

(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3日(03.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/145603 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/001528

(22) 国際出願日: 2023年1月19日(19.01.2023)

(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 2022-011592 2022年1月28日(28.01.2022) 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: 田下 敬光 (TASHITA Takamitsu). 加藤木 晶大 (KATOJI Akihiro). 中土 洋輝 (NAKADO Hiroki).

(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.

(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, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池用負極及び非水電解液二次電池

(57) Abstract: An electrode for a nonaqueous electrolyte secondary battery according to one aspect of the present disclosure is characterized by being provided with a negative electrode current collector and a negative electrode composite layer formed on the negative electrode current collector, wherein: the negative electrode composite layer includes carbon fibers and a negative electrode active substance containing graphite particles and a Si material; the graphite particles have a graphitization degree, obtained by X-ray diffraction, in the range of 70-80, and a particle internal porosity in the range of 1-5%; and the Si material content is in the range of 0.1-5.0 mass% relative to the total mass of the negative electrode active substance.

(57) 要約: 本開示の一態様である非水電解液二次電池用負極は、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、黒鉛粒子及びSi系材料を含む負極活物質と、繊維状炭素とを含み、前記黒鉛粒子は、X線回折法によって得られる黒鉛化度が70~80の範囲であり、粒子内部空隙率が1%~5%の範囲であり、前記Si系材料の含有量は、前記負極活物質の総質量に対して、0.1質量%~5.0質量%の範囲であることを特徴とする。

WO 2023/145603 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解液二次電池用負極及び非水電解液二次電池
技術分野

[0001] 本開示は、非水電解液二次電池用負極及び非水電解液二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解液二次電池の負極には炭素系材料を使用するのが一般的であるが（例えば、特許文献1～3）、電池の高容量化のために、Si系材料を負極に使用することが検討されている。しかしながら、Si系材料はリチウムの充放電を繰り返すことで膨張収縮し、これにより劣化するため、電池のサイクル特性に課題があった。例えば、特許文献4には、電池のサイクル特性の低下を抑制するため、ラマン分光測定により得られるラマンスペクトルにおいて $2600\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ にピークを有するカーボンナノチューブと、黒鉛と、組成が SiO_x （但し、 $0 < x \leq 2$ ）で表されるケイ素酸化物と、を含む負極が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開平11-199322号公報
特許文献2：特開平08-203502号公報
特許文献3：特開平09-320600号公報
特許文献4：国際公開第2017-007013号

発明の概要

- [0004] ところで、昨今の非水電解液二次電池に対しては、電池の高容量化、サイクル特性の低下抑制に加え、電池の急速充放電性能に影響を与える負極の電解液浸透性を改善することも望まれている。
- [0005] そこで、本開示は、電池の高容量化、電池のサイクル特性の低下抑制、及び負極の電解液浸透性の改善を可能とする非水電解液二次電池用負極及び当該負極を備える非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

[0006] 本開示の一態様である非水電解液二次電池用負極は、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、黒鉛粒子及びS i系材料を含む負極活物質と、繊維状炭素とを含み、前記黒鉛粒子は、X線回折法によって得られる黒鉛化度が70～80の範囲であり、粒子内部空隙率が1%～5%の範囲であり、前記S i系材料の含有量は、前記負極活物質の総質量に対して、0.1質量%～5.0質量%の範囲であることを特徴とする。

[0007] 本開示によれば、電池の高容量化、電池のサイクル特性の低下抑制、及び負極の電解液浸透性の改善を可能とする非水電解液二次電池用負極及び当該負極を備える非水電解液二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施形態の一例である非水電解液二次電池の断面図である。

[図2]本実施形態の黒鉛粒子の断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、図面を参照しながら、本開示に係る非水電解液二次電池の実施形態について詳説する。

[0010] 図1は、実施形態の一例である非水電解液二次電池の断面図である。図1に示す非水電解液二次電池10は、正極11及び負極12がセパレータ13を介して巻回されてなる巻回型の電極体14と、非水電解液と、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。電池ケース15としては、円筒形、角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（パウチ型電池）などが例示できる。

[0011] 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。

[0012] 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非水電解液二次電池 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。

[0013] 図 1 に示す非水電解液二次電池 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。

[0014] 以下、非水電解液二次電池 10 を構成する正極 11、負極 12、セパレータ 13、非水電解液について詳述する。

[0015] [正極]

