いた電池と同程度となり、高容量電池の実現が困難であった。

実施の形態2

- 20 実施の形態2においては、正負極間に位置するセパレータの厚みを15 μ mに限定し、かつセパレータの突き刺し強度が152g、204g、303g、411gであるセパレータを用意した。なおセパレータの材質にはポリエチレン製の多孔膜を用いた。

- 第1の実施形態と同様にして、セパレータの突き刺し強度の異なった電池を作
- 25 製した。結果を表4に示す。表4から明らかなように、セパレータの突き刺し強度が200g以上であると電池容量維持率が85%以上と充放電サイクル特性が優れていることがわかった。これに対してセパレータの突き刺し強度が200g以下であった電池は容量維持率が40%程度となり十分な特性を得ることができなかつた。

この容量劣化が生ずる原因は、セパレータの突き刺し強度が小さい電池では、充電時の負極材料の体積膨張により、負極板表面に存在する負極材料または導電材等が正負極間に位置するセパレータを部分的に突き破って、正負極間で微少短絡を起こす現象が生じるためと考えられる。

- 5 なお本実施の形態では、セパレータの厚みを本発明で限定する $15\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下の範囲の中で一番小さい値である $15\ \mu\text{m}$ に限定して、突き刺し強度の違うセパレータを用意して電池を作成したが、本発明で限定する厚みで突き刺し強度が $200\ \text{g}$ 以上であれば、微少短絡を起こさないことは第1、第2の実施の形態の結果から容易に推察できる。
- 10 また本実施の形態では、負極材料に材料Aのみを用いたが、その他の材料においても同様な効果が得られた。
- さらに実施形態1、2では、セパレータの材質がポリエチレン製の多孔膜を用いたが、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマーを用いても同様な効果が得られた。
- 15 なお負極材料を構成する元素は、固相AがSnの場合、固相Bの構成元素である2族元素としてMg、遷移元素としてFeおよびMo、12族元素としてZnおよびCd、13族元素としてIn、14族元素としてPbを用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。
- また、固相AがSiの場合、2族元素としてMg、遷移元素としてCoおよびNi、12族元素としてZn、13族元素としてAl、14族元素としてSnを用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。また固相AがZnの場合、2族元素としてMg、遷移元素としてCuおよびV、12族元素としてCd、13族元素としてAl、14族元素としてGeを用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。
- 25 また負極材料構成元素の仕込み比率については、特に限定されたものではなく、複合粒子の相が2相になり、1相（固相A）が主にSn、Si、Znを主体とした相で、もう一つ別の相（固相B）がその周りを一部または全部を被覆するような状態になればよく、仕込み組成を特に限定するものではない。相Bは表1に示した固溶体、金属間化合物のみからなるだけでなく、それぞれの各固溶体、金属

間化合物を構成している元素やそれ以外の元素が微量存在している場合も含まれる。

実施の形態 3

5 実施の形態 3 においては、電池容器内に含まれるコバルト酸リチウムの重量と負極材料の重量との合計重量に対して、電解液量を 0.05 ml/g、0.10 ml/g、0.15 ml/g、0.20 ml/g、0.25 ml/g、0.40 ml/g、0.45 ml/g とした。

10 以上のようにして、実施の形態 1 と同様にして、電解液量の異なった電池を作製した。尚、作製した円筒型電池は直径 18 mm、高さ 65 mm である。これらの電池を 100 mA の定電流で、まず 4.1 V になるまで充電した後、100 mA の定電流で 2.0 V になるまで放電する充放電サイクルを繰り返した。また充放電は 20℃ の恒温槽の中で行った。尚、充放電は 100 サイクルまで繰り返し
15 行い、初期の放電容量に対する 100 サイクル目の放電容量の比を容量維持率として表 5 に示す。またサイクル中に発生した液漏れ不良についても確認した。表 5 を見て明らかのように、電解液量が 0.1 ml/g 以上、かつ 0.4 ml/g 以下である電池は黒鉛材料を用いて作成した電池より高容量でかつ容量維持率が 85% 以上と充放電サイクル特性が優れていることがわかった。これに対して電
20 解液量が 0.1 ml/g 以下あるいは 0.4 ml/g 以上であった電池は、容量維持率が 85% に達しないなど、十分な特性を得ることができなかった。

この容量劣化が生ずる原因は、電解液量を 0.05 ml/g の電池では複合粒子の体積膨張により電解液が負極電極の一部に十分行き渡らない部分が生じ、その一方で十分浸透している負極部では過剰量のリチウムイオンが電極反応に寄与して負極材料の充電容量が増大してしまい、負極材料が充放電サイクル特性が良
25 好でない構造が変化してしまったためと思われる。一方、電解液量を 0.45 ml/g の電池では作製した電池のうち、半数以上がサイクル途中での液漏れ不良が確認された。これは電解液が過剰に存在したため、極板間より追い出され、電池の内圧が上昇したためと考えられる。

実施の形態 4

実施の形態 1 と同様にして、表 1 における材料を負極に用いて、負極の合剤層の多孔度がそれぞれ 5 %、10 %、20 %、30 %、40 %、50 %、60 % となるように電池を作製した。多孔度は加圧ローラによる圧延の度合いにより調整し、また、電極の厚さは一定となるようにした。また、多孔度の測定は、電池組立前に行った。尚、作製した円筒型電池は直径 18 mm、高さ 65 mm である。

これらの電池を 100 mA の定電流で、まず 4.1 V になるまで充電した後、100 mA の定電流で 2.0 V になるまで放電する充放電サイクルを繰り返した。また充放電は 20 °C の恒温槽の中で行った。尚、充放電は 100 サイクルまで繰り返し行い、初期の放電容量に対する 100 サイクル目の放電容量の比を容量維持率として表 6 に示す。

表 6 を見て明らかのように、いずれの材料においても、合剤層の多孔度が 10 % 以上である電池では容量維持率が 85 % 以上の良好な充放電サイクルを示した。また、多孔度が 50 % 以下である電池では 100 サイクル後の放電容量が 1500 mAh 以上であることが示された。この 1500 mAh という値は炭素材料を負極に用いて、多孔度 35 % で本実施例と同サイズの電池を作製した場合の放電容量に匹敵するものである。従って、多孔度が 10 % 以上 50 % 以下であれば、炭素材料を負極材料として用いた電池よりも高容量で、充放電サイクル特性にも優れた電池を提供することができた。

20

実施の形態 5

実施の形態 1 の電池番号 3 (セパレータ厚み 20 μ m) と同様にして、負極材料中に一定量の微量の不純物元素を混入して複合粒子を製造した。添加した元素とその添加量、初期放電容量、100 サイクル目の放電容量および放電容量維持率を表 7 に示す。表 7 において、元素含有量は、本来負極材料中に含まれる不純物元素と、添加した元素との合計量である。表 7 から、複合粒子に鉄、鉛、ビスマスなどの元素を 0.0005 重量%ないし 0.0020 重量%添加することにより、放電容量維持率が 1 ないし 4 % 向上していることが判る。

実施の形態6

実施例1の電池番号3（セパレータ厚み20 μ m）と同様にして電池を製造した。負極中には複合粒子と $(C_xF)_n$ （ $1 \leq n < 20$ ）で表されるフッ素化した炭素化合物を混合使用した。炭素化合物の添加量は、複合粒子と炭素化合物の合計量の4%とした。比較のために、従来の電池に使用されているグラファイトと同じ炭素化合物を添加した電池も検討した。結果を表8に示す。表8と、表3との比較から、本実施の形態の電池は炭素化合物を添加していないものに対して放電容量維持率が著しく向上していることが判る。また、グラファイトを使用した電池に対して、初期放電容量が著しく高いことが判る。

10 第3図は、本実施例の電池の初充電および初放電における正、負両電極の電位挙動を示す模式図である。第3図において（A-B）は正極の初充電電気量、（B-C）は正極の初放電容量および（C-A）は正極の不可逆容量である。（A'-B'）は負極の初充電電気量で正極の（A-B）と同じ電気量である。負極の初充電は、まず負極に添加したフッ素化した炭素化合物が電気化学的に還元され（A'-C'）分が充電され終わってから主要材料の負極活物質にリチウムイオンが充電される。負極活物質の初充電電気量が（B'-C'）に相当する。負極の初放電容量（B'-D）で、正極の（B-C）と同じ容量である。これら正極および負極の初放電容量がそれぞれの可逆容量ということになる。なお、（C'-D）は負極活物質自体の不可逆容量である。

20 第3図から十分理解されるように、フッ素化した炭素化合物量は正極の不可逆容量（C-A）から負極の主要材料である複合粒子材料の不可逆容量を減じた容量に相当する値（A'-C'）が適用される。フッ素化した炭素化合物は、重量あたりの電気化学的当量が大きいため添加量がわずかで良く負極に添加されても体積の増加は無視できる程度である。

25 以上のように、充電特に初充電することによりフッ素化した炭素化合物を負極に添加することにより、正極および負極の可逆容量が最大限活用されて高容量化を可能にすると同時に負極が第2サイクル以降の充放電において不必要に過充電されることが実質的に抑制されるので、サイクル寿命を劣化されることもなくなる。

実施の形態 7

実施の形態 6 と同様にして電池を製造した。

正極板は以下の方法で製造した。

- 5 硫酸ニッケル、硫酸コバルト、水酸化ナトリウム溶液を用い、硫酸ニッケル溶液、硫酸コバルト溶液を一定流量で容器内に導入し、十分攪拌しながら、水酸化ナトリウム溶液を添加した。次いで、生成した沈澱物を、水洗、乾燥しニッケルーコバルトの共沈水酸化物を得た。得られたニッケルーコバルト共沈水酸化物の化学組成は、 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ であった。得られたニッケルーコバルト共沈水酸化物と水酸化リチウムとを混合し、酸化雰囲気下において 800°C で 10 時間焼成して $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ を合成した。

- 15 正極板 5 は、上記の方法で合成した 85 重量%の $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ に対し、炭素粉末 10 重量%と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂 5 重量%を混合し、これらを脱水 N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、アルミ箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

- 20 負極中には NiO を混合使用した。上記金属化合物の添加量は、複合粒子と上記金属化合物の合計量に対し 3.36 重量%とした。比較のために、従来の電池に使用されているグラファイトに NiO を 3.10 重量%添加した電池も検討した。結果を表 9 に示す。表 9 と表 3 との比較から、本実施の形態の電池は NiO を添加していないものに対して放電容量維持率が著しく向上し、サイクル特性の向上が得られていることが判る。また、本実施の形態の電池はグラファイトを使用した電池に対して、初期放電容量が著しく高いことが判る。

