

(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12月2日(02.12.2021)



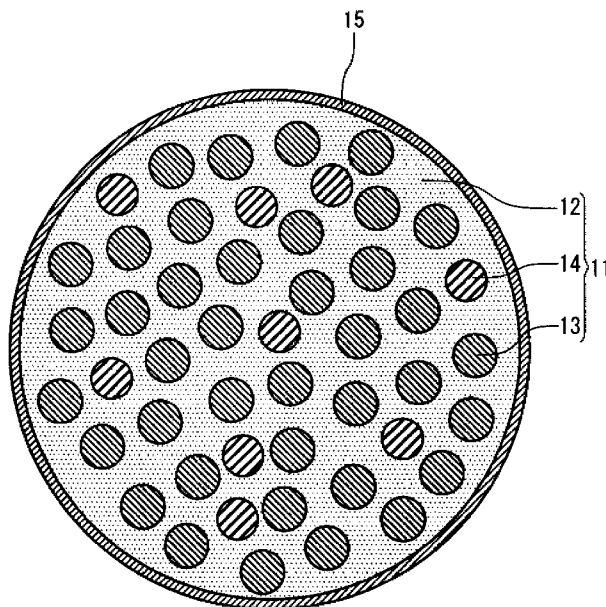
(10) 国際公開番号

WO 2021/241618 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/32 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/019931
- (22) 国際出願日: 2021年5月26日(26.05.2021)
- (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 2020-095082 2020年5月29日(29.05.2020) 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
- 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 内山 洋平 (UCHIYAMA Yohei), 佐藤 陽祐(SATO Yosuke).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 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, 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, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

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

(54) 発明の名称: 二次電池用負極活物質および二次電池



(57) **Abstract:** This negative-electrode active material for secondary batteries comprises a lithium silicate phase and a silicon phase dispersed in the lithium silicate phase, wherein the lithium silicate phase includes at least one element M selected from the group consisting of alkali metal elements (excluding lithium), group 2 elements, rare earth elements, zirconium (Zr), niobium (Nb), tantalum (Ta), vanadium (V), titanium (Ti), phosphorus (P), bismuth (Bi), zinc (Zn), tin (Sn), lead (Pb), antimony (Sb), cobalt (Co), fluorine (F), tungsten (W), aluminum (Al), and boron (B), and has a spot



WO 2021/241618 A1

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))

image in an electron beam diffraction image from a transmission electron microscope.

(57) 要約：二次電池用負極活物質は、リチウムシリケート相と、リチウムシリケート相内に分散しているシリコン相と、を備える負極活物質であって、リチウムシリケート相は、アルカリ金属元素（リチウムを除く）、第2族元素、希土類元素、および、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、バナジウム（V）、チタン（Ti）、リン（P）、ビスマス（Bi）、亜鉛（Zn）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、アンチモン（Sb）、コバルト（Co）、フッ素（F）、タングステン（W）、アルミニウム（Al）、および、ホウ素（B）からなる群より選択される少なくとも1種の元素Mを含み、透過型電子顕微鏡における電子線回折像においてスポット像を有する。

明 細 書

発明の名称：二次電池用負極活物質および二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、二次電池に関し、主として、非水電解質二次電池の負極の改良に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池は、高電圧かつ高エネルギー密度を有するため、小型民生用途、電力貯蔵装置および電気自動車の電源として期待されている。電池の高エネルギー密度化が求められる中、理論容量密度の高い負極活物質として、リチウムと合金化するケイ素（シリコン）を含む材料の利用が期待されている。

[0003] 特許文献1では、非水電解質二次電池において、 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$ ($0 < z < 2$) 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内に分散しているシリコン粒子と、を備える負極活物質を用いることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2016/35290号パンフレット

発明の概要

[0005] 特許文献1に記載の負極活物質は、 SiO_2 相内に微小シリコンが分散している複合物 (SiO_x) に比べて、充放電に伴う不可逆容量が小さく、初期の充放電効率の向上に有利である。

[0006] しかし、携帯電子機器等の性能の向上に伴い、サイクル容量維持率の向上も求められている。

[0007] 以上に鑑み、本開示の一側面は、リチウムシリケート相と、前記リチウムシリケート相内に分散しているシリコン相と、を備える負極活物質であって、前記リチウムシリケート相は、アルカリ金属元素（リチウムを除く）、第

2族元素、希土類元素、および、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、バナジウム（V）、チタン（Ti）、リン（P）、ビスマス（Bi）、亜鉛（Zn）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、アンチモン（Sb）、コバルト（Co）、フッ素（F）、タングステン（W）、アルミニウム（Al）、および、ホウ素（B）からなる群より選択される少なくとも1種の元素Mを含み、透過型電子顕微鏡における電子線回折像においてスポット像を有する、二次電池用負極活物質に関する。

[0008] 本開示の別の側面は、正極と、負極と、電解質と、を備え、前記負極は、上記の二次電池用負極活物質を含む、二次電池に関する。

[0009] 本開示によれば、二次電池のサイクル容量維持率を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、本開示の一実施形態に係る負極活物質の断面を模式的に示す図である。

[図2]図2は、充放電を数回経た後の負極活物質の断面を模式的に示す図である。

[図3]図3は、本開示の一実施形態に係る二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

[図4A]図4Aは、本実施形態の負極活物質について、透過型電子顕微鏡を用いて得られる電子線回折像の一例を示す。

[図4B]図4Bは、従来の負極活物質について、透過型電子顕微鏡を用いて得られる電子線回折像の一例を示す。

発明を実施するための形態

[0011] [二次電池用負極活物質]

本開示の実施形態に係る二次電池用負極活物質（以下、単に「負極活物質」あるいは「複合粒子」とも称する）は、リチウムシリケート相と、リチウムシリケート相内に分散しているシリコン相と、を備える。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。リチウムシリケート相は、さらに、アルカリ金属元素（リチウムを除く）、

第2族元素、希土類元素、および、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、バナジウム（V）、チタン（Ti）、リン（P）、ビスマス（Bi）、亜鉛（Zn）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、アンチモン（Sb）、コバルト（Co）、フッ素（F）、タングステン（W）、アルミニウム（Al）、および、ホウ素（B）からなる群より選択される少なくとも1種の元素Mを含む。また、負極活物質は、透過型電子顕微鏡における電子線回折像においてスポット像を有する。

