

(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
2021年9月30日(30.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/192575 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/002529
- (22) 国際出願日: 2021年1月26日(26.01.2021)
- (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 2020-055443 2020年3月26日(26.03.2020) 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: 阪本 恭平 (SAKAMOTO Kyohei). 北條 伸彦 (HOJO Nobuhiko). 長谷川 正樹 (HASEGAWA Masaki).
- (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, IT, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERIES, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用負極および二次電池

(57) Abstract: This negative electrode for secondary batteries is provided with a negative electrode mixture that contains a negative electrode active material, an additive and a conductive agent. The negative electrode active material contains an Si-containing material; the additive contains an alkali metal sulfate salt; and the conductive agent contains carbon nanotubes. The content of the alkali metal sulfate salt in the negative electrode mixture is from 0.0025% by mass to 0.1% by mass relative to the total mass of the negative electrode active material.

(57) 要約: 二次電池用負極は、負極活物質と、添加剤と、導電剤とを含む負極合剤を備え、前記負極活物質はSi含有材料を含み、前記添加剤はアルカリ金属硫酸塩を含み、前記導電剤は、カーボンナノチューブを含み、前記負極合剤中の前記アルカリ金属硫酸塩の含有量は、前記負極活物質の総量に対して、0.0025質量%以上、0.1質量%以下である。



WO 2021/192575 A1

明 細 書

発明の名称：二次電池用負極および二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、二次電池用負極および二次電池に関する。

背景技術

[0002] Si含有材料は、リチウムと合金化する合金化材料であり、黒鉛などの炭素系活物質と比べて単位体積当りに多くのリチウムイオンを吸蔵できることが知られており、二次電池の負極活物質への利用が期待されている。

[0003] しかし、Si含有材料は、充放電時の体積変化（膨張・収縮）が大きいいため、負極の導電性が低下し易く、その結果、充放電サイクル特性が低下するという問題がある。

[0004] このような問題点を改善すべく、Si含有材料を有する負極内にカーボンナノチューブを添加して、Si含有剤の膨張・収縮に伴う負極の導電性低下を抑え、充放電サイクル特性の低下を抑制する技術がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-310760号公報

発明の概要

[0006] カーボンナノチューブは比表面積が大きいいため、二次電池の初回充放電の際に電解液と反応して、初回の充放電効率が低下するといった問題がある。なお、初回の充放電効率とは、初回の充電容量に対する初回の放電容量の割合である。

[0007] 本開示の一態様である二次電池用負極は、負極活物質と、添加剤と、導電剤とを含む負極合剤を備え、前記負極活物質はSi含有材料を含み、前記添加剤はアルカリ金属硫酸塩を含み、前記導電剤は、カーボンナノチューブを含み、前記負極合剤中の前記アルカリ金属硫酸塩の含有量は、前記負極活物質の総量に対して、0.0025質量%以上、0.1質量%以下である。

[0008] 本開示の一態様である二次電池は、上記二次電池用負極と、正極と、非水電解液と、を備える。

[0009] 本開示によれば、初回の充放電効率の低下を抑制することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、実施形態の一例である二次電池の断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本開示の一態様である二次電池用負極は、負極活物質と、添加剤と、導電剤とを含む負極合剤を備え、前記負極活物質はSi含有材料を含み、前記添加剤はアルカリ金属硫酸塩を含み、前記導電剤は、カーボンナノチューブを含み、前記負極合剤中の前記アルカリ金属硫酸塩の含有量は、前記負極活物質の総量に対して、0.0025質量%以上、0.1質量%以下である。本開示によれば、アルカリ金属硫酸塩は特異的にカーボンナノチューブ上に多く存在して、カーボンナノチューブと電解液との反応を抑制する性質を有しているため、二次電池における初回の充放電効率の低下が抑制されると考えられる。但し、上記効果を奏するには、負極合剤中のアルカリ金属硫酸塩の含有量を上記範囲とする必要がある。アルカリ金属硫酸塩の含有量が負極活物質の総量に対して、0.0025質量%未満の場合には、例えば、カーボンナノチューブと電解液との反応を十分に抑えられず、初回の充放電効率の低下を抑制する効果が得られない。また、アルカリ金属硫酸塩の含有量が負極活物質の総量に対して、0.1質量%を超える場合には、例えば、アルカリ金属硫酸塩がカーボンナノチューブ以外の箇所によく存在し、アルカリ金属硫酸塩に由来する副反応の影響が大きくなり、初回の充放電効率の低下を抑制する効果が得られない。

