

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7668469号
(P7668469)

(45)発行日 令和7年4月25日(2025.4.25)

(24)登録日 令和7年4月17日(2025.4.17)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	4/134(2010.01)	H 0 1 M	4/134
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36 B
H 0 1 M	4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/36 E
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/38 Z
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/505
請求項の数 7 (全14頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-512059(P2022-512059)	(73)特許権者	314012076
(86)(22)出願日	令和3年3月25日(2021.3.25)		パナソニックIPマネジメント株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/012471		大阪府門真市元町2-2番6号
(87)国際公開番号	WO2021/200529	(74)代理人	110001210
(87)国際公開日	令和3年10月7日(2021.10.7)		弁理士法人YKI国際特許事務所
審査請求日	令和6年1月17日(2024.1.17)	(72)発明者	南部谷 俊介
(31)優先権主張番号	特願2020-62358(P2020-62358)		大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内
(32)優先日	令和2年3月31日(2020.3.31)	(72)発明者	山本 格久
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内
		(72)発明者	曽我 正寛
			大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内
		審査官	梅野 太朗
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極、及び非水電解質二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極集電体と、前記負極集電体の表面に形成された、負極活物質及びカーボンナノチューブを含む負極合剤層と、を備える非水電解質二次電池用負極であって、

前記負極活物質は、第1負極活物質と、第2負極活物質とを含み、

前記第1負極活物質は、リチウムとケイ素と酸素とを含有する第1リチウムシリケート相と、前記第1リチウムシリケート相内に分散している第1シリコン粒子とを含み、前記第1リチウムシリケート相におけるケイ素に対する酸素のモル比（O/Si）を示すA1が、 $2 < A1 \leq 3$ の関係を満たし、

前記第2負極活物質は、リチウムとケイ素と酸素とを含有する第2リチウムシリケート相と、前記第2リチウムシリケート相内に分散している第2シリコン粒子とを含み、前記第2リチウムシリケート相におけるケイ素に対する酸素のモル比（O/Si）を示すA2が、 $3 < A2 \leq 4$ の関係を満たし、

前記カーボンナノチューブの直径は、1nm～5nmであり、

前記第1負極活物質及び前記第2負極活物質の総質量に対する前記第1負極活物質の質量の割合が、60%以下である、非水電解質二次電池用負極。

【請求項2】

前記第1負極活物質及び前記第2負極活物質の総質量に対する前記第1負極活物質の質量の割合が、20%以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項3】

10

20

前記第 1 リチウムシリケート相は、さらに、Na、K、Mg、Ca、Ba、Zr、Nb、Ta、V、Ti、P、Bi、Zn、Sn、Pb、Sb、Co、F、W、Al、La、及び B からなる群より選択された少なくとも 1 種の元素を含む、請求項 1 又は 2 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 4】

前記負極合剤層において、前記負極活物質の質量に対する前記カーボンナノチューブの質量の割合は、0.005%～0.05%である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 5】

前記カーボンナノチューブの長さが、5 μm 以上である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極。

10

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極と、
正極活物質を含む正極と、
非水電解質と、
を備えた、非水電解質二次電池。

【請求項 7】

前記正極活物質は一般式 $Li_aNi_xCo_yM_{1-x-y}O_{2-b}$ (式中、 $0.97 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $0 \leq b < 0.05$ 、M は、Ca、Mn、Al、B、W、Sr、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、及び Zr から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む) で表されるリチウム遷移金属酸化物を含む、請求項 6 に記載の非水電解質二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、非水電解質二次電池用負極、及び非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

高容量の二次電池の負極活物質として、黒鉛等の炭素材料よりも多くのリチウムイオンを吸蔵、放出できるシリコン系材料が検討されている。しかし、シリコン系材料はリチウムイオンの吸蔵、放出に伴う体積変化が大きいため、充放電の繰り返しにより負極合剤層内部の導電パスが切断されてしまい、二次電池のサイクル特性が劣化するという課題がある。特許文献 1 には、所定の大きさのカーボンナノチューブを 0.1 質量～2 質量%の割合で負極合剤層に含有することで、サイクル特性を向上させた二次電池が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2016-110876 号公報

