

(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
2021年1月14日(14.01.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/005689 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/48 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
C01B 33/113 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/027011

(22) 国際出願日: 2019年7月8日(08.07.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 昭和電工マテリアルズ株式会社 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内
一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安田 陽(YASUDA, Akira); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 羽場 英介(HABA, Eisuke); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 陳 望(CHEN, Wang); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 西田 達也(NISHIDA, Tatsuya); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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 LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY, LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY, AND METHOD FOR MANUFACTURING NEGATIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極活物質、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池、及びリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a negative-electrode active material for a lithium-ion secondary battery, said material including: silicon oxide particles; and carbon present on the entirety or part of the surfaces of the silicon oxide particles. In a particle size distribution curve obtained by means of the laser diffraction/scattering method, the ratio (vD50/nD50) of the particle diameter (vD50) when the accumulation from the small-diameter side is 50% on a volume basis and the particle diameter (nD50) when the accumulation from the small-diameter side is 50% on the basis of the particle number is at least 1.3.

(57) 要約: ケイ素酸化物粒子と、前記ケイ素酸化物粒子の表面の一部又は全部に存在する炭素とを備え、レーザー回折・散乱法により得られる粒度分布曲線において小径側からの累積が体積基準で50%となるときの粒子径(vD50)と、小径側からの累積が個数基準で50%となるときの粒子径(nD50)との比(vD50/nD50)が1.3以上である、リチウムイオン二次電池用負極活物質。



WO 2021/005689 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用負極活物質、リチウムイオン二次電池用負極、
リチウムイオン二次電池、及びリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用負極活物質、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池、及びリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、リチウムイオン二次電池の負極活物質には主に黒鉛が用いられているが、黒鉛は放電容量に 372 mAh/g という理論的な容量限界があることが知られている。近年、携帯電話、ノートパソコン、タブレット端末等のモバイル機器の高性能化、電気自動車の電源としての利用の拡大などに伴い、リチウムイオン二次電池の更なる高容量化を達成可能な負極活物質の開発が望まれている。

[0003] 上記事情を背景として、理論容量が黒鉛よりも高い物質を負極活物質として利用するための検討がなされている。中でもケイ素酸化物は容量が大きく、安価で加工性が良好であるため、負極活物質としての利用に関する研究が特に盛んである。

[0004] 例えば、特許文献1には、X線回折において $\text{Si}(111)$ に由来するピークが観察され、その回折線の半価幅をもとにシェーラー法により求めたケイ素の結晶の大きさが $1 \sim 500 \text{ nm}$ である、ケイ素の微結晶がケイ素系化合物に分散した構造を有する粒子の表面が炭素で被覆された負極活物質が開示されている。

特許文献1の技術によれば、ケイ素微結晶又は微粒子を不活性で強固な物質、例えば、二酸化ケイ素に分散し、さらに、この表面の少なくとも一部に

導電性を付与するための炭素を融着させることによって、表面の導電性を確保するとともに、リチウムの吸蔵及び放出に伴うケイ素の体積変化に対して安定な構造となり、結果として、長期安定性が得られ、初期効率が改善されるとされている。

[0005] また、特許文献2には、ケイ素酸化物粒子の表面が黒鉛皮膜で被覆され、黒鉛被覆量が3～40重量%、BET比表面積が2～30 m²/gであって、黒鉛皮膜が、ラマン分光スペクトルにおけるラマンシフトが1330 cm⁻¹と1580 cm⁻¹付近にグラファイト構造特有のスペクトルを有する負極活物質が開示されている。

特許文献2の技術によれば、リチウムイオンを吸蔵、放出しうる材料の表面に被覆する黒鉛皮膜の物性を特定範囲に制御することで、市場の要求する特性レベルに到達しうるリチウムイオン二次電池の負極が得られるとされている。

[0006] また、特許文献3には、一般式SiO_xで表されるケイ素酸化物粒子の表面が熱プラズマ処理された炭素皮膜で被覆された負極活物質が開示されている。

特許文献3の技術によれば、ケイ素酸化物の欠点である電極の膨張と、ガス発生による電池の膨張を解決し、サイクル特性に優れた負極活物質が得られるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第3952180号公報

特許文献2：特許第4171897号公報

特許文献3：特開2011-90869号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 今後、モバイル機器等の高性能化に適したリチウムイオン二次電池へ適用

するための負極活物質としては、単に多くのリチウムイオンを貯蔵できる（すなわち、充電容量が高い）ことに加え、貯蔵したリチウムイオンをより多く放出できる（すなわち、充放電効率が高い）ことが必要となる。さらに、リチウムイオン二次電池の電極の膨張収縮による劣化の抑制も重要な課題である。

本発明は、上記要求に鑑みなされたものであり、リチウムイオン二次電池の初期の充放電効率の向上と劣化の抑制を達成しうるリチウムイオン二次電池用負極活物質、これを用いたリチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池、並びにリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

<1>ケイ素酸化物粒子と、前記ケイ素酸化物粒子の表面の一部又は全部に存在する炭素と、を備え、レーザー回折・散乱法により得られる粒度分布曲線において小径側からの累積が体積基準で50%となるときの粒子径（ vD_{50} ）と、小径側からの累積が個数基準で50%となるときの粒子径（ nD_{50} ）との比（ vD_{50}/nD_{50} ）が1.3以上である、リチウムイオン二次電池用負極活物質。

<2>粒子径が $3.0\mu m$ 以上の粒子の割合が体積基準で50%以上である、<1>に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。

<3>前記炭素の含有率が、前記ケイ素酸化物粒子と前記炭素の合計の0.5質量%～10.0質量%である、<1>又は<2>に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。

<4>BET比表面積が $0.1m^2/g \sim 15m^2/g$ である、<1>～<3>のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。

<5>線源として波長 $0.15406nm$ のCuK α 線を使用したときの、 SiO_2 に由来する $2\theta = 20^\circ \sim 25^\circ$ のX線回折ピーク強度（ P_{SiO_2} ）と、Siに由来する $2\theta = 27^\circ \sim 29^\circ$ のX線回折ピーク強度（ P_{Si} ）との

比 (P_{Si}/P_{SiO_2}) が 1.0 ~ 2.6 の範囲である、＜1＞～＜4＞のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。

＜6＞集電体と、前記集電体上に設けられている＜1＞～＜5＞のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質を含む負極材層と、を有するリチウムイオン二次電池用負極。

＜7＞正極と、＜6＞に記載のリチウムイオン二次電池用負極と、電解質と、を備えるリチウムイオン二次電池。

＜8＞ケイ素酸化物粒子の表面の一部又は全部に炭素を付着させる工程を含むリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法であり、前記リチウムイオン二次電池用負極活物質はレーザー回折・散乱法により得られる粒度分布曲線において小径側からの累積が体積基準で 50% となるときの粒子径 ($vD50$) と、小径側からの累積が個数基準で 50% となるときの粒子径 ($nD50$) との比 ($vD50/nD50$) が 1.3 以上である、リチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

＜9＞＜1＞～＜5＞のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質を製造するための、＜8＞に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、リチウムイオン二次電池の初期の充放電効率の向上と劣化の抑制を達成しうるリチウムイオン二次電池用負極活物質、これを用いたリチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池、並びにリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

[0012] 本開示において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率又は含有量は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率又は含有量を意味する。

本開示において各成分に該当する粒子は複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、各成分の粒子径は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

本開示において「層」又は「膜」との語には、当該層又は膜が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

本開示において「積層」との語は、層を積み重ねることを示し、二以上の層が結合されていてもよく、二以上の層が着脱可能であってもよい。

[0013] <リチウムイオン二次電池用負極活物質>

本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極活物質（以下、単に「負極活物質」と称する場合がある）は、ケイ素酸化物粒子と、前記ケイ素酸化物粒子の表面の一部又は全部に存在する炭素とを備え、レーザー回折・散乱法により得られる粒度分布曲線において小径側からの累積が体積基準で50%と

なるときの粒子径 ($vD50$) と、小径側からの累積が個数基準で 50% となるときの粒子径 ($nD50$) との比 ($vD50/nD50$) が 1.3 以上である。

