

(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
2020年12月3日(03.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/241105 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/40 (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/016668
- (22) 国際出願日: 2020年4月16日(16.04.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-101106 2019年5月30日(30.05.2019) 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 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中山 貴仁 (NAKAYAMA Takahito). 塩崎 朝樹 (SHIOZAKI Tomoki). 古澤 大輔(FURUSAWA Daisuke).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目

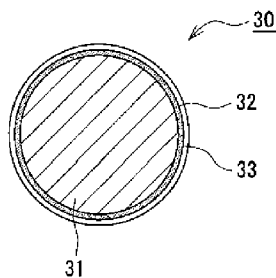
1番61号 パナソニックIPマネジメント株式会社内Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) Title: NEGATIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用の負極活物質、及び二次電池

[図2A]



(57) Abstract: A negative-electrode active material for secondary batteries according to one aspect of the present invention comprises: core particles comprising a material which occludes and releases lithium metal; a first layer, which has been formed on the surface of each core particle; and a second layer, which has been formed on the first layer. The first layer comprises at least one substance selected from among amorphous carbon, carbon nanotubes, carbon nanofibers, and electroconductive polymers. The second layer comprises at least one inorganic compound selected from among oxides, phosphoric acid compounds, silicic acid compounds, and boric acid compounds.

(57) 要約: 実施形態の一例である二次電池用の負極活物質は、金属リチウムを吸蔵、放出する材料を含むコア粒子と、コア粒子の表面に形成された第1の層と、第1の層上に形成された第2の層とを有する。第1の層は、非晶質カーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、及び導電性ポリマーから選択される少なくとも1種を含む。第2の層は、酸化物、リン酸化合物、ケイ酸化合物、及びホウ酸化合物から選択される少なくとも1種の無機化合物を含む。

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)）

明 細 書

発明の名称：二次電池用の負極活物質、及び二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、二次電池用の負極活物質、及び当該負極活物質を用いた二次電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、黒鉛の粒子表面及び内部に、リチウムイオンを吸蔵可能なチタン含有無機酸化物が存在し、黒鉛の粒子断面の元素マッピングにより観察されるチタン含有無機酸化物が、黒鉛の粒子表面から平均粒径の4%以上の深さまで存在する複合黒鉛材料からなる非水電解質二次電池用の負極活物質が開示されている。また、特許文献1には、当該負極活物質を用いることにより、非水電解質二次電池の入力特性、及びサイクル特性が改善されることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-22041号公報

発明の概要

[0004] ところで、リチウムイオン電池等の二次電池において、内部短絡等の異常が発生した場合に発熱を抑えることは重要な課題である。特許文献1の技術は、上記効果を奏するものと期待されるが、内部短絡等の異常発生時における発熱抑制について改良の余地がある。

[0005] 本開示の一態様である二次電池用の負極活物質は、金属イオンを吸蔵、放出する材料を含むコア粒子と、非晶質カーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、及び導電性ポリマーから選択される少なくとも1種を含み、前記コア粒子の表面に形成された第1の層と、酸化物、リン酸化合物、ケイ酸化合物、及びホウ酸化合物から選択される少なくとも1種の無機化合物を含み、前記第1の層上に形成された第2の層とを有する。

[0006] 本開示の一態様である二次電池は、上記負極活物質を含む負極と、正極と、電解質とを備える。

[0007] 本開示の一態様である負極活物質によれば、内部短絡等の異常発生時における発熱が抑制された二次電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施形態の一例である二次電池の断面図である。

[図2A]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2B]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2C]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。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明者らは、上述の課題を解決すべく鋭意検討した結果、黒鉛粒子等のコア粒子の表面に、上記第1の層及び第2の層を形成した負極活物質を用いることにより、電池の異常発生時における発熱を大幅に抑制することに成功した。黒鉛の粒子表面を、金属酸化物等の無機化合物で被覆することで、負極の熱安定性が向上して発熱の抑制効果が期待されるが、黒鉛の粒子表面（ベーサル面）には表面官能基がほぼ存在しないため、無機化合物の層が形成され難いと考えられる。本発明者らは、黒鉛粒子等のコア粒子の表面を非晶質カーボン等で構成される第1の層で被覆することにより、第2の層が安定に形成されることを見出した。

[0010] 以下、本開示に係る二次電池用の負極活物質、及び当該負極活物質を用いた二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。以下では、巻回型の電極体14が有底円筒形状の外装缶16に収容された円筒形電池を例示するが、外装体は円筒形の外装缶に限定されず、例えば角形の外装缶であってもよく、金属層及び樹脂層を含むラミネートシートで構成された外装体であってもよい。また、電極体は複数の正極と複数の負極がセパレータを介して1枚ずつ交互に積層された積層型の電極体であってもよい。

