

(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9日(09.03.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/032592 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/134* (2010.01)
C01B 33/32 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/030083

(22) 国際出願日: 2022年8月5日(05.08.2022)

(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 2021-141746 2021年8月31日(31.08.2021) 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 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 柴田 翔(SHIBATA Sho).

(74) 代理人: 弁理士法人河崎特許事務所(KAWASAKI & PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪府中央区北浜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, 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.

(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))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用の負極活物質、それを用いた非水電解質二次電池、および非水電解質二次電池用の負極活物質の製造方法

(57) Abstract: The disclosed negative electrode active material for a non-aqueous electrolyte secondary battery includes active material particles containing silicon, and a surface layer formed on the surface of the active material particles. The surface layer includes a reaction product obtained as a result of a compound being reacted so as to form a siloxane bond. The compound includes a structure represented by Si-R1-Si. R1 is a C1-C50 hydrocarbon group. At least one atomic group selected from the group consisting of C1-C6 alkoxy groups and the like is bonded to each of the two Si.

(57) 要約: 開示される非水電解質二次電池用の負極活物質は、ケイ素を含有する活物質粒子と、活物質粒子の表面に形成された表面層とを含む。表面層は、化合物がシロキサン結合を形成するように反応した反応生成物を含む。化合物は、Si-R1-Siで表される構造を含む。R1は、炭素数が1~50の範囲にある炭化水素基である。2つのSiのそれぞれには、炭素数が1~6の範囲にあるアルコキシ基などからなる群より選択される少なくとも1つの原子団が結合している。

WO 2023/032592 A1

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用の負極活物質、それを用いた非水電解質二次電池、
および非水電解質二次電池用の負極活物質の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池用の負極活物質、それを用いた非水電解質二次電池、および非水電解質二次電池用の負極活物質の製造方法に関する。

背景技術

[0002] シリコン (Si)、 SiO_x で表されるシリコン酸化物などのシリコン材料は、黒鉛などの炭素材料と比べて単位体積当りに多くのリチウムイオンを吸蔵できることが知られており、リチウムイオン電池等の負極への適用が検討されている。シリコン材料を負極活物質として用いた非水電解質二次電池は、黒鉛を負極活物質とした場合に比べて、充放電効率が低いという課題がある。そこで、充放電効率を改善すべく、リチウムシリケートを負極活物質として用いることが提案されている。

[0003] 特許文献1（特開2003-160328号公報）は、「一般式 $SiLi_xO_y$ で表されるリチウム含有酸化珪素粉末であって、 x 、 y の範囲が $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.5$ であり、リチウムが融合化しかつその一部が結晶化していることを特徴とするリチウム含有酸化珪素粉末。」を開示している。

[0004] 特許文献2（特開2014-150068号公報）は、「単位比表面積当たりの表面水分量（200-300℃）が $0.1 \sim 20 \text{ ppm} / (\text{m}^2 / \text{g})$ であるケイ素含有物質を、シランカップリング剤にて表面処理する工程を備えた製法によって得られる所定の非水電解質二次電池用負極活物質。」を開示している。

[0005] 非特許文献1は、 Si/C 複合物を用いた単極電池の電解液にビニル基含有シランカップリング剤を添加することで、充放電サイクルにおける容量維持率が改善すると報告している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2003-160328号公報

特許文献2：特開2014-150068号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Ionics, 2018, 24, 3691-3698

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 非水電解質二次電池に対して、充放電サイクルを繰り返したときの放電容量の低下をさらに抑制することが求められている。このような状況において、本開示の目的の1つは、充放電サイクルにおける容量維持率が高い非水電解質二次電池を構成できる負極活物質を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本開示の一側面は、非水電解質二次電池用の負極活物質に関する。当該負極活物質は、ケイ素を含有する活物質粒子と、前記活物質粒子の表面に形成された表面層とを含み、前記表面層は、化合物がシロキサン結合を形成するように反応した反応生成物を含み、前記化合物は、 $\text{Si}-\text{R}1-\text{Si}$ で表される構造を含み、前記R1は、炭素数が1～50の範囲にある炭化水素基であり、前記2つのSiの一方には、炭素数が1～6の範囲にあるアルコキシ基、オキシアルキレン基を含み $-\text{O}-\left(\text{C}_{x_1}\text{H}_{2x_1+1}\text{O}_{y_1}\right)$ で表される基（ x_1 は2以上6以下の整数であり y_1 は1以上3以下の整数である）、クロロ基、および水酸基からなる群より選択される少なくとも1つの原子団が結合しており、前記2つのSiの他方には、炭素数が1～6の範囲にあるアルコキシ基、オキシアルキレン基を含み $-\text{O}-\left(\text{C}_{x_2}\text{H}_{2x_2+1}\text{O}_{y_2}\right)$ で表される基（ x_2 は2以上6以下の整数であり y_2 は1以上3以下の整数である）、クロロ基、および水酸基からなる群より選択される少なくとも1つの原子団が結合している。

[0010] 本開示の他の一側面は、非水電解質二次電池に関する。当該非水電解質二次電池は、正極と負極と非水電解質とを含み、前記負極は本開示に係る負極活物質を含む。

[0011] 本開示の他の一側面は、非水電解質二次電池用の負極活物質の製造方法に関する。当該製造方法は、化合物、または前記化合物が溶解された液体と、ケイ素を含有する活物質粒子とを接触させる第1の工程と、前記化合物または前記液体と前記活物質粒子とが接触している状態で、シロキサン結合を形成するように前記化合物を反応させる第2の工程とを含み、前記化合物は、 $\text{Si}-\text{R1}-\text{Si}$ で表される構造を含み、前記R1は、炭素数が1~50の範囲にある炭化水素基であり、前記2つのSiの一方には、炭素数が1~6の範囲にあるアルコキシ基、オキシアルキレン基を含み $-\text{O}-\text{(C}_{x_1}\text{H}_{2x_1+1}\text{O}_{y_1})$ で表される基(x_1 は2以上6以下の整数であり y_1 は1以上3以下の整数である)、クロロ基、および水酸基からなる群より選択される少なくとも1つの原子団が結合しており、前記2つのSiの他方には、炭素数が1~6の範囲にあるアルコキシ基、オキシアルキレン基を含み $-\text{O}-\text{(C}_{x_2}\text{H}_{2x_2+1}\text{O}_{y_2})$ で表される基(x_2 は2以上6以下の整数であり y_2 は1以上3以下の整数である)、クロロ基、および水酸基からなる群より選択される少なくとも1つの原子団が結合している。

発明の効果

[0012] 本開示によれば、充放電サイクルにおける容量維持率が高い非水電解質二次電池を構成できる負極活物質が得られる。さらに、本開示によれば、当該負極活物質を用いた非水電解質二次電池が得られる。

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]本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池の構造を模式的に示す一部を切り欠いた平面図である。

[図2]図1に示す非水二次電池のX-X'線における断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下では、本開示に係る実施形態について例を挙げて説明するが、本開示に係る実施形態は以下で説明する例に限定されない。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、特定の物性や条件など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。

[0015] (非水電解質二次電池用の負極活物質)

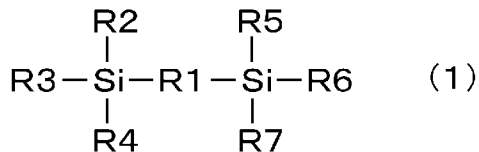
本開示に係る非水電解質二次電池用の負極活物質は、ケイ素を含有する活物質粒子と、活物質粒子の表面に形成された表面層とを含む。当該負極活物質および当該表面層を以下では、「負極活物質(N)」および「表面層(L)」と称する場合がある。表面層(L)は、所定の化合物がシロキサン結合を形成するように反応した反応生成物を含む。当該化合物を以下では、「化合物(1)」と称する場合がある。化合物(1)は、 $Si-R1-Si$ で表される構造を含む。R1は、炭素数が1～50の範囲にある炭化水素基である。2つのSiの一方には、炭素数が1～6の範囲にあるアルコキシ基、オキシアルキレン基を含み $-O-(C_{x1}H_{2x1+1}O_{y1})$ で表される基($x1$ は2以上6以下の整数であり $y1$ は1以上3以下の整数である)、クロロ基、および水酸基からなる群より選択される少なくとも1つの原子団が結合している。2つのSiの他方には、炭素数が1～6の範囲にあるアルコキシ基、オキシアルキレン基を含み $-O-(C_{x2}H_{2x2+1}O_{y2})$ で表される基($x2$ は2以上6以下の整数であり $y2$ は1以上3以下の整数である)、クロロ基、および水酸基からなる群より選択される少なくとも1つの原子団が結合している。

[0016] オキシアルキレン基は、 $-O-C_xH_{2x}-$ で表される基である。オキシアルキレン基を含み $-O-(C_{x1}H_{2x1+1}O_{y1})$ で表される基、および、オキシ