[0014] 本発明者らの検討の結果、上述した粒度分布の条件を満たす負極活物質を用いると、リチウムイオン二次電池の初期の充放電効率の向上、電池膨張の抑制及びサイクル特性の向上が達成できることがわかった。

その理由は必ずしも明らかではないが、負極活物質がケイ素酸化物粒子を含むことで初期の充放電効率が向上することに加え、ケイ素酸化物粒子中に小径粒子が適度な割合で存在している結果、粒子全体の比表面積が増大すること、併用する炭素系負極活物質への分散性が向上すること等が電極膨張の抑制とサイクル特性の向上に寄与していることが考えられる。

[0015] 負極活物質の粒度分布における $vD50/nD50$ の値は、小径粒子の割合が大きいほど大きくなる傾向にあると考えられる。 $vD50/nD50$ の値は 1.4 以上であることが好ましく、1.5 以上であることがさらに好ましく、2.0 以上であることが特に好ましい。 $vD50/nD50$ の値の上限値は特に制限されないが、5.0 以下であることが好ましく、4.0 以下であることがより好ましく、3.0 以下であることがさらに好ましい。 $vD50/nD50$ が 5.0 以下であると、負極活物質と電解液との反応によるガス発生が抑制される傾向にある。

[0016] 負極活物質は、レーザー回折・散乱法により得られる粒度分布曲線において小径側からの累積が体積基準で 10% となるときの粒子径 ($vD10$) と、小径側からの累積が個数基準で 10% となるときの粒子径 ($nD10$) との比 ($vD10/nD10$) が 1.2 以上であることが好ましく、1.3 以上であることがより好ましく、1.4 以上であることがさらに好ましい。 $vD10/nD10$ の値の上限値は特に制限されないが、5.0 以下であることが好ましく、4.0 以下であることがより好ましく、3.0 以下であることがさらに好ましい。

[0017] 負極活物質は、レーザー回折・散乱法により得られる粒度分布曲線におい

て小径側からの累積が体積基準で90%となるときの粒子径 (vD_{90}) と、小径側からの累積が個数基準で90%となるときの粒子径 (nD_{90}) との比 (vD_{90}/nD_{90}) が1.2以上であることが好ましく、1.3以上であることがより好ましく、1.4以上であることがさらに好ましい。 vD_{90}/nD_{90} の値の上限値は特に制限されないが、5.0以下であることが好ましく、4.0以下であることがより好ましく、3.0以下であることがさらに好ましい。

[0018] 負極活物質は、粒子径が $3.0\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が体積基準で50%以上であることが好ましい。すなわち、レーザー回折・散乱法により得られる粒度分布曲線において小径側からの累積が体積基準で50%となるときの粒子径 (vD_{50} 、以下、体積平均粒子径ともいう) が $3.0\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0019] 負極活物質の体積平均粒子径の上限値は特に制限されないが、 $20.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $15.0\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10.0\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0020] 負極活物質は、その少なくとも一部が二次粒子を形成していてもよい。負極活物質の二次粒子は、例えば、ケイ素酸化物粒子の表面に炭素を付着させる際に一部の粒子が複合化して形成され则认为られる。二次粒子の形成の度合いは、例えば、炭素を付着させる前のケイ素酸化物粒子の粒度分布（小径粒子の割合等）、炭素を付着させる方法（装置の種類等）などによって制御することができる。

本開示において「二次粒子」とは、負極活物質の通常の使用条件下で分離しない程度に複数の粒子が固着して形成された粒子を意味する。

[0021] 負極活物質の少なくとも一部が二次粒子を形成しているか否かは、例えば、電子顕微鏡による観察により判断することができる。

[0022] 負極活物質が二次粒子を含む場合、個々の二次粒子の状態は特に制限されない。例えば、粒子径が $5.0\mu\text{m}$ 以上の粒子に粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 以下の粒子が付着した状態の二次粒子を含んでいてもよい。

[0023] 負極活物質が二次粒子を含む場合、その割合は特に制限されない。例えば、ケイ素酸化物粒子全体の20質量%以下であってもよく、10質量%以下であってもよく、5質量%以下であってもよい。

[0024] 本開示において、二次粒子を含む負極活物質の粒度分布及び粒子径は、二次粒子を形成している粒子はその状態で（一次粒子の状態ではなく）測定される値を意味する。

[0025] 負極活物質が上述した粒度分布の条件を満たすように粒度を調整する方法は、特に制限されない。例えば、後述する実施例に記載したように塊状の酸化ケイ素を粉砕した後、必要に応じて篩分け等を行って調整することができる。

[0026] 本実施形態の負極活物質は、小径粒子の占める割合が比較的大きいため、例えば、製造時に生じる微粉を除去する量の低減、微粉を除去する工程の省略等の実現が期待できる。このため、製造効率の観点からも有利である。

[0027] （ケイ素酸化物粒子）

ケイ素酸化物粒子を構成するケイ素酸化物は、ケイ素元素を含む酸化物であればよく、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、亜酸化ケイ素等が挙げられる。ケイ素酸化物粒子に含まれるケイ素酸化物は1種のみでも2種以上の組み合わせであってもよい。

[0028] ケイ素酸化物の中で、酸化ケイ素及び二酸化ケイ素は、一般的には、それぞれ一酸化ケイ素（ SiO ）及び二酸化ケイ素（ SiO_2 ）として表されるが、表面状態（例えば、酸化皮膜の存在）又は化合物の生成状況によって、含まれる元素の実測値（又は換算値）として組成式 SiO_x （ x は $0 < x \leq 2$ ）で表される場合があり、この場合も本開示に係るケイ素酸化物とする。組成式中の x の値は、例えば、不活性ガス融解－非分散型赤外線吸収法にてケイ素酸化物中に含まれる酸素を定量することにより算出することができる。また、負極活物質の製造工程中に、ケイ素酸化物の不均化反応（ $2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$ ）を伴う場合は、化学反応上、ケイ素及び二酸化ケイ素（場合によっては酸化ケイ素）を含む状態で表される場合があり、この場合も本開示

に係るケイ素酸化物とする。

[0029] (炭素)

ケイ素酸化物粒子の表面の一部又は全部には、炭素が存在している。ケイ素酸化物粒子の表面の一部又は全部に炭素が存在することにより、絶縁体であるケイ素酸化物粒子に導電性が付与され、充放電反応の効率が向上する。このため、初期の放電容量及び初期の充放電効率が向上すると考えられる。以下、炭素が表面の一部又は全部に存在するケイ素酸化物粒子を「SiO-C粒子」と称することがある。

[0030] 本開示においてケイ素酸化物粒子の表面の一部又は全部に存在する炭素としては、例えば、黒鉛、無定形炭素等が挙げられる。なお、後述する有機物及び導電性粒子は、本開示でいう「炭素」には該当しないものとする。

炭素がケイ素酸化物粒子の表面の一部又は全部に存在する態様は特に制限されない。例えば、連続又は非連続の被覆等が挙げられる。

負極活物質における炭素の有無は、例えば、励起波長532nmのレーザーラマン分光測定等により確認することができる。

[0031] 炭素の含有率は、ケイ素酸化物粒子と炭素との合計の0.5質量%~10.0質量%であることが好ましい。このような構成とすることで、初期の放電容量及び初期の充放電効率がより向上する傾向にある。炭素の含有率は、1.0質量%~9.0質量%がより好ましく、2.0質量%~8.0質量%がさらに好ましく、3.0質量%~7.0質量%が特に好ましい。

[0032] 炭素の含有率（質量基準）は、例えば、高周波焼成ー赤外分析法によって求めることができる。高周波焼成ー赤外分析法においては、例えば、炭素硫黄同時分析装置（LECOジャパン合同会社、CSLS600）を適用することができる。負極活物質が後述する有機物を含む場合は、前記有機物が分解する温度以上（例えば、300℃）に加熱して、有機物に由来する質量低下分をあらかじめ除いておくことで、炭素の含有率を測定することができる。