正極 11 は、長尺帯状のシート部材であり、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。

[0016] 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、Sn、Ta、W等が挙げられる。

[0017] 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-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。

[0018] [負極]

負極12は、長尺帯状のシート部材であり、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。

[0019] 負極合材層は、黒鉛粒子及びS i系材料を含む負極活物質、繊維状炭素を含む。負極合材層32は、その他に、結着材等を含んでいてもよい。

[0020] 負極12は、例えば、負極活物質、繊維状炭素、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。

[0021] 黒鉛粒子は、X線回折法によって得られる黒鉛化度が70~80の範囲であり、好ましくは72~78の範囲である。黒鉛粒子の黒鉛化度が上記範囲の場合、上記範囲より高い黒鉛粒子と比較して、硬質な粒子となる。硬質な黒鉛粒子は、負極12の作製時の圧延によっても潰れ難いため、負極合材層に適度な空隙が維持され、電解液浸透性の改善に寄与すると考えられる。なお、黒鉛粒子の黒鉛化度が上記範囲より低いと、非水電解液との副反応が促進される等で、電池のサイクル特性が低下する傾向にある。

[0022] ここで、X線回折法とは、CuK α をX線源、標準物質に高純度シリコンを使用し、黒鉛粒子に対し回折パターンを測定するものである。そして、黒鉛粒子の(002)面の回折パターンのピーク位置及び半値幅から、黒鉛粒子の(002)面の面間隔d002(Å)を求め、このd002の値を以下の式に当てはめて、黒鉛化度Pを算出する。

$$\text{黒鉛化度 } P = 100 \times (3.44 - d002 / 3.44 - 3.354)$$

[0023] 図2は、本実施形態の黒鉛粒子の断面図である。図2に示すように、本実施形態の黒鉛粒子30は、黒鉛粒子30の断面視において、粒子内部から粒子表面につながっていない閉じられた空隙34(以下、内部空隙34)と、粒子内部から粒子表面につながっている空隙36(以下、外部空隙36)とを有する。

[0024] 本実施形態の黒鉛粒子30は、粒子内部空隙率が1%~5%の範囲である。黒鉛粒子30の粒子内部空隙率は、1%~5%の範囲であり、好ましくは2%~5%の範囲である。黒鉛粒子の粒子内部空隙率を上記範囲とすることで、上記範囲外の場合と比較して、負極合材層に適度な空隙が維持され、電

解液浸透性の改善に寄与すると考えられる。ここで、黒鉛粒子の粒子内部空隙率とは、負極合材層内の黒鉛粒子の断面積に対する黒鉛粒子の内部空隙の面積の割合から求めた2次元値である。そして、黒鉛粒子の粒子内部空隙率は、以下の手順で求められる。

[0025] <内部空隙率の測定方法>

(1) 負極活物質層の断面を露出させる。断面を露出させる方法としては、例えば、負極の一部を切り取り、イオンミリング装置（例えば、日立ハイテク社製、IM4000PLUS）で加工し、負極活物質層の断面を露出させる方法が挙げられる。

(2) 走査型電子顕微鏡を用いて、上記露出させた負極活物質層の断面の反射電子像を撮影する。反射電子像を撮影する際の倍率は、3千倍から5千倍である。

(3) 上記により得られた断面像をコンピュータに取り込み、画像解析ソフト（例えば、アメリカ国立衛生研究所製、ImageJ）を用いて二値化処理を行い、断面像内の粒子断面を黒色とし、粒子断面に存在する空隙を白色として変換した二値化処理画像を得る。

(4) 二値化処理画像から、粒径 $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の黒鉛粒子を選択し、当該黒鉛粒子断面の面積、及び当該黒鉛粒子断面に存在する内部空隙の面積を算出する。ここで、黒鉛粒子断面の面積とは、黒鉛粒子の外周で囲まれた領域の面積、すなわち、黒鉛粒子の断面部分全ての面積を指している。また、黒鉛粒子断面に存在する空隙のうち幅が $3\mu\text{m}$ 以下の空隙については、画像解析上、内部空隙か外部空隙かの判別が困難となる場合があるため、幅が $3\mu\text{m}$ 以下の空隙は内部空隙としてもよい。そして、算出した黒鉛粒子断面の面積及び黒鉛粒子断面の内部空隙の面積から、黒鉛粒子の粒子内部空隙率（黒鉛粒子断面の内部空隙の面積 $\times 100$ / 黒鉛粒子断面の面積）を算出する。黒鉛粒子の粒子内部空隙率は、黒鉛粒子それぞれ10個の平均値とする。