アルキレン基を含み $-O-(C_{x2}H_{2x2+1}O_{y2})$ で表される基では、オキシアルキレン基の酸素原子がSiに結合している。以下では、Siに結合している酸素原子を含有するオキシアルキレン基を含み $-O-(C_xH_{2x+1}O_y)$ （ただし、 x は2以上6以下の整数であり、 y は1以上3以下の整数である）で表される基を、「オキシアルキル基」と称する場合がある。化合物(1)のSiに結合しているすべてのオキシアルキル基において、 y （例えば y_1 、 y_2 、後述する y_6 ）は1または2であってもよい。オキシアルキル基の例には、 $-OC_{x4}H_{2x4}-OC_{x5}H_{2x5+1}$ で表される基（ x_4 は1以上3以下の整数であり、 x_5 は1以上3以下の整数である）が含まれ、例えば、 $-OCH_2CH_2OCH_3$ などが含まれる。

[0017] 化合物(1)は、以下の式(1)で表される化合物であってもよい。

[0018] [化1]



[式(1)において、R2、R3、およびR4からなる群より選択される少なくとも1つはそれぞれ独立に、炭素数が1~6の範囲にあるアルコキシ基、オキシアルキレン基を含み $-O-(C_{x1}H_{2x1+1}O_{y1})$ で表される基（ x_1 は2以上6以下の整数であり y_1 は1以上3以下の整数である）、クロロ基、または水酸基である。R5、R6、およびR7からなる群より選択される少なくとも1つはそれぞれ独立に、炭素数が1~6の範囲にあるアルコキシ基、オキシアルキレン基を含み $-O-(C_{x2}H_{2x2+1}O_{y2})$ で表される基（ x_2 は2以上6以下の整数であり y_2 は1以上3以下の整数である）、クロロ基、または水酸基である。R2~R7の残りはそれぞれ独立に、炭素数が1~6の範囲にある炭化水素基、水素原子、または $C_{x3}H_{2x3+y3+1}N_{y3}O_{z3}S_{w3}$ で表される基（ x_3 は1以上6以下の整数であり、 y_3 は0以上3以下の整数であり、 z_3 は0以上3以下の整数であり、 w_3 は0以上3以下

の整数であり、 $1 \leq y_3 + z_3 + w_3$ である) である。R₂～R₇は、同じであってもよいし異なってもよい。]

[0019] R₂～R₇に含まれる炭化水素基の例には、炭素数が1～6の範囲にある炭化水素基が含まれ、例えば、炭素数が1～6の範囲にある、アルキル基、アルケニル基、およびアルキニル基が含まれる。 $C_{x_3}H_{2x_3+y_3+1}N_{y_3}O_{z_3}S_{w_3}$ で表される基は、炭素数が1～6の範囲にあるアルコキシ基ではなく、且つ、 $-O-(C_{x_1}H_{2x_1+1}O_{y_1})$ で表される上記の基ではない。 y_3 、 z_3 、および w_3 はそれぞれ独立に、0～2の整数または0～1の整数であってもよい。 y_3 、 z_3 、および w_3 の合計は、1～3の範囲、または1～2の範囲にあってもよい。 y_3 、 z_3 、および w_3 の合計は、1または2であってもよく、一例では1である。 $C_{x_3}H_{2x_3+y_3+1}N_{y_3}O_{z_3}S_{w_3}$ で表される基の例には、 $C_{x_3}H_{2x_3+1}O_{y_3}$ で表される基、炭素数が1～6の範囲にあるアルキルアミノ基、および、炭素数が1～6の範囲にあるメルカプトアルキル基などが含まれる。 $C_{x_3}H_{2x_3+1}O_{y_3}$ で表される基は、例えば、炭素原子を介してS_iに結合している。 $C_{x_3}H_{2x_3+1}O_{y_3}$ で表される基の例には、ヒドロキシアルキル基が含まれる。R₂～R₇の残りはそれぞれ独立に、炭素数が1～6の範囲にある炭化水素基、または水素原子であってもよい。

[0020] 化合物(1)において、炭素数が1～6の範囲にあるアルコキシ基と上述したオキシアルキレン基とをまとめて、「S_iに結合したアルコキシ基またはS_iに結合したオキシアルキレン基を含み $-O-(C_{x_6}H_{2x_6+1}O_{y_6})$ で表される基(x_6 は2以上6以下の整数であり y_6 は0以上3以下の整数である)」と読み替えてもよい。あるいは、炭素数が1～6の範囲にあるアルコキシ基と上述したオキシアルキレン基とをまとめて、「アルコキシ基を含み炭素数が1～6の範囲にある基」と読み替えてもよい。

[0021] 別の観点では、活物質粒子の表面に形成された表面層は、化合物(0)がシロキサン結合を形成するように反応した反応生成物を含む。化合物(0)は、反応することによってシロキサン結合を形成可能な原子団が結合したケイ素原子2つと、その2つのケイ素原子を結ぶR₁とを含む化合物である。

1つのケイ素原子に結合する当該原子団の数は、1～3の範囲にあり、好ましくは2であり、より好ましくは3である。反応することによってシロキサン結合を形成可能な原子団の例には、アルコキシ基、水酸基、クロロ基、上述したオキシアルキル基などが含まれる。以下では、炭素数が1～6の範囲にあるアルコキシ基、水酸基、クロロ基、および、上述したオキシアルキル基をまとめて、「原子団（G）」と称する場合がある。アルコキシシリル基を有する化合物を反応させてシロキサン結合を形成する反応（例えば加水分解・縮合反応）は、広く知られている。化合物（0）中のR₁には、化合物（1）について例示するR₁を適用できる。化合物（0）の例には、化合物（1）の例の少なくとも一部が含まれる。

[0022] 化合物（0）および化合物（1）は、市販されている化合物を用いてもよい。また、合成方法が知られている化合物については、公知の合成方法で合成してもよい。

[0023] 本開示に係る負極活物質（N）では、活物質粒子の表面が、化合物（1）の反応生成物によって保護される。化合物（1）の少なくとも一部は、活物質粒子中のケイ素とシロキサン結合を形成する。化合物（1）は、シロキサン結合を形成するシリル基をR₁で結んでいる。そのため、2つのシリル基が活物質粒子のケイ素とシロキサン結合を形成することによって、活物質粒子の表面が保護される。化合物（1）の反応生成物はR₁の部分を含むため、充放電に伴う活物質粒子の膨張・収縮に柔軟に追随し、充放電サイクルにより活物質粒子が膨張・収縮を繰り返しても表面保護層が破壊されにくい。そのため、本開示によれば、活物質粒子表面における電解液中の成分との副反応を抑制できる。その結果、本開示によれば、充放電サイクルにおける容量維持率を高めることができる。

[0024] R₂～R₇のうち、上述した原子団（G）ではないものは、それぞれ独立に、上述した基であってもよい。具体的には、R₂～R₇のうち、上述した原子団（G）ではないものは、それぞれ独立に、炭素数が1～6の範囲にある炭化水素基、水素原子、または、上記の式 $C_{x3}H_{2x3+y3+1}N_{y3}O_{z3}S_{w3}$

で表される基であってもよい。

[0025] 式(1)は、好ましくは以下の条件(V1)または(V2)を満たし、より好ましくは以下の条件(V3)または(V4)を満たしてもよい。式(1)は、以下の条件(V5)または(V6)を満たしてもよい。

(V1) R2~R7のそれぞれに含まれる炭素数は4以下である。

(V2) R2、R3、およびR4からなる群より選択される少なくとも2つは炭素数が1~4の範囲にあるアルコキシ基であり、R5、R6、およびR7からなる群より選択される少なくとも2つは炭素数が1~4の範囲にあるアルコキシ基である。R2~R7のうち、炭素数が1~4の範囲にあるアルコキシ基ではないものは、炭素数が1~6の範囲にある炭化水素基(アルキル基、アルケニル基、アルキニル基)、または水素原子である。

(V3) R2~R7のすべては炭素数が1~4の範囲(例えば1~3の範囲)にあるアルコキシ基である。

(V4) R2~R7のすべてはそれぞれ独立にメトキシ基またはエトキシ基である。R2~R7は、メトキシ基またはエトキシ基であってもよい。例えば、R2~R7のすべてはメトキシ基であってもよいし、R2~R7のすべてはエトキシ基であってもよい。

(V5) 条件(V2)において、すべての「炭素数が1~4の範囲にある」という記載を、「炭素数が1~3の範囲にある」と置き換えた条件を満たす。

(V6) 条件(V2)において、すべての「炭素数が1~4の範囲にある」という記載を、「炭素数が1または2である」と置き換えた条件を満たす。

[0026] R1の炭素数は、1以上であり、2以上、3以上、4以上、または6以上であってもよい。R1の炭素数は、50以下であり、30以下、20以下、10以下、8以下、または6以下であってもよい。例えば、R1の炭素数は、1~30の範囲、1~20の範囲、1~10の範囲、1~6の範囲であってもよい。これらの範囲において、下限が上限以上とならない限り、下限を2以上、3以上、4以上、または6以上としてもよい。

