

(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
2025年2月6日(06.02.2025)



(10) 国際公開番号
WO 2025/028414 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/026718

(22) 国際出願日: 2024年7月25日(25.07.2024)

(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 2023-126507 2023年8月2日(02.08.2023) 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]; 〒5710057 大阪府門真市元町2-2番6号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 神 拓 弥 (JIN Takuya). 坂 田 基 浩 (SAKATA Motohiro). 佐 藤 陽 祐 (SATO Yosuke).

(74) 代理人: 弁 理 士 法 人 青 藍 国 際 特 許 事 務 所 (SEIRAN IP FIRM); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満四丁目3番25号 梅田 プラザビル別館8階 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, 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, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND BATTERY

(54) 発明の名称: 負極活物質および電池

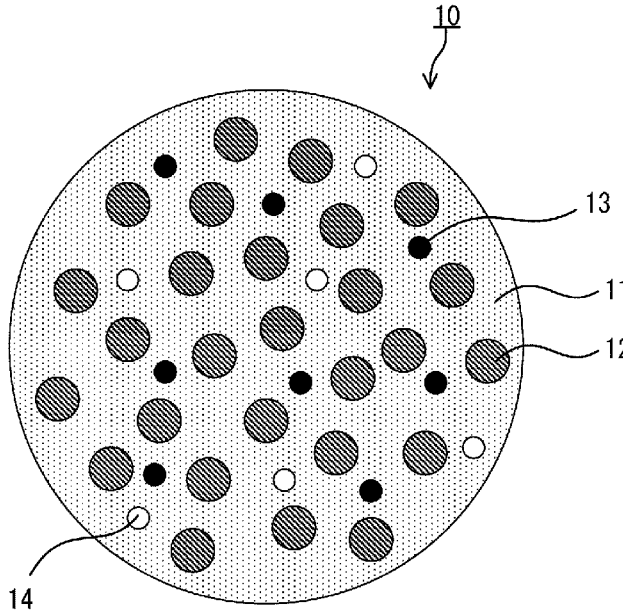


FIG.1

(57) Abstract: A negative electrode active material according to the present disclosure comprises base particles 10 which each include: an alkali aluminate phase 11 that contains at least one alkali metal element and Al; silicon phases 12 that are dispersed in the alkali aluminate phase 11; and carbon phases 13 that are dispersed in the alkali aluminate phase 11. In a cross-section of primary particles of the base particles 10, an area ratio occupied by the carbon phases 13 is 4% or more and 25% or less.

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))

(57) 要約: 本開示の負極活物質は、少なくとも1種のアルカリ金属元素およびAlを含むアルカリアルミネート相11と、アルカリアルミネート相11内に分散しているシリコン相12と、アルカリアルミネート相11内に分散している炭素相13と、を含む母粒子10を備える。母粒子10の一次粒子の断面において、炭素相13の占める面積割合は、4%以上かつ25%以下である。

明 細 書

発明の名称：負極活物質および電池

技術分野

[0001] 本開示は、負極活物質および電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン電池等の二次電池は、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] 特許文献1は、リチウムアルミネート相と、当該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た負極活物質を開示している。特許文献1に開示されている負極活物質は、優れた耐アルカリ性を有するリチウムアルミネート相内にシリコン相が分散されている複合粒子（以下、「LAX粒子」ということがある。）を備えることにより、リチウムイオン二次電池における充放電初期の副反応を低減させて、初期の充放電効率の低下を抑制することができる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2022/113500号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述のとおり、LAX粒子を含む負極活物質は、電池における初期の充放電効率の低下を抑制することができる。

[0006] しかし、LAX粒子を含む負極活物質には、充放電に対する耐久性に課題があり、電池のサイクル特性を改善することが求められている。

[0007] 本開示は、電池のサイクル特性を向上させることができる負極活物質を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の負極活物質は、
少なくとも1種のアルカリ金属元素およびA Iを含むアルカリアルミネート相と、
前記アルカリアルミネート相内に分散しているシリコン相と、
前記アルカリアルミネート相内に分散している炭素相と、
を含む母粒子を備え、
前記母粒子の一次粒子の断面において、前記炭素相の占める面積割合は、
4%以上かつ25%以下である。

発明の効果

[0009] 本開示の技術によれば、電池のサイクル特性を向上させることができる負極活物質を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、本実施形態に係る負極活物質が備える母粒子の一例の概略構成を示す断面図である。

[図2]図2は、図1に示された母粒子と、当該母粒子の表面の少なくとも一部を被覆する導電層とを含む複合粒子の概略構成を示す断面図である。

[図3]図3は、本実施形態に係る電池の一例の概略構成を示す断面図である。

[図4]図4は、本実施形態に係る電池の別の例の概略構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] [本開示の基礎となった知見]

リチウムアルミネート相のような、少なくとも1種のアルカリ金属元素およびA Iを含むアルカリアルミネート相と、当該アルカリアルミネート相内に分散しているシリコン相とを含む、L A X粒子のような複合粒子を備えた

負極活物質は、電池における充放電初期の副反応を低減させて、初期の充放電効率の低下を抑制することができる。アルカリアルミネート相は耐アルカリ性に優れている。そのようなアルカリアルミネート相にシリコン相が分散されている複合粒子を含む負極活物質は、電池の充電初期の副反応を低減させて、高い初期効率を実現することができる。

[0012] しかし、アルカリアルミネート相を含む上記複合粒子を含む負極活物質は、充放電に対する耐久性が十分でなく、サイクル特性に改善の余地があった。その原因について本発明者らが検討を進めたところ、アルカリアルミネート相の融点および軟化点が高いため、アルカリアルミネート相を焼結プロセスで作製する場合は内部に空孔が多く発生しやすいこと、そしてその空孔の存在により充放電による膨張収縮によって粒子構造が崩壊しやすいことが分かった。本発明者らは、充放電による膨張収縮による粒子構造の崩壊を抑制しうる粒子の内部構成に着目して鋭意検討を行い、炭素相を特定の面積割合で粒子内部に分散させることによって、粒子の耐久性を向上させて電池のサイクル特性を効果的に向上させることができることを突き止め、以下に説明する本開示の負極活物質に想到するに至った。

[0013] [本開示の実施形態]

以下、本開示の実施形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。本開示は、以下の実施形態に限定されない。

[0014] (負極活物質)

本実施形態に係る負極活物質は、母粒子を備える。図1は、本実施形態に係る負極活物質が備える母粒子の一例の概略構成を示す断面図である。

[0015] 本実施形態に係る負極活物質が備える母粒子10は、アルカリアルミネート相11と、アルカリアルミネート相11内に分散しているシリコン相12と、アルカリアルミネート相11内に分散している炭素相13と、を含む。母粒子10の一次粒子の断面において、炭素相13の占める面積割合は、4%以上かつ25%以下である。

[0016] 本実施形態に係る負極活物質では、母粒子10の一次粒子の断面における

面積割合が４％以上かつ２５％以下となるように、炭素相１３がアルカリアルミネート相１１内に分散して設けられている。この構成により、電池の充放電に伴う負極活物質の膨張収縮によって生じる母粒子１０の粒子構造の崩壊（例えば、亀裂および割れ等の発生）が抑制される。これにより、本実施形態に係る負極活物質は、充放電に対する耐久性を向上させることができ、その結果、電池のサイクル特性を向上させることができる。

[0017] アルカリアルミネート相１１は、耐アルカリ性に優れている。このため、母粒子１０を含む負極活物質は、初期充電時におけるＬｉイオン等のアルカリ金属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、本実施形態に係る負極活物質によれば、上述の電池のサイクル特性の向上に加えて、初期の充放電効率の低下を抑制することもできる。

[0018] ここで、本明細書において「母粒子」とは、アルカリアルミネート相１１のマトリックス中にシリコン相１２および炭素相１３が分散されている材料から構成された、粒子状の構造体を意味する。したがって、例えば、後述するような、母粒子の表面に設けられる導電層のような被覆層は、母粒子には含まれない。

[0019] 上述のとおり、本明細書において特定されている炭素相１３の上記面積割合は、母粒子１０の一次粒子の断面の面積を全体とした場合の、母粒子１０の内部に分散されている炭素相１３が占める面積の合計の割合である。したがって、例えば、母粒子１０の表面に導電層のような被覆層が設けられ、かつその被覆層が炭素を含む場合に、母粒子１０が凝集して形成された二次粒子において、当該二次粒子の内部に位置する被覆層に含まれている炭素は、当然に上述の炭素相１３の面積割合には含まれない。

[0020] 母粒子１０の一次粒子の断面において、炭素相１３の占める面積割合は、エネルギー分散型Ｘ線（ＥＤＸ）による元素のマッピング分析によって特定することができる。ＥＤＸによる母粒子の断面における炭素相１３（すなわち、炭素元素）の分析方法の詳細は、他の元素の分析と併せて後述する。

[0021] ここで、EDXによる元素マッピングによって炭素相13の占める面積割合を求める際には、例えば母粒子10の表面に導電層のような被覆層が設けられ、かつその被覆層が炭素を含む場合に、被覆層に含まれる炭素元素が母粒子10の内部の炭素相13の面積として算出されることを防いで、確実に母粒子10の内部に分散された炭素相13の面積を算出する必要がある。したがって、母粒子10の断面において炭素相13の占める面積割合を求める際には、粒子表面から200nm以上内側の領域が用いられる。