[0011] 図1は、実施形態の一例である二次電池10の断面図である。図1に例示するように、二次電池10は、巻回型の電極体14と、電解質と、電極体1

4及び電解質を収容する外装缶16とを備える。電極体14は、正極11、負極12、及びセパレータ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、軸方向一方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。

[0012] 電解質は、水系電解質であってもよいが、好ましくは非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む非水電解質である。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、及びこれらの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有していてもよい。電解質塩には、例えばLiPF₆等のリチウム塩が使用される。なお、電解質は液体電解質に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。

[0013] 電極体14を構成する正極11、負極12、及びセパレータ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。即ち、負極12は、正極11よりも長手方向及び幅方向（短手方向）に長く形成される。2枚のセパレータ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。

[0014] 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

カップ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。

[0015] 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。

[0016] 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、及びカップ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をカップ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。さらに内圧が上昇すると、上弁体26が破断し、カップ27の開口部からガスが排出される。

[0017] 以下、電極体14を構成する正極11、負極12、及びセパレータ13について、特に負極12を構成する負極活物質について詳説する。

[0018] [正極]

正極11は、正極芯体と、正極芯体の表面に設けられた正極合材層とを有する。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。正極合材層は、正極活物質、結着材、及び導電材を含み、正極リード20が接続される部分を除く正極芯体の両面に設けられることが好ましい。正極合材層の厚みは、正極芯体の片側で、例えば50 μ m~150 μ mである。正極11は、例えば正極芯体の表面に正極活物質、結着材、及び導電材等を含む正極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して

正極合材層を正極芯体の両面に形成することにより作製できる。

[0019] 正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物を主成分として構成される。リチウム遷移金属複合酸化物に含有されるLi以外の金属元素としては、Ni、Co、Mn、Al、B、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、In、Sn、Ta、W等が挙げられる。好適なリチウム遷移金属複合酸化物の一例は、Ni、Co、Mnの少なくとも1種を含有する複合酸化物である。具体例としては、Ni、Co、Mnを含有するリチウム遷移金属複合酸化物、Ni、Co、Alを含有するリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

[0020] 正極合材層に含まれる導電材としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料が例示できる。正極合材層に含まれる結着材としては、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）等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリアイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂などが例示できる。これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース（CMC）又はその塩等のセルロース誘導体、ポリエチレンオキシド（PEO）等が併用されてもよい。

[0021] [負極]

負極12は、負極芯体と、負極芯体の表面に設けられた負極合材層とを有する。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。負極合材層は、負極活物質、及び結着材を含み、負極リード21が接続される部分である芯体露出部を除く負極芯体の両面に設けられることが好ましい。負極合材層の厚みは、負極芯体の片側で、例えば50 μ m~150 μ mである。負極12は、例えば負極芯体の表面に負極活物質、及び結着材等を含む負極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して負極合材層を負極芯体の両面に形成することにより作製できる。

[0022] 図2A~2Cは、実施形態の一例である負極活物質30を示す模式図であ

る。負極活物質30は、粒子状の物質であって、リチウムイオン等の金属イオンを吸蔵、放出する材料を含むコア粒子31と、コア粒子31の表面に形成された第1の層32と、第1の層32上に形成された第2の層33とを有する。第1の層32は、非晶質カーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、及び導電性ポリマーから選択される少なくとも1種を含む。第2の層33は、酸化物、リン酸化合物、ケイ酸化合物、及びホウ酸化合物から選択される少なくとも1種の無機化合物を含む。第1の層32は、コア粒子31の表面に直接形成されている。第2の層33は、第1の層32を介してコア粒子31の表面に形成されるが、第2の層33の一部はコア粒子31の表面に直接形成されていてもよい。

[0023] 負極活物質30は、粒子中心側から順に、コア粒子31／第1の層32／第2の層33が存在し、コア粒子31の表面に第1の層32及び第2の層33の2層構造のシェルが形成されたコアシェル粒子といえる。コア粒子31の表面を第1の層32で被覆することにより、良質な第2の層33が形成され、負極12の熱安定性が向上して異常発生時の発熱が抑制される。なお、負極活物質30は、本開示の目的を損なわない範囲で、第1の層32及び第2の層33以外の層を有していてもよい。

[0024] コア粒子31は、炭素又はケイ素(Si)を含有する材料で構成されることが好ましい。炭素を含有する材料としては、鱗片状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ等の人造黒鉛が挙げられる。黒鉛は、体積基準のメジアン径(D50)が、例えば5 μ m～30 μ m、好ましくは10 μ m～25 μ mの粒子である。D50は、体積基準の粒度分布において頻度の累積が粒子径の小さい方から50%となる粒子径を意味し、中位径とも呼ばれる。D50は、レーザー回折式の粒度分布測定装置(例えば、日機装株式会社製、マイクロトラックHRA)を用い、水を分散媒として測定できる。