- [0027] 化合物(1)の2つの S_i は、炭素数が1~20の範囲にある炭素鎖で結ばれていてもよい。すなわち、化合物(1)は、 $S_i(-C)_n-S_i$ で表される鎖状構造を含み、 n は1~20の範囲にあってもよい。炭素鎖の炭素数 n は、1以上であり、2以上、3以上、または4以上であってもよい。当該炭素数は、20以下であり、10以下、8以下、または6以下であってもよい。炭素数 n は、1~20の範囲、1~10の範囲、1~8の範囲、または1~6の範囲にあってもよい。これらの範囲において、下限が上限以上とならない限り、下限を2以上、3以上、または6以上としてもよい。
- [0028] R_1 は、飽和炭化水素基であってもよいし、不飽和炭化水素基であってもよい。 R_1 が不飽和炭化水素基である場合、 R_1 は、ビニレン基($-CH=CH-$)、エチニレン基($-C\equiv C-$)、フェニレン基($-C_6H_4-$)などを含んでもよい。 R_1 は、ビニレン基、エチニレン基、およびフェニレン基からなる群より選択される少なくとも1種を含んでもよいし、それらであってもよい。 R_1 は、ビニレン基、エチニレン基、およびフェニレン基からなる群より選択される少なくとも1種とアルキレン基とを含んでもよく、当該少なくとも1種とアルキレン基とのみによって構成されてもよい。
- [0029] R_1 は、分岐鎖が結合していてもよいアルキレン基であってもよいし、直鎖アルキレン基であってもよい。これらのアルキレン基の炭素数は、炭素鎖の炭素数 n について例示した範囲にあってもよい。例えば、直鎖アルキレン基は、 $-(CH_2)_n-$ で表されてもよい(n は上述した炭素数 n)。
- [0030] 化合物(1)を用いることによって、活物質粒子の表面に、反応生成物で構成された被膜を形成することができる。当該被膜を、以下では「SRS被膜」と称する場合がある。2つの S_i を結ぶ炭素鎖の炭素数が多いほど、柔軟性に優れるため、SRS被膜の可逆的な変形を容易にする。ただし、当該炭素数が過度に多くなると、炭素鎖が長くなり過ぎ、SRS被膜の緻密さが低減し、副反応を抑制する効果が低減すると考えられる。よって、上記炭素数 n は、好ましくは1~6の範囲にあり、より好ましくは2~4の範囲にある。化合物(1)は、好ましい一例は、ビス(アルコキシシリル)アルカン

である。ビス（アルコキシシリル）アルカンの好ましい一例はビス（アルコキシシリル） C_{1-6} アルカンであり、ビス（アルコキシシリル） C_{2-4} アルカンであってもよい。

[0031] ビス（アルコキシシリル）アルカンを用いる場合に形成されるSR₂S被膜は、安定なシロキサン構造とアルキレン基とで構成される。このようなSR₂S被膜は、弾性変形が容易であるだけでなく、化学的にも構造的にも安定である。

[0032] ビス（アルコキシシリル）アルカンの中でも、入手が容易なものとして、1, 2-ビス（トリアルコキシシリル）エタンおよび1, 6-ビス（トリアルコキシシリル）ヘキサンからなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。1, 2-ビス（トリアルコキシシリル）エタンとしては、1, 2-ビス（トリメトキシシリル）エタン、1, 2-ビス（トリエトキシシリル）エタンなどが挙げられる。1, 6-ビス（トリアルコキシシリル）ヘキサンとしては、1, 6-ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン、1, 6-ビス（トリエトキシシリル）ヘキサンなどが挙げられる。

[0033] 化合物（1）（例えば式（1）の化合物）に含まれる原子団（G）（例えばアルコキシ基）の数が多いほど、化合物（1）同士が反応することによる3次元のネットワークが形成されやすくなる。このネットワークの一部は、負極活物質粒子の表面に存在するケイ素と結合する。3次元のネットワークが形成された場合でも、ネットワーク中にR₁の部分が存在するため、形成されるネットワークは高い柔軟性を有すると考えられる。柔軟性が高い3次元ネットワークが形成されることによって、より高い効果が得られると考えられる。

[0034] 表面層に含まれる化合物（1）の反応生成物の質量は、活物質粒子の質量の0.001%~10%の範囲（例えば0.05%~1%の範囲）にあってもよい。この割合は、ICP分析などによって分析してもよい。

[0035] 反応生成物は、S_i-R₁-S_iの構造中のS_iがシロキサン結合によって活物質粒子中のS_i（ケイ素）と結合している化学構造を有してもよい。

すなわち、表面層（L）は、複数の $S_i-R_1-S_i$ の構造中の S_i がシロキサン結合によって活物質粒子中の S_i と結合している化学構造（化合物（1）の反応生成物）を含んでもよい。反応生成物は、複数の $S_i-R_1-S_i$ の構造中の S_i がシロキサン結合によって、互いにおよび活物質粒子中の S_i と結合している構造を有してもよい。すなわち、表面層（L）は、複数の $S_i-R_1-S_i$ の構造中の S_i がシロキサン結合によって、互いにおよび活物質粒子中の S_i と結合している化学構造（化合物（1）の反応生成物）を含んでもよい。

[0036] $R_2 \sim R_4$ および $R_5 \sim R_7$ に含まれる原子団（G）は、ケイ素元素を含む材料の表面と $X-O-S_i-R_1$ 結合を形成することが可能であり、ケイ素元素を含む材料の表面は、安定なシロキサン結合を両端に有する $S_i-R_1-S_i$ 構造で覆われうる。すなわち、ケイ素元素を含む材料の表面は、 $S_i-R_1-S_i$ 構造を含む被膜で覆われうる。

[0037] 負極活物質（N）の表面層（L）は、導電性カーボンを含んでもよい。この場合、式（1）は、上記の条件（V2）または（V5）を満たすことが好ましい。ケイ素を含有する活物質は導電性が低いために充放電サイクルにおける容量低下が生じやすい。活物質表面に導電性カーボンを配置することによって、充放電サイクルにおける容量低下を抑制できる。しかし、単に導電性カーボンを表面に配置しただけでは、充放電サイクルに伴う活物質の膨張・収縮によって、活物質と導電性カーボンとの密着性が低下し、それらの間の導電性が低下してしまう。これに対して、表面層（L）が、化合物（1）の反応生成物と導電性カーボンとを含むことによって、ケイ素を含む負極活物質の充放電効率を大幅に向上できる。これは、化合物（1）の反応生成物が形成するネットワークによって、活物質と導電性カーボンとの密着性が維持されるためである可能性がある。

[0038] 導電性カーボンの例には、アモルファスカーボン、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）などを用いることができる。中でも複合粒子の表面を覆う薄い導電層を形成しやすい点でアモルフ

アスカーボンが好ましい。アモルファスカーボンとしては、カーボンブラック、ピッチの焼成物、コークス、活性炭などが挙げられる。黒鉛としては、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボンなどが挙げられる。

[0039] なお、表面層（L）が導電性カーボンを含む場合でも、化合物（1）は導電性カーボン粒子の隙間に浸透し、負極活物質粒子中のSiと結合すると考えられる。

[0040] （活物質粒子）

活物質粒子は、ケイ素（ケイ素元素）を含む。ケイ素を含む材料は、合金系材料の一種として扱われることがある。ここでは、合金系材料とは、リチウムと合金形成可能な元素を含む材料をいう。リチウムと合金を形成することが可能な元素として、ケイ素、スズなどが挙げられ、特にケイ素（Si）が有望である。活物質粒子の製造方法に限定はない。活物質粒子は、公知の方法で製造してもよいし、市販のものを用いてもよい。

[0041] ケイ素を含む材料としては、ケイ素合金、ケイ素化合物などでもよいが、複合材料であってもよい。中でも、リチウムイオン導電相と、リチウムイオン導電相に分散するケイ素粒子とを含む複合材料が有望である。リチウムイオン導電相としては、例えば、ケイ素酸化物相、シリケート相、炭素相などを用いることができる。ケイ素酸化物相は、不可逆容量が比較的多い材料である。一方、シリケート相は、不可逆容量が少ない点で好ましい。

[0042] ケイ素酸化物相の主成分（例えば95～100質量%）は二酸化ケイ素であってもよい。ケイ素酸化物相とこれに分散するケイ素粒子とを含む複合材料の組成は、全体として、 SiO_x で表すことができる。 SiO_x は、ケイ素の微粒子がアモルファス状の SiO_2 中に分散した構造を有している。ケイ素に対する酸素の含有比率 x は、例えば、 $0.5 \leq x < 2.0$ であり、 $0.8 \leq x \leq 1.5$ がより好ましい。

[0043] シリケート相は、例えば、長周期型周期表の第1族元素および第2族元素からなる群より選択される少なくとも1種を含んでよい。長周期型周期表の第1族元素および長周期型周期表の第2族元素としては、例えば、リチウム

(Li)、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、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)等を用い得る。その他の元素としてアルミニウム(Al)、ホウ素(B)、ランタン(La)、リン(P)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)等を含んでもよい。中でも、不可逆容量が小さく、初期の充放電効率が高いことから、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も称する。)が好ましい。