[0026] 本実施形態の黒鉛粒子の製造方法の一例について説明する。例えば、主原

料となるコークス（前駆体）を所定サイズに粉砕し、それらを結着材で凝集させた状態で、所定の焼成温度及び所定の焼成時間で焼成し、黒鉛化させた後、篩い分けることで、所望のサイズの黒鉛粒子を得る。ここで、粉砕後の前駆体の粒径や凝集させた状態の前駆体の粒径等によって、粒子内部空隙率を1%～5%の範囲に調整することができる。例えば、粉砕後の前駆体の平均粒径（体積基準のメジアン径D50）を12 μ m～20 μ mの範囲とすることが好ましい。また、黒鉛粒子の黒鉛化度は、例えば、焼成温度及び焼成時間を調整することにより制御できる。焼成温度は、例えば、2600℃～2900℃の範囲でよい。焼成時間は、例えば、10時間以上でよい。

[0027] 本実施形態の黒鉛粒子は、天然黒鉛、人造黒鉛等、特に限定されないが、黒鉛化度や粒子内部空隙率の調整が容易である等の点で、人造黒鉛が好ましい。黒鉛粒子の含有量は、例えば、負極活物質の総質量に対して、90質量%以上でよいし、又は95質量%以上でよい。

[0028] 負極活物質であるSi系材料としては、例えば、Si粒子、Siを含む合金粒子、及びSiを含む複合化合物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。

[0029] Si粒子は、例えば、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。Siを含む複合化合物粒子は、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。

[0030] 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。

[0031] リチウムシリケート相は、例えば、式： $Li_{2z}SiO_{2+z}$ ($0 < z < 2$) で表される。安定性、作製容易性、リチウムイオン伝導性等の観点から、 z は、 $0 < z < 1$ の関係を満たすことが好ましく、 $z = 1/2$ がより好ましい。

[0032] ケイ素酸化物相中にSi粒子が分散した複合化物粒子は、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化物粒子は、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。

[0033] Si系材料の粒子表面には、導電性の高い材料で構成される導電被膜が形成されていることが好ましい。導電被膜としては、炭素被膜、金属被膜、及び金属化合物被膜等が挙げられるが、電気化学的安定性等の点から、炭素被膜が好ましい。炭素被膜は、例えばアセチレン、メタン等を用いたCVD法、石炭ピッチ、石油ピッチ、フェノール樹脂等をシリコン系活物質と混合し、熱処理を行う方法などで形成できる。また、カーボンブラック等の導電フィラーを結着材を用いて、Si系材料の粒子表面に固着させることで導電被膜を形成してもよい。

[0034] Si系材料の含有量は、負極活物質の総質量に対して、0.1質量%~5.0質量%の範囲であり、好ましくは1.0質量%~5.0質量%の範囲である。Si系材料の含有量が上記範囲の場合、上記範囲を超える場合と比べて、電池のサイクル特性の低下が抑制され、上記範囲より少ない場合と比べて、電池の高容量化を図ることが可能となる。

[0035] 負極合材層に含まれる繊維状炭素は、電池の導電材として使用される公知の材料が挙げられ、例えば、カーボンナノチューブ(CNT)、カーボンナノファイバー(CNF)、気相成長炭素繊維(VGCF)、電界紡糸法炭素繊維、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維等が挙げられる。正極合材層に繊維状炭素が含まれることにより、繊維状炭素が

含まれていない場合と比較して、例えば、電池の充放電に伴う黒鉛粒子と Si 系材料との導電パス切れが抑制されるため、電池のサイクル特性の低下が抑制されると考えられる。

[0036] 繊維状炭素の最外周径は、例えば、1 nm～20 nmの範囲である。繊維状炭素の最外周径は、電界放出型走査顕微鏡 (FE-SEM) 又は透過型電子顕微鏡 (TEM) により任意の繊維状炭素 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。

[0037] 繊維状炭素の繊維長は、例えば、0.1 μm～20 μmの範囲である。繊維状炭素の繊維長は電界放出型走査顕微鏡 (FE-SEM) により任意の繊維状炭素 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。

[0038] 繊維状炭素は、例えば、電池のサイクル特性の低下抑制等の点で、カーボンナノチューブを含むことが好ましい。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。