[0022] 本実施形態に係る負極活物質では、母粒子10の一次粒子の断面において、炭素相13の占める面積割合は、5%以上かつ20%以下であってもよい。これにより、本実施形態に係る負極活物質は、電池のサイクル特性をより向上させることができる。

[0023] 本実施形態に係る負極活物質において、母粒子10は、アルカリアルミネート相11、シリコン相12、および炭素相13以外に、他の要素をさらに含んでもよい。

[0024] 本実施形態に係る負極活物質は、母粒子10の表面の少なくとも一部を被覆する導電層をさらに備えていてもよい。言い換えると、本実施形態に係る負極活物質は、母粒子10と、母粒子の表面の少なくとも一部を被覆する導電層21とを含む複合粒子20を備えていてもよい。

[0025] 図2は、図1に示された母粒子10と、当該母粒子10の表面の少なくとも一部を被覆する導電層21とを含む複合粒子20の概略構成を示す断面図である。図2に示すような、母粒子10の表面の少なくとも一部が導電層21で被覆された複合粒子20を備えた負極活物質は、導電性を向上させることができる。

[0026] 以下では、本実施形態の負極活物質の各構成が具体的に説明される。

[0027] [母粒子]

母粒子10は、例えば、図1に示すように、アルカリアルミネート相11のマトリックス（すなわち、海部）中に、複数の微細なシリコン相12および炭素相13（すなわち、島部）が分散した海島構造を有する。アルカリア

ルミネート相 11 は良好なイオン伝導性を有する。したがって、この構成により、アルカリアルミネート相 11 を介してシリコン相 12 によるアルカリ金属イオンの吸蔵および放出がスムーズに行われる。この構成により、充放電時のシリコン相 12 の膨張および収縮に伴う応力がアルカリアルミネート相 11 により緩和され、母粒子 10 の亀裂および割れが抑制される。よって、シリコンを含有することによる高容量化およびサイクル特性の向上を両立できる。

[0028] 母粒子 10 は、一次粒子の状態で負極活物質に含まれていてもよいし、複数の一次粒子が結合して形成された二次粒子の状態で負極活物質に含まれていてもよい。母粒子 10 の二次粒子の平均粒径は、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。この場合、充放電に伴う母粒子 10 の体積変化による応力を緩和しやすいので、本実施形態に係る負極活物質は、電池の良好なサイクル特性を得やすくなる。母粒子 10 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。

[0029] 母粒子 10 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（H O R I B A）製「L A - 7 5 0」を用いることができる。なお、母粒子 10 の表面が導電層 21 によって覆われている場合、すなわち複合粒子 20 では、導電層 21 の厚みは、実質上、母粒子 10 の平均粒径に影響しない程度に薄い。したがって、複合粒子 20 の平均粒径を母粒子 10 の平均粒径と見なしてよい。

[0030] 母粒子 10 は、例えば以下の手法により、電池から取り出すことができる。なお、以下の手法は一例である。

[0031] 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、例えば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。負極芯体である集電体（例えば、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時間程度乾燥し、例えば弱く煮立てた6M塩酸に10分間程度浸漬して、母粒子10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、例えば200℃で1時間乾燥する。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。

[0032] アルカリアルミネート相11は、少なくとも1種のアルカリ金属元素、アルミニウム（Al）、および酸素（O）を含む。アルカリアルミネート相11は、少なくとも1種のアルカリ金属元素およびAlを含む複合酸化物であるアルカリアルミネートを含む相である。

[0033] アルカリアルミネート相11は良好なイオン伝導性を有し、アルカリアルミネート相11を介してシリコン相12によるLiイオンのようなイオンの吸蔵および放出がスムーズに行われる。

[0034] アルカリアルミネート相11に含まれるアルカリ金属元素がLiである場合、アルカリアルミネート相11はリチウムアルミネートを含む。リチウムアルミネートの組成は、式： $\text{Li}_u\text{AlO}_{(3+u)/2}$ 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超かつ5以下であり、0超かつ1以下であってもよい。u=1/5の場合、 LiAl_5O_8 で表すことができ、u=1/2の場合、 $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ で表すことができる。u=1の場合、 LiAlO_2 で表すことができ、u=5の場合、 Li_5AlO_4 で表すことができる。

[0035] アルカリアルミネート相11がリチウムアルミネートを含む場合、アルカリアルミネート相11は、例えば、 LiAl_5O_8 、 $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ 、 LiAlO_2 、および Li_5AlO_4 からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよく、 LiAlO_2 を主成分として含んでいてもよい。ここで、「主成分」とは、アルカリアルミネート相11の総質量の50質量%以上を占める成分を意味する。 LiAlO_2 の含有率は、70質量%以上であってもよい。

[0036] アルカリアルミネート相11は、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、本実施形態の負極活物質は、リチウムシリケー

ト相を用いた負極活物質と比較して、例えば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が抑制される。

[0037] アルカリ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以上かつ4以下である。また、アルカリアルミネートにおけるAlに対するアルカリ金属 (MA) の原子比 (MA/Al) は、例えば、1/5以上かつ5以下である。当該各原子比が上記範囲内である場合、アルカリアルミネート相11の安定性およびイオン伝導性がより良好になる。なお、本明細書において、アルカリアルミネート相11の安定性は、アルカリアルミネート相11の化学的安定性 (耐アルカリ性) および熱的安定性の両方を含む。

[0038] アルカリ金属元素は周期表において第1族に属する元素である。すなわち、アルカリアルミネート相11は、Li、Na、K、Rb、Cs、およびFrからなる群より選択される少なくとも1つの元素を含有する。

[0039] アルカリ金属元素は、Li、Na、およびKからなる群より選択される少なくとも1つを含んでもよい。アルカリ金属元素は、LiおよびNaからなる群より選択される少なくとも1つを含んでもよく、Liを含んでもよい。

[0040] アルカリアルミネート相11は、2種のアルカリ金属元素を含んでもよい。アルカリアルミネート相11は、Li、Na、およびKからなる群より選択される少なくとも2つを含んでもよく、LiおよびNaを含んでもよい。

[0041] アルカリアルミネート相11は、アルカリ金属元素、Al、およびOに加えて、さらに元素Mが含有されていてもよい。

[0042] 元素Mの一例としては、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg)、ジルコニウム (Zr)、鉄 (Fe)、ホウ素 (B)、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つが挙げられる。アルカリアルミネート相11が、上記に例示された元素を元素Mとして含むことにより、例えば、アルカリアルミネート相11の安定性およびイオン伝導性がより向上する。また、アルカリアルミネート相31と電解質との接触による副反応が抑制される。中でも、元素Mは、Zr、Fe、P、およびBから

なる群より選択される少なくとも1種を含むことが望ましい。Laは、初期の充放電効率を更に向上させ得る。

[0043] 元素Mは、Bであってもよい。すなわち、アルカリアルミネート相11は、さらにBを含んでもよい。Bの添加により、母粒子20に含まれる空孔を低減できる。これにより、母粒子10内の空孔に起因して発生する粒子構造の劣化が抑制されるため、電池のサイクル特性をより向上させることができる。

[0044] 元素Mは、化合物を形成していてもよい。当該化合物としては、元素Mの種類に応じて、例えば、元素Mの酸化物でもよく、元素Mのアルミネートでもよい。アルカリアルミネート相11において、元素Mの含有量は、酸素以外の元素の総量に対して、例えば、0.3モル%以上かつ3モル%以下である。

[0045] アルカリアルミネート相11は、さらに、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、およびモリブデン(Mo)等の元素を微量含んでもよい。

[0046] アルカリアルミネート相11は、非晶質であってもよい。この場合、シリコン相12の膨張収縮の影響をより効果的に緩和できる。

[0047] アルカリアルミネート相11内には、結晶性の高い微細な Al_2O_3 相が分散していてもよい。 Al_2O_3 相は、例えば、アルカリアルミネート相11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12の膨張収縮に伴うアルカリアルミネート相11の膨張および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母粒子10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。母粒子10中の Al_2O_3 の含有量は、例えば、10質量%以下である。

[0048] シリコン相12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12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12は、容量が大きい。また、シリコン相

12は充放電に伴う膨張と収縮の程度も大きいところ、本開示の負極活物質において、シリコン相12はアルカリアルミネート相11内に分散しているため、シリコン相12の膨張と収縮による応力はアルカリアルミネート相11によって緩和される。

[0049] シリコン相12は、結晶シリコンを含んでもよい。シリコン相12は、例えば、複数の結晶子で構成されている。シリコン相12の結晶子サイズは、30nm以下であってもよく、20nm以下であってもよく、15nm以下であってもよい。以上によれば、充放電に伴うシリコン相12の膨張収縮による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。シリコン相12の結晶子サイズは、Cu-K α 線を用いたX線回折測定によって得られるX線回折パターンにおけるSi(111)面に由来する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。

[0050] シリコン相12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1nmである。シリコン相12の好適な結晶子サイズの一例は、1nm以上かつ15nm以下であり、5nm以上かつ11nm以下であってもよい。シリコン相12の結晶子サイズが1nm以上である場合、例えば、シリコン相12の表面積を小さく抑えることができるため、不可逆容量の生成を伴うシリコン相12の劣化を生じ難い。結晶子サイズが15nm以下である場合、シリコン相12の膨張収縮を均一化しやすく、母粒子10に生じる応力が効果的に緩和される。