[0025] コア粒子31に適用されるSiを含有する材料は、Si粒子であってもよいが、好ましくは酸化ケイ素相及び当該酸化ケイ素相内に分散したSiを

有する化合物（以下、「SiO」とする）、又はケイ酸リチウム相及び当該ケイ酸リチウム相内に分散したSiを含有する化合物（以下、「LSX」とする）である。SiO及びLSXは、例えばD50が黒鉛のD50よりも小さな粒子である。SiO及びLSXの体積基準のD50は、 $1\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ が好ましく、 $4\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0026] SiOは、例えば、非晶質の酸化ケイ素のマトリックス中に微細なSi粒子が略均一に分散した海島構造を有し、一般式 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)で表される。Si粒子の含有量は、電池容量とサイクル特性の両立等の観点から、SiOの総質量に対して35～75質量%が好ましい。LSXは、例えば、一般式 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ ($0 < z < 2$)で表されるケイ酸リチウムのマトリックス中に微細なSi粒子が略均一に分散した海島構造を有する。Si粒子の含有量は、SiOの場合と同様に、LSXの総質量に対して35～75質量%が好ましい。

[0027] 負極活物質30には、コア粒子31として、黒鉛等の炭素を含有する材料と、SiO、LSX等のSiを含有する材料とが併用されてもよい。例えば、黒鉛とSiOを併用する場合、混合比率の一例は、質量比で60：40～95：5である。

[0028] 第1の層32は、上述のように、非晶質カーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、及び導電性ポリマーから選択される少なくとも1種を主成分として構成される。中でも、第1の層32は、非晶質カーボンで構成されることが好ましい。第1の層32は、実質的に非晶質カーボンのみで構成されていてもよく、本開示の目的を損なわない範囲で非晶質カーボン以外の材料を含んでいてもよい。第1の層32は、コア粒子31と同等又はそれ以上の導電性を有し、電池の低抵抗化にも寄与する。

[0029] 第1の層32は、図2A、Bに例示するように、コア粒子31の表面全体を覆うように形成されていてもよく、図2Cに例示するように、コア粒子31の表面に点在、或いは網目状に形成されていてもよい。図2Cに示す例では、コア粒子31の表面の一部が第1の層32に覆われずに露出している。

第1の層32の厚みは、例えば1 μ m以下であり、好ましくは1nm~500nm、より好ましくは10nm~100nmである。第1の層32の厚みは、透過型電子顕微鏡（TEM）による負極活物質30の粒子断面観察により測定できる（第2の層33も同様）。

[0030] 第1の層32は、コア粒子31の質量に対して、0.1~5質量%の量で形成されることが好ましい。この場合、コア粒子31の表面の広範囲が第1の層32により被覆される。第1の層32により被覆されるコア粒子31の表面の割合、即ち第1の層32によるコア粒子31の表面の被覆率は、60%以上が好ましく、70%以上がより好ましく、実質的に100%であってもよい。当該被覆率は、X線光電子分光法（XPS）やオージェ電子分光法（AES）により測定される。また、第1の層32は表面官能基のない部分、例えば黒鉛であればベーサル面等に形成されていることがより望ましい。緩衝層として第1の層32が存在することにより、本来ならば表面官能基がない面には形成されにくい第2の層33の形成が容易になる。

[0031] 第1の層32は、石炭ピッチ、石油ピッチ、フェノール樹脂、導電性ポリマーペースト等をコア粒子31と混合し、熱処理を行うことにより形成できる。或いは、アセチレン、メタン等を用いたCVD法により形成することも可能である。また、カーボンブラック等の炭素粉末を結着材を用いてコア粒子31の表面に固着させることで第1の層32を形成してもよい。

[0032] 第2の層33は、上述のように、酸化物、リン酸化合物、ケイ酸化合物、及びホウ酸化合物から選択される少なくとも1種の無機化合物を主成分として構成される。第2の層33を構成する無機化合物は、安全性向上等の観点から、リチウムイオン伝導性を有さない化合物であることが好ましい。なお、リチウムイオン伝導性の有無は、次のように評価することができる。化合物をベースとしてペレットを作成し、ペレットの両端にリチウム箔をつける。Li/ペレット/Liの積層体に対し、一定の電圧をかけて流れる電流値をもとにリチウムイオン伝導性の有無を評価することができる（電流が流れない場合をリチウムイオン伝導性無しとする）。

