

(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3月2日(02.03.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/026642 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0565 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/023708

(22) 国際出願日: 2022年6月14日(14.06.2022)

(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 2021-138654 2021年8月27日(27.08.2021) JP
特願 2022-006497 2022年1月19日(19.01.2022) 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
大阪府大阪市中心区城見2丁目1
番61号 Osaka (JP).

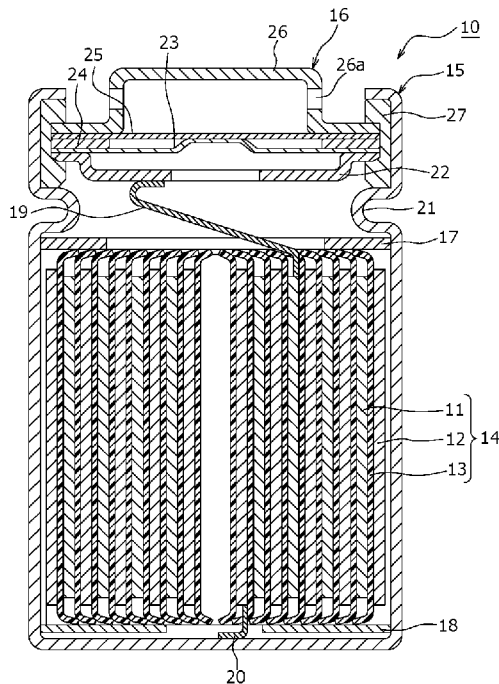
(72) 発明者: 浅野 和子 (ASANO Kazuko). 沖 雪
尋 (OKI Yukihiko). 竹田 菜々美 (TAKEDA
Nanami). 日比野 光宏 (HIBINO Mitsuhiro).

(74) 代理人: 特許業務法人 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, 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, 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.

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM ION BATTERY

(54) 発明の名称: 負極活物質、及びリチウムイオン電池



(57) Abstract: The present invention provides: a negative electrode active material which has a $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ crystal structure, while having a high weight energy density; and a lithium ion battery which uses this negative electrode active material. A negative electrode active material according to one embodiment of the present disclosure is contained in a negative electrode of a lithium ion battery, and is represented by general formula $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ (wherein M comprises at least one of La and Ca; Me comprises at least one element that is selected from the group consisting of Mn, Ni, Fe and Co; and X comprises at least one element that is selected from the group consisting of Ge, Si, Sn and Al). With respect to the XRD pattern obtained by XRD measurement wherein Cu is used for an anticathode, the half-value width of the diffraction peak of the (1 17 1) plane of the negative electrode active material is 0.4713° or more.

(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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ 型結晶構造を有しつつ、重量エネルギー密度が高い負極活物質、及びこれを用いたリチウムイオン電池を提供する。本開示の一態様である負極活物質は、リチウムイオン電池の負極に含まれる負極活物質であって、一般式 $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ (式中、MはLa及びCaの少なくともいずれか一方を含み、MeはMn、Ni、Fe、及びCoからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含み、XはGe、Si、Sn、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む) で表され、対陰極にCuを用いたXRD測定により得られるXRDパターンにおいて、負極活物質の (1 1 7 1) 面の回折ピークの半値幅は、 0.4713° 以上である。

明 細 書

発明の名称：負極活物質、及びリチウムイオン電池

技術分野

[0001] 本開示は、負極活物質、及びリチウムイオン電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン（ Li イオン）が正極と負極の間を移動することにより充放電が行われるリチウムイオン電池が広く普及している。近年、このリチウムイオン電池の負極に含まれる負極活物質には、黒鉛の他に、黒鉛より高容量の Si が用いられている。しかし、 Si は充放電時の体積変化が大きく、充放電の繰り返しによる電池容量の低下が起こりやすいという問題がある。

[0003] そこで、高容量のリチウムイオン電池の負極活物質として、 Si 以外の各種合金が検討されており、例えば特許文献1には、負極活物質として、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ 型結晶構造を有する合金を利用することが記載されている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Shinsuke Matsuno et al, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ Ternary Intermetallic Phase for Lithium Insertion and Deinsertion, Electrochemical and Solid-State Letters, volume 8(4), A234-A236, (2005).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、非特許文献1に記載された $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ 型結晶構造を有する合金は、黒鉛と比較して、体積エネルギー密度は高いが、重量エネルギー密度が低い。

