

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4399881号  
(P4399881)

(45) 発行日 平成22年1月20日(2010.1.20)

(24) 登録日 平成21年11月6日(2009.11.6)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 1 O 5
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/42 (2006.01)	HO 1 M 4/42
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C
	HO 1 M 4/36 E

請求項の数 1 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平10-342906	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成10年12月2日(1998.12.2)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2000-173594(P2000-173594A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成12年6月23日(2000.6.23)	(74) 代理人	100097445
審査請求日	平成17年10月5日(2005.10.5)		弁理士 岩橋 文雄
		(74) 代理人	100109667
			弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(72) 発明者	藤原 隆文
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内
		(72) 発明者	島村 治成
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水電解質、セパレータ、およびリチウムの吸蔵・放出が可能な正極と負極を備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、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で、前記固相Aはケイ素または亜鉛を構成元素として含み、前記固相Bは固相Aの構成元素であるケイ素、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、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ある材料を用い、かつ、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。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池の負極材料の改良、およびその負極材料を主体とした負極合剤層の多孔度の最適化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、携帯情報端末、携帯電子機器、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、ハイブリッド電気自動車等に用いられる非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、移動体通信機器、携帯電子機器の主電源として利用されている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。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いため反応活性度が高く、その表面で電解液中の溶媒と反応して電子伝導性に欠いた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、低い信頼性、および短いサイクル寿命に問題があった。

10

#### 【0003】

現在、リチウム金属に替わる負極材料として、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、炭素材料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、炭素材料の一つである黒鉛の理論容量は $372 \text{ mA h / g}$ であり、Li金属単体の理論容量の10分の1程度と少ない。

#### 【0004】

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、ケイ素(Si)、スズ(Sn)、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 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 、 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 、 $\text{LiZn}$ であり、この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 $4199 \text{ mA h / g}$ 、 $993 \text{ mA h / g}$ 、 $410 \text{ mA h / g}$ であり、いずれも黒鉛の理論容量よりも大きい。

20

#### 【0005】

また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他に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 $\text{CaF}_2$ 型、ZnS型、 $\text{AlLiSi}$ 型のいずれかからなる負極材料などが提案されている。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のような炭素材料よりも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。

30

#### 【0007】

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。その理由は定かでないが以下のように考えている。

#### 【0008】

例えばケイ素は、その結晶学的な単位格子(立方晶、空間群 $Fd-3m$ )に8個のケイ素原子を含んでいる。格子定数 $a = 0.5420 \text{ nm}$ から換算して、単位格子体積は $0.1592 \text{ nm}^3$ であり、ケイ素原子1個の占める体積は $19.9 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ である。ケイ素-リチウム二元系の相図から判断して、室温におけるリチウムとの電気化学的な化合物形成では、その反応の初期にケイ素と化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ との2相が共存しているものと考えられる。 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ の結晶学的な単位格子(斜方晶、空間群 $Pnma$ )には56個のケイ素原子が含まれている。その格子定数 $a = 0.8610 \text{ nm}$ 、 $b = 1.9737 \text{ nm}$ 、 $c = 1.4341 \text{ nm}$ から換算して、単位格子体積は $2.4372 \text{ nm}^3$ であり、ケイ素原子1個あたりの体積(単位格子体積を単位格子中のケイ素原子数で除した値)は $43.5 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ である。この値からすると、ケイ素から化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ になるにあたって、材料の体積が2.19倍に膨張することになる。ケイ素と化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ との2相共存状態での反応はケイ素が部分的に化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ に変化するためにこれらの体積差が大きく、材料に大きな歪みが生じ、亀裂を生じやすく、微細な粒子になりや