[0044] リチウムシリケート相は、リチウム(Li)と、ケイ素(Si)と、酸素(O)とを含む酸化物相であればよく、他の元素を含んでもよい。リチウムシリケート相におけるSiに対するOの原子比： O/Si は、例えば、2より大きく、4未満である。好ましくは、 O/Si は、2より大きく、3未満である。リチウムシリケート相におけるSiに対するLiの原子比： Li/Si は、例えば、0より大きく、4未満である。リチウムシリケート相は、式： $Li_{2z}SiO_{2+z}$ ($0 < z < 2$) で表される組成を有し得る。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。リチウムシリケート相に含まれ得るLi、SiおよびO以外の元素としては、例えば、鉄(Fe)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、モリブデン(Mo)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)等が挙げられる。

[0045] 炭素相は、例えば、結晶性の低い無定形炭素(すなわちアモルファス炭素)で構成され得る。無定形炭素は、例えばハードカーボンでもよく、ソフトカーボンでもよく、それ以外でもよい。

[0046] 活物質粒子(N)および負極合剤層はそれぞれ、ケイ素元素を含む材料以外に、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する材料、リチウム金属、リチウム合金などを含んでもよい。電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する材料としては、炭素材料が好ましい。炭素材料としては、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、不可逆容量が少ない黒鉛

が好ましい。

[0047] 活物質粒子は、 Li_xSiO_y ($0 < x \leq 4$ 、 $0 < y \leq 4$) で表されるリチウムシリケート相と、リチウムシリケート相中に分散しているシリコン相と、を含む複合粒子であってもよい。なお、 x および y は、化合物(1)に関する x および y とは無関係である。このような複合粒子は、例えば実施例で説明する方法で製造してもよいし、公知の方法で製造してもよい。シリコン相の結晶子サイズは $1\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の範囲(例えば $200\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の範囲)にあってもよい。

[0048] シリコン相の結晶子サイズは、X線回折パターンのシリコン相(単体Si)の(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。

[0049] 活物質粒子は、炭素相と、当該炭素相内に分散しているシリコン相と、を含む複合粒子であってもよい。炭素相は、例えば、無定形炭素(すなわちアモルファス炭素)で構成され得る。無定形炭素は、例えばハードカーボンでもよく、ソフトカーボンでもよく、それら以外でもよい。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。

[0050] (負極活物質(N)の製造方法)

本開示に係る製造方法は、本開示に係る非水電解質二次電池用の負極活物質(N)を製造する方法である。ただし、負極活物質(N)は以下で説明する方法以外の方法で製造してもよい。負極活物質(N)について説明した事項は、以下の製造方法に適用できるため、重複する説明を省略する場合がある。以下の製造方法について説明した事項は、本開示に係る負極活物質に適用してもよい。

[0051] この製造方法は、第1の工程と第2の工程とを含む。この順を含む。第1および第2の工程は、化合物(1)がシロキサン結合を形成する条件で行われる。第1および第2の工程は、アルコキシシリル基を含有する公知のシランカップリング剤がシロキサン結合を形成するように加水分解・縮合する条

件と同様の条件で行ってもよい。

[0052] (第1の工程)

第1の工程は、化合物(1)、または化合物(1)が溶解された液体と、ケイ素を含有する活物質粒子とを接触させる工程である。当該液体を、以下では「液体(S)」と称する場合がある。第1の工程は、化合物(1)または液体(S)にケイ素を含有する活物質粒子を分散させる工程であってもよい。あるいは、第1の工程は、ケイ素を含有する活物質粒子の表面に、化合物(1)または液体(S)を塗布する工程であってもよい。

[0053] 化合物(1)は、上述した化合物であり、式(1)で表される化合物を用いることができる。活物質粒子は、上述した活物質粒子である。液体(S)は、溶媒に化合物(1)を溶解させることによって調製できる。なお、第2の工程を行うまでの間に、化合物(1)の一部がシロキサン結合を形成するように反応していてもよい。溶媒は、低級アルコール(例えばエタノール)、水、および酸を含んでいてもよい。酸の例には、塩酸などが含まれる。

[0054] 負極活物質(N)における化合物(1)の反応生成物の含有率は、液体(S)中の化合物(1)の濃度で変化させることが可能である。液体(S)中の化合物(1)の濃度は、0.0001~10モル/リットルの範囲(例えば、0.001~0.1モル/リットルの範囲)にあってもよい。液体(S)に分散された活物質粒子の質量1gあたりの化合物(1)の質量は、0.0001~1gの範囲(例えば0.001~0.1gの範囲)にあってもよい。

[0055] (第2の工程)

第2の工程は、化合物(1)または液体(S)と活物質粒子とが接触している状態で、シロキサン結合を形成するように化合物(1)を反応させる工程である。第2の工程は、例えば、液体(S)および活物質粒子を所定の温度に昇温した状態で所定の時間維持することによって行ってもよい。液体(S)に活物質粒子を分散させている場合、第2の工程において液体(S)を攪拌してもよい。当該所定の温度は、10~200℃の範囲(例えば40~

100℃の範囲)にあってもよい。当該所定の時間は、1～120時間の範囲(例えば12～72時間の範囲)にあってもよい。

[0056] 第2の工程によって、負極活物質(N)が得られる。第2の工程で得られた負極活物質(N)を、必要に応じて洗浄および/または乾燥してもよい。

[0057] 本開示に係る製造方法は、第1の工程の前、または第1の工程と第2の工程との間、または第2の工程の後に、活物質粒子の表面に導電性カーボンを配置する工程(a)を含んでもよい。工程(a)を行うことによって、化合物(1)の反応生成物と導電性カーボンとを含む表面層(L)を形成できる。

[0058] 工程(a)は、活物質粒子と導電性カーボンとを混合した状態で熱処理することによって行ってもよい。導電性カーボンの原料としては、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。熱処理は、例えば、450～1000℃の温度で1～10時間加熱することによって行ってもよい。導電性カーボンには、上述した導電性カーボンを用いることができる。あるいは、工程(a)は、CVD法のような気相法により、炭化水素ガスを複合粒子の表面で反応させることで導電性カーボン層を形成してもよい。炭化水素ガスとしては、アセチレン、メタン等を用い得る。これらの方法によれば、化合物(1)の反応生成物が浸潤可能な導電層を形成できる。

[0059] (非水電解質二次電池用の負極)

本開示は、非水電解質二次電池用の負極を提供する。当該負極は、本開示に係る負極活物質(N)を含む。

[0060] 負極の負極合剤層は、本開示に係る負極活物質(N)を含む。好ましい一例では、負極合剤層中の全体に化合物(1)の反応生成物が存在する。換言すれば、化合物(1)の反応生成物は、負極合剤層の表面に層状に形成されるのではなく、それぞれの負極活物質粒子の表面に存在している。

[0061] (非水電解質二次電池)

本開示に係る非水電解質二次電池は、正極と負極と非水電解質とを含む。

当該負極は、負極活物質（N）を含む。負極以外の構成に特に限定はなく、非水電解質二次電池に用いられる公知の構成を適用してもよい。負極活物質（N）を含むことを除いて、負極の構成に特に限定はない。負極活物質（N）以外の負極の構成要素には、非水電解質二次電池用の負極の公知の構成要素を適用してもよい。本開示に係る負極の一例は、負極集電体と負極集電体の表面に配置された負極合剤層とを含む。負極活物質（N）を用いることを除いて、本開示に係る非水電解質二次電池の製造方法に限定はなく、公知の方法で製造してもよい。

[0062] 本開示に係る非水電解質二次電池の構成の一例について以下に説明する。ただし、負極活物質（N）を用いることを除いて、非水電解質二次電池の構成は、以下の構成に限定されない。

[0063] （負極）

負極は、例えば、負極集電体と、負極集電体の表面に形成された負極合剤層とを含む。負極合剤層は、必須成分として負極活物質（N）を含み、結着材、導電材、増粘材などの任意成分を含んでもよい。負極合剤層は、負極活物質（N）に加えて、負極活物質（N）以外の負極用の活物質を含んでもよい。結着材、導電材、増粘材などの任意成分には、それぞれ公知の材料を利用できる。

[0064] 負極合剤層は、例えば、負極活物質（N）と所定の任意成分とを含む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。

[0065] 負極集電体には、例えば、金属シートもしくは金属箔が用いられる。負極集電体の材質の例には、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金などが含まれる。

[0066] （正極）

正極は、例えば、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極合剤

層とを含む。正極合剤層は、必須成分として正極活物質を含み、結着材、導電材、増粘材などの任意成分を含んでもよい。結着材、導電材、増粘材などの任意成分には、それぞれ公知の材料を利用できる。

[0067] 正極合剤層は、例えば、正極活物質と所定の任意成分とを含む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。