[0006] 本開示の目的は、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ 型結晶構造を有しつつ、重量エネルギー密度が高い負極活物質、及びこれを用いたリチウムイオン電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の一態様である負極活物質は、リチウムイオン電池の負極に含まれる負極活物質であって、一般式 $M_3Me_2X_7$ （式中、MはLa及びCaの少なくともいずれか一方を含み、MeはMn、Ni、Fe、及びCoからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含み、XはGe、Si、Sn、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む）で表され、対陰極にCuを用いたXRD測定により得られるXRDパターンにおいて、負極活物質の（1 1 7 1）面の回折ピークの半値幅は、 0.4713° 以上であることを特徴とする。

[0008] 本開示の一態様であるリチウムイオン電池は、上記負極活物質を含む負極と、正極と、非水電解質とを備える。

発明の効果

[0009] 本開示に係る負極活物質によれば、重量エネルギー密度を高くすることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施形態の一例である円筒形のリチウムイオン電池の縦方向断面図である。

[図2]実施例及び比較例の試験セルに含まれる負極活物質のXRDパターンを示す。

発明を実施するための形態

[0011] リチウムイオン電池の高容量化のために、黒鉛にSiを混合させた負極活物質が使用されている。しかし、Siは高価であり、また、Siを含有することでリチウムイオン電池のサイクル特性が悪くなることから、Si以外の各種合金が負極活物質として注目されている。例えば、高容量のリチウムイオン電池の負極活物質として、特許文献1には $La_3Ni_2Sn_7$ 型結晶構造を有する合金が開示されている。しかし、特許文献1に開示された合金は、黒鉛と比較して、体積エネルギー密度は高いが、重量エネルギー密度が低い。本発明者らは、鋭意検討した結果、対陰極にCuを用いたXRD測定により得られるXRDパターンにおいて、負極活物質の（1 1 7 1

）面の回折ピークの半値幅を 0.4713° 以上とすることで、重量エネルギー密度を高くすることができることを見出した。

[0012] 以下、本開示に係る負極活物質、及び当該負極活物質を用いたリチウムイオン電池の実施形態の一例について詳細に説明する。リチウムイオン電池では、正極と負極との間をリチウムイオンが移動することにより充放電が行われる。以下では、巻回型の電極体が有底円筒形状の外装缶に收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交互に積層された積層型の電極体であってもよい。また、以下では液体状の非水電解質を例示するが、非水電解質は、液体に限定されず、固体であってもよい。

[0013] 図1は、実施形態の一例である円筒形のリチウムイオン電池10の縦方向断面図である。図1に示すリチウムイオン電池10は、電極体14及び非水電解質（図示せず）が外装体15に收容されている。電極体14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構造を有する。非水電解質の溶媒（有機溶媒）としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、ケトン類、エステル類等を用いることができ、これらの溶媒は2種以上を混合して用いることができる。2種以上の溶媒を混合して用いる場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒を用いることが好ましい。例えば、環状カーボネートとしてエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）等を用いることができ、鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、及びジエチルカーボネート（DEC）等を用いることができる。非水電解質の電解質塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等及びこれらの混合物を用いることができる。溶媒に対する電解質塩の溶解量は、例えば $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ とすることができる。なお、以下では、説明の便宜上、封口体16側を「上」

、外装体 15 の底部側を「下」として説明する。

[0014] 外装体 15 の開口端部が封口体 16 で塞がれることで、リチウムイオン電池 10 の内部は、密閉される。電極体 14 の上下には、絶縁板 17, 18 がそれぞれ設けられる。正極リード 19 は絶縁板 17 の貫通孔を通して上方に延び、封口体 16 の底板であるフィルタ 22 の下面に溶接される。リチウムイオン電池 10 では、フィルタ 22 と電氣的に接続された封口体 16 の天板であるキャップ 26 が正極端子となる。他方、負極リード 20 は絶縁板 18 の貫通孔を通して、外装体 15 の底部側に延び、外装体 15 の底部内面に溶接される。リチウムイオン電池 10 では、外装体 15 が負極端子となる。なお、負極リード 20 が終端部に設置されている場合は、負極リード 20 は絶縁板 18 の外側を通して、外装体 15 の底部側に延び、外装体 15 の底部内面に溶接される。

[0015] 外装体 15 は、例えば有底円筒形状の金属製外装缶である。外装体 15 と封口体 16 の間にはガスケット 27 が設けられ、リチウムイオン電池 10 の内部の密閉性が確保されている。外装体 15 は、例えば側面部を外側からプレスして形成された、封口体 16 を支持する溝入部 21 を有する。溝入部 21 は、外装体 15 の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面でガスケット 27 を介して封口体 16 を支持する。