[0033] 炭素は、低結晶性であることが好ましい。本開示において炭素が「低結晶

性である」とは、下記に示す方法で得られる負極活物質のR値が0.5以上であることを意味する。

負極活物質のR値は、励起波長532nmのレーザーラマン分光測定により求めたプロファイルの中で、 1360 cm^{-1} 付近に現れるピークの強度をI_d、 1580 cm^{-1} 付近に現れるピークの強度をI_gとしたとき、その両ピークの強度比I_d/I_g（D/Gとも表記する）を意味する。

[0034] ここで、 1360 cm^{-1} 付近に現れるピークとは、通常、非晶質構造に対応すると同定されるピークであり、例えば、 $1300\text{ cm}^{-1}\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ に観測されるピークを意味する。また、 1580 cm^{-1} 付近に現れるピークとは、通常、黒鉛結晶構造に対応すると同定されるピークであり、例えば、 $1530\text{ cm}^{-1}\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ に観測されるピークを意味する。

なお、R値はラマンスペクトル測定装置（例えば、NSR-1000型、日本分光株式会社）を用い、測定範囲（ $830\text{ cm}^{-1}\sim 1940\text{ cm}^{-1}$ ）に対して $1050\text{ cm}^{-1}\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ の範囲でベースライン補正を行って求めることができる。

[0035] 負極活物質のR値は、0.5～2.5であることが好ましく、0.7～2.3であることがより好ましく、0.8～2.0であることがさらに好ましい。R値が0.5～2.5であると、炭素結晶子が乱配向した低結晶性炭素でケイ素酸化物粒子の表面が十分に被覆されるため、電解液との反応性が低減でき、サイクル特性が改善する傾向にある。

[0036] ケイ素酸化物粒子の表面に炭素を付与する方法は、特に制限されない。具体的には、湿式混合法、乾式混合法、化学蒸着法等が挙げられる。

[0037] 炭素の付与を湿式混合法により行う場合は、例えば、ケイ素酸化物粒子と、炭素の原料（炭素源）を溶媒に溶解又は分散させたものとを混合し、炭素源をケイ素酸化物粒子の表面に付着させ、必要に応じて溶媒を除去し、その後、不活性雰囲気下で熱処理することにより炭素源を炭素化させる方法が挙げられる。

[0038] 炭素の付与を乾式混合法により行う場合は、例えば、ケイ素酸化物粒子と

炭素源とをそれぞれ固体の状態で混合して混合物とし、この混合物を不活性雰囲気下で熱処理することにより炭素源を炭素化させる方法が挙げられる。

ケイ素酸化物粒子と炭素源とを混合する際、力学的エネルギーを加える処理（例えば、メカノケミカル処理）を施してもよい。

[0039] 炭素の付与を化学蒸着法により行う場合は、公知の方法が適用できる。例えば、炭素源を気化させたガスを含む雰囲気中でケイ素酸化物粒子を熱処理することで、ケイ素酸化物粒子の表面に炭素を付与することができる。

[0040] 湿式混合法又は乾式混合法によってケイ素酸化物粒子の表面に炭素を付与する場合、使用する炭素源は熱処理により炭素に変化する物質であれば特に制限されない。具体的には、フェノール樹脂、スチレン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリブチラル等的高分子化合物；エチレンヘビーエンドピッチ、石炭系ピッチ、石油ピッチ、コールタールピッチ、アスファルト分解ピッチ、ポリ塩化ビニル（PVC）等を熱分解して生成するPVCピッチ、ナフタレン等を超強酸存在下で重合させて作製されるナフタレンピッチ等のピッチ類；澱粉、セルロース等の多糖類などが挙げられる。これら炭素源は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0041] 化学蒸着法によってケイ素酸化物粒子の表面に炭素を付与する場合、使用する炭素源としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素等のうち、気体状又は容易に気体化可能な物質を用いることが好ましい。具体的には、メタン、エタン、プロパン、トルエン、ベンゼン、キシレン、スチレン、ナフタレン、クレゾール、アントラセン、これらの誘導体等が挙げられる。これら炭素源は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0042] 炭素源を炭素化する際の熱処理温度は、炭素源が炭素化する温度であれば特に制限されず、700℃以上であることが好ましく、800℃以上であることがより好ましく、900℃以上であることがさらに好ましい。また、低結晶性の炭素を得る観点及び後述する不均化反応によりケイ素の結晶子を所

望の大きさに生成させる観点からは、熱処理温度は 1300°C 以下であることが好ましく、 1200°C 以下であることがより好ましく、 1100°C 以下であることがさらに好ましい。

[0043] 炭素源を炭素化する際の熱処理時間は、用いる炭素源の種類、量等によって選択されうる。例えば、1時間～10時間が好ましく、2時間～7時間がより好ましい。

[0044] 炭素源を炭素化する際の熱処理は、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で行うことが好ましい。熱処理装置は特に制限されず、連続法、回分法等での処理が可能な加熱装置などが挙げられる。具体的には、流動層反応炉、回転炉、縦型移動層反応炉、トンネル炉、バッチ炉等から選択することができる。

[0045] 熱処理により得られた熱処理物が複数の粒子が凝集した状態である場合は、さらに解砕処理を行ってもよい。また、所望の平均粒子径への調整が必要な場合はさらに粉碎処理を行ってもよい。

[0046] (X線回折ピーク強度比)

負極活物質は、線源として波長 0.15406 nm の $\text{Cu K}\alpha$ 線を使用したときの、 SiO_2 に由来する $2\theta = 20^{\circ} \sim 25^{\circ}$ のX線回折ピーク強度(P_{SiO_2})と、 Si に由来する $2\theta = 27^{\circ} \sim 29^{\circ}$ のX線回折ピーク強度(P_{Si})との比($P_{\text{Si}}/P_{\text{SiO}_2}$)が $1.0 \sim 2.6$ の範囲であることが好ましい。

[0047] 負極活物質のX線回折ピーク強度の比($P_{\text{Si}}/P_{\text{SiO}_2}$)は、ケイ素酸化物粒子に炭素、有機物、導電性粒子等が付着した状態で測定した値であっても、これらが付着していない状態で測定した値であってもよい。

[0048] X線回折ピーク強度の比($P_{\text{Si}}/P_{\text{SiO}_2}$)が $1.0 \sim 2.6$ の範囲である負極活物質としては、ケイ素酸化物中にケイ素の結晶子が存在する構造を有するケイ素酸化物粒子を含む負極活物質が挙げられる。

[0049] ケイ素酸化物中にケイ素の結晶子が分散した構造を有するケイ素酸化物粒子は、例えば、ケイ素酸化物の不均化反応($2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$)を生

じさせて、ケイ素酸化物粒子中にケイ素の結晶子を生成させることで作製することができる。ケイ素酸化物粒子中にケイ素の結晶子が生成する度合いを制御することで、X線回折ピーク強度の比を所望の値に制御することができる。

[0050] ケイ素酸化物の不均化反応によりケイ素酸化物粒子中にケイ素の結晶子が存在した状態にするものの利点は、以下のように考えることができる。上述した SiO_x (x は $0 < x \leq 2$)は、初期の充電時にリチウムイオンがトラップされ、初期の充放電特性に劣る傾向にある。これは非晶質 SiO_2 相に存在する酸素のダングリングボンド（非共有電子対）によって、リチウムイオンがトラップされることにより引き起こされるためである。そこで、熱処理により非晶質 SiO_2 相を再構成することにより活性な酸素原子のダングリングボンドの発生を抑制することが充放電特性向上の観点から好ましいと考えられる。

[0051] 負極活物質のX線回折ピーク強度の比 ($P_{\text{Si}}/P_{\text{SiO}_2}$) が1.0以上であると、ケイ素酸化物粒子中のケイ素の結晶子が十分に成長して、 SiO_2 の割合が大きくなりすぎず、十分な初期放電容量が得られ、不可逆反応による充放電効率の低下が抑えられる傾向にある。一方、X線回折ピーク強度の比 ($P_{\text{Si}}/P_{\text{SiO}_2}$) が2.6以下であると、生成したケイ素の結晶子が大きくなりすぎずに膨張収縮が緩和されやすく、初期の放電容量の低下が抑えられる傾向にある。充放電特性により優れる負極活物質を得る観点からは、X線回折ピーク強度の比 ($P_{\text{Si}}/P_{\text{SiO}_2}$) は1.5～2.0の範囲であることが好ましい。