【発明の概要】

【0004】

特許文献 1 に開示された二次電池は、負極合剤層において、カーボンナノチューブの直径が大きく、またカーボンナノチューブの含有量が多いことから、サイクル特性は向上しても初期の放電容量が低下する場合がある。特許文献 1 は、初期の放電容量とサイクル特性の両立という面では検討しておらず、未だ改善の余地がある。

40

【0005】

本開示の一態様である非水電解質二次電池用負極は、負極集電体と、負極集電体の表面に形成された、負極活物質及びカーボンナノチューブを含む負極合剤層と、を備える。負極活物質は、第 1 負極活物質と、第 2 負極活物質とを含み、第 1 負極活物質は、リチウムとケイ素と酸素とを含有する第 1 リチウムシリケート相と、第 1 リチウムシリケート相内に分散している第 1 シリコン粒子とを含み、第 1 リチウムシリケート相におけるケイ素に

50

対する酸素のモル比 (O/Si) を示す $A1$ が、 $2 < A1 \leq 3$ の関係を満たし、第2負極活物質は、リチウムとケイ素と酸素とを含有する第2リチウムシリケート相と、第2リチウムシリケート相内に分散している第2シリコン粒子とを含み、第2リチウムシリケート相におけるケイ素に対する酸素のモル比 (O/Si) を示す $A2$ が、 $3 < A2 \leq 4$ の関係を満たし、カーボンナノチューブの直径は、 $1\text{ nm} \sim 5\text{ nm}$ であり、第1負極活物質及び第2負極活物質の総質量に対する第1負極活物質の質量の割合が、 60% 以下である。

【0006】

本開示の一態様である非水電解質二次電池は、上記非水電解質二次電池用負極と、正極活物質を含む正極と、非水電解質とを備える。

【0007】

本開示の一態様によれば、二次電池の初期の放電容量を大きくしつつ、サイクル特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、実施形態の一例である非水電解質二次電池の縦方向断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

上記のように、シリコン系材料は、二次電池の高容量化が可能な負極活物質であるが、充放電による体積変化が大きいため、充放電サイクルによる放電容量の低下が問題となることがある。特許文献1に開示されるような負極合剤層に導電助剤としてのカーボンナノチューブを多量に含有させて充放電サイクル後も導電パスを確保する方法では、負極合剤層における負極活物質の含有率が減少するので、サイクル特性を向上させることができて、初期の放電容量が低下してしまう場合がある。また、負極合剤スラリーは、特許文献1に記載のように、直径が大きいカーボンナノチューブを多く含有すると、分散性が悪くなることもある。一方、シリコン系材料の内、リチウム、ケイ素、及び酸素を含有するリチウムシリケート相内にシリコン粒子を含む負極活物質は、多くのリチウムイオンを吸蔵、放出できるが、充放電サイクルにより割れてしまい、電解質との反応等の副反応が生じやすくなり、サイクル特性の低下が起こりやすい。そこで、本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、内部にシリコン粒子が分散したリチウムシリケート相を含む粒子を2種類用意し、これらを適当な割合で混合した負極活物質と、比較的直径が小さいカーボンナノチューブとを組み合わせることで、特異的に、二次電池の初期の放電容量を大きくしつつ、サイクル特性を向上させることができることを見出した。

【0010】

以下、本開示に係る非水電解質二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。以下では、巻回型の電極体が円筒形の外装体に収容された円筒形電池を例示するが、電極体は、巻回型に限定されず、複数の正極と複数の負極がセパレータを介して交互に1枚ずつ積層されてなる積層型であってもよい。また、外装体は円筒形に限定されず、例えば角形、コイン形等であってもよく、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電池ケースであってもよい。

【0011】

図1は、実施形態の一例である円筒型の二次電池10の縦方向断面図である。図1に示す二次電池10は、電極体14及び非水電解質が外装体15に収容されている。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。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。

【0012】

外装体15の上部の開口端部が封口体16で塞がれることで、二次電池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。二次電池10では、フィルタ22と電氣的に接続された封口体16

10

20

30

40

50

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。二次電池 10 では、外装体 15 が負極端子となる。

【0013】

外装体 15 は、例えば有底の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、二次電池 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。

【0014】

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。

【0015】

以下、二次電池 10 を構成する正極 11、負極 12、セパレータ 13、及び非水電解質について、特に負極 12 を構成する負極合剤層 41 について詳説する。

【0016】

[正極]