本実施の形態においてサイクル特性が向上する理由は実施の形態 6 の場合と同様である。

25

実施の形態 8

実施の形態 7 と同様にして電池を製造した。負極材料の複合粒子には表 1 の材料 C と材料 J を使用した。さらに、負極中には複合粒子以外に金属酸化物、金属硫化物、金属セレン化物および金属テルル化物を混合使用した。上記金属化合物

の添加量は、複合粒子と上記金属化合物の合計量に対し重量%で表10に示した。結果を表10に示す。表10と、表3との比較から、本実施の形態の電池は上記金属化合物を添加していないものに対して放電容量維持率が著しく向上し、サイクル特性の向上が得られていることが判る。

- 5 すなわち、実施の形態7で添加したNiOと同様に他の金属酸化物、金属硫化物、金属セレン化物、金属テルル化物においても同様の効果が得られた。

本実施の形態においては正極活物質として $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ を用いたが、その他、リチウム含有金属化合物であり、リチウムイオンを放出し、吸蔵する充放電効率（吸蔵量/放出量×100%）が75～95%の範囲であれば電池の作動原理は同じであるため同様の効果が得られる。

- 特に、前記正極活物質が $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_z\text{O}_z$ 、（M=Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、Bのうち少なくとも一種）、（ここで $x=0\sim 1.2$ 、 $y=0\sim 0.9$ 、 $z=2.0\sim 2.3$ ）で示されるリチウム含有ニッケル酸化物である場合に不可逆容量が大きく、本発明の効果が大きい。さらに、上記リチウム含有ニッケル酸化物は750℃～900℃の温度範囲で合成されたものである場合により効果的である。

実施の形態9

- 20 正負極材料の比表面積比を変化させて実施の形態1と同様に電池を製造した。負極材料には表1の材料Bを用いた。材料Bは製造工程においてロール急冷時のロール回転速度、不活性雰囲気下での熱処理条件、ボールミル粉碎での粉碎条件などにより粒子径以外の要因によってもさまざまな製造条件で比表面積が変化する。このようにしてできたさまざまな比表面積の粉末材料をサンプルとして用いた。

- 25 正極材料に用いたコバルト酸リチウムも製造法により種類の比表面積に調整することが可能なことはすでに知られている。作製した円筒型電池は直径18mm、高さ65mmである。第4図に正負極材料の比表面積比に伴う円筒電池のサイクル寿命および高温保存劣化の変化を示す。

第4図の横軸は（負極材料の比表面積）/（正極材料の比表面積）の値（以下、

比表面積比と略す)を対数軸で示している。縦軸右側はサイクル寿命、左側は保存劣化の割合を示している。サイクル試験は4.1Vの定電圧定電流充電で最大制限電流を1Aとし、電流が100mAになった時点で充電終了とした。放電は500mAの定電流で2.0Vになるまで放電し、充放電切り替え時の休止時間

5 は20分とした。サイクル寿命は初期放電容量の80%に容量が低下した時点のサイクル数を測定した。比較のために負極材料に黒鉛を用いた電池を同様に作成しこの電池のサイクル寿命を100としたときの比率で第4図の縦軸を示している。黒鉛を負極材料に用いた比較電池の比表面積比は8である。また充放電は20℃の恒温槽の中で行った。保存劣化試験は、充電状態の電池を60℃恒温層中

10 に20日間保存したときの初期容量に対する保存容量劣化率を測定した。この場合も負極材料に黒鉛を用いた電池の保存劣化率を100とした場合の比率を示している。サイクル寿命に関して見ると、第4図に示すように比表面積比が1.0以下になると徐々に低下し0.3以下になると急激に低下していることがわかる。したがって、この値が0.3以上であることが好ましく、1.0以上がより好ま

15 しい。比表面積比が0.3以下になると負極の反応表面が正極に比べ少ないことの影響が表面化し、急速充電時に負極材料表面にリチウムが析出し電池のサイクル寿命が著しく劣化する。

一方、保存容量劣化率に関しては比表面積比が4以上になると徐々に低下し、12以上になると急激に低下している。したがって、比表面積比は12以下が好

20 ましく、4以下がより好ましい。比表面積比が4以上になると正極材料の利用率が上昇する。結果として満充電時に正極の電位が上昇しガス発生を促進させるため電池を充電状態で保存した場合容量劣化が著しく大きくなると考えられる。以上の理由により比表面積比は0.3から12が好ましい。なかでも1から4がより好ましい。

25 同様に、表1に示す材料B以外の負極材料を用いた電池を作成し、サイクル寿命および高温保存劣化率を測定した。結果を表11に示す。これらの材料も材料Bとほぼ同様の結果である。表11のサイクル寿命および保存容量劣化率の項には比表面積比の好ましい範囲を示している。括弧内の数字がより好ましい範囲を示している。サイクル寿命については示した数値以上が好ましい範囲で、逆

に保存劣化率に関しては示した数値以下が好ましい範囲である。

本実施例では充電最大電流を1 Aとし充電電圧を4.1 Vとした定電流定電圧充電としたが、他の充電電圧、充電電流値の場合や、パルス充電においても同様の結果が得られた。この結果から、充放電条件にはよらず比表面積比は0.3から1.2が好ましく、なかでも1から4がより好ましいことがわかった。本実施例により、本発明の電池が急速充電にも適したものであることが確認された。

実施の形態10

実施の形態9と同様に、電池を製造した。また、インピーダンス測定をするために作用極を正極板あるいは負極板とし対極にリチウム金属を用いた円筒形電池も作製した。この場合も第1図に示すような円筒形電池を作成するが、極板と金属リチウム箔をセパレータを介して円筒状に巻回して円筒形電池にした。このときの電池サイズは直径1.7 mm、高さ5.0 mmである。

インピーダンス測定は10 kHzから10 MHzの周波数領域で測定した。第5図に測定値を複素平面上にプロットした結果の一例を示す。これは黒鉛を負極材料に用いた極板のもので対極にリチウム金属を用いた円筒電池のものである。本測定においては、黒鉛中に155 mAh/gのリチウムイオンが挿入されるようにあらかじめ充電している。

第5図に示すように円弧の直径をRとする。正極板の場合をR1、負極板の場合をR2とする。正極板の場合も負極板の場合も電池に組み合わせ時を想定し、それぞれ約50%の充電状態となるように電池をあらかじめ充電した後、インピーダンス測定を行った。

第6図に種々の正極板あるいは負極板を組み合わせた円筒電池のサイクル寿命および高温保存劣化の変化を示した。第6図の横軸はR2/R1の対数値を示している。縦軸右側はサイクル寿命、左側は保存劣化の割合を示している。サイクル試験は4.1 Vの定電圧定電流充電で最大制限電流を1 Aとし、電流が100 mAになった時点で充電終了とした。放電は500 mAの定電流で2.0 Vになるまで放電し、充放電切り替え時の休止時間は20分とした。サイクル寿命は初期放電容量の80%に容量が低下した時点のサイクル数を測定した。比較のため

に負極材料に黒鉛を用いた電池を同様に作成しこの電池のサイクル寿命を100としたときの比率で第6図の縦軸を示している。黒鉛を負極材料に用いた比較電池の R_2/R_1 は0.5である。また充放電は20℃の恒温槽の中で行った。保存劣化試験は、充電状態の電池を60℃恒温層中に20日間保存したときの初期容量に対する保存容量劣化率を測定した。この場合も負極材料に黒鉛を用いた電池の保存劣化率を100とした場合の比率を示している。

サイクル寿命に関して見ると、第6図に示すように R_2/R_1 が2以上になると徐々に低下し1.5以上になると急激に低下していることがわかる。したがって、この値が1.5以下であることが好ましく、2以下がより好ましい。一方、保存容量劣化率に関しては R_2/R_1 が0.05以下になると徐々に低下し、0.01以下になると急激に低下している。したがって、 R_2/R_1 は0.01以上が好ましく、0.05以上がより好ましい。以上の理由により、 R_2/R_1 は0.01から1.5が好ましい。なかでも0.05から2がより好ましい。

同様にして、表1に示す材料B以外の負極材料を用いた電池を作成し、サイクル寿命および高温保存劣化率を測定した。結果を表10に示した。これらの材料も材料Bとほぼ同様の結果である。表10のサイクル寿命および保存容量劣化率の項には R_2/R_1 の好ましい範囲を示している。括弧内の数字がより好ましい範囲を示している。サイクル寿命については示した数値以下が好ましい範囲で、逆に保存劣化率に関しては示した数値以上が好ましい範囲である。

本実施例では充電最大電流を1Aとし充電電圧を4.1Vとした定電流定電圧充電としたが、他の充電電圧、充電電流値の場合や、パルス充電においても同様の結果が得られた。この結果から、充放電条件にはよらず R_2/R_1 は0.01から1.5が好ましく、なかでも0.05から2がより好ましいことがわかった。

25 産業上の利用可能性

以上のように本発明によれば、従来の炭素質材料を負極材料としたものよりも高容量で、かつサイクル特性に優れ、高速充電が可能な非水電解質二次電池が得られるもので産業上の効果大なるものである。

表 1

負極材料	固相A	固相B	熔融温度(°C)	固相線温度(°C)	仕込み比率(原子%)
材料A	Sn	Mg ₂ Sn	770	204	Sn:Mg=50:50
材料B	Sn	FeSn ₂	1540	513	Sn:Fe=70:30
材料C	Sn	MoSn ₂	1200	800	Sn:Mo=70:30
材料D	Sn	Zn, Sn固溶体	420	199	Sn:Zn=90:10
材料E	Sn	Cd, Sn固溶体	232	133	Sn:Cd=95:5
材料F	Sn	In, Sn固溶体	235	224	Sn:In=98:2
材料G	Sn	Sn, Pb固溶体	232	183	Sn:Pb=80:20
材料H	Si	Mg ₂ Si	1415	946	Si:Mg=70:30
材料I	Si	CoSi ₂	1495	1259	Si:Co=85:15
材料J	Si	NiSi ₂	1415	993	Si:Ni=69:31
材料K	Si	Si, Zn固溶体	1415	420	Si:Zn=50:50
材料L	Si	Si, Al固溶体	1415	577	Si:Al=40:60
材料M	Si	Si, Sn固溶体	1415	232	Si:Sn=50:50
材料N	Zn	Mg ₂ Zn ₁₁	650	364	Zn:Mg=92.9:7.8
材料O	Zn	Zn, Cu固溶体	1085	425	Zn:Cu=97:3
材料P	Zn	VZn ₁₁	700	420	Zn:V=94:6
材料Q	Zn	Zn, Cd固溶体	420	266	Zn:Cd=50:50
材料R	Zn	Zn, Al固溶体	661	381	Zn:Al=90:10
材料S	Zn	Zn, Ge固溶体	938	394	Zn:Ge=97:3

