

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年8月31日(31.08.2023)



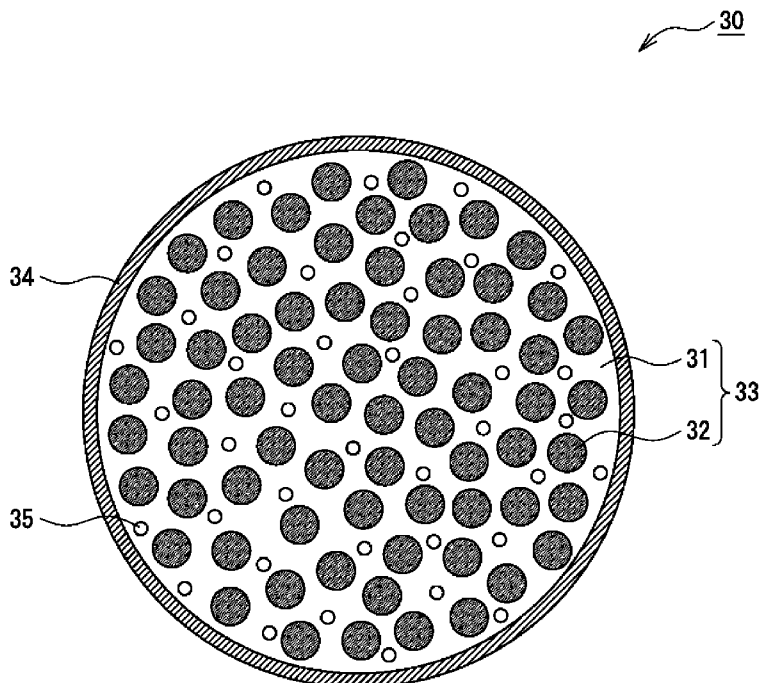
(10) 国際公開番号

WO 2023/162716 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01) 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/004519 (72) 発明者: 神 拓 弥 (JIN Takuya). 朝野 泰介(ASANO Taisuke).
- (22) 国際出願日: 2023年2月10日(10.02.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁 理 士 法 人 Y K I 国 際 特 許 事 務 所 (YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-029322 2022年2月28日(28.02.2022) JP (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒5406207

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用負極活物質および非水電解質二次電池



(57) Abstract: A negative electrode active material for a non-aqueous electrolyte secondary battery according to one example of an embodiment comprises composite particles (30) that include a lithium aluminate phase (31) and a silicon phase (32) dispersed in the lithium aluminate phase (31). The lithium aluminate phase (31) contains boron, and the ratio (MAI/MB) of the aluminum percentage content (MAI) and the boron percentage content (MB) with respect to the total



WO 2023/162716 A1

KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

amount of the elements other than oxygen constituting the lithium aluminate phase (31) and the silicon phase (32) is 1.0-30.0, inclusive.

(57) 要約：実施形態の一例である非水電解質二次電池用負極活物質は、リチウムアルミネート相 (31) と、リチウムアルミネート相 (31) 内に分散しているシリコン相 (32) とを含む複合粒子 (30) を備える。リチウムアルミネート相 (31) には、ホウ素が含有され、リチウムアルミネート相 (31) およびシリコン相 (32) を構成する酸素以外の元素の総質量に対する、アルミニウムの含有率 (MA1) とホウ素の含有率 (MB) の比 (MA1/MB) は、1.0以上、30.0以下である。

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用負極活物質および非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池用負極活物質および当該負極活物質を用いた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン電池等の非水電解質二次電池は、車載用途、蓄電用途など、高容量を必要とする用途に広く用いられている。負極の主要構成要素である負極活物質は、電池の高容量化を図る上で重要な要素の1つであることから、負極活物質について種々の検討が行われている。その中で、理論容量密度が高い負極活物質として、シリコンを含有する材料（Si含有材料）の利用が注目されている。

[0003] 上記Si含有材料としては、 SiO_2 相中にシリコン粒子が分散した材料（以下、「 SiO_x 」とする）、 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$ ($0 < z < 2$) で表されるリチウムシリケート相中にシリコン粒子が分散した材料（以下、「LSX」とする）などが知られている（LSXについて、例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2016/35290号パンフレット

発明の概要

[0005] LSXは、 SiO_x と比べて、不可逆容量が小さく、初期の充放電効率に優れる。しかし、LSX中のリチウムシリケート相は耐アルカリ性（Liに対する安定性）が低く、依然として初期の充電時にLiイオンと副反応を生じることがあり、更なる初期充放電効率の改善が求められている。

[0006] また、LSX等のSi含有材料は、充放電に伴う体積変化が大きいことから、充放電を繰り返すと粒子の亀裂、割れ等が発生しやすく、良好なサイク

ル特性を確保することは容易ではない。

[0007] 本開示に係る非水電解質二次電池用負極活物質は、リチウムアルミネート相と、リチウムアルミネート相内に分散しているシリコン相とを含む複合粒子を備え、リチウムアルミネート相には、ホウ素が含有され、リチウムアルミネート相およびシリコン相を構成する酸素以外の元素の総質量に対する、アルミニウムの含有率（MA1）とホウ素の含有率（MB）の比（MA1/MB）が、1.0以上、30.0以下であることを特徴とする。

[0008] 本開示に係る負極活物質によれば、高容量で、初期充放電効率およびサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を実現できる。本開示に係る負極活物質を用いた非水電解質二次電池は、例えば、良好なサイクル特性を有し、LSXを用いた場合と比較して初期充放電効率が高い。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施形態の一例である非水電解質二次電池の断面図である。

[図2]実施形態の一例である負極活物質の粒子断面を示す図である。

[図3]実施形態の一例である負極活物質のXRDパターンである。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明者らは、非水電解質二次電池の負極活物質として、リチウムアルミネート相中にシリコン相が分散した複合粒子を用いることにより、LSXを用いた場合よりも電池の初期充放電効率が大きく改善されることを突き止めた。なお、リチウムアルミネート相を含む当該複合粒子は、他のSi含有材料と同様に、黒鉛等の炭素系活物質よりも理論容量密度が高く、電池の高容量化に寄与する。

[0011] 一方、負極活物質として、リチウムアルミネート相を含む複合粒子を用いた場合、LSXを用いた場合と比較して充放電に伴う容量低下が大きく、良好なサイクル特性を確保することは容易ではない。本発明者らは、リチウムアルミネート相に所定量のホウ素を添加することにより、サイクル特性が大きく向上することを突き止めた。複合粒子の内部に多くの空隙が存在する場合、充放電に伴う粒子の膨張収縮によって空隙を起点とした亀裂、割れが発

生しやすくなり、粒子構造が崩壊して容量が低下すると考えられるが、所定量のホウ素の添加により粒子内部の空隙が減少する。その結果、サイクル特性が改善されたと考えられる。

[0012] 以下、図面を参照しながら、本開示に係る非水電解質二次電池用負極活物質および当該負極活物質を用いた非水電解質二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。なお、以下で説明する複数の実施形態、変形例の各構成要素を選択的に組み合わせてなる構成は本開示の範囲に含まれている。

[0013] 以下では、非水電解質二次電池として、巻回型の電極体14が有底円筒形状の外装缶16に收容された円筒形電池を例示するが、電池の外装体は円筒形の外装缶に限定されない。本開示に係る非水電解質二次電池は、例えば、角形の外装缶を備えた角形電池、又はコイン形の外装缶を備えたコイン形電池であってもよく、金属層および樹脂層を含むラミネートシートで構成された外装体を備えたラミネート電池であってもよい。また、電極体は巻回型に限定されず、複数の正極と複数の負極がセパレータを介して交互に積層された積層型の電極体であってもよい。

[0014] 図1は、実施形態の一例である非水電解質二次電池10の断面図である。図1に示すように、非水電解質二次電池10は、巻回型の電極体14と、電解質と、電極体14および非水電解質を收容する外装缶16とを備える。電極体14は、正極11、負極12、およびセパレータ13を有し、正極11と負極12がセパレータ13を介して渦巻き状に巻回された巻回構造を有する。外装缶16は、軸方向一端側が開口した有底円筒形状の金属製容器であって、外装缶16の開口部は封口体17によって塞がれている。以下では、説明の便宜上、電池の封口体17側を上、外装缶16の底部側を下とする。