[0068] 正極活物質としては、例えば、リチウム含有複合酸化物を用いることができる。例えば、 Li_aCoO_2 、 Li_aNiO_2 、 Li_aMnO_2 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Ni}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Me}_{1-b}\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b}\text{Me}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{Me}_b\text{O}_4$ 、 LiMePO_4 、 $\text{Li}_2\text{MePO}_4\text{F}$ (Meは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、Bからなる群より選択される少なくとも1種である。)が挙げられる。ここで、 $a=0\sim 1.2$ 、 $b=0\sim 0.9$ 、 $c=2.0\sim 2.3$ 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。

[0069] 中でも、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Me}_{1-b}\text{O}_2$ (Meは、Mn、CoおよびAlからなる群より選択された少なくとも1種であり、 $0 < a \leq 1.2$ であり、 $0.3 \leq b \leq 1$ である。)で表されるリチウムニッケル複合酸化物が好ましい。高容量化の観点から、 $0.85 \leq b < 1$ を満たすことがより好ましい。結晶構造の安定性の観点からは、MeとしてCoおよびAlを含む $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{O}_2$ ($0 < a \leq 1.2$ 、 $0.85 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.15$ 、 $0 < d \leq 0.1$ 、 $b + c + d = 1$)が更に好ましい。

[0070] 正極活物質 (特にリチウム含有複合酸化物) は、通常、一次粒子が凝集した二次粒子の形態を有している。正極活物質の平均粒子径は、例えば、 $2\ \mu\text{m}$ 以上、 $20\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。ここで、平均粒子径とは、体積基準の粒度分布における累積体積が50%となるメディアン径をいう。体積基準の粒度分布は、レーザー回折式の粒度分布測定装置により測定することができ

る。

[0071] 正極集電体には、例えば、金属シートもしくは金属箔が用いられる。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。

[0072] 正極合剤層および負極合剤層に用いる導電材の例には、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（KB）、カーボンナノチューブ（CNT）、黒鉛などの炭素材料が含まれる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0073] 正極合剤層および負極合剤層に用いる結着材の例には、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなど）、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含まれる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0074] （セパレータ）

非水電解質二次電池は、通常、正極と負極との間に配置されたセパレータを含む。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有する。セパレータとしては、微多孔膜、織布、不織布などを用いることができる。セパレータの材質の例には、ポリオレフィン（ポリプロピレン、ポリエチレンなど）が含まれる。

[0075] （非水電解質）

非水電解質（別の観点では非水電解液）は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解された塩（溶質）とを含む。塩（溶質）は、非水溶媒中でイオン解離する電解質塩である。非水電解質がリチウムイオン二次電池に用いられる場合、塩は少なくともリチウム塩を含む。非水電解質は、非水溶媒および塩以外の添加剤を含んでもよい。例えば、非水電解質は、化合物（1）および／または化合物（1）の反応生成物を含んでもよい。

[0076] 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、鎖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）、ビニレンカーボネート（VC）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。また、環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）などが挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル（EP）等が挙げられる。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。

[0077] 中でも、鎖状カルボン酸エステルは、低粘度の非水電解液を調製するのに適している。よって、非水電解液は1質量%以上、90質量%以下の鎖状カルボン酸エステルを含んでもよい。鎖状カルボン酸エステルの中でも、酢酸メチルは特に低粘度である。よって、鎖状カルボン酸エステルの90質量%以上が酢酸メチルであってもよい。

[0078] 非水溶媒として、他に、環状エーテル類、鎖状エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類などが挙げられる。

[0079] 環状エーテルの例としては、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ジオキサソ、1,4-ジオキサソ、1,3,5-トリオキサソ、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテル等が挙げられる。

[0080] 鎖状エーテルの例としては、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、 α -ジメトキシベンゼン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエ

チレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

[0081] これらの溶媒は、水素原子の一部がフッ素原子で置換されたフッ素化溶媒であってもよい。フッ素化溶媒としては、フルオロエチレンカーボネート（FEC）を用いてもよい。

[0082] リチウム塩としては、例えば、塩素含有酸のリチウム塩（ LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ など）、フッ素含有酸のリチウム塩（ LiPF_6 、 LiPF_2O_2 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 など）、フッ素含有酸イミドのリチウム塩（ $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ など）、リチウムハライド（ LiCl 、 LiBr 、 LiI など）などが使用できる。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。

[0083] 非水電解液におけるリチウム塩の濃度は、 0.5 mol/l ／リットル以上、 2 mol/l ／リットル以下であってもよく、 1 mol/l ／リットル以上、 1.5 mol/l ／リットル以下であってもよい。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、かつ低粘度の非水電解液を得ることができる。

[0084] 添加剤としては、1, 3-プロパンサルトン、メチルベンゼンスルホネート、シクロヘキシルベンゼン、ピフェニル、ジフェニルエーテル、フルオロベンゼンなどが挙げられる。

[0085] 一例の非水電解質二次電池は、外装体と、外装体に収容された電極群および非水電解質とを含む。電極群は、正極および負極がセパレータを介して巻回することによって形成された巻回型の電極群であってもよい。あるいは、巻回型の電極群の代わりに、他の形態の電極群を適用してもよい。例えば、電極群は、正極および負極をセパレータを介して積層することによって形成

された積層型の電極群であってもよい。非水電解質二次電池は、例えば、円筒型、角型、コイン型、ボタン型、シート型（ラミネート型）などの何れの形態であってもよい。

[0086] 以下、図1および図2を参照しながら、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池について説明する。図1は、非水電解質二次電池の構造の一例を模式的に示す一部を切り欠いた平面図である。図2は、図1のX-X'線における断面図である。

[0087] 図1および図2に示されるように、非水電解質二次電池100は、シート型の電池であり、極板群4と、極板群4を収容する外装ケース5とを備えている。

[0088] 極板群4は、正極10、セパレータ30および負極20をこの順で積層した構造であり、正極10と負極20とがセパレータ30を介して対向している。これにより、極板群4が形成されている。極板群4には、非水電解質（図示せず）が含浸されている。

[0089] 正極10は、正極合剤層1aと正極集電体1bとを含む。正極合剤層1aは、正極集電体1bの表面に形成されている。

[0090] 負極20は、負極合剤層2aと負極集電体2bとを含む。負極合剤層2aは、負極集電体2bの表面に形成されている。負極合剤層2aは、本開示に係る負極活物質（N）を含む。

[0091] 正極集電体1bには正極タブリード1cが接続され、負極集電体2bには負極タブリード2cが接続されている。正極タブリード1cおよび負極タブリード2cは、それぞれ外装ケース5の外まで延伸している。

正極タブリード1cと外装ケース5との間および負極タブリード2cと外装ケース5との間は、それぞれ絶縁タブフィルム6によって絶縁されている。

実施例

[0092] 以下、本開示を実施例に基づ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。まず、非水電解質二次電池である複数の電池を以下の

方法で作製した。

[0093] <電池 A 1 >

(1) 負極の作製

炭酸リチウム (Li_2CO_3) と二酸化ケイ素 (SiO_2) とを、 Li_2CO_3 : $\text{SiO}_2 = 34 : 66$ のモル比で混合し、混合物を不活性ガス雰囲気中において 1500°C で 5 時間加熱することによって溶解させて融液を得た。当該融液を金属ローラに通してフレーク状の固体とし、当該固体を 750°C で 5 時間熱処理することによって、非晶質と結晶質との混合相として存在するリチウムシリケート複合酸化物を得た。得られたリチウムシリケート複合酸化物は、平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ になるように粉砕した。

[0094] 次に、不活性ガス雰囲気中で、Si 粒子 (3 N、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$) と上記リチウムシリケート複合酸化物とを、Si 粒子 : リチウムシリケート複合酸化物 = $58 : 42$ の質量比で混合し、遊星ボールミル (フリッチュ製、P-5) のポット (SUS (ステンレス) 製、容積 : $500\ \text{mL}$) に充填した。ポットに SUS 製ボール (直径 $20\ \text{mm}$) を 24 個入れて蓋を閉め、 $200\ \text{rpm}$ で 50 時間粉砕処理することによって粉末を得た。その後、得られた粉末を不活性ガス雰囲気中で取り出し、不活性ガス雰囲気中、 800°C で 4 時間熱処理することによって、Si 含有リチウムシリケート複合酸化物の焼結体を得た。すなわち、上記の工程によって、リチウムシリケート相と、リチウムシリケート相中に分散しているシリコン相と、を含む複合粒子を作製した。

[0095] その後、上記焼結体を粉砕し、 $40\ \mu\text{m}$ のメッシュに通した。そして、当該メッシュを通過した粒子を石炭ピッチ (JFEケミカル株式会社製、MCP250) と混合して混合物を得た。次に、当該混合物を不活性ガス雰囲気中、 800°C で 5 時間熱処理することにより、粒子表面に導電性カーボンを被覆して導電層を形成した。導電層の被覆量は、Si 含有リチウムシリケート複合酸化物粒子と導電層との総質量に対して 5 質量%とした。その後、篩を用いて、導電層を備える平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の活物質粒子を得た。活物質粒子