[0051] シリコン相12は、粒子状であってもよい。シリコン相12は、例えば、少なくとも初回充電前において粒子状である。シリコン相12の平均粒径は、1nm以上かつ1000nm以下であってもよい。シリコン相12の平均粒径は、500nm以下であってもよく、200nm以下であってもよく、50nm以下であってもよい。初回充電後においては、シリコン相12の平均粒径は、400nm以下であってもよく、100nm以下であってもよい。上記のように微細なシリコン相12をアルカリアルミネート相11内に分散させることにより、充放電時の母粒子10の体積変化が小さくなり、母粒

子10の構造安定性が更に向上する。

[0052] シリコン相12の平均粒径は、シリコン相12の断面が露出した母粒子10の走査型電子顕微鏡（SEM）観察により得られるSEM画像を用いて測定できる。具体的には、シリコン相12の平均粒径は、母粒子10の断面SEM像から任意に選択した100個のシリコン相12の最大径を平均して求められる。

[0053] 高容量化の観点から、母粒子10におけるシリコン相12の含有率は、30質量%以上であってもよく、35質量%以上であってもよく、55質量%以上であってもよい。サイクル特性の向上の観点から、母粒子10におけるシリコン相12の含有率は、95質量%以下であってもよく、75質量%以下であってもよく、70質量%以下であってもよい。この場合、アルカリアルミネート相11に覆われずに母粒子10の表面に露出するシリコン相12が減少して、電解質とシリコン相12との副反応も抑制される。母粒子10におけるシリコン相12の含有率は、30質量%以上かつ90質量%以下であってもよく、35質量%以上かつ75質量%以下であってもよい。

[0054] 母粒子10におけるシリコン相12の含有率は、後述するようにSi-NMRを用いて母粒子10中のシリコン相12を構成するSi量を定量することで求められる。

[0055] 炭素相13は、炭素材料の相である。炭素材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、および黒鉛化メソフェーズカーボンのような黒鉛、非晶質カーボン、ソフトカーボン、およびハードカーボンなどが挙げられる。炭素材料は非晶質カーボンであってもよい。非晶質カーボンとしては、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。

[0056] 炭素相13の形状は、粒子状であってもよい。粒子の形状は、特に限定されず、球状、角状、板状、線状等が挙げられる。

[0057] 炭素相13の大きさは、特に限定されない。炭素相13が粒子状である場合、例えば炭素相13の平均粒径は、1nm以上かつ1000nm以下であってもよいし、10nm以上かつ500nm以下であってもよいし、10

n m以上かつ200 n m以下であってもよい。

[0058] 炭素相13の平均粒径は、炭素相13の断面が露出した母粒子10のSEM観察により得られるSEM画像を用いて測定できる。具体的には、炭素相13の平均粒径は、母粒子10の断面SEM像から任意に選択した100個の炭素相13の最大径を平均して求められる。

[0059] 母粒子10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。母粒子10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%以下であってもよい。

[0060] 母粒子10において、酸素元素および炭素元素を除く元素の総質量に対するAl元素の質量の比(m_{Al})は、10質量%以上かつ47質量%以下であってもよく、11.5質量%以上かつ45.5質量%以下であってもよい。酸素元素および炭素元素を除く元素の総質量に対するアルカリ金属元素の質量の比(m_{MA})は、0.7質量%以上かつ13.5質量%以下であってもよく、1.0質量%以上かつ9.5質量%以下であってもよく、1.5質量%以上かつ3.5質量%以下であってもよい。 m_{Al} の質量の比(m_{Al})およびアルカリ金属元素の質量の比(m_{MA})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。

[0061] 以上の構成によれば、アルカリアルミネート相11の安定性およびイオン伝導性が向上し得る。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。

[0062] 母粒子10において、酸素元素および炭素元素を除く元素の総質量に対するAl元素の質量の比(m_{Al})に対する、上記総質量に対するアルカリ金属元素の質量の比(m_{MA})の比($m_{\text{MA}}/m_{\text{Al}}$)は、アルカリアルミネート相11の安定性、イオン導電性、および空隙率の低減等の観点から、0.04以上かつ0.50以下であってもよく、0.05以上かつ0.25以下であってもよい。

[0063] 母粒子10において、酸素元素および炭素元素を除く元素の総質量に対するシリコン(Si)の質量の比(m_{Si})は、40質量%以上かつ90質量

%以下であってもよく、50.8質量%以上かつ85.5質量%以下であってもよい。以上の構成によれば、電池が高容量および良好なサイクル特性の両立を実現しやすい。Siの質量の比(m_{Si})は、母粒子10中のシリコン相12を構成するSiの量である。

[0064] アルカリアルミネート相11がさらにBを含む場合、母粒子10において、酸素元素および炭素元素を除く元素の総質量に対する、Bの質量の比(m_B)は、1質量%以上かつ20質量%以下であってもよく、2質量%以上かつ15質量%以下であってもよい。以上の構成によれば、サイクル特性の改善効果がより顕著になり得る。

[0065] Bの質量の比(m_B)に対する、Alの質量の比(m_{Al})の比(m_{Al}/m_B)は、1.0以上かつ30.0以下であってもよく、1.0以上かつ20.0以下であってもよく、1.0以上かつ10.0以下であってもよい。 m_{Al}/m_B が30.0以下であることで、母粒子10の空孔の低減効果がより顕著になり得る。これにより、母粒子10内の空孔に起因して発生する粒子構造の劣化が抑制されるため、電池のサイクル特性を効果的に向上できる。 m_{Al}/m_B が1.0以上であることで、初期充放電効率の低下を低減できる。したがって、 m_{Al}/m_B が上記範囲内であることにより、向上したサイクル特性および良好な初期充放電効率を両立できる。

[0066] 母粒子10内は、図1に示すように空孔14が存在していてもよいが、例えば、BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法により算出される、母粒子10における10nm以上かつ200nm以下の直径を有する空孔の総空孔体積は、 $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることが望ましく、 $0.04\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることがより望ましい。この構成により、電池の充放電に伴う負極活物質の膨張収縮によって生じる母粒子10の粒子構造の崩壊がより効果的に抑制される。これにより、本実施形態に係る負極活物質は、充放電に対する耐久性を向上させることができ、その結果、電池のサイクル特性をより向上させることができる。なお、総空孔体積の下限值は特に限定されないが、 $0.001\text{ cm}^3/\text{g}$ が望ましく、一例としては0.003

cm^3/g である。なお、母粒子10の表面に導電層21が設けられている場合は、母粒子10と導電層21を含む複合粒子20において、BJH法により算出される10nm以上かつ200nm以下の直径を有する空孔の総空孔体積が、 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 以下であることが望ましく、 $0.04\text{cm}^3/\text{g}$ 以下であることがより望ましい。これにより、本実施形態に係る負極活物質は、充放電に対する耐久性を向上させることができ、その結果、電池のサイクル特性をより向上させることができる。なお、この場合でも、総空孔体積の下限値は特に限定されないが、 $0.001\text{cm}^3/\text{g}$ が望ましく、一例としては $0.003\text{cm}^3/\text{g}$ である。

[0067] なお、母粒子10または複合粒子20の上記総空孔体積は、上述したアルカリアルミネート相11への元素M（例えば、B）の添加、母粒子10の製造プロセスにおける焼成温度および焼成時に粒子に加える圧縮力、ならびに mMA/mA 等を調整することによって制御できる。また、母粒子10を作製する際に母粒子10の内部に形成された空孔内に他の材料（以下、充填材料と記載する。）を充填することによって、上記総空孔体積を $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 以下に制御することも可能である。空孔内に充填される充填材料としては、例えば、炭素材料、樹脂材料等が挙げられる。例えば、母粒子10の炭素相13を形成する際に、母粒子10の内部に形成された空孔内に炭素材料を充填する場合、例えば、空孔を含む母粒子10と、当該母粒子10に含まれる空孔サイズおよび空孔体積を考慮して選択された量の炭素材料とを混合し、混合物を熱処理することで、母粒子10の空孔の内部に炭素材料を充填してもよい。用いる炭素材料および熱処理条件等を調整することで、上記総空孔体積を $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 以下に制御しうる。

[0068] 初回充放電前における母粒子10の空隙率は25%以下であってもよい。母粒子10の空隙率を25%以下に抑えることで負極活物質の劣化がさらに抑制され、電池のサイクル特性がより向上する。母粒子10の空隙率は20%以下であってもよく、15%以下であってもよい。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。

- [0069] 母粒子10の空隙率は、母粒子10の断面に占める空隙の割合を意味する。母粒子10の空隙率は、母粒子10の断面が露出した負極活物質の断面のSEM画像を用いて測定できる。母粒子10の空隙率は、画像解析ソフト（例えば、imageJ）を用いてSEM画像を2値化処理することで空隙の領域を抽出し、空隙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。
- [0070] なお、母粒子10の空隙率は、上述したアルカリアルミネート相11への元素M（例えば、B）の添加、母粒子10の製造プロセスにおける焼成温度および焼成時に粒子に加える圧縮力、ならびにmMA／mA1等を調整することによって制御できる。
- [0071] 母粒子10は、300HV以上のビッカース硬度を有してもよい。母粒子10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12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。母粒子10のビッカース硬度は、350HV以上がより望ましく、400HV以上、又は500HV以上であってもよい。
- [0072] 母粒子10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、母粒子10を熱硬化性樹脂に埋め込み、400番の研磨紙で研磨して母粒子10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1kg、保持時間15秒の条件でビッカース硬度を測定する。母粒子10のビッカース硬度の上限値は特に限定されないが、例えば1500HVである。
- [0073] 母粒子10における各元素の含有量は、以下の手法により測定される。酸素含有量は酸素・窒素・水素分析装置を用いて測定できる。Si含有量はNMRを用いて測定できる。炭素量は炭素・硫黄分析装置を用いて測定できる。その他の元素の含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP）により測定できる。ICPにより測定できない場合には、エネルギー分散型X線（EDX）を用いても測定できる。ICPおよびEDXいずれによっても測