- [0033] 第2の層33を構成する無機化合物は、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、及びマグネシウムから選択される少なくとも1種の金属元素を含有することが好ましい。第2の層33は、コア粒子31の表面よりも第1の層32に対する密着性が良好であり、第1の層32で被覆されたコア粒子31の表面にまんべんなく形成される。第2の層33は、第1の層32より導電性が低くてもよい。
- [0034] 第2の層33を構成する無機化合物の具体例としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素等の金属酸化物、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム等のリン酸金属塩、ポリリン酸アンモニウム等のリン酸エステル、ポリリン酸メラミン等の縮合リン酸塩、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸アルミニウム等のホウ酸金属塩、ホウ酸エステル、ホウ酸メラミン等の縮合ホウ酸塩、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸マンガン等のケイ酸金属塩などが挙げられる。
- [0035] 第2の層33は、第1の層32を介してコア粒子31の表面に形成され、図2Aに例示するように、コア粒子31の表面全体を覆うように形成されていてもよく、図2B、Cに例示するように、コア粒子31の表面に点在、或いは網目状に形成されていてもよい。図2Bに示す例では、第1の層32がコア粒子31の表面の略全域に形成され、第2の層33が第1の層32上の一部を除く広範囲に形成されている。図2Cに示す例では、第1の層32がコア粒子31の表面の一部を除く広範囲に形成され、第2の層33が第1の層32上、及びコア粒子31の表面に直接形成されている。いずれの場合も、第1の層32の一部が第2の層33に覆われず、負極活物質30の最表面に露出している。
- [0036] 第2の層33の厚みは、例えば1 μ m以下であり、好ましくは1nm~500nm、より好ましくは10nm~100nmである。第2の層33は、

コア粒子31の質量に対して、0.1～5質量%の量で形成されることが好ましい。この場合、コア粒子31の表面の広範囲が第2の層33により被覆される。第2の層33により被覆されるコア粒子31の表面の割合、即ち第2の層33によるコア粒子31の表面の被覆率は、50%以上が好ましく、60%以上がより好ましく、実質的に100%であってもよい。第2の層33による第1の層32の被覆率は、例えば60%～95%、好ましくは60%～80%である。

[0037] 第2の層33は、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウムなどについては、上記化合物の金属アルコキシドを第1の層32が表面に形成されたコア粒子31と混合し、少量の水を加えた後に熱処理を行うことにより形成できる。この方法は一般的にゾルゲル法と呼ばれる。その他の各種リン酸化合物、ホウ酸化合物、ケイ酸化合物等については、化合物と第1の層32が表面に形成されたコア粒子31と混合し、不純物を濾過、乾燥させることで形成できる。

[0038] 負極合材層に含まれる結着材には、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、スチレンーブタジエンゴム（SBR）を用いることが好ましい。また、負極合材層は、更に、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。

[0039] [セパレータ]

セパレータ13には、イオン透過性及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、積層構造のいずれであってもよい。セパレータ13の表面には、耐熱層などが形成されていてもよい。

実施例

[0040] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0041] <実施例1>

[正極の作製]

正極活物質として、一般式 $LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いた。正極活物質と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンとを、97:2:1の固形分質量比で混合し、分散媒としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を用いて、正極合材スラリーを調製した。次に、この正極合材スラリーをアルミニウム箔からなる正極芯体の両面に塗布し、塗膜を乾燥、圧縮した後、所定の電極サイズに切断し、正極芯体の両面に正極合材層が形成された正極を作製した。

[0042] [負極活物質の作製]

コア粒子として、D50が約50 μ mの黒鉛を用いた。黒鉛からなるコア粒子を石油ピッチに浸漬した後、Arガスなどの還元雰囲気中において800 $^{\circ}$ Cで焼成することにより、コア粒子の表面の略全域に非晶質カーボンからなる第1の層を形成した。第1の層は、コア粒子に対して0.5質量%の量で形成された。第1の層が形成されたコア粒子と酸化チタン(TiO_2)のゾルを混合し、400 $^{\circ}$ Cで焼成することにより、第1の層上に TiO_2 からなる第2の層が形成された負極活物質を得た。第2の層は、コア粒子に対して1質量%の量で形成された。

[0043] [負極の作製]

得られた負極活物質と、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)のディスパーションと、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC-Na)とを、98:1:1の固形分質量比で混合し、分散媒として水を用いて、負極合材スラリーを調製した。次に、この負極合材スラリーを銅箔からなる負極芯体の両面に塗布し、塗膜を乾燥、圧縮した後、所定の電極サイズに切断し、負極芯体の両面に負極合材層が形成された負極を作製した。