[0052] 負極活物質のX線回折ピーク強度の比 ($P_{\text{Si}}/P_{\text{SiO}_2}$) は、例えば、ケイ素酸化物の不均化反応を生じさせる熱処理の条件によって制御することができる。例えば、熱処理の温度を高く、又は熱処理時間を長くすることでケイ素の結晶子の生成及び肥大化が促進され、X線回折ピーク強度の比を大きくすることができる。一方、熱処理の温度を低く、又は熱処理時間を短くすることでケイ素の結晶子の生成が抑制され、X線回折ピーク強度の比を小さく

することができる。

[0053] ケイ素酸化物の不均化反応によりケイ素酸化物粒子を作製する場合、原料となるケイ素酸化物は、例えば、二酸化ケイ素と金属ケイ素との混合物を加熱して生成した一酸化ケイ素の気体を冷却及び析出させる公知の昇華法にて得ることができる。また、酸化ケイ素、一酸化ケイ素等として市場から入手することができる。

[0054] ケイ素酸化物粒子中にケイ素の結晶子が存在しているか否かは、例えば、粉末X線回折（XRD）測定により確認することができる。ケイ素酸化物粒子中にケイ素の結晶子が存在している場合は、波長 0.15406 nm の $\text{Cu K}\alpha$ 線を線源とする粉末X線回折（XRD）測定を行ったとき、 $2\theta = 28.4^\circ$ 付近に $\text{Si}(111)$ に由来する回折ピークが観察される。

[0055] ケイ素酸化物粒子中にケイ素の結晶子が存在している場合、ケイ素の結晶子の大きさは 8.0 nm 以下であることが好ましく、 6.0 nm 以下であることがより好ましい。ケイ素の結晶子の大きさが 8.0 nm 以下である場合には、ケイ素酸化物粒子中でケイ素の結晶子が局在化しにくく、粒子全体に分散した状態となりやすいため、ケイ素酸化物粒子内でリチウムイオンが拡散しやすく、良好な充電容量が得られやすい。また、ケイ素の結晶子の大きさは 2.0 nm 以上であることが好ましく、 3.0 nm 以上であることがより好ましい。ケイ素の結晶子の大きさが 2.0 nm 以上の場合には、リチウムイオンとケイ素酸化物との反応が良好に制御され、良好な充放電効率が得られやすい。

[0056] ケイ素の結晶子の大きさは、ケイ素酸化物粒子に含まれるケイ素単結晶の大きさであり、波長 0.15406 nm の $\text{Cu K}\alpha$ 線を線源とする粉末X線回折分析で得られる $\text{Si}(111)$ に由来する $2\theta = 28.4^\circ$ 付近の回折ピークの半値幅から、 Scherrer の式を用いて求めることができる。

[0057] ケイ素酸化物粒子中にケイ素の結晶子を生成する方法は、特に制限されない。例えば、ケイ素酸化物粒子を不活性雰囲気下で $700^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度域で熱処理して不均化反応（ $2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$ ）を生じさせるこ

とにより作製することができる。不均化反応を生じさせるための熱処理は、炭素をケイ素酸化物粒子の表面に付与するために行う熱処理と同じ工程として行ってもよい。

[0058] ケイ素酸化物の不均化反応を生じさせるための熱処理条件は、例えば、ケイ素酸化物を不活性雰囲気下で $700^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の温度域、好ましくは $800^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ の温度域で行うことができる。所望の大きさのケイ素の結晶子を生成させる観点からは、熱処理温度は 900°C を超えることが好ましく、 950°C 以上であることがより好ましい。また、熱処理温度は 1150°C 未満であることが好ましく、 1100°C 以下であることがより好ましい。

[0059] 負極活物質を粉砕工程を経て得る場合、粉砕後に分級処理を行ってその粒度分布を整えてもよい。分級の方法は特に制限されず、乾式分級、湿式分級、篩い分け等から選択できる。生産性の観点からは、粉砕と分級を一括して行うことが好ましい。例えば、ジェットミルとサイクロンのカップリングシステムにより、粒子が再凝集する前に分級することができ、簡便に所望する粒度分布形状を得ることができる。

[0060] 必要な場合（例えば、負極活物質のアスペクト比を粉砕処理のみでは所望の範囲に調節できない場合）には、粉砕後の負極活物質に対してさらに表面改質処理を行ってそのアスペクト比を調節してもよい。表面改質処理を行うための装置は特に制限されない。例えば、メカノフュージョンシステム、ノビルタ、ハイブリダイゼーションシステム等が挙げられる。

[0061] (BET比表面積)

負極活物質のBET比表面積は、 $0.1\text{ m}^2/\text{g}\sim 15\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $0.5\text{ m}^2/\text{g}\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、 $1.0\text{ m}^2/\text{g}\sim 7.0\text{ m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましく、 $1.0\text{ m}^2/\text{g}\sim 4.0\text{ m}^2/\text{g}$ であることが特に好ましい。負極活物質のBET比表面積が $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、得られるリチウムイオン二次電池の初期の不可逆容量の増加が抑えられる傾向にある。また、負極を作製する際に用いる結着剤の

量を低減できる。負極活物質の比表面積が $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、負極活物質と電解液との接触面積が充分確保され、良好な充放電効率が得られる傾向にある。負極活物質のBET比表面積は、BET法（窒素ガス吸着法）により測定される。

[0062] （粉体電気抵抗）

負極活物質の粉体電気抵抗は、圧力 10 MPa において、 $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $80\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましく、 $50\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがさらに好ましい。粉体電気抵抗が $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であると、充放電時の電子の移動が阻害されにくく、リチウムの吸蔵及び放出が起こりやすくなり、サイクル特性により優れる。負極活物質の粉体電気抵抗は、例えば、粉体電気抵抗装置（MSP-PD51型 4探針プローブ、株式会社三菱化学アナリティック）を用いて測定できる。負極活物質の粉体電気抵抗は、圧力 10 MPa において、 $0.1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であってよく、 $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $10\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることがより好ましい。

[0063] 負極活物質の粉体電気抵抗値を低減する観点からは、負極活物質は、後述する導電性粒子を含むことが好ましい。SiO-C粒子の表面に導電性粒子が付着して突起構造を形成することで、負極活物質全体の抵抗値の低減化が図られる。

[0064] （有機物）

負極活物質は、有機物を含んでいてもよい。負極活物質が有機物を含むことで、初期の放電容量、初期の充放電効率、及び充放電後の回復率がより向上する傾向にある。これは、有機物を含むことで負極活物質の比表面積が低下し、電解液との反応が抑制されるためと考えられる。負極活物質に含まれる有機物は、1種のみでも2種以上であってもよい。

[0065] 有機物の含有率は、負極活物質全体の $0.1\text{ 質量}\% \sim 5.0\text{ 質量}\%$ であることが好ましい。有機物の含有率が上記範囲内であると、導電性の低下を抑制しつつ充放電後の回復率の向上の効果が充分得られる傾向にある。負極活

物質全体中の有機物の含有率は、0.2質量%～3.0質量%であることがより好ましく、0.3質量%～1.0質量%であることがさらに好ましい。

[0066] 負極活物質が有機物を含んでいるか否かは、例えば、十分に乾燥させた負極活物質を有機物が分解する温度以上でありかつ炭素が分解する温度よりも低い温度（例えば300℃）に加熱して、有機物が分解した後の負極活物質の質量を測定することで確認することができる。具体的には、加熱前の負極活物質の質量をA（g）、加熱後の負極活物質の質量をB（g）とした場合に $\{(A - B) / A\} \times 100$ で表される質量の変化率が0.1%以上であると、負極活物質が有機物を含んでいると判断することができる。

[0067] 上記質量の変化率は0.1%～5.0%であることが好ましく、0.3%～1.0%であることがより好ましい。変化率が0.1%以上である場合は十分な量の有機物がSiO-C粒子の表面に存在するため、有機物を含むことによる効果が充分得られる傾向にある。