[0012] なお、負極合剤中に含まれるカーボンナノチューブは、充放電に伴うSi含有材料の膨張・収縮に追従するため、負極合剤中の導電パスから孤立するSi含有材料の増加が抑制される。したがって、カーボンナノチューブは、Si含有材料の膨張・収縮に伴う負極の導電性低下を抑え、充放電サイクル特性の低下を抑制する効果に寄与している。

- [0013] 以下、図面を参照しながら、本開示に係る二次電池用負極および二次電池の実施形態について詳説する。なお、本明細書において、「数値（１）～数値（２）」との記載は、数値（１）以上、数値（２）以下を意味する。
- [0014] 図１は、実施形態の一例である二次電池の断面図である。図１に示す二次電池１０は、正極１１及び負極１２がセパレータ１３を介して巻回されてなる巻回型の電極体１４と、非水電解質と、電極体１４の上下にそれぞれ配置された絶縁板１８、１９と、上記部材を収容する電池ケース１５と、を備える。電池ケース１５は、有底円筒形状のケース本体１６と、ケース本体１６の開口部を塞ぐ封口体１７とにより構成される。なお、巻回型の電極体１４の代わりに、正極及び負極がセパレータを介して交互に積層されてなる積層型の電極体など、他の形態の電極体が適用されてもよい。また、電池ケース１５としては、円筒形、角形、コイン形、ボタン形等の金属製ケース、樹脂シートをラミネートして形成された樹脂製ケース（ラミネート型電池）などが例示できる。
- [0015] ケース本体１６は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。ケース本体１６と封口体１７と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。ケース本体１６は、例えば側面部の一部が内側に張出した、封口体１７を支持する張り出し部２２を有する。張り出し部２２は、ケース本体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。
- [0016] 封口体１７は、電極体１４側から順に、フィルタ２３、下弁体２４、絶縁部材２５、上弁体２６、及びキャップ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は各々の中央部で互いに接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材２５が介在している。内部短絡等による発熱で二次電池１０の内圧が上昇すると、例えば下弁体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し、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、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。

[0017] 図 1 に示す二次電池 10 では、正極 11 に取り付けられた正極リード 20 が絶縁板 18 の貫通孔を通して封口体 17 側に延び、負極 12 に取り付けられた負極リード 21 が絶縁板 19 の外側を通してケース本体 16 の底部側に延びている。正極リード 20 は封口体 17 の底板であるフィルタ 23 の下面に溶接等で接続され、フィルタ 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 はケース本体 16 の底部内面に溶接等で接続され、ケース本体 16 が負極端子となる。

[0018] 以下、二次電池 10 を構成する正極 11、負極 12、セパレータ 13、非水電解質について詳述する。

[0019] [正極]

正極 11 は、例えば、正極集電体と、正極集電体上に形成された正極合剤層とを備える。正極集電体には、アルミニウム、アルミニウム合金などの正極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、例えば、正極活物質、結着剤、導電剤等を含む正極合剤を含んで構成される。正極合剤層は、正極集電体の両面に形成されることが好ましい。正極 11 は、例えば、正極活物質、結着剤、導電剤等を含む正極合剤のスラリーを正極集電体上に塗布し、塗膜を乾燥、圧延して、正極合剤層を正極集電体の両面に形成することにより製造できる。

[0020] 正極活物質は、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物等が用いられる。リチウム遷移金属複合酸化物に含有される金属元素としては、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。中でも、Ni、Co、Mnの少なくとも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。

[0021] 正極合剤層に含まれる導電剤としては、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、グラフェン、カーボンナノチューブ、黒鉛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、カルボキシメチルセルロース（CMC）またはその塩、ポリエチレンオキシド（PEO）などが挙げられる。

[0022] [負極]

負極12は、例えば、負極集電体と、集電体上に形成された負極合剤層とを備える。負極集電体には、例えば、銅、銅合金などの負極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、添加剤、導電剤等を含む負極合剤を含んで構成される。負極合剤は、上記物質の他に、結着剤を含むことが好適である。負極12は、例えば、負極活物質、添加剤、導電剤、結着剤等を含む負極合剤のスラリーを負極集電体に塗布し、塗膜を乾燥、圧延して、負極合剤層を負極集電体の両面に形成することにより製造できる。