[0044] [非水電解液の調製]

エチレンカーボネート（EC）と、メチルエチルカーボネート（EMC）と、ジメチルカーボネート（DMC）を、2：1：7の体積比で混合した。当該混合溶媒に、 LiPF_6 を1.4 mol/Lの濃度となるように溶解させて非水電解質を調製した。

[0045] [二次電池の作製]

アルミニウム製の正極リードを取り付けた上記正極、及びニッケル製の負極リードを取り付けた上記負極を、ポリエチレン製のセパレータを介して渦巻状に巻回し、扁平状に成形して巻回型の電極体を作製した。この電極体をアルミニウムラミネートで構成される外装体内に収容し、上記非水電解液を注入後、外装体の開口部を封止して非水電解質二次電池を作製した。

[0046] <実施例2>

負極活物質の作製において、 TiO_2 の代わりに、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして負極及び非水電解質二次電池を作製した。

[0047] <実施例3>

負極活物質の作製において、 TiO_2 の代わりに、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして負極及び非水電解質二次電池を作製した。

[0048] <実施例4>

負極活物質の作製において、 TiO_2 の代わりに、酸化マグネシウム（ MgO ）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして負極及び非水電解質二次電池を作製した。

[0049] <実施例5>

負極活物質の作製において、 TiO_2 の代わりに、酸化ケイ素（ SiO_2 ）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして負極及び非水電解質二次電池を作製した。

[0050] <実施例6>

負極活物質の作製において、 TiO_2 の代わりに、リン酸アルミニウム ($AlPO_4$) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして負極及び非水電解質二次電池を作製した。

[0051] <実施例 7>

負極活物質の作製において、 TiO_2 の代わりに、リン酸アルミニウム ($Al_2(PO_4)_2$) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして負極及び非水電解質二次電池を作製した。

[0052] <実施例 8>

負極活物質の作製において、 TiO_2 の代わりに、ケイ酸カリウム (K_2SiO_3) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして負極及び非水電解質二次電池を作製した。

[0053] <実施例 9>

負極活物質のコア粒子として、実施例 1 で用いた炭素系活物質と、 SiO_x ($x = 1$) で表される Si 系活物質とを、94 : 6 の質量比で混合したものを、用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして負極及び非水電解質二次電池を作製した。

[0054] <比較例 1>

負極活物質の作製において、コア粒子の表面に第 1 の層及び第 2 の層を形成しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして負極及び非水電解質二次電池を作製した。

[0055] <比較例 2>

負極活物質の作製において、コア粒子の表面に第 2 の層を形成しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして負極及び非水電解質二次電池を作製した。

[0056] <比較例 3>

負極活物質の作製において、コア粒子の表面に第 1 の層を形成しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして負極及び非水電解質二次電池を作製した。

[0057] [第2の層によるコア粒子表面の被覆率の測定]

実施例及び比較例の各負極活物質について、X線光電子分光法（XPS）を用いて任意に選択した複数箇所の $100\mu\text{m}\phi$ の領域を測定し、得られた各種原子比率から原子・分子半径を考慮し、コア粒子の表面に形成した第2の層の被覆率を求めた。被覆率を求める別の方法として、オージェ電子分光法（AES）を用いて、任意の $100\mu\text{m}\phi$ の領域を元素マッピング測定を行うことで求めてもよい。

[0058] 評価結果を表1に示す。

[0059] [電池抵抗（DC-IR）の測定]

実施例及び比較例の各二次電池について、 25°C の温度環境下、 0.3C の定電流で電池電圧が 4.2V となるまで充電した後、定電圧で電流値が 0.05C になるまで充電し、その後、 0.3C の定電流で放電して充電率（SOC）を 50% とした。次に、 0A 、 0.1A 、 0.5A 、 1.0A の放電電流を 10 秒間印加したときの電圧値を取得した。各放電電流値に対する 10 秒後の電圧値を最小二乗法で直線近似したときの傾きの絶対値からDC-IRを算出した。評価結果を表1に示す。

[0060] [釘刺し試験]

実施例及び比較例の各二次電池について、下記手順で釘刺し試験を行った。評価結果を表1に示す。

(1) 25°C の環境下で、 600mA の定電流で電池電圧が 4.2V になるまで充電を行い、その後、定電圧で電流値が 90mA になるまで充電を引き続き行った。

(2) 25°C の環境下で、(1)で充電した電池の側面中央部に $2.7\text{mm}\phi$ の太さの丸釘の先端を接触させ、 $1\text{mm}/\text{秒}$ の速度で電池における電極体の積層方向に丸釘を突き刺し、内部短絡による電池電圧降下を検出した直後、丸釘の突き刺しを停止した。