定できない場合には、オージェ電子分光（AES）によっても測定できる。各元素の含有量からアルカリアルミネート相 1 1 の組成が分かる。電池の状態から測定する場合は、例えば、完全放電状態の電池を分解し、負極を取り出し、負極を、例えば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て、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を用いて得られる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。また、測定試料として電池から母粒子 1 0 を取り出す必要がある場合は、上述したように、電池から取り出した負極から負極合剤層を取り出して、粉碎し、母粒子 1 0 以外に由来する元素を取り除く等して、電池から母粒子を取り出すことができる。母粒子の表面に導電層が設けられている複合粒子の状態から電池から取り出し、複合粒子における各元素の分析結果に基づいて母粒子の各元素を求めてもよいし、導電層の構成材料等に応じた適切な手段を用いて導電層を除去し、内部の母粒子の部分について分析してもよい。

[0074] <誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP）>

母粒子 1 0 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、母粒子 1 0 に含まれる各元素の含有量を算出する。

[0075] <エネルギー分散型 X 線（EDX）>

母粒子 1 0 の断面が露出した負極活物質の断面の反射電子像から、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。観察倍率は例えば 2 0 0 0 倍から 2 0 0 0 0 倍である。電池の状態から測定する場合は、負極活物質を含む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 以上の母粒子 1 0 を無作為に 1 0 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。粒子 1 0 個に含まれる所定の元素の含有面積の測定値を平均して、対象

となる元素の含有量が算出される。

[0076] 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： 1×10^{-3} Pa から 2×10^{-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 μ m 四方

分析ソフト：EDAX Genesis

CPS : 20500

Lsec : 50

時定数 : 3.2

[0077] 上述のとおり、母粒子10の一次粒子の断面における炭素相13の占める面積割合を求める方法として、EDXによる元素のマッピング分析が用いられる。この場合、母粒子10の内部に分散した炭素相13の占める面積を正確に特定できるように、炭素相13の占める面積を特定する際には、粒子表面から200 nm以上内側の領域が用いられる。

[0078] <オージェ電子分光(AES)>

母粒子10の断面が露出した負極活物質の断面の反射電子像から、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10 kV、ビーム電流

10 nA、分析領域20 μm ϕ とすればよい。電池の状態から測定する場合は、負極活物質を含む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 以上の母粒子10を無作為に10個選び出し、それぞれについてAES分析装置を用いて元素の定性定量分析を行う。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。

[0079] なお、充放電の過程で、非水電解質の分解などにより、母粒子10の表面に被膜が形成され得る。また、上述のように、母粒子10の表面に導電層が設けられている場合がある。したがって、母粒子10の一次粒子の断面における炭素相13の占める面積割合を求める場合に限らず、EDX分析およびAES分析は、測定範囲に薄い被膜および導電層が含まれないように、粒子の断面の周端縁から例えば200 nm以上内側の範囲に対して行われる。

[0080] <不活性ガス融解－非分散型赤外線吸収法>

母粒子10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5.75 kW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 Y_2O_3 を用いて作成し、試料の酸素含有量を算出する。

[0081] <核磁気共鳴分光法（NMR）>

母粒子10中のシリコン相12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（INOV A-400）

プローブ：Varian 7mm CPMAS-2

MAS：4.2 kHz

MAS速度：4 kHz

パルス：DD（45°パルス＋シグナル取込時間1 Hデカップル）

繰り返し時間：1200secから3000sec

観測幅：100kHz

観測中心：-100ppm付近

シグナル取込時間：0.05sec

積算回数：560

試料量：207.6mg

[0082] <高周波誘導加熱炉燃焼－赤外線吸収法>

母粒子10に含まれる炭素含有量、すなわち母粒子における炭素相13の含有率は、炭素・硫黄分析装置（例えば、株式会社堀場製作所製のEMI A-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量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。

[0083] 母粒子のX線回折（XRD）測定により得られるXRDパターンの一例について説明する。ここでは、アルカリアルミネート相を構成するアルカリ金属元素がリチウムであり（すなわち、アルカリアルミネート相がリチウムアルミネート相であり）、かつ母粒子が炭素相13を含まない構成を有する母粒子のXRDパターンについて説明する。このような母粒子においては、 $2\theta = x^\circ$ 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測定のX線には、CuのK α 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。

[0084] [導電層]

導電層21は、母粒子の表面の少なくとも一部を被覆する。導電層21は、母粒子の表面全体を被覆してもよい。導電層21は、例えば導電性材料を

含む薄膜層である。本実施形態に係る負極活物質が、母粒子10の表面の少なくとも一部を被覆する導電層21をさらに備えることにより、負極活物質の導電性が向上する。

[0085] 導電性材料は、導電性の炭素材料であってもよい。すなわち、導電層21は、炭素を含んでもよい。炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、および黒鉛化メソフェーズカーボンのような黒鉛、非晶質カーボン、ソフトカーボン、およびハードカーボンなどを用いることができる。炭素材料は非晶質カーボンであってもよい。以上によれば、母粒子の表面を覆う薄い導電層21を形成しやすい。非晶質カーボンとしては、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。

[0086] 導電層21の厚さは、複合粒子20の平均粒径に影響しない程度、すなわち母粒子の平均粒径に対して複合粒子20の平均粒径が大幅に増加しない程度に薄いことが望ましい。導電層21の厚さは、導電性の確保、および例えばLiイオンのようなイオンの拡散性を考慮して、1nm以上かつ200nm以下であってもよく、5nm以上かつ100nm以下であってもよい。導電層21の厚さは、複合粒子20の断面が露出した負極活物質の断面のSEM観察または透過型電子顕微鏡（TEM）観察により計測できる。

[0087] （負極活物質の製造方法）

本開示の負極活物質は、例えば、母粒子10を製造することを含む。母粒子10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。

[0088] 第1工程：原料であるアルカリアルミネート（以下、「原料アルミネート」と記載する。）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、原料アルミネート中に原料シリコンを分散させた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、アルカリアルミネート相11とアルカリアルミネート相11内に分散しているシリコン相12とを含む焼結体を得る工程。

第4工程：焼結体を粉砕して母粒子10の前駆体を得る工程。

第5工程：母粒子10の前駆体の内部に存在する空孔内に炭素材料を充填して炭素相13を形成し、母粒子10を得る工程。

[0089] [第1工程]

第1工程は、例えば、アルミニウム化合物と、アルカリ金属元素を含有する化合物と、必要により、元素Mを含有する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、400℃以上かつ1200℃以下であってもよく、700℃以上かつ1100℃以下であってもよい。

[0090] 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。

[0091] アルカリ金属元素を含有する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、炭酸ナトリウム、酸化ナトリウム、水酸化ナトリウム、水素化ナトリウム、炭酸カリウム、酸化カリウム、水酸化カリウム、水素化カリウム等が挙げられる。アルカリ金属元素を含有する化合物は、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。

[0092] 元素Mを含有する化合物は、例えば、ホウ素化合物である。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。

[0093] また、比(mMA/mAl)は、上記のように、例えば0.04以上かつ0.50以下であってもよく、0.05以上かつ0.25以下であってもよい。アルカリ金属元素の質量の比(mMA)は、上記のように、例えば1.0質量%以上かつ9.5質量%以下であってもよい。

[0094] 第1工程では、原料アルミネートの作製過程でアルカリ金属元素を含有す

る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。アルカリ金属元素を含有する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、最終的に得られる母粒子において、アルカリアルミネート相11内に分散する Al_2O_3 相が形成され得る。

[0095] [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。

[0096] 原料シリコンは、例えば、平均粒径が数 μm から数十 μm 程度のシリコンの粗粒子である。シリコン粒子は、負極活物質または母粒子のX線回折パターンの $Si(111)$ 面に由来する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12の結晶子サイズが15nm以下になるように準備されてもよい。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。

[0097] [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。複合中間体に加える圧力は、例えば、100MPa以上であり、100MPa以上かつ300MPa以下であってもよい。第3工程の圧力が高いほど、複合粒子の空孔は低減される傾向にある。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望ましい。第3工程の焼成条件は、シリコン相12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。

[0098] 焼成温度の一例は、450℃以上かつ1000℃以下である。焼成温度が

当該範囲内であれば、結晶性の低いアルカリアルミネート相 11 内に微小なシリコン相 12 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。焼成温度は、550℃以上かつ950℃以下であってもよく、650℃以上かつ900℃以下であってもよい。母粒子 10 の空孔を低減するために、650℃以上の温度で焼成することが望ましい。焼成時間は、例えば、1 時間以上かつ 10 時間以下である。

[0099] [第 4 工程]

第 4 工程は、母粒子 10 が所望の粒度分布を有するように粉砕する工程である。例えば、母粒子 10 のメジアン径が 1 μm 以上かつ 25 μm 以下となるように粉砕される。これにより、母粒子 10 の前駆体が得られる。

[0100] [第 5 工程]

