

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7698045号
(P7698045)

(45)発行日 令和7年6月24日(2025.6.24)

(24)登録日 令和7年6月16日(2025.6.16)

(51)国際特許分類	F I		
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/38	Z	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	C	
H 0 1 M 4/48 (2010.01)	H 0 1 M 4/48		
H 0 1 M 4/134(2010.01)	H 0 1 M 4/134		
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M 10/052		
請求項の数 21 (全32頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2023-530788(P2023-530788)	(73)特許権者	524304976
(86)(22)出願日	令和4年5月24日(2022.5.24)		香港時代新能源科技有限公司
(65)公表番号	特表2023-549963(P2023-549963 A)		CONTEMPORARY AMPER EX TECHNOLOGY (HONG KONG) LIMITED
(43)公表日	令和5年11月29日(2023.11.29)		中華人民共和国香港中環云咸街29号LKF29大厦13層
(86)国際出願番号	PCT/CN2022/094760		13/F., LKF29, 29 Wyndham Street, Central, Hong Kong, China
(87)国際公開番号	WO2023/050837	(74)代理人	100079108
(87)国際公開日	令和5年4月6日(2023.4.6)		弁理士 稲葉 良幸
審査請求日	令和5年5月22日(2023.5.22)	(74)代理人	100109346
(31)優先権主張番号	202111143669.2		弁理士 大貴 敏史
(32)優先日	令和3年9月28日(2021.9.28)	(74)代理人	100117189
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)		
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 負極活物質及びその製造方法、それを備えた二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリコンコアと、
前記シリコンコアの表面にコーティングされ、炭素含有層である第1コーティング層と、
前記第1コーティング層の表面にコーティングされ、単体硫黄層である第2コーティング層と、を含み、

前記第2コーティング層のコーティング率は70%~100%である、負極活物質。

【請求項2】

前記第2コーティング層における硫黄含有量は、前記負極活物質の総質量に対して0.5質量%~4質量%である、請求項1に記載の負極活物質。

【請求項3】

前記第1コーティング層における炭素含有量は、前記負極活物質の総質量に対して0.4質量%~6質量%である、請求項1に記載の負極活物質。

【請求項4】

前記負極活物質の総質量において、硫黄含有量に対する炭素含有量の質量比は、0.33~2.3である、請求項1に記載の負極活物質。

【請求項5】

前記負極活物質の総質量において、シリコンコア含有量に対する硫黄含有量の質量比は、0.10%~4.27%である、請求項1に記載の負極活物質。

【請求項6】

前記負極活物質の総質量において、炭素含有量に対するシリコンコア含有量の質量比は、15.47～24.6である、請求項1に記載の負極活物質。

【請求項7】

前記シリコンコアは、単体シリコン、シリコン合金及びシリコン酸化物のうち1つ以上から選択される、請求項1に記載の負極活物質。

【請求項8】

前記シリコン合金は、フェロシリコン、アルミニウムシリコン合金、シリコマンガ合金、シリコンスズ合金、シリコンゲルマニウム合金のうち1つ以上から選択される、請求項7に記載の負極活物質。

【請求項9】

前記第1コーティング層の炭素源材料は、グルコース、セルロース、スクロース、デンプン、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェンのうち1つ以上から選択される、請求項1に記載の負極活物質。

【請求項10】

前記第2コーティング層の厚さは4nm～70nmであり、前記第1コーティング層の厚さは5nm～120nmであり、前記負極活物質の粒子径は0.5μm～8μmである、請求項1に記載の負極活物質。

【請求項11】

シリコンコアと、

前記シリコンコアの表面にコーティングされ、炭素含有層である第1コーティング層と、前記第1コーティング層の表面にコーティングされ、単体硫黄層である第2コーティング層と、を含み、

前記シリコンコアは、フェロシリコン、アルミニウムシリコン合金、シリコマンガ合金、シリコンスズ合金、シリコンゲルマニウム合金のうち1つ以上から選択されるシリコン合金である、負極活物質。

【請求項12】

負極活物質であって、

シリコンコアと、

前記シリコンコアの表面にコーティングされ、炭素含有層である第1コーティング層と、前記第1コーティング層の表面にコーティングされ、単体硫黄層である第2コーティング層と、を含み、

前記第2コーティング層の厚さは4nm～70nmであり、前記第1コーティング層の厚さは5nm～120nmであり、前記負極活物質の粒子径は0.5μm～8μmである、負極活物質。

【請求項13】

負極活物質の製造方法であって、

ステップ(1)～(4)又はステップ(a)～(c)を含み、

ステップ(1)は第1コーティング層としての炭素源材料を溶媒に溶解して溶液を得るステップであり、

ステップ(2)はシリコンコア材料を上記ステップ(1)で得られた溶液に加え、攪拌しながら蒸発乾固させて、粉末を得るステップであり、

ステップ(3)はステップ(2)で得られた粉末を真空不活性ガス条件下で700～1100まで昇温し、該温度で焼結し且つ保温した後、室温まで徐々に冷却して、表面に第1コーティング層が被覆されたシリコンコアを得るステップであり、

ステップ(4)はステップ(3)で得られた表面に第1コーティング層が被覆されたシリコンコアと第2コーティング層とする単体硫黄材料とを均一に混合し、真空条件下で、200～350まで昇温し、該温度で焼結し且つ保温した後、室温まで徐々に冷却して、前記負極活物質を得るステップであり、

ステップ(a)は第1コーティング層としての炭素源材料を溶媒に分散させて、分散液

10

20

30

40

50

を得るステップであり、

ステップ (b) はシリコンコア材料を上記ステップ (a) で得られた分散液に加え、攪拌し且つ乾燥させて、表面に第 1 コーティング層が被覆されたシリコンコアを得るステップであり、

ステップ (c) はステップ (b) で得られた表面に第 1 コーティング層が被覆されたシリコンコアと第 2 コーティング層とする単体硫黄材料とを均一に混合し、真空条件下で、200 ~ 350 まで昇温し、該温度で焼結し且つ保温した後、室温まで徐々に冷却して、前記負極活物質を得るステップである、負極活物質の製造方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 に記載の負極活物質及び電解液を含む二次電池。

10

【請求項 1 5】

前記電解液中にフルオロエチレンカーボネート及び/又はビニレンカーボネートが電解質として含まれる、請求項 1 4 に記載の二次電池。

【請求項 1 6】

前記負極活物質中の硫黄の含有量に対する前記電解液中の前記フルオロエチレンカーボネート及び前記ビニレンカーボネートの合計含有量の質量比は 0.42 ~ 60 である、請求項 1 5 に記載の二次電池。

【請求項 1 7】

前記電解液中の前記フルオロエチレンカーボネート及び前記ビニレンカーボネートの合計含有量は 0.5 質量% ~ 13 質量% である、請求項 1 5 に記載の二次電池。

20

【請求項 1 8】

前記電解液中にフルオロエチレンカーボネート及びビニレンカーボネートが含まれ、前記電解液の総質量において、前記ビニレンカーボネートの含有量に対する前記フルオロエチレンカーボネートの含有量の質量比は 0.3 ~ 5.5 である、請求項 1 4 に記載の二次電池。

【請求項 1 9】

請求項 1 4 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の二次電池を含む電池モジュール。

【請求項 2 0】

請求項 1 9 に記載の電池モジュールを含む電池パック。

【請求項 2 1】

請求項 1 4 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の二次電池、請求項 1 9 に記載の電池モジュール、請求項 2 0 に記載の電池パックから選択される少なくとも 1 つを含む電力消費装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本願は、2021年9月28日に出願された、発明の名称が「負極活物質及びその製造方法、それを備えた二次電池」である、中国特許出願202111143669.2の優先権を主張するものであり、該出願内容の全体は参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

本発明は電池分野に関し、特に、負極活物質及びその製造方法、それを備えた二次電池、さらに電池モジュール、電池パック及び電力消費装置に関する。

40

【背景技術】

【0003】

二次電池は動作性能が確実であり、及び汚染がなく、メモリ効果がない等の利点を有し、そのため幅広く応用されている。例えば、環境保護の問題がますます重視されるにつれて、新エネルギー自動車ますます普及し、動力型二次電池の需要が爆発的に増加している。しかしながら、二次電池の応用範囲がますます広がることに伴って、二次電池の性能に対しても厳しい課題が提起されている。

【0004】

50

性能に優れた負極材料の開発は二次電池の性能を向上させる鍵であり、現在開発されている多くの負極材料のうち、シリコン負極活物質は、それが有する高い理論比容量により、高性能の二次電池を製造するために非常に適している。しかしながら、既存のシリコン負極活物質は依然として改良されていない。

【発明の概要】

【0005】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、エネルギー密度を向上させ、サイクル寿命を延長することができる負極活物質及びその製造方法、それを備えた二次電池、さらに電池モジュール、電池パック及び電力消費装置を提供することを目的とする。

【0006】

上記目的を達成するために、本願の第1態様によれば、シリコンコアと、シリコンコアの表面にコーティングされ、炭素含有層である第1コーティング層と、第1コーティング層の表面にコーティングされ、単体硫黄層である第2コーティング層と、を含む負極活物質を提供する。

【0007】

得られた負極活物質は、シリコンコア上に第1コーティング層としての炭素含有層が設けられ、第1コーティング層上に第2コーティング層としての単体硫黄層が設けられることにより、エネルギー密度を高め、サイクル寿命を延長することができる。