[0012] リチウムシリケート相と、リチウムシリケート相内に分散しているシリコン粒子と、を備える負極活物質は、充放電時において、リチウムの吸蔵および放出に伴うシリコン粒子の膨張および収縮の度合いが大きいことが知られている。このため、シリコン粒子の膨張および収縮に伴いシリコン粒子の周囲に存在するリチウムシリケート相に大きな応力が生じ、それにより複合粒子に亀裂や割れが生じる。これに伴い、複合粒子とその周辺の結着材との結合力が弱まり、割れた複合粒子は周囲の粒子との導電経路を失って孤立する場合がある。また、電解液とシリコン粒子との副反応が促進される。結果、サイクル容量維持率が低下する場合がある。

[0013] しかしながら、本実施形態の負極活物質によれば、リチウムシリケート相に元素Mを含ませることにより、熱が加わる製造工程において低結晶性または非晶質のリチウムシリケート相における微結晶の析出が促進され得る。これにより、リチウムシリケート相の強度を高められ、充放電による膨張および収縮に伴う亀裂や割れを抑制できる。また、リチウムシリケート相のミクロレベルでの結晶性が高いことから、リチウムシリケート相内においてリチウムイオンと反応し得るサイトが減少し、不可逆容量が減少する。また、微結晶の存在により、急激な膨張および収縮が抑制され得る。加えて、複合粒子に十分に加熱処理を施すことにより、複合粒子内部の空隙率を小さくすることも容易であり、電解液とシリコン粒子との副反応も抑制される。これらにより、初期の充放電効率を高められるとともに、多数回の充放電サイクルを経た後においても高い容量を維持することができる。

[0014] 加熱工程における温度が低いと、シリコン結晶の粗大化が抑制できることからサイクル維持率は良好であるが、リチウムシリケートの結晶析出が少ないことから非晶質のリチウムシリケート相がリチウムと反応し易く、初期効率が低下する。一方、加熱温度が高いと、結晶のリチウムシリケートが多くなりリチウムとの反応性低下から初期効率は向上するが、シリコン結晶が粗大化してサイクル維持率が低下する。元素Mを添加することでシリコン結晶の粗大化を抑制しながら初期効率を上げることができ、初期効率とサイクル容量維持率の両立が可能となる。

[0015] 本実施形態の負極活物質において、リチウムシリケート相は、非晶質のリチウムシリケートの中に微細結晶が分散した形態を保っており、非晶質と結晶の混合体である。よって、製造直後の負極活物質、あるいは極板に内包された電池状態における充放電サイクルを数回繰り返した後の放電状態の負極活物質に対し、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、負極活物質の一粒子を選択して電子線回折を行うと、リチウムシリケート相および／またはシリコン相に起因するスポットが電子線回折像に現れる。スポットの中心からの距離は、リチウムシリケート相および／またはシリコン相の微結晶の面間隔に対応する。これに対し、リチウムシリケート相および／またはシリコン相の結晶性が低い場合、中心からの距離（半径）が面間隔に対応する同心円状のパターンが回折像に現れる。あるいは、リチウムシリケート相が完全に非晶質であれば、リチウムシリケート相に帰属する回折パターンが現れない。

[0016] 電子線回折像において、回折パターンがリング状となるかスポット形状となるかは、試料の結晶子サイズと照射される電子線のビーム幅との大小関係に依存する。結晶子サイズがビーム幅と同等かより大きい場合、回折に寄与する結晶子の数が限られるため、離散的で大きな回折スポットが観測される。一方、結晶子サイズがビーム幅に対して十分小さい場合には、多数の結晶子からの小さな回折スポットが重なり合うことで、連続的なリング状の回折像が観測される。

[0017] 図4Aおよび図4Bに、透過型電子顕微鏡を用いて、負極活物質の電子線

回折像を取得した例を示す。図4 Aは、本実施形態の負極活物質の電子線回折像である。図4 Bは、従来例の負極活物質の電子線回折像である。図4 Aでは、リチウムシリケート相およびシリコン相に起因するスポットが認められる。図4 (A)において、面間隔 $2.78 \text{ \AA}$ に対応する位置に存在するスポットは、 Li_2SiO_3 の(130)面または(200)面に帰属すると考えられる。面間隔 $2.50 \text{ \AA}$ に対応する位置付近に存在するスポットは、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の(002)面に帰属すると考えられる。また、面間隔 $1.93 \text{ \AA}$ および $3.14 \text{ \AA}$ に対応する位置には、それぞれ、Siの(220)面および(111)面に帰属するスポットが観測される。一方、図4 Bでは、シリコン相に起因するリング状の回折像が観測されるが、リチウムシリケート相に起因する回折像は観察されない。

[0018] リチウムシリケート相内の微結晶は、充放電で物理的および／または化学的な作用を受けるため、非晶質に変化していく傾向にある。よって、スポットは、充放電のサイクル数と共にリング状に変化していく。このため、充放電サイクル数が少ない状態の負極活物質を観察することでスポットを明確に確認可能である。なお、回折像において、スポット像が観察されていればよく、スポット像とリング状の回折像とが混在していても、スポット単独が観察されるものと電池特性に違いは認められない。

[0019] 以下に、透過型電子顕微鏡を用いる電子線回折の望ましい測定条件の一例を示す。

[0020] 電子線回折法：制限視野電子線回折

制限視野絞り領域： 200 nm Φ

試料厚み： $60 \sim 80 \text{ nm}$

加速電圧： 200 kV

電子線回折像におけるスポット像のスポット径は、スポット像の最大強度の50%以上の強度を有する領域Rの幅（半値全幅）から求められる。回折像における領域Rの位置を、電子線ビームの非回折光が入射される位置を原点とする二次元極座標で表したとき、領域Rの偏角方向（周方向）の幅およ

び領域Rの動径方向の幅を求める。領域Rの偏角方向の両端における偏角 Φ の差 $\Delta\Phi$ を求める。領域Rの動径方向の両端における距離 r の差 Δr を求め、回折像の原点から試料までの距離を用いて、 Δr を回折角 2θ の差 $\Delta(2\theta)$ に換算する。スポット像において、 $\Delta\Phi$ は、例えば、 7° 以下である。

[0021] 負極活物質の平均粒子径は、好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下である。この場合に、リチウムシリケート相の結晶性がミクロレベルで高くなり易く、不可逆容量およびサイクル特性が顕著に向上する。