第 5 工程は、第 4 工程で得られた母粒子 10 の前駆体の内部に存在する空孔内に炭素材料を充填して炭素相 13 を形成し、母粒子 10 を得る工程である。第 3 工程において形成された焼結体には、内部に空孔が存在する。したがって、第 4 工程においてその焼結体を粉砕することで得られた母粒子 10 の前駆体には、内部に空孔が存在する。第 5 工程では、その空孔内に炭素材料を充填することによって炭素相 13 を形成して、母粒子 10 を得る。母粒子 10 の前駆体の空孔内に炭素材料を充填する方法の一例では、空孔を含む母粒子 10 の前駆体と、当該母粒子 10 の前駆体に含まれる空孔サイズおよび空孔体積を考慮して選択された量の炭素材料とを混合し、混合物を焼成して、母粒子 10 の空孔の内部に炭素材料を充填する。例えば使用する炭素材料の量を調整することにより、一次粒子の断面において炭素相 13 の占める面積割合が 4 % 以上かつ 25 % 以下である母粒子 10 を作製することができる。炭素相 13 の形成に用いられる炭素材料は、例えば、石炭ピッチ、石油ピッチ、フェノール樹脂等である。

[0101] 以上の第 1 から第 5 工程によって、母粒子 10 を製造することができる。

[0102] 母粒子 10 の表面に導電層 21 を形成する場合は、さらに以下の第 6 工程

が実施される。

第6工程：アルカリアルミネート相11、シリコン相12、および炭素相13を含む母粒子10の表面に導電層21を形成する工程。

[0103] 導電層21を構成する導電性材料は、上述したように、導電性の炭素材料が望ましい。炭素材料で母粒子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の表面に付着させてもよい。

[0104] 第6工程では、例えば、母粒子10と炭素材料と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℃以上かつ950℃以下で加熱することにより、母粒子の表面に導電層21を形成する。以上のようにして、母粒子10の表面に導電層21を有する複合粒子20が得られる。

[0105] 母粒子10の表面に導電層21を形成する場合であって、かつ炭素相13を構成する炭素材料と、導電層21を構成する導電性材料としての炭素材料とが互いに同じである場合、第5工程と第6工程とが同時に実施されてもよい。例えば、第5工程において、母粒子10の一次粒子の断面において面積割合が4%以上かつ25%以下を満たす炭素相13と、導電層21とを同時に形成できるように、用いる炭素材料の量および熱処理条件等を調整してもよい。

[0106] （電池）

本実施形態に係る電池は、負極と、正極と、電解質と、を備える。負極は、本実施形態に係る負極活物質を含む。本実施形態に係る電池は、負極が、本実施形態に係る負極活物質を含んでいることによって、サイクル特性が向上し、ひいては初期充放電効率が向上する。

[0107] 図3は、本実施形態に係る電池の一例を模式的に示す縦断面図である。電池100は、円筒形の電池ケース、巻回式の電極群34、および図示しない電解液を備える円筒形電池である。電極群34は、電池ケース内に収容され

ており、電解液と接している。

[0108] 電池ケースは、有底円筒形の金属製容器であるケース本体 3 5 と、ケース本体 3 5 の開口部を封口する封口体 3 6 とによって構成されている。ケース本体 3 5 と封口体 3 6 との間には、ガスケット 4 7 が配置されている。ガスケット 4 7 によって、電池ケースの密閉性が確保されている。ケース本体 3 5 内において、電極群 3 4 の巻回軸方向における電極群 3 4 の両端には、絶縁板 3 7 および 3 8 がそれぞれ配置されている。

[0109] ケース本体 3 5 は、例えば、段部 4 1 を有する。段部 4 1 は、ケース本体 3 5 の側壁を部分的に外側からプレスすることによって形成され得る。段部 4 1 は、ケース本体 3 5 の側壁において、ケース本体 3 5 によって規定された仮想円の周方向に沿って環状に形成されていてもよい。このとき、封口体 3 6 は、例えば、段部 4 1 の開口部側の面によって支持される。

[0110] 封口体 3 6 は、フィルタ 4 2、下弁体 4 3、絶縁部材 4 4、上弁体 4 5、およびキャップ 4 6 を備えている。封口体 3 6 では、これらの部材がこの順番で積層されている。封口体 3 6 は、キャップ 4 6 がケース本体 3 5 の外側に位置し、フィルタ 4 2 がケース本体 3 5 の内側に位置するように、ケース本体 3 5 の開口部に装着される。

[0111] 封口体 3 6 を構成する上記の各部材のそれぞれは、例えば、円板形状またはリング形状である。上記の各部材は、絶縁部材 4 4 を除いて、互いに電氣的に接続している。

[0112] 電極群 3 4 は、正極 3 1、セパレータ 3 2、および負極 3 3 を有する。正極 3 1、セパレータ 3 2、および負極 3 3 は、いずれも帯状である。帯状の正極 3 1 および負極 3 3 の幅方向は、例えば、電極群 3 4 の巻回軸に平行である。セパレータ 3 2 は、正極 3 1 と負極 3 3 との間に配置されている。正極 3 1 および負極 3 3 は、これらの電極の間にセパレータ 3 2 を介在させた状態で渦巻状に巻回されている。

[0113] 電極群 3 4 の巻回軸に垂直な方向における電池 1 0 0 の断面を観察したとき、正極 3 1 および負極 3 3 は、これらの電極間にセパレータ 3 2 を介在さ

せた状態で、ケース本体 35 によって規定された仮想円の半径方向に交互に積層されている。

[0114] 正極 31 は、正極リード 39 を介して、正極端子を兼ねるキャップ 46 と電氣的に接続されている。正極リード 39 の一端は、例えば、正極 31 の長さ方向における正極 31 の中央付近に接続されている。正極リード 39 は、絶縁板 37 に形成された貫通孔を通して、正極 31 からフィルタ 42 まで延びている。正極リード 39 の他端は、例えば、フィルタ 42 の電極群 34 側の面に溶接されている。

[0115] 負極 33 は、負極リード 40 を介して、負極端子を兼ねるケース本体 35 と電氣的に接続されている。負極リード 40 の一端は、例えば、負極 33 の長さ方向における負極 33 の端部に接続されている。負極リード 40 の他端は、例えば、ケース本体 35 の内底面に溶接されている。

[0116] 以下では、電池 100 の各構成が具体的に説明される。

[0117] 正極 31 は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵および放出する特性を有する材料を含む。正極 31 は、例えば、正極活物質を含む。正極 31 は、正極集電体と、正極集電体の表面に担持された正極合剤層と、を備えてもよい。

[0118] 正極合剤層は、正極活物質を含む。正極活物質の例としては、リチウム含有遷移金属酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸塩、遷移金属フッ化物、ポリアニオン材料、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属硫化物、遷移金属オキシ硫化物、遷移金属オキシ窒化物などが挙げられる。特に、正極活物質として、リチウム含有遷移金属酸化物またはリチウム含有遷移金属リン酸塩を用いた場合には、電池の製造コストを安くでき、平均放電電圧を高めることができる。リチウム含有遷移金属酸化物としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物、リチウムニッケルマンガン酸化物などが挙げられる。リチウム含有遷移金属リン酸塩としては、リン酸鉄リチウム、リン酸バナジウムリチウム、リン酸コバルトリチウム、リン酸ニッケルリチウムなどが挙げ

られる。これらの正極活物質から選ばれる少なくとも1つを使用できる。

[0119] 正極合剤層は、必要に応じて、導電助剤、イオン伝導体、およびバインダーを含んでいてもよい。

[0120] 導電助剤およびイオン伝導体は、電極の抵抗を低減するために用いられる。導電助剤としては、炭素材料、導電性高分子化合物などが挙げられる。炭素材料としては、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェン、フラーレン、酸化黒鉛などが挙げられる。導電性高分子化合物としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどが挙げられる。これらの導電助剤から選ばれる少なくとも1つを使用できる。

[0121] バインダーは、電極を構成する材料の結着性を向上させるために用いられる。バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライドヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドテトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、スチレンブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミドなどの高分子材料が挙げられる。これらのバインダーから選ばれる少なくとも1つを使用できる。

[0122] 正極集電体は、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、チタン、チタン合金などの金属材料で作られたシートまたはフィルムである。シートまたはフィルムは、多孔質であってもよく、無孔であってもよい。シートまたはフィルムとして、金属箔、金属メッシュなどが用いられる。正極集電体の表面には、炭素材料が導電性補助材料として塗布されていてもよい。

[0123] 負極33は、本実施形態に係る負極活物質を含む。負極33は、例えば、負極集電体と、負極集電体表面に担持された負極合剤層と、を備える。

[0124] 負極集電体は、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金などの金属材料で作られた箔である。

[0125] 負極合剤層は、本実施形態に係る負極活物質を含む。負極合剤層は、必要

に応じて、導電助剤、イオン伝導体、およびバインダーなどの他の材料を含んでいてもよい。導電助剤、イオン伝導体およびバインダーとしては、正極合剤層について上述した材料を負極合剤層にも使用できる。

