

(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 2023/162961 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/006172

(22) 国際出願日: 2023年2月21日(21.02.2023)

(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 2022-027559 2022年2月25日(25.02.2022) JP

(71) 出願人: パナソニックエナジー株式会社 (PANASONIC ENERGY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708511 大阪府守口市松下町1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 浦木 洋子(URAKI Yoko).

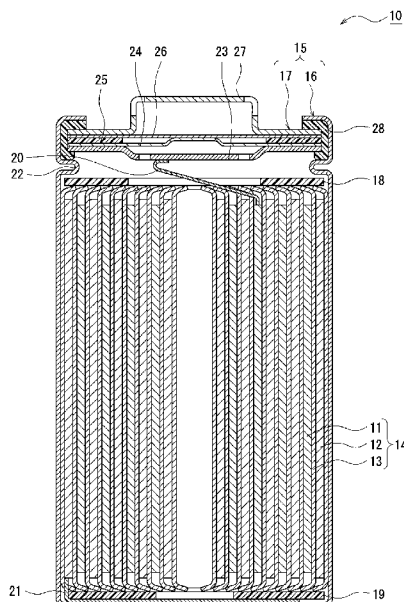
(74) 代理人: 弁理士法人 Y K I 国際特許事務所(YKI Intellectual Property Attorneys); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 Tokyo (JP).

(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, 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.

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

(54) 発明の名称: 二次電池用負極及び二次電池

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a negative electrode for secondary batteries, the negative electrode being capable of suppressing decrease in the charge/discharge cycle characteristics of a battery. This negative electrode for secondary batteries comprises a negative electrode collector and a negative electrode mixture layer that is formed on the negative electrode collector, while being characterized in that: the negative electrode mixture layer contains a conductive material and a negative electrode active material that contains an Si-containing material; a conductive layer that is covered with a conductive carbon is formed on the surface of the Si-containing material; the coverage of the conductive layer is 30% to 70%; and the conductive material contains carbon nanotubes, each of which has a sulfonic group.

(57) 要約: 電池の充放電サイクル特性の低下を抑制することが可能な二次電池用負極を提供する。二次電池用負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に形成された負極合材層とを備え、前記負極合材層は、Si含有材料を含む負極活物質と、導電材とを含み、前記Si含有材料の表面に、導電性炭素で被覆された導電層が形成され、前記導電層の被覆率は30%~70%であり、前記導電材は、スルホン基を有するカーボンナノチューブを含むことを特徴とする。

[続葉有]

(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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：二次電池用負極及び二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、二次電池用負極及び二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解液二次電池等の二次電池用の負極には、炭素系材料を使用するのが一般的であるが、電池の高容量化のために、S i 含有材料を負極に使用することが検討されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ ($0 < z < 2$) で表されるリチウムシリケート相と、前記リチウムシリケート相中に分散したシリコン粒子とを含むS i 含有材料を負極活物質として使用した二次電池用負極が開示されている。また、例えば、特許文献2～4には、S i 含有材料の負極活物質と、カルボキシル基等の官能基を有するカーボンナノチューブとを含む二次電池用負極が開示されている（特許文献2～4）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2016／035290号

特許文献2：特開2021－176140号公報

特許文献3：特開2007－242386号公報

特許文献4：特表2009－507338号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、S i 含有材料は、充放電時の体積変化（膨張・収縮）が大きいため、充放電を繰り返すと、S i 含有材料の大きな体積変化により、S i 含有材料が含まれる負極合材層の導電パスが切断されてしまい、充放電サイクル特性が低下し易いという問題がある。

[0006] そこで、本開示は、電池の充放電サイクル特性の低下を抑制することが可

能な二次電池用負極、及び当該二次電池用負極を備える二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の一態様である二次電池用負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に形成された負極合材層とを備え、前記負極合材層は、S i 含有材料を含む負極活物質と、導電材とを含み、前記S i 含有材料の表面に、導電性炭素で被覆された導電層が形成され、前記導電層の被覆率は30%～70%であり、前記導電材は、スルホン基を有するカーボンナノチューブを含むことを特徴とする。