[0022] 負極活物質の平均粒子径は、 $3\mu\text{m}$ 以上であってもよい。この場合、負極活物質の表面積も適度となり、電解質との副反応による容量低下を抑制できる。

[0023] なお、負極活物質の平均粒子粒径とは、レーザー回折散乱法で測定される粒度分布において、体積積算値が50%となる粒径（体積平均粒径）を意味する。測定装置には、例えば、株式会社堀場製作所（H O R I B A）製「L A - 7 5 0」を用いることができる。

[0024] リチウムシリケート相は、組成式： $\text{Li}_a\text{M}_b\text{SiO}_x$ で表される組成を有し得る。リチウムシリケート相に含まれるLi元素のSiに対する原子比： Li/Si は、例えば0.3以上2以下（ $0.3 \leq a \leq 2$ ）である。リチウムシリケート相に含まれる元素MのSiに対する原子比： M/Si は、例えば0.01以上0.4以下（ $0.01 \leq b \leq 0.4$ ）である。リチウムシリケート相に含まれる酸素のSiに対する原子比： O/Si は、例えば1以上3.5以下（ $1 \leq x \leq 3.5$ ）である。原子比がこれらの条件を満たす場合に、リチウムシリケート相内で微結晶が析出し易く、充放電による膨張および収縮に伴う亀裂や割れが抑制され、サイクル容量維持率が向上する。

[0025] リチウムシリケート相は、元素Mとして、アルカリ金属元素（リチウムを除く）および長周期型周期表における第2族元素の少なくとも一方を含んでもよい。アルカリ金属元素および／または第2族元素は、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。

[0026] リチウムシリケート相にLi以外のアルカリ金属元素を含ませることで、

結晶化し難くなり、軟化状態の粘度が低く、流動性が高くなる。よって、低温での熱処理においても、シリコン粒子間の隙間を埋めやすく、緻密な複合粒子を生成し易い。アルカリ金属元素は、安価であることから、カリウム（K）およびナトリウム（Na）の少なくとも一方であってもよい。リチウムシリケート相に含まれるLi以外のアルカリ元素X（例えば、K）のLiに対する原子比： X/Li は、例えば0.01以上1以下であればよく、0.01以上0.8以下であってもよく、0.01以上0.2以下であってもよい。

[0027] また、一般にシリケート相はアルカリ性を呈するが、第2族元素はシリケート相からのアルカリ金属の溶出を抑制する作用を有する。よって、負極活物質を含むスラリーを調製する際にスラリー粘度が安定化しやすい。よって、負極活物質粒子のアルカリ成分を中和するための処理（例えば酸処理）の必要性も低くなる。

[0028] 第2族元素は、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、および、バリウム（Ba）からなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。これらのなかでも、Caはリチウムシリケート相のビッカース硬度を向上させ、サイクル特性を更に向上させ得る点で好ましい。第2族元素の含有量は、リチウムシリケート相に含まれるO（酸素）以外の元素の全量に対し、例えば20モル%以下であり、15モル%以下であってもよく、10モル%以下であってもよい。

[0029] リチウムシリケート相は、元素Mとして、希土類元素REを含んでいてもよい。希土類元素は、希土類元素のシリケートの形で、リチウムシリケート相内に分散して存在し得る。希土類元素REのシリケートとしては、 $La_2Si_2O_7$ が好ましい。希土類元素REのシリケートのシリケートは、結晶相の状態を負極活物質中に含まれ、リチウムシリケート相内に分散して存在し得る。

[0030] 希土類元素REを含む結晶相は、リチウムイオンとの反応性が低いため、リチウムシリケート相のマトリクス中に分散させることで、リチウムシリケ

ート相内においてリチウムイオンと反応し得るサイトが減少し、不可逆容量が減少し、初期の充放電効率が高められる。結晶相をリチウムシリケート相のマトリクス中に分散させるために、負極活物質の製造過程でシリケート相中に結晶相を生成させてもよい。この場合、リチウムイオンと反応し得るサイトをより効率的に減少させ得る。

- [0031] 希土類元素REは、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジム(Pr)およびネオジム(Nd)からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。リチウムイオン伝導性の向上の観点から、中でも、希土類元素はLaを含むことがより好ましい。希土類元素全体に占めるLaの割合は、90原子%以上、100原子%以下が好ましい。
- [0032] 希土類元素REのシリケートの結晶性は高いほど望ましい。この場合、結晶相のリチウムイオン等のイオンとの反応性がより低減されることに加え、リチウムイオン伝導性が向上することにより、放電時の抵抗が軽減され、初期の充放電効率が向上する。希土類元素のシリケートの結晶性が高い場合、Cu-K α 線を用いたX線回折測定により得られる複合材料のX線回折パターンにおいて、例えば回折角 $2\theta = 33^\circ$ 付近に回折ピークが観測される。
- [0033] 結晶相REは、例えば、一般式： $(RE)_2O_3 \cdot ySiO_2$ で表される組成を有し得る。yは、例えば、1.0~2.0である。構造の安定性が高く、電解液に溶出しにくいことから、結晶相は、一般式： $(RE)_2Si_2O_7$ で表される化合物Aを含むことが好ましい。充放電時も構造が変化せず安定に存在することから、中でも、 $La_2Si_2O_7$ がより好ましい。
- [0034] 負極活物質に占める希土類元素の含有量は、酸素以外の元素の総量に対して、好ましくは0.2質量%以上、21質量%以下であり、より好ましくは2.4質量%以上、15質量%以下であり、更に好ましくは5.5質量%以上、14質量%以下である。希土類元素の含有量が、酸素以外の元素の総量に対して0.2質量%以上である場合、リチウムイオンとの反応性が低下し、初期の充放電効率の向上効果が得られ易い。希土類元素の含有量が、酸素以外の元素の総量に対して21質量%以下である場合、リチウムシリケート