【0008】

いくつかの実施形態において、前記第2コーティング層における硫黄含有量は、前記負極活物質の総質量に対して0.1質量%~4質量%である。負極活物質の最外層に単体硫黄をコーティングし、単体硫黄含有量を上記範囲内とすることにより、イオン伝導性をさらに向上させ、界面抵抗を低下させ、サイクル特性を向上させる。

【0009】

いくつかの実施形態において、前記第1コーティング層における炭素含有量は、前記負極活物質の総質量に対して0.4質量%~6質量%である。炭素コーティング層は、シリコン材料の導電性を向上させることができ、炭素含有量を上記範囲内とすることにより、電池抵抗がより低下し、二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

【0010】

いくつかの実施形態において、炭素含有量と硫黄含有量との質量比(炭素含有量/硫黄含有量)は、前記負極活物質の総質量に対して0.33~23である。さらに炭素含有量と硫黄含有量との質量比を上記範囲内とすることにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

【0011】

いくつかの実施形態において、硫黄含有量とシリコンコア含有量との質量比(硫黄含有量/シリコンコア含有量)は、前記負極活物質の総質量に対して0.1%~4.27%である。さらに硫黄含有量とシリコンコア含有量との質量比を上記範囲内とすることにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

【0012】

いくつかの実施形態において、シリコンコア含有量と炭素含有量との質量比(シリコンコア含有量/炭素含有量)は、前記負極活物質の総質量に対して15.47~246である。さらにシリコンコア含有量と炭素含有量との質量比を上記範囲内とすることにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

【0013】

いくつかの実施形態において、前記シリコンコアは、単体シリコン、シリコン合金及びシリコン酸化物のうち1つ以上から選択される。シリコンコア材料をさらに設定することにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

【0014】

いくつかの実施形態において、前記シリコン合金は、フェロシリコン、アルミニウムシリコン合金、シリコマンガ合金、シリコンスズ合金、シリコンゲルマニウム合金のうち

10

20

30

40

50

1つ以上から選択される。

【0015】

いくつかの実施形態において、第1コーティング層の炭素源材料は、グルコース、セルロース、スクロース、デンプン、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェンのうち1つ以上から選択される。炭素源材料をさらに設定することにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

【0016】

いくつかの実施形態において、前記第2コーティング層のコーティング率は70%~100%である。第2コーティング層のコーティング率をさらに設定することにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

10

【0017】

いくつかの実施形態において、前記第2コーティング層の厚さは4nm~70nmであり、前記第1コーティング層の厚さは5nm~120nmであり、前記負極活物質の粒子径は0.5 μ m~8 μ mである。第2コーティング層の厚さ、第1コーティング層の厚さ及び負極活物質の粒子径をさらに設定することにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

【0018】

本願の第2態様によれば、以下のステップ(1)~(4)又はステップ(a)~(c)を含み、本願の第1態様に係る負極活物質の製造方法を提供する。

20

【0019】

ステップ(1)~(4)は以下のとおりである。

【0020】

ステップ(1)：第1コーティング層としての炭素源材料を溶媒に溶解して溶液を得る。

【0021】

ステップ(2)：シリコンコア材料を上記ステップ(1)で得られた溶液に加え、攪拌しながら蒸発乾固させて、粉末を得る。

【0022】

ステップ(3)：ステップ(2)で得られた粉末を真空不活性ガス条件下で700~1100まで昇温し、該温度で焼結し且つ保温した後、室温まで徐々に冷却して、表面に第1コーティング層が被覆されたシリコンコアを得る。

30

【0023】

ステップ(4)：ステップ(3)で得られた表面に第1コーティング層が被覆されたシリコンコアと第2コーティング層とする単体硫黄材料とを均一に混合し、真空条件下で、200~350まで昇温し、該温度で焼結し且つ保温した後、室温まで徐々に冷却して、前記負極活物質を得る。

【0024】

ステップ(a)~(c)は以下のとおりである。

【0025】

ステップ(a)：第1コーティング層としての炭素源材料を溶媒に分散させて、分散液を得る。

40

【0026】

ステップ(b)：シリコンコア材料を上記ステップ(a)で得られた分散液に加え、攪拌し且つ乾燥させて、表面に第1コーティング層が被覆されたシリコンコアを得る。

【0027】

ステップ(c)：ステップ(b)で得られた表面に第1コーティング層が被覆されたシリコンコアと第2コーティング層とする単体硫黄材料とを均一に混合し、真空条件下で、200~350まで昇温し、該温度で焼結し且つ保温した後、室温まで徐々に冷却して、前記負極活物質を得る。

【0028】

50

いくつかの実施形態において、前記ステップ(3)における昇温速度は1 / min ~ 5 / minである。

【0029】

いくつかの実施形態において、前記ステップ(4)又は前記ステップ(c)における昇温速度は1 / min ~ 5 / minである。

【0030】

いくつかの実施形態において、前記ステップ(3)における保温時間は3時間~6時間である。

【0031】

いくつかの実施形態において、前記ステップ(4)又は前記ステップ(c)における保温時間は2.5時間~7時間である。

10

【0032】

本願の第3態様によれば、本願の第1態様に係る負極活物質と、電解液と、を含む二次電池を提供する。

【0033】

いくつかの実施形態において、前記電解液はフルオロエチレンカーボネート及び/又はビニレンカーボネートを添加剤として含み、それにより負極材料表面に対する保護作用を向上させ、レート及びサイクル特性を改善する。

【0034】

いくつかの実施形態において、前記電解液において、前記フルオロエチレンカーボネート及び/又はビニレンカーボネートの含有量は、質量%で0.5質量%~13質量%以下である。フルオロエチレンカーボネート及び/又は前記ビニレンカーボネートの含有量をさらに設定することにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

20

【0035】

いくつかの実施形態において、電解液中にフルオロエチレンカーボネート及びビニレンカーボネートが含まれる場合、前記電解液において、前記フルオロエチレンカーボネートの含有量と前記ビニレンカーボネートの含有量との質量比(フルオロエチレンカーボネートの含有量/ビニレンカーボネートの含有量)は、0.3~5.5である。フルオロエチレンカーボネートの含有量と前記ビニレンカーボネートの含有量との質量比をさらに設定することにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

30

【0036】

いくつかの実施形態において、電解液中のフルオロエチレンカーボネート及び/又はビニレンカーボネートの含有量と、前記負極活物質中の単体硫黄の含有量との質量比(電解液中のフルオロエチレンカーボネート及び/又はビニレンカーボネートの含有量/負極活物質中の単体硫黄の含有量)は、0.42~60である。フルオロエチレンカーボネート及び/又はビニレンカーボネートの含有量と、前記負極活物質中の単体硫黄の含有量との質量比をさらに設定することにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

【0037】

本願の第4態様によれば、本願の第3態様に係る二次電池を含む電池モジュールを提供する。

40

【0038】

本願の第5態様によれば、本願の第4態様に係る電池モジュールを含む電池パックを提供する。

【0039】

本願の第6態様によれば、本願の第3態様に係る二次電池、本願の第4態様に係る電池モジュール、本願の第5態様に係る電池パックのうちの少なくとも1つを含む電力消費装置を提供する。

【0040】

本発明によれば、二次電池のエネルギー密度を向上させ、サイクル寿命を延長する。

50

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】本願の一実施形態に係る二次電池の概略図である。

【図2】図1に示した本願の一実施形態に係る二次電池の分解図である。

【図3】本願の一実施形態に係る電池モジュールの概略図である。

【図4】本願の一実施形態に係る電池パックの概略図である。

【図5】図4に示す本願の一実施形態に係る電池パックの分解図である。

【図6】本発明の一実施形態に係る二次電池を電源として用いる電力消費装置の概略図である。

【0042】

符号の説明

【0043】

1 電池パック 2 上筐体 3 下筐体 4 電池モジュール 5 二次電池 51 ハウジング 52 電極アセンブリ 53 キャップアセンブリ

【発明を実施するための形態】

【0044】

以下に具体的な実施例を参照しながら、本願をさらに説明する。なお、これらの具体的な実施例は本願を説明するためのものに過ぎず、本願の範囲を限定するものではない。以下、本願の負極活物質及びその製造方法、負極シート、二次電池、電池モジュール、電池パック及び電力消費装置を具体的に開示した実施形態について、適宜図面を参照しながら詳細に説明する。ただし、不必要な詳細な説明は省略する場合がある。例えば、周知の事項の詳細な説明や、実質的に同一の構造についての重複する説明は省略する場合がある。これは、以下の説明が不必要に冗長にならないようにして、当業者の理解を容易にするためである。また、図面及び以下の説明は、当業者が本願を十分に理解するために提供されたものであり、特許請求の範囲に記載された主題を限定することを意図するものではない。

【0045】

本願に開示される「範囲」は、下限及び上限の形で定義され、所与の範囲は、1つの下限と1つの上限を選定することによって定義され、選定された下限及び上限は、特定の範囲の境界を定義するものである。このような方法で定義された範囲は、両端の値が含まれてもよく又は含まれていなくてもよく、且つ任意に組み合わせることができ、すなわち、任意の下限を任意の上限と組み合わせる範囲を形成することができる。例えば、60～120及び80～110の範囲が特定のパラメータについて列挙されている場合、60～110及び80～120の範囲も予想されると理解される。また、最小範囲値1及び2が列挙されており、及び最大範囲値3、4及び5が列挙されている場合、1～3、1～4、1～5、2～3、2～4及び2～5の範囲がすべて企図されている。本願において、説明がない限り、数値範囲「a～b」は、aからbの間の任意の実数の組み合わせの省略表現を意味し、a及びbは両方とも実数である。例えば、数値範囲「0～5」は、「0～5」の間の全ての実数が本明細書に全て列挙されていることを意味し、「0～5」は、これらの数値の組み合わせの省略表現にすぎない。また、あるパラメータが2の整数であると表現する場合、そのパラメータが例えば整数2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12等であることを開示することに相当する。