[0068] 有機物の種類は、特に制限されない。例えば、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とする澱粉の誘導体、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とする粘性多糖類、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とする水溶性セルロース誘導体、ポリウロニド及び水溶性合成樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

[0069] $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とする澱粉の誘導体として具体的には、酢酸澱粉、リン酸澱粉、カルボキシメチル澱粉、ヒドロキシエチル澱粉等のヒドロキシアルキル澱粉類が挙げられる。 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とする粘性多糖類として具体的には、プルラン、デキストリン等が挙げられる。 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とする水溶性セルロース誘導体としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。ポリウロニドとしては、ペクチン酸、アルギン酸等が挙げられる。水溶性合成樹脂としては、水溶性アクリル樹脂、水溶性エポキシ樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、水溶性ポリアミド樹脂等が挙げられ、より具体的には、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルスルホン酸塩、ポリ4-ビニルフ

エノール、ポリ４－ビニルフェノール塩、ポリスチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアニリンスルホン酸等が挙げられる。有機物は金属塩、アルキレングリコールエステル等の状態で使用してもよい。

[0070] 負極活物質の比表面積を低下させる観点からは、有機物は、 $\text{SiO}-\text{C}$ 粒子（後述する導電性粒子が $\text{SiO}-\text{C}$ 粒子の表面に存在した状態である場合は、その表面）の一部又は全部を被覆した状態であることが好ましい。

[0071] 有機物を $\text{SiO}-\text{C}$ 粒子の表面の一部又は全部に存在させる方法は、特に制限されない。例えば、有機物を溶解又は分散させた液体に $\text{SiO}-\text{C}$ 粒子を入れ、必要に応じて攪拌することにより、有機物を $\text{SiO}-\text{C}$ 粒子に付着させることができる。その後、有機物が付着した $\text{SiO}-\text{C}$ 粒子を液体から取り出し、必要に応じて乾燥することで、有機物が表面に付着した $\text{SiO}-\text{C}$ 粒子を得ることができる。

上記方法において、攪拌時の液体の温度は特に制限されず、例えば $5^{\circ}\text{C}\sim 95^{\circ}\text{C}$ から選択することができる。乾燥時の温度は特に制限されず、例えば $50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ から選択することができる。溶液中の有機物の含有率は特に制限されず、例えば $0.1\text{質量}\%\sim 20\text{質量}\%$ から選択することができる。

[0072] （導電性粒子）

負極活物質は、導電性粒子を含んでいてもよい。負極活物質が導電性粒子を含むことで、ケイ素酸化物粒子の膨張及び収縮が生じて、導電性粒子同士が接触することによって導通を確保し易くなる。また、負極活物質全体の抵抗値も低減する傾向にある。その結果、充放電の繰り返しによる容量の低下が抑えられ、サイクル特性も良好に維持される傾向にある。

[0073] 負極活物質同士の接触によって導通を確保する観点からは、導電性粒子は $\text{SiO}-\text{C}$ 粒子の表面に存在していることが好ましい。以下、導電性粒子が $\text{SiO}-\text{C}$ 粒子の表面に存在している状態の粒子を「 $\text{CP}/\text{SiO}-\text{C}$ 粒子」と称する場合がある。

[0074] 導電性粒子の種類は、特に制限されない。例えば、粒状黒鉛及びカーボン

ブラックよりなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、サイクル特性向上の観点からは粒状黒鉛が好ましい。粒状黒鉛としては、人造黒鉛、天然黒鉛、MC（メソフェーズカーボン）等の粒子が挙げられる。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック等が挙げられ、導電性の観点からはアセチレンブラックが好ましい。

[0075] 粒状黒鉛は、電池容量及び充放電効率がともに向上する点から、ケイ素酸化物粒子の表面に存在する炭素よりも結晶性が高いことが好ましい。具体的には、粒状黒鉛は、学振法に基づいて測定して得られる平均面間隔（ d_{002} ）の値が0.335 nm～0.347 nmであることが好ましく、0.335 nm～0.345 nmであることがより好ましく、0.335 nm～0.340 nmであることがさらに好ましく、0.335 nm～0.337 nmであることが特に好ましい。粒状黒鉛の平均面間隔を0.347 nm以下とすると、粒状黒鉛の結晶性が高く、電池容量及び充放電効率がともに向上する傾向がある。一方、黒鉛結晶の理論値は0.335 nmであることから、粒状黒鉛の平均面間隔がこの値に近いと、電池容量及び充放電効率がともに向上する傾向がある。

[0076] 粒状黒鉛の形状は特に制限されず、扁平状黒鉛であっても球状黒鉛であってもよい。サイクル特性向上の観点からは、扁平状黒鉛が好ましい。扁平状黒鉛としては、鱗状、鱗片状、塊状等の形状を有する黒鉛が挙げられる。

[0077] 導電性粒子のアスペクト比は特に制限されないが、導電性粒子間の導通の確保しやすさ及びサイクル特性向上の観点からは、アスペクト比の平均値が0.3以下であることが好ましく、0.2以下であることがより好ましい。導電性粒子のアスペクト比の平均値は、0.001以上であることが好ましく、0.01以上であることがより好ましい。

[0078] 導電性粒子のアスペクト比は、SEMによる観察により測定される値である。具体的には、SEM画像において任意に選択した100個の導電性粒子のそれぞれについて長軸方向の長さをA、短軸方向の長さ（扁平状黒鉛の場合

合は厚み方向の長さ)をBとしたときに B/A として計算される値である。
アスペクト比の平均値は、100個の導電性粒子のアスペクト比の算術平均値である。

[0079] 導電性粒子は、一次粒子(単数粒子)であっても、複数の一次粒子から形成された二次粒子(造粒粒子)のいずれであってもよい。また、扁平状黒鉛は、多孔質状の黒鉛粒子であってもよい。

[0080] 導電性粒子の含有率は、サイクル特性を向上させる点から、負極活物質全体の1.0質量%~10.0質量%であることが好ましく、2.0質量%~9.0質量%であることがより好ましく、3.0質量%~8.0質量%であることがさらに好ましい。

[0081] 導電性粒子の含有率は、例えば、高周波焼成-赤外分析法によって求めることができる。高周波焼成-赤外分析法においては、例えば、炭素硫黄同時分析装置(CSLS600、LECOジャパン合同会社)を用いることができる。この測定ではSiO-C粒子の炭素の含有率も含まれるため、別途測定した炭素の含有率を得られた含有率から差し引いてもよい。

[0082] 導電性粒子を含む負極活物質を作製する方法は特に制限されないが、湿式法及び乾式法が挙げられる。

[0083] 湿式法により導電性粒子を含む負極活物質を作製する方法としては、例えば、導電性粒子を分散媒に分散させた粒子分散液にSiO-C粒子を添加し、攪拌した後に乾燥機等を利用して分散媒を除去することで作製する方法が挙げられる。使用する分散媒は特に制限されず、水、有機溶剤等を用いることができる。有機溶剤はアルコール等の水溶性有機溶剤であっても、非水溶性有機溶剤であってもよい。分散媒は、導電性粒子の分散性を高め、SiO-C粒子の表面への付着をより均一にする観点から分散剤を含んでいてもよい。分散剤は、使用する分散媒の種類に応じて選択できる。例えば、分散媒が水系である場合はカルボキシメチルセルロースが分散安定性の観点から好ましい。

[0084] 乾式法により導電性粒子を含む負極活物質を作製する方法としては、例え

ば、ケイ素酸化物粒子の表面に炭素の炭素源を付与する際に、炭素源とともに導電性粒子を添加する方法が挙げられる。具体的には、例えば、ケイ素酸化物粒子に炭素源と導電性粒子を混合し、力学的エネルギーを加える処理（例えば、メカノケミカル処理）を施す方法が挙げられる。