相内に非晶質部分が一定以上に確保され、リチウムイオン伝導性が向上し易い。

[0035] リチウムシリケート相は、元素Mとして、下記の元素E 1を含んでいてもよい。元素E 1は、ジルコニウム (Z r)、ニオブ (N b)、タンタル (T a)、バナジウム (V)、チタン (T i)、リン (P)、ビスマス (B i)、亜鉛 (Z n)、スズ (S n)、鉛 (P b)、アンチモン (S b)、コバルト (C o)、フッ素 (F)、タングステン (W)、アルミニウム (A l)、ホウ素 (B) 等を含むことができる。元素E 1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。リチウムシリケート相が元素E 1を含むことにより、複合粒子の化学的安定性やリチウムイオン伝導性等が向上する。また、シリケート相と電解質との接触による副反応が抑制される。耐電解液性および構造安定性の観点より、元素E 1は、Z r、T i、P、A lおよびBからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。元素E 1は、元素E 1の化合物の形で、リチウムシリケート相内に存在していてもよい。化合物は、元素E 1の種類に応じて、例えば、元素E 1のシリケートでもよく、元素E 1の酸化物でもよい。

[0036] 負極活物質には、更に、鉄 (F e)、クロム (C r)、ニッケル (N i)、マンガン (M n)、銅 (C u)、モリブデン (M o) 等の他の元素を微量含んでいてもよい。これらの元素は、他の元素とは異なり、主に酸化物ではなく金属微粒子の形で負極活物質内に含まれ得る。金属の表層部分は酸化物になっていてもよい。

[0037] 負極活物質中に金属微粒子が分散していると弾性体の金属は膨張収縮を緩和しサイクル向上をもたらす。金属微粒子に含まれる金属元素は、上記元素のほか、アルミニウム (A l) が挙げられる。これらのなかでも、鉄、クロム、ニッケル、アルミニウムが好ましく、鉄が最も好ましい、金属微粒子は、これらの元素の合金であってもよい。金属微粒子の平均粒子径は2 nm～100 nmが好ましい。平均粒子径が2 nm未満ではシリコンとの合金を作り易くなり、容量低下を引き起こす場合がある。一方、平均粒子径が100

n mを超えると割れの起点などになりやすく、サイクル維持率の低下を招く場合がある。また、負極活物質中に分散する金属微粒子の数は10～1000個/ μm^2 であるとサイクル維持率が向上し易い。10個/ μm^2 未満では膨張収縮緩和の効果が得られ難く、1000個/ μm^2 を超えるとシリコン合金形成が無視できなくなり、容量低下を生じる。

[0038] 元素Mを含ませることで、焼結処理（後述の複合中間体を得る工程）の高温時にリチウムシリケートの粘度が高くなる。このため、焼結温度をより高温にして粘度を低下させるなどの焼結性の改善が必要となる。この結果として、緻密な複合粒子を形成でき、且つ、リチウムシリケートおよびシリコン粒子の結晶成長が適度に進行する。一方で、元素Mを含ませない場合に、加熱温度を高くまたは加熱時間を長くすると、リチウムシリケートの粘度低下が著しくシリコン粒子同士の接触および結晶成長が顕著に生じ、シリコンの結晶が巨大化し易い。結果、充放電時の膨張収縮が非局在化することでサイクル維持率が著しく低下する場合がある。しかしながら、元素Mを含ませる場合には、加熱温度を高くまたは加熱時間を長くしても、リチウムシリケートの粘度は適度に軟化した状態が維持されシリコン結晶の粗大化は促進されず、良好なサイクル維持率が得られることが明らかとなった。

[0039] 複合材料のリチウムシリケート相の組成は、例えば、以下の方法により分析することができる。

[0040] 電池を分解し、負極を取り出し、エチレンカーボネート等の非水溶媒で洗浄し、乾燥した後、クロスセクションポリッシャー（CP）により負極合剤層の断面加工を行い、試料を得る。電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて、試料断面の反射電子像を得、複合粒子の断面を観察する。オージェ電子分光（AES）分析装置（日本電子社製、JAMP-9510F）を用いて、観察された複合粒子のシリケート相について元素の定性定量分析を行う（加速電圧10kV、ビーム電流10nA、分析領域20 $\mu\text{m}\phi$ ）。例えば、得られたリチウム（Li）、シリコン（Si）、酸素（O）、他の元素の含有量に基づいて、シリケート相の組成を求める。また、放電状

態における複合粒子中の各元素の定量は、エネルギー分散型X線分析（EDX）、電子マイクロアナライザー（EPMA）、レーザアブレーションICP質量分析（LA-ICP-MS）、X線光電子分光分析（XPS）等を用いて行うことができる。

[0041] 上記の試料の断面観察や分析では、Liの拡散を防ぐため、試料の固定にはカーボン試料台を用いればよい。試料断面を変質させないため、試料を大気に曝すことなく保持搬送するトランスファーベッセルを使用すればよい。

[0042] 負極活物質中の希土類元素の含有量は、例えば、以下の方法により求めることができる。

[0043] 電池を分解し、負極を取り出し、エチレンカーボネート等の非水溶媒で洗浄し、乾燥した後、クロスセクションポリッシャー（CP）により負極合剤層の断面加工を行い、試料を得る。電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて、試料断面の反射電子像を得、複合粒子の断面を観察する。オージェ電子分光（AES）分析装置（日本電子社製、JAMP-9510F）を用いて、観察された複合粒子の断面中央部の一定の領域について元素の定性定量分析を行う（加速電圧10kV、ビーム電流10nA、分析領域 $20\mu\text{m}\phi$ ）。上記分析の結果に基づいて、複合材料粒子中の希土類元素の含有量（複合材料粒子に含まれる酸素以外の元素の総質量に占める希土類元素の質量の割合）を求める。観察した10個の複合材料粒子に対して分析を行い、希土類元素の含有量の平均値を求める。

[0044] リチウムシリケート相のマトリックス中に希土類元素とケイ素と酸素とを含む結晶相が分散していることは、走査型電子顕微鏡（SEM）または透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて得られる複合材料の断面画像（反射電子像）を観察することにより確認することができる。シリケート相内に分散している結晶相の円相当径は、例えば、10nm以上、1 μm 以下である。結晶相の円相当径は、SEMまたはTEMにより得られる複合材料の断面画像（反射電子像）を用いて求められる。具体的には、100個の結晶相の面積を相当円の直径に変換し、平均することで求められる。