(3) 丸釘によって電池が短絡を開始して1分後の電池表面温度を測定した。

[0061] [表1]

	コア粒子	第1の層	第2の層	第2の層の被覆率 (%)	電池抵抗 (mΩ)	釘刺し試験後電池温度 (°C)
実施例 1	黒鉛	非晶質カーボン	TiO ₂	90	30	50
実施例 2	黒鉛	非晶質カーボン	Al ₂ O ₃	95	32	60
実施例 3	黒鉛	非晶質カーボン	ZrO ₂	80	31	55
実施例 4	黒鉛	非晶質カーボン	MgO	75	30	70
実施例 5	黒鉛	非晶質カーボン	SiO ₂	85	28	60
実施例 6	黒鉛	非晶質カーボン	AlPO ₄	80	30	55
実施例 7	黒鉛	非晶質カーボン	Al ₂ (BO ₄) ₂	65	33	60
実施例 8	黒鉛	非晶質カーボン	K ₂ SiO ₅	70	34	80
実施例 9	黒鉛+SiO	非晶質カーボン	TiO ₂	85	30	60
比較例 1	黒鉛	なし	なし	—	32	100
比較例 2	黒鉛	非晶質カーボン	なし	—	28	120
比較例 3	黒鉛	なし	TiO ₂	30	38	110

[0062] 表1に示すように、実施例の電池はいずれも、比較例の電池と比べて釘差し試験後の温度上昇が小さかった。つまり、実施例の電池では、比較例の電池と比べて、内部短絡発生時の発熱が大幅に抑制されている。黒鉛の粒子表面に、第1の層、第2の層の両方が存在しない負極活物質を用いた場合（比較例1）のみならず、一方の層が存在しない負極活物質を用いた場合（比較例2, 3）も、発熱抑制効果は得られない。

[0063] 実施例の電池では、比較例1, 3の電池と比較して、電池抵抗が低く、釘差し試験後の電池温度の上昇も抑制された。また、実施例の電池は、比較例2の電池と比較して、釘差し試験後の電池温度の上昇が抑制された。一方、実施例の電池よりも、比較例2の電池の方が電池抵抗は低い。

[0064] 比較例2, 3の電池では、比較例1の電池よりも、釘差し試験後の電池温度が上昇したが、コア粒子の表面に第1の層又は第2の層を形成することにより、釘差し試験後の電池温度が上昇することは想定し難い。これに対し、コア粒子の表面に第1の層及び第2の層をこの順に形成した実施例の負極活物質を用いた場合、釘差し試験後の電池温度の上昇が大幅に抑制された。

[0065] 実施例の負極活物質では、第1の層が、コア粒子と第2の層との緩衝材として機能すると考えられる。つまり、コア粒子と第2の層との間に第1の層が介在することで、コア粒子の表面に第2の層を構成する物質が十分に付着したものと考えられる。このため、実施例の負極活物質にはコア粒子の表面に第2の層が十分に存在し、実施例の負極活物質を用いることで比較例3の負極活物質では得られない温度上昇の抑制効果が得られる。

[0066] 実施例1と比較例3の各負極活物質は、第2の層に TiO_2 が含まれる。コア粒子の表面に第2の層が直接形成された比較例3の負極活物質を用いた場合、比較例1の電池よりも大幅に電池抵抗が増大した。これに対し、実施例1の電池では、コア粒子と第2の層との間に第1の層が形成されることで、比較例3の電池のような電池抵抗の増加を抑制でき、さらに第2層が存在しない場合（比較例1）よりも電池抵抗を低く抑えることができた。