とその表面に形成された導電層とをまとめて、以下では「活物質粒子（a 0）」と称する場合がある。

[0096] [活物質粒子の分析]

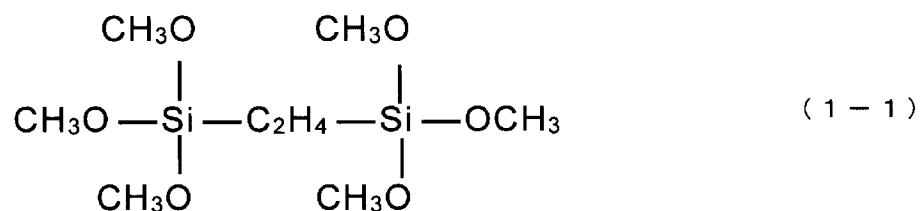
活物質粒子（a 0）の断面をTEMで観察した結果、Si粒子（Si相）の平均粒径は50nm未満であった。活物質粒子（a 0）の粒子断面をSEMで観察した。その結果、シリケート相内に多数のSi粒子（Si相）がほぼ均一に分散していることが確認された。

[0097] 活物質粒子（a 0）のXRDパターンには、Si、Li₂Si₂O₅に由来するピークが確認された。2θ = 25° 付近のSiO₂に由来するピークは観察されなかった。活物質粒子（a 0）をSi-NMRで測定した結果、SiO₂の含有量は検出下限値以下であった。

[0098] [負極活物質のコート処理]

純水3mLに以下の式（1-1）で表される1, 2-ビス（トリメトキシシリル）エタン（市販品、以下「P 1」と称する場合がある）を20.3mg（0.67質量%）添加して混合し、P 1水溶液を調製した。活物質粒子（a 0）を5gとP 1水溶液とを混合してペーストを得た。当該ペーストにおいて、活物質粒子（a 0）の単位質量当たりのP 1のモル量は15μmol/gであり、活物質粒子（a 0）の単位質量当たりの、P 1に含まれるSi元素のモル量は30μmol/gであった。次に、当該ペーストを100℃で24時間真空乾燥した。これによって、シロキサン結合を形成するようにP 1を反応させ、粉末状の負極活物質（a 1-1）を得た。

[0099] [化2]



[0100] 負極活物質（a 1-1）の断面をTEM-EDX装置（日本電子社製、J

EM-F200)で観察した結果、Si含有リチウムシリケート複合酸化物粒子上に表面層が形成されていることを確認した。表面層には、導電層(導電性カーボンの層)と、当該導電層に浸潤した状態でP1由来の物質(P1の反応生成物を含む)とが存在していることを確認した。

[0101] [負極の作製]

負極活物質(a1-1)と、黒鉛とを、負極活物質(a1-1):黒鉛=5:95の質量比で含む活物質混合物と、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩(CMC-Na)と、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)とを、活物質混合物:CMC-Na:SBR=97.5:1.0:1.5の質量比で混合し、水を添加して混合物を得た。当該混合物を、混合機(プライミクス製、T.K.ハイビスミックス)を用いて攪拌することによって、負極スラリーを調製した。次に、銅箔(負極集電体)の片面に負極スラリーを塗布して塗膜を形成した。次に、塗膜を乾燥させた後、圧延することによって、積層体(片面に負極合剤層が形成された銅箔)を得た。この積層体を、21mm×21mmの負極領域とタブ部分とを含む形状に切り出すことによって、負極を得た。

[0102] (2) 正極の作製

コバルト酸リチウムと、アセチレンブラック(電気化学工業社製、HS100)と、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)とを、コバルト酸リチウム:アセチレンブラック:PVdF=98.7:0.7:0.6の質量比で混合した。当該混合物に分散媒としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を添加した後、混合機(プライミクス社製、T.K.ハイビスミックス)を用いて攪拌し、正極スラリーを調製した。次に、アルミニウム箔(正極集電体)の片面に正極スラリーを塗布して塗膜を形成した。次に、塗膜を乾燥させた後、圧延することによって、積層体(片面に正極合剤層が形成されたアルミニウム箔)を得た。この積層体を、20mm×20mmの正極領域とタブ部分とを含む形状に切り出すことによって、正極を得た。

[0103] (3) 非水電解液の調製

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、EC：EMC：DMC＝4：1：15の体積比で混合した混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を、1.3モル／リットル添加して非水電解液を調製した。

[0104] (4) 評価用の電池A1の作製

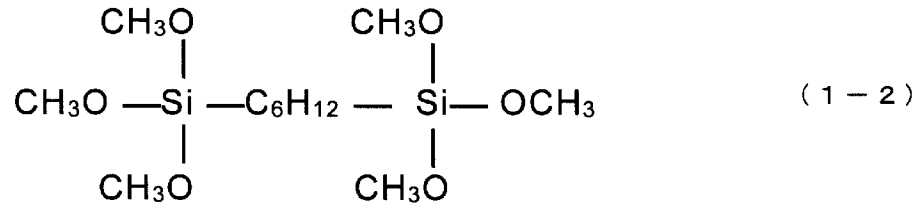
上記の負極と正極とを用いて、電池A1（設計容量：19mAh）を作製した。まず、負極と正極とを、アラミドコートをもつポリエチレン製セパレータ（厚さ15 μm ）2枚を介して積層することによって極板群を得た。このとき、負極合剤層と正極合剤層とが対向するように負極と正極とを積層した。次に、長方形に切り取ったA1ラミネートフィルム（厚さ100 μm ）を半分に折りたたみ、長辺側の端部を230 $^{\circ}\text{C}$ で熱封止し、筒状にした。その後、作製した極板群を、短辺側の一方から筒の中に入れ、A1ラミネートフィルムの一部を熱封止した。次に、筒の熱封止されていない短辺側から非水電解液を0.3 cm^3 注液した。次に、0.08MPaの減圧下で3分間静置した後に大気圧に戻す操作を2回実施することによって、負極合剤層に非水電解液を含浸させた。最後に、注液した側のA1ラミネートフィルムの端部を熱封止することによって、評価用の電池A1を得た。なお、評価用の電池A1の作製は、露点−60 $^{\circ}\text{C}$ 以下のドライエア雰囲気で行った。

[0105] <電池A2>

式(1-1)で表される化合物の代わりに以下の式(1-2)で表される1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン(市販品、以下「P2」と称する場合がある)を用いたことを除いて、電池A1の負極活物質(a1-1)の作製と同様の条件および方法で、負極活物質(a1-2)を作製した。なお、活物質粒子(a0)とP2水溶液とを含むペーストにおいて、活物質粒子(a0)の単位質量当たりのP2のモル量は15 $\mu\text{mol/g}$ とし、活物質粒子(a0)の単位質量当たりの、P2に含まれるSi元素のモル量は30 $\mu\text{mol/g}$ とした。

[0106]

[化3]

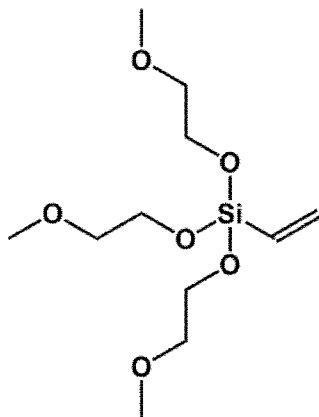


[0107] さらに、負極活物質（a 1 - 1）の代わりに負極活物質（a 1 - 2）を用いたことを除いて、電池 A 1 の作製と同様の条件および方法で、電池 A 2 を作製した。

[0108] <電池 C 1 >

式（1 - 1）で表される化合物の代わりに、以下の式で表されるビニルトリス（2 - メトキシエトキシ）シラン（市販品、以下「P 3」と称する場合がある）を用いたことを除いて、電池 A 1 の負極活物質（a 1 - 1）の作製と同様の条件および方法で、負極活物質（c 1）を作製した。なお、活物質粒子（a 0）と P 3 水溶液とを含むペーストにおいて、活物質粒子（a 0）の単位質量当たりの P 3 のモル量は $15 \mu\text{mol/g}$ とし、活物質粒子（a 0）の単位質量当たりの、P 3 に含まれる Si 元素のモル量は $15 \mu\text{mol/g}$ とした。

[0109] [化4]



[0110] さらに、負極活物質（a 1 - 1）の代わりに負極活物質（c 1）を用いた

ことを除いて、電池A1の作製と同様の条件および方法で、電池C1を作製した。

[0111] <電池C2>

ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン溶液の濃度を2倍としたことを除いて、電池C1の負極活物質(c1)と同様の条件および方法で負極活物質(c2)を作製した。なお、活物質粒子(a0)とP3水溶液とを含むペーストにおいて、活物質粒子(a0)の単位質量当たりのP3のモル量は $30\mu\text{mol/g}$ とし、活物質粒子(a0)の単位質量当たりの、P3に含まれるSi元素のモル量は $30\mu\text{mol/g}$ とした。さらに、負極活物質(a1-1)の代わりに負極活物質(c2)を用いたことを除いて、電池A1の作製と同様の条件および方法で、電池C2を作製した。