[0016] 封口体 16 は、電極体 14 側から順に積層された、フィルタ 22、下弁体 23、絶縁部材 24、上弁体 25、及びキャップ 26 を有する。封口体 16 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 24 を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体 23 と上弁体 25 と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 24 が介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、例えば、下弁体 23 が破断し、これにより上弁体 25 がキャップ 26 側に膨れて下弁体 23 から離れることにより両者の電氣的接続が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体 25 が破断し、キャップ 26 の開口部 26a 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、例えば、正極芯体と、正極芯体の表面に設けられた正極合剤層とを有する。正極芯体には、アルミニウムなどの正極 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。正極芯体の厚みは、例えば $10\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ である。正極合剤層は、正極活物質、結着剤、及び導電剤を含み、正極リード 19 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 11 は、例えば正極芯体の表面に正極活物質、結着剤、及び導電剤等を含む正極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して正極合剤層を正極芯体の両面に形成することにより作製できる。

[0019] 正極活物質は、リチウム遷移金属酸化物を主成分として含む。正極活物質は、実質的にリチウム遷移金属酸化物のみから構成されていてもよく、リチウム遷移金属酸化物の粒子表面に酸化アルミニウム、ランタノイド含有化合物等の無機化合物粒子などが固着したものであってもよい。リチウム遷移金属酸化物は、1 種類を用いてもよく、2 種類以上を併用してもよい。

[0020] リチウム遷移金属酸化物に含有される金属元素としては、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B)、マグネシウム (Mg)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga)、ストロンチウム (Sr)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、インジウム (In)、錫 (Sn)、タンタル (Ta)、タングステン (W) 等が挙げられる。好適なリチウム遷移金属酸化物の一例は、一般式： $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_2$ ($0.1 \leq \alpha \leq 1.2$, $0.3 \leq x < 1$, M は Co、Mn、Al の少なくとも 1 種を含む) で表される複合酸化物である。

[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、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、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。

[0022] [負極]

負極12は、例えば、負極芯体と、負極芯体の表面に設けられた負極合剤層とを有する。負極芯体には、銅などの負極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。負極芯体の厚みは、例えば $5\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ である。負極合剤層は、負極活物質及び結着剤を含み、例えば負極リード20が接続される部分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12は、例えば負極芯体の表面に負極活物質、結着剤、及び導電剤等を含む負極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して負極合剤層を負極芯体の両面に形成することにより作製できる。なお、負極12は、負極活物質と銅の粉体とを混合した後に圧縮してペレット状にしたものであってもよい。

[0023] 負極12に含まれる負極活物質は、一般式 $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ （式中、MはLa及びCaの少なくともいずれか一方を含み、MeはMn、Ni、Fe、及びCoからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含み、XはGe、Si、Sn、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む）で表される合金（以下、 $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ 型合金という場合がある）を含む。 $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ 型合金は、例えば、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ である。また、負極12は、 $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ 型合金以外の負極活物質を含んでもよい。 $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ 型合金以外の負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであれば特に限定されず、例えば黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛）、ケイ素（Si）、錫（Sn）等のリチウムと合金化する金属、又はSi、Sn等の金属元素を含む酸化物などを用いることができる。

[0024] 対陰極にCuを用いたXRD測定により得られるXRDパターンにおいて

、 $M_3Me_2X_7$ 型合金の $(1\ 1\ 7\ 1)$ 面の回折ピークの半値幅は、例えば、 0.4713° 以上である。これにより、 $M_3Me_2X_7$ 型合金の重量エネルギー密度を高くすることができる。 $M_3Me_2X_7$ 型合金の $(1\ 1\ 7\ 1)$ 面の回折ピークは、 64° 近傍に検出される。 $M_3Me_2X_7$ 型合金の $(1\ 1\ 7\ 1)$ 面の回折ピークの半値幅の上限値は、例えば、 5° である。なお、一般的な $M_3Me_2X_7$ 型合金の $(1\ 1\ 7\ 1)$ 面の回折ピークの半値幅は、 0.11° 程度であり、本開示に係る $M_3Me_2X_7$ 型合金の転位密 $(1\ 1\ 7\ 1)$ 面の回折ピークの半値幅は、一般的な $M_3Me_2X_7$ 型合金の $(1\ 1\ 7\ 1)$ 面の回折ピークの半値幅に比べて大きい。