正極 11 は、正極集電体 30 と、正極集電体 30 の表面に形成された正極合剤層 31 とを有する。正極集電体 30 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。正極合剤層 31 は、正極活物質、結着剤、導電剤等を含んでもよい。正極 11 は、例えば正極集電体 30 の表面に正極活物質、結着剤、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 31 を正極集電体 30 の両面に形成することにより作製できる。

【0017】

正極合剤層 31 に含まれる正極活物質は、リチウム遷移金属酸化物を主成分として含んでもよい。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無機化合物粒子等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。

【0018】

リチウム遷移金属酸化物は、一般式 $Li_aNi_xCo_yM_{1-x-y}O_{2-b}$ (式中、 $0.97 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $0 \leq b < 0.05$ 、M は、Ca、Mn、Al、B、W、Sr、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、及び Zr から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む) で表される酸化物とすることができる。

【0019】

正極合剤層 31 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、カーボンナノファイバー、黒鉛等の炭素材料などが例示できる。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。

【0020】

正極合剤層 31 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。

【0021】

10

20

30

40

50

〔負極〕

負極 12 は、負極集電体 40 と、負極集電体 40 の表面に形成された負極合剤層 41 とを有する。負極集電体 40 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。負極合剤層 41 は、負極活物質及びカーボンナノチューブを含む。負極 12 は、例えば負極集電体 40 の表面に負極活物質、カーボンナノチューブ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 41 を負極集電体 40 の両面に形成することにより作製できる。

【0022】

カーボンナノチューブの直径は、1 nm ~ 5 nm であり、好ましくは 1 nm ~ 3 nm である。このように比較的直径の小さいカーボンナノチューブを用いることで、直径の大きいカーボンナノチューブを用いる場合に比べて、少ない含有量で負極活物質間の導電パスを確保できるので、負極合剤層 41 における負極活物質の含有量を多くすることができる。また、当該カーボンナノチューブの使用により、負極合剤スラリーの分散性が向上する。負極合剤層 41 に含まれるカーボンナノチューブは、例えば、単層カーボンナノチューブであってもよい。

10

【0023】

カーボンナノチューブの長さは、5 μm 以上であってもよい。これにより、カーボンナノチューブは、アスペクト比が大きくなって導電性が向上するので、より少ない含有量で負極活物質間の導電パスを確保できる。

【0024】

負極合剤層 41 において、負極活物質の質量に対するカーボンナノチューブの質量の割合は、0.005% ~ 0.05% であってもよい。カーボンナノチューブの質量の割合が 0.005% 以上であれば、負極活物質間の導電パスを確保することができるので、良好なサイクル特性が得られる。カーボンナノチューブの質量の割合が 0.05% 以下であれば、負極合剤層 41 に適当な量の負極活物質を含むことができるので放電容量の観点から有利である。

20

【0025】

負極合剤層 41 は、さらに、カーボンナノチューブ以外の導電助剤を含んでもよい。カーボンナノチューブ以外の導電助剤としては、カーボンプラック (CB)、アセチレンブラック (AB)、ケッチェンブラック、カーボンナノファイバーが例示できる。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。カーボンナノチューブを含む導電助剤の総質量は、負極合剤層 41 に適当な量の負極活物質を含有させるとの観点から、含有量負極活物質の質量に対して、0.05% 以下が好ましい。

30

【0026】

負極合剤層 41 は、さらに、結着剤を含んでもよい。結着剤としては、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。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。なお、水系溶媒を用いて負極合剤スラリーを調製する場合は、カルボキシメチルセルロース (CMC) 又はその塩、スチレン-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併用することが好ましい。

40

【0027】

負極合剤層 41 に含まれる負極活物質は、第 1 負極活物質と、第 2 負極活物質とを含む。第 1 負極活物質及び第 2 負極活物質は、いずれも、体積基準のメジアン径 (D50) が、例えば 1 μm ~ 25 μm、好ましくは 4 μm ~ 15 μm の粒子である。負極活物質をボールミルで粉碎することで、D50 の値を小さくすることができる。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。負極活物質の粒度分布は、レーザー回折式の粒度分布測定装置 (例えば、堀場製作所製 LA-750) を用い、水を分散媒として測定できる。