【0046】

本願のすべての実施形態及び選択可能な実施形態は、特に明記しない限り、互いに組み合わせる新しい技術的解決手段を形成することができる。

【0047】

本願の全ての技術的特徴及び選択可能な技術的特徴は、特に説明しない限り、互いに組み合わせる新しい技術的解決手段を形成することができる。

【0048】

本願で言及される「含む」及び「包含する」は、特に説明しない限り、開放形式及び閉鎖形式の両方を示す。例えば、前記「含む」及び「包含」は、列挙されていない他の成分

10

20

30

40

50

も含む又は包含してもよいことを示すことができ、又は列挙された成分のみを含む又は包含してもよいことを示すことができる。

【0049】

本願において、特に説明しない限り、「又は」という用語は包括的である。例えば、「A又はB」という語句は、「A、B、又はA及びBの両方」を意味する。より具体的には、「A又はB」という条件は、Aが真（又は存在）であり、Bが偽（又は存在しない）であるか、Aが偽（又は存在しない）であり、Bが真（又は存在する）であるか、又はA及びBの両方が真（又は存在する）のいずれかによって満たされる。

負極活物質

【0050】

本願の一実施形態において、本願は、シリコンコアと、シリコンコアの表面にコーティングされ、炭素含有層である第1コーティング層と、第1コーティング層の表面にコーティングされ、単体硫黄層である第2コーティング層と、を含む負極活物質を提供する。

【0051】

シリコンコアは常温でリチウムと合金化して、 $Li_{15}Si_4$ 相を生成することができ、理論的比容量は $3572 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$ に達し、商業化黒鉛の理論的比容量（ $372 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$ ）よりはるかに高く、地殻元素中の埋蔵量が豊富であり（ 26.4% 、第2位）、コストが低く、環境に優しいことから、シリコン負極材料は常に注目されてきた。

【0052】

しかし、シリコンコアには充放電過程において深刻な体積膨張（ $\sim 300\%$ ）が存在し、大幅な体積効果及び低い導電率によりその応用が制限され、これらの欠点を克服するために、発明者は多数回の試験を行い、複合化技術を用いて材料膨張を補償することができた。

【0053】

メカニズムは明確ではないものの、発明者は以下の事柄を発見した。 $Si/C/S$ 複合体系を設計することにより、 Si コアを活物質として、リチウム吸蔵容量を提供する。 C 層は充放電過程における Si 負極の体積変化を緩衝することができるだけでなく、 Si 材料の導電性を改善することもでき、さらに Si 粒子が充放電サイクルにおいて凝集することを防ぐこともできる。単体 S はリチウムイオンと反応して多硫化物を生成し、さらに電解液中のビニレンカーボネート及び/又はフッ素化エチレンカーボネートと求核反応を発生させて、シリコン粒子の表面上にインサイチュで人工 SEI 膜を形成する。これにより $Si/C/S$ 複合体系の負極活物質として三者の利点を統合し、高い比容量及び長いサイクル寿命が現れる。

【0054】

具体的には、本願の $Si/C/S$ 複合体系は、シリコンコアを核とし、シリコンコアの外面に第1コーティング層としての炭素含有層をコーティングし、さらに第1コーティング層上に第2コーティング層としての単体硫黄層をコーティングすることにより、 $Si/C/S$ 複合体系としてのコーティング構造を有する負極活物質が得られる。本願の負極活物質は最初にリチウムを吸蔵する時、その最外面にコーティングされた単体硫黄はリチウムイオンと反応して多硫化物を生成し、多硫化物中の硫黄は強い求核性を有し、電解液中の添加物としてのビニレンカーボネート及び/又はフルオロエチレンカーボネートと求核反応を発生させ、シリコン粒子の表面上にインサイチュで人工 SEI 膜を形成し、さらにシリコン粒子の表面を保護して、電解液による負極活物質の破壊を阻止し、それによりエネルギー密度を向上させ、サイクル寿命を延長する。

【0055】

透過電子顕微鏡（TEM）画像によって、本願の負極活物質がシリコンコアの表面に第1コーティング層が形成され、第1コーティング層の表面に第2コーティング層が形成されたか否か、及び下記の第1コーティング層の厚さ、第2コーティング層の厚さ及びコーティング率、負極活物質の粒子径等の性能パラメータを判定することができる。例として、以下のステップに従って操作することができる。一定の直径のマイクログリッドを選択

10

20

30

40

50

し、先尖ピンセットでマイクログリッドのエッジを挟み、その膜面を上に向けて（照明下で観察して光沢のある面が、すなわち膜面である）、白色濾紙上に静かに平らに置く。適量の負極活物質サンプルを適量のエタノールが入ったビーカーに加え、超音波振動を行う。ガラス毛细管で吸引してから、2～3滴の該測定対象サンプルをマイクログリッドに滴下する。オープンで焼成した後、測定対象サンプルが滴下されたマイクログリッドをサンプルステージ上に置き、透過型電子顕微鏡で一定の拡大倍率で検査して、測定対象サンプルの透過型電子顕微鏡（TEM）画像を得ることができる。該TEM画像から、本願の負極活物質の構造、性能パラメータ等を判定することができる。

【0056】

いくつかの実施形態において、前記第2コーティング層における硫黄含有量は、前記負極活物質の総質量に対して0.1質量%～4質量%である。いくつかの実施形態において、前記第2コーティング層における単体硫黄の含有量は、0.1質量%、0.5質量%、1.2質量%、2.0質量%、3.0質量%、4.0質量%のうちのいずれか2つを端点として構成される数値範囲内であってもよい。負極活物質の最外層に単体硫黄をコーティングし、単体硫黄の含有量を上記の範囲内にすることにより、シリコン材料が初めてリチウムを吸蔵する時にインサイチュで人工SEI膜を形成することができ、それによりイオン伝導性をさらに向上させ、界面抵抗を低下させ、サイクル特性を向上させる。単体硫黄の含有量が多すぎて上記範囲外であると、生成された多硫化物が完全に反応できず、残留した多硫化物がシャトル効果を生じさせて、セルのサイクル特性を悪化させる。単体硫黄の含有量が少なすぎて上記範囲外であると、インサイチュで生成された人工SEI膜は緻密でも堅牢でもなく、理想的な改善効果を達成することができない。

【0057】

いくつかの実施形態において、前記第1コーティング層における炭素含有量は、前記負極活物質の総質量に対して0.4質量%～6質量%である。いくつかの実施形態において、第1コーティング層における炭素元素の含有量は、0.4質量%、1.1質量%、2.3質量%、3.2質量%、4.0質量%、4.9質量%、6質量%のうちのいずれか2つを端点として構成される数値範囲内であってもよい。炭素コーティング層は、シリコン材料の導電性を向上させることができ、炭素含有量を上記範囲内とすることにより、電池抵抗がより低下し、二次電池のサイクル特性を向上させることができる。炭素含有量が多すぎて上記範囲外であると、負極材料の比容量を低下させ、電池のエネルギー密度に影響を与える。炭素含有量が少なすぎて上記範囲外であると、導電性及びサイクル特性の改善効果が限定される。

【0058】

いくつかの実施形態において、炭素含有量と硫黄含有量との質量比（炭素含有量/硫黄含有量）は、前記負極活物質の総質量に対して0.33～2.3である。いくつかの実施形態において、炭素含有量と硫黄含有量との質量比は、0.33、0.58、0.77、0.92、1.15、1.92、2.67、3.33、4.08、4.60、5.00、2.3のうちのいずれか2つを端点として形成される数値範囲内であってもよい。炭素含有量と硫黄含有量との質量比を上記範囲内とすることにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

【0059】

いくつかの実施形態において、硫黄含有量とシリコンコア含有量との質量比（硫黄含有量/シリコンコア含有量）は、前記負極活物質の総質量に対して0.1%～4.27%である。いくつかの実施形態において、硫黄含有量とシリコンコア含有量との質量比は、0.1%、0.51%、1.22%、1.24%、1.26%、1.27%、1.28%、1.29%、2.09%、3.17%、4.27%のうちのいずれか2つを端点として構成される数値範囲内であってもよい。さらに硫黄含有量とシリコンコア含有量との質量比を上記範囲内とすることにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

【0060】

いくつかの実施形態において、シリコンコア含有量と炭素含有量との質量比（シリコン

10

20

30

40

50

コア含有量/炭素含有量)は、前記負極活物質の総質量に対して15.47~246である。いくつかの実施形態において、シリコンコア含有量と炭素含有量との質量比は、15.47、19.16、23.70、29.88、40.74、41.17、41.61、41.96、42.26、42.43、88.82、246のうちのいずれか2つを端点として構成される数値範囲内であってもよい。さらにシリコンコア含有量と炭素含有量との質量比を上記範囲内とすることにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

【0061】

いくつかの実施形態において、前記シリコンコアは、単体シリコン、シリコン合金及びシリコン酸化物のうち1つ以上から選択され、好ましくはシリコン酸化物である。

10

【0062】

いくつかの実施形態において、前記シリコン合金は、フェロシリコン、アルミニウムシリコン合金、シリコマンガ合金、シリコンスズ合金、シリコンゲルマニウム合金のうち1つ以上から選択され、好ましくはフェロシリコンである。

【0063】

シリコンコア材料を活物質として、リチウム吸蔵容量を提供する。シリコンコア材料をさらに設定することにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