- [0126] 電解液は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解したリチウム塩とを含んでもよい。電解液におけるリチウム塩の濃度は、例えば、 0.5 mol/l ／リットル以上かつ 2 mol/l ／リットル以下であってもよい。リチウム塩濃度を上記範囲に制御することで、イオン伝導性に優れ、適度の粘性を有する電解液を得ることができる。ただし、リチウム塩濃度は上記に限定されない。
- [0127] 非水溶媒として、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、ニトリル、アミドなどが使用されうる。これらの溶媒から選ばれる1つを用いてもよく、2つ以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0128] リチウム塩として、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (LiFSI)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI)、ビスパーフルオロエチルスルホニルイミドリチウム ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$)、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウムなどが使用されうる。これらの電解質塩から選ばれる1つを用いてもよく、2つ以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0129] 通常、正極と負極との間には、セパレータを介在させることが望ましい。セパレータ32は、イオン透過度が高く、適度な機械的強度および絶縁性を備えている。セパレータ32としては、微多孔薄膜、織布、および不織布等を用いることができる。セパレータ32の材質としては、例えばポリマーを用いることができる。ポリマーは、例えばポリプロピレン、およびポリエチレン等のポリオレフィンであってもよい。
- [0130] 本開示の電池では、電解液が、例えばセパレータとして設けられたポリマーに含浸されていてもよい。すなわち、本開示の電池は、電解液とポリマーとが併用された構造を有していてもよい。

[0131] 本開示の電池は、電解質としてさらに固体電解質を含んでいてもよい。すなわち、本開示の電池は、電解液と固体電解質とが併用されたハイブリッド構造を有していてもよい。固体電解質材料の例は、ハロゲン化物固体電解質、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、または有機ポリマー固体電解質である。本開示において、「ハロゲン化物固体電解質」は、アニオンのうち主成分としてハロゲン元素を含有する固体電解質を意味する。「硫化物固体電解質」は、アニオンのうち主成分として硫黄を含有する固体電解質を意味する。「酸化物固体電解質」は、アニオンのうち主成分として酸素を含有する固体電解質を意味する。アニオンのうちの主成分とは、固体電解質を構成する全てのアニオンの中で、最も物質量が大きいアニオンを意味する。

[0132] 本開示では、本実施形態に係る電池の構造の一例として、図3に示された構成例、すなわち正極および負極がセパレータを介して巻回されてなる巻回型の電極群と、電解液とが外装体に収容された円筒形の非水電解質二次電池が説明されている。しかし、本開示に係る電池は、この構成例に限定されない。本開示に係る電池は、例えば角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型等、いずれの形態であってもよい。また、本開示に係る二次電池における電極群として、巻回型の電極群の代わりに、例えば正極および負極がセパレータを介して積層されてなる電極群のような、他の形態の電極群が適用されてもよい。

[0133] 図4は、本実施形態に係る電池の別の例の概略構成を示す断面図である。電池200は、正極210、電解質層220、および負極230を備える。負極230は、本実施形態に係る負極活物質を含む。電解質層220は、正極210と負極230との間に配置される。電池200は、例えば全固体電池である。

[0134] 正極210は、正極集電体211、および正極集電体211の表面に担持された正極合剤層212を備える。正極合剤層212は、正極集電体211と電解質層220との間に位置する。正極集電体211および正極合剤層212には、電池100における正極31について上述した材料を使用できる

。

[0135] 正極合剤層 2 1 2 は、固体電解質を含んでもよい。固体電解質の例は、電池 1 0 0 における電解質として上述した固体電解質が挙げられる。

[0136] 電解質層 2 2 0 は、電解質を含む層である。当該電解質は、例えば、固体電解質である。電解質層 2 2 0 は、固体電解質層であってもよい。固体電解質の例は、電池 1 0 0 における電解質として上述した固体電解質が挙げられる。

[0137] 電解質層 2 2 0 は、さらにバインダーを含んでもよい。バインダーとしては、電池 1 0 0 の正極合剤層について上述した材料を電解質層 2 2 0 にも使用できる。

[0138] 負極 2 3 0 は、負極集電体 2 3 1、および負極集電体 2 3 1 によって支持された負極合剤層 2 3 2 を備える。負極合剤層 2 3 2 は、本実施形態に係る負極活物質を含む。負極合剤層 2 3 2 は負極集電体 2 3 1 と電解質層 2 2 0 との間に位置する。負極集電体 2 3 1 および負極合剤層 2 3 2 には、電池 1 0 0 における負極 3 3 について上述した材料を使用できる。

[0139] 負極合剤層 2 3 2 は、固体電解質を含んでもよい。固体電解質の例は、電池 1 0 0 における電解質として上述した固体電解質が挙げられる。

[0140] 電池 2 0 0 は、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、積層型など、種々の形状の電池として、構成され得る。

[0141] (他の実施の形態)

(付記)

以上の実施形態の記載により、下記の技術が開示される。

[0142] (技術 1)

少なくとも 1 種のアルカリ金属元素および A l を含むアルカリアルミネート相と、

前記アルカリアルミネート相内に分散しているシリコン相と、

前記アルカリアルミネート相内に分散している炭素相と、

を含む母粒子を備え、

前記母粒子の一次粒子の断面において、前記炭素相の占める面積割合は、4 %以上かつ25 %以下である、
負極活物質。

[0143] この構成により、技術1に係る負極活物質は、充放電に対する耐久性を向上させることができ、その結果、電池のサイクル特性を向上させることができる。

[0144] (技術2)

前記面積割合は、5 %以上かつ20 %以下である、
技術1に記載の負極活物質。

[0145] この構成により、技術2に係る負極活物質は、充放電に対する耐久性をより向上させることができ、その結果、電池のサイクル特性をより向上させることができる。

[0146] (技術3)

前記アルカリアルミネート相は、Bをさらに含む、
技術1または2に記載の負極活物質。

[0147] この構成により、母粒子に含まれる空孔が低減されるので、電池のサイクル特性がより向上する。

[0148] (技術4)

前記母粒子において、酸素元素および炭素元素を除く元素の総質量に対するA元素の質量の比が m_A であり、

前記母粒子において、酸素元素および炭素元素を除く元素の総質量に対するB元素の質量の比が m_B であるとき、

比(m_A / m_B)は、1.0以上かつ30.0以下である、
技術3に記載の負極活物質。

[0149] この構成により、Bによる母粒子の空孔の低減効果がより顕著になり得る。これにより、母粒子内の空孔に起因して発生する粒子構造の劣化が抑制されるため、電池のサイクル特性が効果的に向上される。

[0150] (技術5)

前記アルカリ金属元素は、 Li 、 Na 、および K からなる群より選択される少なくとも1つを含む、

技術1から4のいずれか1項に記載の負極活物質。

[0151] この構成により、技術5に係る負極活物質は、電池のサイクル特性をより向上させることができる。

[0152] (技術6)

前記母粒子の表面の少なくとも一部を被覆する導電層をさらに備える、
技術1から5のいずれか1項に記載の負極活物質。

[0153] この構成により、負極活物質の導電性が向上し、電池特性を向上できる。

[0154] (技術7)

技術1から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、を備える、
電池。

[0155] このような構成によれば、サイクル特性が向上した電池が得られる。

実施例

[0156] 以下、実施例を用いて、本開示がより詳細に説明される。以下の実施例は一態様を挙げたに過ぎず、これに限定されない。

[0157] <実施例1>

[母粒子の調製]

(第1工程)

Al_2O_3 と、 Li_2CO_3 と、 B_2O_3 とを混合し、当該混合物を、空气中、 750°C 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、アルカリアルミネート相である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 と、 Li_2CO_3 と、 B_2O_3 と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 $10\mu\text{m}$ になるように粉碎した。

[0158] (第2工程)

原料シリコン(3N、平均粒径 $10\mu\text{m}$)と、第1工程で得た原料アルミ

ネート（平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ ）とを混合した。第2工程では、母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と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：500 mL）に充填し、ポットにSUS製ボール（直径20 mm）を24個入れて蓋を閉め、不活性雰囲気中で、200 rpmで混合物を50時間粉碎処理した。

[0159] （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200 MPaの圧力を印加しながら700°Cで4時間焼成することにより、混合物の焼結体を得た。

[0160] （第4工程）

第3工程で得られた焼結体を粉碎し、 $40\ \mu\text{m}$ のメッシュに通して、アルカリアルミネート相であ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の前駆体を得た。

[0161] （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の前駆体とを混合した。当該混合物を、不活性雰囲気中、800°Cで5時間焼成し、母粒子の前駆体の内部の空孔に石炭ピッチによって炭素材料を充填すると共に、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。すなわち、第5工程では、導電層と、母粒子における炭素相とを形成することを考慮して、添加する石炭ピッチの量が調整された。石炭ピッチの添加量は、表1に示すように、母粒子および石炭ピッチの総質量に対して20質量%とした。その後、篩を用いて、導電層を有する平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の複合粒子を得た。

[0162] 母粒子において、酸素元素および炭素元素を除く元素の総質量に対する、Li、Al、B、およびSiの含有率と、母粒子の一次粒子の断面における炭素相の占める面積割合とを求め、測定結果を表1に示した。Li、Al、B、およびSiの含有率は、原料の仕込み比より求めた。なお、得られた母

粒子について、ICPおよびSi-NMRを用いて各元素の含有率を測定したところ、仕込み比から求められた各元素の含有率とほぼ同じ結果であった。表1には、仕込み比により求められた各元素の含有率が示されている。母粒子の一次粒子の断面における炭素相の占める面積割合は、EDXによる元素のマッピング分析により、上記に例示した測定条件にて測定した。

[0163] [負極の作製]

表面が導電層で被覆された上記母粒子と、黒鉛とを、5 : 95の質量比で混合して、混合物を得た。当該混合物を負極活物質として用いた。負極活物質と、カルボキシメチルセルロース(CMC)のNa塩と、スチレンブタジエンゴム(SBR)とを、負極活物質 : CMCのNa塩 : SBR = 97.5 : 1 : 1.5の質量比で混合した負極合剤に水を添加した後、攪拌し、負極スラリーを調製した。次に、負極集電体である銅箔の両面に負極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延して、銅箔の両面に密度1.5 g/cm³の負極合剤層が形成された負極を作製した。