40

50

すいことが考えられる。更に電気化学的なリチウムとの化合物形成反応が進行すると、最終的に最もリチウムを多く含む化合物  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  を生じる。 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  の結晶学的な単位格子（立方晶、空間群  $F23$ ）には 80 個のケイ素原子が含まれている。その格子定数  $a = 1.8750 \text{ nm}$  から換算して、単位格子体積は  $6.5918 \text{ nm}^3$  であり、ケイ素原子 1 個あたりの体積（単位格子体積を単位格子中のケイ素原子数で除した値）は  $82.4 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$  である。この値は単体ケイ素の 4.14 倍であり、材料は大きく膨張している。負極材料にとっての放電反応では、化合物からリチウムが減少してゆく反応が起こり、材料は収縮する。このように充電時と放電時の体積差が大きいため、材料に大きな歪みが生じ、亀裂が発生して粒子が微細化するものと考えられる。さらにこの微細化した粒子間に空間が生じ、電子伝導ネットワークが分断され、電気化学的な反応に関与できない部分が増加し、充放電容量が低下するものと考えられる。

10

## 【0009】

亜鉛は結晶学的な単位格子（六方晶、空間群  $P6_3/mmc$ ）に 2 個の亜鉛原子を含んでいる。格子定数  $a = 0.2665 \text{ nm}$ 、 $c = 0.4947 \text{ nm}$  から換算して、単位格子体積は  $0.030428 \text{ nm}^3$  であり、亜鉛原子 1 個の占める体積は  $15.2 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$  である。亜鉛 - リチウム二元系の相図から判断すると、いくつかの化合物を経て、最終的に最もリチウムを多く含む化合物  $\text{LiZn}$  を生じる。 $\text{LiZn}$  の結晶学的な単位格子（立方晶、空間群  $Fd-3m$ ）には 8 個の亜鉛原子が含まれている。その格子定数  $a = 0.6209 \text{ nm}$  から換算して、単位格子体積は  $0.2394 \text{ nm}^3$  であり、亜鉛原子 1 個あたりの体積（単位格子体積を単位格子中の亜鉛原子数で除した値）は  $29.9 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$  である。この値は単体亜鉛の 1.97 倍であり、材料は膨張する。

20

## 【0010】

このように亜鉛もケイ素と同様に充放電反応による負極材料の体積変化が大きく、また体積差の大きな 2 つの相が共存する状態の変化を繰り返すことにより、材料に亀裂を生じ、粒子が微細化するものと考えられる。微細化した材料は、粒子間に空間が生じ、電子伝導ネットワークが分断され、電気化学的な反応に関与できない部分が増加し、充放電容量が低下するものと考えられる。

## 【0011】

すなわち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に共通した大きな体積変化と、これによる組織変化が、炭素負極材料にくらべて充放電サイクル特性が悪い理由であると推察している。

30

## 【0012】

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 4 B 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  $\text{CaF}_2$  型、 $\text{ZnS}$  型、 $\text{AlLiSi}$  型のいずれかからなる負極材料などは、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。

## 【0013】

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。よって、その明細書には明言されていないが、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物負極材料は黒鉛負極材料に比べて大幅な容量増加は実施されていないと思われる。

40

## 【0014】

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  $\text{Li-Pb}$  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  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  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。

50

## 【 0 0 1 5 】

そこで、本発明者らは特願平 1 0 - 1 5 0 9 6 6 号等に、高容量材料である核粒子の周囲を、その核粒子となる元素を含む固溶体または金属間化合物の相で被覆した材料を提案している。これにより、ケイ素、亜鉛等の単体を用いたときに比較して材料の膨張を大幅に減少させることができるが、炭素材料等に比較すれば材料の膨張はかなり大きい。従って、リチウムを吸蔵したときに体積膨張をおこす材料においては、その材料を主体とする電極合剤層の多孔度を最適な値に選択することが重要となる。

## 【 0 0 1 6 】

本発明は、以上に鑑み、負極材料として上記新規材料を用い、さらに負極の合剤層の多孔度を適切に設定することにより、高容量で充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

10

## 【 0 0 1 7 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、非水電解質、セパレータ、およびリチウムの吸蔵・放出が可能な正極と負極を備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、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で、前記固相 A はケイ素または亜鉛を構成元素として含み、前記固相 B は固相 A の構成元素であるケイ素、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、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ある材料を用い、かつ、負極の合剤層の多孔度が 1 0 % 以上 5 0 % 以下であることを特徴とする。