[0008] また、本開示の一態様である二次電池は、上記の二次電池用負極を備えることを特徴とする。

発明の効果

[0009] 本開示によれば、電池の充放電サイクル特性の低下を抑制することが可能な二次電池用負極、及び当該二次電池用負極を備える二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]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] 以下、実施形態の一例について詳細に説明する。実施形態の説明で参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された構成要素の寸法比率などは、現物と異なる場合がある。

[0012] 図1は、実施形態の一例である二次電池の模式断面図である。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、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（所謂ラミネート型）などが例示できる。

[0013] 電解質は、例えば、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 LiPF_6 等のリチウム塩が使用される。なお、電解質は非水電解質に限定されず、水系溶媒を含む水系電解質であってもよい。また電解質は、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。

[0014] 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。

[0015] 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、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。

[0016] 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。

[0017] 以下に、正極11、負極12、セパレータ13について詳述する。

[0018] [正極]

正極11は、正極集電体と、正極集電体上に配置された正極合材層とを備える。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。正極合材層は、例えば、正極活物質、結着材、導電材等を含んで構成される。正極合材層は、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、結着材、導電材等を含む正極合材スラリーを正極集電体上に塗布し、塗膜を乾燥、圧延して、正極合材層を正極集電体上に形成することにより製造できる。

[0019] 正極活物質は、例えば、可逆的にリチウムを挿入・脱離可能なリチウム複合酸化物である。リチウム複合酸化物に含有される金属元素としては、例えば、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。好適なリチウム複合酸化物の一例としては、一般式 $LiMO_2$ （MはNi及びXであり、XはNi以外の金属元素であり、Niの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して50モル%以上95モル%以下である）で表される複合酸化物が挙げられる。上記式中のXは、例えば、Co、Mn、Al、B、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、In、S

n、T a、W等が挙げられる。

[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、グラフェン、カーボンナノチューブ等の繊維状炭素、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）、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）又はその塩、ポリアクリル酸（PAA）又はその塩（PAA-Na、PAA-K等、また部分中和型の塩であってもよい）、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリビニルアルコール（PVA）等が挙げられる。

[0021] [負極]

負極12は、負極集電体と、負極集電体上に配置された負極合材層とを備える。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。

[0022] 負極合材層は、Si含有材料を含む負極活物質と、導電材とを含む。導電材は、スルホン基を有するカーボンナノチューブを含む。負極合材層は、その他に、結着材等を含んでもよい。

[0023] 負極12は、例えば、負極活物質、導電材、結着材等を含む負極合材スラリーを負極集電体上に塗布し、塗膜を乾燥、圧延して、負極合材層を負極集電体上に形成することにより製造できる。

[0024] 負極活物質であるSi含有材料としては、例えば、Si粒子、Siを含む合金粒子、及びSiを含む複合粒子等が挙げられる。これらは、単独でもよく、2種類以上を組み合わせてもよい。

[0025] Si粒子は、一般的に、気相法やシリコン切粉を微粉砕すること等により得られるが、どのような方法で製造されたものでもよい。Siを含む合金粒子は、例えば、Siと、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属、またはこれらの組合せから選択される金属と、を含む合金が挙げら

れる。

[0026] Siを含む複合粒子は、例えば、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、を含む。リチウムイオン導電相は、例えば、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。

[0027] 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種の元素を含むことが好ましい。中でも、シリケート相は、リチウムイオン伝導性が高い等の点から、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。

[0028] リチウムシリケート相は、例えば、式： $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$ ($0 < z < 2$) 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。

[0029] ケイ素酸化物相中にSi粒子が分散した複合粒子は、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粒子は、例えば、一般式 Si_xC_y ($0 < x \leq 1$ 及び $0 < y \leq 1$ の範囲が好ましい) で表される。

[0030] 複合粒子を構成するSi粒子の含有量は、例えば、30質量%～80質量%であり、35質量%～75質量%であり、又は55質量%～70質量%の範囲である。Si粒子の含有量は、Si-NMRにより測定できる。

(Si-NMRの測定条件)

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 CPMA S-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：1200sec

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

[0031] 複合粒子を構成するSi粒子の結晶子サイズは、例えば、10nm～30nmであり、又は15nm～25nmである。Si粒子の結晶子サイズは、Si粒子のX線回折パターンのSi(111)面に帰属される解析ピークの半値幅からシェラーの式により算出される。