[0164] [正極の作製]

正極活物質と、アセチレンブラックと、PVDFとを、正極活物質 : アセチレンブラック : PVDF = 95 : 2.5 : 2.5の質量比で混合した正極合剤に適量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加えた後、攪拌し、正極スラリーを調製した。正極活物質には、リチウムコバルト酸化物を用いた。次に、正極集電体であるアルミニウム箔の両面に正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延して、アルミニウム箔の両面に密度3.6 g/cm³の正極合剤層が形成された正極を作製した。

[0165] [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、EC : DEC = 3 : 7の体積比(25℃)で混合した混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1.0 mol/Lの濃度で溶解させて、非水電解質を調製した。

[0166] [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とを巻回し、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℃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を得た。

[0167] <実施例2>

母粒子の調製において、第3工程において焼成温度を800℃に変更し、第5工程において添加した石炭ピッチの量を、表1に示すように、母粒子および石炭ピッチの総質量に対して10質量%に変更した。これらのこと以外は、実施例1と同様にして母粒子を調製して、非水電解質二次電池を作製した。

[0168] <実施例3>

母粒子の調製において、第3工程において焼成温度を800℃に変更した。このこと以外は、実施例1と同様にして母粒子を調製して、非水電解質二次電池を作製した。

[0169] <参考例1>

母粒子の調製において、第5工程において添加した石炭ピッチの量を、表1に示すように、母粒子および石炭ピッチの総質量に対して2質量%に変更した。このこと以外は、実施例1と同様にして母粒子を調製して、非水電解質二次電池を作製した。

[0170] <参考例2>

母粒子の調製において、第5工程において添加した石炭ピッチの量を、表1に示すように、母粒子および石炭ピッチの総質量に対して5質量%に変更した。このこと以外は、実施例1と同様にして母粒子を調製して、非水電解質二次電池を作製した。

[0171] <参考例3>

母粒子の調製において、第3工程において焼成温度を800℃に変更し、第5工程において添加した石炭ピッチの量を、表1に示すように、母粒子および石炭ピッチの総質量に対して2質量%に変更した。これらのこと以外は

、実施例 1 と同様にして母粒子を調製して、非水電解質二次電池を作製した。

[0172] 各実施例および比較例の電池について、以下の方法により、サイクル特性の評価として容量維持率について評価を行った。評価結果は、表 1 に示されている。

[0173] [容量維持率（サイクル特性の評価）]

評価対象の各電池について、下記の充放電を 200 サイクル行い、下記式にて容量維持率を算出した。

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

[0174] <充電>

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

[0175] <放電>

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

[0176] [表1]

	母粒子における元素比 (O、Cを除く) [質量%]				mA/mB	焼成温度 [℃]	ビッチ 添加量 [質量%]	炭素相の占める 面積割合 [%]	サイクル特性 (200cyc) [%]
	Li	Al	B	Si					
実施例 1	2.4	17.5	4.0	76.2	4.4	700	20	14	90
実施例 2	2.4	17.5	4.0	76.2	4.4	800	10	6	89
実施例 3	2.4	17.5	4.0	76.2	4.4	800	20	8	90
参考例 1	2.4	17.5	4.0	76.2	4.4	700	2	1	83
参考例 2	2.4	17.5	4.0	76.2	4.4	700	5	3	83
参考例 3	2.4	17.5	4.0	76.2	4.4	800	2	1	85

[0177] (考察)

表 1 に示すように、母粒子 10 の一次粒子の断面において、炭素相 13 の占める面積割合が 4 % 以上かつ 25 % 以下である母粒子を負極活物質として用いた実施例 1 から 3 の電池は、炭素相 13 の占める面積割合が 4 % 未満で

ある母粒子を負極活物質として用いた参考例 1 から 3 の電池よりも、200 サイクルにおける容量維持率が高かった。すなわち、実施例 1 から 3 の負極活物質は、電池のサイクル特性を向上させることができた。

産業上の利用可能性

[0178] 本開示の技術は、リチウムイオン二次電池などの電池に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも1種のアルカリ金属元素およびA Iを含むアルカリアルミネート相と、
 前記アルカリアルミネート相内に分散しているシリコン相と、
 前記アルカリアルミネート相内に分散している炭素相と、
 を含む母粒子を備え、
 前記母粒子の一次粒子の断面において、前記炭素相の占める面積割合は、4 %以上かつ25 %以下である、
 負極活物質。
- [請求項2] 前記面積割合は、5 %以上かつ20 %以下である、
 請求項1に記載の負極活物質。
- [請求項3] 前記アルカリアルミネート相は、Bをさらに含む、
 請求項1に記載の負極活物質。
- [請求項4] 前記母粒子において、酸素元素および炭素元素を除く元素の総質量に対するA I元素の質量の比が $m_{A I}$ であり、
 前記母粒子において、酸素元素および炭素元素を除く元素の総質量に対するB元素の質量の比が m_B であるとき、
 比 $(m_{A I} / m_B)$ は、1.0以上かつ30.0以下である、
 請求項3に記載の負極活物質。
- [請求項5] 前記アルカリ金属元素は、Li、Na、およびKからなる群より選択される少なくとも1つを含む、
 請求項1に記載の負極活物質。
- [請求項6] 前記母粒子の表面の少なくとも一部を被覆する導電層をさらに備える、
 請求項1に記載の負極活物質。
- [請求項7] 請求項1から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、を備える、

電池。

[図1]

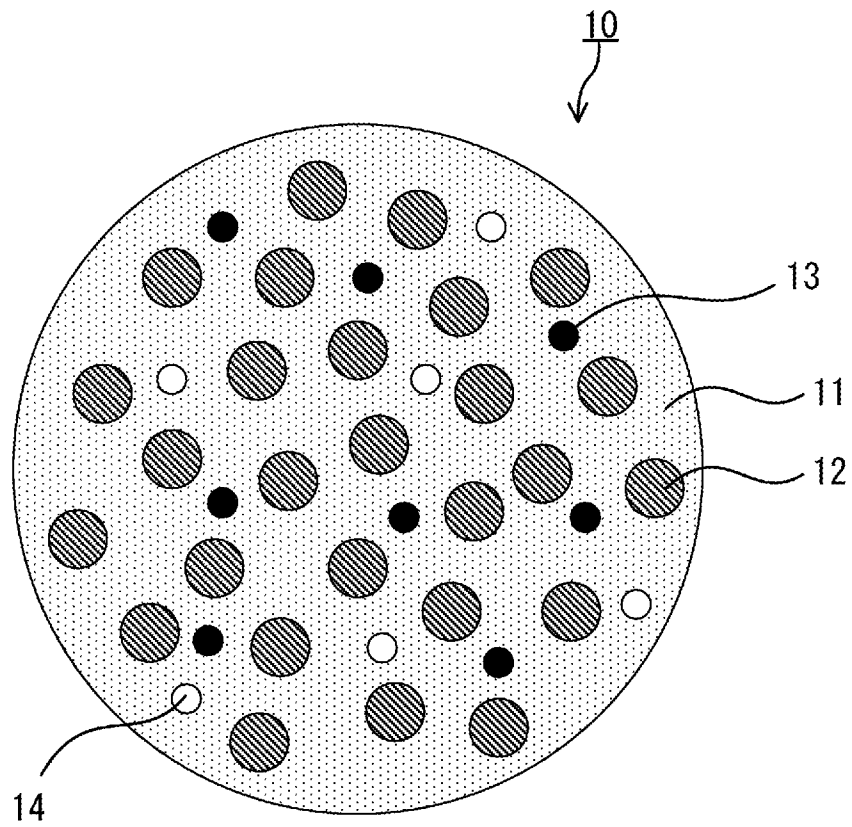


FIG.1

[図2]

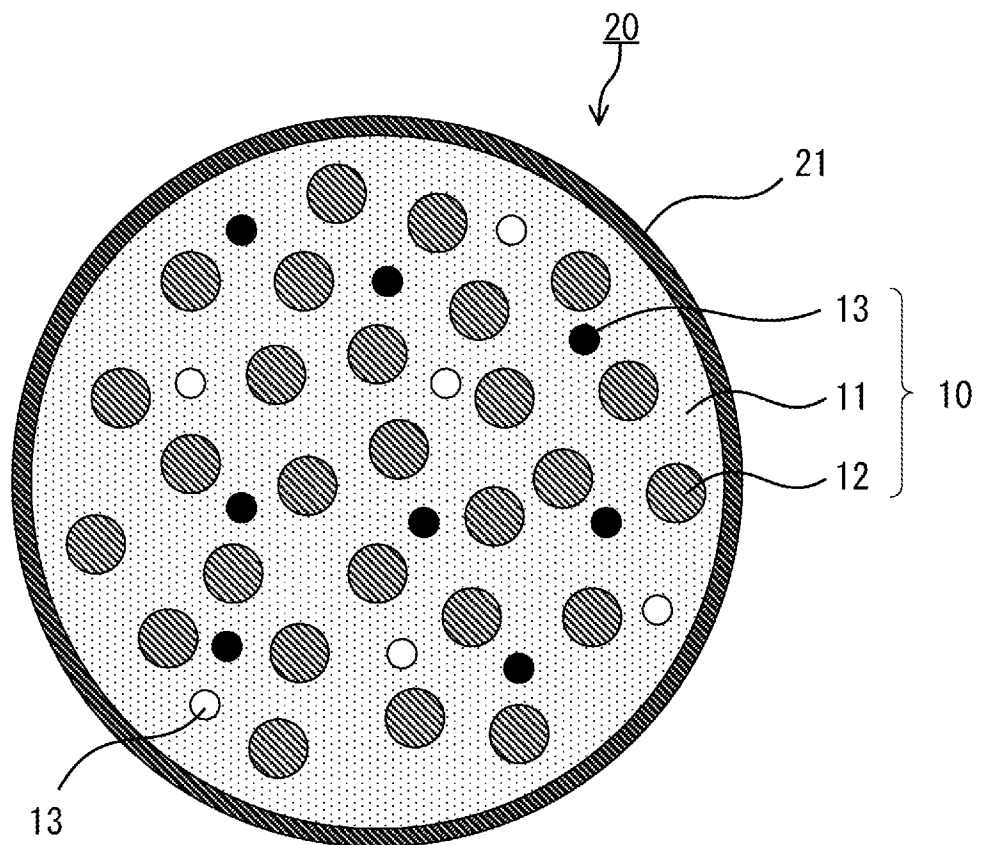


FIG.2

[図3]