[0025] XRD測定は、粉末X線回折装置（線源Cu-K α ）を用いて、以下の条件で行うことができる。

測定範囲： $10^\circ \sim 70^\circ$

スキャン速度： $10^\circ / \text{min}$

[0026] $M_3Me_2X_7$ 型合金の体積基準のメジアン径（D50）は、例えば、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ であってもよく、 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ であってもよい。 $M_3Me_2X_7$ 型合金のD50は、例えば、ボールミルで粉砕することで小さくすることが可能であり、ボールミル処理条件によって調整することができる。D50は、体積基準の粒度分布において頻度の累積が粒径の小さい方から50%となる粒径を意味し、中位径とも呼ばれる。 $M_3Me_2X_7$ 型合金の粒度分布は、レーザー回折式の粒度分布測定装置（例えば、マイクロトラック・ベル株式会社製、MT3000II）を用い、水を分散媒として測定できる。

[0027] 本開示に係る $M_3Me_2X_7$ 型合金は、例えば、以下のようにして作製することができる。

[0028] < $M_3Me_2X_7$ 型合金の作製方法>

（1）原料として、M金属、Me金属、及びX金属を準備し、これらの原料を所定の割合で混合した後にアーク溶解して、 $M_3Me_2X_7$ 型合金の塊を作製する。

（2）作製した $M_3Me_2X_7$ 型合金の塊を石英管に真空封入した後、徐冷炉

でアニールを行う。アニールの条件は、例えば、アニール温度が400℃～1000℃であり、保持時間が10時間～720時間である。

(3) アニール後の $M_3Me_2X_7$ 型合金の塊を例えば、乳鉢または遊星型ボールミルで粉砕処理する。ボールミル処理条件は、例えば、回転速度が100rpm～500rpmであり、処理時間が1時間～720時間である。

(4) ボールミル処理後の $M_3Me_2X_7$ 型合金に対して、例えばメッシュで分級を行い、粗大粒子を取り除く。

[0029] 上記作製方法で作製された $M_3Me_2X_7$ 型合金は、対陰極にCuを用いたXRD測定により得られるXRDパターンにおいて、(1 17 1)面の回折ピークの半値幅が 0.4713° 以上である。ボールミル処理により、粒子が粉砕され粒径が小さくなると共に、ボールミル処理によって遊星型ボールミルによって粉砕・せん断された粒子表面には結晶構造の歪み(欠陥等)が生じ、原子配列の周期性が崩れるため、半値幅がボールミル処理前よりも大きくなると考えられる。この欠陥やボイド等にLiイオンが挿入されていると推察される。

[0030] 負極合剤層に含まれる結着剤には、正極11の場合と同様に、フッ素樹脂、PAN、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂等を用いることができる。水系溶媒を用いて合剤スラリーを調製する場合は、CMC又はその塩、スチレンーブタジエンゴム(SBR)、ポリアクリル酸(PAA)又はその塩、ポリビニルアルコールなどを用いることが好ましい。

[0031] 負極合剤層は、導電剤を含んでもよい。導電剤によって、導電パスを均一化することができる。負極合剤層に含まれる導電剤としては、カーボンブラック(CB)、アセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ(CNT)、グラフェン、黒鉛等のカーボン系粒子が例示できる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。導電剤はCNTを含むことが好ましい。CNTは、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)のいずれであってもよい。SWCNTは、MWCNTより少量で負極合剤層に導電

パスを形成できるので、CNTにはSWCNTが含まれることが好ましい。

[0032] [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オレフィン樹脂、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、耐熱性材料を含む耐熱層が形成されていてもよい。耐熱性材料としては、脂肪族系ポリアミド、芳香族系ポリアミド（アラミド）等のポリアミド樹脂、ポリアミドイミド、ポリイミド等のポリイミド樹脂などが例示できる。

実施例

[0033] 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。

[0034] <実施例1>

[負極活物質の作製]