【0028】

第 1 負極活物質は、リチウムとケイ素と酸素とを含有する第 1 リチウムシリケート相と

50

、第1リチウムシリケート相内に分散している第1シリコン粒子とを含む。第1リチウムシリケート相におけるケイ素に対する酸素のモル比(O/Si)を示すA1が、 $2 < A1 < 3$ の関係を満たす。なお、第1負極活物質には、本開示の目的を損なわない範囲で第1リチウムシリケート相以外の相が含まれていてもよいが、本実施形態では、第1負極活物質には、相として第1リチウムシリケート相のみが含まれるものとする。

【0029】

第1負極活物質は、表面の少なくとも一部を被覆する導電層を有してもよい。導電層は、導電性材料を含む。これにより、第1負極活物質の導電性を向上させることができる。導電性材料としては、例えば、炭素材料を用いることができる。なお、導電層は、第1負極活物質の平均粒径に影響しない程度に薄くすることができる。

10

【0030】

第1リチウムシリケート相は、例えば、一般式 $Li_2Si_xO_{2x+1}$ ($x > 1$)で表すことができる。 x は、第1リチウムシリケート相の安定性やリチウムイオン伝導性の観点から、 $1 < x < 2$ の関係を満たすことが好ましい。なお、第1リチウムシリケート相におけるケイ素に対するリチウムのモル比(Li/Si)を示すB1は、 $0 < B1 < 2$ の関係を満たしてもよく、 $1 < B1 < 2$ であってもよい。

【0031】

第1リチウムシリケート相は、さらに、Na、K、Mg、Ca、Ba、Zr、Nb、Ta、V、Ti、P、Bi、Zn、Sn、Pb、Sb、Co、F、W、Al、La、及びBからなる群より選択された少なくとも1種の元素を含んでもよい。第1リチウムシリケート相におけるこれらの元素の含有量は、放電容量に影響を与えない程度であることが好ましく、例えば、第1リチウムシリケート相におけるLi、Si、Oの合計に対して、モル比で、0.01以下であってもよい。第1リチウムシリケート相における上記のNa等の元素の含有量は、熱フッ硝酸(熱したフッ化水素酸と硝酸の混酸)で負極活物質を全溶解し、溶解残渣の炭素をろ過して除去後、得られたる液を誘導結合プラズマ発光分光法(ICP-AES)で分析することで測定できる。

20

【0032】

第1リチウムシリケート相に分散している第1シリコン粒子は、充放電時の第1負極活物質の体積変化を抑制する。第1シリコン粒子は、結晶子サイズが例えば、10nm以上であってもよい。これにより、第1シリコン粒子の表面積が小さくなり、第1シリコン粒子の劣化を抑制できる。第1シリコン粒子の結晶子サイズは、第1シリコン粒子のX線回折(XRD)パターンのSi(111)面に帰属される回析ピークの半値幅からシェラーの式(Scherrer equation)により算出される。

30

【0033】

第1シリコン粒子は、複数の結晶子の集合体である。第1シリコン粒子の割れを抑制する観点から、第1シリコン粒子の平均粒径は、初回充電前において、500nm以下が好ましく、200nm以下がさらに好ましく、50nm以下が特に好ましい。初回充電後においては、第1シリコン粒子の平均粒径は、400nm以下が好ましく、100nm以下がさらに好ましい。第1シリコン粒子の微細化により、充放電時の体積変化をより抑制することができる。第1シリコン粒子の平均粒径は、第1負極活物質の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察した断面SEM画像を解析することにより求められる。具体的には、この断面SEM画像から、ランダムに選択した100個の一次粒子の粒界を観察し、一次粒子の外形を特定した上で、100個の一次粒子それぞれの長径(最長径)を求め、それらの平均値を第1シリコン粒子の平均粒径とする。

40

【0034】

第1負極活物質中の第1シリコン粒子の含有量は、リチウムイオンの拡散性を高めて高容量化するために、例えば、30質量%以上が好ましく、50質量%以上がさらに好ましく、55質量%以上が特に好ましい。一方、第1シリコン粒子の表面を第1リチウムシリケート相で覆うことで電解液と第1シリコン粒子との反応を抑制するために、第1負極活物質中の第1シリコン粒子の含有量は、例えば、95質量%以下であることが好ましく、