表 2

原料	不純物 (重量 ppm)																		
	Ag	Al	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sb	Sn	Si	Zn
Al									1	2								2	
Cd								1			1				3				2
Co									18	1		12	5	125				23	
Cu	1			1					1	1			2		<1				1
Fe												<1							4
Ge							3		5	<1				<1					<1
In			<1	<1		<1			4	1			3		<1	<1			<1
Mg	<1	<1						<1	15		35				<1	<1			10
Mo									12	2				<1			<1		
Ni						10			8										
Pb	<1			<1					4				<1			<1		<1	<1
Sn	2		10		2			3	14	2					11	<1			1
V	6	100				80			100		9	30		<1	<1			500	
Zn			<1				<1										<1		

表3

電池	セパレータ 厚み (μm)	初期放電容量 (mAh)	100サイクル目 放電容量 (mAh)	容量維持 率 (%)	
材料A	1	10	2050	882	43
	2	13	1998	1039	52
	3	15	1963	1688	86
	4	20	1872	1684	90
	5	30	1396	1476	87
	6	40	1520	1307	86
	7	45	1422	1209	85
材料B	1	10	2045	838	41
	2	13	1990	955	48
	3	15	1952	1737	89
	4	20	1864	1678	90
	5	30	1688	1469	87
	6	40	1509	1283	85
	7	45	1420	1221	86
材料C	1	10	2029	811	40
	2	13	1973	987	50
	3	15	1937	1666	86
	4	20	1847	1625	88
	5	30	1665	1449	87
	6	40	1495	1270	85
	7	45	1397	1229	88
材料D	1	10	2030	791	39
	2	13	1973	1007	51
	3	15	1942	1728	89
	4	20	1852	1667	90
	5	30	1673	1489	89
	6	40	1495	1300	87
	7	45	1406	1209	86
材料E	1	10	2056	822	40
	2	13	2000	860	43
	3	15	1964	1748	89
	4	20	1875	1706	91
	5	30	1697	1476	87
	6	40	1517	1304	86
	7	45	1426	1254	88
材料F	1	10	2042	776	38
	2	13	1987	914	46

	3	15	1954	1700	87
	4	20	1861	1694	91
	5	30	1683	1498	89
	6	40	1503	1323	88
	7	45	1415	1274	90
材料G	1	10	2053	821	40
	2	13	1997	1018	51
	3	15	1962	1727	88
	4	20	1871	1684	90
	5	30	1695	1475	87
	6	40	1512	1300	86
	7	45	1421	1250	88
材料H	1	10	2130	767	36
	2	13	2080	957	46
	3	15	2045	1779	87
	4	20	1956	1760	90
	5	30	1776	1581	89
	6	40	1594	1387	87
	7	45	1504	1308	87
材料I	1	10	2111	802	38
	2	13	2067	1034	50
	3	15	2028	1744	86
	4	20	1940	1727	89
	5	30	1762	1533	87
	6	40	1579	1342	85
	7	45	1493	1314	88
材料J	1	10	2155	776	36
	2	13	2100	966	46
	3	15	2065	1838	89
	4	20	1974	1796	91
	5	30	1759	1583	90
	6	40	1616	1390	86
	7	45	1526	1358	89
材料K	1	10	2147	902	42
	2	13	2094	1047	50
	3	15	2058	1770	86
	4	20	1969	1772	90
	5	30	1788	1556	87
	6	40	1611	1385	86
	7	45	1518	1366	90

材料L	1	10	2169	781	36
	2	13	2113	866	41
	3	15	2076	1806	87
	4	20	1989	1750	88
	5	30	1805	1552	86
	6	40	1628	1384	85
	7	45	1530	1331	87
材料M	1	10	2160	778	36
	2	13	2105	989	47
	3	15	2069	1821	88
	4	20	1981	1783	90
	5	30	1802	1550	86
	6	40	1620	1377	85
	7	45	1532	1348	88
材料N	1	10	2117	910	43
	2	13	2065	1053	51
	3	15	2027	1804	89
	4	20	1939	1764	91
	5	30	1759	1530	87
	6	40	1579	1342	85
	7	45	1487	1322	89
材料O	1	10	2126	957	45
	2	13	2070	1014	49
	3	15	2034	1790	88
	4	20	1945	1751	90
	5	30	1765	1571	89
	6	40	1584	1362	86
	7	45	1498	1303	87
材料P	1	10	2085	730	35
	2	13	2026	790	39
	3	15	1993	1754	88
	4	20	1909	1692	89
	5	30	1720	1479	86
	6	40	1543	1312	85
	7	45	1453	1279	88
材料Q	1	10	2092	837	40
	2	13	2034	956	47
	3	15	2001	1721	86
	4	20	1910	1719	90
	5	30	1735	1509	87

	6	40	1552	1319	85
	7	45	1462	1287	88
材料R	1	10	2127	787	37
	2	13	2076	1038	50
	3	15	2039	1794	88
	4	20	1949	1754	90
	5	30	1769	1557	88
	6	40	1589	1351	85
	7	45	1501	1336	89
材料S	1	10	2087	897	43
	2	13	2034	997	49
	3	15	1995	1736	87
	4	20	1907	1697	89
	5	30	1725	1484	86
	6	40	1550	1318	85
	7	45	1459	1313	90

表4

電池	セパレータ 突き刺し 強度 (g)	初期放電容量 (mAh)	100サイクル目 放電容量 (mAh)	容量維持 率 (%)	
材料A	1	152	1963	844	43
	2	204	1963	1747	89
	3	303	1963	1688	86
	4	411	1963	1766	90
材料H	1	152	1956	841	43
	2	204	1956	1741	89
	3	303	1956	1682	86
	4	411	1956	1760	90

表5

5

電池	電解液量 (ml/g)	初期放電容量 (mAh)	100サイクル目 放電容量 (mAh)	容量維持 率 (%)	
材料A	1	0.05	1872	1367	73
	2	0.10	1872	1591	85
	3	0.15	1872	1610	86
	4	0.20	1872	1685	90

	5	0. 25	1 8 7 2	1 6 2 9	8 7
	6	0. 40	1 8 7 2	1 5 9 1	8 5
	7	0. 45	1 8 7 2	1 3 1 0	7 0
材料B	1	0. 05	1 8 6 4	1 3 4 2	7 2
	2	0. 10	1 8 6 4	1 6 0 3	8 5
	3	0. 15	1 8 6 4	1 6 5 9	8 6
	4	0. 20	1 8 6 4	1 6 7 8	8 8
	5	0. 25	1 8 6 4	1 6 2 2	8 7
	6	0. 40	1 8 6 4	1 5 8 4	8 5
	7	0. 45	1 8 6 4	1 3 4 2	7 2
材料C	1	0. 05	1 8 4 7	1 2 7 4	6 9
	2	0. 10	1 8 4 7	1 5 7 0	8 5
	3	0. 15	1 8 4 7	1 5 8 8	8 6
	4	0. 20	1 8 4 7	1 6 2 5	8 8
	5	0. 25	1 8 4 7	1 6 0 7	8 7
	6	0. 40	1 8 4 7	1 5 7 0	8 5
	7	0. 45	1 8 4 7	1 3 3 0	7 2
材料D	1	0. 05	1 8 5 2	1 3 1 5	7 4
	2	0. 10	1 8 5 2	1 5 7 4	8 6
	3	0. 15	1 8 5 2	1 6 4 8	8 9
	4	0. 20	1 8 5 2	1 6 6 7	9 1
	5	0. 25	1 8 5 2	1 6 4 8	8 7
	6	0. 40	1 8 5 2	1 6 1 1	8 6
	7	0. 45	1 8 5 2	1 3 3 3	7 4
材料E	1	0. 05	1 8 7 5	1 3 8 8	7 4
	2	0. 10	1 8 7 5	1 6 1 3	8 6
	3	0. 15	1 8 7 5	1 6 6 9	8 9
	4	0. 20	1 8 7 5	1 7 0 6	9 1
	5	0. 25	1 8 7 5	1 6 3 1	8 7
	6	0. 40	1 8 7 5	1 6 1 3	8 6
	7	0. 45	1 8 7 5	1 3 8 8	7 4
材料F	1	0. 05	1 8 6 1	1 3 4 0	7 2
	2	0. 10	1 8 6 1	1 6 0 0	8 6
	3	0. 15	1 8 6 1	1 6 1 9	8 7
	4	0. 20	1 8 6 1	1 6 9 4	9 1
	5	0. 25	1 8 6 1	1 6 5 6	8 9
	6	0. 40	1 8 6 1	1 6 3 8	8 8
	7	0. 45	1 8 6 1	1 3 7 7	7 4
材料G	1	0. 05	1 8 7 1	1 3 1 0	7 0
	2	0. 10	1 8 7 1	1 5 9 0	8 5

	3	0. 15	1 8 7 1	1 6 4 6	8 8
	4	0. 20	1 8 7 1	1 6 8 3	9 0
	5	0. 25	1 8 7 1	1 6 2 8	8 7
	6	0. 40	1 8 7 1	1 6 0 9	8 6
	7	0. 45	1 8 7 1	1 3 4 7	7 2
材料H	1	0. 05	1 9 5 6	1 3 6 9	7 0
	2	0. 10	1 9 5 6	1 6 8 2	8 6
	3	0. 15	1 9 5 6	1 7 0 2	8 7
	4	0. 20	1 9 5 6	1 7 6 0	9 0
	5	0. 25	1 9 5 6	1 7 4 1	8 9
	6	0. 40	1 9 5 6	1 7 0 2	8 7
	7	0. 45	1 9 5 6	1 4 2 8	7 3
材料I	1	0. 05	1 9 4 0	1 3 7 7	7 1
	2	0. 10	1 9 4 0	1 6 4 9	8 5
	3	0. 15	1 9 4 0	1 6 6 8	8 6
	4	0. 20	1 9 4 0	1 7 2 7	8 9
	5	0. 25	1 9 4 0	1 6 8 8	8 7
	6	0. 40	1 9 4 0	1 6 4 9	8 5
	7	0. 45	1 9 4 0	1 4 1 6	7 3
材料J	1	0. 05	1 9 7 4	1 4 2 1	7 2
	2	0. 10	1 9 7 4	1 7 1 7	8 7
	3	0. 15	1 9 7 4	1 7 5 7	8 9
	4	0. 20	1 9 7 4	1 7 9 6	9 1
	5	0. 25	1 9 7 4	1 7 7 7	9 0
	6	0. 40	1 9 7 4	1 6 9 8	8 6
	7	0. 45	1 9 7 4	1 4 0 2	7 1
材料K	1	0. 05	1 9 6 9	1 3 5 9	6 9
	2	0. 10	1 9 6 9	1 6 7 4	8 5
	3	0. 15	1 9 6 9	1 6 9 3	8 6
	4	0. 20	1 9 6 9	1 7 7 2	9 0
	5	0. 25	1 9 6 9	1 7 1 3	8 7
	6	0. 40	1 9 6 9	1 6 9 3	8 6
	7	0. 45	1 9 6 9	1 4 3 7	7 3
材料L	1	0. 05	1 9 8 9	1 4 3 2	7 2
	2	0. 10	1 9 8 9	1 6 9 1	8 5
	3	0. 15	1 9 8 9	1 7 3 0	8 7
	4	0. 20	1 9 8 9	1 7 5 0	8 8
	5	0. 25	1 9 8 9	1 7 1 1	8 6
	6	0. 40	1 9 8 9	1 6 9 1	8 5
	7	0. 45	1 9 8 9	1 3 7 2	6 9