[0085] 必要に応じ、得られた負極活物質の分級処理をさらに行ってもよい。分級処理は、篩機等を利用して行うことができる。

[0086] 本実施形態の負極活物質（S i O系負極活物質）は、必要に応じて、他の負極活物質と併用してもよい。例えば、リチウムイオン二次電池の負極の活物質として従来知られている炭素系負極活物質と併用してもよい。併用する炭素系負極活物質の種類に応じて、充放電効率の向上、サイクル特性の向上、電極の膨張抑制効果等が得られる。本実施形態の負極活物質と併用する炭素系負極活物質は、1種のみでも2種以上であってもよい。

[0087] 炭素系負極活物質としては、鱗片状天然黒鉛、鱗片状天然黒鉛を球形化した球状天然黒鉛等の天然黒鉛類、人造黒鉛、非晶質炭素などの炭素材料からなる負極活物質が挙げられる。また、これらの炭素系負極活物質は、その表面の一部又は全部に炭素（上述した炭素等）を有していてもよい。

[0088] 本実施形態の負極活物質を炭素系負極活物質と併用して使用する場合、本実施形態の負極活物質（A）と炭素系負極活物質（B）との比率（A：B）は、目的に応じて適宜調整することが可能である。例えば、電極の膨張を抑制する効果の観点からは、質量基準で、0.1：99.9～20：80であることが好ましく、0.5：99.5～15：85であることがより好ましく、1：99～10：90であることがさらに好ましい。

[0089] <リチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法>

本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法は、ケイ素酸化物粒子の表面の一部又は全部に炭素を付着させる工程を含むリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法であり、リチウムイオン二次電池用負極活物質はレーザー回折・散乱法により得られる粒度分布曲線において小径側からの累積が体積基準で50%となるときの粒子径（ vD_{50} ）と、小径

側からの累積が個数基準で50%となるとき粒子径 ($nD50$) との比 ($vD50/nD50$) が1.3以上である。

[0090] 上記方法によれば、リチウムイオン二次電池の初期の充放電効率の向上、電極膨張の抑制、及びサイクル特性の向上を達成できる負極活物質を製造することができる。

[0091] 上記方法は、上述した実施形態の負極活物質を製造するためのものであってもよい。すなわち、上記方法により製造される負極活物質は、上述した実施形態の負極活物質であってもよい。

[0092] 上記方法において、ケイ素酸化物粒子の表面の一部又は全部に炭素を付着させる工程を実施する方法は、特に制限されない。例えば、上述した方法によってケイ素酸化物粒子の表面に炭素を付与することができる。

[0093] 上記方法は、必要に応じてケイ素酸化物粒子の表面の一部又は全部に炭素を付着させる工程以外の工程を含んでもよい。例えば、ケイ素酸化物粒子の粉碎、粒度調整、不均化反応のための熱処理、有機物又は導電性粒子の付着等を実施してもよい。

[0094] <リチウムイオン二次電池用負極>

本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極（以下「負極」と略称する場合がある）は、集電体と、集電体上に設けられている上述の負極活物質を含む負極材層と、を有する。

[0095] 負極としては、例えば、上述の負極活物質を含む組成物を用いて集電体上に負極材層を形成することで作製できる。

負極活物質を含む組成物としては、負極活物質に有機結着剤、溶剤、増粘剤、導電助剤、炭素系負極活物質等を混合したものが挙げられる。

[0096] 有機結着剤として具体的には、スチレンーブタジエン共重合体；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステルと、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸と、

を共重合して得られる（メタ）アクリル共重合体；ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロルヒドリン、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミドイミド等の高分子化合物；などが挙げられる。なお、「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート」及びそれに対応する「メタアクリレート」を意味する。「（メタ）アクリル共重合体」等の他の類似の表現においても同様である。有機結着剤は、水に分散若しくは溶解したもの、又は、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の有機溶剤に溶解したものであってもよい。有機結着剤は1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0097] 密着性の観点からは、有機結着剤の中でも主骨格がポリアクリロニトリル、ポリイミド又はポリアミドイミドである有機結着剤が好ましく、負極作製時の熱処理温度が低く、電極の柔軟性に優れることから、主骨格がポリアクリロニトリルである有機結着剤がより好ましい。ポリアクリロニトリルを主骨格とする有機結着剤としては、例えば、ポリアクリロニトリル骨格に、接着性を付与するアクリル酸及び柔軟性を付与する直鎖エーテル基を付加したものが挙げられる。

[0098] 負極材層中の有機結着剤の含有率は、0.1質量％～20質量％であることが好ましく、0.2質量％～20質量％であることがより好ましく、0.3質量％～15質量％であることがさらに好ましい。負極材層中の有機結着剤の含有率が0.1質量％以上であることで、良好な密着性が得られ、充放電時の膨張及び収縮によって負極が破壊されることが抑制される。一方、負極材層中の有機結着剤の含有率が20質量％以下であることで、電極抵抗の増大を抑制できる。

[0099] 増粘剤として具体的には、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。増粘剤は1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0100] 溶剤として具体的には、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。溶剤は1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0101] 導電助剤として具体的には、カーボンブラック、アセチレンブラック、導電性を示す酸化物、導電性を示す窒化物等が挙げられる。導電助剤は1種を単独で用いても、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。負極材層中の導電助剤の含有率は、0.1質量%~20質量%であることが好ましい。

[0102] 集電体の材質としては、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼、ポーラスメタル（発泡メタル）、カーボンペーパー等が挙げられる。集電体の形状としては、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等が挙げられる。

[0103] 負極活物質を含む組成物を用いて集電体上に負極材層を形成する方法としては、負極活物質を含む塗布液を集電体上に塗布し、溶媒等の揮発性物質を除去し、加圧成形する方法、シート状、ペレット状等の形状に成形された負極材層と集電体とを一体化する方法等が挙げられる。

塗布液を集電体に塗布する方法としては、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が挙げられる。塗布後の加圧処理は、平板プレス、カレンダーロール等により行うことができる。

負極材層と集電体との一体化は、例えば、ロールによる一体化、プレスによる一体化又はこれらを組み合わせることができる。

[0104] 集電体上に形成された負極材層又は集電体と一体化した負極材層は、用いた有機結着剤の種類に応じた熱処理を行ってもよい。例えば、ポリアクリロニトリルを主骨格とした有機結着剤を用いる場合は、100℃~180℃で熱処理することが好ましく、ポリイミド又はポリアミドイミドを主骨格とした有機結着剤を用いる場合には、150℃~450℃で熱処理することが好ましい。

この熱処理により溶媒の除去及び有機結着剤の硬化による高強度化が進み、負極活物質間の密着性及び負極活物質と集電体との間の密着性が向上でき

る。なお、これらの熱処理は、処理中の集電体の酸化を防ぐため、ヘリウム、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気又は真空雰囲気で行うことが好ましい。

[0105] また、熱処理する前に、負極材層はプレス（加圧処理）しておくことが好ましい。加圧処理することで電極密度を調整することができる。電極密度は、例えば、 $1.4 \text{ g/cm}^3 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $1.5 \text{ g/cm}^3 \sim 1.85 \text{ g/cm}^3$ であることがより好ましく、 $1.6 \text{ g/cm}^3 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ であることがさらに好ましい。電極密度については、その値が高いほど負極の体積容量が向上する傾向にあり、また、負極活物質間の密着性及び負極活物質と集電体との間の密着性が向上する傾向にある。

[0106] <リチウムイオン二次電池>

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、正極と、上述した負極と、電解質と、を備える。

リチウムイオン二次電池は、例えば、セパレータを介して負極と正極とが対向するように電池容器内に配置し、電解質を有機溶剤に溶解して得た電解液を電池容器に注入することにより作製することができる。

[0107] 正極は、負極と同様にして、集電体表面上に正極材層を形成することで得ることができる。正極における集電体としては、負極における集電体と同様のものを用いることができる。

[0108] 正極に用いられる材料（正極材料ともいう）は、リチウムイオンをドーピング又はインターカレーション可能な化合物であればよく、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）、マンガン酸リチウム（ LiMnO_2 ）等が挙げられる。