50

80質量%以下がさらに好ましく、75質量%以下が特に好ましい。

【0035】

第1シリコン粒子の含有量は、Si-NMR（バリアン社製、INOVA-400）を用いて、下記測定条件で測定できる。

【0036】

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

第1リチウムシリケート相 $\text{Li}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}$ （ $x=1$ ）の組成は、例えば、以下の方法により分析することができる。なお、以下では、第1リチウムシリケート相に上記のNa等の元素が含まれない場合について記載するが、Na等の元素を含む場合には、予め、それらの含有量を減じて計算する。

（1）第1負極活物質の試料の質量を測定する。

（2）以下のように、試料に含まれる炭素、酸素、及びリチウムの含有量を算出する。

（3）試料の質量から、炭素含有量及びケイ素含有量を減じ、残量に占めるリチウム及び酸素の含有量を算出し、リチウムと酸素のモル比から2と（ $2x+1$ ）の比を求め、 x を計算する。

【0037】

試料の炭素含有量は、炭素・硫黄分析装置（株式会社堀場製作所製のEMIA-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を赤外線吸収により検出する。例えば、Bureau of Analysed Samples Ltd.製の炭素鋼（炭素含有量0.49%）を用いて検量線を作成し、試料の炭素含有量を算出する。なお、試料の炭素含有量は主に導電層に由来する。

【0038】

試料の酸素含有量は、酸素・窒素・水素分析装置（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ペレット及び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。標準試料 Y_2O_3 を用いて検量線を作成し、試料の酸素含有量を算出する。

【0039】

試料のリチウム含有量は、熱フッ硝酸（熱したフッ化水素酸と硝酸の混酸）で試料を全溶解し、溶解残渣の炭素をろ過して除去後、得られたろ液を誘導結合プラズマ発光分光法（ICP-AES）で分析することで測定できる。市販の標準溶液を用いて検量線を作成し、試料のリチウム含有量を算出する。

【0040】

第1負極活物質の試料の質量から、炭素含有量、酸素含有量、及びリチウム含有量を減じた量が、試料のケイ素含有量である。このケイ素含有量には、シリコン粒子の形で存在するケイ素と、リチウムシリケートの形で存在するケイ素との両方が含まれている。このケイ素含有量から、上記のSi-NMR測定により求めたシリコン粒子の含有量を減じることで、リチウムシリケートの形で存在するケイ素の含有量を求めることができる。

【0041】

第2負極活物質は、リチウムとケイ素と酸素とを含有する第2リチウムシリケート相と

10

20

30

40

50

、第2リチウムシリケート相内に分散している第2シリコン粒子とを含む。第2リチウムシリケート相におけるケイ素に対する酸素のモル比 (O/Si) を示す A_2 が、 $3 < A_2 < 4$ の関係を満たす。なお、第2負極活物質には、本開示の目的を損なわない範囲で第2リチウムシリケート相以外の相が含まれていてもよいが、本実施形態では、第2負極活物質には、相として第2リチウムシリケート相のみが含まれるものとする。第2負極活物質は、表面の少なくとも一部を被覆する、炭素材料等の導電性材料を含む導電層を有してもよい。なお、導電層は、第2負極活物質の平均粒径に影響しない程度に薄くすることができる。

【0042】

第2リチウムシリケート相は、例えば、一般式 $Li_2Si_yO_{2y+1}$ ($y < 1$) で表すことができる。 y は、 $0.5 < y < 1$ の関係を満たすことが好ましい。なお、第2リチウムシリケート相におけるケイ素に対するリチウムのモル比 (Li/Si) を示す B_2 は、 $2 < B_2 < 4$ の関係を満たしてもよい。また、第2リチウムシリケート相は、リチウム、ケイ素、酸素以外に、第1リチウムシリケート相で例示した Na 等の元素を微量含んでもよい。

