

(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  
2024年4月4日(04.04.2024)



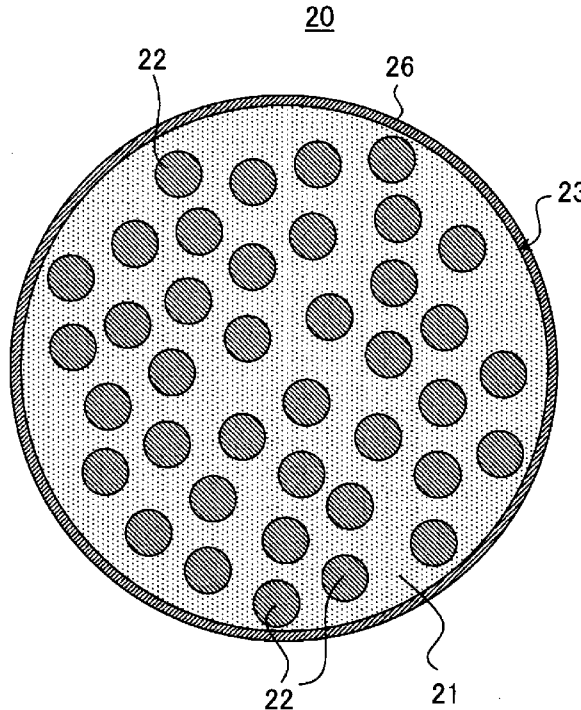
(10) 国際公開番号

WO 2024/070708 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/38* (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/033413
- (22) 国際出願日: 2023年9月13日(13.09.2023)
- (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 2022-156810 2022年9月29日(29.09.2022) 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]; 〒5710057 大阪府門真市元町2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 慎(SATO Shin). 佐藤 陽祐(SATO Yosuke). 坂田 基浩(SAKATA Motohiro).
- (74) 代理人: 弁理士法人河崎特許事務所(KAWASAKI & PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号北浜山本ビル 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, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

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

(54) 発明の名称: 二次電池用負極材料および二次電池



(57) Abstract: This negative-electrode material for a secondary battery comprises silicon-containing particles and a coating layer that covers at least a part of the surface of the silicon-containing particles. The coating layer includes a phosphate compound and a hydrophobic polymer compound.

(57) 要約: 二次電池用負極材料は、ケイ素含有粒子と、ケイ素含有粒子の表面の少なくとも一部を覆う被覆層と、を備える。被覆層は、リン酸塩化合物と、疎水性ポリマー化合物と、を含む。



WO 2024/070708 A1

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:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：二次電池用負極材料および二次電池

### 技術分野

[0001] 本開示は、二次電池用負極材料および二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される二次電池は、携帯端末等の電子機器の電源、電気自動車等の車両の動力源等として用いられている。二次電池の負極には、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な負極活物質が用いられ、このような負極活物質として黒鉛が一般に用いられている。

[0003] 近年、負極活物質について、黒鉛よりも容量密度が大きいケイ素を含む材料が検討されている。

[0004] 特許文献1では、Liと、Siと、Mx (Mxアルカリ金属、アルカリ土類金属、Si以外の元素)と、を含むシリケート相と、前記シリケート相中に分散したシリコン粒子と、前記シリケート相中に分散したFe、Cr、Ni、Mn、Cu、Mo、Zn、Alから選択される1種以上の金属又は合金を主成分とする金属粒子と、を備え、前記シリケート相における酸素以外の元素の合計に対する各元素の含有量は、Liが3~45モル%であり、Siが40~78モル%であり、Mxは1~40モル%である、二次電池用負極活物質が提案されている。

[0005] 特許文献2では、Liと、Siと、Mx (Mxアルカリ金属、アルカリ土類金属、Si以外の元素)と、を含むシリケート相と、前記シリケート相中に分散したシリコン粒子と、前記シリケート相中に分散したZrを含む酸化物粒子、Ceを含む酸化物粒子、Caを含む酸化物粒子、Alを含む酸化物粒子、Feを含む酸化物粒子、Mgを含む酸化物粒子、Tiを含む酸化物粒子及びWを含む酸化物粒子のうち少なくともいずれか1つを含む酸化物粒子と、を備え、前記シリケート相における酸素以外の元素の合計に対する各元素の含有量は、Liが3~45モル%であり、Siが40~78モル%であり、

Mxは1～40モル%である、二次電池用負極活物質が提案されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：国際公開第2019/151016号パンフレット  
特許文献2：国際公開第2019/151026号パンフレット

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 二次電池において、ケイ素含有粒子と電解質との接触による副反応に起因して、サイクル特性が低下する。

### 課題を解決するための手段

- [0008] 以上に鑑み、本開示の一側面は、ケイ素含有粒子と、前記ケイ素含有粒子の表面の少なくとも一部を覆う被覆層と、を備え、前記被覆層は、リン酸塩化合物と、疎水性ポリマー化合物と、を含む、二次電池用負極材料に関する。
- [0009] 本開示の別の側面は、ケイ素含有粒子と、前記ケイ素含有粒子の表面の少なくとも一部を覆う被覆層と、を備え、前記被覆層は、リン酸塩化合物と、非水溶性ポリマー化合物と、を含む、二次電池用負極材料に関する。
- [0010] 本開示の更に別の側面は、正極と、負極と、電解質と、を備え、前記負極は、上記の二次電池用負極材料を含む、二次電池に関する。

## 発明の効果

- [0011] 本開示によれば、二次電池のサイクル特性の低下を抑制することができる。
- [0012] 本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

## 図面の簡単な説明

- [0013] [図1]本開示の一実施形態に係る二次電池用負極材料を模式的に示す断面図で

ある。

[図2]本開示の一実施形態に係る二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

### 発明を実施するための形態

[0014] 以下では、本開示の実施形態について例を挙げて説明するが、本開示は以下で説明する例に限定されない。以下の説明では、具体的な数値や材料を例示する場合があるが、本開示の効果が得られる限り、他の数値や材料を適用してもよい。この明細書において、「数値A～数値B」という記載は、数値Aおよび数値Bを含み、「数値A以上で数値B以下」と読み替えることが可能である。以下の説明において、特定の物性や条件等の数値に関して下限と上限とを例示した場合、下限が上限以上とならない限り、例示した下限のいずれかと例示した上限のいずれかとを任意に組み合わせることができる。複数の材料が例示される場合、その中から1種を選択して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。

[0015] また、本開示は、添付の請求の範囲に記載の複数の請求項から任意に選択される2つ以上の請求項に記載の事項の組み合わせを包含する。つまり、技術的な矛盾が生じない限り、添付の請求の範囲に記載の複数の請求項から任意に選択される2つ以上の請求項に記載の事項を組み合わせることができる。

[0016] (二次電池用負極材料)

本開示の一実施形態に係る二次電池用負極材料は、ケイ素含有粒子（Si系活物質）と、ケイ素含有粒子の表面の少なくとも一部を覆う被覆層と、を備える。被覆層は、リン酸塩化合物と、疎水性ポリマー化合物と、を含む。

[0017] サイクル特性の向上および高容量化の観点から、ケイ素含有粒子は、イオン伝導相と、イオン伝導相内に分散しているシリコン相と、を含む複合粒子が好ましい。イオン伝導相は、例えば、シリケート相、酸化シリコン相、および炭素相からなる群より選択される少なくとも1種を含み得る。以下、シリケート相および酸化シリコン相の少なくとも一方を、「ケイ素化合物相」

とも称する。シリケート相内にシリコン相が分散している複合粒子を、「シリケート相含有複合粒子」とも称する。酸化シリコン相内にシリコン相が分散している複合粒子を、「酸化シリコン相含有複合粒子」とも称する。炭素相内にシリコン相が分散している複合粒子を、「炭素相含有複合粒子」とも称する。

[0018] ケイ素含有粒子の表面がリン酸塩化合物で被覆されることにより、ケイ素含有粒子が電解質から保護され、電解質との副反応が抑制され、当該副反応に起因するサイクル特性の低下が抑制される。

[0019] しかし、従来、ケイ酸含有粒子の表面でのリン酸塩化合物の保持性が不十分であり、また、負極スラリー調製時にケイ素含有粒子の表面のリン酸塩化合物が水に溶解しやすく、リン酸塩化合物による効果が十分に得られず、サイクル特性について改善の余地があった。

[0020] これに対して、本開示では、被覆層にリン酸塩化合物とともに疎水性ポリマーを含ませている。これにより、ケイ素含有粒子表面でのリン酸塩化合物の保持性が向上し、ケイ素含有粒子表面がリン酸塩化合物で効果的に被覆される。その結果、リン酸塩化合物によるケイ素含有粒子の保護効果（複合粒子の場合、イオン伝導相の浸食抑制の効果）が顕著に得られる。その結果、サイクル特性を大幅に向上させることができる。

[0021] 負極は、例えば、負極材料等と水とを含むスラリーを調製し、当該スラリーを負極集電体に塗布し、乾燥し、必要に応じて圧延して負極合剤層を形成することにより作製される。負極材料の表面に疎水性ポリマー化合物が存在することにより、水を含むスラリー調製時にリン酸塩化合物の水への溶解が抑制される。疎水性ポリマー化合物は、優れた結着性および疎水性を合わせ持つ材料であることが望ましい。

[0022] 被覆層中においてリン酸塩化合物および疎水性ポリマー化合物がある程度混在していてもよい。被覆層は、リン酸塩化合物の層と、リン酸塩化合物の層の上に形成された疎水性ポリマー化合物の層とにより構成されていてもよい。リン酸塩化合物の保持性が向上し易い観点から、被覆層の内層部よりも

表層部の方で疎水性ポリマー化合物の含有率が大きくなっていてもよい。なお、被覆層の表層部とは、被覆層の最表面からの距離が被覆層の厚みの1/2以下である領域である。被覆層の内層部とは、被覆層の最表面からの距離が被覆層の厚みの1/2よりも大きい領域である。

[0023] (リン酸塩化合物)