20

## 【 0 0 1 8 】

尚、この合剤層の多孔度は、 $(\text{合剤層の空間部分の総体積}) / (\text{合剤層の総体積}) \times 100 (\%)$  で表される。

## 【 0 0 1 9 】

## 【発明の実施の形態】

本発明は、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で、前記固相 A はケイ素または亜鉛を構成元素として含み、前記固相 B は固相 A の構成元素であるケイ素、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、周期表の 2 族元素、遷移元素、1 2 族元素、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ある材料を用いることで固相 A により高容量、かつ固相 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うことで充放電サイクル特性の優れた負極材料を提供し、更に、この負極材料を主体とする合剤層の多孔度を 1 0 % 以上 5 0 % 以下の範囲に設定することにより、一層充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

30

## 【 0 0 2 0 】

本発明の負極材料で固相 A は高容量のケイ素または亜鉛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おり、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。

40

## 【 0 0 2 1 】

そして、負極の合剤層の多孔度を 1 0 % 以上 5 0 % 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 1 0 % 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、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要求される。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

50

するばかりでなく、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、現在市販されている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。

【0022】

電極の合剤層の多孔度を調整する方法としては、加圧ローラーによる圧延度合いによって調整する方法が一般的であるが、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。

【0023】

本発明に用いられる正極及び負極は、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に導電剤、結着剤等を含む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。

10

【0024】

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で、前記固相Aはケイ素または亜鉛を構成元素として含み、前記固相Bは固相Aの構成元素であるケイ素、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、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ある材料(以下、“複合粒子”と呼ぶ)である。

【0025】

本発明に用いられる複合粒子の製造方法の一つとしては、複合粒子を構成する各元素の仕込み組成分の溶融物を、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、仕込み組成から決まる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。溶融物の急冷凝固により、核粒子として固相A粒子、そしてその固相A粒子の周囲の全面または一部を被覆する固相Bを析出させ、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により、請求項1記載の複合粒子を得ることができる。また上記冷却方法以外の方法においても十分に冷却可能な方法であれば用いることができる。

20

【0026】

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な固相Aに含まれる元素以外の元素からなる付着層を形成させ、それを、仕込み組成から決まる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。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。この付着層の形成方法としては、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。その他、付着層を形成可能な方法であれば用いることができる。

30

【0027】

本発明に用いられる負極用導電剤は、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。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維が特に好ましい。導電剤の添加量は、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はそれ自身電子伝導性を有するため、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。

40

【0028】

本発明に用いられる負極用結着剤としては、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

50

ンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロエチレン共重合体、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 (FEP)、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 (PFA)、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 (ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、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 (ECTFE)、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 (Na<sup>+</sup>) 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 (Na<sup>+</sup>) 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 (Na<sup>+</sup>) 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 (Na<sup>+</sup>) イオン架橋体を挙げる事ができ、これらの材料を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 (Na<sup>+</sup>) 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 (Na<sup>+</sup>) 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 (Na<sup>+</sup>) 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 (Na<sup>+</sup>) イオン架橋体である。

10

## 【0029】

20

本発明に用いられる負極用集電体としては、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。

## 【0030】

30

本発明に用いられる正極材料には、リチウム含有遷移金属酸化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  $x = 0 \sim 1.2$ 、 $y = 0 \sim 0.9$ 、 $z = 2.0 \sim 2.3$ ) があげられる。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 ~ 30 μm であることが好ましい。

40

## 【0031】

本発明で使用される正極用導電剤は、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、ファーンズブラック、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カー類、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

50

～ 50 重量%が好ましく、特に 1～30 重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2～15 重量%が特に好ましい。

【0032】

本発明に用いられる正極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明に於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 - ヘキサフルオロエチレン共重合体、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 (FEP)、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 (PFA)、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 (ETFE 樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、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 (ECTFE)、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 (Na<sup>+</sup>) 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 (Na<sup>+</sup>) 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 (Na<sup>+</sup>) 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 (Na<sup>+</sup>) イオン架橋体を挙げる事ができ、これらの材料を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) である。

【0033】

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、材料としてステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボンあるいはチタンを処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。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、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体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。