10

【0043】

第2リチウムシリケート相に分散している第2シリコン粒子は、充放電時の第2負極活物質の体積変化を抑制する。第2シリコン粒子は、結晶子サイズが例えば、 10 nm 以上であってもよい。第2シリコン粒子は、複数の結晶子の集合体である。第2シリコン粒子の割れを抑制する観点から、第2シリコン粒子の平均粒径は、初回充電前において、 500 nm 以下が好ましく、 200 nm 以下がさらに好ましく、 50 nm 以下が特に好ましい。初回充電後においては、第2シリコン粒子の平均粒径は、 400 nm 以下が好ましく、 100 nm 以下がさらに好ましい。

20

【0044】

第2負極活物質中の第2シリコン粒子の含有量の下限値は、高容量化の観点から、例えば、 $30\text{ 質量\%}$ が好ましく、 $50\text{ 質量\%}$ がさらに好ましく、 $55\text{ 質量\%}$ が特に好ましい。また、第1負極活物質中の第1シリコン粒子の含有量の上限値は、副反応抑制の観点から、例えば、 $95\text{ 質量\%}$ が好ましく、 $80\text{ 質量\%}$ がさらに好ましく、 $75\text{ 質量\%}$ が特に好ましい。第2シリコン粒子の含有量は、第1シリコン粒子の含有量と同様にして測定することができる。また、第2リチウムシリケート相の組成も、第1リチウムシリケート相の組成と同様にして算出することができる。

30

【0045】

第2負極活物質は、最初の充電前には、第2負極活物質の前駆体を含んでもよい。第2負極活物質の前駆体の組成は、例えば、 SiO_z ($0.5 < z < 1.5$) で表すことができる。 SiO_z は、 SiO_2 相と、 SiO_2 相内に分散しているシリコン粒子とを含んでもよい。最初の充電によって、 SiO_2 相は、リチウムイオンを吸蔵して第2リチウムシリケート相を生成する。第2リチウムシリケート相は、例えば、 Li_4SiO_4 であってもよい。これにより、第2リチウムシリケート相と、第2リチウムシリケート相内に分散している第2シリコン粒子とを含む第2負極活物質が形成される。

【0046】

40

第1負極活物質及び第2負極活物質の総質量に対する第1負極活物質の質量の割合は、 60% 以下であり、より好適には 20% 以下であってもよい。2種類の負極活物質を混合することで、二次電池の初期の放電容量を大きくしつつ、サイクル特性を向上させることができる。第1負極活物質と第2負極活物質は、充放電の時にリチウムイオンを吸蔵、放出するタイミングが異なるので、この2種類の負極活物質を適切な割合で混合することで、上記の効果が得られる。また、第1負極活物質と第2負極活物質は、硬さも異なるので、上記の割合で混合することで、負極活物質間の導電パスを良好に維持することができる。

【0047】

負極活物質は、第1負極活物質及び第2負極活物質以外に、第3負極活物質として、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛）等の炭素材料や、スズ

50

等のリチウムと合金化する金属、スズ等を含む金属化合物、リチウムチタン複合酸化物等の非炭素系材料を含んでもよい。第3負極活物質としては、充放電時の体積変化が小さいので、黒鉛が好ましい。負極活物質全体における第3負極活物質の割合は、例えば、80質量%～95質量%であってもよい。この範囲であれば、シリコン系負極活物質の充放電時の体積変化を緩和して、サイクル特性を向上させることができる。

【0048】

〔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。

10

【0049】

〔非水電解質〕

非水電解質の非水溶媒（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。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。非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は、例えば0.5～2.0モル/Lとすることができる。

20

【0050】

<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。

【0051】

<実施例1>

〔第1負極活物質の合成〕

二酸化ケイ素と炭酸リチウムとを、 Si/Li がモル比で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、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ で表わ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は平均粒径10 μm になるように粉碎した。その後、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ と、原料シリコン（3N、平均粒径10 μm ）とを、45：55の質量比で混合し、この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：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、不活性雰囲気中において200rpmで50時間粉碎処理した。

30

【0052】

次に、粉碎処理した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、混合物の焼結体を得た。その後、この焼結体を粉碎し、40 μm のメッシュに通した後に石炭ピッチ（JFEケミカル株式会社製、MCP250）と混合し、この混合物を不活性雰囲気中、800℃で焼成して、表面に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、第1負極活物質の質量に対して5質量%とした。その後、篩にかけて、表面に導電層を有する平均粒径5 μm の第1負極活物質を得た。