【0064】

いくつかの実施形態において、前記第1コーティング層の炭素源材料は、グルコース、セルロース、スクロース、デンプン、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェンのうち1つ以上から選択され、好ましくは、グルコース、セルロース、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェンのうちの1つ以上である。炭素は充放電過程におけるシリコン負極の体積変化を緩衝することができるだけでなく、シリコンコアの導電性を改善することもでき、さらにシリコンコアが充放電サイクルにおいて凝集することを防ぐことができ、且つ、炭素源材料は充放電過程における体積変化が小さく、良好なサイクル安定性能を有し、且つ炭素源材料自体はイオンと電子の混合導体である。また、炭素とシリコンは化学的性質が近く、両者は緊密に結合することができる。従って、炭素源材料をさらに設定することにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

20

【0065】

いくつかの実施形態において、前記第2コーティング層のコーティング率は70%~100%である。また、いくつかの実施例において、第2コーティング層のコーティング率は、70%、83%、92%、98%、100%のうちのいずれか2つを端点として構成される数値範囲内であってもよい。本願において、第2コーティング層のコーティング率とは、第1コーティング層の表面に第2コーティング層をコーティングした時に、第1コーティング層の表面における第2コーティング層のコーティング面積が第1コーティング層の総表面積に占めるパーセンテージのことである。コーティング率が低すぎて上記範囲外であると、インサイチュで生成された人工SEI膜が緻密でも強固でもなくなり、所望の改善効果が達成されない。第2コーティング層のコーティング率をさらに特定の範囲とすることにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

30

40

【0066】

いくつかの実施形態において、前記第2コーティング層の厚さは4nm~70nmであり、いくつかの実施例において、第2コーティング層の厚さは、4nm、10nm、23nm、32nm、47nm、70nmのうちのいずれか2つを端点として構成される数値範囲内であってもよい。

【0067】

いくつかの実施形態において、前記第1コーティング層の厚さは5nm~120nmであり、いくつかの実施例において、第1コーティング層の厚さは、5nm、10nm、12nm、22nm、25nm、30nm、50nm、78nm、98nm、120nmのうちのいずれか2つを端点として構成される数値範囲内であってもよい。

50

【 0 0 6 8 】

いくつかの実施形態において、前記負極活物質の粒子径は、 $0.5\ \mu\text{m}$ ~ $8\ \mu\text{m}$ であり、いくつかの実施例において、負極活物質の粒子径は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$ 、 $4\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}$ 、 $6\ \mu\text{m}$ 、 $7\ \mu\text{m}$ 、 $8\ \mu\text{m}$ のうちのいずれか2つを端点として構成される数値範囲内であってもよい。

【 0 0 6 9 】

負極活物質において、第2コーティング層の厚さ、第1コーティング層の厚さ及び負極活物質の粒子径が大きすぎると、リチウムイオンの伝達経路が長くなりすぎ、動的性能が低下する。粒子径が小さすぎて粒子比表面積が大きすぎると、副反応が増加して活性リチウムの消費が増加し、クーロン効率が低下する。第2コーティング層の厚さ、第1コーティング層の厚さ及び負極活物質の粒子径をさらに設定することにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

10

【 0 0 7 0 】

また、本願の別の実施形態において、本願は、以下のステップ(1) ~ (4)又はステップ(a) ~ (c)を含む負極活物質の製造方法を提供する。

【 0 0 7 1 】

ステップ(1) ~ (4)は以下のとおりである。

【 0 0 7 2 】

ステップ(1)では、第1コーティング層としての炭素源材料を溶媒に溶解して溶液を得る。

20

【 0 0 7 3 】

ステップ(2)では、シリコンコア材料を上記ステップ(1)で得られた溶液に加え、攪拌しながら蒸発乾固させて、粉末を得る。

【 0 0 7 4 】

ステップ(3)では、ステップ(2)で得られた粉末を真空不活性ガス条件下で $700 \sim 1100$ まで昇温し、該温度で焼結し且つ保温した後、室温まで徐々に冷却して、表面に第1コーティング層が被覆されたシリコンコアを得る。

【 0 0 7 5 】

ステップ(4)では、ステップ(3)で得られた表面に第1コーティング層が被覆されたシリコンコアと第2コーティング層とする単体硫黄材料とを均一に混合し、真空条件下で、 $200 \sim 350$ まで昇温し、該温度で焼結し且つ保温した後、室温まで徐々に冷却して、前記負極活物質を得る。

30

【 0 0 7 6 】

ステップ(a) ~ (c)は以下のとおりである。

【 0 0 7 7 】

ステップ(a)では、第1コーティング層としての炭素源材料を溶媒に分散させて、分散液を得る。

【 0 0 7 8 】

ステップ(b)では、シリコンコア材料を上記ステップ(a)で得られた分散液に加え、攪拌し且つ乾燥させて、表面に第1コーティング層が被覆されたシリコンコアを得る。

40

【 0 0 7 9 】

ステップ(c)では、ステップ(b)で得られた表面に第1コーティング層が被覆されたシリコンコアと第2コーティング層とする単体硫黄材料とを均一に混合し、真空条件下で、 $200 \sim 350$ まで昇温し、該温度で焼結し且つ保温した後、室温まで徐々に冷却して、前記負極活物質を得る。

【 0 0 8 0 】

いくつかの実施形態において、前記ステップ(3)における昇温速度は $1 / \text{min} \sim 5 / \text{min}$ である。

【 0 0 8 1 】

いくつかの実施形態において、前記ステップ(4)又は前記ステップ(c)における昇

50

温速度は1 /min ~ 5 /minである。

【0082】

いくつかの実施形態において、前記ステップ(3)における保温時間は3時間~6時間である。

【0083】

いくつかの実施形態において、前記ステップ(4)又は前記ステップ(c)における保温時間は2.5時間~7時間である。

【0084】

上記ステップにおける具体的な条件を調整することにより、上述した本願の負極活物質を得ることができる。

【0085】

以下、適宜図面を参照して、本願の二次電池、電池モジュール、電池パック及び電力消費装置について説明する。

二次電池

【0086】

本願の一実施形態において、二次電池を提供する。

【0087】

一般的に、二次電池は負極シート、正極シート、電解質及びセパレータを含む。電池の充放電過程において、活性イオンは正極シートと負極シートとの間で往復して吸蔵及び脱離する。電解質は、正極シートと負極シートとの間でイオンを伝導する役割を果たす。セパレータは正極シートと負極シートとの間に設置され、主に正負極の短絡を防止する役割を果たすと同時に、イオンを通過させることができる。

【0088】

[負極シート]

【0089】

負極シートは、負極集電体と、負極集電体の少なくとも1つの表面に設置され、上記の本願の負極活物質を含む負極フィルム層と、を含む。

【0090】

一例として、負極集電体は、それ自体の厚み方向に対向する2つの面を有し、負極フィルム層は、負極集電体の対向する2つの面のいずれか一方又は両方に設けられる。

【0091】

いくつかの実施形態において、前記負極集電体は金属箔又は複合集電体を用いることができる。金属箔としては、例えば銅箔を用いることができる。複合集電体は、高分子基材層と、高分子基材の少なくとも1つの表面に形成された金属層と、を含むことができる。複合集電体は、金属材料(銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、銀及び銀合金など)を、高分子材料基材(例えばポリプロピレン(PP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリスチレン(PS)、ポリエチレン(PE)などの基材)上に形成することにより形成することができる。

【0092】

いくつかの実施形態において、負極活物質は公知の電池用負極活物質を使用することができる。一例として、負極活物質は、人造黒鉛、天然黒鉛、ソフトカーボン、ハードカーボン、シリコン系材料、スズ系材料、チタン酸リチウムなどのうち少なくとも1つを含むことができる。前記シリコン系材料は、シリコン単体、シリコン酸化物、シリコン炭素複合体、シリコン窒素複合体及びシリコン合金のうち少なくとも1つから選択することができる。前記スズ系材料は、スズ単体、スズ酸化物及びスズ合金のうち少なくとも1つから選択することができる。しかし、本願はこれらの材料に限定されず、電池の負極活物質として使用可能な他の従来の材料を使用してもよい。これらの負極活物質は、1種類のみを単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0093】

いくつかの実施形態において、負極フィルム層は選択的にバインダーをさらに含むこと

10

20

30

40

50

ができる。前記バインダーは、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリル酸（PAA）、ポリアクリル酸ナトリウム（PAAS）、ポリアクリルアミド（PAM）、ポリビニルアルコール（PVA）、アルギン酸ナトリウム（SA）、ポリメタクリル酸（PMAA）及びカルボキシメチルキトサン（CMCS）のうちの少なくとも1つから選択することができる。

【0094】

いくつかの実施形態において、負極フィルム層は選択的に導電剤をさらに含むことができる。導電剤は超伝導カーボン、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンドット、カーボンナノチューブ、グラフェン及びカーボンナノファイバーのうちの少なくとも1つから選択することができる。

10

【0095】

いくつかの実施形態において、負極フィルム層は選択的に、増粘剤（例えばカルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC-Na））などの他の助剤をさらに含むことができる。

【0096】

いくつかの実施形態において、以下の方式で負極シートを製造することができる。上記負極シートを製造するための成分、例えば負極活物質、導電剤、バインダー及び任意の他の成分を溶媒（例えば脱イオン水）に分散させ、負極スラリーを形成し、負極スラリーを負極集電体に塗布し、乾燥、冷間プレス等のステップを経て、負極シートを得ることができる。

20

【0097】

[正極シート]