[0112] 上述したように、電池A1、A2、およびC1の負極活物質の作製に用いられたペーストにおいて、活物質粒子(a0)の単位質量当たりのアルコキシシラン系化合物のモル量は、いずれも、 $15\mu\text{mol/g}$ とした。また、電池A1、A2、およびC2の負極活物質の作製に用いられたペーストにおいて、活物質粒子(a0)の単位質量当たりの、アルコキシシラン系化合物に含まれるSi元素のモル量は、いずれも、 $30\mu\text{mol/g}$ とした。

[0113] <電池C3>

P1溶液による処理を行わなかったことを除いて、電池A1の負極活物質(a1-1)の作製と同様の条件および方法で、負極活物質(c3)を作製した。さらに、負極活物質(a1-1)の代わりに負極活物質(c3)を用いたことを除いて、電池A1の作製と同様の条件および方法で、電池C3を作製した。

[0114] (充放電サイクル特性の評価)

上記の電池について、温度 25°C で以下、[充放電条件1]、[充放電条件2]、[充放電条件3]、[充放電条件4]をこの順に1サイクルずつ実施したのち、[充放電条件2]を26サイクル実施することにより、合計30回の充放電サイクルを実施した。

[0115] [充放電条件1]

0.5 C (1 Cは設計容量を1時間で放電する電流値)の定電流で電池電圧が4.2 Vとなるまで定電流充電を行い、4.2 Vの定電圧で電流値が0.02 Cとなるまで定電圧充電を行った。20分間休止した後、0.5 Cの定電流で電池電圧が2.5 Vとなるまで定電流放電を行い、20分間休止した。その後、0.2 Cの定電流で電池電圧が2.5 Vとなるまで定電流放電を行い、20分間休止した。

[0116] [充放電条件2]

0.5 Cの定電流で電池電圧が4.2 Vとなるまで定電流充電を行い、4.2 Vの定電圧で電流値が0.05 Cとなるまで定電圧充電を行った。20分間休止した後、0.7 Cの定電流で電池電圧が2.5 Vとなるまで定電流放電を行い、20分間休止した。

[0117] [充放電条件3]

0.3 Cの定電流で電池電圧が4.2 Vとなるまで定電流充電を行い、4.2 Vの定電圧で電流値が0.02 Cとなるまで定電圧充電を行った。20分間休止した後、0.05 Cの定電流で電池電圧が2.5 Vとなるまで定電流放電を行い、20分間休止した。

[0118] [充放電条件4]

0.05 Cの定電流で電池電圧が4.2 Vとなるまで定電流充電を行い、4.2 Vの定電圧で電流値が0.02 Cとなるまで定電圧充電を行った。20分間休止した後、0.5 Cの定電流で電池電圧が2.5 Vとなるまで定電流放電を行い、20分間休止した。その後、0.2 Cの定電流で電池電圧が2.5 Vとなるまで定電流放電を行い、20分間休止した。

[0119] [30サイクル後の容量維持率]

上記充放電条件における5サイクル目の放電容量と、30サイクル目の放電容量とを測定し、30サイクル後の容量維持率を下記式によって求めた。結果を表1に示す。

30サイクル後の容量維持率 (%) = (30サイクル目の放電容量 / 5サイ

クル目の放電容量) × 100

[0120] [表1]

電池	表面層に用いた化合物	容量維持率(%)
A1	1, 2-ビス (トリメトキシシリル) エタン	98.3
A2	1, 6-ビス (トリメトキシシリル) ヘキサン	97.6
C1	ビニルトリス (2-メトキシエトキシ) シラン	97.1
C2	ビニルトリス (2-メトキシエトキシ) シラン	96.6
C3	なし	96.1

[0121] 電池C1～C3は比較例の電池であり、電池A1およびA2は本開示に係る電池である。電池A1およびA2の容量維持率は、電池C3の容量維持率よりも高かった。これは、化合物(1)が存在することによって、活物質粒子の表面が保護されたためであると考えられる。電池A1およびA2の容量維持率は、電池C1およびC2の容量維持率よりも高かった。これは、シロキサン結合を形成する2つのSiをR1で結合することによって、R1を含む反応生成物が形成され、活物質粒子の表面の保護効果が高まったためであると考えられる。保護効果の向上の理由は明確ではないが、R1による反応生成物の柔軟性の向上が寄与していると考えられる。

産業上の利用可能性

[0122] 本開示は、非水電解質二次電池用の負極活物質、およびそれを用いた非水電解質二次電池に利用できる。

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

[0123] 1a：正極合剤層、1b：正極集電体、1c：正極タブリード、2a：負

極合剤層、2 b : 負極集電体、2 c : 負極タブリード、4 : 極板群、5 : 外装ケース、6 : 絶縁タブフィルム、10 : 正極、20 : 負極、30 : セパレータ、100 : 非水電解質二次電池

請求の範囲

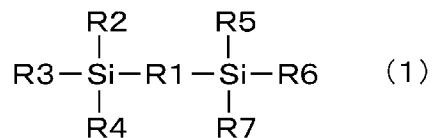
[請求項1]

非水電解質二次電池用の負極活物質であって、
 ケイ素を含有する活物質粒子と、
 前記活物質粒子の表面に形成された表面層とを含み、
 前記表面層は、化合物がシロキサン結合を形成するように反応した
 反応生成物を含み、
 前記化合物は、 $\text{Si}-\text{R1}-\text{Si}$ で表される構造を含み、
 前記R1は、炭素数が1～50の範囲にある炭化水素基であり、
 前記2つのSiの一方には、炭素数が1～6の範囲にあるアルコキシ基、オキシアルキレン基を含み $-\text{O}-\text{(C}_{x_1}\text{H}_{2x_1+1}\text{O}_{y_1})$ で表される基（ x_1 は2以上6以下の整数であり y_1 は1以上3以下の整数である）、クロロ基、および水酸基からなる群より選択される少なくとも1つの原子団が結合しており、
 前記2つのSiの他方には、炭素数が1～6の範囲にあるアルコキシ基、オキシアルキレン基を含み $-\text{O}-\text{(C}_{x_2}\text{H}_{2x_2+1}\text{O}_{y_2})$ で表される基（ x_2 は2以上6以下の整数であり y_2 は1以上3以下の整数である）、クロロ基、および水酸基からなる群より選択される少なくとも1つの原子団が結合している、非水電解質二次電池用の負極活物質。

[請求項2]

前記化合物は以下の式（1）で表される化合物である、請求項1に記載の負極活物質。

[化1]



[式（1）において、R2、R3、およびR4からなる群より選択される少なくとも1つはそれぞれ独立に、炭素数が1～6の範囲にある

アルコキシ基、オキシアルキレン基を含み $-O-(C_{x_1}H_{2x_1+1}O_{y_1})$ で表される基 (x_1 は2以上6以下の整数であり y_1 は1以上3以下の整数である)、クロロ基、または水酸基である。R5、R6、およびR7からなる群より選択される少なくとも1つはそれぞれ独立に、炭素数が1～6の範囲にあるアルコキシ基、オキシアルキレン基を含み $-O-(C_{x_2}H_{2x_2+1}O_{y_2})$ で表される基 (x_2 は2以上6以下の整数であり y_2 は1以上3以下の整数である)、クロロ基、または水酸基である。R2～R7の残りはそれぞれ独立に、炭素数が1～6の範囲にある炭化水素基、水素原子、または $C_{x_3}H_{2x_3+y_3+1}N_{y_3}O_{z_3}S_{w_3}$ で表される基 (x_3 は1以上6以下の整数であり、 y_3 は0以上3以下の整数であり、 z_3 は0以上3以下の整数であり、 w_3 は0以上3以下の整数であり、 $1 \leq y_3 + z_3 + w_3$ である)である。R2～R7は、同じであってもよいし異なってもよい。]

- [請求項3] 前記式(1)において、R2～R7はメトキシ基またはエトキシ基である、請求項2に記載の負極活物質。
- [請求項4] 前記2つのSiは、炭素数が1～20の範囲にある炭素鎖で結ばれている、請求項1～3のいずれか1項に記載の負極活物質。
- [請求項5] 前記R1は、直鎖アルキレン基である、請求項4に記載の負極活物質。
- [請求項6] 前記表面層は導電性カーボンを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の負極活物質。
- [請求項7] 前記活物質粒子は、 Li_xSiO_y ($0 < x \leq 4$ 、 $0 < y \leq 4$)で表されるリチウムシリケート相と、前記リチウムシリケート相中に分散しているシリコン相と、を含む複合粒子である、請求項1～6のいずれか1項に記載の負極活物質。
- [請求項8] 前記シリコン相の結晶子サイズは1nm～1000nmの範囲にある、請求項7に記載の負極活物質。
- [請求項9] 前記活物質粒子は、炭素相と、前記炭素相内に分散しているシリコ

ン相と、を含む、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の負極活物質。

[請求項10]

正極と負極と非水電解質とを含み、
前記負極は請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の負極活物質を含む、非水電解質二次電池。