原料としてLaの金属片、Niのワイヤ、及びSnの金属片を使用した。Laの金属片は、イットリウム製で純度3Nの金属片を一度アーク溶解してガスを抜いた後に表面を金属ブラシで研磨したものを使用した。Niのワイヤは、高純度化学製で純度3Nのφ3mmのものを使用した。Snの金属片は、フルウチ化学製で純度4Nのショット形状のものを使用した。これらの原料をモル比でLa:Ni:Sn=3:2:7の割合で混合した後にアーク溶解してLa₃Ni₂Sn₇の結晶構造を有する合金の塊を得た。この塊を石英管に真空状態で封入した後に、マッフル炉でアニールした。アニールは、室温から300℃/時間で昇温し、680℃に到達後にこの温度で48時間保持し、その後、自然冷却することで実施した。さらに、アニールした合金の塊を乳鉢にて1時間手動で粉碎した後、ジルコニアのボールと共にジルコニアの容器に投入し、遊星型ボールミルを用いて、所定の回転速度で所定時間ボールミル処理を行った。なお、ボールミル処理は、5分行うごとに5分休

止して行った。ボールミル処理後の粉体を $45\ \mu\text{m}$ のメッシュで分級して、粗大粒子を取り除いた。作製した負極活物質（粉体の $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ ）の体積基準のメジアン径（ D_{50} ）は、 $6.8\ \mu\text{m}$ であった。

[0035] [負極の作製]

上記の負極活物質と、 Cu の粉体とを $4:6$ の質量比で混合した後に $5\ \text{MPa}$ の圧力で圧縮して、 $\phi 7.5\ \text{mm}$ 、高さ $0.8\ \text{mm}$ のペレットを作製し、このペレットを負極とした。

[0036] [対極の作製]

負極活物質の特性を調べるために、上記正極ではなく金属リチウム（ Li ）を対極として用いた。一般に、リチウムイオン電池では、正極活物質に LiNiO_2 等のリチウム遷移金属酸化物（ Co 、 Mn 、 Ni などの遷移金属を含むものが一般的である）を用いる。しかしながら、ここでは、正極活物質に依存しない負極活物質そのものの特性を調べるために、電極に一般に用いられる正極活物質ではなく、リチウム金属箔を $\phi 17\ \text{mm}$ に切断して対極として用いた。このような方法は、活物質の評価をするのによく用いられる。

[0037] [非水電解質の作製]

エチレンカーボネート（ EC ）とエチルメチルカーボネート（ EMC ）とを体積比 $1:3$ で混合させた非水溶媒に、電解質塩としての LiPF_6 を $1.0\ \text{mol/L}$ 溶解させて非水電解質を調製した。

[0038] [試験セルの作製]

セパレータを介して上記負極とリチウム金属箔からなる正極を対向配置して電極体を構成し、コイン形の外装缶に電極体を収容した。外装缶に非水電解質を注入した後、外装缶を封止してコイン形の試験セル（非水電解質二次電池）を得た。

[0039] <実施例 2～5>

負極活物質の作製において、遊星型ボールミルを用いたボールミル処理の時間を変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2～5 の試験セルを作製した。実施例 2 から実施例 5 にかけてボールミル処理の時間を長くし

た。即ち、実施例 1～5 において、実施例 1 のボールミル処理時間が最も短く、実施例 5 のボールミル処理時間が最も長かった。

[0040] <比較例 1>

負極活物質の作製において、遊星型ボールミルを用いたボールミル処理を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして試験セルを作製した。

[0041] 実施例 1～5 及び比較例 1 の各試験セルについて、以下の方法で電池容量（充電容量及び放電容量）の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。また、表 1 には、（1 17 1）面の回折ピークの半値幅、及び充放電効率も併せて示す。また、実施例 1、2、4～7（実施例 6、7 については後述する）及び比較例 1 の負極活物質の XRD パターンを図 2 示す。

[0042] [電池容量の評価]

本評価における放電とは、実施例 1 及び比較例 1～5 の負極活物質と LiNiO_2 等で例示される一般に用いられる正極とを組み合わせた電池における放電のことをいう。ここでは、上記コイン形電池は負極を作用極とし金属リチウム（ Li ）を対極としていることから、本来ならば、充電というべきであるが、一般に用いられる正極と負極とを組み合わせた電池における負極の充放電挙動に合わせて、逆の充放電方向の表現をしている。つまり、充電とは作用極となる負極の電位を降下させるように電流を流すことであり、放電とは作用極となる負極の電位を上昇させるように電流を流すことである。

[0043] 電池電圧が 0.01 V に達するまで 2.6 mA の定電流で充電を行った後、2.6 mA の定電流で電池電圧が 1.5 V に達するまで放電を行う充放電サイクルを 2 回行い、2 サイクル目の充電容量と放電容量とを測定した。なお、ここでは充放電に関する記載は、上述のように通常とは逆に記載している。すなわち、充電とは電池電圧が 0 V になるまで作用極の電位を降下させるように電流を流すことであり、放電とは電池電圧が 1 V になるまで作用極の電位を上昇させるように電流を流すことである。