[0023] 負極活物質は、Si含有材料を含む。Si含有材料は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる材料であればよいが、二次電池の高容量化等の観点から、リチウムイオン導電相と、リチウムイオン導電相に分散しているSi粒子と、を含み、リチウムイオン導電相は、ケイ素酸化物相、シリケート相及び炭素相から選択される少なくとも1種であるSi含有材料が好ましい。

[0024] シリケート相は、例えば、リチウムイオン伝導性が高い等の点から、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムから選択される少なくとも1種の元素E1を含むことが好ましい。

[0025] シリケート相は、例えば、初回の充放電効率の低下が抑えられる等の点から、さらに、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、ランタン、バナジウム、チタン、リン、ビスマス、亜鉛、錫、鉛、アンチモン、コバルト、フッ素、タングステン、アルミニウム、ホウ素から選択される少なくとも1種の元素E

2を含むことが好ましい。

[0026] Si含有材料の粒子表面には、導電性の高い材料で構成される導電被膜が形成されていることが好ましい。導電被膜の構成材料としては、炭素材料、金属、及び金属化合物から選択される少なくとも1種が例示できる。中でも、非晶質炭素等の炭素材料が好ましい。炭素被膜は、例えばアセチレン、メタン等を用いたCVD法、石炭ピッチ、石油ピッチ、フェノール樹脂等をシリコン系活物質と混合し、熱処理を行う方法などで形成できる。また、カーボンブラック等の導電フィラーを結着材を用いて、Si含有材料の粒子表面に固着させることで導電被膜を形成してもよい。

[0027] 具体的なSi含有材料としては、シリケート相及びシリケート相に分散したSi粒子を含有する複合材料A、ケイ素酸化物相及びケイ素酸化物相に分散したSi粒子を含有する複合材料B、炭素相及び炭素相に分散したSi粒子を含有する複合材料C等が挙げられる。これらは、1種単独でも、2種以上を併用してもよい。

[0028] 複合材料Aのシリケート相は、前述の元素E1を含むことが好ましく、前述の元素E2をさらに含むことがより好ましい。中でも、リチウムイオン伝導性が高い、初回の充放電効率の低下が抑えられる等の点から、リチウムを含むシリケート相（以下、リチウムシリケート相と称する場合がある）が好ましい。すなわち、複合材料Aは、リチウムシリケート相と、リチウムシリケート相内に分散しているSi粒子とを含むことが好ましい（以下、LSXと称する場合がある）。

[0029] 複合材料A中のシリコン粒子の含有量は、高容量化、充放電サイクル特性の向上等の点で、30質量%以上、80質量%以下であることが好ましく、35質量%以上、75質量%以下であることが好ましく、55質量%以上、70質量%以下であることがより好ましい。

[0030] シリコン粒子の含有量は、Si-NMRにより測定することができる。以下、Si-NMRの望ましい測定条件を示す。

[0031] 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 CP MAS-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1Hデカップル)

繰り返し時間：1200 sec

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

シリケート相内に分散しているSi粒子は、Si単体の粒子状の相を有し、単独または複数の結晶子で構成される。Si粒子の結晶子サイズは、例えば、充放電サイクル特性が向上する等の点で、30 nm以下であることが好ましい。Si粒子の結晶子サイズの下限值は、特に限定されないが、例えば、5 nmである。

[0032] また、Si粒子の結晶子サイズは、より好ましくは10 nm以上、30 nm以下であり、更に好ましくは15 nm以上、25 nm以下である。Si粒子の結晶子サイズは、Si粒子のX線回折(XRD)パターンのSi(111)面に帰属され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。

[0033] Si粒子の平均粒径は、例えば、Si粒子自身の亀裂を抑制する等の点から、初回充電前において、500 nm以下が好ましく、200 nm以下がより好ましく、50 nm以下が更に好ましい。初回充電後においては、Si粒子の平均粒径は、400 nm以下が好ましく、100 nm以下がより好ましい。