[0039] カーボンナノチューブ (CNT) のラマン分光測定により得られる G/D 比は、40～130であることが好ましい。カーボンナノチューブの G/D 比を上記範囲とすることで、上記範囲外の場合と比べて、電池のサイクル特性の低下がより抑制される場合がある。

[0040] G/D 比は、ラマン分光スペクトルにおいて、D-Band (1300 c

$m^{-1} \sim 1350\text{ cm}^{-1}$) のピーク強度に対する G-Band ($1550\text{ cm}^{-1} \sim 1600\text{ cm}^{-1}$) のピーク強度の比である。なお、G/D比の高いCNTは、結晶性が高いことを示している。

[0041] カーボンナノチューブのラマン分光スペクトルは、ラマン分光装置（例えば、日本分光社製NRS-5500）を用いて計測することができる。例えば、カーボンナノチューブをスライド上に分取し、スパチュラを用いて平坦化して作製した試料を測定する。計測条件は、例えば、以下の通りである。

測定時間：5秒

積算回数：2回

減光フィルタOD：0.3

対物レンズ倍率：100倍

測定範囲： $950\text{ cm}^{-1} \sim 1900\text{ cm}^{-1}$

[0042] 繊維状炭素の含有量は、例えば、電池の高容量化、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、0.01質量%～0.1質量%であることが好ましく、0.01質量%～0.05質量%であることがより好ましい。

[0043] 負極合材層は、繊維状炭素に加え、繊維状炭素以外の導電材を含んでいてもよい。繊維状炭素以外の導電材としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等が挙げられる。

[0044] 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。

[0045] [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。

[0046] [非水電解液]

非水電解液は、非水溶媒と、電解質塩とを含む。電解質塩には、例えば、 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩が用いられる。溶媒には、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、酢酸メチル（MA）、プロピオン酸メチル（MP）等のエステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、およびこれらの2種以上の混合溶媒などが用いられる。非水溶媒は、上記これらの溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含有していてもよい。

[0047] ハロゲン置換体としては、例えば、フルオロエチレンカーボネート（FEC）等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル（FMP）等のフッ素化鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

実施例

[0048] 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。

[0049] <実施例1>

[正極の作製]

$\text{LiCo}_{0.979}\text{Zr}_{0.001}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ を95質量部と、アセチレンブラック（AB）を2.5質量部と、ポリフッ化ビニリデンを2.5質量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を適量加えて、正極合材スラリーを調製した。次に、当該正極合材スラリーを厚み $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正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た後、所定の極板サイズに切断し、正極集電体の両面に正極合材層が形成された正極を作製した。

[0050] [黒鉛粒子の作製]

コークスを平均粒径（メジアン径D50）が $12\ \mu\text{m}$ となるまで粉碎した。粉碎したコークスに結着材としてのピッチを添加し、コークスを平均粒径（メジアン径D50）が $17\ \mu\text{m}$ となるまで凝集させた。この凝集物を 2800°C の温度で所定時間焼成して黒鉛化した後、250メッシュの篩を用いて、篩い分けを行い、平均粒径（メジアン径D50）が $23\ \mu\text{m}$ の黒鉛粒子を得た。黒鉛粒子の黒鉛化度を測定した結果、75であった。黒鉛化度の算出方法は、前述の通りである。

[0051] [負極の作製]

上記黒鉛粒子を97質量部とSi系材料（組成：SiO）を3質量部とを混合した負極活物質を準備した。この負極活物質と、カルボキシメチルセルロースと、スチレンブタジエンゴムと、カーボンナノチューブ（CNT）とを、質量比で、100：1.0：1.0：0.02となるように混合した。この混合物に適量の水を添加混合して、負極合材スラリーを調整した。当該負極合材スラリーを厚み $10\ \mu\text{m}$ 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た後、所定の極板サイズに裁断し、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。

[0052] 作製した負極から、黒鉛粒子の粒子内部空隙率を測定した結果、3%であった。粒子内部空隙率の測定方法は前述の通りである。

[0053] [非水電解液の調製]

エチレンカーボネート（EC）と、プロピレンカーボネート（PC）と、エチルメチルカーボネート（EMC）とを、体積比で、10：10：80の体積比で混合した。当該混合溶媒に、LiPF₆を1.0モル/Lの濃度となるように溶解させて、非水電解液を調製した。