- [0045] 希土類元素とケイ素と酸素とを含む結晶相は、Cu-K α 線を用いたX線回折測定により確認することができる。
- [0046] また、希土類元素とケイ素と酸素とを含む結晶相は、フィールドエミッション透過型電子顕微鏡（日本電子社製、JEM2100F、加速電圧200kV、加速電流110 μ A）を用いて電子線回折測定により確認してもよい。電子線回折測定により得られる回折点のデータ（中心点からの距離）に基づいて、化合物Aに帰属される面間隔および結晶構造を求めることができる。得られた面間隔および結晶構造と、エネルギー分散型X線分析（EDX）により得られる結晶相に含まれる元素に基づいて結晶相の組成を特定することができる。
- [0047] 負極活物質は、リチウムシリケートの粒子とシリコン粒子を混合し、混合物を、例えば粉碎および焼結により複合化することにより製造される。製造直後の状態では、負極活物質（複合粒子）は、海部であるリチウムシリケート相内に、島部であるシリコン粒子（シリコン相）が分散した海島構造を有する。しかしながら、充放電を数回繰り返すと、近接するシリコン粒子同士がシリコン相を介してつながり、シリコン相が3次元ネットワーク状に形成される。この理由としては、充電時に、負極活物質の最外面に位置するシリコン粒子がリチウムイオンの吸蔵により体積膨張し、近接するシリコン粒子と連絡し、その後、さらに近接するシリコン粒子がリチウムイオンの吸蔵により体積膨張して別のシリコン粒子と連絡することによって、シリコン粒子全体がネットワーク化されたりチウムシリサイドに合金化するためと考えられる。その後、放電時にリチウムイオンが抜けることにより近接するシリコン粒子の間の領域がシリコン相に変化するためと考えられる。この結果、シリコン相同士がつながることによりリチウムイオン伝導や電子伝導が向上し、初期効率およびサイクル維持率が改善され得る。
- [0048] リチウムシリケート相に分散させるシリコン粒子の平均粒径を小さくするほど、シリコン粒子の質量当たりの粒子数が大きくなり、リチウムシリケート相内に分散するシリコン粒子間の距離が短くなる。よって、充放電により

近接するシリコン粒子が連結し、シリコン相がネットワーク状に形成され易くなる。リチウムシリケート相内に分散したシリコン粒子間の距離が十分短く、シリコン相がネットワーク状に形成され易くなる点で、シリコン粒子の平均粒径は、初回充電前において、50 nm以下が好ましい。

[0049] また、シリコン相はシリケート相内に分散しているため、充放電に伴う複合粒子の膨張収縮が抑制される。シリコン相の亀裂を抑制する観点から、シリコン粒子の平均粒径は、初回充電前において、500 nm以下が好ましく、200 nm以下がより好ましく、50 nm以下が更に好ましい。初回充電後においては、シリコン粒子の平均粒径は、400 nm以下が好ましく、100 nm以下がより好ましい。シリコン粒子を微細化することにより、充放電時の体積変化が小さくなり、複合材料の構造安定性が更に向上する。

[0050] シリコン粒子の平均粒径は、SEMにより得られる複合材料の断面画像を用いて測定される。具体的には、シリコン粒子の平均粒径は、任意の100個のシリコン粒子の最大径、および／または、ネットワーク状に形成されたシリコン相においては、近接するシリコン粒子を連結する部分を除く部分における最大径を平均して求められる。

[0051] 負極活物質に占めるシリコン相の含有量は、50質量%以上であることが好ましい。これにより、シリコン相がネットワーク状に形成され易く、また、高エネルギー密度が得られ易い。また、リチウムイオンの拡散性が良好であり、優れた負荷特性が得られ易い。一方、サイクル特性の向上の観点からは、負極活物質中のシリコン相の含有量は、好ましくは95質量%以下であり、より好ましくは75質量%以下であり、更に好ましくは70質量%以下である。この場合、リチウムシリケート相で覆われずに露出するシリコン粒子の表面が減少し、非水電解質とシリコン粒子との反応が抑制され易い。

[0052] なお、シリコン相が充放電によりネットワーク状に形成された状態において、負極活物質に占めるシリコン相の含有量は、シリコン粒子の酸化などの影響により、充放電前の負極活物質に占めるシリコン粒子の含有量から若干減少する場合がある。負極活物質に占めるシリコン相の含有量は、充放電前

の負極活物質に占めるシリコン粒子の含有量に対して例えば80%以上もしくは90%以上であり得る。

[0053] 複合粒子中には、リチウムシリケート相と、シリコン相とが存在するが、 ^{29}Si -NMRによりこれらを区別して定量することができる。以下、 ^{29}Si -NMRの望ましい測定条件を示す。

[0054] 測定装置：バリアン社製、固体核磁気共鳴スペクトル測定装置（INOVA-400）

プローブ：Varian 7mm CP MAS-2

MAS：4.2 kHz

MAS速度：4 kHz

パルス：DD（45°パルス+シグナル取込時間1Hデカップル）

繰り返し時間：1200 sec

観測幅：100 kHz

観測中心：-100 ppm付近

シグナル取込時間：0.05 sec

積算回数：560

試料量：207.6 mg

なお、定量のために必要な標準物質には、 Si 含有量が既知のシリケート相とシリコン粒子とを所定割合で含む混合物を用いればよい。

[0055] 複合粒子の表面の少なくとも一部は導電層で被覆されていてもよい。これにより、複合材料の導電性が高められる。導電層は、実質上、複合粒子の平均粒径に影響しない程度に薄いことが好ましい。導電層の厚さは、導電性の確保とリチウムイオンの拡散性を考慮すると、1~200 nmが好ましく、5~100 nmがより好ましい。導電層の厚さは、SEMまたはTEMを用いた複合材料の断面観察により計測できる。

[0056] [負極活物質の作製方法]

負極活物質の作製方法は、例えば、リチウムシリケートを得る第1工程と、リチウムシリケートと原料シリコンとを複合化し、リチウムシリケート相

内にシリコン粒子が分散している複合中間体を得る第2工程と、複合中間体に熱処理を施して、リチウムシリケート相およびシリコン粒子の結晶性が高められた複合粒子を得る第3工程を含む。

[0057] [第1工程]

第1工程は、例えば、Siを含む原料と、Li原料とを混合し、混合物を得る工程1aと、混合物を加熱し、リチウムシリケートを得る工程1bとを含む。Si原料は酸化ケイ素を用いることができる。Li原料は、例えば、炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、水素化リチウムなどを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。原料混合物に、上述の元素Mを含む化合物を含ませてもよい。例えば、原料混合物に、リチウム以外のアルカリ金属元素、第2族元素、および／または、希土類元素の化合物を含ませてもよい。