【0034】

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。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 30 重量%までが好ましい。

【0035】

本発明における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。

【0036】

本発明に用いられる非水電解質は、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、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の  $\gamma$ -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

10

20

30

40

50

シエタン (EME) 等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、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、これらの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。

10

## 【0037】

これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、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、これらを使用する電解液等に単独又は二種以上を組み合わせて使用することができるが、特に  $\text{LiPF}_6$  を含ませることがより好ましい。

## 【0038】

本発明における特に好ましい非水電解質は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含み、支持塩として  $\text{LiPF}_6$  を含む電解液である。これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、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。

20

## 【0039】

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、 $\text{Li}$  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、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiI} - \text{LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4 - (1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、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、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、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などやこれらの誘導体、混合物、複合体などのポリマー材料が有効である。

30

## 【0040】

さらに、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質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、 $n$ -グリム、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。

40

## 【0041】

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を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、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。セパレータの孔径は、電極シートより脱離した正負極材料、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$  であるものが望ましい。セパレータの厚みは、一般的には、 $10 \sim 300$

50

μmが用いられる。また、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。

【0042】

また、ポリマー材料に、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ものを正極合剤、負極合剤に含ませ、さらに有機電解液を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。

【0043】

電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、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。

10

【0044】

また、本発明の非水電解質二次電池は、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。

【0045】

【実施例】

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。

【0046】

20

負極材料の製造方法

(表1)に本実施例で用いた負極材料(材料A～材料S)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。本実施例で以下に具体的な製造方法を示す。

【0047】

負極材料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)に示す仕込み組成から決まる固溶体または金属間化合物の固相線温度より10～50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

30

【0048】

【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	Si	Mg <sub>2</sub> Si	1415	946	Si : Mg = 70 : 30
材料B	Si	CoSi <sub>2</sub>	1495	1259	Si : Co = 85 : 15
材料C	Si	NiSi <sub>2</sub>	1415	993	Si : Ni = 69 : 31
材料D	Si	Si, Zn 固溶体	1415	420	Si : Zn = 50 : 50
材料E	Si	Si, Al 固溶体	1415	577	Si : Al = 40 : 60
材料F	Si	Si, Sn 固溶体	1415	232	Si : Sn = 50 : 50
材料G	Zn	Mg, Zn <sub>11</sub>	650	364	Zn : Mg = 92.2 : 7.8
材料H	Zn	Cu, Zn 固溶体	1085	425	Zn : Cu = 97 : 3
材料I	Zn	VZn <sub>16</sub>	700	420	Zn : V = 94 : 6
材料J	Zn	Zn, Cd 固溶体	420	266	Zn : Cd = 50 : 50
材料K	Zn	Zn, Al 固溶体	661	381	Zn : Al = 90 : 10
材料L	Zn	Zn, Ge 固溶体	938	394	Zn : Ge = 97 : 3

10

## 【 0 0 4 9 】

20

## 円筒型電池の製造方法

図1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がセパレーター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、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。8は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。そして、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。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、ガスカー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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiHCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>などの炭酸塩などがあげられる。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。

30

40

## 【 0 0 5 0 】

負極板6は、得られた前記負極材料75重量%に対し、導電剤である炭素粉末20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、銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、加圧ローラで圧延して作製した。

50

## 【 0 0 5 1 】

一方、正極板 5 は、コバルト酸リチウム粉末 8 5 重量%に対し、導電剤の炭素粉末 1 0 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、加圧ローラで圧延して作製した。

## 【 0 0 5 2 】

また、有機電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比 1 : 1 の混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を 1 . 5 モル/リットル溶解したものを使用した。

## 【 0 0 5 3 】

(実施例 1)

以上のようにして、(表 1)における材料 A を負極に用いて、負極の合剤層の多孔度がそれぞれ 5 %、1 0 %、2 0 %、3 0 %、4 0 %、5 0 %、6 0 %となるように電池 A 1 ~ 電池 A 7 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 1 8 mm、高さ 6 5 0 mm である。

10

## 【 0 0 5 4 】

(実施例 2)