[0044]

[表1]

	(1 17 1)面回折ピーク の半値幅 [°]	電池容量 [mAh/g]		充放電効率 [%]
		充電容量	放電容量	
実施例 1	0.4713	51.1	48.7	95.4
実施例 2	0.6941	106.5	104.4	98.1
実施例 3	1.0785	135.7	132.3	97.5
実施例 4	1.7952	149.1	144.8	97.1
実施例 5	2.2443	135.9	133.0	97.9
比較例 1	0.1114	8.8	7.6	86.0

[0045] 表 1 に示すように、(1 17 1)面の回折ピークの半値幅が0.4713°以上である実施例の試験セルは、当該半値幅が0.1114°である比較例 1 の試験セルと比べて、電池容量が高かった。また、実施例の電池は、比較例 1 の電池と比べて、充放電効率も高かった。

[0046] <実施例 6>

[負極活物質の作製]

原料としてLaの金属片、Niのワイヤ、及びSnの金属片を使用した。Laの金属片は、イットリウム製で純度3Nの金属片を一度アーク溶解してガスを抜いた後に表面を金属ブラシで研磨したものを使用した。Niのワイヤは、高純度化学製で純度3Nのφ3mmのものを使用した。Snの金属片は、フルウチ化学製で純度4Nのショット形状のものを使用した。これらの原料をモル比でLa:Ni:Sn=3:2:7の割合で混合した後にアーク溶解してLa₃Ni₂Sn₇の結晶構造を有する合金の塊を得た。この塊を石英管に真空状態で封入した後に、マッフル炉でアニールした。アニールは、室温から300℃/時間で昇温し、680℃に到達後にこの温度で48時間保持し、その後、自然冷却することで実施した。さらに、アニールした合金の塊を乳鉢にて1時間手動で粉碎した後、ジルコニアのボールと共にジルコニアの容器に投入し、遊星型ボールミルを用いて、所定の回転速度で所定時間ボールミル処理を行った。なお、ボールミル処理は、5分行うごとに5分休止して行った。ボールミル処理後の粉体を45μmのメッシュで分級して、粗大粒子を取り除いた。作製した負極活物質（粉体のLa₃Ni₂Sn₇）の体積基準のメジアン径（D50）は、6.8μmであった。

[0047] [負極の作製]

上記の負極活物質と、結着剤としてのPVDFと、導電剤としてのSWCNTとを、97.6 : 0.4 : 2の質量比で混合し、分散媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いて、負極合剤スラリーを調製した。次に、厚み10 μ mの銅箔からなる負極芯体上に負極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥、圧縮した後、 ϕ 7.5 mmに打ちぬいて負極を得た。

[0048] [試験セルの作製]

実施例1と同様にして、対極及び非水電解質を作製した。対極及び非水電解質と上記負極を用いて、実施例1と同様にして試験セルを作製した。

[0049] <実施例7>

負極活物質の作製において、遊星型ボールミルの回転速度を速くしたこと以外は実施例6と同様にして試験セルを作製した。

[0050] <実施例8>

負極活物質の作製において、遊星型ボールミルの回転速度を速くし、さらにボールミル処理時間を長くしたこと以外は実施例6と同様にして試験セルを作製した。

[0051] <比較例2>

負極活物質の作製において、遊星型ボールミルを用いたボールミル処理を行わなかったこと以外は、実施例6と同様にして試験セルを作製した。

[0052] 実施例6～8及び比較例2の各試験セルについて、以下の方法で電池容量（充電容量及び放電容量）の評価を行った。評価結果を表2に示す。また、表2には、（1 17 1）面の回折ピークの半値幅、及び充放電効率も併せて示す。

[0053] [電池容量の評価]

電池電圧が0.01 Vに達するまで0.05 Cの定電流で充電を行った後、0.05 Cの定電流で電池電圧が1.5 Vに達するまで放電を行う充放電サイクルを2回行い、2サイクル目の充電容量と放電容量とを測定した。

[0054]

[表2]

	(1 17 1)面回折ピーク の半値幅 [°]	電池容量 [mAh/g]		充放電効率 [%]
		充電容量	放電容量	
実施例 6	1.2137	160.3	153.7	95.9
実施例 7	1.3807	239.4	231.0	96.5
実施例 8	2.2343	240.9	233.0	96.7
比較例 2	0.1114	8.0	6.7	86.0