[0054] [非水電解液二次電池の作製]

正極と負極との間に、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、最外周面にテープを貼着して、円筒状の巻回型電極

体を作製した。この電極体をプレスして偏平型の電極体とした。

[0055] 樹脂層（ポリプロピレン）／接着剤層／アルミニウム合金層／接着剤層／樹脂層（ポリプロピレン）の5層構造からなるシート状のラミネート材を用意した。このラミネート材を折り返して底部を形成して、カップ状の電極体収納空間が形成された外装体を作製した。そして、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、上記電極体及び上記非水電解液を、外装体内の電極体収納空間に収納した。外装体内部を減圧して、セパレータに非水電解液を含浸させた後、外装体の開口部を封止して、非水電解液二次電池を作製した。

[0056] <実施例2>

黒鉛粒子の作製において、凝集物を2800℃の温度で焼成して黒鉛化する際の焼成時間を実施例1より短くしたこと以外は、実施例1と同様に黒鉛粒子を作製した。実施例2の黒鉛粒子の黒鉛化度を測定した結果、72であった。上記黒鉛粒子を用いたこと以外は、実施例1と同様に負極を作製し、この負極を用いて実施例1と同様に非水電解液二次電池を作製した。実施例2の負極から、黒鉛粒子の粒子内部空隙率を測定した結果、3%であった。

[0057] <実施例3>

負極の作製において、黒鉛粒子を99質量部とSi系材料（組成：SiO）を1質量部とを混合した負極活物質を準備したこと以外は、実施例1と同様に非水電解液二次電池を作製した。

[0058] <実施例4>

負極の作製において、黒鉛粒子を96質量部とSi系材料（組成：SiO）を4質量部とを混合した負極活物質を準備したこと以外は、実施例1と同様に非水電解液二次電池を作製した。

[0059] <比較例1>

黒鉛粒子の作製において、凝集物を3000℃の温度で焼成したこと以外は、実施例1と同様に黒鉛粒子を作製した。比較例1の黒鉛粒子の黒鉛化度を測定した結果、85であった。

[0060] 負極の作製において、比較例1の黒鉛粒子のみを負極活物質として用い、

Si系材料を使用しなかったこと、カーボンナノチューブ（CNT）を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様に負極を作製し、この負極を用いて実施例1と同様に非水電解液二次電池を作製した。

[0061] <比較例2>

[黒鉛粒子の作製]

コークスを平均粒径（メジアン径D50）が15 μ mとなるまで粉碎し、粉碎したコークスに結着材としてのピッチを添加して凝集させた後、さらに等方的な圧力で1.6g/cm³~1.9g/cm³の密度を有するブロック状の成形体を作製した。このブロック状の成形体を3000℃の温度で所定時間焼成して黒鉛化した。次いで、黒鉛化したブロック状の成形体を粉碎し、250メッシュの篩を用いて、篩い分けを行い、平均粒径（メジアン径D50）が23 μ mの黒鉛粒子を得た。この黒鉛粒子の黒鉛化度を測定した結果、85であった。

[0062] 負極の作製において、比較例2の黒鉛粒子のみを負極活物質として用い、Si系材料を使用しなかったこと、カーボンナノチューブ（CNT）を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様に負極を作製し、この負極を用いて実施例1と同様に非水電解液二次電池を作製した。比較例2の負極から、黒鉛粒子の粒子内部空隙率を測定した結果、10%であった。

[0063] <比較例3>

負極の作製において、比較例1の黒鉛粒子を使用したこと、カーボンナノチューブ（CNT）を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様に負極を作製し、この負極を用いて実施例1と同様に非水電解液二次電池を作製した。

[0064] <比較例4>

負極の作製において、比較例1の黒鉛粒子を使用したこと以外は、実施例1と同様に負極を作製し、この負極を用いて実施例1と同様に非水電解液二次電池を作製した。

[0065] <比較例5>

負極の作製において、カーボンナノチューブ（CNT）を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様に負極を作製し、この負極を用いて実施例1と同様に非水電解液二次電池を作製した。

[0066] <比較例6>

負極の作製において、実施例2の黒鉛粒子を使用したこと、カーボンナノチューブ（CNT）を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様に負極を作製し、この負極を用いて実施例1と同様に非水電解液二次電池を作製した。