材料M	1	0.05	1981	1407	71
	2	0.10	1981	1704	86
	3	0.15	1981	1743	88
	4	0.20	1981	1783	90
	5	0.25	1981	1704	86
	6	0.40	1981	1684	85
	7	0.45	1981	1446	73
材料N	1	0.05	1939	1338	69
	2	0.10	1939	1668	86
	3	0.15	1939	1726	89
	4	0.20	1939	1764	91
	5	0.25	1939	1687	87
	6	0.40	1939	1648	85
	7	0.45	1939	1396	72
材料O	1	0.05	1945	1459	75
	2	0.10	1945	1692	87
	3	0.15	1945	1712	88
	4	0.20	1945	1750	90
	5	0.25	1945	1731	89
	6	0.40	1945	1673	86
	7	0.45	1945	1439	74
材料P	1	0.05	1901	1331	70
	2	0.10	1901	1616	85
	3	0.15	1901	1673	88
	4	0.20	1901	1692	89
	5	0.25	1901	1635	86
	6	0.40	1901	1616	85
	7	0.45	1901	1388	73
材料Q	1	0.05	1910	1375	72
	2	0.10	1910	1624	85
	3	0.15	1910	1643	86
	4	0.20	1910	1719	90
	5	0.25	1910	1662	87
	6	0.40	1910	1624	85
	7	0.45	1910	1337	70
材料R	1	0.05	1949	1364	70
	2	0.10	1949	1676	86
	3	0.15	1949	1715	88
	4	0.20	1949	1754	90
	5	0.25	1949	1715	88

	6	0.40	1949	1657	85
	7	0.45	1949	1442	74
材料S	1	0.05	1907	1354	71
	2	0.10	1907	1621	85
	3	0.15	1907	1659	87
	4	0.20	1907	1697	89
	5	0.25	1907	1640	86
	6	0.40	1907	1621	85
	7	0.45	1907	1316	69

表6

電池		多孔度 (%)	初期放電容量 (mAh)	100サイクル目放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
材料A	1	5	2255	1488	66
	2	10	2192	1776	81
	3	20	2052	1765	86
	4	30	1922	1730	90
	5	40	1790	1647	92
	6	50	1656	1557	94
	7	60	1499	1439	96
材料B	1	5	2245	1414	63
	2	10	2178	1764	81
	3	20	2041	1776	87
	4	30	1914	1703	89
	5	40	1783	1623	91
	6	50	1651	1552	94
	7	60	1495	1420	95
材料C	1	5	2216	1374	62
	2	10	2159	1727	80
	3	20	2023	1720	85
	4	30	1897	1669	88
	5	40	1769	1610	91
	6	50	1637	1539	94
	7	60	1488	1414	95
材料D	1	5	2223	1423	64
	2	10	2163	1795	83
	3	20	2031	1787	88
	4	30	1902	1712	90

	5	40	1772	1648	93
	6	50	1640	1558	95
	7	60	1493	1418	95
材料E	1	5	2249	1372	61
	2	10	2190	1818	83
	3	20	2056	1789	87
	4	30	1925	1752	91
	5	40	1793	1650	92
	6	50	1660	1544	93
	7	60	1498	1423	95
材料F	1	5	2232	1384	62
	2	10	2174	1804	83
	3	20	2043	1777	87
	4	30	1911	1720	90
	5	40	1780	1655	93
	6	50	1644	1545	94
	7	60	1492	1417	95
材料G	1	5	2244	1369	61
	2	10	2185	1792	82
	3	20	2049	1803	88
	4	30	1921	1729	90
	5	40	1789	1664	93
	6	50	1657	1574	95
	7	60	1501	1426	95
材料H	1	5	2173	1304	60
	2	10	2111	1731	82
	3	20	1983	1725	87
	4	30	1856	1670	90
	5	40	1728	1607	93
	6	50	1602	1506	94
	7	60	1459	1386	95
材料I	1	5	2276	1411	62
	2	10	2207	1810	82
	3	20	2074	1784	86
	4	30	1940	1727	89
	5	40	1806	1680	93
	6	50	1672	1572	94
	7	60	1513	1452	96
材料J	1	5	2318	1484	64
	2	10	2249	1867	83

	3	20	2111	1858	88
	4	30	1974	1796	91
	5	40	1837	1708	93
	6	50	1701	1616	95
	7	60	1532	1455	95
材料K	1	5	2305	1475	64
	2	10	2241	1838	82
	3	20	2105	1831	87
	4	30	1969	1772	90
	5	40	1833	1686	92
	6	50	1698	1596	94
	7	60	1538	1461	95
材料L	1	5	2334	1424	61
	2	10	2263	1856	82
	3	20	2127	1850	87
	4	30	1989	1750	88
	5	40	1852	1685	91
	6	50	1715	1595	93
	7	60	1548	1471	95
材料M	1	5	2325	1418	61
	2	10	2254	1848	82
	3	20	2118	1843	87
	4	30	1981	1783	90
	5	40	1843	1696	92
	6	50	1707	1588	93
	7	60	1542	1465	95
材料N	1	5	2230	1472	66
	2	10	2151	1807	84
	3	20	2019	1797	89
	4	30	1889	1719	91
	5	40	1758	1635	93
	6	50	1625	1544	95
	7	60	1485	1426	96
材料O	1	5	2231	1406	63
	2	10	2163	1774	82
	3	20	2028	1764	87
	4	30	1895	1706	90
	5	40	1755	1615	92
	6	50	1618	1521	94
	7	60	1488	1414	95

材料P	1	5	2 2 3 0	1 4 0 5	6 3
	2	1 0	2 1 6 8	1 7 7 8	8 2
	3	2 0	2 0 3 1	1 7 4 7	8 6
	4	3 0	1 9 0 1	1 6 9 2	8 9
	5	4 0	1 7 7 1	1 6 1 2	9 1
	6	5 0	1 6 3 4	1 5 2 0	9 3
	7	6 0	1 4 9 3	1 4 1 8	9 5
材料Q	1	5	2 2 3 8	1 3 4 3	6 0
	2	1 0	2 1 7 8	1 7 4 2	8 0
	3	2 0	2 0 4 3	1 7 5 7	8 6
	4	3 0	1 9 1 0	1 7 1 9	9 0
	5	4 0	1 7 7 9	1 6 5 4	9 3
	6	5 0	1 6 4 7	1 5 6 5	9 5
	7	6 0	1 4 9 8	1 4 3 8	9 6
材料R	1	5	2 2 3 7	1 4 5 4	6 5
	2	1 0	2 1 6 9	1 8 0 0	8 3
	3	2 0	2 0 3 6	1 7 9 2	8 8
	4	3 0	1 8 9 9	1 7 0 9	9 0
	5	4 0	1 7 6 5	1 6 2 4	9 2
	6	5 0	1 6 3 8	1 5 4 0	9 4
	7	6 0	1 4 8 6	1 4 1 2	9 5
材料S	1	5	2 2 2 8	1 3 5 9	6 1
	2	1 0	2 1 6 9	1 8 0 0	8 3
	3	2 0	2 0 3 8	1 7 7 3	8 7
	4	3 0	1 9 0 7	1 6 9 7	8 9
	5	4 0	1 7 7 6	1 6 1 6	9 1
	6	5 0	1 6 4 0	1 5 4 2	9 4
	7	6 0	1 4 9 5	1 4 2 0	9 5

表 7

電池	微量添加元素			初期放電 容量 (mAH)	100 サイクル目 放電容量 (mAH)	容量 維持率 (%)	
	元 素	添加量 (重量%)	最終 含有量 (重量%)				
材 料 A	1	Fe	0	0.0015	1 8 7 2	1 6 8 5	9 0 . 0
	2		0.0015	0.0030	1 8 7 2	1 6 9 9	9 0 . 8
	3		0.0085	0.0100	1 8 7 3	1 7 1 5	9 1 . 6
	4		0.0985	0.1000	1 8 7 4	1 7 3 0	9 2 . 3
	5		0.9985	1.0000	1 8 7 3	1 7 2 7	9 2 . 2
	1	Pb	0	0.0004	1 8 7 2	1 6 8 5	9 0 . 0
	2		0.0016	0.0020	1 8 7 2	1 7 0 0	9 0 . 8
	3		0.0096	0.0100	1 8 7 2	1 7 2 2	9 2 . 0
	4		0.0996	0.1000	1 8 7 3	1 7 4 1	9 3 . 0
	5		0.9996	1.0000	1 8 7 3	1 7 3 0	9 2 . 4
	1	Bi	0	0.0005	1 8 7 2	1 6 8 5	9 0 . 0
	2		0.0015	0.0020	1 8 7 2	1 7 0 1	9 0 . 9
	3		0.0095	0.0100	1 8 7 2	1 7 3 1	9 2 . 4
	4		0.0995	0.1000	1 8 7 2	1 7 4 3	9 3 . 1
	5		0.9995	1.0000	1 8 7 3	1 7 3 2	9 2 . 5
材 料 B	1	Pb	0	0.0008	1 8 6 4	1 6 5 9	8 9 . 0
	2		0.0012	0.0020	1 8 6 5	1 6 7 9	9 0 . 0
	3		0.0092	0.0100	1 8 6 4	1 7 2 1	9 2 . 3
	4		0.0992	0.1000	1 8 6 4	1 7 5 0	9 3 . 9
	5		0.9992	1.0000	1 8 6 4	1 7 4 4	9 3 . 6
	1	Bi	0	0.0007	1 8 6 4	1 6 5 9	8 9 . 0
	2		0.0013	0.0020	1 8 6 4	1 6 8 8	9 0 . 6
	3		0.0093	0.0100	1 8 6 5	1 6 9 9	9 1 . 1
	4		0.0993	0.1000	1 8 6 4	1 7 3 4	9 3 . 0
	5		0.9993	1.0000	1 8 6 5	1 7 1 9	9 2 . 2
材 料 C	1	Fe	0	0.0013	1 8 4 7	1 6 2 8	8 8 . 0
	2		0.0017	0.0030	1 8 4 7	1 6 4 7	8 9 . 2
	3		0.0087	0.0100	1 8 4 7	1 6 6 1	8 9 . 9
	4		0.0987	0.1000	1 8 4 8	1 6 8 8	9 1 . 3
	5		0.9987	1.0000	1 8 4 9	1 6 7 9	9 0 . 8
	1	Pb	0	0.0008	1 8 4 7	1 6 2 5	8 8 . 0
	2		0.0012	0.0020	1 8 4 8	1 6 4 6	8 9 . 1
	3		0.0092	0.0100	1 8 4 7	1 6 6 8	9 0 . 3