[0055] 表 1 の結果と同様に、実施例の試験セルは、比較例 2 の試験セルに比べて、電池容量及び充放電効率が高かった。

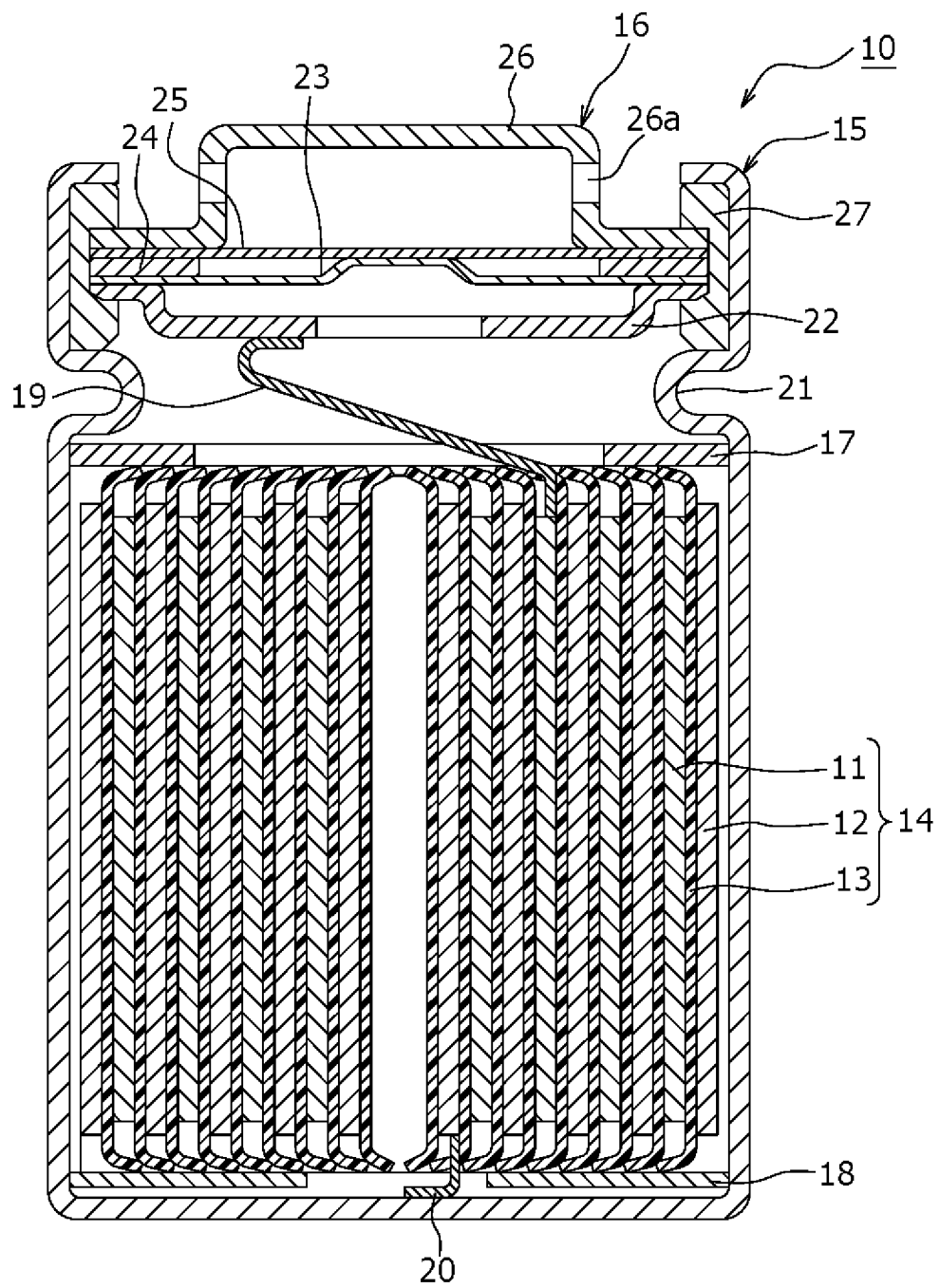
符号の説明

[0056] 1 0 リチウムイオン電池、1 1 正極、始端部、1 2 負極、1 3 セパレータ、1 4 電極体、1 5 外装体、1 6 封口体、1 7, 1 8 絶縁板、1 9 正極リード、2 0 負極リード、2 1 溝入部、2 2 フィルタ、2 3 下弁体、2 4 絶縁部材、2 5 上弁体、2 6 キャップ、2 6 a 開口部、2 7 ガスケット