[0067] <比較例7>

負極の作製において、負極活物質としてSi系材料を使用しなかったこと、カーボンナノチューブ（CNT）を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様に負極を作製し、この負極を用いて実施例1と同様に非水電解液二次電池を作製した。

[0068] <比較例8>

黒鉛粒子の作製において、凝集物を2800℃の温度で焼成したこと以外は、比較例2と同様に黒鉛粒子を作製した。比較例8の黒鉛粒子の黒鉛化度を測定した結果、75であった。負極の作製において、比較例8の黒鉛粒子を用いたこと以外は、実施例1と同様に負極を作製し、この負極を用いて実施例1と同様に非水電解液二次電池を作製した。比較例8の負極から、黒鉛粒子の粒子内部空隙率を測定した結果、10%であった。

[0069] <比較例9>

負極の作製において、黒鉛粒子を94質量部とSi系材料（組成：SiO）を6質量部とを混合した負極活物質を準備したこと以外は、実施例1と同様に非水電解液二次電池を作製した。

[0070] [負極の電解液浸透性試験]

各実施例及び各比較例の負極の負極合材層表面に、ポリエチレンカーボネートを3 μ L滴下してから、ポリエチレンカーボネートの液滴が、負極合材層内部に浸透して、負極合材層表面から消失するまでの時間（電解液浸透時

間)を測定した。この電解液浸透時間が短いほど、電解液浸透性が高いことを示している。

[0071] [電池容量の測定]

各実施例及び各比較例の非水電解液二次電池を、25℃の温度環境下で、定電流充電（電流 $I = 800 \text{ mA}$ 、終止電圧 4.2 V ）した後、定電圧充電（電圧 4.2 V 、終止電流 40 mA ）した。その後、 800 mA で、終止電圧 2.75 V まで定電流放電した。この時の放電容量を電池容量として測定した。

[0072] [充放電サイクル試験]

各実施例及び各比較例の試験セルを、25℃の温度環境下で、定電流充電（電流 $I = 800 \text{ mA}$ 、終止電圧 4.2 V ）した後、定電圧充電（電圧 4.2 V 、終止電流 40 mA ）した。その後、 800 mA で、終止電圧 2.75 V まで定電流放電した。この充放電を1サイクルとして、300サイクル行った。以下の式により、各実施例及び各比較例の試験セル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。

容量維持率 (%) = (300サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

[0073] 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、電池容量及び電解液浸透時間については、比較例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相対値として示した。

[0074]

[表1]

	黒鉛粒子		S i 系材料 含有量 (質量%)	CNT 含有量 (質量%)	電池容量	容量維持率 (%)	電解液浸透時間
	黒鉛化度	粒子内部 空隙率 (%)					
比較例 1	85	3	0.0	0.00	100	92	100
比較例 2	85	10	0.0	0.00	100	92	110
比較例 3	85	3	3.0	0.00	105	75	101
比較例 4	85	3	3.0	0.02	104	92	101
比較例 5	75	3	3.0	0.00	102	68	80
比較例 6	72	3	3.0	0.00	101	62	75
比較例 7	75	3	0.0	0.00	96	97	80
比較例 8	75	10	3.0	0.02	101	92	105
比較例 9	75	3	6.0	0.02	108	85	80
実施例 1	75	3	3.0	0.02	103	92	80
実施例 2	72	3	3.0	0.02	102	91	75
実施例 3	75	3	1.0	0.02	101	96	80
実施例 4	75	3	4.0	0.02	105	90	80

[0075] 負極合材層は、黒鉛粒子及びS i系材料を含む負極活物質と、繊維状炭素とを含み、黒鉛粒子の黒鉛化度が70～80の範囲であり、黒鉛粒子の粒子内部空隙率が1%～5%の範囲であり、S i系材料の含有量が、負極活物質の総質量に対して、0.1質量%～5.0質量%の範囲である要件を全て満たす実施例1～4は、比較例1より、高い電池容量を示し、比較例1と同等またはそれ以上のサイクル特性の低下抑制効果を示し、また、比較例1より