[0015] 非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水溶媒には、例えば、エステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、およびこれらの2種以上の混合溶媒等が用いられる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含むしてもよい。非水溶媒の一例としては、エチレンカーボネート（

EC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、およびこれらの混合溶媒等が挙げられる。電解質塩には、例えば、 $LiPF_6$ 等のリチウム塩が使用される。

[0016] 電極体14を構成する正極11、負極12、およびセパレータ13は、いずれも帯状の長尺体であって、渦巻状に巻回されることで電極体14の径方向に交互に積層される。負極12は、リチウムの析出を防止するために、正極11よりも一回り大きな寸法で形成される。すなわち、負極12は、正極11よりも長手方向および幅方向(短手方向)に長く形成される。セパレータ13は、少なくとも正極11よりも一回り大きな寸法で形成され、例えば、正極11を挟むように2枚配置される。電極体14は、溶接等により正極11に接続された正極リード20と、溶接等により負極12に接続された負極リード21とを有する。

[0017] 正極11は、正極芯体と、正極芯体上に形成された正極合剤層とを有する。正極芯体には、アルミニウム、アルミニウム合金などの正極11の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合剤層は、正極活物質、導電剤、および結着剤を含み、正極リード20が溶接される露出部を除く正極芯体の両面に形成されることが好ましい。正極11は、例えば、正極芯体上に正極活物質、導電剤、および結着剤等を含む正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して正極合剤層を正極芯体の両面に形成することにより作製できる。

[0018] 正極合剤層は、正極活物質として、粒子状のリチウム金属複合酸化物を含む。リチウム金属複合酸化物は、Liの他に、Co、Mn、Ni、Al等の金属元素を含有する複合酸化物である。リチウム金属複合酸化物を構成する金属元素は、例えばMg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Sn、Sb、W、Pb、およびBiから選択される少なくとも1種である。中でも、Co、Ni、およびMnから選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。好適な複合酸化物の一例としては、Ni、Co、Mnを含有するリチウム金属複

合酸化物、Ni、Co、Alを含有するリチウム金属複合酸化物が挙げられる。

[0019] 正極合剤層に含まれる導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、黒鉛、カーボンナノチューブ(CNT)、カーボンナノファイバー、グラフェン等の炭素材料が例示できる。正極合剤層に含まれる結着剤としては、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)等の含フッ素樹脂、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン等が例示できる。また、これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース(CMC)又はその塩、ポリエチレンオキシド(PEO)等が併用されてもよい。

[0020] 負極12は、負極芯体と、負極芯体上に形成された負極合剤層とを有する。負極芯体には、銅、銅合金などの負極12の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極合剤層は、負極活物質、結着剤、および必要により導電剤を含み、負極リード21が溶接される露出部を除く負極芯体の両面に形成されることが好ましい。負極12は、負極芯体の表面に負極活物質、および結着剤等を含む負極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して負極合剤層を負極芯体の両面に形成することにより作製できる。

[0021] 負極合剤層に含まれる結着剤には、正極11の場合と同様に、フッ素樹脂、PAN、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン等を用いることもできるが、好ましくはスチレン-ブタジエンゴム(SBR)を用いる。また、負極合剤層は、CMC又はその塩、ポリアクリル酸(PAA)又はその塩、ポリビニルアルコール(PVA)などを含むことが好ましい。中でも、SBRと、CMC又はその塩、PAA又はその塩を併用することが好適である。負極合剤層には、CNT等の導電剤が含まれていてもよい。

[0022] セパレータ13には、イオン透過性および絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータ13の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピ

レン等のポリオレフィン、セルロースなどが好適である。セパレータ13は、単層構造であってもよく、複層構造を有していてもよい。また、セパレータ13の表面には、アラミド樹脂等の耐熱性の高い樹脂層が形成されていてもよい。

[0023] セパレータ13と正極11および負極12の少なくとも一方との界面には、無機物のフィラーを含むフィラー層が形成されていてもよい。無機物のフィラーとしては、例えばTi、Al、Si、Mg等の金属元素を含有する酸化物、リン酸化合物などが挙げられる。フィラー層は、当該フィラーを含有するスラリーを正極11、負極12、又はセパレータ13の表面に塗布して形成することができる。

[0024] 電極体14の上下には、絶縁板18、19がそれぞれ配置される。図1に示す例では、正極リード20が絶縁板18の貫通孔を通して封口体17側に延び、負極リード21が絶縁板19の外側を通して外装缶16の底部側に延びている。正極リード20は封口体17の内部端子板23の下面に溶接等で接続され、内部端子板23と電氣的に接続された封口体17の天板であるキャップ27が正極端子となる。負極リード21は外装缶16の底部内面に溶接等で接続され、外装缶16が負極端子となる。

[0025] 外装缶16と封口体17の間にはガスケット28が設けられ、電池内部の密閉性が確保される。外装缶16には、側面部の一部が内側に張り出した、封口体17を支持する溝入部22が形成されている。溝入部22は、外装缶16の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体17を支持する。封口体17は、溝入部22と、封口体17に対して加締められた外装缶16の開口端部とにより、外装缶16の上部に固定される。

[0026] 封口体17は、電極体14側から順に、内部端子板23、下弁体24、絶縁部材25、上弁体26、およびキャップ27が積層された構造を有する。封口体17を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材25を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体24と上弁体26は各々の中央部で接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材25が

介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、下弁体 24 が上弁体 26 をキャップ 27 側に押し上げるように変形して破断することにより、下弁体 24 と上弁体 26 の間の電流経路が遮断される。更に内圧が上昇すると、上弁体 26 が破断し、キャップ 27 の開口部からガスが排出される。

[0027] 以下、図 2 および図 3 を参照しながら、負極活物質について詳説する。

[0028] 図 2 は、実施形態の一例である複合粒子 30 の断面を示す模式図である。負極 12 は、負極活物質として、少なくとも複合粒子 30 を含み、好ましくは複合粒子 30 および炭素材料を含む。負極活物質として、複合粒子 30 と炭素材料を併用すると、高容量と優れたサイクル特性を両立しやすくなる。炭素材料の含有量は、負極活物質の総質量に対して、98 質量%以下が好ましく、70 質量%以上、98 質量%以下がより好ましく、75 質量%以上、95 質量%以下が特に好ましい。

[0029] 炭素材料としては、黒鉛、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）等が例示できる。中でも、充放電の安定性に優れ、不可逆容量も少ない黒鉛が好ましい。黒鉛は、塊状人造黒鉛（MAG）、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB）等の人造黒鉛、および鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛のいずれであってもよい。

[0030] 図 2 に示すように、複合粒子 30 は、リチウムアルミネート相 31 と、リチウムアルミネート相 31 内に分散しているシリコン相 32 とを含む。また、複合粒子 30 は、リチウムアルミネート相 31 およびシリコン相 32 からなる母粒子 33 の表面に形成された導電層 34 を含むことが好ましい。母粒子 33 は、リチウムアルミネート相 31 のマトリックス中に微細なシリコン相 32 が分散した海島構造を有する。また、母粒子 33 の内部には空隙 35 が存在しているが、母粒子 33 の空隙量は少なく、本実施形態では、初回充放電前における空隙率が 25%以下である。

[0031] リチウムアルミネート相 31 は、LSX 粒子中のリチウムシリケート相よりも耐アルカリ性に優れている。このため、負極活物質として複合粒子 30 を用いた場合、LSX を用いた場合と比較して初期充電時における Liイオ