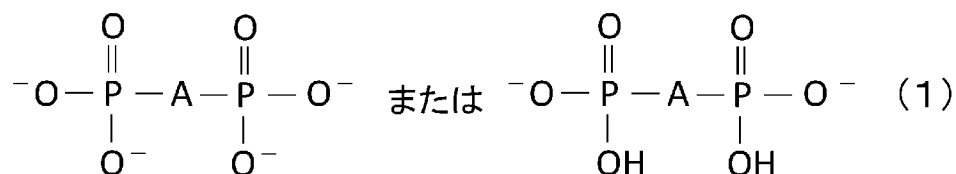
リン酸塩化合物を含む被覆層は、低抵抗であり、良好なイオン伝導性を有する。リン酸塩化合物は、 $P(=O)O^-$ の構造(「PO構造」とも称する。)を有するアニオンと、カチオンと、を形成し得る。カチオンは、金属イオン、アンモニウムイオン( $NH_4^+$ )等を含む。

[0024] PO構造において、PとOとの結合は、シングル結合(P-O)でもよく、ダブル結合(P=O)でもよく、その中間の結合でもよい。PO構造は、 $PO_3$ 構造を構成していてもよい。PO<sub>3</sub>構造は、例えば、 $PO_3^{3-}$ 、 $HPO_3^{2-}$ 、 $H_2PO_3^-$ などのポリアニオンに含まれていてもよい。被覆層がリン酸塩化合物を含む場合、X線光電子分光法(XPS)により、PO構造(もしくはPO<sub>3</sub>構造)に由来するピークが観測される。

[0025] リン酸塩化合物においてカチオンを形成し得る金属としては、アルカリ金属、ベリリウム、マグネシウム、アルカリ土類金属、遷移金属、アルミニウム等が挙げられる。アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。アルカリ土類金属としては、カルシウム等が挙げられる。遷移金属としては、鉄、マンガン、ニッケル等が挙げられる。リン酸塩化合物は、無機リン酸塩化合物でもよく、有機リン酸塩化合物でもよい。

[0026] リン酸塩化合物は、一般式(1)：

[0027] [化1]



[0028] で表されるアニオンを含むリン酸塩化合物、ポリリン酸塩化合物、およびメタリン酸塩化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好

ましい。一般式（１）中、Aは有機基または酸素原子である。有機基の場合、例えば、一般式（１）で表されるアニオン中の２つのリン原子は炭素原子を介して結合する。

[0029] 上記の一般式（１）で表されるアニオンを含むリン酸塩化合物等である場合、サイクル特性が大幅に向上し易い。その詳細な理由は不明であるが、以下のように推測される。

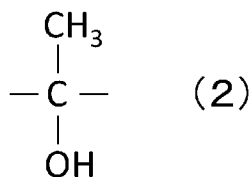
[0030] 上記のリン酸塩化合物は、P O構造を複数有するアニオンを含み、このようなリン酸塩化合物は電解質の分解物（例えばHF）と反応し、被覆層の表面部もしくは内部において柔軟なポリマーを形成し得る。このようなポリマーを含む被覆層はケイ素含有粒子の膨張および収縮に追従し易く、充放電サイクル時に被覆層によるケイ素含有粒子の保護効果が強固に維持される。また、粒子割れによる粒子の孤立化も抑制される。また、当該ポリマーを含む被覆層は、低抵抗であり、イオン伝導性が良好である。

[0031] 上記のリン酸塩化合物は、P O構造を複数有しており、水との親和性が良好であり、水中での分散性に優れている。後述の負極材料の作製方法の第1工程での湿式混合において、リン酸塩化合物を水に分散させた状態でケイ素含有粒子と混合することにより、ケイ素含有粒子の表面はリン酸塩化合物で均一に覆われ易く、リン酸塩化合物の被覆性が高められる。

[0032] 被覆層は、一般式（１）で表される一方のアニオンと、カチオンとを含むリン酸塩化合物、および、一般式（１）で表される他方のアニオンと、カチオンとを含むリン酸塩化合物の少なくとも一方を含んでもよい。

一般式（１）中のAが有機基であり、有機基は、式（２）：

[0033] [化2]



[0034] で表される構造を有することが好ましい。この場合、一般式（１）で表され

るアニオンを含むリン酸塩化合物はエチドロン酸塩である。エチドロン酸塩としては、例えば、エチドロン酸二ナトリウム ( $C_2H_6Na_2O_7P_2$ )、エチドロン酸四ナトリウム ( $C_2H_4Na_4O_7P_2$ ) 等が挙げられる。

[0035] 一般式 (1) で表されるアニオンを含み、一般式 (1) 中の A が有機基であるリン酸塩化合物としては、エチドロン酸塩以外に、クロドロン酸塩、チルドロン酸塩等が挙げられる。

[0036] 一般式 (1) で表されるアニオンを含み、一般式 (1) 中の A が酸素原子であるリン酸塩化合物は、ピロリン酸塩である。ピロリン酸塩としては、例えば、ピロリン酸ナトリウム ( $Na_4P_2O_7$ )、ピロリン酸カリウム ( $K_4P_2O_7$ )、ピロリン酸カルシウム ( $Ca_2P_2O_7$ )、ピロリン酸第二鉄 ( $Fe_4(P_2O_7)_3$ ) 等が挙げられる。

[0037] ポリリン酸塩化合物は、例えば、トリポリリン酸塩およびテトラポリリン酸塩からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む。トリポリリン酸塩としては、例えば、トリポリリン酸ナトリウム ( $Na_5P_3O_{10}$ ) 等が挙げられる。テトラポリリン酸塩としては、例えば、テトラポリリン酸ナトリウム ( $Na_6P_4O_{13}$ ) 等が挙げられる。

[0038] メタリン酸塩化合物は、例えば、トリメタリン酸塩およびヘキサメタリン酸塩からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む。トリメタリン酸塩としては、トリメタリン酸ナトリウム ( $(NaPO_3)_3$ )、トリメタリン酸カリウム ( $(KPO_3)_3$ ) 等が挙げられる。ヘキサメタリン酸塩としては、例えば、ヘキサメタリン酸ナトリウム ( $(NaPO_3)_6$ )、ヘキサメタリン酸カリウム ( $(KPO_3)_6$ ) 等が挙げられる。

[0039] 被覆層においてリン酸塩化合物由来の柔軟なポリマーが形成され易く、充放電サイクル時に被覆層によるケイ素含有粒子の保護効果がより強固に維持されるという観点から、中でも、リン酸塩化合物は、エチドロン酸塩が好ましい。エチドロン酸塩は、水酸基を多く有し、水との親和性が良好であり、水中での分散性がより向上する観点からも好ましい。

[0040] また、リン酸塩化合物としては、 $PO_4^{3-}$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、または  $H_2PO_4^-$

のアニオンとカチオンとを含む無機リン酸の塩であってもよい。このようなリン酸塩化合物としては、リン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸一カリウム、リン酸二カリウム、リン酸三カリウム、リン酸三リチウム、 $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ 、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、第一リン酸カルシウム、第二リン酸カルシウム、第三リン酸カルシウム、第一リン酸マグネシウム、第二リン酸マグネシウム、第三リン酸マグネシウム、第一リン酸アルミニウム、第二リン酸アルミニウム、第三リン酸アルミニウム、重リン酸マンガン、リン酸亜鉛、リン酸ホウ素等が挙げられる。

[0041] ケイ素含有粒子の表面を覆うリン酸塩化合物の量（以下、リン酸塩化合物の担持量とも称する。）は、ケイ素含有粒子の100質量部に対して、1質量部以上（もしくは2質量部）であってもよく、1質量部以上、10質量部以下であってもよく、5質量部以上、10質量部以下であってもよい。

[0042] リン酸塩化合物の担持量が1質量部以上である場合、ケイ素含有粒子の表面をリン酸塩化合物で十分に被覆することができ、リン酸塩化合物による副反応の抑制効果が得られ易い。リン酸塩化合物の担持量が1質量部以上、10質量部以下の範囲内において当該担持量が多いほど、サイクル特性が向上し易い。リン酸塩化合物の担持量が10質量部以下である場合、低抵抗の負極材料（被覆層）が得られ易い。

[0043] 被覆層の厚さは、実質上、ケイ素含有粒子の平均粒径に影響しない程度に薄いことが好ましい。ケイ素含有粒子の電解液からの保護の観点から、被覆層の厚さは1nm以上が好ましい。抵抗の増大抑制の観点から、被覆層の厚さは300nm以下が好ましい。被覆層の厚さは、後述する導電層の厚さよりも小さくてもよい。被覆層の厚さは、電子顕微鏡を用いたケイ素含有粒子の断面観察により計測できる。電子顕微鏡には、走査型電子顕微鏡（SEM）またはTEM（透過型電子顕微鏡）が用いられる。

[0044] 負極材料の被覆層に含まれるリン酸塩化合物は、例えば、飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-SIMS）により確認することができる。被覆層

において、リン酸塩化合物に由来するイオンが検出される。

[0045] (疎水性ポリマー化合物)

疎水性ポリマー化合物は、良好な結着性および熱溶解性を有することが望ましい。この場合、疎水性ポリマー化合物によりケイ素含有粒子の表面にリン酸塩化合物を強固に担持させることができ、リン酸塩化合物による副反応の抑制効果が安定して得られ易い。疎水性ポリマー化合物は、水に殆ど溶けない。

[0046] 電解質に対する安定性の観点から、疎水性ポリマー化合物は、フッ素樹脂を含むことが好ましい。フッ素樹脂は、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体、およびポリクロロトリフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。中でも、P V D F がより好ましい。P V D F の場合、良好な結着性を有し、融点が低く、低い熱処理温度で被覆層を形成できる。

[0047] 疎水性ポリマー化合物は、ポリフッ化ビニリデンのほか、フッ化ビニリデン単位を含むポリマーを含んでもよい。フッ化ビニリデン単位を含むポリマーの例には、フッ化ビニリデンと他のモノマーとの共重合体が含まれる。他のモノマーの例には、ヘキサフルオロプロピレン (H F P) およびテトラフルオロエチレン (T F E) が含まれる。フッ化ビニリデン単位を含む高分子として、ポリフッ化ビニリデンおよびその変性体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体などが挙げられる。フッ化ビニリデン単位を含む高分子において、フッ化ビニリデン単位の含有率は、例えば30モル%以上であり、50モル%以上であってもよい。