(表 1)における材料 B を負極に用いた以外は実施例 1 と同様に電池 B 1 ~ 電池 B 7 を作製した。

20

## 【 0 0 5 5 】

(実施例 3)

(表 1)における材料 C を負極に用いた以外は実施例 1 と同様に電池 C 1 ~ 電池 C 7 を作製した。

## 【 0 0 5 6 】

(実施例 4)

(表 1)における材料 D を負極に用いた以外は実施例 1 と同様に電池 D 1 ~ 電池 D 7 を作製した。

## 【 0 0 5 7 】

(実施例 5)

(表 1)における材料 E を負極に用いた以外は実施例 1 と同様に電池 E 1 ~ 電池 E 7 を作製した。

30

## 【 0 0 5 8 】

(実施例 6)

(表 1)における材料 F を負極に用いた以外は実施例 1 と同様に電池 F 1 ~ 電池 F 7 を作製した。

## 【 0 0 5 9 】

(実施例 7)

(表 1)における材料 G を負極に用いた以外は実施例 1 と同様に電池 G 1 ~ 電池 G 7 を作製した。

## 【 0 0 6 0 】

(実施例 8)

(表 1)における材料 G を負極に用いた以外は実施例 1 と同様に電池 H 1 ~ 電池 H 7 を作製した。

40

## 【 0 0 6 1 】

(実施例 9)

(表 1)における材料 G を負極に用いた以外は実施例 1 と同様に電池 I 1 ~ 電池 I 7 を作製した。

## 【 0 0 6 2 】

(実施例 1 0)

(表 1)における材料 G を負極に用いた以外は実施例 1 と同様に電池 J 1 ~ 電池 J 7 を作

50

製した。

【0063】

(実施例11)

(表1)における材料Gを負極に用いた以外は実施例1と同様に電池K1～電池K7を製作した。

【0064】

(実施例12)

(表1)における材料Gを負極に用いた以外は実施例1と同様に電池L1～電池L7を製作した。

【0065】

充放電サイクル試験

これらの電池A～電池G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2)～(表13)に示す。

【0066】

【表2】

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 (%)
A 1	5	2173	1304	60
A 2	10	2111	1731	82
A 3	20	1983	1725	87
A 4	30	1856	1670	90
A 5	40	1728	1607	93
A 6	50	1602	1506	94
A 7	60	1459	1386	95

【0067】

【表3】

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 (%)
B 1	5	2276	1411	62
B 2	10	2207	1810	82
B 3	20	2074	1784	86
B 4	30	1940	1727	89
B 5	40	1806	1680	93
B 6	50	1672	1572	94
B 7	60	1513	1452	96

【 0 0 6 8 】

【 表 4 】

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 (%)
C 1	5	2318	1484	64
C 2	10	2249	1867	83
C 3	20	2111	1858	88
C 4	30	1974	1796	91
C 5	40	1837	1708	93
C 6	50	1701	1616	95
C 7	60	1532	1455	95

10

【 0 0 6 9 】

【 表 5 】

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 (%)
D 1	5	2305	1475	64
D 2	10	2241	1838	82
D 3	20	2105	1831	87
D 4	30	1969	1772	90
D 5	40	1833	1686	92
D 6	50	1698	1596	94
D 7	60	1538	1461	95

20

30

【 0 0 7 0 】

【 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 (%)
E 1	5	2334	1424	61
E 2	10	2263	1856	82
E 3	20	2127	1850	87
E 4	30	1989	1750	88
E 5	40	1852	1685	91
E 6	50	1715	1595	93
E 7	60	1548	1471	95

10

【 0 0 7 1 】

【表 7】

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 (%)
F 1	5	2325	1418	61
F 2	10	2254	1848	82
F 3	20	2118	1843	87
F 4	30	1981	1783	90
F 5	40	1843	1696	92
F 6	50	1707	1588	93
F 7	60	1542	1465	95

20

30

【 0 0 7 2 】

【表 8】

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 (%)
G 1	5	2230	1472	66
G 2	10	2151	1807	84
G 3	20	2019	1797	89
G 4	30	1889	1719	91
G 5	40	1758	1635	93
G 6	50	1625	1544	95
G 7	60	1485	1426	96