[0058] 工程1bの焼成は、例えば、酸化雰囲気中で行われる。工程1bの焼成温度は、好ましくは400℃以上、1200℃以下であり、より好ましくは800℃以上、1100℃以下である。

[0059] 例えば、上記原料の混合物を溶解し、融液を金属ロールに通してフレーク化してリチウムシリケートを作製する。その後フレーク化したシリケートを大気雰囲気中で、ガラス転移点以上、融点以下の温度で熱処理により結晶化させる。なおフレーク化したシリケートは結晶化させずに使用することも可能である。また所定量混合した混合物を溶解せずに、融点以下の温度で焼成して固相反応によりシリケートを製造することも可能である。

[0060] 元素Mを含む化合物としては、元素Mがアルカリ金属元素または第2族元素の場合、元素Mの炭酸塩、酸化物、水酸化物、水素化物等が挙げられる。元素Mを含む化合物は、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。

[0061] 元素Mが希土類元素の場合、元素Mを含む化合物としては、希土類元素の酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、炭酸塩等が挙げられる。例えば、ランタン化合物としては、酸化ランタン等が挙げられる。希土

類元素を含む化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ
て用いてもよい。

[0062] [第2工程]

第2工程では、リチウムシリケートに原料シリコンを配合して複合化が行
われる。原料シリコンには、平均粒径が数 μm ～数十 μm 程度のシリコンの
粗粒子を用いればよい。最終的に得られるシリコン粒子は、X線回折パター
ンのSi(111)面に帰属される回折ピークの半値幅からシェラーの式に
より算出される結晶子サイズが10nm以上になるように制御することが好
ましい。

[0063] 第2工程は、例えば、リチウムシリケートと原料シリコンとの混合物にせ
ん断力を付与しながら混合物を粉砕し、微粒子化された混合物を得る工程2
aと、微粒子化された混合物を焼成し、複合中間体を得る工程2bと、を含
む。

[0064] 工程2aでは、例えば、原料シリケートと原料シリコンとを、所定の質量
比で混合し、ボールミルのような粉砕装置を用いて、混合物を微粒子化しな
がら攪拌すればよい。混合物に有機溶媒を添加して、湿式粉砕してもよい。
所定量の有機溶媒を粉砕初期に一度に粉砕容器に投入してもよく、粉砕過程
で所定量の有機溶媒を複数回に分けて間欠的に粉砕容器に投入してもよい。
有機溶媒は、粉砕対象物の粉砕容器の内壁への付着を防ぐ役割を果たす。有
機溶媒としては、アルコール、エーテル、脂肪酸、アルカン、シクロアルカ
ン、珪酸エステル、金属アルコキシドなどを用いることができる。

[0065] なお、原料シリコンとリチウムシリケートとを、それぞれ別々に微粒子化
してから混合してもよい。また、粉砕装置を使用せずに、シリコンナノ粒子
、および非晶質のリチウムシリケートナノ粒子を作製し、これらを混合して
もよい。ナノ粒子の作製には、気相法（例えばプラズマ法）や液相法（例え
ば液相還元法）などの公知の手法を用いればよい。

[0066] 工程2bでは、ホットプレス等で混合物に圧力を印加しながら焼成して、
混合物の焼結体（複合中間体）を作製してもよい。焼結体は、その後、粒状

物になるまで粉碎して、複合中間体の粒子とすればよい。このとき、粉碎条件を適宜選択することにより、平均粒径3～8 μm の複合中間体の粒子を得る。

[0067] 工程2bの焼成は、例えば、不活性雰囲気（例えば、アルゴン、窒素等の雰囲気）中で行われる。工程2bの焼成温度は、450℃以上、1000℃以下であることが好ましい。リチウムシリケートは、上記の温度範囲では安定で、シリコンとほとんど反応しないため、容量低下は生じても軽微である。

[0068] 第1工程または第2工程で、元素E1を含む化合物を更に添加してもよい。元素E1を含む化合物としては、元素E1の酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、炭酸塩等が挙げられる。中でも、酸化物が安定であり、かつ良好なイオン伝導性を有する点で好ましい。元素E1を含む化合物は、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。

[0069] [第3工程]

第3工程では、複合中間体に所定の熱処理を施す。このとき、リチウムシリケート相およびシリコン粒子の結晶性が向上する。また、複合中間体が希土類元素を含む場合、シリケート相内に分散している希土類元素のシリケートの結晶性も向上する。希土類元素は、シリケート骨格を切断してイオン結合を形成しているため、熱処理により容易に安定な結晶性の希土類シリケートとなる。

[0070] 熱処理温度は、好ましくは550℃以上、900℃以下であり、より好ましくは650℃以上、850℃以下である。熱処理温度が550℃以上である場合、希土類元素のシリケートの結晶相が形成され易い。熱処理温度が900℃以下である場合、リチウムシリケート相における結晶析出は極端に電池性能が低下しない状態に維持される。また、シリケート相内に分散しているシリコン粒子は微小なサイズに維持され易い。熱処理時間は、例えば、1時間以上、10時間以下である。熱処理は、不活性雰囲気中で行うことが好ましい。

[0071] [第4工程]

負極活物質の作製方法は、更に、複合粒子の表面の少なくとも一部に、導電性材料を含む導電層を形成する第4工程を含んでもよい。導電性材料は、電気化学的に安定であることが好ましく、炭素材料が好ましい。複合材料の表面に導電層を形成する方法としては、例えば、石炭ピッチ、石油ピッチ、フェノール樹脂等を複合材料粒子と混合し、加熱して炭化させる方法が挙げられる。上記の炭化させる目的で行う加熱は、第3工程の熱処理を兼ねてもよい。また、アセチレン、メタン等の炭化水素ガスを原料に用いてCVD法により、複合粒子の表面に炭素材料を含む導電層を形成してもよい。カーボンブラックを複合粒子の表面に付着させてもよい。

[0072] [第5工程]

負極活物質の作製方法は、更に、複合粒子を酸で洗浄する第5工程を含んでもよい。例えば、酸性水溶液でリチウムシリケートを含む複合粒子を洗浄することで、原料シリコンとリチウムシリケートとを複合化させる際に生じ得る、微量の Li_2SiO_3 のような成分を溶解させ、除去することができる。酸性水溶液としては、塩酸、フッ化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、炭酸等の無機酸の水溶液や、クエン酸、酢酸等の有機酸の水溶液を用いることができる。