40

【0053】

第1負極活物質のシリコン粒子の結晶子サイズは15nmであった。第1リチウムシリケート相において、 O/Si 比は2.5であり、 Si/Li 比は1.0であった。第1負極活物質において、第1リチウムシリケート相 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の含有量は45質量%で、シリコン粒子の含有量は55質量%であった。なお、第1負極活物質には、Na等の元素は含有されていなかった。

50

【 0 0 5 4 】

[第 2 負極活物質の前駆体の作製]

S i O₂ 相内にシリコン粒子が分散している S i O 粒子 (平均粒径 5 μ m) を石炭ピッチ (J F E ケミカル株式会社製、M C P 2 5 0) と混合し、混合物を不活性雰囲気で、8 0 0 で焼成し、S i O 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、S i O 粒子と導電層との総質量に対して 5 質量%とした。このようにして、表面に導電層を有する平均粒径 5 μ m の S i O 粒子 (第 2 負極活物質の前駆体) を得た。

【 0 0 5 5 】

初回の充電により、S i O 粒子の S i O₂ 相は主に第 2 リチウムシリケート相 L i₄ S i O₄ となり、前駆体は、L i₄ S i O₄ 及び L i₄ S i O₄ 内に分散しているシリコン粒子を含む第 2 負極活物質となる。初回の充電後の第 2 負極活物質において、L i₄ S i O₄ の含有量は 4 2 質量%で、リチウムイオンを吸蔵したシリコン粒子の含有量は 5 8 質量%であった。なお、内部に吸蔵されたリチウムイオンを除いたシリコン粒子の含有量は 2 9 質量%であった。なお、第 1 負極活物質には、N a 等の元素は含有されていなかった。

10

【 0 0 5 6 】

[負極の作製]

上記の第 1 負極活物質 1 質量部と、上記の第 2 負極活物質の前駆体 4 質量部と、第 3 負極活物質としての黒鉛 9 5 質量部とを混合して混合負極活物質を得た。次に、この混合負極活物質と、直径が 1 . 2 ~ 2 n m、平均直径が 1 . 6 n m、長さが 5 μ m のカーボンナノチューブと、スチレン - ブタジエンゴム (S B R) と、カルボキシメチルセルロースナトリウム (C M C - N a) を質量比で 1 0 0 : 0 . 0 1 : 1 : 1 となるよう用意し、これと N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 溶液と練合して負極合剤スラリーを調製した。当該負極合剤スラリーを銅製の負極集電体上に塗布し、塗膜を乾燥させた後、ローラーを用いて塗膜を圧延し、所定の電極サイズに切断して、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極を得た。

20

【 0 0 5 7 】

[正極の作製]

リチウムニッケル複合酸化物 (L i N i_{0.8} C o_{0.18} A l_{0.02}) を正極活物質として使用した。この正極活物質と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデン (P V d F) を、9 5 : 2 . 5 : 2 . 5 の固形分質量比で混合し、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) を適量加えた後、これを混練して正極合剤スラリーを調製した。当該正極合剤スラリーをアルミニウム製の正極集電体上の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた後、ローラーを用いて塗膜を圧延し、所定の電極サイズに切断して、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極を得た。

30

【 0 0 5 8 】

[非水電解質の作製]

エチレンカーボネート (E C) とエチルメチルカーボネート (E M C) 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 L i P F₆ を 1 . 0 m o l / L 溶解させ液状の非水電解質である非水電解液とした。

【 0 0 5 9 】

[電池の作製]

上記正極にアルミニウムリードを、上記負極にニッケルリードをそれぞれ取り付け、ポリオレフィン製のセパレータを介して正極と負極を渦巻き状に巻回した後、径方向にプレス成形して扁平状の巻回型電極体を作製した。この電極体をアルミラミネートシートで構成される外装体内に収容し、上記非水電解質を注入した後、外装体の開口部を封止して、評価用の電池を得た。

40

【 0 0 6 0 】

< 実施例 2 >

負極の作製において、第 1 負極活物質 3 質量部と、第 2 負極活物質の前駆体 3 質量部と、第 3 負極活物質としての黒鉛 9 4 質量部とを混合して混合負極活物質を得たこと以外は