ンとの副反応が抑制され、副反応に伴う負極活物質の劣化および劣化に伴う初期容量の低下が抑制される。すなわち、初期の充放電効率の低下が高度に抑制される。

- [0032] 複合粒子30は、実質的に、リチウムシリケートおよび SiO_2 を含まなくてもよい。複合粒子30は、リチウムシリケートおよび SiO_2 を含んでもよいが、少量であることが望ましい。複合粒子30中のリチウムシリケートおよび SiO_2 を合計した含有量は、例えば、3質量%以下である。
- [0033] 複合粒子30において、酸素以外の元素の総質量に対するアルミニウム（Al）の含有率（MAI）は、10質量%以上、47質量%以下が好ましい。また、酸素以外の元素の総質量に対するリチウム（Li）の含有率（MLi）は、0.7質量%以上、13.5質量%以下が好ましい。Alの含有率（MAI）およびLiの含有率（MLi）が上記範囲内である場合、安定性とイオン伝導性に優れるアルミネート相が得られやすい。なお、上記の安定性は、化学的安定性（耐アルカリ性）および熱的安定性の両方を含む。
- [0034] Alの含有率（MAI）に対するLiの含有率（MLi）の比（MLi/MAI）は、リチウムアルミネート相31の安定性とイオン導電性の観点から、0.01以上、0.50以下が好ましく、0.05以上、0.25以下がより好ましい。含有率（MAI）は、11.5質量%以上、45.5質量%以下がより好ましい。含有率（MLi）は、1.0質量%以上、9.5質量%以下がより好ましく、1.5質量%以上、3.5質量%以下が特に好ましい。
- [0035] 複合粒子30において、酸素以外の元素の総質量に対するシリコン（Si）の含有率（MSi）は、40質量%以上、90質量%以下が好ましく、50.8質量%以上、85.5質量%以下がより好ましい。この場合、高容量と良好なサイクル特性の両立を実現しやすい。Siの含有率（MSi）は、複合粒子30中のシリコン相32を構成するSiの量である。
- [0036] 複合粒子30（母粒子33）のX線回折（XRD）測定により得られるXRDパターンにおいて、 $2\theta = x^\circ$ 付近に、リチウムアルミネート相に由来

するピークが観測される。 x° は、 19.4° 、 22.3° 、 31.9° 、 34.3° 、および 37.5° からなる群より選択される少なくとも1つである。XRD測定用のX線には、Cuの $K\alpha$ 線が用いられる。なお、本明細書中、 x° 付近であるとは、例えば、 $x \pm 1^\circ$ の範囲内であることを意味する。

[0037] リチウムアルミネート相31内には、結晶性の高い微細な Al_2O_3 相が分散してもよい。 Al_2O_3 相は、例えば、リチウムアルミネート相31のマトリクス中に島状に分布している。この場合、シリコン相32の膨張収縮に伴うリチウムアルミネート相31の膨張や割れが抑制されやすく、サイクル特性の改善効果が高まる。 Al_2O_3 相が存在する場合、X線回折測定により得られる複合粒子のX線回折パターンにおいて、 $2\theta = 25.4^\circ$ 付近に、 Al_2O_3 相に由来するピークが観測され得る。複合粒子30中の Al_2O_3 相の含有量は、例えば、10質量%以下である。

[0038] 図3に、複合粒子30（母粒子33）のXRDパターンの一例を示す。図3中の実線は、 MAI/MLi が大きい Al リッチの複合粒子30のXRDパターンを示す。図3中の破線は、 MAI/MLi が小さい Li リッチの複合粒子30のXRDパターンを示す。いずれの場合も、 $2\theta = 28^\circ$ 付近に、シリコン相32の $Si(111)$ 面に由来するピークが観察される。 Al リッチの複合粒子30では、 $2\theta = 25.4^\circ$ 付近に、 Al_2O_3 相に由来するピークが観察される。

[0039] 図3中の(i)～(v)は、リチウムアルミネートに由来するピークを示す。 Al リッチの複合粒子30では、 $2\theta = 19.4^\circ$ 付近および $2\theta = 31.9^\circ$ 付近に、リチウムアルミネート相31の $Li_2Al_4O_7$ および $LiAlO_2$ に由来するピークが観察される（図3中の(i)および(ii)のピーク）。また、 Al リッチの複合粒子30では、 $2\theta = 37.5^\circ$ 付近に、 $Li_2Al_4O_7$ および $LiAl_5O_8$ に由来するピークが観察される（図3中の(iii)のピーク）。 Li リッチの複合粒子30では、 $2\theta = 22.3^\circ$ 付近および $2\theta = 34.3^\circ$ 付近に、リチウムアルミネート相31の $LiAlO_2$

および Li_5AlO_4 に由来するピークが観察される（図3中の (iv) および (v) のピーク）。

[0040] 複合粒子30の母粒子33は、海部であるリチウムアルミネート相31内に、島部である微細なシリコン相32が分散した海島構造を有する。リチウムアルミネート相31は良好なイオン伝導性を有し、リチウムアルミネート相31を介してシリコン相32による Li イオンの吸蔵および放出がスムーズに行われる。また、リチウムアルミネート相31によりシリコン相32の膨張収縮の影響が緩和される。リチウムアルミネート相31は、非晶質であってもよく、この場合、シリコン相32の膨張収縮の影響をより効果的に緩和できる。

[0041] 複合粒子30では、例えば、リチウムアルミネート相31とシリコン相32とを含む複数の一次粒子が結合して二次粒子を構成している。複合粒子30（二次粒子）の平均粒径は、例えば、 $1\mu m$ 以上、 $25\mu m$ 以下であり、 $4\mu m$ 以上、 $15\mu m$ 以下であってもよい。この場合、充放電に伴う複合粒子30の体積変化による応力を緩和しやすく、良好なサイクル特性を得やすくなる。複合粒子30の表面積も適度な大きさになり、非水電解質との副反応による容量低下も抑制される。

[0042] 複合粒子30の平均粒径とは、レーザー回折散乱法で測定される粒度分布において、体積積算値が50%となる粒径（体積平均粒径）を意味する。測定装置には、例えば、株式会社堀場製作所（HORIBA）製「LA-750」を用いることができる。母粒子33の表面が導電層34で覆われている場合、導電層34の厚みは、実質上、複合粒子30の平均粒径に影響しない程度に薄いため、導電層34を有する複合粒子30の平均粒径を複合粒子30の平均粒径と見なしてよい。

[0043] 複合粒子30は、以下の手法により、電池から取り出すことができる。まず、完全放電状態の電池を解体して負極を取り出し、負極を無水エチルメチルカーボネート又はジメチルカーボネートで洗浄し、非水電解質成分を除去する。負極芯体である銅箔から負極合剤層を剥がし取り、合剤層を乳鉢で粉

砕して試料粉を得る。次に、試料粉を乾燥雰囲気中で1時間乾燥し、弱く煮立てた6M塩酸に10分間浸漬して、複合粒子以外に由来する元素を取り除く。次に、イオン交換水で試料粉を洗浄し、濾別して200℃で1時間乾燥する。その後、酸素雰囲気中、900℃に加熱して導電層34を除去することで、母粒子33だけを単離することができる。なお、完全放電状態とは、放電深度(DOD)が90%以上(充電状態(SOC)が10%以下)の状態である。

[0044] [リチウムアルミネート相]

リチウムアルミネート相31は、Li、Al、Oを含む複合酸化物の相である。リチウムアルミネートにおけるAlに対するOの原子比(O/Al)は、例えば、1.6以上、4以下である。また、リチウムアルミネートにおけるAlに対するLiの原子比(Li/Al)は、例えば、1/5以上、5以下である。当該各原子比が上記範囲内である場合、リチウムアルミネート相31の安定性とイオン伝導性がより良好になる。

[0045] リチウムアルミネートの組成は、式： $Li_u Al O_{(3+u)/2}$ で表すことができる。作製し易さ、安定性、およびイオン伝導性等の観点から、式中のuは、例えば、0超、5以下であり、0超、1以下であってもよい。u=1/5の場合、 $Li Al_5 O_8$ で表すことができ、u=1/2の場合、 $Li_2 Al_4 O_7$ で表すことができる。u=1の場合、 $Li Al O_2$ で表すことができ、u=5の場合、 $Li_5 Al O_4$ で表すことができる。リチウムアルミネート相31は、例えば、 $Li Al_5 O_8$ 、 $Li_2 Al_4 O_7$ 、 $Li Al O_2$ 、および $Li_5 Al O_4$ からなる群より選択される少なくとも1種を含む。