[0034] Si粒子の平均粒径は、複合材料Aの断面SEM(走査型電子顕微鏡)写真を観察することにより測定される。具体的には、Si粒子の平均粒径は、

任意の100個のSi粒子の最大径を平均して求められる。

- [0035] リチウムシリケート相は、例えば、式： $Li_{2z}SiO_{2+z}$ ($0 < z < 2$) で表される。安定性、作製容易性、リチウムイオン伝導性等の観点から、 z は、 $0 < z < 1$ の関係を満たすことが好ましく、 $z = 1/2$ がより好ましい。
- [0036] ケイ素酸化物相中にSi粒子が分散した複合材料Bは、例えば、一般式 SiO_x ($0 < x < 2$ の範囲が好ましく、 $0.5 \leq x \leq 1.6$ の範囲がより好ましい) で表される。炭素相中にSi粒子が分散した複合材料Cは、例えば、一般式 Si_xC_{1-y} ($0 < x \leq 1$ 及び $0 < y \leq 1$ の範囲が好ましく、 $0.3 \leq x \leq 0.45$ 及び $0.7 \leq y \leq 0.55$ の範囲がより好ましい) で表される。複合材料B及びCにおけるSi粒子の含有量、結晶子サイズ、平均粒径は、複合材料Aの場合と同様でよい。
- [0037] 負極活物質中のSi含有材料の含有量は、例えば、二次電池の高容量化や充放電サイクル特性の低下を抑制する等の点で、負極活物質の総量に対して、1質量%以上、15質量%以下であることが好ましい。
- [0038] 負極活物質は、更に、Si含有材料と比べて充放電時の膨張および収縮の度合いが小さい他の負極材料として、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料を含むことが好ましい。負極活物質中の炭素材料の含有量は、例えば、二次電池の充放電サイクル特性の低下を抑制する等の点で、負極活物質の総量に対して、85質量%以上、99質量%以下であることが好ましい。
- [0039] 炭素材料としては、例えば、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。黒鉛とは、黒鉛型結晶構造を有する材料を意味し、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン粒子等が挙げられる。
- [0040] 負極合剤中の負極活物質の含有量は、例えば、負極合剤の総量に対して、85質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがより好ましい。

- [0041] 負極合剤に含まれる導電剤としてのカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ、2層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブが挙げられる。単層カーボンナノチューブ（SWCNT）は、グラフェンシートが1層で1本の円筒形状を構成する炭素ナノ構造体であり、2層カーボンナノチューブは、グラフェンシートが2層、同心円状に積層して1本の円筒形状を構成する炭素ナノ構造体であり、多層カーボンナノチューブは、グラフェンシートが3層以上、同心円状に積層して1本の円筒形状を構成する炭素ナノ構造体である。なお、グラフェンシートとは、グラファイト（黒鉛）の結晶を構成するsp²混成軌道の炭素原子が正六角形の頂点に位置する層のことを指す。カーボンナノチューブの形状は限定されない。かかる形状としては、針状、円筒チューブ状、魚骨状（フィッシュボーン又はカップ積層型）、トランプ状（プレートレット）及びコイル状を含む様々な形態が挙げられる。
- [0042] カーボンナノチューブの繊維長は、例えば、充放電サイクル特性の低下を抑制する等の点で、500nm以上、200μm以下であることが好ましく、1μm以上、100μm以下であることが好ましい。なお、カーボンナノチューブの繊維長は電界放出型走査顕微鏡（FE-SEM）により任意のカーボンナノチューブ50個の長さを測定し、算術平均により求めることができる。
- [0043] カーボンナノチューブの最外周径（すなわち繊維径）は、例えば、充放電サイクル特性の低下を抑制する等の点で、0.5nm以上、20nm以下であることが好ましく、1nm以上、10nm以下であることがより好ましい。カーボンナノチューブの最外周径は、電界放出型走査顕微鏡（FE-SEM）又は透過型電子顕微鏡（TEM）により任意のカーボンナノチューブ50個の外径を測定し、算術平均により求めることができる。
- [0044] 負極合剤中のカーボンナノチューブの含有量は、例えば、充放電サイクル特性の低下を抑制する等の点で、負極活物質の総量に対して、0.01質量%以上、1.0質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上、0.