[0048] ケイ素含有粒子の表面を覆う疎水性ポリマー化合物の量 (以下、疎水性ポリマー化合物の担持量とも称する。) は、ケイ素含有粒子の100質量部に

対して、1質量部以上（もしくは2質量部以上）であってもよく、1質量部以上、10質量部以下であってもよく、1質量部以上、6質量部以下であってもよく、2質量部以上、6質量部以下であってもよい。

[0049] 疎水性ポリマー化合物の担持量が1質量部以上である場合、疎水性ポリマー化合物によるケイ素含有粒子の表面でのリン酸塩化合物の保持性の向上効果が十分に得られる。疎水性ポリマー化合物の担持量が6質量部以下である場合、低抵抗の負極材料（被覆層）が得られ易い。

[0050] 被覆層がリン酸塩化合物およびフッ素樹脂（例えばPVDF）を含む場合、リン酸塩化合物およびフッ素樹脂の担持量（ケイ素含有粒子100質量部に対する量）は、以下の方法により求められる。

[0051] 負極材料をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）で洗浄し、フッ素樹脂を溶解させ、溶解前後におけるNMPの質量差を、フッ素樹脂の質量として求める。その後、NMPに溶解しない残りを水で洗浄してリン酸塩化合物を溶解させる。誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析等の定量分析により、水に溶解したリン酸塩化合物の質量を求める。

[0052] 負極材料がケイ素化合物相含有複合粒子（またはケイ素単体もしくはケイ素合金の粒子）を備える場合、水およびNMPに溶解しない残りの質量をケイ素化合物相含有複合粒子（またはケイ素単体もしくはケイ素合金の粒子）の質量として求める。

負極材料が、導電層を有するケイ素化合物相含有複合粒子を備える場合、水およびNMPに溶解しない残りについて炭素硫黄分析装置等を用いて炭素の定量分析を行う。求められる炭素量は、導電層の炭素材料に由来する。水およびNMPに溶解しない残りの質量から分析より求められた炭素の質量を差し引いた値を、ケイ素化合物相含有複合粒子の質量として求める。

[0053] 上記で求められたフッ素樹脂の質量およびケイ素含有粒子の質量を用いて、 $(\text{フッ素樹脂の質量} / \text{ケイ素含有粒子の質量}) \times 100$ によりフッ素樹脂の担持量を求める。

上記で求められたリン酸塩化合物の質量およびケイ素含有粒子の質量を用

いて、 $(\text{リン酸塩化合物の質量} / \text{ケイ素含有粒子の質量}) \times 100$ によりリン酸塩化合物の担持量を求める。

[0054] 被覆層の厚さは、実質上、ケイ素含有粒子の平均粒径に影響しない程度に薄いことが好ましい。ケイ素含有粒子の電解液からの保護の観点から、被覆層の厚さは1 nm以上が好ましい。抵抗の増大抑制の観点から、被覆層の厚さは300 nm以下が好ましい。被覆層の厚さは、後述する導電層の厚さよりも小さくてもよい。被覆層の厚さは、電子顕微鏡を用いたケイ素含有粒子の断面観察により計測できる。電子顕微鏡には、走査型電子顕微鏡（SEM）またはTEM（透過型電子顕微鏡）が用いられる。

[0055] （導電層）

ケイ素含有粒子が複合粒子である場合、イオン伝導相の成分によっては導電性が比較的低い場合がある。導電性の向上の観点から、複合粒子と被覆層との間に導電性炭素材料を含む導電層が介在していてもよい。すなわち、被覆層は、複合粒子表面の導電層を覆うように形成されていてもよい。導電層の厚さは、実質上、複合粒子の平均粒径に影響しない程度に薄いことが好ましい。導電性の確保の観点から、導電層の厚さは1 nm以上が好ましい。抵抗の増大抑制の観点から、被覆層および導電層を合計した厚さは300 nm以下が好ましい。導電層の厚さは、被覆層の場合と同様にして計測できる。

[0056] 導電層は、導電性炭素材料の原料と複合粒子とを混合し、混合物を焼成して導電性炭素材料の原料を炭化させることで形成される。導電性材料の原料としては、例えば、石炭ピッチもしくはコールタールピッチ、石油ピッチ、フェノール樹脂等を用い得る。導電性炭素材料の原料と複合粒子との混合物の焼成は、例えば、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。焼成温度は、450℃以上、1000℃以下であることが好ましい。上記温度範囲である場合、結晶性が低いシリケート相に導電性の高い導電層を形成させやすい。焼成温度は、好ましくは550℃以上、900℃以下であり、より好ましくは650℃以上、850℃以下である。焼成時間は、例えば、1時間以上、10時間以下である。

[0057] (二次電池用負極材料の作製方法)

二次電池用負極材料の作製方法（被覆層の形成方法）は、例えば、以下の第1工程～第3工程を含む。

第1工程：リン酸塩化合物とケイ酸含有粒子とを湿式混合し、乾燥する。このようにして、第1中間体（表面にリン酸塩化合物が付着したケイ素含有粒子）を得る。

第2工程：第1中間体と疎水性ポリマー化合物とを乾式混合する。このようにして、第2中間体（表面にリン酸塩化合物および疎水性ポリマー化合物が付着したケイ素含有粒子）を得る。

第3工程：不活性雰囲気中で第2中間体を熱処理する。このようにして、ケイ素含有粒子の表面にリン酸塩化合物および疎水性ポリマー化合物を含む被覆層を形成する。

第1工程および第2工程は、大気中で行ってもよいが、不活性雰囲気中で行うことが好ましい。

[0058] (第1工程)

第1工程の湿式混合では、リン酸塩化合物と溶媒（分散媒）とを混合し、その後、リン酸塩化合物の溶液（分散液）とケイ素含有粒子とを混合してもよい。

溶媒（分散媒）には、水、アルコール等を用いることができ、中でも水が好ましい。この場合、ケイ素含有粒子の表面をリン酸塩化合物で均一に被覆し易い。

[0059] 第1工程でのリン酸塩化合物の添加量は、ケイ素含有粒子100質量部に対して、1質量部以上（もしくは2質量部以上）、10質量部以下であってもよい。

[0060] (第2工程)

乾式混合は、ボールミルを用いて行うことができる。第2工程での疎水性ポリマー化合物の添加量は、ケイ素含有粒子100質量部に対して、1質量部以上（もしくは2質量部以上）、6質量部以下であってもよい。

## [0061] (第3工程)

熱処理工程では、第2中間体は、例えば、疎水性ポリマー化合物の融点以上の温度に加熱される。熱処理工程により、疎水性ポリマー化合物が液状化し、ケイ素含有粒子とリン酸塩化合物の粒子との隙間、およびリン酸塩化合物の粒子同士の間隙を埋めるようにケイ素含有粒子およびリン酸塩化合物の粒子の周囲に浸透し、拡散する。これにより、ケイ素含有粒子表面でのリン酸塩化合物の保持性が大幅に高められる。第2中間体を熱処理したものを解砕することにより被覆層を有するケイ素含有粒子が得られる。ケイ素含有粒子が、表面に導電層を有する複合粒子である場合、導電層を介してケイ素含有粒子の表面に被覆層が形成されてもよい。

[0062] 熱処理は、疎水性ポリマー化合物の融点以上、疎水性ポリマー化合物の分解温度以下の温度で行うことが望ましい。疎水性ポリマー化合物としてポリフッ化ビニリデン (P V D F) を用いる場合、熱処理温度は、P V D Fの融点 (150℃~170℃) 以上、分解温度 (340℃) 以下であればよく、例えば200℃~250℃が好ましい。熱処理は、不活性ガス雰囲気下で行えばよい。熱処理時間は、例えば1~3時間程度であればよい。

[0063] 上記の負極材料の作製方法では、被覆層の内層部よりも被覆層の表層部の方で疎水性ポリマー化合物の含有率が大きい被覆層が形成され易い。なお、被覆層の深さ方向の成分分析には、X線光電子分光法 (X P S)、飛行時間型二次イオン質量分析法 (T O F - S I M S) 等を用いることができる。

[0064] 第1工程で添加されるリン酸塩化合物および第2工程で添加される疎水性ポリマー化合物の粒径は、それぞれ、ケイ素含有粒子の粒径よりも小さいことが好ましい。この場合、ケイ素含有粒子 (被覆層) の表面をリン酸塩化合物および疎水性ポリマー化合物で均一に覆い易い。リン酸塩化合物および疎水性ポリマー化合物の平均粒径は、それぞれ、1~100μmであってもよく、1~10μmであってもよい。

[0065] 本開示の別の実施形態に係る二次電池用負極材料は、ケイ素含有粒子と、ケイ素含有粒子の表面の少なくとも一部を覆う被覆層と、を備える。被覆層

は、リン酸塩化合物と、非水溶性ポリマー化合物と、を含む。

[0066] リン酸塩化合物および非水溶性ポリマー化合物を含む被覆層においても、リン酸塩化合物および疎水性ポリマー化合物を含む被覆層の場合と同様の効果が得られる。ケイ素含有粒子の表面をリン酸塩化合物と非水溶性ポリマー化合物とを含む被覆層で覆うことにより、副反応が抑制され、副反応によるサイクル特性の低下が抑制される。

[0067] (非水溶性ポリマー化合物)

非水溶性ポリマー化合物は、例えば、25℃の水100gにポリマー化合物1gを投入して水を十分に攪拌したときに溶解するポリマ化合物が0.02g未満（もしくは0.01g以下）である。

非水溶性ポリマー化合物としては、疎水性ポリマー化合物（例えばフッ素樹脂）の他、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート等が挙げられる。

[0068] (複合粒子)

ケイ素含有粒子が複合粒子である場合、複合粒子（イオン伝導相）の表面がリン酸塩化合物および疎水性ポリマー化合物で被覆されることにより、複合粒子が電解質から保護され、電解質との副反応が抑制され、副反応に伴うイオン伝導相の浸食が抑制される。当該浸食に起因する複合粒子の劣化によるサイクル特性の低下が抑制される。