、負極の電解液浸透性が改善された。

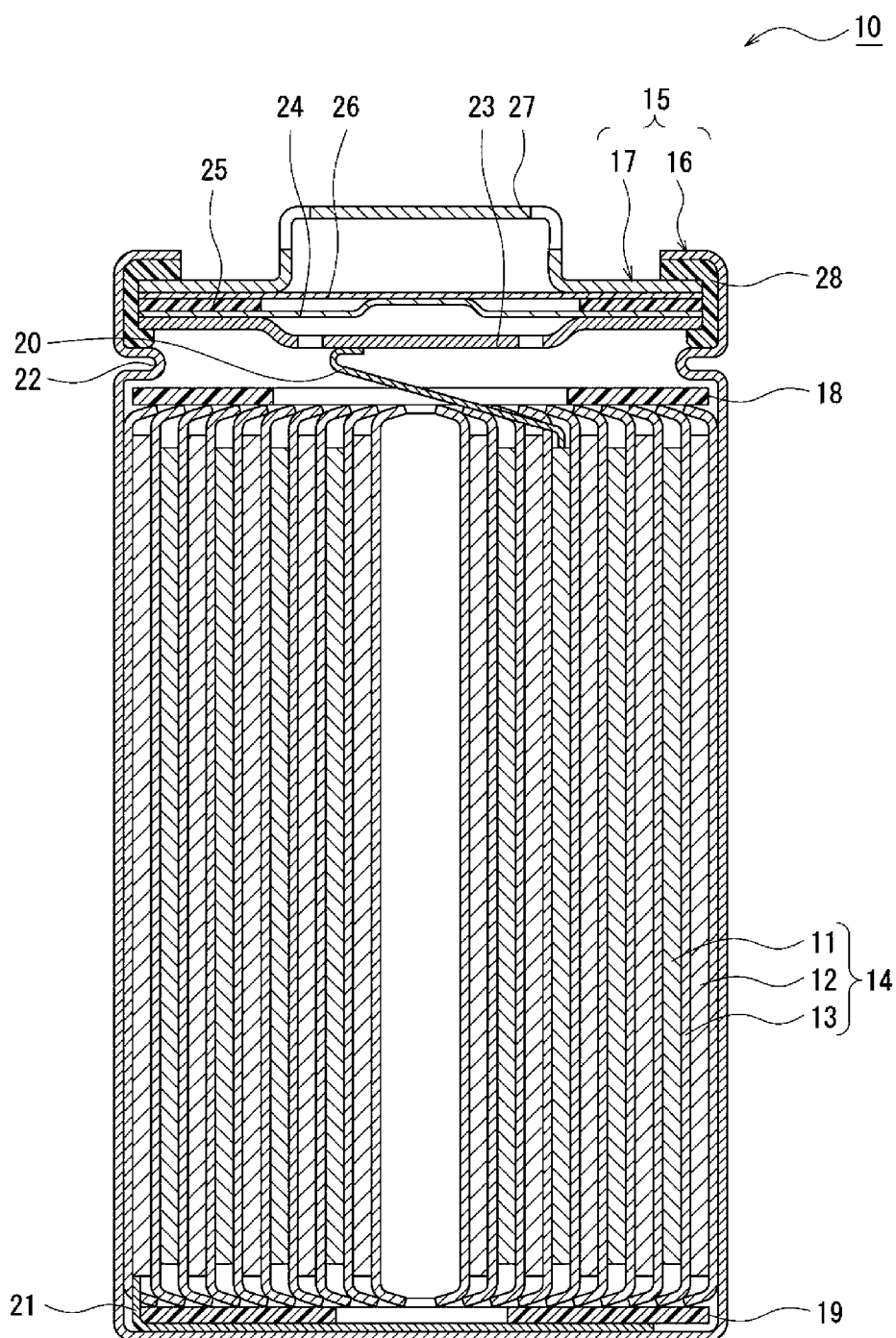
符号の説明

[0076] 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、30 黒鉛粒子、34 内部空隙、36 外部空隙。