40

【 0 0 7 3 】

【表 9】

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 (%)
H 1	5	2231	1406	63
H 2	10	2163	1774	82
H 3	20	2028	1764	87
H 4	30	1895	1706	90
H 5	40	1755	1615	92
H 6	50	1618	1521	94
H 7	60	1488	1414	95

10

【 0 0 7 4 】

【 表 1 0 】

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 (%)
I 1	5	2230	1405	63
I 2	10	2168	1778	82
I 3	20	2031	1747	86
I 4	30	1901	1692	89
I 5	40	1771	1612	91
I 6	50	1634	1520	93
I 7	60	1493	1418	95

20

30

【 0 0 7 5 】

【 表 1 1 】

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 (%)
J 1	5	2238	1343	60
J 2	10	2178	1742	80
J 3	20	2043	1757	86
J 4	30	1910	1719	90
J 5	40	1779	1654	93
J 6	50	1647	1565	95
J 7	60	1498	1438	96

40

【 0 0 7 6 】

【 表 1 2 】

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 (%)
K 1	5	2237	1454	65
K 2	10	2169	1800	83
K 3	20	2036	1792	88
K 4	30	1899	1709	90
K 5	40	1765	1624	92
K 6	50	1638	1540	94
K 7	60	1486	1412	95

10

【 0 0 7 7 】

【 表 1 3 】

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 (%)
L 1	5	2228	1359	61
L 2	10	2169	1800	83
L 3	20	2038	1773	87
L 4	30	1907	1697	89
L 5	40	1776	1616	91
L 6	50	1640	1542	94
L 7	60	1495	1420	95

20

30

【 0 0 7 8 】

(表 2) ~ (表 1 3) を見て明らかなように、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 80% 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においても 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、負極に、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で、前記固相 A はケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、前記固相 B は固相 A の構成元素であるケイ素、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、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ある材料を用い、多孔度を 10% 以上 50% 以下とすることで、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る。

40

【 0 0 7 9 】

なお、本実施例で用いた負極材料を構成する元素は、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

50

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、1 2 族元素として Cd、1 3 族元素として Al、1 4 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。

【0080】

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、相が 2 相になり、1 相（固相 A）が主に 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。さらに、相 A は、Si、Zn のみからだけではなく、各元素以外の元素、例えば、O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P 等の元素が微量存在している場合も含まれる。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、例えば、O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P 等の元素が微量存在している場合も含まれる。

10

【0081】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、従来の炭素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た非水電解質二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本実施例における円筒型電池の縦断面図

【符号の説明】

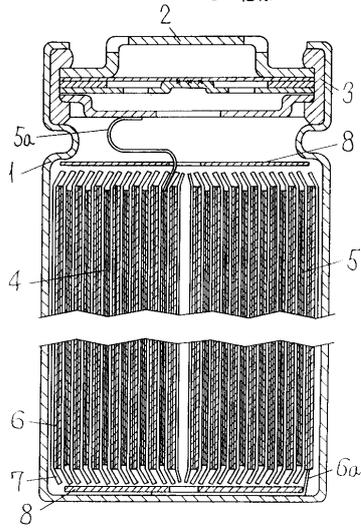
20

- 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 セパレータ
- 8 絶縁リング

30

【図1】

- 1…電池ケース
- 2…封口板
- 3…絶縁バッキング
- 4…極板群
- 5…正極板
- 5a…正極リード
- 6…負極板
- 6a…負極リード
- 7…セパレータ
- 8…絶縁リング



---

フロントページの続き

(72)発明者 新田 芳明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開平10-223221(JP,A)  
特開平10-294112(JP,A)  
特開平10-214617(JP,A)  
特開平07-312219(JP,A)  
特開平09-213366(JP,A)  
特開平10-092424(JP,A)  
特開昭63-274058(JP,A)  
特開平10-316426(JP,A)  
特開平11-086853(JP,A)  
国際公開第98/028804(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62

H01M 10/36-10/40