8質量%以下であることがより好ましい。

[0045] 負極合剤に含まれる導電剤は、カーボンナノチューブの他に、粒子状の導電剤が含まれていてもよい。粒子状の導電剤は、例えば、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。粒子状の導電剤を使用する場合、その1次粒子径が5 nm以上100 nm以下であることが好ましく、アスペクト比が10未満であることが好ましい。

[0046] 負極合剤に含まれる添加剤としてのアルカリ金属硫酸塩は、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸ルビジウム、硫酸セシウム、硫酸フランシウム等が挙げられる。これらの中では、アルカリ金属硫酸塩は、二次電池の初回の充放電効率の低下をより抑制する等の点で、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウムから選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0047] 負極合剤中のアルカリ金属硫酸塩の含有量は、二次電池の初回の充放電効率の低下を抑制する点で、負極活物質の総量に対して、0.0025質量%以上、0.1質量%以下であればよいが、好ましくは0.01質量%以上、0.1質量%以下であり、より好ましくは0.02質量%以上、0.08質量%以下である。

[0048] 負極合剤に含まれる結着剤は、正極11に使用される結着剤と同様のものでよい。負極合剤中の結着剤の含有量は、例えば、負極活物質の総量に対して0.5質量%~10質量%が好ましく、1質量%~5質量%がより好ましい。

[0049] [セパレータ]

セパレータ13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、エチレンおよびプロピレンの少なくとも一方を含む共重合体等のオレフィン系樹脂、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。

[0050] [非水電解質]

非水電解質は、非水溶媒と、電解質塩とを含む。非水電解質は、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。電解質塩には、例えば、 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩が用いられる。溶媒には、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、酢酸メチル (MA)、プロピオン酸メチル (MP) 等のエステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、およびこれらの 2 種以上の混合溶媒などが用いられる。非水溶媒は、上記これらの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。

[0051] ハロゲン置換体としては、例えば、フルオロエチレンカーボネート (FEC) 等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル (FMP) 等のフッ素化鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0052] <実施例>

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。

[0053] <実施例 1>

[Si 含有材料 (LSX) の調整]

二酸化ケイ素と炭酸リチウムとを原子比 Si / Li が 1.05 となるように混合し、混合物を 950°C 空気中で 10 時間焼成することにより、式： $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ で表されるリチウムシリケートを得た。得られたリチウムシリケートを平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ になるように粉砕した。

[0054] 上記リチウムシリケートと、原料シリコン (平均粒径 $10\ \mu\text{m}$) とを、70 : 30 の質量比で混合した。この混合物を有製ボールミル (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。次に、不活性雰囲気中で粉末状の混合物を取り出し、不活性雰囲気中、ホットプレス機による圧力を印加した状態で、800℃で4時間焼成して、混合物の焼結体(LSX)を得た。

[0055] 得られたLSXを粉碎し、40 μ mのメッシュに通した後、得られたLSX粒子を石炭ピッチと混合し、混合物を不活性雰囲気中で、800℃で焼成し、LSX粒子の表面を導電性炭素で被覆して導電層を形成した。導電層の被覆量は、LSX粒子と導電層との総質量に対して5質量%とした。その後、篩いを用いて、導電層を有する平均粒径5 μ mのLSX粒子を得た。Si-NMRにより測定される $Li_2Si_2O_5$ の含有量は70質量%であった(Si粒子の含有量は30質量%であった)。

[0056] [負極の作製]

導電層を有するLSX粒子と、黒鉛とを、5:95の質量比で混合し、この混合物を負極活物質とした。負極活物質と、硫酸ナトリウム(添加剤)と、カーボンナノチューブ(導電剤)と、カルボキシメチルセルロースナトリウムと、スチレンブタジエンゴムとを、100:0.0025:0.3:1.3:1.0の質量比で混合し、水を適量加えて、負極合剤のスラリーを調整した。

[0057] 銅箔からなる負極集電体の両面に、上記負極合剤のスラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、ローラーを用いて塗膜を圧延して、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極を作製した。

[0058] [非水電解液]

エチレンカーボネート(EC)と、ジメチルカーボネート(DMC)と、酢酸メチル(MA)とを、20:40:40の体積比で混合した混合溶媒に、 $LiPF_6$ を1.2mol/Lの割合で溶解させて、非水電解液を調製した。

[0059] [試験セル]

正極と、負極とを、セパレータを介して互いに対向するように積層し、これを巻回して、電極体を作製した。次いで、電極体及び上記非水電解液を有底円筒形状の電池ケース本体に收容し、上記電解液を注入した後、ガスケット及び封口体により電池ケース本体の開口部を封口して、試験セルを作製した。

[0060] <実施例 2>

負極の作製において、負極活物質と、硫酸ナトリウム（添加剤）と、カーボンナノチューブ（導電剤）と、カルボキシメチルセルロースナトリウムと、スチレンブタジエンゴムとを、100 : 0.025 : 0.3 : 1.3 : 1.0の質量比で混合したこと以外は、実施例 1 と同様に試験セルを作製した。