[0032] 複合粒子を構成するSi粒子の平均粒径は、初回充電前において、例えば、500nm以下であり、初回充電後では、例えば、400nm以下である。Si粒子の平均粒径は、複合粒子の断面をSEM（走査型電子顕微鏡）により観察し、任意の100個のSi粒子の最大径を平均して求めた値である。

[0033] Si含有材料の表面には、導電性炭素で被覆された導電層が形成されている。Si含有材料の表面に形成されている導電層の被覆率は、30%～70%の範囲であることが好ましく、40%～60%の範囲であることがより好ましい。導電層の被覆率が30%未満であると、30%～70%の範囲である場合と比べて、Si含有材料自体の導電性が低下すると推察される。また、導電層の被覆率が70%を超えると、30%～70%の範囲である場合と比べて、後述するカーボンナノチューブが、Si含有材料に吸着し難くなり、Si含有材料の粒子間の抵抗が高くなると推察される。そして、いずれの場合も、充放電の繰り返しによるSi含有材料の体積変化により、負極合材層の導電パスが切断され易くなり、充放電サイクル特性の低下に繋がると考えられる。

[0034] 導電層は、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。熱処理を行う熱処理装置としては、例えば、熱風炉、ホットプレス、ランプ、シースヒーター、セラミックヒーター、ロータリーキルンなどを使用できる。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層を形成してもよい。導電層の被覆率の調整は、例えばCVD法であれば処理時間を制御すればよく、熱処理であれば、例えば、焼成時間、焼成温度を制御すればよい。

[0035] 導電層の被覆率はXPS（X線光電子分光法）により測定することができる。

（XPSの測定条件）

装置：ULVAC-PHI社製、PHI Quanter a SXM

X線源：Al-mono、15kV／25W

分析面積：300μm×800μm

光電子取り出し角：45°

中和条件：電子+フローティングイオン

パスエネルギー：55eV

測定時間：60ms／step

[0036] 上記測定条件でXPS測定を行い、例えば、検出されたC、Li、Siの原子濃度（at%）を以下の式に当てはめることにより、導電層の被覆率を算出できる。

$$\text{導電層の被覆率 (\%)} = \text{C (at\%)} / (\text{C (at\%)} + \text{Li (at\%)} + \text{Si (at\%)})$$

[0037] 負極活物質は、Si含有材料と比べて充放電時の膨張収縮の度合いが小さい負極材料を含むことが好ましい。負極材料としては、可逆的にリチウムを挿入・脱離可能な炭素材料を含むことが好ましい。炭素材料としては、例えば、黒鉛、易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素等が挙げられる。中でも、充放電の安定性に優れ、不可逆容量の少ない黒鉛が好ましい。黒鉛とは、黒鉛結晶を有する材料であり、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。

[0038] Si 含有材料の含有量は、例えば、電池の高容量化や充放電サイクル特性の低下抑制等の点で、負極活物質の総質量に対して、1 質量%～15 質量%の範囲であることが好ましい。負極活物質として使用する炭素材料の含有量は、負極活物質の総質量に対して、85 質量%～99 質量%であることが好ましい。負極活物質の含有量は、負極合材層の総質量に対して、例えば、85 質量%以上であり、90 質量%以上であり、又は95 質量%以上である。

[0039] 負極合材層に含まれる導電材は、スルホン基を有するカーボンナノチューブを含む。負極合材層を形成する際には、カーボンナノチューブのスルホン基と、導電層で被覆されていないSi 含有材料の露出部分とが相互作用して、選択的にスルホン基を有するカーボンナノチューブがSi 含有材料の露出部に吸着すると考えられる。これにより、充放電の繰り返しによって、Si 含有材料に大きな体積変化が生じて、負極合材層の導電パスの切断が抑えられ、充放電サイクル特性の低下が抑制されることが考えられる。なお、前述したように、導電層の被覆率が70%を超えると、Si 含有材料の露出部分が少なく、露出部に吸着するカーボンナノチューブが減少してしまうため、充放電サイクル特性の低下に繋がる。