[0069] 複合粒子はイオン伝導相（マトリクス）内にシリコン相が分散している構造を有する。充放電時のシリコン相の膨張および収縮に伴う応力がイオン伝導相により緩和され、複合粒子の亀裂および割れが抑制される。よって、シリコン含有による高容量化と、サイクル特性の向上とを両立することができる。イオン伝導相は、ケイ素化合物相（シリケート相および酸化シリコン相の少なくとも一方）を含んでもよく、炭素相を含んでもよい。イオン伝導相は、1つの相で構成されていてもよく、複数の相で構成されていてもよい。

[0070] 酸化シリコン相は、SiとOの化合物で構成されている。酸化シリコン相の主成分（例えば95～100質量%）は、二酸化ケイ素であってもよい。シリケート相は、金属元素と、ケイ素（Si）と、酸素（O）とを含む化合物で構成されている。シリケート相は、少なくともリチウムシリケートを含むことが好ましい。この場合、リチウムイオンのシリケート相への出入りが容易となる。なお、酸化シリコン相およびシリケート相のうちでは、不可逆容量が小さい点でシリケート相を主成分とするものが好ましい。ここで、「主成分」とは、ケイ素化合物相の全体の質量の50質量%以上を占める成分をいい、70質量%以上の成分を占めてもよい。イオン伝導相がケイ素化合物相で構成され、主成分としてリチウムシリケート相を含み、酸化シリコン相を少量含んでもよい。

[0071] 複合粒子は、シリケート相と、シリケート相内に分散しているシリコン相とを含む複合粒子（シリケート相含有複合粒子）であってもよい。シリケート相含有複合粒子は、例えば、シリケートと原料シリコンの混合物をボールミル等で攪拌しながら粉碎し、微粒子化した後、混合物を不活性雰囲気中で熱処理し、熱処理により得られた焼結物を粉碎することにより得られる。

[0072] シリケート相は、アルカリ金属元素（長周期型周期表の水素以外の第1族元素）および長周期型周期表の第2族元素の少なくとも一方を含むことが好ましい。アルカリ金属元素は、リチウム（Li）、カリウム（K）、ナトリウム（Na）等を含む。第2族元素は、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）等を含む。シリケート相は、ランタン（La）などの希土類元素、アルミニウム（Al）、ホウ素（B）などの他の元素を更に含んでもよい。

[0073] リチウムシリケートは、リチウム（Li）と、ケイ素（Si）と、酸素（O）とを含むシリケートである。リチウムシリケートにおけるSiに対するOの原子比： $O/Si$ は、例えば、2超、4未満（後述の式中の $z$ が $0 < z < 2$ ）である。 $O/Si$ 比が2超、4未満の場合、シリケート相の安定性やリチウムイオン伝導性の面で有利である。好ましくは、 $O/Si$ 比は、2超

、3以下である。リチウムシリケートにおけるSiに対するLiの原子比： $Li/Si$ は、例えば、0超、4未満である。

[0074] リチウムシリケートの組成は、式： $Li_{2z}SiO_{2+z}$  ( $0 < z < 2$ ) で表すことができる。安定性、作製容易性、リチウムイオン伝導性等の観点から、 $0 < z \leq 1$ でもよい。リチウムシリケートは、例えば、 $Li_2Si_2O_5$  ( $z = 1/2$ )、 $Li_2SiO_3$  ( $z = 1$ ) 等を含む。

[0075] シリケート相内に分散している微細なシリコン相（初回充電前）の平均粒径は、500nm以下であってもよく、200nm以上であってもよく、50nm以下であってもよい。シリコン相を、このように適度に微細化することにより、充放電時の体積変化が小さくなり、構造安定性が向上する。また、シリコン相の膨張収縮が均一化され粒子割れが抑制することでサイクル特性が向上する。シリコン相の平均粒径は、負極材料の断面をSEMまたはTEMを用いて観察することにより測定される。具体的には、任意の100個のシリコン相の最大径を平均して求められる。

[0076] シリケート相内に分散しているシリコン相は、ケイ素（Si）単体の粒子状の相であり単独または複数の結晶子で構成される。シリコン相の結晶子サイズは、5nm以上、50nm以下であってもよい。シリコン相の結晶子サイズが50nm以下である場合、充放電に伴うシリコン粒子の膨張収縮による体積変化量を小さくでき、サイクル特性が更に高められる。シリコン相の結晶子サイズは、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。

[0077] 高容量化およびサイクル特性の向上の観点から、シリケート相含有複合粒子に占めるシリコン相の含有率は、30質量%以上、90質量%以下であってもよく、35質量%以上、75質量%以下であってもよい。

[0078] シリケート相含有複合粒子の組成は、例えば、以下の分析法により求めることができる。

[0079] <EDX>

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 $\mu$ m以上の複

合粒子を無作為に10個選び出して、それぞれについてエネルギー分散型X線(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面積割合を算出する。観察倍率は2000~20000倍が望ましい。粒子10個に含まれる所定の元素の面積割合の測定値を平均する。得られた平均値から対象となる元素の含有量が算出される。

[0080] 以下に、望ましい断面SEM-EDX分析の測定条件を示す。

<SEM-EDX測定条件>

加工装置：JEOL製、SM-09010 (Cross Section Polisher)

加工条件：加速電圧6kV

電流値：140 $\mu$ A

真空度：1 $\times$ 10<sup>-3</sup>~2 $\times$ 10<sup>-3</sup>Pa

測定装置：電子顕微鏡HITACHI製SU-70

分析時加速電圧：10kV

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 $\mu$ m四方

分析ソフト：EDAX Genesis

CPS : 20500

Lsec : 50

時定数 : 3.2

[0081] <AES>

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 $\mu$ m以上の複合粒子を無作為に10個選び出して、それぞれについてオージェ電子分光(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10kV、ビーム電流10nA、分析領域20 $\mu$ m $\phi$ とすればよい。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。

[0082] なお、充放電の過程で、電解質の分解などにより、複合粒子の表面に被膜が形成される。また、後述のように、複合粒子が、更に、複合粒子の表面を被覆する導電層を備える場合がある。よって、EDXまたはAESによるマッピング分析は、測定範囲に薄い被膜や導電層が含まれないように、複合粒子の断面の周端縁から1 $\mu$ m内側の範囲に対して行われる。マッピング分析により、複合粒子の内部における炭素材料の分布の状態も確認することができる。サイクル末期では電解質の分解生成物との判別が付きにくくなるためサイクル前またはサイクル初期のサンプルの測定が好ましい。

[0083] <ICP>

複合粒子の試料を、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、得られた濾液を誘導結合プラズマ発光分光分析法（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、複合粒子に含まれる各元素の含有量を算出する。

[0084] また、シリケート相に含まれるB、Na、KおよびAlの含有量は、JIS R 3105（1995）（ほうけい酸ガラスの分析方法）に準拠して定量分析することができる。

[0085] シリケート相含有複合粒子中には、シリケート相と、シリコン相とが存在するが、 $^{29}\text{Si-NMR}$ を用いることにより、これらを区別して定量することができる。上記方法で得られる $^{29}\text{Si}$ 含有量は、シリコン相を構成する $^{29}\text{Si}$ 量と、シリケート相中の $^{29}\text{Si}$ 量との合計である。複合粒子に含まれる $^{29}\text{Si}$ 元素の量は、 $^{29}\text{Si-NMR}$ による定量分析の結果を用いて、シリケート相、シリコン相に分配される。なお、定量のために必要な標準物質には、 $^{29}\text{Si}$ 含有率が既知のシリケート相とシリコン相とを所定割合で含む混合物を用いればよい。

[0086] 以下に、望ましい Si-NMR の測定条件を示す。

<Si-NMR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（INOV  
A-400）

プローブ：Varian 7mm CPMAS-2

MAS：4.2kHz

MAS速度：4kHz

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~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

[0087] 以下、シリケート相含有複合粒子の製造方法の一例について詳述する。

[0088] 工程（i）（リチウムシリケートを得る工程）

リチウムシリケートの原料には、Siを含む原料と、Li原料とを所定の割合で含む原料混合物を用いる。原料混合物に、必要に応じて他の元素Mを含ませてもよい。上記原料を所定量混合した混合物を溶解し、融液を金属ロールに通してフレーク化してリチウムシリケートを作製する。その後フレーク化したシリケートを大気雰囲気中で、ガラス転移点以上、融点以下の温度で熱処理により結晶化させる。なお、フレーク化したシリケートは結晶化させずに使用することも可能である。また所定量混合した混合物を溶解せずに、融点以下の温度で焼成して固相反応によりシリケートを製造することも可能である。

[0089] Si原料は酸化ケイ素を用いることができる。Li原料は、例えば、炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、水素化リチウムなどを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いて

もよい。元素Mの原料は、各元素の酸化物、水酸化物、炭酸化合物、水素化物、硝酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

リチウムシリケート内には、Li原料と反応しなかったSi原料が残存し得る。残存するSi原料は、酸化シリコンの微細結晶として、リチウムシリケート内に分散している。

[0090] 工程(ii) (シリケート複合粒子を得る工程)

次に、リチウムシリケートに原料シリコンを配合して複合化が行われる。例えば、以下の工程(a)～(c)を経て、複合粒子が作製される。

[0091] 工程(a)

まず、原料シリコンの粉末とリチウムシリケートの粉末とを、例えば、20:80～95:5の質量比で混合する。原料シリコンには、平均粒径が数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ 程度のシリコンの粗粒子を用いればよい。

[0092] 工程(b)

次に、ボールミルのような粉砕装置を用いて、原料シリコンとリチウムシリケートの混合物を微粒子化しながら粉砕および複合化する。このとき、混合物に有機溶媒を添加して、湿式粉砕してもよい。所定量の有機溶媒を粉砕初期に一度に粉砕容器に投入してもよく、粉砕過程で所定量の有機溶媒を複数回に分けて間欠的に粉砕容器に投入してもよい。有機溶媒は、粉砕対象物の粉砕容器の内壁への付着を防ぐ役割を果たす。