	4		0.0992	0.1000	1847	1689	91.4
	5		0.9992	1.0000	1848	1678	90.8
材料 C	1	Bi	0	0.0007	1847	1625	88.0
	2		0.0013	0.0020	1847	1644	89.0
	3		0.0093	0.0100	1848	1670	90.4
	4		0.0993	0.1000	1847	1685	91.2
	5		0.9993	1.0000	1848	1679	90.0
材料 D	1	Fe	0	0.0013	1852	1706	92.1
	2		0.0017	0.0030	1853	1729	93.3
	3		0.0087	0.0100	1853	1750	94.4
	4		0.0987	0.1000	1853	1777	95.9
	5		0.9987	1.0000	1853	1768	95.4
	1	Pb	0	0.0010	1852	1706	92.1
	2		0.0010	0.0020	1852	1727	93.3
	3		0.0090	0.0100	1853	1761	95.0
	4		0.0990	0.1000	1853	1781	96.1
	5		0.9990	1.0000	1852	1766	95.4
	1	Bi	0	0.0009	1852	1706	92.1
	2		0.0011	0.0020	1854	1719	92.7
	3		0.0091	0.0100	1852	1758	94.9
	4		0.0991	0.1000	1853	1772	95.6
	5		0.9991	1.0000	1854	1760	94.9
材料 E	1	Fe	0	0.0013	1875	1706	91.0
	2		0.0017	0.0030	1875	1724	91.9
	3		0.0087	0.0100	1875	1745	93.1
	4		0.0987	0.1000	1875	1788	95.4
	5		0.9987	1.0000	1876	1780	94.9
	1	Pb	0	0.0011	1875	1706	91.0
	2		0.0009	0.0020	1876	1721	91.7
	3		0.0089	0.0100	1875	1741	92.9
	4		0.0989	0.1000	1876	1790	95.4
	5		0.9989	1.0000	1876	1779	94.8
	1	Bi	0	0.0010	1875	1706	91.0
	2		0.0010	0.0020	1876	1723	91.8
	3		0.0090	0.0100	1877	1730	92.2
	4		0.0990	0.1000	1876	1759	93.8
	5		0.9990	1.0000	1875	1759	93.8
材料 F	1	Fe	0	0.0014	1861	1694	91.0
	2		0.0016	0.0030	1862	1711	91.9
	3		0.0086	0.0100	1861	1730	93.0

	4		0.0986	0.1000	1862	1755	94.3
	5		0.9986	1.0000	1861	1747	93.9
材 料 F	1	Pb	0	0.0011	1861	1694	91.0
	2		0.0009	0.0020	1861	1710	91.9
	3		0.0089	0.0100	1861	1728	92.9
	4		0.0989	0.1000	1862	1759	94.5
	5		0.9989	1.0000	1862	1745	93.7
	1	Bi	0	0.0010	1861	1694	91.0
	2		0.0010	0.0020	1862	1715	92.1
	3		0.0090	0.0100	1861	1729	92.9
	4		0.0990	0.1000	1864	1749	93.8
	5		0.9990	1.0000	1863	1747	93.8
材 料 G	1	Fe	0	0.0013	1871	1683	90.0
	2		0.0017	0.0030	1871	1705	91.1
	3		0.0087	0.0100	1872	1722	92.0
	4		0.0987	0.1000	1872	1761	94.1
	5		0.9987	1.0000	1872	1755	93.8
	1	Bi	0	0.0008	1871	1683	90.0
	2		0.0012	0.0020	1873	1701	90.8
	3		0.0092	0.0100	1872	1720	91.9
	4		0.0992	0.1000	1873	1750	93.4
	5		0.9992	1.0000	1873	1748	93.3
材 料 H	1	Fe	0	0.0011	1956	1760	90.0
	2		0.0009	0.0020	1956	1781	91.1
	3		0.0089	0.0100	1957	1821	93.1
	4		0.0989	0.1000	1956	1845	94.3
	5		0.9989	1.0000	1957	1838	93.9
材 料 I	1	Fe	0	0.0015	1940	1727	89.0
	2		0.0005	0.0020	1941	1755	90.4
	3		0.0085	0.0100	1940	1822	93.9
	4		0.0985	0.1000	1940	1861	95.9
	5		0.9985	1.0000	1941	1848	95.2
材 料 J	1	Fe	0	0.0006	1974	1796	91.0
	2		0.0014	0.0020	1974	1822	92.3
	3		0.0094	0.0100	1975	1858	94.1
	4		0.0994	0.1000	1975	1899	96.2
	5		0.9994	1.0000	1974	1867	94.6
材 料 K	1	Fe	0	0.0001	1969	1772	90.0
	2		0.0019	0.0020	1969	1790	90.9
	3		0.0099	0.0100	1969	1801	91.5

	4		0.0999	0.1000	1971	1833	93.0
	5		0.9999	1.0000	1970	1827	92.7
材 料 L	1	Fe	0	0.0005	1989	1750	88.0
	2		0.0015	0.0020	1991	1777	89.3
	3		0.0095	0.0100	1990	1792	90.1
	4		0.0995	0.1000	1991	1825	91.7
	5		0.9995	1.0000	1990	1803	90.6
材 料 M	1	Fe	0	0.0008	1981	1783	90.0
	2		0.0012	0.0020	1981	1803	91.0
	3		0.0092	0.0100	1981	1836	92.7
	4		0.0992	0.1000	1982	1881	94.9
	5		0.9992	1.0000	1981	1870	94.4
材 料 N	1	Pb	0	0.0000	1936	1764	91.1
	2		0.0005	0.0005	1938	1790	92.4
	3		0.0100	0.0100	1936	1807	93.3
	4		0.1000	0.1000	1937	1825	94.2
	5		1.0000	1.0000	1938	1819	93.9
材 料 O	1	Pb	0	0.0000	1945	1751	90.0
	2		0.0005	0.0005	1946	1779	91.4
	3		0.0100	0.0100	1947	1800	92.4
	4		0.1000	0.1000	1946	1805	92.8
	5		1.0000	1.0000	1945	1800	92.5
材 料 P	1	Pb	0	0.0000	1901	1692	89.0
	2		0.0005	0.0005	1901	1711	90.0
	3		0.0100	0.0100	1901	1723	90.6
	4		0.1000	0.1000	1903	1739	91.4
	5		1.0000	1.0000	1901	1736	91.3
材 料 Q	1	Pb	0	0.0002	1910	1719	90.0
	2		0.0003	0.0005	1910	1744	91.3
	3		0.0098	0.0100	1910	1748	91.5
	4		0.0998	0.1000	1911	1786	93.5
	5		0.9998	1.0000	1910	1751	91.7
材 料 R	1	Pb	0	0.0000	1949	1754	90.0
	2		0.0005	0.0005	1950	1776	91.1
	3		0.0100	0.0100	1950	1799	92.3
	4		0.1000	0.1000	1951	1833	94.0
	5		1.0000	1.0000	1951	1830	93.8
材 料 S	1	Pb	0	0.0000	1907	1697	89.0
	2		0.0005	0.0005	1908	1717	90.0
	3		0.0100	0.0100	1907	1728	90.6

4	0.1000	0.1000	1907	1747	91.6
5	1.0000	1.0000	1908	1740	91.2

表 8

		負極材料	初期放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
実施例	1	材料A	2074	96
	2	材料B	2065	98
	3	材料C	2043	97
	4	材料D	2056	98
	5	材料E	2075	97
	6	材料F	2064	96
	7	材料G	2073	98
	8	材料H	2152	97
	9	材料I	2146	98
	10	材料J	2174	96
	11	材料K	2165	98
	12	材料L	2184	97
	13	材料M	2182	95
	14	材料N	2136	97
	15	材料O	2147	98
	16	材料P	2101	96
	17	材料Q	2110	97
	18	材料R	2149	97
	19	材料S	2107	98
比較例		黒鉛	1710	93

表 9

		負極材料	初期放電容量 (mAH)	容量維持率 (%)
実施例	1	材料A	2 0 7 2	9 7
	2	材料B	2 0 6 4	9 6
	3	材料C	2 0 4 7	9 5
	4	材料D	2 0 5 2	9 7
	5	材料E	2 0 7 5	9 8
	6	材料F	2 0 6 1	9 8
	7	材料G	2 0 7 1	9 7
	8	材料H	2 1 5 6	9 7
	9	材料I	2 1 4 0	9 6
	10	材料J	2 1 7 4	9 8
	11	材料K	2 1 6 9	9 7
	12	材料L	2 1 8 9	9 5
	13	材料M	2 1 8 1	9 7
	14	材料N	2 1 3 9	9 8
	15	材料O	2 1 4 5	9 7
	16	材料P	2 1 0 1	9 6
	17	材料Q	2 1 1 0	9 7
	18	材料R	2 1 4 9	9 7
	19	材料S	2 1 0 7	9 6
比較例		黒鉛	1 7 1 0	9 3

表 10

		添加元素	添加量	材料C		材料J	
				初期放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)	初期放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
酸化物	1	Ag ₂ O	9.06	2175	96	2170	97
	2	PbO	8.75	2156	97	2156	97
	3	NiO	6.65	2165	98	2168	95
	4	Ni ₂ O ₃	3.11	2164	95	2166	96
	5	CoO	6.65	2173	97	2174	98
	6	Co ₂ O ₃	10.31	2182	98	2188	95
	7	Co ₃ O ₄	3.30	2166	97	2165	96
	8	CuO	5.94	2167	98	2168	96
	9	Cu ₂ O	16.67	2188	96	2187	97
	10	Bi ₂ O ₃	11.11	2175	95	2177	95
	11	Sb ₂ O ₃	6.12	2173	97	2176	97
	12	Cr ₂ O ₃	6.95	2162	98	2169	98
	13	MnO ₂		2172	97	2171	97
	14	Fe ₃ O ₄		2176	96	2175	96
硫化物	1	Ag ₂ S	9.71	2164	95	2165	97
	2	PbS	9.38	2173	96	2174	96
	3	NiS	3.56	2182	96	2180	98
	4	Ni ₂ S	2.93	2176	97	2174	96
	5	Ni ₃ S ₄	2.98	2177	98	2172	96
	6	CoS	3.57	2177	96	2173	96
	7	Co ₂ S ₃	2.8	2176	95	2175	97
	8	Co ₃ O ₄	2.99	2175	97	2177	98
	9	CuS	3.75	2177	96	2172	96
	10	Cu ₂ S	6.24	2175	98	2174	97
	11	Bi ₂ S ₃	6.72	2179	97	2176	96
	12	Sb ₂ S ₃	4.44	2172	96	2177	97
	13	Sb ₂ S ₄	3.64	2174	97	2174	97
	14	Sb ₂ S ₅	3.17	2186	98	2181	97
	15	CrS	3.30	2167	96	2169	97
	16	Cr ₂ S ₃	2.62	2178	97	2177	98
	17	MnS	3.41	2166	96	2169	97
	18	Mn ₃ S ₄	2.87	2185	97	2180	96
	19	MnS ₂	2.33	2174	98	2177	97