[0109] 正極は、例えば、正極材料と、ポリフッ化ビニリデン等の有機結着剤と、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン等の溶媒とを混合して正極塗布液を調製し、この正極塗布液をアルミニウム箔等の集電体の少なくとも一方の面に塗布し、次いで溶媒を乾燥除去し、必要に応じて加圧処理して作製することができる。

なお、正極塗布液には導電助剤を添加してもよい。導電助剤としては、カ

ーボンブラック、アセチレンブラック、導電性を示す酸化物、導電性を示す窒化物等が挙げられる。これらの導電助剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0110] 電解質としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiClF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCl 、 LiI 等が挙げられる。

[0111] 電解質を溶解する有機溶剤としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン及び2-メチルテトラヒドロフランが挙げられる。

[0112] セパレータとしては、紙製セパレータ、ポリプロピレン製セパレータ、ポリエチレン製セパレータ、ガラス繊維製セパレータ等が挙げられる。

[0113] リチウムイオン二次電池の製造方法は、特に制限されない。例えば、円筒型のリチウムイオン二次電池は以下の工程により製造することができる。まず正極と負極の2つの電極を、セパレータを介して捲回する。得られたスパイラル状の捲回群を電池缶に挿入し、予め負極の集電体に溶接しておいたタブ端子を電池缶底に溶接する。得られた電池缶に電解液を注入する。さらに予め正極の集電体に溶接しておいたタブ端子を電池の蓋に溶接し、蓋を絶縁性のガスケットを介して電池缶の上部に配置する。蓋と電池缶とが接した部分をかしめて密閉することによってリチウムイオン二次電池を得ることができる。

[0114] リチウムイオン二次電池の形態は、特に限定されず、ペーパー型電池、ボタン型電池、コイン型電池、積層型電池、円筒型電池、角型電池等のリチウムイオン二次電池が挙げられる。

[0115] 本実施形態の負極活物質は、リチウムイオン二次電池用に限られず、リチウムイオンを挿入脱離することを充放電機構とする電気化学装置全般に適用することが可能である。

実施例

[0116] 以下、実施例に基づき上記実施形態をより具体的に説明するが、上記実施形態は下記の実施例に制限されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」は質量基準である。

[0117] [比較例 1]

(負極活物質の作製)

塊状の酸化ケイ素（株式会社高純度化学研究所、規格 10 mm～30 mm 角）を乳鉢により粗粉碎した。次いでジェットミル（ラボタイプ、日本ニューマチック工業株式会社）によってさらに粉碎した後、体積平均粒子径（ vD_{50} ）が 5 μm 付近となるように 300 M（300 メッシュ）の試験篩で整粒して微粉を除去し、ケイ素酸化物粒子を得た。

[0118] 得られたケイ素酸化物粒子 1000 g をバッチ式加熱炉（ロータリーキルン炉）内に仕込んだ。次に、300℃／時間の昇温条件で 950℃まで昇温させ、保持した後、アセチレンガス（炭素源）／窒素ガスの混合ガスを 10 L／min 流入し（アセチレンガスの分圧：10%）、2 時間の条件にて化学蒸着処理（CVD）を実施した。処理後は降温し、化学蒸着処理物を得た。上記熱処理は、ケイ素酸化物の不均化反応が生じる条件で行った。

[0119] 得られた化学蒸着処理物を、乳鉢により解砕し、300 M（300 メッシュ）の試験篩により篩い分けして、ケイ素酸化物粒子の表面に炭素が付着した状態の負極活物質を得た。

[0120] 得られた負極活物質の粒度分布を測定した。具体的には、測定試料（5 mg）を界面活性剤（エソミン T／15、ライオン株式会社）0.01 質量% 水溶液中に入れ、振動攪拌機で分散した。得られた分散液をレーザー回折式粒度分布測定装置（SALD 3000 J、株式会社島津製作所）の試料水槽に入れ、超音波をかけながらポンプで循環させ、レーザー回折式で測定した。測定条件は下記の通りとした。以下、実施例において、粒子分布の測定は同様にして行った。

・光源：赤色半導体レーザー（690 nm）

・吸光度：0.10～0.15

・屈折率：2.00～0.20

[0121] 得られた粒度分布より、小径側からの体積基準の累積が10%、50%、90%となるときの粒子径 (vD_{10} 、 vD_{50} 、 vD_{90}) と、小径側からの個数基準の累積が10%、50%、90%となるときの粒子径 (nD_{10} 、 nD_{50} 、 nD_{90}) をそれぞれ得た。結果を表1に示す。

[0122] [実施例1]

比較例1で使用したケイ素酸化物粒子 (CVDの実施前) に、粉碎後に除去した微粉を全体の5質量%となる量で配合したこと以外は比較例1と同様にして、炭素を付着したケイ素酸化物粒子 (負極活物質) を作製し、その粒度分布を測定した。結果を表1に示す。

[0123] [実施例2]

比較例1で使用したケイ素酸化物粒子 (CVDの実施前) に、粉碎後に除去した微粉を全体の10質量%となる量で配合したこと以外は比較例1と同様にして、炭素が付着したケイ素酸化物粒子 (負極活物質) を作製し、その粒度分布を測定した。結果を表1に示す。

[0124] <BET比表面積の測定>

高速比表面積／細孔分布測定装置 (ASAP 2020、マイクロメリティックスジャパン合同会社) を用い、液体窒素温度 (77 K) での窒素吸着を5点法で測定し、BET法 (相対圧範囲：0.05～0.2) より負極活物質の比表面積 (m^2/g) を算出した。

[0125] <X線回折ピーク強度比の測定>

上記した方法と同様の方法で、粉末X線回折測定装置 (Multi Flex (2 kW)、株式会社リガク) を用いて負極活物質の分析を行った。負極活物質において、 SiO_2 に由来する $2\theta = 20^\circ \sim 25^\circ$ のX線回折ピーク強度に対する Si に由来する $2\theta = 27^\circ \sim 29^\circ$ のX線回折ピーク強度比 (P_{Si}/P_{SiO_2}) を算出した。

[0126] <炭素含有率の測定>

負極活物質の炭素含有率（質量％）を、高周波焼成－赤外分析法にて測定した。高周波焼成－赤外分析法は、高周波炉にて酸素気流で試料を加熱燃焼させ、試料中の炭素及び硫黄をそれぞれ CO_2 及び SO_2 に変換し、赤外線吸収法によって定量する分析方法である。測定装置及び測定条件等は下記の通りである。

・装置：炭素硫黄同時分析装置（CSLS600、LECOジャパン合同会社）

・周波数：18MHz

・高周波出力：1600W

・試料質量：約0.05g

・分析時間：装置の設定モードで自動モードを使用

・助燃材：Fe+W/Sn

・標準試料：Leco501-024（C：3.03%±0.04 S：0.055%±0.002）97

・測定回数：2回（表中の含有率の値は2回の測定値の平均値である）

[0127] ＜電池性能の評価＞

実施例及び比較例で作製した負極活物質を用いて、下記の方法で評価用のリチウムイオン二次電池を作製し、電池性能の評価を行った。結果を表に示す。

[0128] 実施例及び比較例で作製した負極活物質5質量部と炭素系負極活物質として日立化成株式会社製の人造黒鉛95質量部を混合し、この混合物98質量部に対してカルボキシメチルセルロース（CMC）1質量部とスチレンーブタジエンゴム（SBR）1質量部を加えて混練し、負極用組成物を調製した。この負極用組成物を、電解銅箔の光沢面に塗布量が $10\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布し、 90°C で2時間の予備乾燥を行い、ロールプレスで密度が $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ になるように調整した。その後、真空雰囲気下で、 120°C で4時間乾燥させることによって、負極を作製した。

[0129] 作製した負極、対極として金属リチウム、電解液として1Mの LiPF_6 を

含むエチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）及びエチルメチルカーボネート（EMC）（体積比1：1：1）とビニレンカーボネート（VC）（1.0質量%）の混合液、セパレータとして厚さ25 μ mのポリエチレン製微孔膜、スペーサーとして厚さ250 μ mの銅板を用いて、2016型コインセルを作製した。