[請求項11]

非水電解質二次電池用の負極活物質の製造方法であって、
化合物、または前記化合物が溶解された液体と、ケイ素を含有する活物質粒子とを接触させる第 1 の工程と、
前記化合物または前記液体と前記活物質粒子とが接触している状態で、シロキサン結合を形成するように前記化合物を反応させる第 2 の工程とを含み、

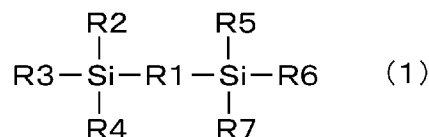
前記化合物は、 $\text{Si}-\text{R}1-\text{Si}$ で表される構造を含み、
前記 R 1 は、炭素数が 1～50 の範囲にある炭化水素基であり、
前記 2 つの Si の一方には、炭素数が 1～6 の範囲にあるアルコキシ基、オキシアルキレン基を含み $-\text{O}-\text{C}_{x1}\text{H}_{2x1+1}\text{O}_{y1}$ で表される基 ($x1$ は 2 以上 6 以下の整数であり $y1$ は 1 以上 3 以下の整数である)、クロロ基、および水酸基からなる群より選択される少なくとも 1 つの原子団が結合しており、

前記 2 つの Si の他方には、炭素数が 1～6 の範囲にあるアルコキシ基、オキシアルキレン基を含み $-\text{O}-\text{C}_{x2}\text{H}_{2x2+1}\text{O}_{y2}$ で表される基 ($x2$ は 2 以上 6 以下の整数であり $y2$ は 1 以上 3 以下の整数である)、クロロ基、および水酸基からなる群より選択される少なくとも 1 つの原子団が結合している、負極活物質の製造方法。

[請求項12]

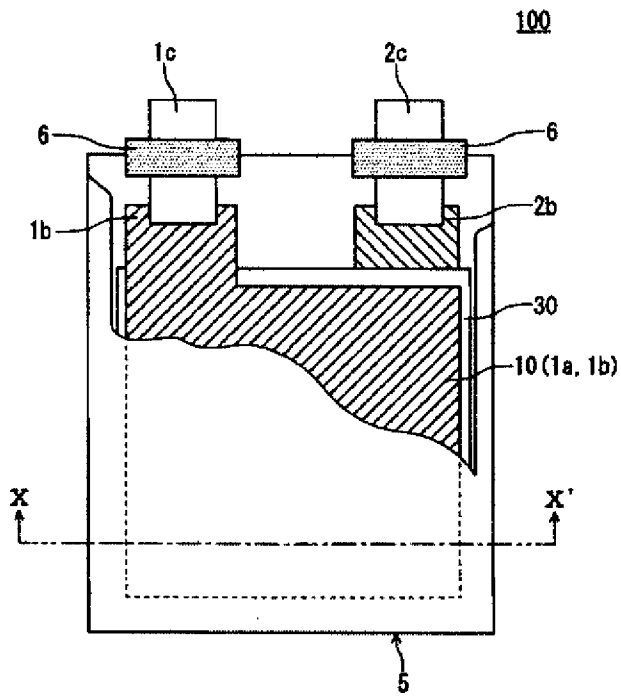
前記化合物は、以下の式 (1) で表される化合物である、請求項 1 に記載の製造方法。

[化2]

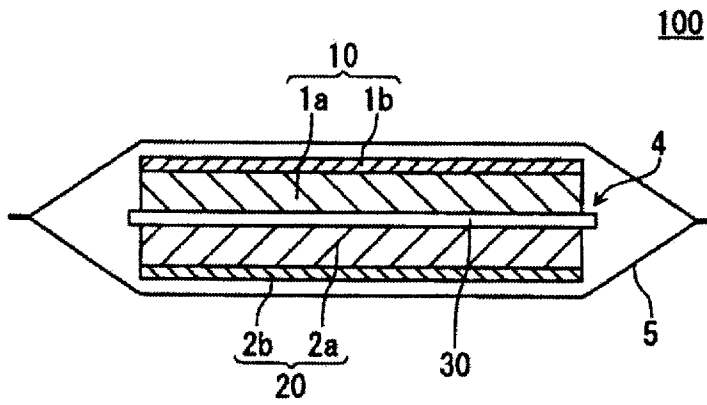


[式(1)において、R₂、R₃、およびR₄からなる群より選択される少なくとも1つはそれぞれ独立に、炭素数が1~6の範囲にあるアルコキシ基、オキシアルキレン基を含み $-O-(C_{x_1}H_{2x_1+1}O_{y_1})$ で表される基(x_1 は2以上6以下の整数であり y_1 は1以上3以下の整数である)、クロロ基、または水酸基である。R₅、R₆、およびR₇からなる群より選択される少なくとも1つはそれぞれ独立に、炭素数が1~6の範囲にあるアルコキシ基、オキシアルキレン基を含み $-O-(C_{x_2}H_{2x_2+1}O_{y_2})$ で表される基(x_2 は2以上6以下の整数であり y_2 は1以上3以下の整数である)、クロロ基、または水酸基である。R₂~R₇の残りはそれぞれ独立に、炭素数が1~6の範囲にある炭化水素基、水素原子、または $C_{x_3}H_{2x_3+y_3+1}N_{y_3}O_{z_3}S_{w_3}$ で表される基(x_3 は1以上6以下の整数であり、 y_3 は0以上3以下の整数であり、 z_3 は0以上3以下の整数であり、 w_3 は0以上3以下の整数であり、 $1 \leq y_3 + z_3 + w_3$ である)である。R₂~R₇は、同じであってもよいし異なってもよい。]

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/030083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>C01B 33/32</i> (2006.01)i; <i>C07F 7/18</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/134</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/58</i> (2010.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 C; H01M4/58; H01M4/36 A; H01M4/134; H01M4/36 E; C01B33/32; C07F7/18 W		
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; C01B33/32; C07F7/18; H01M4/134; H01M4/36; H01M4/58		
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.
X	WO 2021/153395 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 05 August 2021 (2021-08-05) claims 2, 8, paragraphs [0013], [0045], table 1	1-12
A	WO 2021/153396 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 05 August 2021 (2021-08-05) claims	1-12
A	WO 2013/024639 A1 (NEC CORPORATION) 21 February 2013 (2013-02-21) claims	1-12
A	JP 2015-118871 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 25 June 2015 (2015-06-25) claims	1-12
<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 29 September 2022		Date of mailing of the international search report 11 October 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/JP2022/030083

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/153395 A1	05 August 2021	(Family: none)	
WO 2021/153396 A1	05 August 2021	(Family: none)	
WO 2013/024639 A1	21 February 2013	(Family: none)	
JP 2015-118871 A	25 June 2015	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/38(2006.01)i; C01B 33/32(2006.01)i; C07F 7/18(2006.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 C; H01M4/58; H01M4/36 A; H01M4/134; H01M4/36 E; C01B33/32; C07F7/18 W</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/38; C01B33/32; C07F7/18; H01M4/134; H01M4/36; H01M4/58</p> <p>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</p> <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> <p>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）</p>			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																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/153395 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.08.2021 (2021 - 08 - 05) 請求項2, 8, [0013], [0045], 表1</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/153396 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.08.2021 (2021 - 08 - 05) 特許請求の範囲</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013/024639 A1 (日本電気株式会社) 21.02.2013 (2013 - 02 - 21) 特許請求の範囲</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-118871 A (凸版印刷株式会社) 25.06.2015 (2015 - 06 - 25) 特許請求の範囲</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			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	WO 2021/153395 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.08.2021 (2021 - 08 - 05) 請求項2, 8, [0013], [0045], 表1	1-12	A	WO 2021/153396 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.08.2021 (2021 - 08 - 05) 特許請求の範囲	1-12	A	WO 2013/024639 A1 (日本電気株式会社) 21.02.2013 (2013 - 02 - 21) 特許請求の範囲	1-12	A	JP 2015-118871 A (凸版印刷株式会社) 25.06.2015 (2015 - 06 - 25) 特許請求の範囲	1-12
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	WO 2021/153395 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.08.2021 (2021 - 08 - 05) 請求項2, 8, [0013], [0045], 表1	1-12															
A	WO 2021/153396 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.08.2021 (2021 - 08 - 05) 特許請求の範囲	1-12															
A	WO 2013/024639 A1 (日本電気株式会社) 21.02.2013 (2013 - 02 - 21) 特許請求の範囲	1-12															
A	JP 2015-118871 A (凸版印刷株式会社) 25.06.2015 (2015 - 06 - 25) 特許請求の範囲	1-12															
<p>国際調査を完了した日</p> <p>29.09.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>11.10.2022</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>富士 美香 4X 9271</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/030083

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
WO 2021/153395 A1	05.08.2021	(ファミリーなし)	
WO 2021/153396 A1	05.08.2021	(ファミリーなし)	
WO 2013/024639 A1	21.02.2013	(ファミリーなし)	
JP 2015-118871 A	25.06.2015	(ファミリーなし)	