[0046] リチウムアルミネート相31には、Li、Al、Oに加えて、少なくともホウ素(B)が含有されている。リチウムアルミネート相31に所定量のBを添加することにより、複合粒子30の空隙35が減少してサイクル特性が効果的に改善される。所定量のBを添加すると、リチウムアルミネートの融点が下がって焼成により緻密で空隙35の少ないリチウムアルミネート相31が形成されると考えられる。

- [0047] リチウムアルミネート相31には、更に他の元素Mが含有されていてもよい。元素Mは、例えば、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、ジルコニウム(Zr)、鉄(Fe)、リン(P)、およびランタン(La)からなる群より選択される少なくとも1種である。リチウムアルミネート相31中に含まれるBおよび元素Mは、化合物を形成していてもよい。
- [0048] リチウムアルミネート相31およびシリコン相32を構成する酸素以外の元素の総質量に対する、Alの含有率(MAl)とBの含有率(MB)の比(MAl/MB)は、1.0以上、30.0以下である。Bに対するAlの比率(MAl/MB)が当該範囲内であれば、母粒子33の内部に形成される空隙35が大きく減少し、空隙35に起因して発生すると考えられる粒子構造の劣化が抑制され、サイクル特性が効果的に改善される。
- [0049] 比率(MAl/MB)が30.0を超える場合、すなわちAlに対してBが少な過ぎる場合、空隙率が高くなりサイクル特性が大きく低下する。一方、比率(MAl/MB)が1.0未満である場合も、空隙率の上昇の程度は比率(MAl/MB)が30.0を超える場合よりも小さいが、初期充放電効率が大きく低下する。つまり、比率(MAl/MB)が1.0以上、30.0以下である場合に、良好な初期充放電効率とサイクル特性を高度に両立できる。また、比率(MAl/MB)は、2.0以上、20.0以下がより好ましい。
- [0050] 母粒子33におけるBの含有率(MB)は、Al量との関係で限定されるが、好ましくは1質量%以上、20質量%であり、より好ましくは2質量%以上、15質量%以下である。この場合、サイクル特性の改善効果がより顕著になる。Alの含有率(MAl)は、上記の通り、11.5質量%以上、45.5質量%以下が好ましく、15質量%以上、30質量%以下がより好ましい。
- [0051] 複合粒子30は、初回充放電前において、粒子内部の空隙率が25%以下であることが好ましい。導電層34は複合粒子30の空隙率に影響しないの

で、複合粒子30の空隙率と母粒子33の空隙率は実質的に同じである。空隙率は、複合粒子30の粒子断面に占める空隙35の割合を意味し、粒子断面のSEM画像から算出される。負極活物質として空隙率の低い複合粒子30を用いることにより、空隙35に起因して発生すると考えられる粒子構造の劣化が抑制され、電池のサイクル特性が大きく向上する。

[0052] 複合粒子30の空隙率は、20%以下がより好ましく、15%以下が特に好ましい。空隙率の下限値は特に限定されないが、一例としては1%である。空隙35は、例えば、母粒子33の全体に略均一に存在している。図2に模式的に示すように、1つ1つの空隙35は小さく、シリコン相32と同様に、多数の空隙35がリチウムアルミネート相31の全体に分散するように存在していてもよい。

[0053] 複合粒子30の空隙率は、画像解析ソフト（例えば、imageJ）を用いて、粒子断面のSEM画像を2値化処理して空隙35の領域を抽出し、空隙35の総面積を粒子断面の総面積で除することにより算出される。空隙率は粒子10個についての平均値とする。なお、複合粒子30の空隙率は、Bの添加と共に、複合粒子30の焼成温度、焼成時に粒子に加える圧縮力、比率（MLi/MAI）等を調整することによっても、ある程度制御できる。

[0054] 複合粒子30は、300HV以上のビッカース硬度を有することが好ましい。導電層34はビッカース硬度に影響しないため、複合粒子30のビッカース硬度と母粒子33のビッカース硬度は実質的に同じである。複合粒子30が高いビッカース硬度を有する場合、充放電時のシリコン相32の体積変化を抑制しやすく、粒子構造の劣化を低減できる。その結果、サイクル特性の改善効果がより顕著になる。複合粒子30のビッカース硬度は、350HV以上がより好ましく、400HV以上、又は500HV以上であってもよい。

[0055] 複合粒子30のビッカース硬度は、ビッカース硬度計を用いて測定できる。具体的には、複合粒子30を熱硬化性樹脂に埋め込み、400番の研磨紙で研磨して複合粒子30の断面を表出させる。さらに2000番の研磨紙、

バフ研磨で断面を鏡面仕上げする。荷重 1 k g、保持時間 15 秒の条件でビッカース硬度を測定する。複合粒子 30 のビッカース硬度の上限値は特に限定されないが、一例としては 1500 HV である。

[0056] リチウムアルミネート相 31 中の Li、Al、B、元素 M の含有量は、例えば、負極合剤層の断面を分析することにより測定することができる。まず、完全放電状態の電池を分解し、負極を取り出し、負極を無水エチルメチルカーボネート又はジメチルカーボネートで洗浄し、非水電解質成分を除去し、乾燥させた後、クロスセクションポリッシャ (CP) を用いて負極合剤層の断面を得る。次に、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて負極合剤層の断面を観察する。

[0057] リチウムアルミネート相 31 における各元素の含有量は、以下のいずれかの手法により測定される。また、各元素の含有量からリチウムアルミネート相 31 の組成が分かる。

[0058] [エネルギー分散型 X 線 (EDX)]

負極合剤層の反射電子像の断面画像から、粒子の最大径が 5 μ m 以上の複合粒子 30 を無作為に 10 個選び出し、それぞれについて EDX による元素のマッピング分析を行う。画像解析ソフトを用いて対象となる元素の含有面積を算出する。観察倍率は 2000 ~ 20000 倍が望ましい。粒子 10 個に含まれる所定の元素の含有面積の測定値を平均する。得られた平均値から対象となる元素の含有量が算出される。

[0059] 以下に、望ましい断面 SEM-EDX 分析の測定条件を示す。

加工装置：JEOL 製、SM-09010 (Cross Section Polisher)

加工条件：加速電圧 6 kV

電流値：140 μ A

真空度： $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3}$ Pa

測定装置：HITACHI 製、電子顕微鏡 SU-70

分析時加速電圧：10 kV

フィールド：フリーモード
プローブ電流モード：Medium
プローブ電流範囲：High
アノード Ap. : 3
OBJ Ap. : 2
分析エリア：1 μm 四方
分析ソフト：EDAX Genesis
CPS : 20500
Lsec : 50
時定数 : 3.2

[0060] [オージェ電子分光 (AES)]

負極合剤層の反射電子像の断面画像から、粒子の最大径が5 μm 以上の複合粒子30を無作為に10個選び出し、それぞれについてAES分析装置（例えば、日本電子社製、JAMP-9510F）を用いて元素の定性定量分析を行う。測定条件は、例えば、加速電圧10kV、ビーム電流10nA、分析領域20 μm ϕ とすればよい。粒子10個に含まれる所定の元素の含有量を平均して含有量が算出される。

[0061] なお、EDX分析やAES分析は、複合粒子30の断面の周端縁から1 μm 以上内側の範囲に対して行われる。

[0062] [誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP)]

複合粒子30の試料を、加熱した酸溶液（フッ化水素酸、硝酸、および硫酸の混酸）中で全溶解し、溶液残渣の炭素を濾過して除去する。その後、得られた濾液をICPで分析して、各元素のスペクトル強度を測定する。続いて、市販されている元素の標準溶液を用いて検量線を作成し、複合粒子30に含まれる各元素の含有量を算出する。