[0073] 以下、本開示の一実施形態に係る二次電池用負極活物質の一例を、図1を参照しながら説明する。図1は、負極活物質（複合粒子11）の断面を模式的に示す図である。

[0074] 複合粒子11は、粒子状であり、リチウムシリケート相12と、リチウムシリケート相12内に分散しているシリコン（単体Si）粒子13を備える。複合粒子11は、また、リチウムシリケート相12内に分散している希土類元素のシリケートの結晶相14を備えていてもよい。図1に示すように、粒子状の複合材料11の表面の少なくとも一部は、導電性材料を含む導電層15で被覆されていてもよい。

[0075] 複合粒子11は、例えば海島構造を有し、任意の断面において、リチウム

シリケート相 1 2 のマトリックス中に、微細なシリコン粒子 1 3 と結晶相 1 4 とが略均一に点在している。結晶相 1 4 の多くは、シリコン粒子 1 3 よりもサイズが大きい。

[0076] シリケート相 1 2 は、元素 E 2 を更に含んでもよい。また、シリケート相 1 2 は、シリコン粒子の表面に形成される自然酸化膜程度の SiO_2 を含んでもよい。

[0077] 複合粒子 1 1 は、リチウムシリケート相 1 2、シリコン粒子 1 3、結晶相 1 4 以外に、他の成分を含んでもよい。例えば、複合粒子 1 1 の強度向上の観点から、 ZrO_2 などの酸化物もしくは炭化物などの補強材を、複合粒子に対して 1 0 重量%未満まで含ませてもよい。

[0078] 図 2 は、複合粒子 1 1 を負極活物質に用いた電池を組み立て、数回の充放電を行った後の複合粒子 1 1 の状態を示す断面の模式図である。充放電を経ることによって、図 1 において隣接していたシリコン粒子 1 3 同士が連絡し、ネットワーク状のシリコン相 1 6 が形成され得る。

[0079] [二次電池]

本開示の実施形態に係る二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を備え、負極は、上記の負極活物質（複合粒子）を含む。

[0080] 以下、二次電池について、リチウムイオン二次電池を例として詳細に説明する。

[0081] [負極]

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

[0082] 負極合剤は、負極活物質を必須成分として含み、任意成分として、結着剤、導電剤、増粘剤等を含むことができる。負極活物質には、上記のリチウムシリケート相およびシリコン相を備えた負極活物質（複合粒子）が用いられ

る。

[0083] 負極活物質は、更に、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する炭素材料を含むことが好ましい。複合粒子は、充放電に伴って体積が膨張収縮するため、負極活物質に占めるその比率が大きくなると、充放電に伴って負極活物質と負極集電体との接触不良が生じ易い。一方、複合粒子と炭素材料とを併用することで、シリコン粒子の高容量を負極に付与しながら優れたサイクル特性を達成することが可能になる。高容量化およびサイクル特性向上の観点から、シリコン含有材料と炭素材料との合計に占める炭素材料の割合は、好ましくは98質量%以下であり、より好ましくは70質量%以上、98質量%以下であり、更に好ましくは75質量%以上、95質量%以下である。

[0084] 炭素材料としては、例えば、黒鉛、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）等が例示できる。中でも、充放電の安定性に優れ、不可逆容量も少ない黒鉛が好ましい。黒鉛とは、黒鉛型結晶構造を有する材料を意味し、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン粒子等が含まれる。炭素材料は、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。

[0085] 負極集電体としては、無孔の導電性基板（金属箔等）、多孔性の導電性基板（メッシュ体、ネット体、パンチングシート等）が使用される。負極集電体の材質としては、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金等が例示できる。負極集電体の厚さは、特に限定されないが、負極の強度と軽量化とのバランスの観点から、1～50 μm が好ましく、5～20 μm がより望ましい。

[0086] 結着剤としては、樹脂材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等のフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂；アラミド樹脂等のポリアミド樹脂；ポリイミド、ポリアミドイミド等のポリイミド樹脂；ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、エチレンーアクリル酸共重合体等のアクリル樹脂；ポリアクリロ

ニトリル、ポリ酢酸ビニル等のビニル樹脂；ポリビニルピロリドン；ポリエーテルサルフォン；スチレンーブタジエン共重合ゴム（SBR）等のゴム状材料等が例示できる。結着剤は、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。

[0087] 導電剤としては、例えば、アセチレンブラック等のカーボン類；炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維類；フッ化カーボン；アルミニウム等の金属粉末類；酸化亜鉛やチタン酸カリウム等の導電性ウィスカー類；酸化チタン等の導電性金属酸化物；フェニレン誘導体等の有機導電性材料等が例示できる。導電剤は、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。

[0088] 増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）およびその変性体（Na塩等の塩も含む）、メチルセルロース等のセルロース誘導体（セルロースエーテル等）；ポリビニルアルコール等の酢酸ビニルユニットを有するポリマーのケン化物；ポリエーテル（ポリエチレンオキシド等のポリアルキレンオキサイド等）等が挙げられる。増粘剤は、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。

[0089] 分散媒としては、特に制限されないが、例えば、水、エタノール等のアルコール、テトラヒドロフラン等のエーテル、ジメチルホルムアミド等のアミド、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、またはこれらの混合溶媒等が例示できる。

[0090] [正極]

正極は、正極集電体と、正極集電体の表面に担持された正極合剤層とを備えてもよい。正極合剤層は、正極合剤を分散媒に分散させた正極スラリーを、正極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。正極合剤層は、正極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。正極合剤は、必須成分として、正極活物質を含み、任意成分として、結着剤、導電剤等を含むことができる。正極スラリーの分散媒としては、NMP等が用いられる。

[0091] 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。

[0092] 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、 $0.85\leq b\leq 1$ 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。

[0093] 結着剤および導電剤としては、負極について例示したものと同様のものが使用できる。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛を用いてもよい。

[0094] 正極集電体の形状および厚みは、負極集電体に準じた形状および範囲からそれぞれ選択できる。正極集電体の材質としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン等が例示できる。

[0095] [電解質]

電解質は、溶媒と、溶媒に溶解したリチウム塩と、を含む。電解質中のリチウム塩の濃度は、例えば、 0.5 mol/L 以上、 2 mol/L 以下が好ましい。リチウム塩濃度を上記範囲とすることで、イオン伝導性に優れ、適度の粘性を有する電解質を得ることができる。ただし、リチウム塩濃度は上記に限定されない。