[0040] 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が、例えば、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

ル状等の形態が挙げられる。

[0041] 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より抑制する等の点で、 $0.5\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であることがより好ましい。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。

[0042] カーボンナノチューブの最外周径は、例えば、充放電サイクル特性の低下をより抑制する等の点で、 $0.5\text{nm}\sim 20\text{nm}$ であることが好ましく、 $1\text{nm}\sim 10\text{nm}$ の範囲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。

[0043] カーボンナノチューブ中のスルホン基量は、Si含有材料の露出部への吸着性等の点で、例えば、 $0.01\sim 0.25\text{mmol/g}$ であることが好ましい。

[0044] カーボンナノチューブにスルホン基を付与する方法としては、特に限定されないが、例えば、カーボンナノチューブを硫酸と硝酸の混酸中に添加し、所定時間反応させることにより、カーボンナノチューブにスルホン基を付与することができる。反応中は、混酸を攪拌することが望ましい。反応時間は特に限定されないが、例えば、1時間以上が望ましい。また、反応温度は特に限定されないが、 $20^{\circ}\text{C}\sim 45^{\circ}\text{C}$ の範囲が望ましい。

[0045] カーボンナノチューブに付与したスルホン基の分析は、TPD-MS（加熱発生ガス分析）により行うことができる。

（TPD-MSの測定条件）

測定装置：ガスクロマトグラフ質量分析計（GC部：Agilent Technologies社製 7890、MS部：MS-60030BU）

温度条件： 100°C から 1000°C まで、 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温させ、10分保持

キャリアガス：ヘリウム

流量：50 mL/min

測定質量数： $m/z = 10 \sim 600$

[0046] 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より抑制する等の点で、負極活物質の総質量に対して、0.01質量%～1質量%であることが好ましく、0.01質量%～0.1質量%であることがより好ましい。

[0047] 導電材は、カーボンナノチューブに加え、カーボンナノチューブ以外の導電材を含んでいてもよい。カーボンナノチューブ以外の導電材としては、例えば、カーボンプラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等が挙げられる。

[0048] 結着材は、例えば、正極11で例示した結着材等が挙げられる。結着材の含有量は、例えば、負極活物質の総質量に対して0.5質量%～10質量%の範囲でよい。

[0049] [セパレータ]

セパレータ13は、例えば、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。

実施例

[0050] 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。

[0051] <実施例1>

[Si含有材料の作製]

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、この混合物を950℃空气中で10時間焼成することにより、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ で表されるリチウムシリケートを得た。このリチウムシリケートを平均粒径が10 μm になるように粉砕した。

[0052] 上記リチウムシリケートと、シリコン粉末とを、50 : 50の質量比で混合した。この混合物を遊星ボールミルのポットに充填し、このポットに、SUS製ボール（直径20mm）を24個入れて、不活性雰囲気中で、200rpmで50時間、混合物を粉砕処理した。次に、不活性雰囲気中で、粉砕処理した混合物をホットプレス機により加圧し、そして、加圧した状態で、800℃で4時間焼成することにより、Si含有材料を得た。このSi含有材料を粉砕し、40 μm のメッシュに通した。

[0053] 得られたSi含有材料と石炭ピッチとを混合し、この混合物を不活性雰囲気中で、800℃で焼成し、Si含有材料の表面に導電性炭素で被覆された導電層を形成した。導電層を形成したSi含有材料を篩にかけて、平均粒径を5 μm に調整した。導電層の被覆量は、Si含有材料と導電層との総質量に対して、5質量%にした。

[0054] XPSにより測定される導電層の被覆率は45%であった。また、Si-NMRにより測定されるSi粒子の含有量は、50質量%であった。

[0055] [スルホン基を有するカーボンナノチューブの作製]

繊維長5 μm 、最外周径2 μm のカーボンナノチューブを、硫酸／硝酸の混酸中に投入し、40℃で12時間の攪拌処理を行った。処理後、ガラスフィルターでろ過し、ガラスフィルター上に残ったカーボンナノチューブを純水で洗浄した後、一晩自然乾燥した。乾燥後の試料をTPD-MSにより分析したところ、スルホン基が確認された。したがって、実施例では、上記試料を、スルホン基を有するカーボンナノチューブとして使用した。