[0130] （1）電池容量（初期放電容量及び初期充放電効率）

作製した電池を25℃に保持した恒温槽に入れ、0.45 mA/cm²で0 Vになるまで定電流充電を行った後、0 Vの定電圧で電流が0.09 mA/cm²に相当する値に減衰するまでさらに充電し、初期充電容量を測定した。充電後、30分間の休止を入れたのちに放電を行った。放電は0.45 mA/cm²で1.5 Vになるまで行い、初期放電容量を測定した。このとき、容量は用いた負極活物質の質量あたりに換算した。初期放電容量を初期充電容量で割った値に100を乗じた値を初期の充放電効率（%）として算出した。また、上記充電1回及び放電1回をあわせて1サイクルとする。

[0131] （2）電極膨張率（充電時及び放電時）

上記電池性能を評価する前に、作製した負極の厚みをマイクロメーターを用いて測定した。その後、上記と同じ条件で1サイクル目の充放電試験を実施して、充電状態で停止させた電池と、放電状態で停止させた電池とをそれぞれ準備した。次いで、上記2種の電池を解体して負極を取り出し、マイクロメーターを用いて厚みを測定した。

測定結果から、充電時電極膨張率（%）及び放電時電極膨張率（%）を下式に従い算出した。

充電時電極膨張率（%）＝（充電状態の負極厚み）／（電池性能評価前の負極厚み）×100

放電時電極膨張率（%）＝（放電状態の負極厚み）／（電池性能評価前の負極厚み）×100

[0132] （3）10サイクル容量維持率

上記と同じ条件で10回の充放電試験を行うサイクル試験を実施した。下

記式により算出されるサイクル特性の評価を行った。

$$10 \text{ サイクル容量維持率 (\%)} = (10 \text{ サイクル目の放電容量}) / (1 \text{ サイクル目の放電容量}) \times 100$$

[0133] [表1]

		比較例 1	実施例 1	実施例 2
体積基準粒度分布 (μm)	vD10	4.80	3.38	3.14
	vD50	6.82	5.78	5.64
	vD90	9.24	8.22	8.20
個数基準粒度分布 (μm)	nD10	4.14	2.58	1.62
	nD50	5.58	3.99	2.16
	nD90	7.83	6.24	5.64
vD10/nD10		1.16	1.31	1.93
vD50/nD50		1.22	1.45	2.60
vD90/nD90		1.18	1.32	1.46
BET 比表面積 (m^2/g)		4.0	4.9	5.5
X 線回折強度比		1.58	1.61	1.58
炭素含有率 (質量%)		2.3	2.1	2.2
初期充電容量 (mAh/g)		459	456	454
初期放電容量 (mAh/g)		410	409	407
初期充放電効率 (%)		89.5	89.6	89.6
充電時電極膨張率 (%)		136	135	132
放電時電極膨張率 (%)		123	120	118
10 サイクル容量維持率 (%)		94.9	95.6	96.1

[0134] 表 1 に示すように、レーザー回折・散乱法により得られる粒度分布曲線において小径側からの累積が体積基準で 50% となるときの粒子径 (vD50) と、小径側からの累積が個数基準で 50% となるときの粒子径 (nD50) との比 (vD50/nD50) が 1.3 以上であるケイ素酸化物粒子を負極活物質として用いた実施例の電池は、この条件を満たさないケイ素酸化物粒子を負極活物質として用いた比較例の電池に比べ、電極の膨張が抑制され、10 サイクル容量維持率が向上していた。

[0135] 本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] ケイ素酸化物粒子と、前記ケイ素酸化物粒子の表面の一部又は全部に存在する炭素とを備え、レーザー回折・散乱法により得られる粒度分布曲線において小径側からの累積が体積基準で50%となるときの粒子径 ($vD50$) と、小径側からの累積が個数基準で50%となるときの粒子径 ($nD50$) との比 ($vD50/nD50$) が1.3以上であるケイ素酸化物粒子である、リチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [請求項2] 粒子径が $3.0\mu m$ 以上の粒子の割合が体積基準で50%以上である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [請求項3] 前記炭素の含有率が、前記ケイ素酸化物粒子と前記炭素との合計の0.5質量%～10.0質量%である、請求項1又は請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [請求項4] BET比表面積が $0.1m^2/g \sim 15m^2/g$ である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [請求項5] 線源として波長 $0.15406nm$ のCuK α 線を使用したときの、 SiO_2 に由来する $2\theta = 20^\circ \sim 25^\circ$ のX線回折ピーク強度 (P_{SiO_2}) と、Siに由来する $2\theta = 27^\circ \sim 29^\circ$ のX線回折ピーク強度 (P_{Si}) との比 (P_{Si}/P_{SiO_2}) が1.0～2.6の範囲である、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [請求項6] 集電体と、前記集電体上に設けられている請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質を含む負極材層と、を有するリチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項7] 正極と、請求項6に記載のリチウムイオン二次電池用負極と、電解質と、を備えるリチウムイオン二次電池。
- [請求項8] ケイ素酸化物粒子の表面の一部又は全部に炭素を付着させる工程を

含むリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法であり、前記リチウムイオン二次電池用負極活物質はレーザー回折・散乱法により得られる粒度分布曲線において小径側からの累積が体積基準で50%となるときの粒子径 ($vD50$) と、小径側からの累積が個数基準で50%となるときの粒子径 ($nD50$) との比 ($vD50/nD50$) が1.3以上である、リチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

[請求項9] 請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質を製造するための、請求項8に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/027011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/48(2010.01)i, C01B33/113(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

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)

Int.Cl. H01M4/48-4/485, H01M4/36-4/38, H01M4/58-4/587, H01M4/62, C01B33/113-33/02

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
Y	JP 2015-210959 A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 24 November 2015, paragraphs [0001], [0015], [0028]-[0032], [0046]-[0048], [0051], [0061]-[0088], tables 2, 3, fig. 1-6(B) (Family: none)	1-9
Y	JP 2009-205950 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 10 September 2009, paragraphs [0001], [0009], [0031], tables 1, 2, fig. 1, 2 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 29.08.2019	Date of mailing of the international search report 10.09.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/027011

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6451914 B1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 16 January 2019, paragraphs [0001], [0018]-[0020], [0036]-[0041], [0059], [0064], [0119]-[0135], tables 1, 2, fig. 1-6B (Family: none)	5-7, 9
A	JP 2003-109592 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 11 April 2003, paragraphs [0013]-[0039], tables 1, 2, fig. 1(a)-4(b) (Family: none)	1-9
A	JP 2017-188329 A (KOBAYASHI, Hikaru) 12 October 2017, paragraphs [0001], [0063]-[0067], fig. 6(a), 6(b) (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/48(2010.01)i, C01B33/113(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)i,
H01M4/62(2006.01)i

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))

Int.Cl. H01M4/48 - 4/485, H01M4/36 - 4/38, H01M4/58 - 4/587, H01M4/62, C01B33/113 - 33/02

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
Y	JP 2015-210959 A (日立化成株式会社) 2015.11.24, [0001], [0015], [0028] - [0032], [0046] - [0048], [0051], [0061] - [0088], [表 2] - [表 3], [図 1] - [図 6] (B) (ファミリーなし)	1 - 9
Y	JP 2009-205950 A (信越化学工業株式会社) 2009.09.10, [0001], [0009], [0031], [表 1] - [表 2], [図 1] - [図 2] (ファミリーなし)	1 - 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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矛盾するものではなく、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

29.08.2019

国際調査報告の発送日

10.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉川 潤

4 X

9 6 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 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
Y	JP 6451914 B1 (日立化成株式会社) 2019. 01. 16, [0001], [0018] - [0020], [0036] - [0041], [0059], [0064], [0119] - [0135], [表 1] - [表 2], [図 1] - [図 6B] (ファミリーなし)	5 - 7, 9
A	JP 2003-109592 A (三洋電機株式会社) 2003. 04. 11, [0013] - [0039], [表 1] - [表 2], [図 1] (a) - [図 4] (b) (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2017-188329 A (小林 光) 2017. 10. 12, [0001], [0063] - [0067], [図 6] (a) - [図 6] (b) (ファミリーなし)	1 - 9