[0093] 有機溶媒としては、アルコール、エーテル、脂肪酸、アルカン、シクロアルカン、珪酸エステル、金属アルコキシドなどを用いることができる。

[0094] 原料シリコンには、平均粒径が数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ 程度のシリコンの粗粒子を用いればよい。最終的に得られるシリコン粒子は、X線回折パターンの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結晶子サイズが5nm以上、50nm以下になるように制御することが好ましい。

[0095] なお、原料シリコンとリチウムシリケートとを、それぞれ別々に微粒子化してから混合してもよい。また、粉砕装置を使用せずに、シリコンナノ粒子

、および非晶質のリチウムシリケートナノ粒子を作製し、これらを混合してもよい。ナノ粒子の作製には、気相法（例えばプラズマ法）や液相法（例えば液相還元法）などの公知の手法を用いればよい。

[0096] 工程 (c)

次に、粉碎物を、ホットプレス等で圧力を印加しながら焼成して焼結体を得る。焼成は、例えば、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。焼成温度は、450℃以上、1000℃以下であることが好ましい。上記温度範囲である場合、結晶性が低いシリケート相内に微小なシリコン粒子を分散させやすい。焼結時に、リチウムシリケートが軟化し、シリコン粒子間の隙間を埋めるように流動する。その結果、シリケート相を海部とし、シリコン粒子を島部とする緻密なブロック状の焼結体を得ることができる。焼成温度は、好ましくは550℃以上、900℃以下であり、より好ましくは650℃以上、850℃以下である。焼成時間は、例えば、1時間以上、10時間以下である。

[0097] 得られた焼結体を粉碎すれば、シリケート複合粒子が得られる。粉碎条件を適宜選択することにより、所定の平均粒径のシリケート複合粒子を得ることができる。

工程 (i) および工程 (ii) により、シリケート相をマトリクスとし、マトリクス中に分散しているシリコン相を有する複合粒子が得られる。

[0098] 複合粒子は、酸化シリコン相と、酸化シリコン相内に分散しているシリコン相とを含む複合粒子（酸化シリコン相含有複合粒子）であってもよい。酸化シリコン相含有複合粒子は、例えば、 $\text{SiO}_x$  ( $0.5 \leq x < 1.6$ ) の式で表される。酸化シリコン相含有複合粒子は、例えば、一酸化ケイ素を熱処理し、不均化反応により酸化シリコン相と微細なシリコン相とに分離することにより得られる。

[0099] 複合粒子は、炭素相と、炭素相中に分散しているシリコン相とを含む複合粒子（炭素相含有複合粒子）であってもよい。炭素相含有複合粒子は、例えば、炭素源と原料シリコンの混合物をボールミル等で攪拌しながら粉碎し、

微粒子化した後、混合物を不活性雰囲気中で熱処理し、熱処理により得られた焼結物を粉砕することにより得られる。炭素源には、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）等の糖類、ポリビニルピロリドン等の水溶性樹脂、石油ピッチ、石炭ピッチ等が用いられる。

[0100] 炭素相は、導電性を有するため、炭素相含有複合粒子では、複合粒子の周囲に空隙が形成されても、複合粒子とその周囲との接点が維持されやすい。その結果、充放電サイクルを繰り返すことによる容量低下が抑制され易い。炭素相は、無定形炭素（すなわちアモルファス炭素）で構成されてもよい。無定形炭素は、ハードカーボンでもよいし、ソフトカーボンでもよいし、それ以外でもよい。無定形炭素（アモルファス炭素）とは、一般には、X線回折法により測定される（002）面の平均面間隔 $d_{002}$ が0.34 nmを超える炭素材料を言う。

[0101] 高容量化およびサイクル特性の向上の観点から、炭素相含有複合粒子に占めるシリコン相の含有率は、30質量%以上、80質量%以下であってもよく、40質量%以上、70質量%以下であってもよい。

[0102] 複合粒子の平均粒径は、例えば1  $\mu\text{m}$ 以上、25  $\mu\text{m}$ 以下であり、4  $\mu\text{m}$ 以上、15  $\mu\text{m}$ 以下であってもよい。上記範囲では、良好な電池性能が得られ易い。なお、本明細書中、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（HORIBA）製「LA-750」を用いることができる。ただし、複合粒子のイオン伝導相内に分散するシリコン相の平均粒径は、既述の方法により求められる。

[0103] 図1に、負極材料20の断面を模式的に示す。

負極材料20は、複合粒子23（母粒子）と、複合粒子23の表面を覆う被覆層26と、を備える。複合粒子23は、イオン伝導相21と、イオン伝導相21内に分散しているシリコン相（シリコン粒子）22と、を備える。複合粒子23は、イオン伝導相21のマトリックス中に微細なシリコン相22が分散した海島構造を有する。被覆層26は、リン酸塩化合物および疎水

性ポリマー化合物を含む。負極材料は、複合粒子および被覆層以外に、他の要素を含んでもよい。例えば、複合粒子と被覆層との間に導電層が介在していてもよい。

[0104] (二次電池)

本開示の実施形態に係る二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を備える。負極は、上記の二次電池用負極材料を含む。以下、二次電池の負極などについて説明する。

[0105] [負極]

負極は、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な負極活物質を含む。負極活物質は、上記の負極材料を含む。負極材料は、ケイ素含有粒子を含む。ケイ素含有粒子の平均粒径は、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $25\ \mu\text{m}$ 以下である。高容量化およびサイクル特性の向上の観点から、ケイ素含有粒子は、上記の複合粒子を含むことが好ましい。ケイ素含有粒子は、ケイ素単体またはケイ素合金の粒子であってもよい。ケイ素を含む合金は、例えば、ケイ素 (S i) と、スズ (S n)、ニッケル (N i)、鉄 (F e)、銅 (C u)、チタン (T i)、マンガン (M n)、およびアルミニウム (A l) からなる群より選択される少なくとも1種の元素と、を含む。

[0106] 負極活物質は、更に、他の活物質材料を含んでもよい。他の活物質材料としては、例えば、炭素系活物質が好ましい。複合粒子は、充放電に伴って体積が膨張収縮するため、負極活物質に占めるその比率が大きくなると、充放電に伴って負極活物質と負極集電体との接触不良が生じやすい。一方、複合粒子と炭素系活物質とを併用することで、シリコン相の高容量を負極に付与しながらも、優れたサイクル特性を達成することが可能になる。複合粒子と炭素系活物質との合計に占める複合粒子の割合は、例えば0.5~15質量%であってもよく、1~10質量%であってもよい。これにより、高容量化とサイクル特性の向上を両立し易くなる。

[0107] 炭素系活物質としては、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) などが例示できる。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などが含まれる。炭素系活物質は、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。

[0108] 負極は、例えば、負極集電体と、負極集電体の表面に担持される負極合剤層とを具備する。負極合剤層は、負極合剤を分散媒に分散させた負極スラリーを、負極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。負極合剤層は、負極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。

[0109] 負極合剤は、負極活物質（上記の負極材料）を必須成分として含み、任意成分として、結着剤、導電剤、増粘剤などを含むことができる。

[0110] 負極集電体としては、無孔の導電性基板（金属箔など）、多孔性の導電性基板（メッシュ体、ネット体、パンチングシートなど）が使用される。負極集電体の材質としては、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金などが例示できる。負極集電体の厚さは、特に限定されないが、負極の強度と軽量化とのバランスの観点から、1～50  $\mu\text{m}$ が好ましく、5～20  $\mu\text{m}$ がより望ましい。

[0111] 結着剤は、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ビニル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合ゴム（SBR）、ポリアクリル酸およびその誘導体などが例示できる。これらは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。導電剤としては、カーボンブラック、導電性繊維、フッ化カーボン、有機導電性材料などが例示できる。これらは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。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。これらは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。

[0112] 分散媒としては、水、アルコール、エーテル、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、またはこれらの混合溶媒などが例示できる。

## [0113] [正極]

正極は、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な正極活物質を含む。正極活物質には、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。リチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_a\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Ni}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b}\text{M}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{M}_b\text{O}_4$ 、 $\text{LiMePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MePO}_4\text{F}$ が挙げられる。ここで、Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、およびBよりなる群から選択される少なくとも1種である。Meは、少なくとも遷移元素を含む（例えば、Mn、Fe、Co、Niよりなる群から選択される少なくとも1種を含む）。ここで、 $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq c \leq 2.3$ である。なお、リチウムのモル比を示すa値は、充放電により増減する。

[0114] 正極は、例えば、正極集電体と、正極集電体の表面に担持される正極合剤層とを具備する。正極合剤層は、正極合剤を分散媒に分散させた正極スラリーを、正極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。正極合剤層は、正極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。

[0115] 正極合剤は、必須成分として正極活物質を含み、任意成分として、結着剤、導電剤などを含むことができる。

[0116] 結着剤および導電剤としては、負極について例示したものと同様のものが使用できる。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛を用いてもよい。

[0117] 正極集電体の形状および厚みは、負極集電体に準じた形状および範囲からそれぞれ選択できる。正極集電体の材質としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどが例示できる。

## [0118] [電解質]

電解質は、リチウムイオン伝導性を有する。電解質は、液状の電解質（電解液）であってもよく、固体電解質であってもよい。

- [0119] 固体電解質としては、例えば、固体状もしくはゲル状のポリマー電解質、無機固体電解質等を用いることができる。無機固体電解質としては、全固体リチウムイオン二次電池等で公知の材料（例えば、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質、ハロゲン系固体電解質等）を用いることができる。ポリマー電解質は、例えば、リチウム塩とマトリックスポリマー、あるいは、非水溶媒とリチウム塩とマトリックスポリマーとを含む。マトリックスポリマーとしては、例えば、非水溶媒を吸収してゲル化するポリマー材料が使用される。ポリマー材料としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂等が挙げられる。
- [0120] 電解液は、溶媒と電解質塩とを含む。溶媒としては、非水溶媒を用いることができ、水を用いてもよい。リチウムイオン二次電池の場合、電解質塩は、少なくともリチウム塩を含む。
- [0121] 電解液におけるリチウム塩の濃度は、例えば0.5 mol/L以上、2 mol/L以下が好ましい。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。
- [0122] 非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルなどが用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）などが挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトン（GBL）、 $\gamma$ -バレロラクトン（GVL）などが挙げられる。非水溶媒は、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。
- [0123] リチウム塩としては、例えば、塩素含有酸のリチウム塩（ $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等）、フッ素含有酸のリチウム塩（ $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 等）、フッ素含有酸イミドのリチウム塩（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{S}$