[0061] <実施例 3>

負極の作製において、負極活物質と、硫酸ナトリウム（添加剤）と、カーボンナノチューブ（導電剤）と、カルボキシメチルセルロースナトリウムと、スチレンブタジエンゴムとを、100 : 0.05 : 0.3 : 1.3 : 1.0の質量比で混合したこと以外は、実施例 1 と同様に試験セルを作製した。

[0062] <実施例 4>

負極の作製において、負極活物質と、硫酸ナトリウム（添加剤）と、カーボンナノチューブ（導電剤）と、カルボキシメチルセルロースナトリウムと、スチレンブタジエンゴムとを、100 : 0.1 : 0.3 : 1.3 : 1.0の質量比で混合したこと以外は、実施例 1 と同様に試験セルを作製した。

[0063] <比較例 1>

負極の作製において、添加剤である硫酸ナトリウムを用いず、負極活物質と、カーボンナノチューブ（導電剤）と、カルボキシメチルセルロースナトリウムと、スチレンブタジエンゴムとを、100 : 0.3 : 1.3 : 1.0の質量比で混合したこと以外は、実施例 1 と同様に試験セルを作製した。

[0064] <比較例 2>

負極の作製において、負極活物質と、硫酸ナトリウム（添加剤）と、カー

ボンナノチューブ（導電剤）と、カルボキシメチルセルロースナトリウムと、スチレンブタジエンゴムとを、100：0.3：0.3：1.3：1.0の質量比で混合したこと以外は、実施例1と同様に試験セルを作製した。

[0065] [初回の充放電効率の評価]

試験セルを、25℃の温度環境下、0.3Cの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで定電流で充電した後、0.3Cの定電流で電池電圧が2.5Vになるまで定電流放電を行った。この初回の充電容量及び初回の放電容量を測定し、以下の式により、初回の充放電効率を求めた。

[0066] 初回の充放電効率 = (初回の放電容量 / 初回の充電容量) × 100

表1に、各実施例及び比較例における初回の充放電効率の評価結果を示す。但し、表1の評価結果は、比較例1の初回の充放電効率を基準とし、その他の実施例及び比較例の初回の充放電効率を、上記基準に対する増加率で示した。増加率が正の場合には、初回の充放電効率の低下が抑制されたことを示している。

[0067] [表1]

	添加剤	添加剤含有量	導電剤	初回充放電効率
実施例1	硫酸Na	0.0025wt	カーボン ナノチューブ	0.1%
実施例2	硫酸Na	0.025wt%	カーボン ナノチューブ	0.2%
実施例3	硫酸Na	0.05wt%	カーボン ナノチューブ	0.3%
実施例4	硫酸Na	0.10wt%	カーボン ナノチューブ	0.1%
比較例1	なし	-	カーボン ナノチューブ	基準
比較例2	硫酸Na	0.3wt%	カーボン ナノチューブ	-0.1%

[0068] 負極合剤中のアルカリ金属硫酸塩の含有量が、Si含有材料を含む負極活物質の総量に対して、0.0025質量%以上、0.1質量%以下である実施例1～4の初回の充放電効率は、アルカリ金属硫酸塩を含まない比較例1の初回の充放電効率より高い値を示した。すなわち、実施例1～4により、

初回の充放電効率の低下が抑制されたと言える。

符号の説明

[0069]	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 5	電池ケース
	1 6	ケース本体
	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	張り出し部
	2 3	フィルタ
	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

請求の範囲

- [請求項1] 負極活物質と、添加剤と、導電剤とを含む負極合剤を備えた二次電池用負極であって、
- 前記負極活物質はSi含有材料を含み、前記添加剤はアルカリ金属硫酸塩を含み、前記導電剤は、カーボンナノチューブを含み、
- 前記負極合剤中の前記アルカリ金属硫酸塩の含有量は、前記負極活物質の総量に対して、0.0025質量%以上、0.1質量%以下である、二次電池用負極。
- [請求項2] 前記アルカリ金属硫酸塩は、硫酸ナトリウム、硫酸リチウム及び硫酸カリウムから選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の二次電池用負極。
- [請求項3] 前記負極合剤中の前記カーボンナノチューブの含有量は、前記負極活物質の総量に対して、0.01質量%以上、1.0質量%以下である、請求項1又は2に記載の二次電池用負極。
- [請求項4] 前記カーボンナノチューブの最外周径は、0.5nm以上、20nm以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用負極。
- [請求項5] 前記カーボンナノチューブの繊維長は、500nm以上、200 μ m以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池用負極。
- [請求項6] 前記Si含有材料は、リチウムイオン導電相と、前記リチウムイオン導電相に分散しているSi粒子と、を含み、
- 前記リチウムイオン導電相は、ケイ素酸化物相、シリケート相及び炭素相から選択される少なくとも1種である、請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池用負極。
- [請求項7] 前記シリケート相は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムから選択される少なくとも