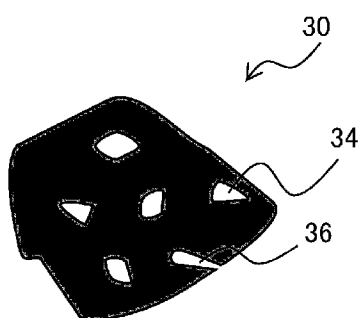
請求の範囲

- [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非水電解液二次電池用負極であって、
- 前記負極合材層は、黒鉛粒子及びS i系材料を含む負極活物質と、繊維状炭素とを含み、
- 前記黒鉛粒子は、X線回折法によって得られる黒鉛化度が70～80の範囲であり、粒子内部空隙率が1%～5%の範囲であり、
- 前記S i系材料の含有量は、前記負極活物質の総質量に対して、0.1質量%～5.0質量%の範囲である、非水電解液二次電池用負極。
- [請求項2] 前記繊維状炭素は、カーボンナノチューブを含む、請求項1に記載の非水電解液二次電池用負極。
- [請求項3] 前記繊維状炭素の含有量は、前記負極活物質の総質量に対して、0.01質量%～0.10質量%の範囲である、請求項1又は2に記載の非水電解液二次電池用負極。
- [請求項4] 前記カーボンナノチューブは、ラマン分光測定により得られるG/D比が、40～130の範囲である、請求項2に記載の非水電解液二次電池用負極。
- [請求項5] 正極と、負極と、非水電解液とを備え、
- 前記負極は、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解液二次電池用負極である、非水電解液二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/001528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/133</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/48</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/58</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/587</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0566</i> (2010.01)i		
FI: H01M4/133; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/58; H01M4/587; H01M10/0566		
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)		
H01M4/133; H01M4/38; H01M4/48; H01M4/58; H01M4/587; H01M10/0566		
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.
A	WO 2015/105167 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 16 July 2015 (2015-07-16)	1-5
A	JP 2015-185445 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 22 October 2015 (2015-10-22)	1-5
A	WO 2015/115242 A1 (NITTO DENKO CORP.) 06 August 2015 (2015-08-06)	1-5
A	JP 2016-181405 A (KUREHA CORP.) 13 October 2016 (2016-10-13)	1-5
A	WO 2014/143213 A1 (ENERG2 TECHNOLOGIES, INC.) 18 September 2014 (2014-09-18)	1-5
<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		Date of mailing of the international search report
08 March 2023		20 March 2023
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/001528

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2015/105167	A1	16 July 2015	EP	3093910	A1	
				KR	10-2016-0081969	A	
				CN	105900269	A	
				TW	201532336	A	

JP	2015-185445	A	22 October 2015	(Family: none)			

WO	2015/115242	A1	06 August 2015	JP	2015-144072	A	

JP	2016-181405	A	13 October 2016	(Family: none)			

WO	2014/143213	A1	18 September 2014	US	2014/0272592	A1	
				US	2017/0346084	A1	
				US	2019/0267622	A1	
				US	2021/0126251	A1	
				US	2016/0344030	A1	
				US	2020/0280070	A1	
				WO	2014/201275	A2	
				CN	105190948	A	
				CN	110112377	A	
				CN	105453305	A	
				CN	110289418	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 10/0566(2010.01)i FI: H01M4/133; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/58; H01M4/587; H01M10/0566		
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）） H01M4/133; H01M4/38; H01M4/48; H01M4/58; H01M4/587; H01M10/0566 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 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 国際調査で使用了電子データベース（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	WO 2015/105167 A1 (昭和電工株式会社) 16.07.2015 (2015 - 07 - 16)	1-5
A	JP 2015-185445 A (三菱化学株式会社) 22.10.2015 (2015 - 10 - 22)	1-5
A	WO 2015/115242 A1 (日東電工株式会社) 06.08.2015 (2015 - 08 - 06)	1-5
A	JP 2016-181405 A (株式会社クレハ) 13.10.2016 (2016 - 10 - 13)	1-5
A	WO 2014/143213 A1 (ENERG2 TECHNOLOGIES, INC.) 18.09.2014 (2014 - 09 - 18)	1-5
<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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “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	08.03.2023	国際調査報告の発送日 20.03.2023
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 重樹 4X 4145 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/JP2023/001528

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2015/105167	A1	16.07.2015	EP	3093910	A1	
				KR	10-2016-0081969	A	
				CN	105900269	A	
				TW	201532336	A	
JP	2015-185445	A	22.10.2015	(ファミリーなし)			
WO	2015/115242	A1	06.08.2015	JP	2015-144072	A	
JP	2016-181405	A	13.10.2016	(ファミリーなし)			
WO	2014/143213	A1	18.09.2014	US	2014/0272592	A1	
				US	2017/0346084	A1	
				US	2019/0267622	A1	
				US	2021/0126251	A1	
				US	2016/0344030	A1	
				US	2020/0280070	A1	
				WO	2014/201275	A2	
				CN	105190948	A	
				CN	110112377	A	
				CN	105453305	A	
				CN	110289418	A	