$O_2$ ) ( $C_4F_9SO_2$ )、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 等)、リチウムハライド ( $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $LiI$ 等)等が使用できる。リチウム塩は、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。

[0124] [セパレータ]

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。セパレータとしては、微多孔薄膜、織布、不織布などを用いることができる。セパレータの材質としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンが用いられ得る。

[0125] 二次電池の構造の一例としては、正極および負極がセパレータを介して巻回して構成される電極群と、電解質とが外装体に收容された構造が挙げられる。或いは、巻回型の電極群の代わりに、正極および負極がセパレータを介して積層して構成される積層型の電極群など、他の形態の電極群が適用されてもよい。二次電池は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型など、いずれの形態であってもよい。

[0126] 以下、本開示に係る二次電池の一例として角形の二次電池の構造を、図2を参照しながら説明する。図2は、本開示の一実施形態に係る二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

[0127] 電池は、有底角形の電池ケース4と、電池ケース4内に收容された電極群1および電解液(図示せず)とを備えている。電極群1は、長尺帯状の負極と、長尺帯状の正極と、これらに介在し、かつ直接接触を防ぐセパレータとを有する。電極群1は、負極、正極、およびセパレータを、平板状の巻芯を中心にして捲回し、巻芯を抜き取ることにより形成される。

[0128] 負極集電体には、負極リード3の一端が溶接等により取り付けられている。負極リード3の他端は、樹脂製の絶縁板(図示せず)を介して、封口板5に設けられた負極端子6に電氣的に接続されている。負極端子6は、樹脂製のガスケット7により、封口板5から絶縁されている。正極集電体には、正極リード2の一端が溶接等により取り付けられている。正極リード2の他端

は、絶縁板を介して、封口板 5 の裏面に接続されている。すなわち、正極リード 2 は、正極端子を兼ねる電池ケース 4 に電氣的に接続されている。絶縁板は、電極群 1 と封口板 5 とを隔離するとともに負極リード 3 と電池ケース 4 とを隔離している。封口板 5 の周縁は、電池ケース 4 の開口端部に嵌合しており、嵌合部はレーザー溶接されている。このようにして、電池ケース 4 の開口部は、封口板 5 で封口される。封口板 5 に設けられている電解液の注入孔は、封栓 8 により塞がれている。

[0129] 《付記》

以上の実施形態の記載により、以下の技術が開示される。

(技術 1)

ケイ素含有粒子と、前記ケイ素含有粒子の表面の少なくとも一部を覆う被覆層と、を備え、

前記被覆層は、リン酸塩化合物と、疎水性ポリマー化合物と、を含む、二次電池用負極材料。

(技術 2)

前記ケイ素含有粒子は、イオン伝導相と、前記イオン伝導相内に分散しているシリコン相と、を含む複合粒子を含む、技術 1 に記載の二次電池用負極材料。

(技術 3)

前記イオン伝導相は、シリケート相、酸化シリコン相、および炭素相からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、技術 2 に記載の二次電池用負極材料。

(技術 4)

前記リン酸塩化合物は、上記の一般式 (1) で表されるアニオンを含むリン酸塩化合物、ポリリン酸塩化合物、およびメタリン酸塩化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種のリン酸塩化合物を含み、一般式 (1) 中、A は有機基または酸素原子である、技術 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の二次電池用負極材料。

## (技術5)

前記有機基は、上記の式(2)で表される、技術4に記載の二次電池用負極材料。

## (技術6)

前記ポリリン酸塩化合物は、トリポリリン酸塩およびテトラポリリン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む、技術4または5に記載の二次電池用負極材料。

## (技術7)

前記メタリン酸塩化合物は、トリメタリン酸塩およびヘキサメタリン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む、技術4～6のいずれか1つに記載の二次電池用負極材料。

## (技術8)

前記リン酸塩化合物は、トリポリリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸ナトリウム、トリメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、トリメタリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸カリウム、エチドロン酸二ナトリウム、エチドロン酸四ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸カルシウム、およびピロリン酸第二鉄からなる群より選択される少なくとも1種を含む、技術4～7のいずれか1つに記載の二次電池用負極材料。

## (技術9)

前記リン酸塩化合物は、リン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸一カリウム、リン酸二カリウム、リン酸三カリウム、リン酸三リチウム、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、第一リン酸カルシウム、第二リン酸カルシウム、第三リン酸カルシウム、第一リン酸マグネシウム、第二リン酸マグネシウム、第三リン酸マグネシウム、第一リン酸アルミニウム、第二リン酸アルミニウム、第三リン酸アルミニウム、重リン酸マンガン、リン酸亜鉛、およびリン酸ホウ素からなる群より選択される少なくとも1種を含む、技術1～3のいずれ

か1つに記載の二次電池用負極材料。

(技術10)

前記ケイ素含有粒子の表面に付着している前記リン酸塩化合物の量は、前記ケイ素含有粒子の100質量部に対して、1質量部以上である、技術1～9のいずれか1つに記載の二次電池用負極材料。

(技術11)

前記疎水性ポリマー化合物は、フッ素樹脂を含む、技術1～10のいずれか1つに記載の二次電池用負極材料。

(技術12)

前記フッ素樹脂は、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体、およびポリクロロトリフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも1種を含む、技術11に記載の二次電池用負極材料。

(技術13)

前記ケイ素含有粒子の表面に付着している前記疎水性ポリマー化合物の量は、前記ケイ素含有粒子の100質量部に対して、1質量部以上である、技術1～12のいずれか1つに記載の二次電池用負極材料。

(技術14)

飛行時間型二次イオン質量分析により、前記被覆層において、前記リン酸塩化合物に由来するイオンが検出される、技術1～13のいずれか1つに記載の二次電池用負極材料。

(技術15)

前記複合粒子と前記被覆層との間に、導電性炭素材料を含む導電層が介在している、技術2または3に記載の二次電池用負極材料。

(技術16)

ケイ素含有粒子と、前記ケイ素含有粒子の表面の少なくとも一部を覆う被

覆層と、を備え、

前記被覆層は、リン酸塩化合物と、非水溶性ポリマー化合物と、を含む、二次電池用負極材料。

(技術 17)

正極と、負極と、電解質と、を備え、

前記負極は、技術 1～16 のいずれか 1 つに記載の二次電池用負極材料を含む、二次電池。

[0130] [実施例]

以下、本開示の実施例について具体的に説明するが、本開示は以下の実施例に限定されない。

[0131] 《二次電池 A1～A3》

(複合粒子の調製)

Li 原料として炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と、Si 原料として二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) とを、原子比: Si/Li が 1.05 の比率となるように混合し、混合物を得た。混合物を不活性ガス雰囲気中で 800℃ で 10 時間焼成し、リチウムシリケート ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) を得た。得られたリチウムシリケートは平均粒径 10  $\mu\text{m}$  になるように粉砕した。

[0132] 粉砕されたリチウムシリケートと、原料シリコン (3N、平均粒径 10  $\mu\text{m}$ ) とを、40:60 の質量比で混合した。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) に充填した。次に、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 時間粉砕処理した。

[0133] 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、600℃ で 4 時間焼成し、混合物の焼結体を得た。得られた混合物の焼結体を粉砕し、40  $\mu\text{m}$  のメッシュに通し、複合粒子 (シリケート相含有複合粒子) を得た。その後、篩を用いて、平均粒径 10  $\mu\text{m}$  の複合粒子を得た。

[0134] シリコン相の結晶子サイズは 15 nm であった。シリコン相は粒子状であ

り、シリコン相の平均粒径は20nmであった。シリケート相の主成分は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ であり、シリケート相含有複合粒子に占めるシリコン相の含有率は60質量%であった。

[0135] (導電層の形成)

その後、複合粒子100質量部をコールタールピッチ3質量部とを混合し、混合物を不活性雰囲気中で、800℃で焼成し、複合粒子の表面を導電性炭素で被覆した。このようにして、複合粒子の表面に導電層を形成した。導電層の被覆量は、複合粒子と導電層との合計に対して3質量%とした。

[0136] (負極材料の作製)

(第1工程)

リン酸塩化合物に純水を加えて30分間攪拌し、その後、導電層を有する複合粒子を更に加えて30分間攪拌した。その後、乾燥を80℃で12時間行い、水を除去した。このようにして、第1中間体(表面にリン酸塩化合物が付着した複合粒子)を得た。攪拌装置には、ホモキサー(プライミクス社製)を用いた。リン酸塩化合物の添加量は、複合粒子100質量部に対して、表1に示す値とした。リン酸塩化合物には、エチドロン酸二ナトリウムを用いた。

[0137] (第2工程)

第1中間体にPVDfの粉末を加えて乾式混合し、第2中間体(表面にリン酸塩化合物およびPVDfが付着した複合粒子)を得た。PVDfの添加量は、複合粒子100質量部に対して、表1に示す値とした。乾式混合はボールミルにより行い、常温(25℃)で30分間行った。ボールミル処理にはセイワ技研社製の「ロッキングミル」を用い、ジルコニアボール(直径3mm)を用いた。

[0138] (第3工程)

第2中間体について不活性雰囲気中で250℃で熱処理を2時間行った。当該熱処理により、複合粒子の表面に付着しているPVDfを液状化させて、複合粒子表面でのリン酸塩化合物の保持性を高めた。このようにして、導

電層を有する複合粒子の表面に、リン酸塩化合物およびP V D Fを含む被覆層を形成し、負極材料を得た。

[0139] T O F - S I M Sの分析により負極材料の表面においてエチドロン酸二ナトリウムに由来するイオンが検出された。X P Sの分析により、被覆層の内層部よりも被覆層の表層部の方でP V D Fが多く分布していることが確かめられた。

[0140] (負極の作製)