1種の元素E 1を含む、請求項6に記載の二次電池用負極。

[請求項8]

前記シリケート相は、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、ランタン、バナジウム、チタン、リン、ビスマス、亜鉛、錫、鉛、アンチモン、コバルト、フッ素、タングステン、アルミニウム、ホウ素から選択される少なくとも1種の元素E 2を含む、請求項7に記載の二次電池用負極。

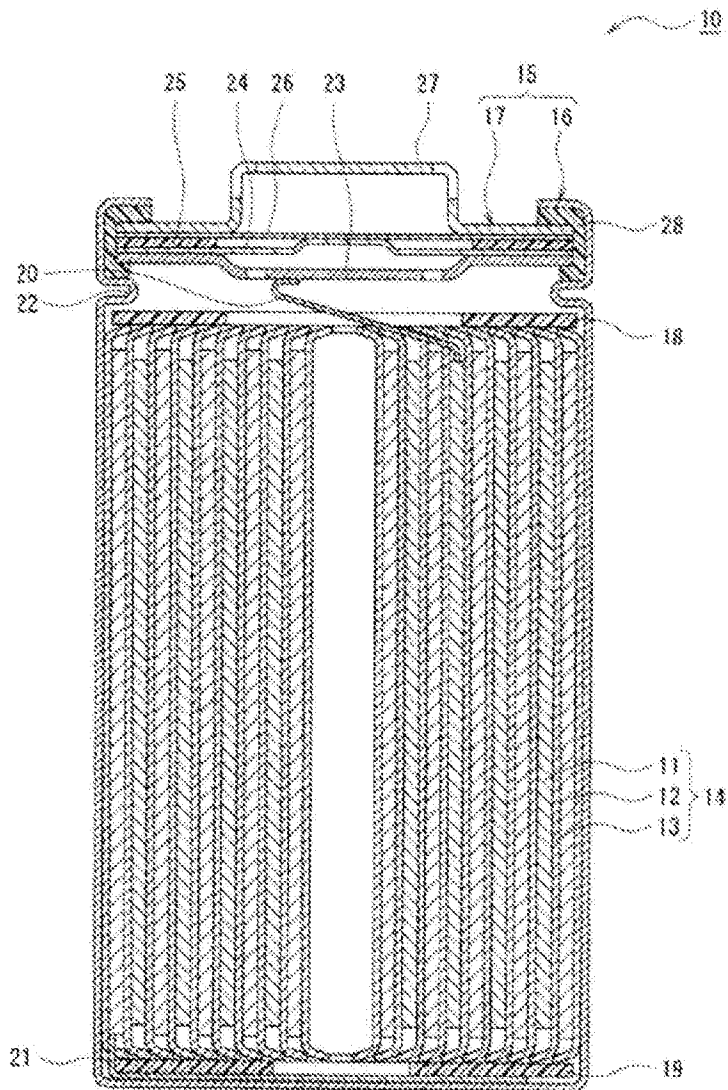
[請求項9]

前記アルカリ金属硫酸塩は、前記負極活物質上より前記カーボンナノチューブ上に多く偏在している、請求項1～8のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

[請求項10]

請求項1～9のいずれか1項に記載の二次電池用負極と、正極と、非水電解液と、を備える、二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/002529

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. H01M4/13 (2010.01) i, H01M4/36 (2006.01) i, H01M4/38 (2006.01) i, H01M4/62 (2006.01) i, H01M10/052 (2010.01) i, H01M10/0566 (2010.01) i FI: H01M4/62 Z, H01M4/13, H01M4/36 A, H01M4/38 Z, H01M10/0566, H01M10/052 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl. H01M4/13, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0566</p>		
<p>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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021</p>		
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-026691 A (SONY CORP.) 05 February 2009, claims, paragraphs [0028], [0048], examples 1-1	1-8, 10
Y	JP 2017-084759 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 18 May 2017, claims, paragraphs [0018], [0019], [0040], example 1	1-8, 10
Y	WO 2019/151026 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 08 August 2019, claims, examples, fig. 1	6-8
Y	WO 2019/065766 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 04 April 2019, claims, examples, fig. 1	6-8
<input checked="" 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 22.03.2021	Date of mailing of the international search report 20.04.2021	
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 REPORTInternational application No.
PCT/JP2021/002529