	20	FeS	3.45	2 1 7 3	9 6	2 1 7 5	9 7
	21	Fe ₂ S ₃	2.72	2 1 7 2	9 7	2 1 7 9	9 6
	22	FeS ₂	2.35	2 1 8 2	9 8	2 1 8 0	9 6
	23	Mo ₂ S ₃	3.76	2 1 8 1	9 5	2 1 8 2	9 8
	24	MoS ₂	3.14	2 1 7 5	9 6	2 1 7 5	9 8
セ レ ン 化 物	1	Ag ₂ Se	11.55	2 1 7 7	9 7	2 1 7 6	9 6
	2	PbSe	11.22	2 1 7 6	9 8	2 1 7 4	9 8
	3	Co ₂ Se ₃	4.64	2 1 6 5	9 7	2 1 7 5	9 7
	4	Co ₃ Se ₄	4.83	2 1 7 6	9 7	2 1 7 4	9 6
	5	CuSe	5.59	2 1 7 3	9 7	2 1 7 9	9 6
	6	Cu ₂ Se	8.08	2 1 8 2	9 6	2 1 8 0	9 5
	7	Bi ₂ Se ₃	8.56	2 1 7 6	9 5	2 1 7 5	9 7
	8	Sb ₂ Se ₃	6.28	2 1 6 6	9 8	2 1 6 7	9 8
	9	Sb ₂ Se ₅	5.00	2 1 6 7	9 6	2 1 6 9	9 8
	10	Cr ₂ Se ₃	4.45	2 1 8 8	9 5	2 1 8 0	9 6
テ ル ル 化 物	1	Ag ₂ Te	13.46	2 1 7 7	9 6	2 1 7 4	9 7
	2	PbTe	13.12	2 1 7 6	9 6	2 1 7 0	9 7
	3	NiTe	7.30	2 1 8 5	9 8	2 1 8 0	9 8
	4	Ni ₂ Te ₃	6.54	2 1 7 3	9 6	2 1 7 4	9 7
	5	CuTe	7.49	2 1 7 2	9 8	2 1 7 5	9 7
	6	Cu ₂ Te	9.98	2 1 7 6	9 7	2 1 7 9	9 8
	7	Bi ₂ Te ₃	10.46	2 1 7 8	9 6	2 1 7 0	9 7
	8	Sb ₂ Te ₃	8.80	2 1 7 5	9 7	2 1 7 1	9 6

表 1 1

負極材料	好ましい比表面積比の範囲	
	サイクル寿命より	保存容量劣化率より
材料A	0. 4 (2. 0) 以上	1 2 (4) 以下
材料B	0. 3 (1. 0) 以上	1 2 (4) 以下
材料C	0. 4 (2. 0) 以上	1 1 (4) 以下
材料D	0. 4 (2. 0) 以上	1 1 (4) 以下
材料E	0. 3 (1. 0) 以上	1 2 (4) 以下
材料F	0. 3 (1. 0) 以上	1 2 (4) 以下
材料G	0. 3 (1. 0) 以上	1 2 (4) 以下
材料H	0. 4 (1. 0) 以上	1 1 (4) 以下
材料I	0. 4 (1. 0) 以上	1 2 (4) 以下
材料J	0. 3 (1. 0) 以上	1 2 (4) 以下
材料K	0. 4 (2. 0) 以上	1 1 (5) 以下
材料L	0. 4 (2. 0) 以上	1 2 (4) 以下
材料M	0. 3 (1. 0) 以上	1 2 (4) 以下
材料N	0. 3 (2. 0) 以上	1 2 (4) 以下
材料O	0. 5 (2. 0) 以上	1 1 (4) 以下
材料P	0. 5 (2. 0) 以上	1 2 (4) 以下
材料Q	0. 5 (2. 0) 以上	1 1 (3) 以下
材料R	0. 5 (2. 0) 以上	1 1 (4) 以下
材料S	0. 5 (2. 0) 以上	1 1 (4) 以下

表 1 2

負極材料	好ましいR 2 / R 1 の範囲	
	保存容量劣化率より	サイクル寿命より
材料A	0. 0 1 (0. 0 5) 以上	1 5 (1) 以下
材料B	0. 0 1 (0. 0 5) 以上	1 5 (2) 以下
材料C	0. 0 1 (0. 0 5) 以上	1 4 (3) 以下
材料D	0. 0 3 (0. 0 8) 以上	1 3 (1) 以下
材料E	0. 0 2 (0. 0 7) 以上	1 4 (2) 以下
材料F	0. 0 2 (0. 0 5) 以上	1 5 (1) 以下
材料G	0. 0 1 (0. 0 7) 以上	1 5 (2) 以下
材料H	0. 0 1 (0. 0 5) 以上	1 5 (1) 以下
材料I	0. 0 1 (0. 0 5) 以上	1 5 (2) 以下
材料J	0. 0 1 (0. 0 5) 以上	1 5 (2) 以下
材料K	0. 0 3 (0. 0 8) 以上	1 3 (1) 以下
材料L	0. 0 2 (0. 0 8) 以上	1 4 (2) 以下
材料M	0. 0 2 (0. 0 8) 以上	1 5 (2) 以下
材料N	0. 0 3 (0. 0 8) 以上	1 3 (1) 以下
材料O	0. 0 3 (0. 0 9) 以上	1 3 (1) 以下
材料P	0. 0 2 (0. 0 9) 以上	1 2 (1) 以下
材料Q	0. 0 2 (0. 0 9) 以上	1 3 (1) 以下
材料R	0. 0 2 (0. 0 9) 以上	1 3 (1) 以下
材料S	0. 0 2 (0. 0 8) 以上	1 2 (1) 以下

5

10

請 求 の 範 囲

1. リチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極、非水電解液およびセパレータまたは固体電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の周囲の少なくとも一部を、前記核粒子の構成元素と前記核粒子の構成元素を除く周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物で被覆した複合粒子を含み、かつ前記負極の合剤層の多孔度が10%以上50%以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

2. リチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極、非水電解液およびセパレータまたは固体電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の周囲の少なくとも一部を、前記核粒子の構成元素と前記核粒子の構成元素を除く周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物で被覆した複合粒子を含み、かつ前記非水電解液の量が前記正極を形成する材料と前記負極を形成する材料の合計量の1gあたり0.1ml以上0.4ml以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

3. リチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極、非水電解液およびセパレータまたは固体電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の周囲の少なくとも一部を、前記核粒子の構成元素と前記核粒子の構成元素を除く周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物で被覆した複合粒子を含み、かつ

(前記負極を形成する材料の比表面積) / (前記正極を形成する材料の比表面積)

の値が0.3以上1.2以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

4. リチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極、非水電解液およびセパレータまたは固体電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の周囲の少なくとも一部を、前記核粒子の構成元素と前記核粒子の構成元素を除く周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物で被覆した複合粒子を含み、かつ前記正極を作用極としリチウム金属を対極に用いた電気化学セルにおいて10kHzから10MHzの周波数領域でインピーダンスを測定し複素平面上に結果を描いた半円弧の直径をR1とし、前記負極を作用極としてリチウム金属を対極に用いた電気化学セルにおいて10kHzから10MHzの周波数領域でインピーダンスを測定し複素平面上に結果を描いた半円弧の直径をR2としたとき、R2/R1の値が0.01から1.5であることを特徴とする非水電解質二次電池。

5. リチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極、非水電解液およびセパレータまたは固体電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の周囲の少なくとも一部を、前記核粒子の構成元素と前記核粒子の構成元素を除く周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物で被覆した複合粒子を含み、かつ前記セパレータの厚みが15μm以上40μm以下であり、かつ前記セパレータの突き刺し強度が200g以上であることを特徴とする非水電解質二次電池。

6. リチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極、非水電解液およびセパレータまたは固体電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の周囲の少なくとも一部

を、前記核粒子の構成元素と前記核粒子の構成元素を除く周期表の 2 族元素、遷移元素、1 2 族、1 3 族元素、ならびに炭素を除く 1 4 族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物で被覆した複合粒子を使用し、かつ前記複合粒子中に 0. 0 0 2 重量%以上の鉄、0. 0 0 0 5 重量%以上の鉛または 0. 0 0 2 重量%以上のビスマスから選ばれた少なくとも 1 つを含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

7. リチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極、非水電解液およびセパレータまたは固体電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の周囲の少なくとも一部を、前記核粒子の構成元素と前記核粒子の構成元素を除く周期表の 2 族元素、遷移元素、1 2 族、1 3 族元素、ならびに炭素を除く 1 4 族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物で被覆した複合粒子を含み、かつ前記負極には $(C_xF)_n$ ($1 \leq x < 20$) で表されるフッ素化した炭素化合物を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

8. 前記フッ素化した炭素化合物はサーマルブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック気相成長炭素繊維、熱分解炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズマイクロビーズ、石油コークス、石炭コークス、石油系炭素繊維、石炭系炭素繊維、木炭、活性炭、ガラス状炭素、レーヨン系炭素繊維、PAN系炭素繊維のいずれか 1 種類以上をフッ素化したものあるいはこれらの混合物であることを特徴とする請求の範囲 7 記載の非水電解質二次電池。

9. 前記フッ素化した炭素化合物の前記負極への添加量が、初放電に寄与できない前記正極および負極の不可逆容量の差の容量に相当する値としたことを特徴とする請求の範囲 7 に記載の非水電解質二次電池。

10. 前記フッ素化した炭素化合物の含有率が、前記フッ素化した炭素化合物と前記複合粒子との和に対して 0. 2 % ~ 20 % の範囲であることを特徴とする請

求の範囲 7 に記載の非水電解質二次電池。

1 1. 前記正極に用いる化合物が、一般式 $Li_x Ni_{1-y} M_y O_z$ ($M=Na, Mg, Sc, Y, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Pb, Sb, B$ のうち少なくとも一種)、(ここで $x=0\sim 1.2$ 、 $y=0\sim 0.9$ 、 $z=2.0\sim 2.3$) で示されるリチウム含有金属化合物であることを特徴とする請求の範囲 7 に記載の非水電解質二次電池。

1 2. 前記リチウム含有金属化合物が、初充電する事によりリチウムイオンを放出し初放電することによってリチウムイオンを吸蔵する初充放電効率が 75~95% の範囲であることを特徴とする請求の範囲 1 1 に記載の非水電解質二次電池。