黒鉛と、導電層および被覆層を有する複合粒子(負極材料)とを、90 : 10の質量比で混合し、これを負極活物質として用いた。負極活物質97.5質量部に、カルボキシメチルセルロース(CMC)1質量部と、スチレンブタジエンゴム(SBR)1.5質量部とを加え、さらに所定量の水を加えて、負極スラリーを調製した。

[0141] 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、圧延した後、所定のサイズに裁断し、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。このとき、負極の一部に負極集電体露出部を設けた。

[0142] (正極の作製)

正極活物質95質量部に、アセチレンブラック2.5質量部と、ポリフッ化ビニリデン2.5質量部とを加え、さらに適量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加えて、正極スラリーを調製した。正極活物質には、 $\text{Li}_{0.88}\text{Ni}_{0.09}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いた。

[0143] 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、圧延した後、所定のサイズに裁断し、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。このとき、正極の一部に正極集電体露出部を設けた。

[0144] (電解液の調製)

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、ジメチルカーボネート(DMC)とを、20 : 5 : 75の体積比で混合

し、混合溶媒を得た。混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1モル／リットルの濃度で溶解させ、電解液を調製した。

[0145] (二次電池の作製)

正極の正極集電体露出部にアルミニウム製の正極リードを取り付け、負極の負極集電体露出部にニッケル製の負極リードを取り付けた。ポリオレフィン製のセパレータを介して正極と負極とを渦巻き状に巻回した後、径方向にプレスし、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、電解液を注入した後、外装体の開口部を封止した。このようにして、評価用の二次電池A1～A3を得た。

[0146] 《二次電池B1》

導電層を有する複合粒子の表面に被覆層を形成しなかった以外、二次電池A1と同様にして、二次電池B1を得た。

[0147] 《二次電池B2～B4》

第2工程および第3工程を行わず、PVDfを添加しなかった以外、二次電池A1～A3と同様にして、二次電池B2～B4を得た。

[0148] 《二次電池B5》

第1工程を行わず、リン酸塩化合物を添加しなかった以外、二次電池A1と同様にして、二次電池B5を得た。

[0149] [評価]

上記で得られた二次電池A1～A3、B1～B5について、以下の評価を行った。

[0150] (サイクル劣化率)

25℃の環境下、電圧が4.2Vになるまで0.3Cの電流で定電流充電を行った後、電流が0.02Cになるまで4.2Vの電圧で定電圧充電を行った。その後、電圧が2.5Vになるまで0.5Cの電流で放電した。この充放電を1サイクルとして、300サイクル行った。

[0151] 1サイクル目の放電容量C1および300サイクル目の放電容量C2を用いて、下記式により放電容量維持率R(%)を求めた。

[0152] 放電容量維持率  $R = (\text{放電容量} C_2 / \text{放電容量} C_1) \times 100$

[0153] 得られた放電容量維持率  $R$  を用いて、下記式により 300 サイクル時のサイクル劣化率を求めた。なお、式中の  $R_0$  は、二次電池  $B_1$  の放電容量維持率  $R$  である。

[0154]  $\text{サイクル劣化率} = \{ (100 - R) / (100 - R_0) \} \times 100$

[0155] 評価結果を表 1 に示す。表 1 中、 $A_1 \sim A_3$  は実施例の電池であり、 $B_1 \sim B_5$  は比較例の電池である。

[0156] [表1]

二次電池	Si系活物質	被覆層		300 サイクル時 サイクル劣化率
		エチレン酸二ナトリウム 添加量 (質量部)	PVDF 添加量 (質量部)	
A1	シリケート相含有複合粒子	2	2	60.0
A2	シリケート相含有複合粒子	5	2	59.3
A3	シリケート相含有複合粒子	10	2	55.9
B1	シリケート相含有複合粒子	0	0	100
B2	シリケート相含有複合粒子	2	0	74.3
B3	シリケート相含有複合粒子	5	0	71.5
B4	シリケート相含有複合粒子	10	0	70.5
B5	シリケート相含有複合粒子	0	2	90.1

[0157] 電池  $A_1 \sim A_3$  では、電池  $B_1 \sim B_5$  に比べて、サイクル劣化率が小さく、優れたサイクル特性が得られた。

リン酸塩化合物が無添加の場合よりもリン酸塩化合物を添加する場合の方が、PVDFの添加によりサイクル劣化率が大幅に小さくなった ( $B_1 \rightarrow B_5$ 、 $B_2 \rightarrow A_1$ 、 $B_3 \rightarrow A_2$ 、 $B_4 \rightarrow A_3$ )。

[0158] 《二次電池  $C_1 \sim C_3$  および  $D_1 \sim D_5$ 》

複合粒子には炭素相含有複合粒子を用いた。炭素相含有複合粒子は、以下のようにして作製した。

[0159] 炭素源の石炭ピッチ (JFEケミカル株式会社製、MCP250) と、原料シリコン (3N、平均粒径  $10 \mu m$ ) とを、50 : 50の質量比で混合した。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、200rpmで混合物を50時間粉碎処理し、シリコン相と炭素源との複合物を得た。

[0160] 次に、シリコン相と炭素源との複合物を、不活性ガス雰囲気中で焼成し、炭素源を炭化させ、無定形炭素を含む炭素相内にシリコン相が分散している焼結物を得た。その後、ジェットミルを用いて、焼結物を粉碎し、平均粒径10 $\mu$ mの炭素相含有複合粒子を得た。

[0161] シリコン相の結晶子サイズは15nmであった。シリコン相は粒子状であり、シリコン相の平均粒径は20nmであった。炭素相含有複合粒子に占めるシリコン相の含有率は60質量%であった。

[0162] 炭素相含有複合粒子の表面には導電層を形成しなかった。負極材料の作製工程において、導電層を有するシリケート相含有複合粒子の代わりに、炭素相含有複合粒子を用いた以外、二次電池A1～A3と同様にして、それぞれ二次電池C1～C3を得た。また、上記以外、二次電池B1～B5と同様にして、それぞれ二次電池D1～D5を得た。

[0163] 上記で得られた二次電池C1～C3、D1～D5について、上記と同様に評価を行い、350サイクル時のサイクル劣化率を求めた。放電容量維持率Rの算出式のC2は、350サイクル目の放電容量とした。サイクル劣化率の算出式のR0は、二次電池D1の放電容量維持率Rとした。

[0164] 評価結果を表2に示す。表2中、C1～C3は実施例の電池であり、D1～D5は比較例の電池である。

[0165]

[表2]

二次電池	Si系活物質	被覆層		350 サイクル時 サイクル劣化率
		エチレン酸二ナトリウム 添加量 (質量部)	PVDF 添加量 (質量部)	
C1	炭素相含有複合粒子	2	2	83.6
C2	炭素相含有複合粒子	5	2	79.3
C3	炭素相含有複合粒子	10	2	74.0
D1	炭素相含有複合粒子	0	0	100
D2	炭素相含有複合粒子	2	0	90.4
D3	炭素相含有複合粒子	5	0	88.8
D4	炭素相含有複合粒子	10	0	84.9
D5	炭素相含有複合粒子	0	2	96.7

[0166] 電池C1～C3では、電池D1～D5に比べて、サイクル劣化率が小さく、優れたサイクル特性が得られた。

リン酸塩化合物が無添加の場合よりもリン酸塩化合物を添加する場合の方が、PVDFの添加によりサイクル劣化率が大幅に小さくなった（D1→D5、D2→C1、D3→C2、D4→C3）。

[0167] 《二次電池E1およびF1～F3》

ケイ素含有粒子として複合粒子の代わりにSi単体粒子（平均粒径10 $\mu$ m）を用いた。Si単体粒子の表面には導電層を形成しなかった。負極材料の作製工程において、導電層を有するシリケート相含有複合粒子の代わりにSi単体粒子を用いた以外、二次電池A2と同様にして二次電池E1を得た。また、上記以外、二次電池B1、B3、B5と同様にして、それぞれ二次電池F1～F2を得た。

[0168] 上記で得られた二次電池E1、F1～F3について、上記と同様に評価を行い、100サイクル時のサイクル劣化率を求めた。放電容量維持率Rの算出式のC2は、100サイクル目の放電容量とした。サイクル劣化率の算出式のR0は、二次電池F1の放電容量維持率Rとした。

[0169] 評価結果を表3に示す。表3中の、E1は実施例の電池であり、F1～F3は比較例の電池である。

[0170] [表3]

二次電池	Si系活物質	被覆層		100 サイクル時 サイクル劣化率
		エチレンジリン酸二ナトリウム 添加量 (質量部)	PVDF 添加量 (質量部)	
E1	Si 単体粒子	5	2	85.5
F1	Si 単体粒子	0	0	100
F2	Si 単体粒子	5	0	92.9
F3	Si 単体粒子	0	2	95.9

[0171] 電池 E 1 では、電池 F 1 ~ F 3 に比べて、サイクル劣化率が小さく、優れたサイクル特性が得られた。

リン酸塩化合物が無添加の場合よりもリン酸塩化合物を添加する場合の方が、PVDF の添加によりサイクル劣化率が大幅に小さくなった (F 1 → F 3、F 2 → E 1)。

### 産業上の利用可能性

[0172] 本開示に係る二次電池は、移動体通信機器、携帯電子機器等の主電源に有用である。

[0173] 本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

### 符号の説明

[0174] 1 : 電極群、2 : 正極リード、3 : 負極リード、4 : 電池ケース、5 : 封口板、6 : 負極端子、7 : ガスケット、8 : 封栓、20 : 負極材料、21 : イオン伝導相、22 : シリコン相、23 : 複合粒子、26 : 被覆層

## 請求の範囲

[請求項1] ケイ素含有粒子と、前記ケイ素含有粒子の表面の少なくとも一部を覆う被覆層と、を備え、

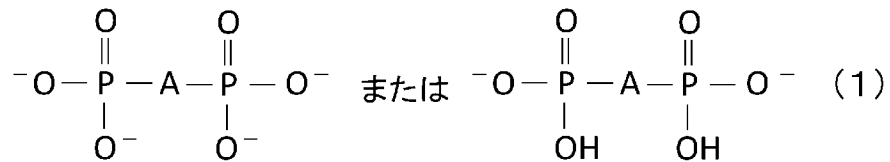
前記被覆層は、リン酸塩化合物と、疎水性ポリマー化合物と、を含む、二次電池用負極材料。