[0056] [負極の作製]

導電層が形成されたSi含有材料と黒鉛とを、8 : 92の質量比で混合した。この混合物を負極活物質として使用した。そして、負極活物質と、スルホン基を有するカーボンナノチューブと、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 : 0.02 : 1.0 : 1.0の質量比で混合した。この混合物に適量の水を添加して、負極合材スラリーを調製した。当該負極合材スラリーを厚み10 μ mの銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた。圧延ローラーを用いて乾燥した塗膜を圧延して、負極集電体の両面に負極合材層が形成された負極を作製した。

[0057] [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（MEC）とを、30 : 70の体積比で混合した。当該混合溶媒に、 LiPF_6 を1.4モル/Lの濃度となるように溶解した。さらに、電解液の全量に対して、2質量%のビニレンカーボネート（VC）を溶解させた。これを実施例の電解液として使用した。

[0058] [非水電解液二次電池の作製]

金属Liと負極との間に、ポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータを配置して、これらを巻回した後、偏平状に成形して、巻回型電極体を作製した。この電極体及び上記電解液をアルミラミネートで構成された外装体に収容した後、外装体内部を減圧して、セパレータに電解液を含浸させた後、外装体の開口部を封止して、二次電池を作製した。

[0059] <実施例2>

負極の作製において、負極活物質と、スルホン基を有するカーボンナノチューブと、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 : 0.01 : 1.0 : 1.0の質量比で混合したこと以外は、実施例1と同様に二次電池を作製した。

[0060] <実施例3>

負極の作製において、負極活物質と、スルホン基を有するカーボンナノチューブと、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 : 0.03 : 1.0 : 1.0の質量比で混合したこと以外は、実施例1と同様に二次電池を作製した。

[0061] ＜実施例 4＞

焼成条件等を調整して、導電層の被覆率が 30%である Si 含有材料を作製した。この Si 含有材料を使用したこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0062] ＜実施例 5＞

焼成条件等を調整して、導電層の被覆率が 70%である Si 含有材料を作製した。この Si 含有材料を使用したこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0063] ＜比較例 1＞

負極の作製において、カーボンナノチューブを使用しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。

[0064] ＜比較例 2＞

負極の作製において、スルホン基を付与していないカーボンナノチューブを使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。

[0065] ＜比較例 3＞

負極の作製において、スルホン基を付与していないカーボンナノチューブを使用したこと以外は、実施例 3 と同様にして二次電池を作製した。

[0066] ＜比較例 4＞

導電層の被覆量等を調整して、導電層の被覆率が 25%である Si 含有材料を作製した。この Si 含有材料を使用したこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0067] ＜比較例 5＞

焼成条件等を調整して、導電層の被覆率が 75%である Si 含有材料を作製した。この Si 含有材料を使用したこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0068] ＜比較例 6＞

スルホン基の代わりにカルボキシル基を有するカーボンナノチューブを使用したこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0069] [充放電サイクル試験]

各実施例及び各比較例の二次電池を、25℃の温度環境下で、定電流充電（電流0.1A、終止電圧0.005V）した後、定電圧充電（電圧0.005V、終止電流0.01A）した。その後、定電流放電（電流0.1A、終止電圧1.5V）した。この充放電を1サイクルとして、10サイクル行った。以下の式により、各実施例及び各比較例の二次電池の充放電サイクルにおける容量維持率を算出した。なお、容量維持率が高いほど、サイクル特性の低下が抑制されていることを示している。

$$\text{容量維持率 (\%)} = (\text{10サイクル目の放電容量} / \text{1サイクル目の放電容量}) \times 100$$

[0070] 表1に、各実施例及び各比較例における試験結果をまとめた。但し、容量維持率は、実施例1の結果を基準（100%）として、その他の実施例及び比較例の結果を示している。

[0071] [表1]