[0063] 各元素の定量は、電子マイクロアナライザー (EPMA)、レーザーアブレーションICP質量分析 (LA-ICP-MS)、X線光電子分光分析 (XPS) 等を用いて行うこともできる。また、複合粒子30に含まれるB、N

a、K、およびAlの含有量は、JIS R3105（1995）（ほうけい酸ガラスの分析方法）に準拠して定量分析してもよい。Caの含有量は、JIS R3101（1995）（ソーダ石灰ガラスの分析方法）に準拠して定量分析してもよい。

[0064] 複合粒子30に含まれる炭素含有量は、炭素・硫黄分析装置（例えば、株式会社堀場製作所製のEMIA-520型）を用いて測定できる。磁性ボードに試料を測り取り、助燃剤を加え、1350℃に加熱された燃焼炉（キャリアガス：酸素）に挿入し、燃焼時に発生した二酸化炭素ガスを赤外線吸収により検出する。検量線は、例えば、Bureau of Analysed Samples, Ltd製の炭素鋼（炭素含有量0.49%）を用いて作成し、試料の炭素含有量を算出する（高周波誘導加熱炉燃焼-赤外線吸収法）。

[0065] 複合粒子30に含まれる酸素含有量は、酸素・窒素・水素分析装置（例えば、株式会社堀場製作所製のEGMA-830型）を用いて測定できる。Niカプセルに試料を入れ、フラックスとなるSnペレットおよびNiペレットとともに、電力5.75kWで加熱された炭素坩堝に投入し、放出される一酸化炭素ガスを検出する。検量線は、標準試料Y₂O₃を用いて作成し、試料の酸素含有量を算出する（不活性ガス融解-非分散型赤外線吸収法）。

[0066] 複合粒子30中のシリコン相32を構成するSi量は、Si-NMRを用いて定量することができる。以下に、望ましいSi-NMRの測定条件を示す。

測定装置：バリアン社製、固体核磁気共鳴スペクトル測定装置（INOVA-400）

プローブ：Varian 7mm CPMAS-2

MAS：4.2kHz

MAS速度：4kHz

パルス：DD（45°パルス+シグナル取込時間1Hデカップル）

繰り返し時間：1200sec~3000sec

観測幅：100 kHz

観測中心：-100 ppm付近

シグナル取込時間：0.05 sec

積算回数：560

試料量：207.6 mg

[0067] [シリコン相]

シリコン相32は、Si単体の相であり、電池の充放電に伴ってLiイオンの吸蔵と放出を繰り返す。シリコン相32が関与するファラデー反応によって容量が発現する。シリコン相32は、容量が大きいため、充放電に伴う膨張と収縮の程度も大きい。シリコン相32はリチウムアルミネート相31内に分散している。このため、シリコン相32の膨張と収縮による応力はリチウムアルミネート相31によって緩和される。

[0068] シリコン相32は、例えば、複数の結晶子で構成されている。複合粒子30（母粒子33）のXRD測定により得られるSi(111)面の回折ピークの半値幅からシェラーの式により算出されるシリコン相32の結晶子サイズは、30 nm以下が好ましく、20 nm以下がより好ましく、15 nm以下が特に好ましい。この場合、充放電に伴うシリコン相32の膨張収縮による複合粒子30の体積変化を小さくでき、サイクル特性の改善効果がより顕著になる。

[0069] シリコン相32の結晶子サイズの下限值は、特に限定されないが、一例としては1 nmである。シリコン相32の好適な結晶子サイズの一例は、1 nm以上、15 nm以下であり、5 nm以上、11 nm以下であってもよい。シリコン相32の結晶子サイズが1 nm以上である場合、例えば、シリコン相32の表面積を小さく抑えることができるため、不可逆容量の生成に伴うシリコン相32の劣化を生じ難い。結晶子サイズが15 nm以下である場合、シリコン相32の膨張収縮を均一化しやすく、複合粒子30に生じる応力が効果的に緩和される。

[0070] シリコン相32は、例えば、少なくとも初回充電前において粒子状である

。粒子状のシリコン相32の平均粒径は、500nm以下が好ましく、200nm以下がより好ましく、50nm以下が特に好ましい。シリコン相32の平均粒径は、初回充電後において、400nm以下が好ましく、100nm以下がより好ましい。シリコン相32を微細化して分散させることにより、充放電時の複合粒子30の体積変化が小さくなり、複合粒子30の構造安定性が更に向上する。シリコン相32の平均粒径は、SEMにより得られる複合粒子30の断面画像を用いて測定される。具体的には、シリコン相32の平均粒径は、任意の100個のシリコン相32の最大径を平均して求められる。

[0071] 複合粒子30におけるシリコン相32の含有率は、高容量化の観点から、30質量%以上が好ましく、35質量%以上がより好ましく、55質量%以上が特に好ましい。シリコン相32の含有率の上限は、良好なサイクル特性確保の観点から、95質量%以下が好ましく、75質量%以下がより好ましく、70質量%以下が特に好ましい。この場合、リチウムアルミネート相31に覆われずに複合粒子30の表面に露出するシリコン相32が減少して、非水電解質とシリコン相32の副反応も抑制される。

[0072] [導電層]

複合粒子30は、上記の通り、リチウムアルミネート相31とシリコン相32からなる母粒子33の表面に形成された導電層34を有することが好ましい。導電層34は、母粒子33の表面の少なくとも一部を覆い、好ましくは実質的に母粒子33の表面全体を覆っている。導電層34は、導電性材料を含む薄膜層であって、複合粒子30の導電性を向上させる。導電層34の厚みは、複合粒子30の平均粒径に影響しない程度に薄いことが好ましい。導電層34の厚みは、導電性の確保とLiイオンの拡散性を考慮すると、1nm以上、200nm以下が好ましく、5nm以上、100nm以下がより好ましい。導電層34の厚みは、SEM又は透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた複合粒子の断面観察により計測できる。

[0073] 導電層34を構成する導電性材料は、導電性の炭素材料が好ましい。炭素

材料としては、非晶質カーボン、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン等）、ソフトカーボン、ハードカーボンなどを用いることができる。中でも、母粒子33の表面を覆う薄い導電層34を形成しやすい点で、非晶質カーボンが好ましい。非晶質としては、カーボンブラック、ピッチの焼成物、コークス、活性炭等が挙げられる。

[0074] [複合粒子の製造方法]

複合粒子30は、例えば、下記第1から第5工程を含む製造方法により製造される。

第1工程：原料であるリチウムアルミネート（以下、「原料アルミネート」する）を得る工程。

第2工程：原料アルミネートと原料シリコンとを複合化してリチウムアルミネート相31内にシリコン相32を分散させて複合中間体を得る工程。

第3工程：複合中間体を熱処理して、リチウムアルミネート相31とリチウムアルミネート相31内に分散しているシリコン相32とを含む焼結体を得る工程。

第4工程：焼結体を粉砕して複合粒子30を得る工程。

[0075] [第1工程]

第1工程は、例えば、アルミニウム化合物と、リチウム化合物と、ホウ素化合物とを混合して混合物を得る工程と、混合物を焼成して原料アルミネートを得る工程とを含む。焼成は、例えば、酸化雰囲気中で行われる。焼成温度は、好ましくは400℃以上、1200℃以下であり、より好ましくは700℃以上、1100℃以下である。

[0076] アルミニウム化合物の例としては、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム等が挙げられる。アルミニウム化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。リチウム化合物の例としては、炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、水素化リチウム等が挙げられる。リチウム化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。ホウ素化合物の例としては、酸化ホウ素、

ホウ酸、ホウ砂、四ホウ酸ナトリウム等が挙げられる。ホウ素化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0077] 第1工程では、原料アルミネートの作製過程でリチウム化合物と反応しなかったアルミニウム化合物が原料アルミネート中に残存し得る。リチウム化合物に対してアルミニウム化合物の使用量が大きい場合、アルミニウム化合物が残存し易い。原料アルミネート中に残存するアルミニウム化合物が Al_2O_3 である場合、最終的に得られる複合粒子30において、リチウムアルミネート相31内に分散する Al_2O_3 相が形成され得る。