[請求項2] 前記ケイ素含有粒子は、イオン伝導相と、前記イオン伝導相内に分散しているシリコン相と、を含む複合粒子を含む、請求項1に記載の二次電池用負極材料。

[請求項3] 前記イオン伝導相は、シリケート相、酸化シリコン相、および炭素相からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項2に記載の二次電池用負極材料。

[請求項4] 前記リン酸塩化合物は、一般式(1)：

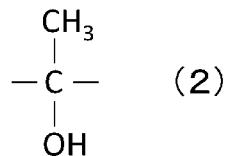
[化1]



で表されるアニオンを含むリン酸塩化合物、ポリリン酸塩化合物、およびメタリン酸塩化合物からなる群より選択される少なくとも1種のリン酸塩化合物を含み、一般式(1)中、Aは有機基または酸素原子である、請求項1に記載の二次電池用負極材料。

[請求項5] 前記有機基は、式(2)：

[化2]



で表される、請求項4に記載の二次電池用負極材料。

[請求項6] 前記ポリリン酸塩化合物は、トリポリリン酸塩およびテトラポリリ

ン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項4に記載の二次電池用負極材料。

[請求項7] 前記メタリン酸塩化合物は、トリメタリン酸塩およびヘキサメタリン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項4に記載の二次電池用負極材料。

[請求項8] 前記リン酸塩化合物は、トリポリリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸ナトリウム、トリメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、トリメタリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸カリウム、エチドロン酸二ナトリウム、エチドロン酸四ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸カルシウム、およびピロリン酸第二鉄からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項4に記載の二次電池用負極材料。

[請求項9] 前記リン酸塩化合物は、リン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸一カリウム、リン酸二カリウム、リン酸三カリウム、リン酸三リチウム、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、第一リン酸カルシウム、第二リン酸カルシウム、第三リン酸カルシウム、第一リン酸マグネシウム、第二リン酸マグネシウム、第三リン酸マグネシウム、第一リン酸アルミニウム、第二リン酸アルミニウム、第三リン酸アルミニウム、重リン酸マンガン、リン酸亜鉛、およびリン酸ホウ素からなる群より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材料。

[請求項10] 前記ケイ素含有粒子の表面に付着している前記リン酸塩化合物の量は、前記ケイ素含有粒子の100質量部に対して、1質量部以上である、請求項1に記載の二次電池用負極材料。

[請求項11] 前記疎水性ポリマー化合物は、フッ素樹脂を含む、請求項1に記載の二次電池用負極材料。

[請求項12] 前記フッ素樹脂は、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエ

チレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体、およびポリクロロトリフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項11に記載の二次電池用負極材料。

[請求項13] 前記ケイ素含有粒子の表面に付着している前記疎水性ポリマー化合物の量は、前記ケイ素含有粒子の100質量部に対して、1質量部以上である、請求項1に記載の二次電池用負極材料。

[請求項14] 飛行時間型二次イオン質量分析により、前記被覆層において、前記リン酸塩化合物に由来するイオンが検出される、請求項1に記載の二次電池用負極材料。

[請求項15] 前記複合粒子と前記被覆層との間に、導電性炭素材料を含む導電層が介在している、請求項2に記載の二次電池用負極材料。

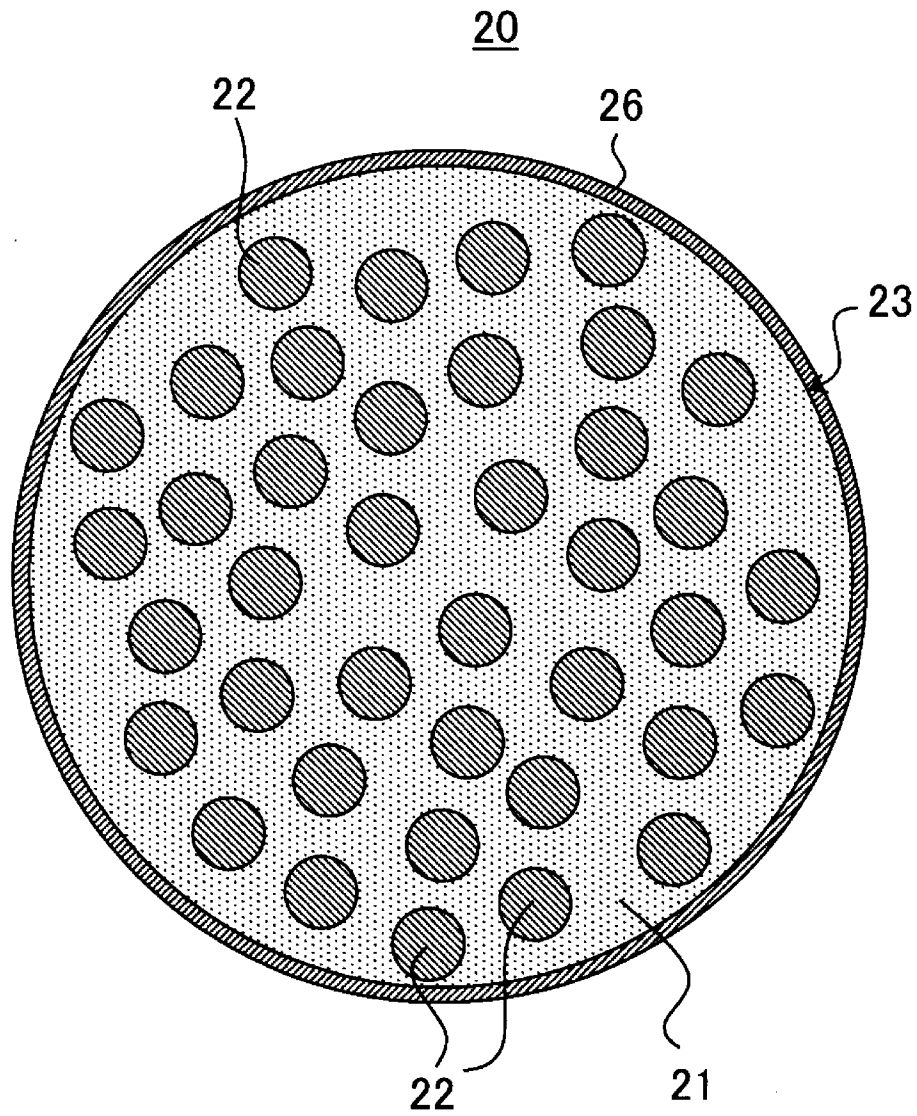
[請求項16] ケイ素含有粒子と、前記ケイ素含有粒子の表面の少なくとも一部を覆う被覆層と、を備え、

前記被覆層は、リン酸塩化合物と、非水溶性ポリマー化合物と、を含む、二次電池用負極材料。

[請求項17] 正極と、負極と、電解質と、を備え、

前記負極は、請求項1に記載の二次電池用負極材料を含む、二次電池。

[図1]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/033413

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 A; H01M4/36 C		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/38; H01M4/36		
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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-63026 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 30 March 2017 (2017-03-30) claims, paragraphs [0054]-[0063], [0077]-[0089], [0136]-[0140], examples	1-3, 9-10, 13-14, 16-17
Y		15
A		4-8, 11-12
Y	JP 2005-310760 A (JFE CHEMICAL CORP) 04 November 2005 (2005-11-04) claim 1, paragraph [0031]	15
A	JP 2019-012646 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 24 January 2019 (2019-01-24)	1-17
A	CN 112820863 A (NINGBO SHANSHAN NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 18 May 2021 (2021-05-18)	1-17
A	JP 2017-152358 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 31 August 2017 (2017-08-31)	1-17
<input 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 <b>22 November 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>05 December 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/033413**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2017-63026	A	30 March 2017	US 2017/0092939 A1 claims, paragraphs [0052]- [0061], [0075]-[0087], [0135]- [0139], examples KR 10-2017-0036417 A CN 106953069 A	
-----					
JP	2005-310760	A	04 November 2005	WO 2005/031898 A1 KR 10-2006-0024325 A	
-----					
JP	2019-012646	A	24 January 2019	JP 2021-193672 A	
-----					
CN	112820863	A	18 May 2021	(Family: none)	
-----					
JP	2017-152358	A	31 August 2017	US 2019/0214637 A1 WO 2017/145654 A1 EP 3407408 A1 CN 108701825 A KR 10-2018-0114061 A CN 113380982 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 FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 A; H01M4/36 C		
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 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 - 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
X	JP 2017-63026 A（三星電子株式会社）30.03.2017（2017-03-30） 特許請求の範囲、段落0054-0063, 0077-0089, 0136-0140、実施例	1-3, 9-10, 13-14, 16-17
Y		15
A		4-8, 11-12
Y	JP 2005-310760 A（JFEケミカル株式会社）04.11.2005（2005-11-04） 請求項1、段落0031	15
A	JP 2019-012646 A（日立化成株式会社）24.01.2019（2019-01-24）	1-17
A	CN 112820863 A（NINGBO SHANSHAN NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.） 18.05.2021（2021-05-18）	1-17
A	JP 2017-152358 A（信越化学工業株式会社）31.08.2017（2017-08-31）	1-17
<input 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 “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 “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 22.11.2023	国際調査報告の発送日 05.12.2023	
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） 小森 利永子 4X 4491 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/JP2023/033413

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2017-63026	A	30.03.2017	US	2017/0092939	A1	
				特許請求の範囲、段落 0052-0061, 0075-0087, 0135-0139、 実施例			
				KR	10-2017-0036417	A	
				CN	106953069	A	
-----							
JP	2005-310760	A	04.11.2005	WO	2005/031898	A1	
				KR	10-2006-0024325	A	
-----							
JP	2019-012646	A	24.01.2019	JP	2021-193672	A	
-----							
CN	112820863	A	18.05.2021	(ファミリーなし)			
-----							
JP	2017-152358	A	31.08.2017	US	2019/0214637	A1	
				WO	2017/145654	A1	
				EP	3407408	A1	
				CN	108701825	A	
				KR	10-2018-0114061	A	
				CN	113380982	A	
-----							