	カーボンナノチューブ		S i 含有材料	容量維持率
	スルホン基	含有量	導電層被覆率	
実施例 1	あり	0. 02wt%	45%	100. 0%
実施例 2	あり	0. 01wt%	45%	99. 9%
実施例 3	あり	0. 03wt%	45%	100. 1%
実施例 4	あり	0. 02wt%	30%	99. 7%
実施例 5	あり	0. 02wt%	70%	99. 1%
比較例 1	なし	－	45%	93. 7%
比較例 2	なし	0. 02wt%	45%	98. 3%
比較例 3	なし	0. 03wt%	45%	98. 7%
比較例 4	あり	0. 02wt%	20%	97. 5%
比較例 5	あり	0. 02wt%	75%	98. 3%
比較例 6	なし (カルボキシル基あり)	0. 02wt%	45%	98. 8%

[0072] 実施例1～5はいずれも、比較例1～6より、高い容量維持率を示した。このことから、負極活物質として、被覆率が30%～70%である導電性炭素の導電層が形成されたSi含有材料を含む負極活物質と、スルホン基を有するカーボンナノチューブを含む導電材とを有する負極を使用することで、

充放電サイクル特性の低下を抑制することができる。

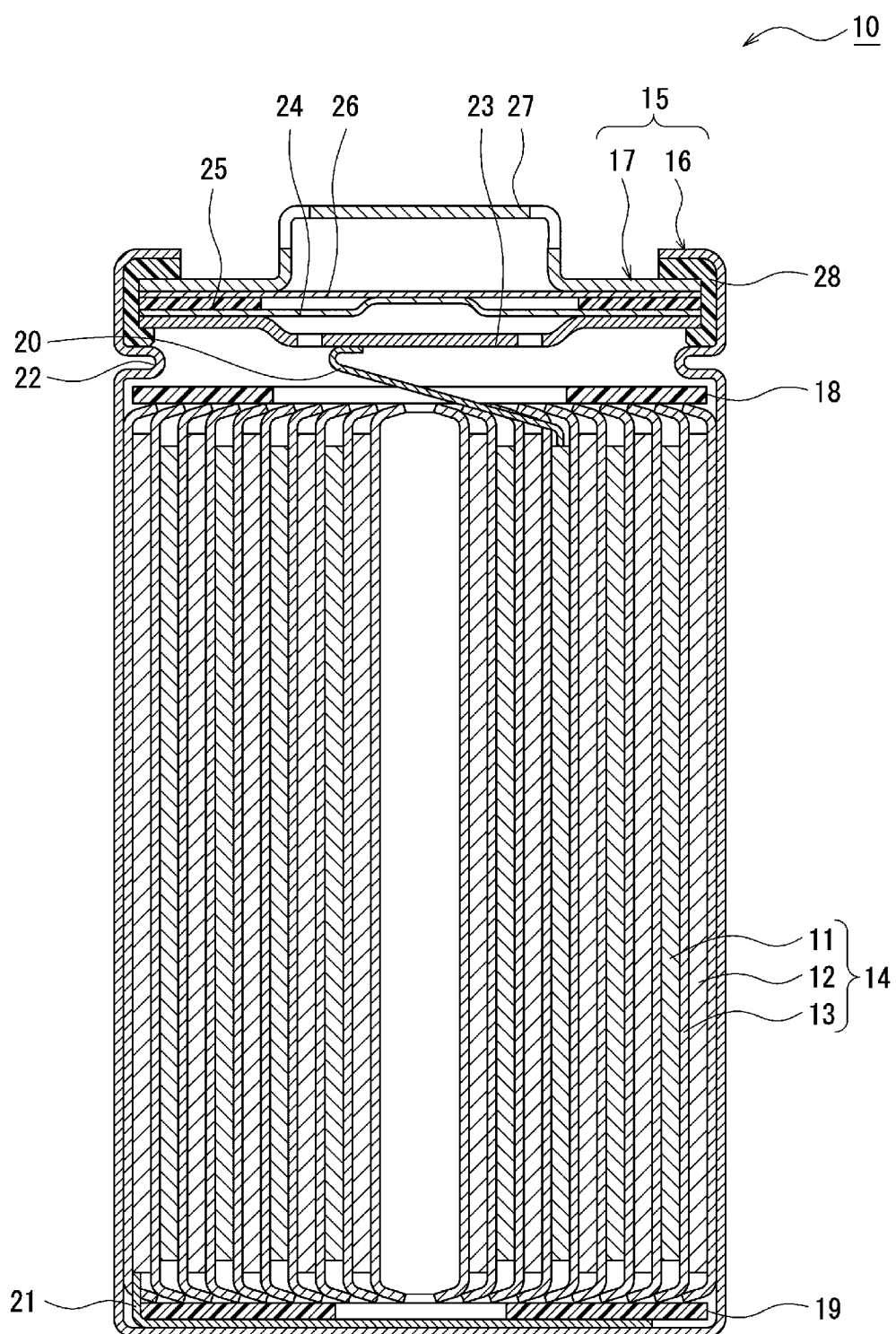
符号の説明

[0073] 10 非水電解液二次電池、11 正極、12 負極、13 セパレータ、14 電極体、15 電池ケース、16 ケース本体、17 封口体、18, 19 絶縁板、20 正極リード、21 負極リード、22 張り出し部、23 フィルタ、24 下弁体、25 絶縁部材、26 上弁体、27 キャップ、28 ガスケット。

請求の範囲

- [請求項1] 負極集電体と、前記負極集電体上に形成された負極合材層とを備える二次電池用負極であって、
- 前記負極合材層は、S i 含有材料を含む負極活物質と、導電材とを含み、
- 前記S i 含有材料の表面に、導電性炭素で被覆された導電層が形成され、前記導電層の被覆率は30%～70%であり、
- 前記導電材は、スルホン基を有するカーボンナノチューブを含む、二次電池用負極。
- [請求項2] 前記S i 含有材料は、リチウムシリケート相と、前記リチウムシリケート相内に分散しているS i 粒子とを有する複合粒子を含む、請求項1に記載の二次電池用負極。
- [請求項3] 前記導電層の被覆率は、40%～50%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繊維長は、0.5 μm ～500 μm 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最外径は、0.5 nm～20 nm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] 前記負極活物質は、炭素材料を含み、
- 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質量に対して、0.01質量%～1.0質量%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] 請求項1～6のいずれか1項に記載の二次電池用負極を備える、二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/006172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/134**(2010.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i

FI: H01M4/134; H01M4/36 A; H01M4/36 C; H01M4/36 E; H01M4/38 Z; H01M4/62 Z

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)

H01M4/00-62

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.
Y	WO 2014/148043 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 25 September 2014 (2014-09-25) claims, examples, paragraphs [0004], [0005], [0015]	1-7