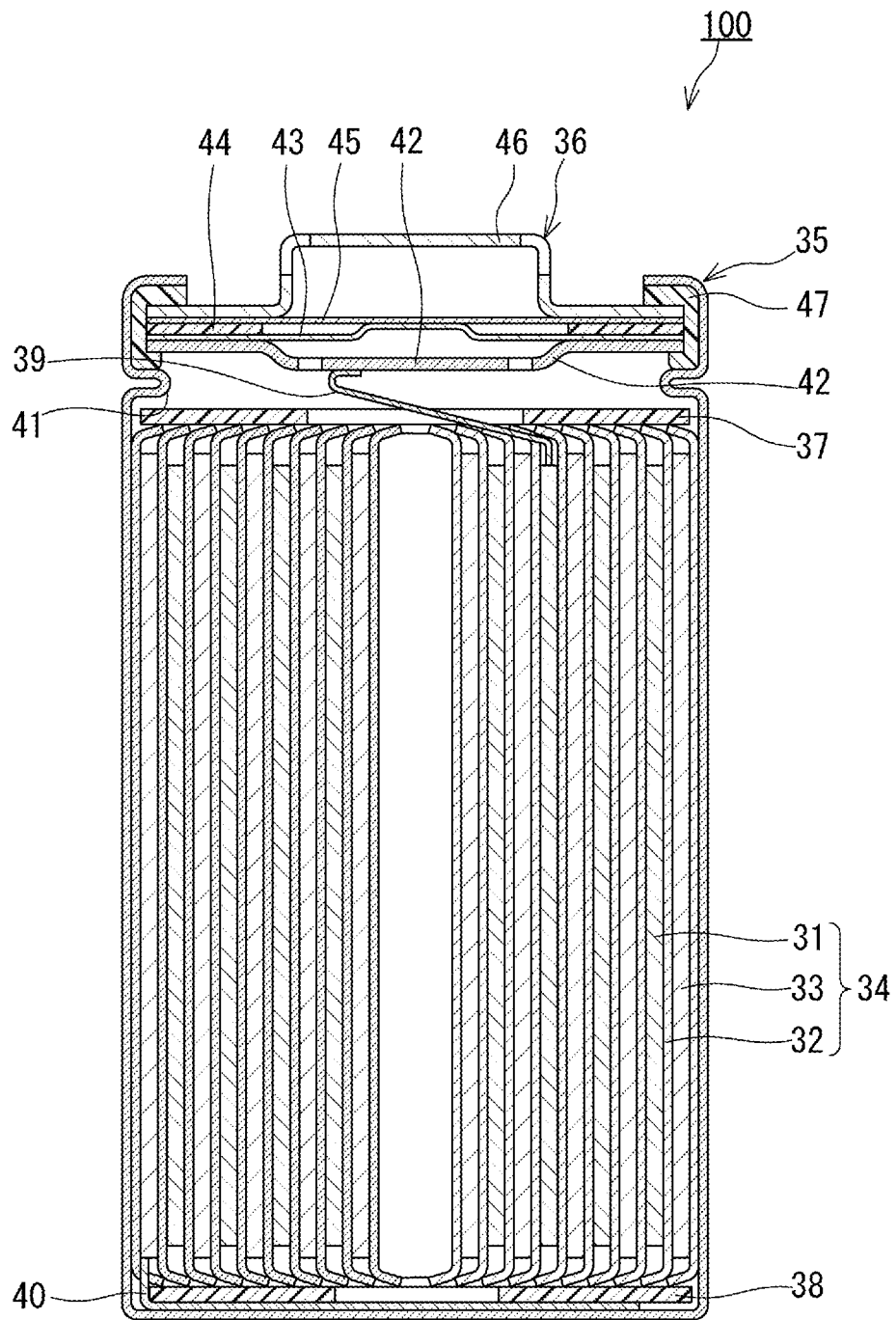


FIG.3

[図4]

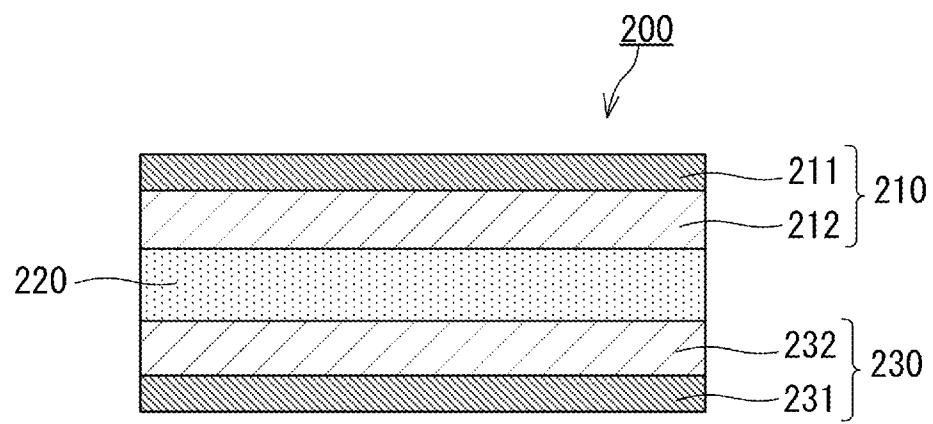


FIG.4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/026718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/38 (2006.01)i; H01M 4/36 (2006.01)i; H01M 4/58 (2010.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 A; H01M4/36 C; H01M4/58 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; H01M4/58 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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 2022/113500 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 02 June 2022 (2022-06-02) claim 1	1-7
A	WO 2023/124737 A1 (BTR NEW MAT GROUP CO., LTD.) 06 July 2023 (2023-07-06) claims 1-10, page 10, line 15 - page 11, line 16	1-7
A	CN 116404131 A (CHANGSHA RES INST MINING & METALLURGY CO., LTD.) 07 July 2023 (2023-07-07) claims 1-10, paragraphs [0024]-[0026]	1-7
A	WO 2017/199606 A1 (JFE CHEMICAL CORP.) 23 November 2017 (2017-11-23) claims 1-4, paragraph [0014]	1-7
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 30 September 2024		Date of mailing of the international search report 15 October 2024
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/JP2024/026718

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022/113500	A1	02 June 2022	US	2024/0021806	A1	
				claim 1			
				EP	4254551	A1	
				CN	116636036	A	
WO	2023/124737	A1	06 July 2023	JP	2024-509865	A	
				claims 1-10, paragraphs [0037]-[0040]			
				US	2024/0047733	A1	
				claims 1-10, paragraphs [0081]-[0084]			
				EP	4273965	A1	
				CN	116417581	A	
				KR	10-2023-0144066	A	
CN	116404131	A	07 July 2023	(Family: none)			
WO	2017/199606	A1	23 November 2017	TW	201742298	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; H01M 4/58(2010.01)i

FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 A; H01M4/36 C; H01M4/58

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; H01M4/58

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 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024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 2022/113500 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）02.06.2022（2022 - 06 - 02） 請求項1	1-7
A	WO 2023/124737 A1（BTR NEW MATERIAL GROUP CO., LTD.）06.07.2023（2023 - 07 - 06） 請求項1-10、第10頁第15行-第11頁第16行	1-7
A	CN 116404131 A（CHANGSHA RESEARCH INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY CO., LTD.）07.07.2023（2023 - 07 - 07） 請求項1-10、段落0024-0026	1-7
A	WO 2017/199606 A1（JFEケミカル株式会社）23.11.2017（2017 - 11 - 23） 請求項1-4、段落0014	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“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

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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

30.09.2024

国際調査報告の発送日

15.10.2024

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）

川口 陽己 4M 1148

電話番号 03-3581-1101 内線 3877

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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/JP2024/026718

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/113500	A1	02.06.2022	US	2024/0021806	A1	
				claim1			
				EP	4254551	A1	
				CN	116636036	A	

WO	2023/124737	A1	06.07.2023	JP	2024-509865	A	
				請求項1-10、段落0037-0040			
				US	2024/0047733	A1	
				claims1-10, [0081]-[0084]			
				EP	4273965	A1	
				CN	116417581	A	
				KR	10-2023-0144066	A	

CN	116404131	A	07.07.2023	(ファミリーなし)			

WO	2017/199606	A1	23.11.2017	TW	201742298	A	