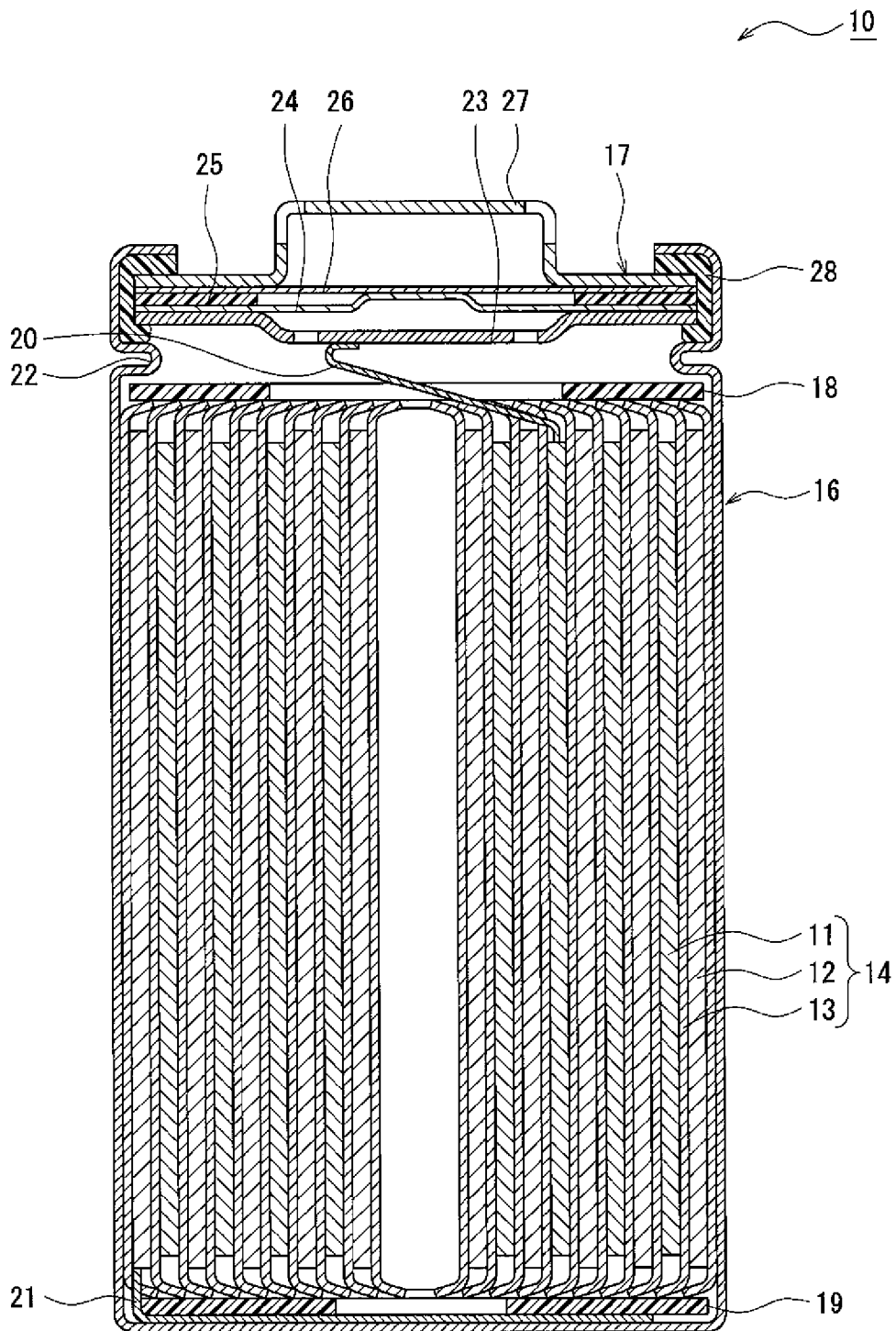
符号の説明

- [0067] 1 0 二次電池
- 1 1 正極
- 1 2 負極
- 1 3 セパレータ
- 1 4 電極体
- 1 6 外装缶
- 1 7 封口体
- 1 8, 1 9 絶縁板
- 2 0 正極リード
- 2 1 負極リード
- 2 2 溝入部
- 2 3 内部端子板
- 2 4 下弁体
- 2 5 絶縁部材
- 2 6 上弁体
- 2 7 キャップ
- 2 8 ガスケット
- 3 0 負極活物質
- 3 1 コア粒子
- 3 2 第1の層
- 3 3 第2の層

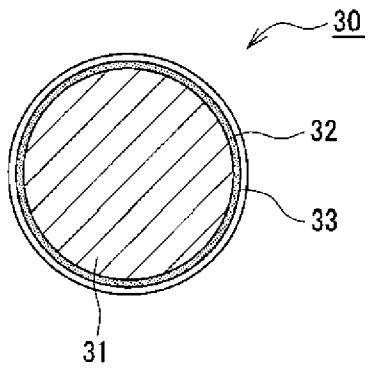
請求の範囲

- [請求項1] 金属イオンを吸蔵、放出する材料を含むコア粒子と、
非晶質カーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、及び導電性ポリマーから選択される少なくとも1種を含み、前記コア粒子の表面に形成された第1の層と、
酸化物、リン酸化合物、ケイ酸化合物、及びホウ酸化合物から選択される少なくとも1種の無機化合物を含み、前記第1の層上に形成された第2の層と、
を有する、二次電池用の負極活物質。
- [請求項2] 前記コア粒子は、炭素又はケイ素を含有する材料で構成される、請求項1に記載の二次電池用の負極活物質。
- [請求項3] 前記第1の層は、非晶質カーボンで構成され、厚みが1 μm 以下である、請求項1又は2に記載の二次電池用の負極活物質。
- [請求項4] 前記第2の層を構成する無機化合物は、リチウムイオン伝導性を有さない化合物である、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用の負極活物質。
- [請求項5] 前記第2の層を構成する無機化合物は、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、及びマグネシウムから選択される少なくとも1種の金属元素を含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池用の負極活物質。
- [請求項6] 前記第2の層による前記第1の層の被覆率は、60%～95%である、請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池用の負極活物質。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の負極活物質を含む負極と、
正極と、
電解質と、
を備えた、二次電池。