[0078] [第2工程]

第2工程では、例えば、原料アルミネートと原料シリコンとの混合物にせん断力を付与しながら混合物を粉砕して微粒子化された複合中間体を得る。一例としては、原料アルミネートと原料シリコンとを所定の質量比で混合し、ボールミル等の粉砕装置を用いて混合物を微粒子化する方法が挙げられる。

[0079] 原料シリコンには、平均粒径が数 μm ~数十 μm 程度のシリコンの粗粒子を用いればよいシリコン粒子は、XRDパターンのSi(111)面に帰属される回析ピークの半値幅からシェラーの式により算出されるシリコン相32の結晶子サイズが15nm以下になるように準備されることが好ましい。なお、粉砕装置を使用せずに、シリコンナノ粒子と、原料アルミネートのナノ粒子とを合成し、これらを混合してもよい。

[0080] [第3工程]

第3工程では、例えば、微粒子化された複合中間体にホットプレス等で圧力を印加しながら複合中間体を焼成して焼結体を得る。複合中間体の焼成は、不活性雰囲気(例えば、アルゴン、窒素等の雰囲気)中で行われることが好ましい。焼成温度の一例は、450℃以上、1000℃以下である。焼成温度が当該範囲内であれば、結晶性の低いリチウムアルミネート相31内に微小なシリコン相32が分散した構造を形成しやすい。原料アルミネートは、当該温度では安定であり、シリコンとほとんど反応しない。

[0081] 第3工程の焼成温度は、好ましくは550℃以上、900℃以下であり、より好ましくは650℃以上、850℃以下である。焼成時間は、例えば、1時間以上、10時間以下である。第3工程の焼成条件は、シリコン相32の結晶子にも影響し、一般的に焼成温度が高くなるほど、結晶子サイズは大きくなる。

[0082] [第4工程]

第4工程は、母粒子33が所望の粒度分布を有するように粉砕する工程である。母粒子33は、例えば、平均粒径が1μm以上、25μm以下となるように粉砕される。

[0083] [第5工程]

本実施形態の複合粒子30の製造工程には、母粒子33の表面に導電層34を形成する第5工程が含まれる。導電層34を構成する導電性材料は、上記のように、導電性の炭素材料が好ましい。炭素材料で母粒子33の表面を被覆する方法としては、アセチレン、メタン等の炭化水素ガスを原料に用いるCVD法、石炭ピッチ、石油ピッチ、フェノール樹脂等を母粒子33と混合し、加熱して炭化させる方法等が例示できる。また、カーボンブラックを母粒子33の表面に付着させてもよい。

[0084] 第5工程では、例えば、母粒子33と炭素材料の混合物を不活性雰囲気（例えば、アルゴン、窒素等の雰囲気）中で、700℃以上、950℃以下で加熱することにより、母粒子33の表面に導電層34が形成された複合粒子30を得る。

実施例

[0085] 以下、実験例により本開示を更に説明するが、本開示はこれらの実験例に限定されるものではない。

[0086] <実験例1>

[複合粒子の調製]

(第1工程)

Al₂O₃と、Li₂CO₃と、B₂O₃とを混合し、当該混合物を、空气中、

750℃で10時間焼成して、原料アルミネートを得た。第1工程では、リチウムアルミネート相の各構成元素が表1に示す元素比となるように、 Al_2O_3 、 Li_2CO_3 、および B_2O_3 の混合比を調整した。また、原料アルミネートは平均粒径が10 μm になるように粉碎した。

[0087] (第2工程)

原料シリコン(3N、平均粒径10 μm)と、第1工程で得た原料アルミネート(平均粒径10 μm)とを混合した。第2工程では、複合粒子を構成する各元素が表1に示す元素比となるように、原料シリコンと原料アルミネートの混合比を調整した。混合物を遊星ボールミル(フリッチュ社製、P-5)のポット(SUS製、容積:500mL)に充填し、ポットにSUS製ボール(直径20mm)を24個入れて蓋を閉め、不活性雰囲気中で、200rpmで混合物を50時間粉碎処理した。

[0088] (第3工程)

第2工程で得た粉末状の混合物を不活性雰囲気中で取り出し、不活性雰囲気中において、ホットプレス機を用いて圧力(200MPa)を印加しながら800℃で4時間焼成することにより、混合物の焼結体を得た。

[0089] (第4工程)

第3工程で得られた焼結体を粉碎し、40 μm のメッシュに通して、所定量のBを含有するリチウムアルミネート相にシリコン相が分散した母粒子を得た。

[0090] (第5工程)

石炭ピッチ(JFEケミカル社製、MCP250)と、第4工程で得られた母粒子とを混合した。当該混合物を、不活性雰囲気中、800℃で5時間焼成し、母粒子の表面に導電性炭素材料を含む導電層を形成した。導電層の被覆量は、母粒子と導電層との総質量に対して5質量%とした。その後、篩を用いて、導電層を有する平均粒径5 μm の複合粒子を得た。

[0091] XRD測定により得られた上記複合粒子のXRDパターンにおいて、シリコン相およびリチウムアルミネート相に由来するピークを確認した。上記方

法により求めた複合粒子中のシリコン相の結晶子サイズは、 9.7 nm であった。また、上記方法により、リチウムアルミネート相およびシリコン相を構成する酸素以外の元素の総質量に対する、 Si 、 Li 、 Al 、 B の含有率、および母粒子中の空隙率を求め、測定結果を表1に示した。

[0092] [負極の作製]

上記複合粒子と黒鉛とを、 $5:95$ の質量比で混合したものを負極活物質として用いた。負極活物質と、CMCの Na 塩と、SBRとを、 $97.5:1:1.5$ の質量比で含む負極合剤に水を添加して攪拌し、負極スラリーを調製した。次に、銅箔からなる負極芯体の表面に負極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥後、圧延して、銅箔の両面に密度 1.5 g/cm^3 の負極合剤層が形成された負極を作製した。

[0093] [正極の作製]

コバルト酸リチウムと、アセチレンブラックと、PVDFとを、 $95:2.5:2.5$ の質量比で含む正極合剤に N -メチル-2-ピロリドン(NMP)を添加して攪拌し、正極スラリーを調製した。次に、アルミニウム箔からなる正極芯体の表面に正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥後、圧延して、アルミニウム箔の両面に密度 3.6 g/cm^3 の正極合剤層が形成された正極を作製した。

[0094] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを、 $3:7$ の体積比(25°C)で混合した溶媒に、 LiPF_6 を 1.0 mol/L 濃度で溶解して、非水電解質を調製した。

[0095] [非水電解質二次電池の作製]

セパレータを介して、リードを取り付けた正極と負極を巻回し、巻回型の電極体を作製した。電極体をアルミニウムラミネートフィルム製の外装体内に挿入し、 105°C で2時間真空乾燥後、非水電解質を注入し、外装体の開口部を封止して、非水電解質二次電池A1を得た。

[0096] <実験例2~5>

複合粒子の調製において、Si、Li、Al、Bの含有率が表1に示す値となるように、原料アルミネートを準備し、原料シリコンと混合したこと以外は、実験例1と同様にして複合粒子を調製し、非水電解質二次電池A2～A5を作製した。

[0097] <実験例6>

複合粒子の調製において、第3工程および第5工程の焼成温度を900℃に変更したこと以外は、実験例5と同様にして複合粒子を調製し、非水電解質二次電池A6を作製した。

[0098] <実験例7>

複合粒子の調製において、B₂O₃を添加せず、Si、Li、Alの含有率が表1に示す値となるように、原料アルミネートを準備して、原料シリコンと混合したこと以外は、実験例1と同様にして複合粒子を調製し、非水電解質二次電池B1を作製した。

[0099] <実験例8, 9>

複合粒子の調製において、Si、Li、Al、Bの含有率が表1に示す値となるように、原料アルミネートを準備して、原料シリコンと混合したこと以外は、実験例1と同様にして複合粒子を調製し、非水電解質二次電池B2, B3を作製した。