50

、実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 6 1 】

< 実施例 3 >

負極の作製において、第 1 負極活物質 6 質量部と、第 2 負極活物質の前駆体 4 質量部と、第 3 負極活物質としての黒鉛 9 0 質量部とを混合して混合負極活物質を得たこと以外は、実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 6 2 】

< 比較例 1 >

負極の作製において、第 1 負極活物質 4 . 5 質量部と、第 2 負極活物質の前駆体 2 . 5 質量部と、第 3 負極活物質としての黒鉛 9 3 質量部とを混合して混合負極活物質を得たこと以外は、実施例 1 と同様にして電池を作製した。

10

【 0 0 6 3 】

< 比較例 2 >

負極の作製において、第 2 負極活物質の前駆体 4 質量部と、第 3 負極活物質としての黒鉛 9 6 質量部とを混合して混合負極活物質を得たこと以外は、実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 6 4 】

上記各電池について以下の方法で初期放電容量と容量維持率の評価を行った。初期放電容量は、比較例 1 の値を 1 0 0 としたときの相対値を示す。容量維持率は、比較例 2 の値を 1 としたときの相対値を示す。実施例及び比較例の電池は、初期放電容量と容量維持率の積で評価した。表 1 には、評価結果と共に、第 1 負極活物質及び第 2 負極活物質の各々の含有量と、第 1 負極活物質及び第 2 負極活物質の総質量に対する第 1 負極活物質の質量の割合とを示す。

20

【 0 0 6 5 】

[初期放電容量の測定]

実施例及び比較例の電池について、2 5 の温度環境下、電池電圧が 0 V に達するまで 0 . 0 5 C の定電流で充電を行った後、0 . 0 5 C の定電流で電池電圧が 1 V に達するまで放電を行い、初期放電容量を測定した。なお、ここでの放電とは、実施例及び比較例の負極と 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。実施例及び比較例の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。

30

【 0 0 6 6 】

[サイクル試験後の容量維持率の評価]

上記の初期状態の電池について、下記サイクル試験を行なった。サイクル試験の 1 サイクル目の放電容量と、3 0 0 サイクル目の放電容量を求め、下記式により、容量維持率を算出した。

【 0 0 6 7 】

容量維持率 (%) = (3 0 0 サイクル目放電容量 ÷ 1 サイクル目放電容量) × 1 0 0

40

< サイクル試験 >

まず、初期状態の電池に、2 5 の温度環境下、電池電圧が設定電圧 0 V になるまで 0 . 0 5 C で定電流充電を行い、その後、0 . 0 5 C の定電流で、電池電圧が 1 V になるまで定電流放電を行った。この充放電サイクルを 3 0 0 サイクル繰り返した。

【 0 0 6 8 】

50

【表 1】

	負極活物質			初期 放電容量	容量 維持率	初期 放電容量 × 容量維持率
	第 1 [g]	第 2 [g]	第 1/ (第 1+第 2) [%]			
実施例 1	1	4	20	94.9	1.00	94.9
実施例 2	3	3	50	99.4	0.96	95.4
実施例 3	6	4	60	103.5	0.91	94.1
比較例 1	4.5	2.5	64	100	0.92	92.0
比較例 2	0	4	0	93.9	1	93.9

10

【 0 0 6 9 】

表 1 に示すように、実施例の電池は、比較例の電池と比べて、初期放電容量と容量維持率の積の値が大きく、総合的に優れることがわかった。第 1 負極活物質は高容量であるが含有量が多くなると容量維持率が低下する傾向があるが、実施例 1 で比較例 2 と同等の容量維持率が得られており、第 1 負極活物質及び第 2 負極活物質の総質量に対する第 1 負極活物質の質量の割合が 2 0 % 以下の範囲では、容量維持率はほぼ一定であり、サイクル特性に優れると推察される。

20

【符号の説明】

【 0 0 7 0 】

- 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 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
- 3 0 正極集電体
- 3 1 正極合剤層
- 4 0 負極集電体
- 4 1 負極合剤層

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

H 0 1 M 4/525

H 0 1 M 4/62 Z

(56)参考文献

国際公開第 2 0 2 0 / 0 3 1 8 6 9 (W O , A 1)

国際公開第 2 0 1 9 / 1 3 0 7 8 7 (W O , A 1)

特開 2 0 1 9 - 1 6 0 7 2 4 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2