【0098】

前記正極シートは、正極集電体と、前記正極集電体の少なくとも1つの表面に設けられ、本願の第1態様に係る正極活物質を含む正極フィルム層と、を含む。

【0099】

一例として、正極集電体は、それ自体の厚み方向に対向する2つの面を有し、正極フィルム層は、正極集電体の対向する2つの面のいずれか一方又は両方に設けられる。

【0100】

いくつかの実施形態において、前記正極集電体は金属箔又は複合集電体を用いることができる。金属箔としては、例えばアルミニウム箔を用いることができる。複合集電体は、高分子基材層と、高分子基材層の少なくとも1つの表面に形成された金属層と、を含むことができる。複合集電体は、金属材料（アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、銀及び銀合金など）を、高分子材料基材（例えばポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリスチレン（PS）、ポリエチレン（PE）などの基材）上に形成することにより形成することができる。

30

【0101】

いくつかの実施形態において、正極活物質は公知の電池用正極活物質を使用することができる。一例として、正極活物質は、オリビン構造のリチウム含有リン酸塩、リチウム遷移金属酸化物、及びそれらのそれぞれの改質化合物のうちの少なくとも1つを含んでもよい。しかし、本願はこれらの材料に限定されず、電池の正極活物質として使用可能な他の従来の材料を使用してもよい。これらの正極活物質は、1種類のみを単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。ここで、リチウム遷移金属酸化物の例はリチウムコバルト酸化物（例えば LiCoO_2 ）、リチウムニッケル酸化物（例えば LiNiO_2 ）、リチウムマンガン酸化物（例えば LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 ）、リチウムニッケルコバルト酸化物、リチウムマンガンコバルト酸化物、リチウムニッケルマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物（例えば $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （略称NCM333でもよい）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （略称NCM523でもよい）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ （略称NCM211でもよ

40

50

い)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (略称NCM622でもよい)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (略称NCM811でもよい)、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物 (例えば $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) 及びその改質化合物等のうちの少なくとも1つが含まれてもよいが、これらに限定されない。オリビン構造のリチウム含有リン酸塩としては、例えば、リン酸第2鉄リチウム (例えば LiFePO_4 (略称LFPでもよい))、リン酸第2鉄リチウムと炭素との複合材料、リン酸マンガンリチウム (例えば LiMnPO_4)、リン酸マンガンリチウムと炭素との複合材料、リン酸フェロマンガンリチウム、リン酸フェロマンガンリチウムと炭素との複合材料のうちの少なくとも1つが含まれてもよいが、これらに限定されない。

【0102】

いくつかの実施形態において、正極フィルム層は選択的にバインダーをさらに含むことができる。一例として、前記バインダーは、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)、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン - プロピレン三元共重合体、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三元共重合体、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及びフッ素含有アクリレート樹脂のうちの少なくとも1つを含むことができる。

【0103】

いくつかの実施形態において、正極フィルム層は選択的に導電剤をさらに含むことができる。一例として、前記導電剤は超伝導カーボン、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンドット、カーボンナノチューブ、グラフェン及びカーボンナノファイバーのうちの少なくとも1つを含むことができる。

【0104】

いくつかの実施形態において、以下の方法で正極シートを製造することができる。正極シートを製造するための上記成分、例えば正極活物質、導電剤、バインダー及び任意の他の成分を溶媒 (例えばN-メチルピロリドン) に分散させ、正極スラリーを形成し、正極スラリーを正極集電体に塗布し、乾燥、冷間プレス等のステップを経て、正極シートを得ることができる。

【0105】

[電解質]

【0106】

電解質は、正極シートと負極シートとの間でイオンを伝導する役割を果たす。本願は電解質の種類を特に限定せず、必要に応じて選択することができる。例えば、電解質は液体、ゲル又は完全な固体であってもよい。

【0107】

いくつかの実施形態において、前記電解質は電解液を使用する。前記電解液は電解質塩、溶媒、添加剤を含む。

【0108】

いくつかの実施形態において、電解質塩は、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウム、リチウムビスフルオロスルホニルイミド、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウム、リチウムジフルオロオキサレートポレート、リチウムビスオキサレートポレート、リチウムジフルオロオキサレートホスフェート、リチウムテトラフルオロオキサレートホスフェートのうちの少なくとも1つから選択することができる。

【0109】

いくつかの実施形態において、溶媒はエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸

10

20

30

40

50

メチル、酪酸エチル、1、4-ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホン、メチルエチルスルホン、及びジエチルスルホンのうちの少なくとも1つから選択することができる。

【0110】

いくつかの実施形態において、前記電解液は添加剤を含み、前記添加剤はフルオロエチレンカーボネート及び/又はビニレンカーボネートを含み、さらに、他の添加剤、例えば、負極膜形成添加剤、正極膜形成添加剤が含まれていてもよく、さらに、電池の特定の特性を改善することができる添加剤、例えば、電池の過充電特性を改善する添加剤、電池の高温又は低温特性を改善する添加剤などが含まれていてもよい。

【0111】

電解液はフルオロエチレンカーボネート及び/又はビニレンカーボネートを含み、多硫化物との求核反応を発生させることができ、それによりインサイチュで人工SEI膜を生成し、負極材料表面に対する保護作用を向上させ、レート及びサイクル特性を改善する。電解液中の添加物として、フルオロエチレンカーボネートとビニレンカーボネートを添加する必要があり、求核反応の迅速な発生と多硫化物の完全な反応に有利である。

【0112】

いくつかの実施形態において、前記電解液中の前記フルオロエチレンカーボネート及び/又は前記ビニレンカーボネートの含有量は質量%で0.5質量%~13質量%であり、いくつかの実施例において、前記フルオロエチレンカーボネート及び/又は前記ビニレンカーボネートの含有量は、0.5質量%、0.8質量%、1質量%、2質量%、3質量%、4質量%、5質量%、6質量%、7質量%、8質量%、9質量%、10質量%、11質量%、13質量%のうちのいずれか2つを端点として構成される数値範囲内であってもよい。電解液中のフルオロエチレンカーボネート及び/又はビニレンカーボネートの含有量を上記範囲内に設定し、フルオロエチレンカーボネート及び/又はビニレンカーボネートの含有量が少なすぎて上記範囲外であると、電池性能の改善作用が限定される。フルオロエチレンカーボネート及び/又はビニレンカーボネートが多すぎると、溶媒に完全に溶解しないという問題が生じ、且つ導電率の低下やガス発生の増加等、電池の他の特性に悪影響を及ぼす。フルオロエチレンカーボネート及び/又は前記ビニレンカーボネートの含有量をさらに設定することにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

【0113】

いくつかの実施形態において、電解液中にフルオロエチレンカーボネート及びビニレンカーボネートが含まれる場合、前記電解液において、前記フルオロエチレンカーボネートの含有量と前記ビニレンカーボネートの含有量との質量比(フルオロエチレンカーボネートの含有量/ビニレンカーボネートの含有量)は、0.3~5.5であり、いくつかの実施例において、前記フルオロエチレンカーボネートの含有量と前記ビニレンカーボネートの含有量との質量比は、0.3、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、5.5のうちのいずれか2つを端点として構成される数値範囲内であってもよい。電解液中の添加物として、前記フルオロエチレンカーボネートとビニレンカーボネートの合計含有量を上記含有量範囲内に設定する以外に、さらにフルオロエチレンカーボネートとビニレンカーボネートの含有量の質量比を上記質量比範囲内に設定する必要があり、両者の質量比が低すぎて上記範囲外にあると、ビニレンカーボネートの添加が多すぎることを意味し、求核反応の迅速な発生及び多硫化物の完全な反応に不利であり、電解液のイオン伝導率に影響を与え、セルの抵抗が増加する。両者の質量比が高すぎて上記範囲外にあることは、フルオロエチレンカーボネートの含有量が高すぎることを意味し、セルの発生ガス貯蔵特性を悪化させ、セルの失効リスクを向上させて電解液のイオン伝導率に影響を与え、セルの抵抗が増加する。フルオロエチレンカーボネートの含有量と前記ビニレンカーボネートの含有量との質量比をさらに設定することにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

【0114】

いくつかの実施形態において、電解液中のフルオロエチレンカーボネート及び/又はビ

10

20

30

40

50

ニレンカーボネートの含有量と、前記負極活物質中の単体硫黄の含有量との質量比（電解液中のフルオロエチレンカーボネート及び／又はビニレンカーボネートの含有量／負極活物質中の単体硫黄の含有量）は、0.42～60である。いくつかの実施例において、前記フルオロエチレンカーボネート及び／又はビニレンカーボネートの含有量と前記負極活物質中の単体硫黄の含有量との質量比は、0.42、0.67、0.83、1.5、1.67、2.00、2.50、3.00、3.33、4.17、5.00、5.83、6.67、7.50、8.33、9.17、10.83、12.00、60のうちのいずれか2つを端点として構成される数値範囲内であってもよい。電解液中のフルオロエチレンカーボネート及び／又はビニレンカーボネートの含有量と単体硫黄の含有量との質量比を上記範囲内に設定することにより、硫黄含有量が多すぎて上記範囲外であると、形成された多硫化物の反応が不完全になり、活性リチウムの消費が増加して、サイクル特性が悪化する。硫黄含有量が少なすぎて上記範囲外であると、サイクル特性を改善する効果が得られない。フルオロエチレンカーボネート及び／又はビニレンカーボネートの含有量と、前記負極活物質中の単体硫黄の含有量との質量比をさらに設定することにより、電池のサイクル特性を改善する効果が十分に発揮される。