[0100] 各実験例の電池について、以下の方法により、初回充放電効率および容量維持率について評価を行った。評価結果は、複合粒子（負極活物質）の組成、焼成条件、空隙率、Si結晶子径と共に、表1に示した。

[0101] [初回充放電効率]

評価対象の各電池について、下記の充放電より充電容量および放電容量を求め、充電容量に対する放電容量の割合を初回充放電効率として算出した。

<充電>

評価対象の電池を、25℃で、1It（800mA）の電流で電圧が4.2Vになるまで定電流充電を行った後、4.2Vの電圧で電流が1/20It（40mA）になるまで定電圧充電を行った。

[0102] <放電>

10分間の休止後、25℃で、1It（800mA）の電流で電圧が2.75Vになるまで定電流放電を行った。

[0103] [容量維持率（サイクル特性の評価）]

上記の充放電を200サイクル行い、下記式にて容量維持率を算出した。

$$\text{容量維持率 (\%)} = (\text{200サイクル目放電容量} \div \text{1サイクル目放電容量}) \times 100$$

[0104] [表1]

	Si (wt%)	Li (wt%)	Al (wt%)	B (wt%)	Al/B	焼成温度 (℃)	空隙率 (%)	Si結晶子径 (nm)	容量維持率 (%)	初期効率 (%)
A1	71.1	2.0	23.7	3.2	7.5	800	9	9.7	86	88
A2	71.6	2.1	21.9	4.4	5.0	800	6	8.1	88	87
A3	72.6	2.3	17.9	7.2	2.5	800	4	8.8	89	83
A4	70.7	3.2	24.5	1.6	15.0	800	11	10.8	86	89
A5	71.6	3.4	20.8	4.2	5.0	800	8	10.7	87	89
A6	71.1	2.0	23.7	3.2	7.5	900	6	17.4	82	89
B1	70.0	1.8	28.2	0	-	800	38	11.0	<55	89
B2	70.2	1.9	27.2	0.7	37.4	800	28	12.5	70	89
B3	74.5	2.7	10.4	12.5	0.8	800	14	7.7	88	76

[0105] 表1に示すように、実験例1～6の電池はいずれも、実験例7、8の電池と比べて充放電試験後の容量維持率が高く、サイクル特性に優れる。Bを含有しない複合粒子、又はBの含有率（MB）に対するAlの含有率（MAI）の比（MAI/MB）が30を超える複合粒子は25%を超える空隙率を有し、これを負極活物質として用いた実験例7、8の電池ではサイクル特性の大きな低下が確認された。

[0106] また、実験例1～6の電池はいずれも、実験例9の電池と比べて初期充放電効率に優れる。比率（MAI/MB）が1未満である複合粒子は空隙率が14%であったが、これを負極活物質に用いた実験例9の電池では、初期充放電効率の大きな低下が確認された。つまり、負極活物質として、比率（MAI/MB）が1.0以上、30.0以下である複合粒子を用いた場合にのみ、良好な初期充放電効率とサイクル特性を高度に両立できる。

符号の説明

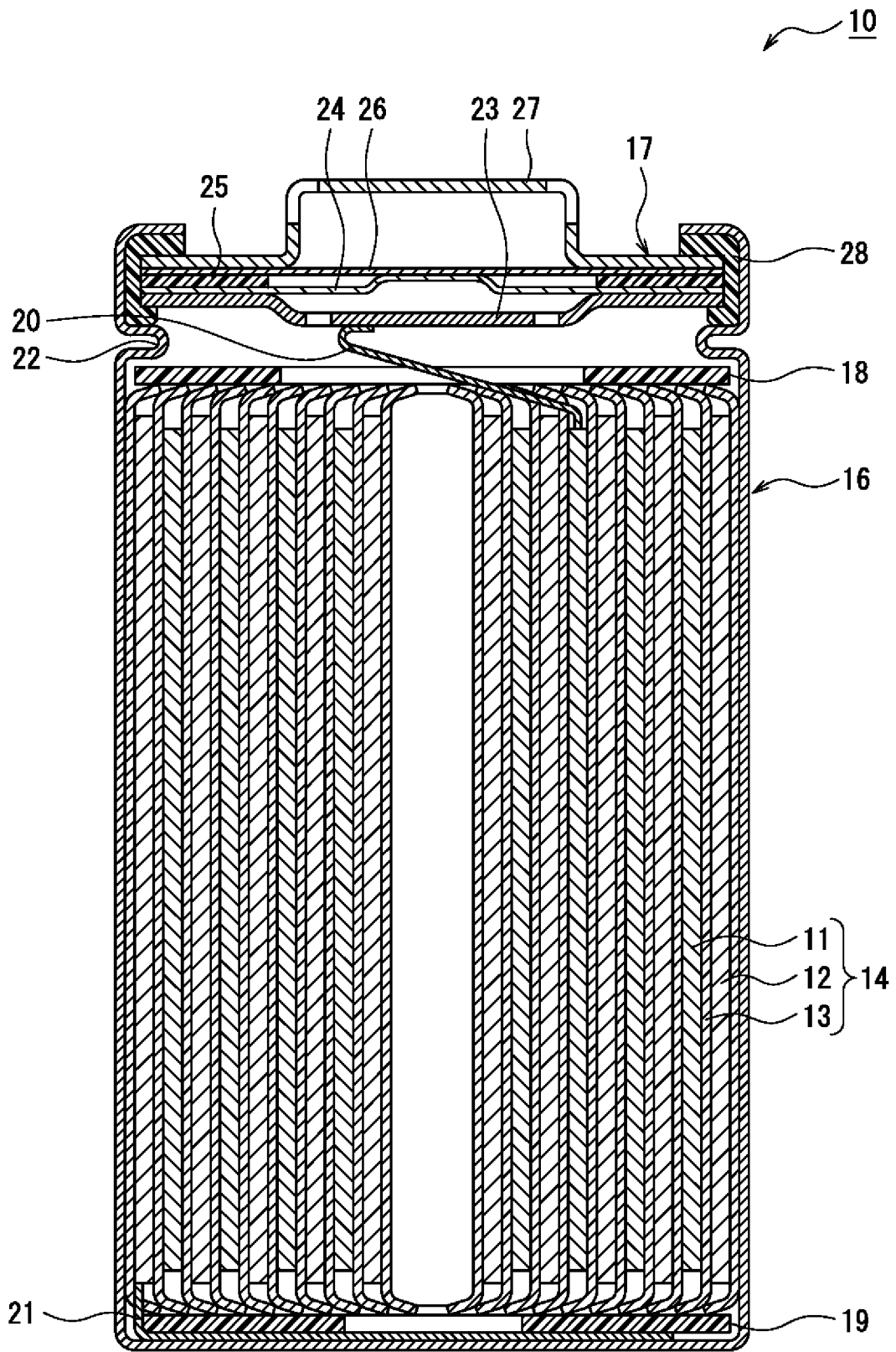
[0107] 10 非水電解質二次電池、11 正極、12 負極、13 セパレータ、14 電極体、16 外装缶、17 封口体、18、19 絶縁板、20

正極リード、21 負極リード、22 溝入部、23 内部端子板、24
下弁体、25 絶縁部材、26 上弁体、27 キャップ、28 ガスケット、30 複合粒子、31 リチウムアルミネート相、32 シリコン相、33 母粒子、34 導電層、35 空隙