Y	JP 2022-500835 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 04 January 2022 (2022-01-04) claims, paragraph [0055]	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

“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

12 April 2023

Date of mailing of the international search report

25 April 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/JP2023/006172

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2014/148043	A1	25 September 2014	US	2016/0049639	A1	
				claims, examples, paragraphs [0004], [0005], [0015]			
				CN	105074973	A	
JP	2022-500835	A	04 January 2022	US	2022/0052320	A1	
				claims, paragraph [0061]			
				WO	2020/186799	A1	
				EP	3942628	A1	
				CN	109980199	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: H01M4/134; H01M4/36 A; H01M4/36 C; H01M4/36 E; H01M4/38 Z; H01M4/62 Z														
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）） H01M4/00-62														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			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				
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												
Y	WO 2014/148043 A1（三洋電機株式会社）25.09.2014（2014 - 09 - 25） 特許請求の範囲、実施例、段落 0004 - 0005、0015	1-7												
Y	JP 2022-500835 A（寧徳新能源科技有限公司）04.01.2022（2022 - 01 - 04） 特許請求の範囲、段落 0055	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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 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、一般的技术水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 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、一般的技术水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 12. 04. 2023	国際調査報告の発送日 25. 04. 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） 松嶋 秀忠 4X 2664 電話番号 03-3581-1101 内線 3435													

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/JP2023/006172

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2014/148043	A1	25.09.2014	US 2016/0049639 A1 請求の範囲、実施例、段落 0 0 0 4 - 0 0 0 5、0 0 1 5 CN 105074973 A	
JP	2022-500835	A	04.01.2022	US 2022/0052320 A1 請求の範囲、段落 0 0 6 1 WO 2020/186799 A1 EP 3942628 A1 CN 109980199 A	