請求の範囲

- [請求項1] リチウムイオン電池の負極に含まれる負極活物質であって、
 前記負極活物質は、一般式 $M_3Me_2X_7$ （式中、 M は La 及び Ca の少なくともいずれか一方を含み、 Me は Mn 、 Ni 、 Fe 、及び Co からなる群より選択される少なくとも1種の元素を含み、 X は Ge 、 Si 、 Sn 、及び Al からなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む）で表され、
 対陰極に Cu を用いたXRD測定により得られるXRDパターンにおいて、前記負極活物質の（1 1 7 1）面の回折ピークの半値幅は、 0.4713° 以上である、負極活物質。
- [請求項2] 請求項1に記載の負極活物質を含む負極と、
 正極と、
 非水電解質とを備えた、リチウムイオン電池。
- [請求項3] 前記非水電解質は、固体である、請求項2に記載のリチウムイオン電池。

[図1]



The figure displays X-ray diffraction (XRD) patterns for several samples, stacked vertically. The x-axis represents the diffraction angle 2θ in degrees, ranging from 10 to 70. The y-axis represents the intensity of the diffraction. The top pattern is the reference pattern for 1,3-bis(4-phenylphenyl)quinoxaline, with its characteristic peaks labeled: 061, 151, 080, 190, 171, 200, 602, 111, 281, 110, 210, 202, 202, 115, 112, 117, 1, 351, and 153. Below the reference pattern are seven experimental patterns labeled on the left: 比較例 1, 実施例 1, 実施例 2, 実施例 6, 実施例 7, 実施例 4, and 実施例 5. The experimental patterns show varying degrees of peak alignment with the reference pattern, indicating different levels of crystallinity or structural similarity.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/023708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 10/0562**(2010.01)i; **H01M 10/0565**(2010.01)i

FI: H01M4/38 Z; H01M10/0562; H01M10/052; H01M10/0565

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; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0565

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 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	JP 2009-283370 A (DENSO CORP.) 03 December 2009 (2009-12-03) fig. 1-2, paragraphs [0053]-[0067]	1-3
A	JP 2000-311681 A (CANON INC.) 07 November 2000 (2000-11-07) paragraphs [0026]-[0029]	1-3
A	JP 2006-351516 A (TOSHIBA CORP.) 28 December 2006 (2006-12-28) paragraph [0088]	1-3
A	WO 2021/153401 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 05 August 2021 (2021-08-05) paragraph [0025]	1-3



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

08 August 2022

Date of mailing of the international search report

23 August 2022

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/JP2022/023708

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2009-283370	A	03 December 2009	(Family: none)	
JP	2000-311681	A	07 November 2000	US 2005/0175901 A1 paragraphs [0080]-[0084] WO 00/017948 A1 EP 1039568 A1 CN 1287694 A KR 10-0473544 B1	
JP	2006-351516	A	28 December 2006	US 2006/0275663 A1 paragraph [0105]	
WO	2021/153401	A1	05 August 2021	(Family: none)	

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 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0565(2010.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M10/0562; H01M10/052; H01M10/0565										
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; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0565										
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>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022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	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年									
日本国登録実用新案公報	1994-2022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	JP 2009-283370 A（株式会社デンソー）03.12.2009（2009-12-03） 図1-2、段落0053-0067	1-3								
A	JP 2000-311681 A（キャノン株式会社）07.11.2000（2000-11-07） 段落0026-0029	1-3								
A	JP 2006-351516 A（株式会社東芝）28.12.2006（2006-12-28） 段落0088	1-3								
A	WO 2021/153401 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）05.08.2021（2021-08-05） 段落0025	1-3								
☐ 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 “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 “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 </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 “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 08.08.2022	国際調査報告の発送日 23.08.2022									
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） 儀同 孝信 4X 3566 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/JP2022/023708

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2009-283370	A	03.12.2009	(ファミリーなし)	
JP	2000-311681	A	07.11.2000	US 2005/0175901 A1	
				段落 0 0 8 0 - 0 0 8 4	
				WO 00/017948 A1	
				EP 1039568 A1	
				CN 1287694 A	
				KR 10-0473544 B1	
JP	2006-351516	A	28.12.2006	US 2006/0275663 A1	
				段落 0 1 0 5	
WO	2021/153401	A1	05.08.2021	(ファミリーなし)	