10

【0115】

[セパレータ]

【0116】

いくつかの実施形態において、二次電池はセパレータをさらに含む。本願はセパレータの種類を特に制限せず、良好な化学的安定性及び機械的安定性を有する任意の公知の多孔質構造セパレータを選択することができる。

20

【0117】

いくつかの実施形態において、セパレータの材料はガラス繊維、不織布、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリフッ化ビニリデンのうちの少なくとも1つから選択することができる。セパレータは単層フィルムであっても多層複合フィルムであってもよく、特に限定されない。セパレータが多層複合フィルムである場合、各層の材料は、同一でも異なってもよく、特に限定されない。

【0118】

いくつかの実施形態において、正極シート、負極シート及びセパレータは、捲回プロセス又はラミネートプロセスを介して電極アセンブリに製造することができる。

30

【0119】

いくつかの実施形態において、二次電池は外装材を含むことができる。該外装材は上記電極アセンブリ及び電解質を封入するために用いられる。

【0120】

いくつかの実施形態において、二次電池の外装材は、硬質プラスチックケース、アルミニウムケース、スチールケースなどの硬質ケースであってもよい。二次電池の外装材は、パウチ型ソフトパックなどのソフトパックであってもよい。ソフトパックの材質はプラスチックであってもよく、プラスチックとしては、ポリプロピレン、ポリブチレンテレフタレート及びポリブチレンサクシネート等が挙げられる。

【0121】

40

本願は二次電池の形状を特に限定せず、円筒形、角形、又は他の任意の形状であってもよい。例えば、図1は一例としての角形構造の二次電池5である。

【0122】

いくつかの実施形態において、図2を参照すると、外装材は、ハウジング51及びキャップアセンブリ53を含むことができる。ハウジング51は底板及び底板に接続された側板を含み、底板及び側板で囲まれた収容キャビティが形成される。ハウジング51は収容キャビティと連通する開口を有し、キャップアセンブリ53は前記開口をカバーして、前記収容キャビティを密閉することができる。正極シート、負極シート及びセパレータから捲回プロセス又はラミネートプロセスを経て電極アセンブリ52を形成することができる。電極アセンブリ52は前記収容キャビティ内に封入される。電極アセンブリ52は電解

50

液中に含浸している。二次電池 5 に含まれる電極アセンブリ 5 2 の数は 1 つ又は複数であってもよく、当業者は具体的な実際の要件に応じて選択することができる。

電池モジュール

【 0 1 2 3 】

いくつかの実施形態において、二次電池は電池モジュールに組み立てることができ、電池モジュールに含まれる二次電池の数は 1 つ以上であってもよく、具体的な数は、当業者が電池モジュールの用途及び容量に応じて選択することができる。

【 0 1 2 4 】

図 3 は一例としての電池モジュール 4 である。図 3 を参照して、電池モジュール 4 において、複数の二次電池 5 を電池モジュール 4 の長さ方向に沿って順に並べて設置することができる。当然ながら、他の任意の方法で配置してもよい。また、該複数の二次電池 5 は締結具によって固定することができる。

10

【 0 1 2 5 】

好ましくは、電池モジュール 4 は、複数の二次電池 5 が収容される収容空間を有する外ケースをさらに備えてもよい。

電池パック

【 0 1 2 6 】

いくつかの実施形態において、上記電池モジュールはさらに電池パックに組み立てることができ、電池パックに含まれる電池モジュールの数は 1 つ以上であってもよく、具体的な数は、当業者が電池パックの用途及び容量に応じて選択することができる。

20

【 0 1 2 7 】

図 4 及び図 5 は、一例としての電池パック 1 である。図 4 及び図 5 を参照すると、電池パック 1 は、電池ケースと、電池ケース内に設置された複数の電池モジュール 4 と、を含むことができる。電池ケースは上筐体 2 及び下筐体 3 を含み、上筐体 2 は下筐体 3 に被せることができ、且つ電池モジュール 4 を収容するための密閉空間を形成する。複数の電池モジュール 4 は、任意の方法で電池ケース内に配置することができる。

電力消費装置

【 0 1 2 8 】

また、本願はさらに、本願に係る二次電池、電池モジュール、又は電池パックのうちの少なくとも 1 つを含む電力消費装置をさらに提供する。前記二次電池、電池モジュール又は電池パックは、前記電力消費装置の電源として使用されてもよく、前記電力消費装置のエネルギー貯蔵要素として使用されてもよい。前記電力消費装置はモバイル機器（例えば携帯電話、ノートパソコン等）、電動車両（例えば純電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、電動自転車、電動スクーター、電動ゴルフカート、電動トラック等）、電車、船舶及び衛星、エネルギー貯蔵システム等を含むことができるが、これらに限定されるものではない。

30

【 0 1 2 9 】

前記電力消費装置として、二次電池、電池モジュール又は電池パックをその使用要件に応じて選択することができる。

【 0 1 3 0 】

図 6 は、一例としての電力消費装置である。該電力消費装置は純電気自動車、ハイブリッド電気自動車、又はプラグインハイブリッド電気自動車等である。該電力消費装置の二次電池に対する高出力及び高エネルギー密度の要件を満たすために、電池パック又は電池モジュールを用いることができる。

40

【 0 1 3 1 】

別の例としての装置は、携帯電話、タブレットパソコン、ノートパソコンなどであってもよい。該装置は、一般的に軽量薄型化が求められており、電源として二次電池を用いることができる。

実施例

【 0 1 3 2 】

50

以下、本願の実施例について説明する。以下に説明する実施例は例示的なものであり、本願を説明するためのものに過ぎず、本願を限定するものと理解すべきではない。実施例において具体的な技術又は条件が示されていない場合、本分野の文献に記載された技術又は条件に従って、又は製品の説明書に従って実行される。使用した試薬又は機器にメーカーが記載されていない場合、いずれも市販の一般的な製品である。

【0133】

<実施例1>

【0134】

1. 負極活物質の製造

【0135】

実施例1において、負極活物質の製造方法は、以下のステップ(1)~(4)を含み、ステップ(1)~(4)の具体的な条件は表1に示すとおりである。

【0136】

(1) 5gの無水グルコース(第1コーティング層の炭素源材料)を500mlの脱イオン水(溶媒)に溶解し、グルコースが完全に溶解するまで攪拌して、溶液を得る。

【0137】

(2) 100gのフェロシリコン粉末(シリコンコア材料)をステップ(1)で得られた溶液に加え、攪拌しながら蒸発乾固させて、粉末を得る。

【0138】

(3) ステップ(2)で得られた粉末を焼結炉に入れ、真空引きして窒素ガスを導入し、真空窒素ガス条件下で1/minの昇温速度で900℃まで昇温し、該温度で4h保温し、次に室温まで徐々に冷却して、表面に第1コーティング層が被覆されたシリコンコアを得る。

【0139】

(4) ステップ(3)で得られた表面に第1コーティング層がコーティングされたシリコンコアと、2gの単体硫黄(第2コーティング層の単体硫黄材料)とを均一に混合し、管状炉に入れて、真空引きし、真空条件下で、1/minの昇温速度で300℃まで昇温し、該温度で焼結し且つ4h保温した後、室温まで徐々に冷却して、負極活物質を得る。

【0140】

該負極活物質の各パラメータを表3に示す。

【0141】

2. 電解液の製造

【0142】

電解液はエチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)を体積比3:5:2で均一に混合して有機溶媒を得て、次にLiPF₆を上記有機溶媒に溶解し、且つ添加剤とするフルオロエチレンカーボネート(FEC)及びノ又はビニレンカーボネート(VC)を加える。電解液の具体的な組成は表3に示すとおりであり、LiPF₆の濃度は1mol/Lであり、電解液に占めるFECの質量比は4%であり、電解液に占めるVCの質量比は2%である。

【0143】

3. 性能評価

【0144】

上記1.で得られた負極活物質について、以下の方法で性能試験を行った。

【0145】

(i) ボタン電池の製造方法

【0146】

上記1.で製造された負極活物質に対して、金属リチウムシートを対電極とし、Celgard 2400セパレータを用い、且つ上記2.で製造された電解液を注入して、組み立てを行いボタン電池を得る。

【0147】

10

20

30

40

50

(i i) ボタン電池のサイクル特性試験

【 0 1 4 8 】

25、常圧環境下で、ボタン電池をレート0.1Cで電圧が0.005Vになるまで定電流放電し、さらにレート0.05Cで電圧が0.005Vになるまで定電流放電し、この時の放電比容量を記録し、すなわち初回のリチウム吸蔵容量である。その後レート0.1Cで電圧が1.5Vになるまで定電流充電し、この時の充電比容量を記録し、すなわち初回のリチウム脱離容量である。ボタン電池に対して、上記方法に従って50回のサイクル充放電試験を行い、毎回のリチウム脱離容量を記録する。結果を表3に示す。

【 0 1 4 9 】

負極活物質のサイクル容量維持率(%) = 50回目のリチウム脱離容量 / 初回のリチウム脱離容量 × 100%

10

【 0 1 5 0 】

< 実施例 2 >、< 実施例 6 > ~ < 実施例 4 4 >、< 比較例 1 > ~ < 比較例 2 >

【 0 1 5 1 】

1. 負極活物質の製造

【 0 1 5 2 】

実施例 2、6 ~ 4 4 及び比較例 1、2では、ステップ(1) ~ (4)の具体的な条件を表1に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様の製造方法を用いて負極活物質を得た。