1 3. 前記リチウム含有金属酸化物が、金属の水酸化物に水酸化リチウムを混合し、加熱合成したものであることを特徴とする請求の範囲 1 1 に記載の非水電解質二次電池。

1 4. リチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極、非水電解液およびセパレータまたは固体電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の周囲の少なくとも一部を、前記核粒子の構成元素と前記核粒子の構成元素を除く周期表の 2 族元素、遷移元素、1 2 族、1 3 族元素、ならびに炭素を除く 1 4 族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物で被覆した複合粒子を含み、かつ前記負極には負極に充電することにより金属まで電気化学的に還元される前記金属の化合物を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

25

1 5. 前記金属の化合物が、金属酸化物、金属硫化物、金属セレン化物、金属テルル化物から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求の範囲 1 4 に記載の非水電解質二次電池。

16. 前記金属酸化物が、 Ag_2O 、 PbO 、 NiO 、 Ni_2O_3 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 CuO 、 Cu_2O 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 FeO_4 からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求の範囲14に記載の非水電解質二次電池。
- 5
17. 前記金属硫化物が、 Ag_2S 、 PbS 、 NiS 、 Ni_2S 、 Ni_3S_4 、 CoS 、 Co_2S_3 、 Co_3S_4 、 CuS 、 Cu_2S 、 Bi_2S_3 、 Sb_2S_3 、 Sb_2S_4 、 Sb_2S_5 、 CrS 、 Cr_2S_3 、 MnS 、 Mn_3S_4 、 MnS_2 、 FeS 、 Fe_2S_3 、 FeS_2 、 Mo_2S_3 、 MoS_2 からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求の範囲14に記載の非水電解質二次電池。
- 10
18. 前記金属セレン化物が、 Ag_2Se 、 PbSe 、 Co_2Se_3 、 Co_3Se_4 、 CuSe 、 Cu_2Se 、 Bi_2Se_3 、 Sb_2Se_3 、 Sb_2Se_5 、 Cr_2Se_3 からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求の範囲14に記載の非水電解質二次電池。
- 15
19. 前記金属テルル化物が、 Ag_2Te 、 PbTe 、 NiTe 、 Ni_2Te_3 、 CuTe 、 Cu_2Te 、 Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求の範囲14に記載の非水電解質二次電池。
- 20
20. 前記金属の化合物の添加量が、前記正極および前記負極の初充電後の初放電に寄与できない前記正極および前記負極の不可逆容量の差の容量に相当する値としたことを特徴とする請求の範囲14に記載の非水電解質二次電池。
- 25
21. 前記金属の化合物の含有率が前記複合粒子と前記金属の化合物との和に対して0.2%~20%の範囲であることを特徴とする請求の範囲14に記載の非水電解質二次電池。
22. 前記正極に用いる化合物が、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ ($\text{M}=\text{Na}$ 、 Mg 、

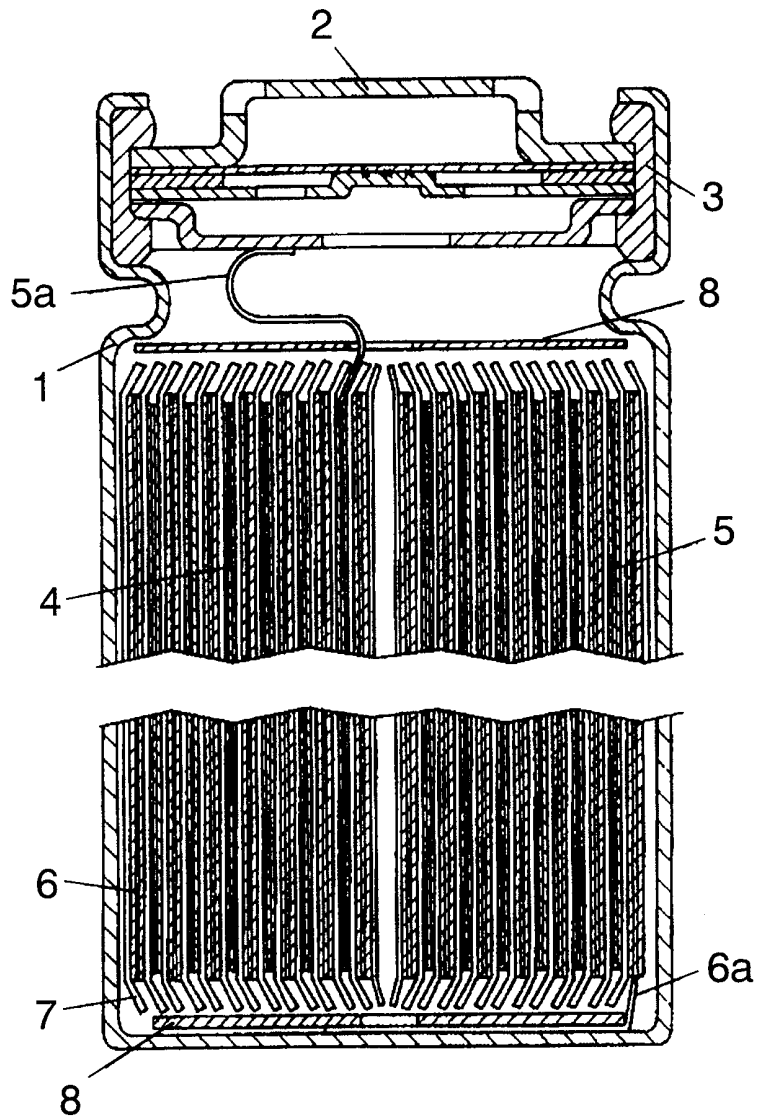
Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、Bのうち少なくとも一種)、(ここで $x=0\sim 1.2$ 、 $y=0\sim 0.9$ 、 $z=2.0\sim 2.3$)で示されるリチウム含有金属化合物であることを特徴とする請求の範囲14に記載の非水電解質二次電池。

5

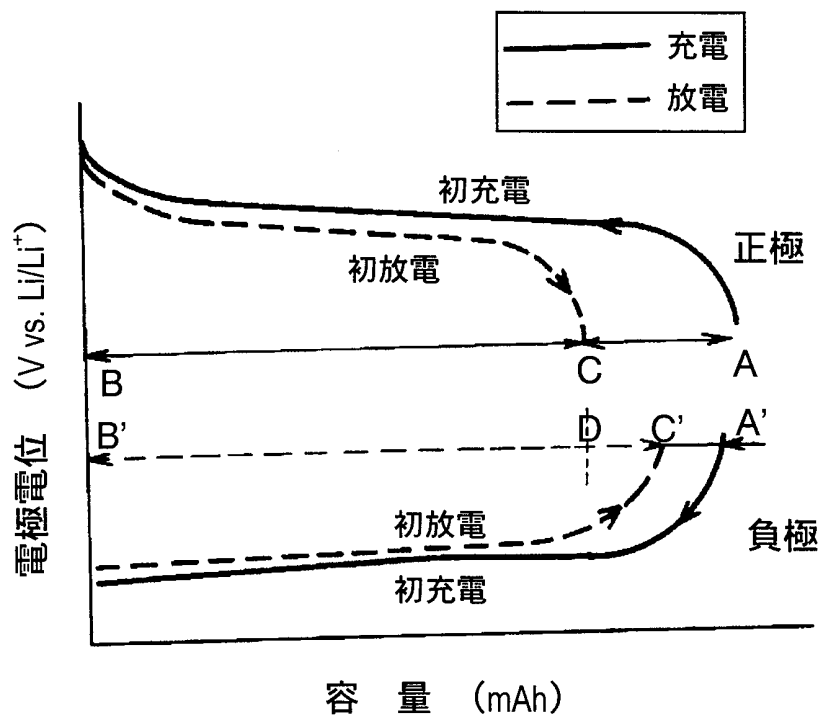
23. 前記リチウム含有金属化合物が、初充電する事によりリチウムイオンを放出し初放電することによってリチウムイオンを吸蔵する初充放電効率が75~95%の範囲であることを特徴とする請求の範囲22に記載の非水電解質二次電池。

10 24. 前記リチウム含有金属酸化物が、金属の水酸化物に水酸化リチウムを混合し、加熱合成したものであることを特徴とする請求の範囲22に記載の非水電解質二次電池。