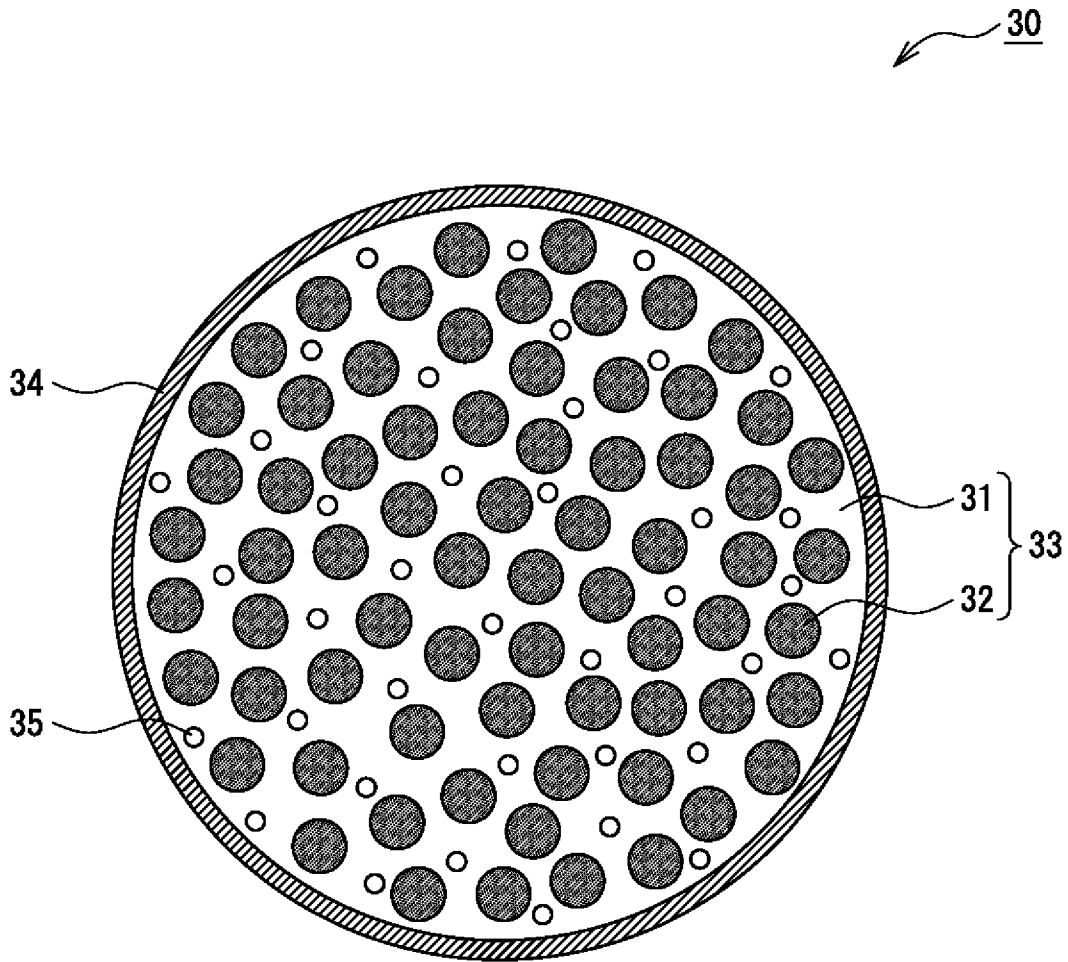
請求の範囲

- [請求項1] リチウムアルミネート相と、
前記リチウムアルミネート相内に分散しているシリコン相と、
を含む複合粒子を備え、
前記リチウムアルミネート相には、ホウ素が含有され、
前記リチウムアルミネート相および前記シリコン相を構成する酸素
以外の元素の総質量に対する、アルミニウムの含有率（MAI）とホ
ウ素の含有率（MB）の比（MAI / MB）が、1.0以上、30.
0以下である、非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項2] 前記複合粒子は、初回充放電前において、粒子内部の空隙率が25
%以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項3] 前記複合粒子のX線回折測定により得られるSi（111）面の回
折ピークの半値幅からシェラーの式により算出される前記シリコン相
の結晶子サイズが、15nm以下である、請求項1又は2に記載の非
水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項4] 前記ホウ素の含有率（MB）は、1質量%以上、15質量%である
、請求項1～3のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極活
物質。
- [請求項5] 前記複合粒子は、前記リチウムアルミネート相および前記シリコン
相からなる母粒子の表面に形成された導電層を含む、請求項1～4の
いずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項6] 正極と、負極と、非水電解質とを備え、
前記負極は、請求項1～5のいずれか一項に記載の負極活物質を含
む、非水電解質二次電池。

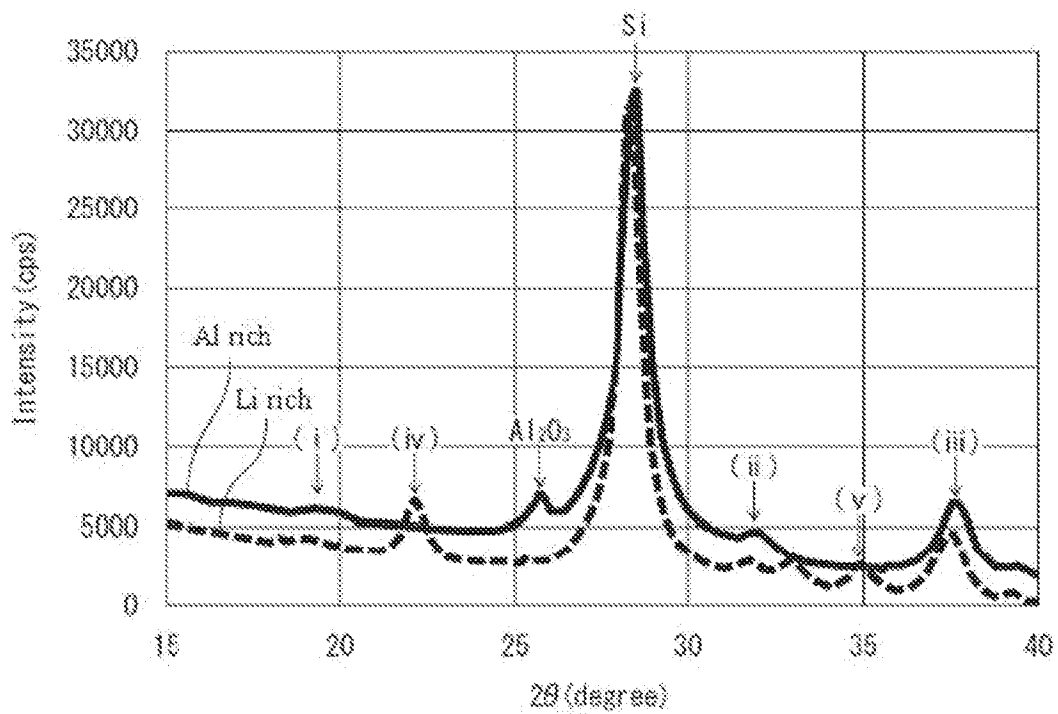
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/004519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)j FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 A; H01M4/36 C		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/38; H01M4/36		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
A	WO 2017/199606 A1 (JFE CHEMICAL CORP.) 23 November 2017 (2017-11-23)	1-6
A	JP 2013-197012 A (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) 30 September 2013 (2013-09-30)	1-6
A	WO 2016/035290 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 10 March 2016 (2016-03-10)	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 March 2023		Date of mailing of the international search report 28 March 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/004519

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2017/199606	A1	23 November 2017	TW	201742298	A	
JP	2013-197012	A	30 September 2013	(Family: none)			
WO	2016/035290	A1	10 March 2016	JP	2020-167176	A	
				US	2017/0214041	A1	
				CN	106575751	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 A; H01M4/36 C		
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）） H01M4/38; H01M4/36 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2017/199606 A1 (JFEケミカル株式会社) 23.11.2017 (2017-11-23)	1-6
A	JP 2013-197012 A (株式会社豊田自動織機) 30.09.2013 (2013-09-30)	1-6
A	WO 2016/035290 A1 (三洋電機株式会社) 10.03.2016 (2016-03-10)	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	13.03.2023	国際調査報告の発送日 28.03.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 前田 寛之 4X 2930 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/004519

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
WO 2017/199606 A1	23.11.2017	TW 201742298 A	
JP 2013-197012 A	30.09.2013	(ファミリーなし)	
WO 2016/035290 A1	10.03.2016	JP 2020-167176 A	
		US 2017/0214041 A1	
		CN 106575751 A	