【 0 1 5 3 】

該負極活物質の各パラメータを表3に示す。

20

【 0 1 5 4 】

2. 電解液の製造

【 0 1 5 5 】

電解液の具体的な組成は表3に示すとおりであり、実施例 1 と同様の製造方法を用いて電解液を得た。

【 0 1 5 6 】

3. 性能評価

【 0 1 5 7 】

性能評価は実施例 1 と同様の評価方法で行い、評価結果を表3に示す。

【 0 1 5 8 】

< 実施例 3 >

30

【 0 1 5 9 】

1. 負極活物質の製造

【 0 1 6 0 】

実施例 3 において、負極活物質の製造方法は、以下のステップ(a) ~ (c)を含み、ステップ(a) ~ (c)の具体的な条件は表2に示すとおりである。

【 0 1 6 1 】

(a) 5gのカーボンブラック(第1コーティング層の炭素源材料)を500 mlの脱イオン水(溶剤)に分散させ、スラリーが均一で凝集しなくなるまで超音波分散を行い、分散液を得る。

40

【 0 1 6 2 】

(b) 100gの酸化シリコン粉末(シリコンコア材料)をステップ(a)で得られた分散液に加え、均一に攪拌し、スラリーを噴霧乾燥装置に加えて噴霧乾燥して表面に第1コーティング層がコーティングされたシリコンコアを得る。

【 0 1 6 3 】

(c) ステップ(b)で得られた表面に第1コーティング層がコーティングされたシリコンコアと2gの単体硫黄とを均一に混合し、管状炉に入れて、真空引きし、真空条件下で、1/minの昇温速度で300まで昇温し、該温度で焼結し且つ4h保温した後、室温まで徐々に冷却して、負極活物質を得る。

【 0 1 6 4 】

50

該負極活物質の各パラメータを表 3 に示す。

【 0 1 6 5 】

2 . 電解液の製造

【 0 1 6 6 】

電解液の具体的な組成は表 3 に示すとおりであり、実施例 1 と同様の製造方法を用いて電解液を得た。

【 0 1 6 7 】

3 . 性能評価

【 0 1 6 8 】

性能評価は実施例 1 と同様の評価方法で行い、評価結果を表 3 に示す。

10

【 0 1 6 9 】

< 実施例 4 > ~ < 実施例 5 >

【 0 1 7 0 】

1 . 負極活物質の製造

【 0 1 7 1 】

実施例 4 及び 5 では、ステップ (a) ~ (c) の具体的な条件を表 2 に示すように変更した以外は、実施例 3 と同様の製造方法を用いて負極活物質を得た。

【 0 1 7 2 】

該負極活物質の各パラメータを表 3 に示す。

【 0 1 7 3 】

2 . 電解液の製造

20

【 0 1 7 4 】

電解液の具体的な組成は表 3 に示すとおりであり、実施例 1 と同様の製造方法を用いて電解液を得た。

【 0 1 7 5 】

3 . 性能評価

【 0 1 7 6 】

性能評価は実施例 1 と同様の評価方法で行い、評価結果を表 3 に示す。

30

40

50

【表 1 - 1】

	以下のステップ(1)～(4)を含む負極活物質の製造方法								
	ステップ(1):	ステップ(2):	ステップ(3):			ステップ(4):			
	炭素源材料	シリコンコア材料	昇温速度(℃/min)	保温温度(℃)	保温時間(h)	単体硫黄材料	昇温速度(℃/min)	保温温度(℃)	保温時間(h)
実施例 1	グルコース	フェロシリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 2	グルコース	単体シリコン	5℃/min	1100℃	6h	単体硫黄	5℃/min	350℃	7h
実施例 6	セルロース	酸化シリコン	1℃/min	700℃	3h	単体硫黄	1℃/min	200℃	2.5h
実施例 7	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 8	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 9	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 10	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 11	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 12	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 13	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 14	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 15	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 16	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 17	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 18	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 19	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 20	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 21	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 22	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 23	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 24	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h
実施例 25	グルコース	酸化シリコン	1℃/min	900℃	4h	単体硫黄	1℃/min	300℃	4h

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

実施例 26	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
実施例 27	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
実施例 28	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
実施例 29	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
実施例 30	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
実施例 31	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
実施例 32	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
実施例 33	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
実施例 34	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
実施例 35	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
実施例 36	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
実施例 37	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
実施例 38	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
実施例 39	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
実施例 40	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
実施例 41	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
実施例 42	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
実施例 43	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
実施例 44	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	単体硫黄	1℃ /min	300℃	4h
比較例 1	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	/	1℃ /min	300℃	4h
比較例 2	グルコース	酸化シリコン	1℃ /min	900℃	4h	炭素系材料	1℃ /min	300℃	4h

10

20

30

40

50

【表 2】

	以下のステップ(a)～(c)を含む負極活物質の製造方法					
	ステップ(a):	ステップ(b):	ステップ(c):			
	炭素源材料	シリコンコア材料	単体硫黄材料	昇温速度(°C/min)	保温温度(°C)	保温時間(h)
実施例 3	カーボンブラック	酸化シリコン	単体硫黄	1°C/min	300°C	4h
実施例 4	グラフェン	酸化シリコン	単体硫黄	5°C/min	350°C	7h
実施例 5	カーボンナノチューブ	酸化シリコン	単体硫黄	1°C/min	200°C	2.5h

10

20

30

40

50

【表 3 - 1】

シリコニア	第1コーティング層 (炭素含有層)		第2コーティング層 (単体硫黄層)			負極物質中の炭素含有量と硫黄含有量の質量比	負極物質中の硫黄含有量とシリコニア含有量の質量比	負極物質中のシリコニア含有量と炭素含有量の質量比	負極物質の粒径 (μm)	電解液			(電解液中のフルオロエチレンカーボネート及び/又はビニルカーボネートの含有量) / (負極物質中の硫黄含有量の質量比)	50cIs容量保持率 (%) (1~50回)
	種類	厚さ (nm)	負極物質中の炭素含有量 (質量%)	種類	厚さ (nm)					コーティング率	フルオロエチレンカーボネートの含有量 (質量%)	ビニルカーボネートの含有量 (質量%)		
実施例1	フェロシリコン	30nm	2.3%	単体硫黄	23nm	92%	1.92	1.24%	5μm	4%	2%	2.0	5.00	80.7%
実施例2	単体シリコン	30nm	2.3%	単体硫黄	23nm	92%	1.92	1.24%	5μm	4%	2%	2.0	5.00	66.8%
実施例3	酸化シリコン	22nm	2.3%	単体硫黄	23nm	92%	1.92	1.24%	5μm	4%	2%	2.0	5.00	94.4%
実施例4	酸化シリコン	25nm	2.3%	単体硫黄	23nm	92%	1.92	1.24%	5μm	4%	2%	2.0	5.00	96.3%

10

20

30

40

50

【表 3 - 2】

実施例 5	酸化シリコン	カーボナノチューブ	2.3%	25nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	4%	2%	2.0	5.00	96.5%
実施例 6	酸化シリコン	セルロース	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	4%	2%	2.0	5.00	87.3%
実施例 7	酸化シリコン	グルコース	1.1%	12nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	0.92	1.23%	88.82	5μm	4%	2%	2.0	5.00	91.2%
実施例 8	酸化シリコン	グルコース	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	4%	2%	2.0	5.00	95.7%
実施例 9	酸化シリコン	グルコース	3.2%	50nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	2.67	1.26%	29.88	5μm	4%	2%	2.0	5.00	95.2%
実施例 10	酸化シリコン	グルコース	4.0%	78nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	3.33	1.27%	23.70	5μm	4%	2%	2.0	5.00	92.3%
実施例 11	酸化シリコン	グルコース	4.9%	98nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	4.08	1.28%	19.16	5μm	4%	2%	2.0	5.00	91.4%
実施例 12	酸化シリコン	グルコース	0.4%	5nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	0.33	1.22%	246.00	5μm	4%	2%	2.0	5.00	83.1%
実施例 13	酸化シリコン	グルコース	6%	120nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	5.00	1.29%	15.47	5μm	4%	2%	2.0	5.00	88.7%
実施例 14	酸化シリコン	グルコース	2.3%	10nm	単体硫黄	0.5%	10nm	83%	4.60	0.51%	42.26	5μm	4%	2%	2.0	12.00	93.1%
実施例 15	酸化シリコン	グルコース	2.3%	10nm	単体硫黄	2.0%	32nm	98%	1.15	2.09%	41.61	5μm	4%	2%	2.0	3.00	95.3%

10

20

30

40

50

【表 3 - 3】

実施例 16	酸化シリコン	ス	2.3%	10nm	単体硫黄	3.00%	47nm	100%	0.77	3.17%	41.17	5μm	4%	2%	2.0	2.00	95.0%
実施例 17	酸化シリコン	ス	2.3%	10nm	単体硫黄	0.1%	4nm	70%	23.00	0.10%	42.43	5μm	4%	2%	2.0	60.00	88.5%
実施例 18	酸化シリコン	ス	2.3%	10nm	単体硫黄	4.0%	70nm	100%	0.58	4.27%	40.74	5μm	4%	2%	2.0	1.50	85.3%
実施例 19	酸化シリコン	ス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	1μm	4%	2%	2.0	5.00	90.1%
実施例 20	酸化シリコン	ス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	2μm	4%	2%	2.0	5.00	91.2%
実施例 21	酸化シリコン	ス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	3μm	4%	2%	2.0	5.00	92.5%
実施例 22	酸化シリコン	ス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	4μm	4%	2%	2.0	5.00	93.4%
実施例 23	酸化シリコン	ス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	6μm	4%	2%	2.0	5.00	93.2%
実施例 24	酸化シリコン	ス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	7μm	4%	2%	2.0	5.00	92.6%
実施例 25	酸化シリコン	ス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	0.5μm	4%	2%	2.0	5.00	83.1%
実施例 26	酸化シリコン	ス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	8μm	4%	2%	2.0	5.00	87.2%