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102931413 A (CHINA ELECTRONIC TECHNOLOGY GROUP CORPORATION NO.18 RESEARCH INSTITUTE) 13 February 2013, paragraph [0018]	1-10
A	WO 2019/107032 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 06 June 2019, claims	1-10
A	WO 2018/179970 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 04 October 2018, claims	1-10
A	JP 2016-110876 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 June 2016, claims	1-10
A	WO 2015/105167 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 16 July 2015, claims	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/002529

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2009-026691 A	05.02.2009	US 2009/0029252 A1 claims, paragraphs [0046], [0066], examples 1-1 CN 101355146 A KR 10-2009-0010882 A	
JP 2017-084759 A	18.05.2017	(Family: none)	
WO 2019/151026 A1	08.08.2019	(Family: none)	
WO 2019/065766 A1	04.04.2019	CN 111133615 A	
CN 102931413 A	13.02.2013	(Family: none)	
WO 2019/107032 A1	06.06.2019	(Family: none)	
WO 2018/179970 A1	04.10.2018	US 2020/0035999 A1 claims CN 110462891 A	
JP 2016-110876 A	20.06.2016	KR 10-2016-0069458 A	
WO 2015/105167 A1	16.07.2015	EP 3093910 A1 claims KR 10-2016-0081969 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0566(2010.01)i FI: H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M4/36 A; H01M4/38 Z; H01M10/0566; H01M10/052		
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）） H01M4/13; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0566 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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
Y	JP 2009-026691 A (ソニー株式会社) 05.02.2009 (2009-02-05) 特許請求の範囲, 段落0028, 0048, 実施例1-1	1-8, 10
Y	JP 2017-084759 A (大阪瓦斯株式会社) 18.05.2017 (2017-05-18) 特許請求の範囲, 段落0018-0019, 0040, 実施例1	1-8, 10
Y	WO 2019/151026 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 08.08.2019 (2019-08-08) 特許請求の範囲, 実施例, 図1	6-8
Y	WO 2019/065766 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 04.04.2019 (2019-04-04) 特許請求の範囲, 実施例, 図1	6-8
A	CN 102931413 A (CHINA ELECTRONIC TECHNOLOGY GROUP CORPORATION NO.18 RESEARCH INSTITUTE) 13.02.2013 (2013-02-13) 段落0018	1-10
<input checked="" 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	“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 “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 “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	22.03.2021	国際調査報告の発送日 20.04.2021
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） 鈴木 雅雄 4X 3493 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2019/107032 A1 (パナソニック I P マネジメント株式会社) 06.06.2019 (2019 - 06 - 06) 特許請求の範囲	1-10
A	WO 2018/179970 A1 (パナソニック I P マネジメント株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) 特許請求の範囲	1-10
A	JP 2016-110876 A (三星エスディアイ株式会社) 20.06.2016 (2016 - 06 - 20) 特許請求の範囲	1-10
A	WO 2015/105167 A1 (昭和電工株式会社) 16.07.2015 (2015 - 07 - 16) 特許請求の範囲	1-10

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/JP2021/002529

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-026691 A	05.02.2009	US 2009/0029252 A1 特許請求の範囲, 段落 0046, 0066, 実施例1-1 CN 101355146 A KR 10-2009-0010882 A	
JP 2017-084759 A	18.05.2017	(ファミリーなし)	
WO 2019/151026 A1	08.08.2019	(ファミリーなし)	
WO 2019/065766 A1	04.04.2019	CN 111133615 A	
CN 102931413 A	13.02.2013	(ファミリーなし)	
WO 2019/107032 A1	06.06.2019	(ファミリーなし)	
WO 2018/179970 A1	04.10.2018	US 2020/0035999 A1 特許請求の範囲 CN 110462891 A	
JP 2016-110876 A	20.06.2016	KR 10-2016-0069458 A	
WO 2015/105167 A1	16.07.2015	EP 3093910 A1 特許請求の範囲 KR 10-2016-0081969 A	