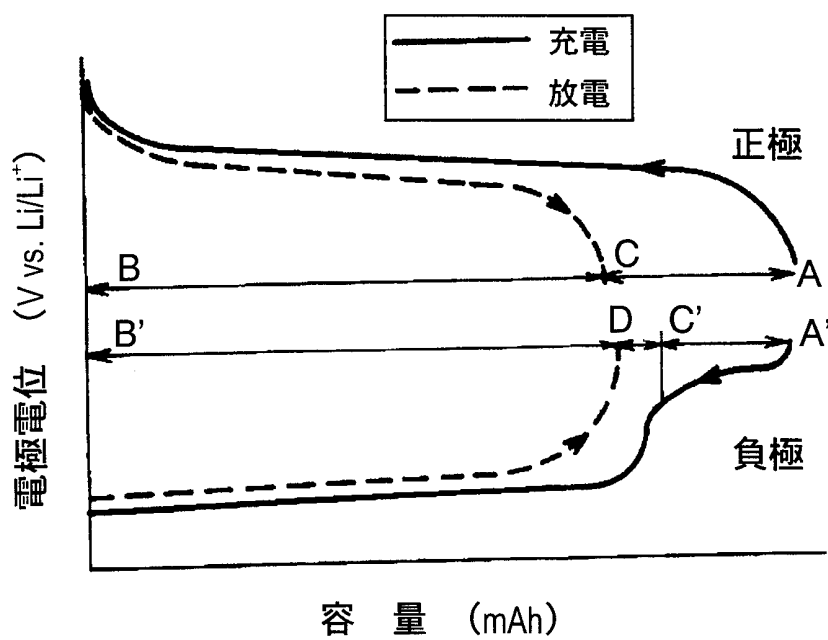
第 1 図



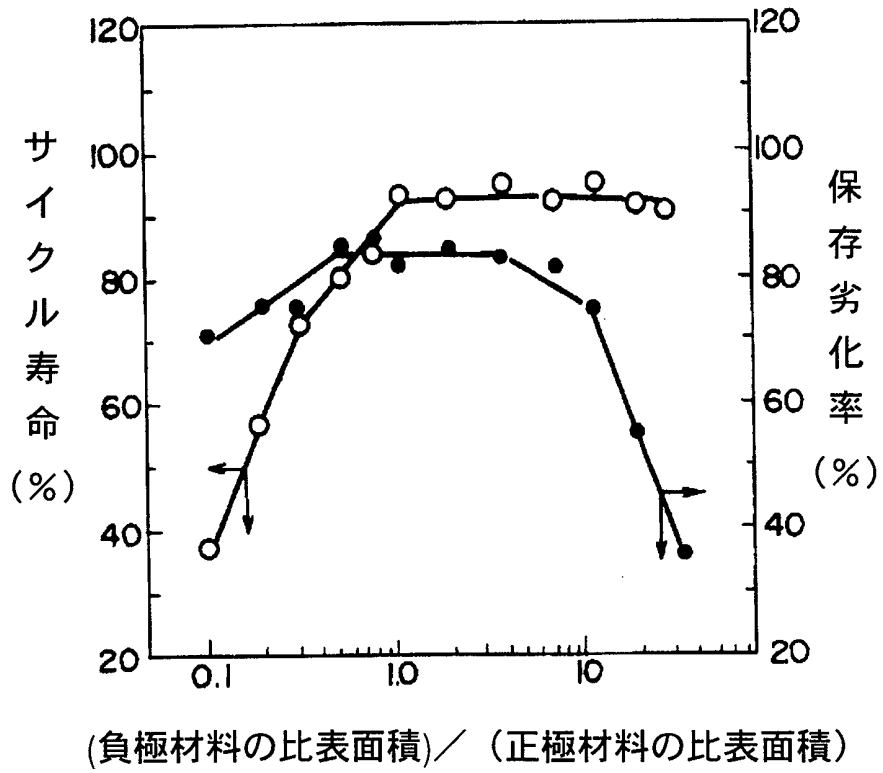
第 2 図



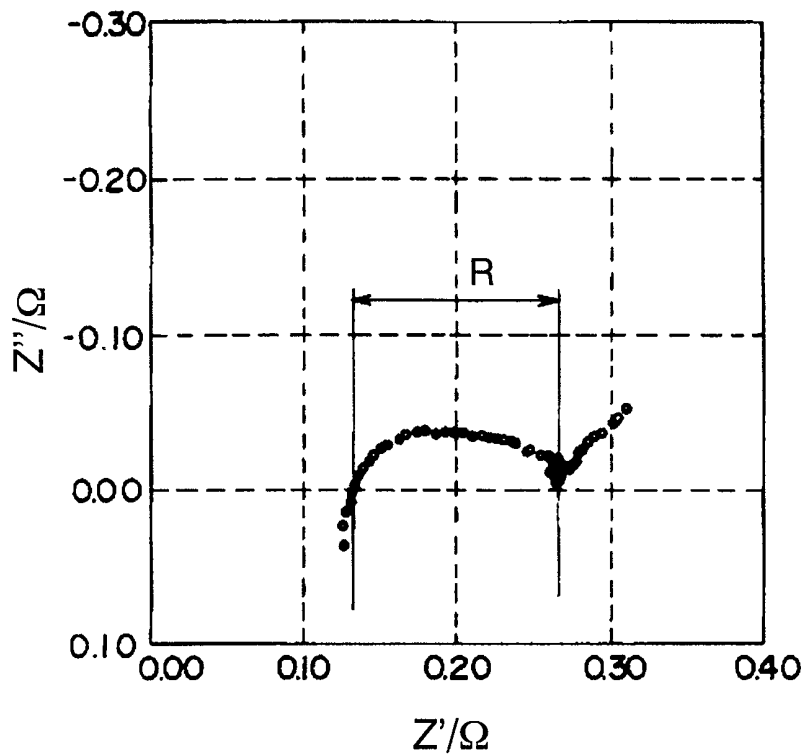
第 3 図



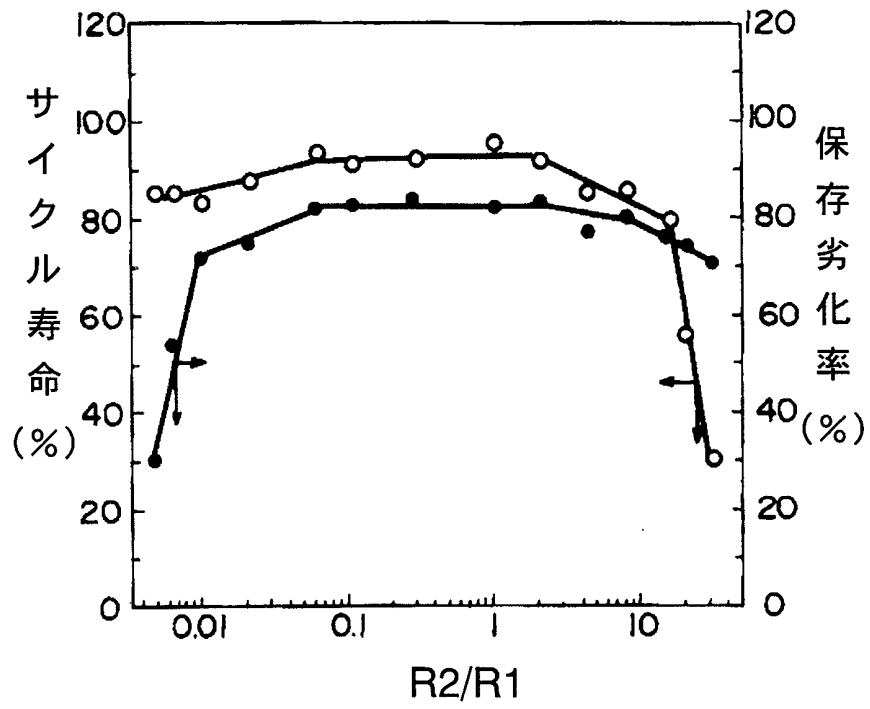
第 4 図



第 5 図



第6図



図面の参照符号の一覧表

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極板
- 5 a 正極リード
- 6 負極板
- 6 a 負極リード
- 7 固体電解質シート
- 8 絶縁リング

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/06687

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01M4/02, H01M4/38, H01M4/58, H01M10/40		
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) Int.Cl ⁷ H01M4/02, H01M4/38, H01M4/58, H01M10/40		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-92424, A (MITSUBISHI CABLE INDUSTRIES, LTD.), 10 April, 1998 (10.04.98),	1-4, 6, 14-16, 22 -24
Y	Claims 1 to 5; Par. Nos. [0007] to [0012], etc.	5, 7-13, 24
A	(Family: none)	19-21
EX	JP, 11-185753, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 09 July, 1999 (09.07.99), Claims 1-8; Par. No. [0019], etc. (Family: none)	1-6, 14-24
EX	JP, 10-316426, A (Tokuyama Corp.), 02 December, 1998 (02.12.98), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0021], [0080], etc. (Family: none)	1-6, 14-24
Y	JP, 9-259857, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 03 October, 1997 (03.10.97), Claims 1 to 3; Examples, etc. (Family: none)	5
Y	JP, 10-3947, A (Toray Industries, Inc.), 06 January, 1998 (06.01.98),	7-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 document 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 15 February, 2000 (15.02.00)	Date of mailing of the international search report 22 February, 2000 (22.02.00)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06687

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Par. No. [0015], etc. (Family: none)	
Y	JP, 8-250117, A (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.), 27 September, 1996 (27.09.96), Claims 1 to 5, etc. (Family: none)	7-13
Y	JP, 6-36798, A (FDK CORPORATION), 10 February, 1994 (10.02.94), Claim 1; Par. No. 0009, など (Family: none)	9
Y	US, 5160712, A (Technology Finance Corporation Ltd.), , 03.11.92 claim 1, 8-17 (& JP, 6-72708, A, Claims 1-17, Examples, etc. & DE, 4111459, A & GB, 2242898, A & ZA, 9102329, A)	24
Y	JP, 10-509683, A (Zentrum Für Sonnenenergie-und wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg Gemeinnützige Stiftung), 22 September, 1998 (22.09.98), Claims 1 to 12, etc. (& EP, 783459, A & DE, 4447578, A & WO, 9610538, A)	24
Y	JP, 10-36120, A (JAPAN ENERGY CORPORATION), 10 February, 1998 (10.02.98), Claims 1 to 19; Examples; Fig. 1, etc. (Family: none)	24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H 0 1 M 4 / 0 2, H 0 1 M 4 / 3 8, H 0 1 M 4 / 5 8, H 0 1 M 1 0 / 4 0

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H 0 1 M 4 / 0 2, H 0 1 M 4 / 3 8, H 0 1 M 4 / 5 8, H 0 1 M 1 0 / 4 0

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 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2000
 日本国登録実用新案公報 1994-2000
 日本国実用新案登録公報 1996-2000

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP, 10-92424, A, (三菱電線工業株式会社)、10. 4月 1998 (10. 04. 98) 請求項 1-5、段落 0007-0012 など (ファミリーなし)	1-4, 6, 14-16, 22-24 5, 7-13, 24 19-21
EX	JP, 11-185753, A, (富士写真フィルム株式会社)、9. 7月. 1999 (09. 07. 99)、請求項 1-8、段落 0019 など (ファミリーなし)	1-6, 14-24
EX	JP, 10-316426, A, (株式会社トクヤマ)、2. 12月. 1998 (02. 12. 98) 請求項 1-4、段落 0021, 0080 など (ファミリーなし)	1-6, 14-24

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 15. 02. 00

国際調査報告の発送日 22.02.00

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

特許庁審査官 (権限のある職員)
 植 前 充 司 印
 4 X 9 4 4 5
 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 9-259857, A, (三洋電機株式会社)、3. 10月. 1997(03. 10. 97) 請求項1-3, 実施例など (ファミリーなし)	5
Y	JP, 10-3947, A, (東レ株式会社)、6. 1月. 1998(06. 01. 98) 段落0015など (ファミリーなし)	7-13
Y	JP, 8-250117, A, (新神戸電機株式会社)、27. 9月. 1996(27. 09. 96) 請求項1-5ほか (ファミリーなし)	7-13
Y	JP, 6-36798, A, (富士電気化学株式会社)、10. 2月. 94(10. 02. 94) 請求項1, 段落0009など (ファミリーなし)	9
Y	US, 5160712, A, (Technology Finance Corporation Ltd.), 03. 11. 92 claim 1, 8-17 (& JP, 6-72708, A, 請求項1-17, 実施例など & DE, 4111459, A & GB, 2242898, A & ZA, 9102329, A)	24
Y	JP, 10-509683, A, (ツェントラルム フューア ソンネエネルギーウント ウァッサ-シュトッフ-フォル ルシュング ハーデソ-ヴァルテルムベルク ゲマインニュツツヒ シュティフトゥング)、 22. 9月. 1998(22. 09. 98)、請求項1-12ほか (& EP, 783459, A & DE, 4447578, A & WO, 9610538, A)	24
Y	JP, 10-36120, A, (株式会社ジャパンエナジー)、10. 2月. 1998(10. 02. 98)、請求項1-19, 実施例、図1など (ファミリーなし)	24