10

20

30

40

50

【表 3 - 4】

実施例 27	酸化シリコン	グルコス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	2%	0%	/	1.67	90.3%
実施例 28	酸化シリコン	グルコス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	4%	0%	/	3.33	92.3%
実施例 29	酸化シリコン	グルコス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	6%	0%	/	5.00	93.8%
実施例 30	酸化シリコン	グルコス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	8%	0%	/	6.67	93.1%
実施例 31	酸化シリコン	グルコス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	10%	0%	/	8.33	90.7%
実施例 32	酸化シリコン	グルコス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	0.5%	0%	/	0.42	83.2%
実施例 33	酸化シリコン	グルコス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	11%	0%	/	9.17	88.9%
実施例 34	酸化シリコン	グルコス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	0.5%	0.5%	1.0	0.83	90.0%
実施例 35	酸化シリコン	グルコス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	1.0%	1.0%	1.0	1.67	90.6%
実施例 36	酸化シリコン	グルコス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	1%	2%	0.5	2.50	91.3%
実施例 37	酸化シリコン	グルコス	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	2%	2%	1.0	3.33	91.9%

10

20

30

40

50

【表 3 - 5】

実施例 38	酸化シリコン	グルコース	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	3%	2%	1.5	4.17	92.6%
実施例 39	酸化シリコン	グルコース	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	5%	2%	2.5	5.83	94.7%
実施例 40	酸化シリコン	グルコース	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	6%	2%	3.0	6.67	94.3%
実施例 41	酸化シリコン	グルコース	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	7%	2%	3.5	7.50	94.0%
実施例 42	酸化シリコン	グルコース	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	8%	2%	4.0	8.33	93.6%
実施例 43	酸化シリコン	グルコース	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	0.2%	0.6%	0.3	0.67	82.1%
実施例 44	酸化シリコン	グルコース	2.3%	30nm	単体硫黄	1.2%	23nm	92%	1.92	1.24%	41.96	5μm	11%	2.0%	5.5	10.83	86.6%
比較例 1	酸化シリコン	グルコース	2.3%	30nm	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
比較例 2	酸化シリコン	グルコース	2.3%	30nm	炭素系材料	1.2%	23nm	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

10

20

30

40

【0177】

上記表 3 から以下のことが分かる。

【0178】

実施例 1 及び 2 から明らかなように、本願の負極活物質は、シリコンコアは単体シリコン、シリコン合金及びシリコン酸化物から選択される 1 つ以上を用いることにより、二次電池のエネルギー密度を向上させ、サイクル寿命を延長する効果が得られる。

【0179】

実施例 3 ~ 6 から明らかなように、本発明の負極活物質は、第 1 コーティング層の炭素源材料として、グルコース、スクロース、デンプン、フェノール樹脂、ポリアクリロニト

50

リル、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、カーボンブラック、カーボンナノチューブ及びグラフェンから選択される1つ以上を用いることにより、二次電池のエネルギー密度を向上させ、サイクル寿命を延長する効果が得られる。

【0180】

実施例7～13から明らかなように、本願の負極活物質は、さらに負極活物質中の炭素含有量を特定の範囲内とし、それに対応して第1コーティング層の厚さを特定の範囲とすることにより、二次電池のエネルギー密度を向上させ、サイクル寿命を延長する効果が得られる。

【0181】

実施例14～18から明らかなように、本願の負極活物質は、さらに負極活物質中の硫黄含有量を特定の範囲内とし、それに対応して第2コーティング層の厚さを特定の範囲とすることにより、二次電池のエネルギー密度を向上させ、サイクル寿命を延長する効果が得られる。

10

【0182】

実施例19～26から明らかなように、本願の負極活物質は、さらに負極活物質の粒子径を特定の範囲内に設定することにより、二次電池のエネルギー密度を向上させ、サイクル寿命を延長する効果が得られる。

【0183】

実施例27～33から明らかなように、本願の負極活物質及び電解液から二次電池を構成する場合、さらに電解液中の特定の添加剤としてのフルオロエチレンカーボネートの含有量を特定の範囲内とすることにより、二次電池のエネルギー密度を向上させ、サイクル寿命を延長する効果が得られる。

20

【0184】

実施例34～44から明らかなように、本願の負極活物質及び電解液から二次電池を構成する場合、さらに電解液中の特定の添加剤としてのフルオロエチレンカーボネートとビニレンカーボネートとの合計含有量、及び該合計含有量と負極活物質中の硫黄含有量との質量比を特定の範囲内とすることにより、二次電池のエネルギー密度を向上させ、サイクル寿命を延長する効果が得られる。

【0185】

上記実施例1～44と比較例1～2との比較から明らかなように、比較例1における負極活物質は、単体硫黄のコーティング層を欠いている。比較例2における負極活物質は、第2コーティング層において、炭素系材料で単体硫黄を代替するため、表3における他の実施例に比べて、比較例1及び比較例2はサイクル特性が劣る。

30

【0186】

なお、本願は上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示に過ぎず、本願の技術的解決手段の範囲内で、技術的趣旨と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を発揮する実施形態はいずれも本願の技術的範囲に包含される。また、本願の主旨を逸脱しない範囲で、当業者が想到できる各種の変更を実施形態に追加したものや、実施形態における一部の構成要素を組み合わせる他の形態も本願の範囲内に包含される。

40

【図面】
【図 1】

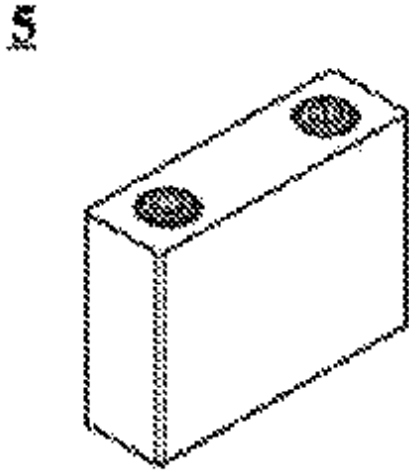


图 1

【图 2】

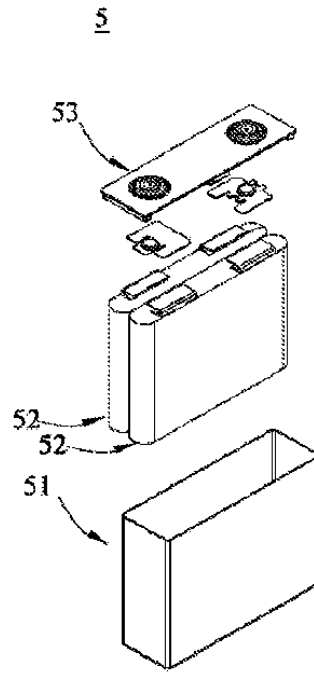


图 2

【图 3】

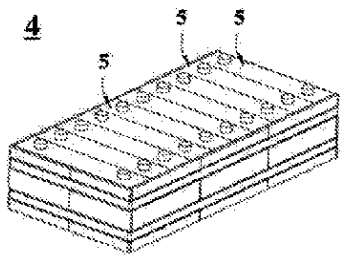


图 3

【图 4】

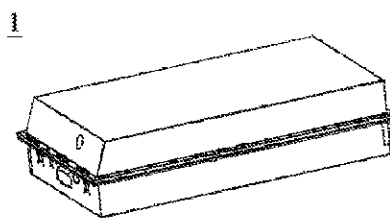


图 4

10

20

30

40

50

【图 5】

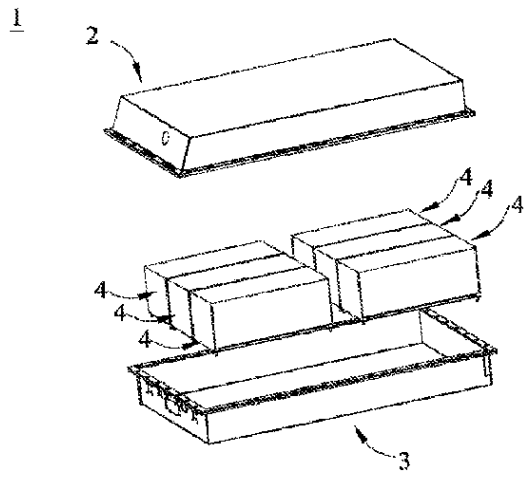


图 5

【图 6】

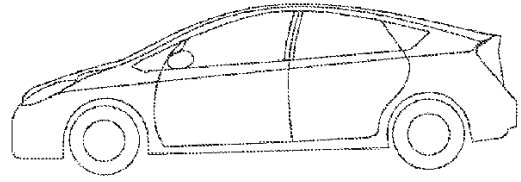


图 6

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 10/0567(2010.01) H 0 1 M 10/0567
- 弁理士 江口 昭彦
 (74)代理人 100134120
 弁理士 内藤 和彦
- (72)発明者 趙玉珍
 中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- (72)発明者 官英傑
 中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- (72)発明者 馬晴岩
 中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- (72)発明者 温巖
 中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- (72)発明者 黄起森
 中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- 審査官 山口 大志
- (56)参考文献 国際公開第2021/017956(WO, A1)
 国際公開第2021/017827(WO, A1)
 特表2022-524786(JP, A)
 特表2022-524444(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
 H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7