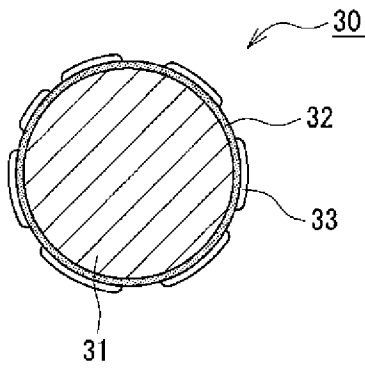
[図1]



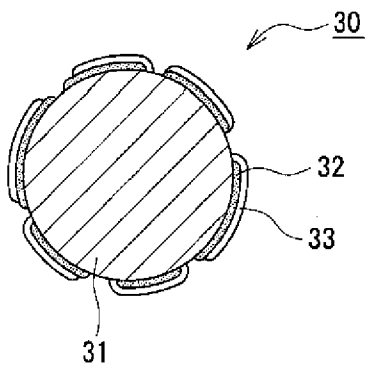
[図2A]



[図2B]



[図2C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/016668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/40(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i
 FI: H01M4/587; H01M4/36 C; H01M4/36 E; H01M4/40; H01M4/48
 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)
 H01M4/36; H01M4/40; H01M4/48; H01M4/587

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-157817 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 28.08.2014 (2014-08-28) claims, paragraphs [0093]-[0100]	1-7
X	JP 2017-54614 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 16.03.2017 (2017-03-16) claims, paragraph [0039]	1-7
X	WO 2018/173521 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 27.09.2018 (2018-09-27) claims	1-3, 5-7
X	WO 2016/157735 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 06.10.2016 (2016-10-06) claims	1-4, 6-7
X	JP 2017-54615 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 16.03.2017 (2017-03-16) claims, paragraph [0036]	1-3, 6-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 12 June 2020 (12.06.2020)	Date of mailing of the international search report 30 June 2020 (30.06.2020)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 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/JP2020/016668

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2014-157817 A	28 Aug. 2014	US 2014/0234714 A1 paragraphs [0105]- [0110], claims EP 2768049 A1 KR 10-2014-0104067 A CN 103995325 A	
JP 2017-54614 A	16 Mar. 2017	(Family: none)	
WO 2018/173521 A1	27 Sep. 2018	US 2020/0020927 A1 claims CN 110392949 A	
WO 2016/157735 A1	06 Oct. 2016	US 2018/0108939 A1 claims CN 107431239 A	
JP 2017-54615 A	16 Mar. 2017	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/40(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i FI: H01M4/587; H01M4/36 C; H01M4/36 E; H01M4/40; H01M4/48		
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）） H01M4/36; H01M4/40; H01M4/48; H01M4/587 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-157817 A（三星エスディアイ株式会社）28.08.2014（2014-08-28） 特許請求の範囲，段落0093-0100	1-7
X	JP 2017-54614 A（トヨタ自動車株式会社）16.03.2017（2017-03-16） 特許請求の範囲，段落0039	1-7
X	WO 2018/173521 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）27.09.2018（2018-09-27） 請求の範囲	1-3, 5-7
X	WO 2016/157735 A1（三洋電機株式会社）06.10.2016（2016-10-06） 請求の範囲	1-4, 6-7
X	JP 2017-54615 A（トヨタ自動車株式会社）16.03.2017（2017-03-16） 特許請求の範囲，段落0036	1-3, 6-7
<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、一般的な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 12.06.2020	国際調査報告の発送日 30.06.2020	
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） 渡部 朋也 4X 3641 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2020/016668

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2014-157817	A	28.08.2014	US	2014/0234714	A1	
					[0105]-[0110], claims		
				EP	2768049	A1	
				KR	10-2014-0104067	A	
				CN	103996826	A	
JP	2017-54614	A	16.03.2017	(ファミリーなし)			
WO	2018/173521	A1	27.09.2018	US	2020/0020927	A1	
					claims		
				CN	110392949	A	
WO	2016/157735	A1	06.10.2016	US	2018/0108939	A1	
					claims		
				CN	107431239	A	
JP	2017-54615	A	16.03.2017	(ファミリーなし)			