[0096] 溶媒は、水系溶媒若しくは非水溶媒を用いる。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等が用いられる。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）等が挙げられる。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）等が挙げられる。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）等が挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、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、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル等が挙げられる。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。

[0097] リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、ホウ酸塩類、イミド塩類等が挙げられる。ホウ酸塩類としては、ビス（1，2-ベンゼンジオレート（2-）-O，O'）ホウ酸リチウム、ビス（2，3-ナフタレンジオレート（2-）-O，O'）ホウ酸リチウム、ビス（2，2'-ビフェニルジオレート（2-）-O，O'）ホウ酸リチウム、ビス（5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-O，O'）ホウ酸リチウム等が挙げられる。イミド塩類としては、ビスフルオロスルホニルイミドリチウム（ $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ ）、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）、トリフルオロメタンスルホン酸ノナフルオロブタンスルホン酸イミドリチウム（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ ）、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム（ $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ）等が挙げられる。これらの中でも、 LiPF_6 が好ましい。 LiPF_6 は、正極集電体等の電池の構成部材の表面に不働態膜を形成し易い。不働態膜により上記部材が保護され得る。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。

[0098] [セパレータ]

通常、正極と負極との間には、セパレータを介在させることが望ましい。セパレータは、イオン透過度が高く、適度な機械的強度および絶縁性を備えている。セパレータとしては、微多孔薄膜、織布、不織布等を用いることができる。セパレータの材質としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンが好ましい。

[0099] 二次電池の構造の一例としては、正極および負極がセパレータを介して巻回されてなる電極群と、非水電解質とが外装体に收容された構造が挙げられる。或いは、巻回型の電極群の代わりに、正極および負極がセパレータを介して積層されてなる積層型の電極群等、他の形態の電極群が適用されてもよい。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、ラミネート型等、いずれの形態であってもよい。

[0100] 以下、本開示に係る二次電池の一例として角形の二次電池の構造を、図3を参照しながら説明する。図3は、本開示の一実施形態に係る二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

[0101] 電池は、有底角形の電池ケース4と、電池ケース4内に收容された電極群1および非水電解質とを備えている。電極群1は、長尺帯状の負極と、長尺帯状の正極と、これらの間に介在し、かつ直接接触を防ぐセパレータとを有する。電極群1は、負極、正極、およびセパレータを、平板状の巻芯を中心にして捲回し、巻芯を抜き取るにより形成される。

[0102] 負極の負極集電体には、負極リード3の一端が溶接等により取り付けられている。負極リード3の他端は、樹脂製の絶縁板を介して、封口板5に設けられた負極端子6に電氣的に接続されている。負極端子6は、樹脂製のガスケット7により、封口板5から絶縁されている。正極の正極集電体には、正極リード2の一端が溶接等により取り付けられている。正極リード2の他端は、絶縁板を介して、封口板5の裏面に接続されている。すなわち、正極リード2は、正極端子を兼ねる電池ケース4に電氣的に接続されている。絶縁

板は、電極群 1 と封口板 5 とを隔離するとともに負極リード 3 と電池ケース 4 とを隔離している。封口板 5 の周縁は、電池ケース 4 の開口端部に嵌合しており、嵌合部はレーザー溶接されている。このようにして、電池ケース 4 の開口部は、封口板 5 で封口される。封口板 5 に設けられている非水電解質の注入孔は、封栓 8 により塞がれている。

[0103] 以下、本開示を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0104] <実施例 1 ～ 4 および比較例 1 >

[負極活物質（複合粒子）の調製]

[第 1 工程]

二酸化ケイ素と、元素 X を含む化合物とを混合し、空气中、混合物を 950℃で 10 時間焼成した。このようにして、元素 X を含むシリケートを得た。

[0105] 元素 X は、Li、Ca、B、Al、La からなる群より選択され、少なくとも Li を含む。元素 X を含む化合物には、それぞれ、元素 X の炭酸塩、水酸化物または酸化物（ Li_2CO_3 、 CaCO_3 、 H_3BO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 La_2O_3 ）を用いた。元素 X を含む化合物は、それぞれ、酸化物に換算したときに表 1 に示すモル分率となる混合比で混合し、混合物を焼成し、リチウムシリケートを得た。得られたリチウムシリケートは平均粒径 10 μm になるように粉砕した。

[0106] [第 2 工程]

元素 X を含むシリケートと、原料シリコン（3N、平均粒径 10 μm ）とを表 1 に示す質量比で混合した。

[0107] 混合物を遊星ボールミル（フリッチュ社製、P-5）のポット（SUS 製、容積：500 mL）に充填し、ポットに SUS 製ボール（直径 20 mm）を 24 個入れて蓋を閉め、不活性雰囲気中で、200 rpm で混合物を 50 時間粉砕処理した。

[0108] 次に、不活性雰囲気中で粉末状の混合物を取り出し、不活性雰囲気中、ホ

ットプレス機による圧力を印加した状態で4時間焼成して、混合物の焼結体（複合中間体）を得た。得られた複合中間体を粉砕し、分級して、複合中間体の粒子（平均粒子径 $7\ \mu\text{m}$ ）を得た。

[0109] [第3工程]

その後、不活性雰囲気中で、複合中間体の粒子に 600°C において5時間の熱処理を施した。

[0110] [第4工程]

次に、石炭ピッチ（JFEケミカル株式会社製、MCP250）と熱処理後の粉体をストリーミルにより5：100の重量比で混合し、混合物を不活性雰囲気中で、 800°C で5時間焼成し、複合粒子の表面を導電性炭素で被覆して導電層を形成し、負極活物質（複合粒子）a1～a5およびb1を得た。

[0111] 負極活物質（複合粒子）a4については、X線回折測定を行い、 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の結晶相が形成されていることを確認した。

[0112] 負極活物質（複合粒子）a3、a4およびb1では、第2工程において、鉄微粉（平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ ）をシリコンと原料シリコンの合計に対して1質量%となる混合比で混合し、混合物を焼成し、焼結体を得た。

[0113] 第2工程における焼結温度は、負極活物質（複合粒子）a1では 650°C 、a2～a4では 700°C 、b1では 600°C とした。

[0114] 表1に、負極活物質a1～a4、およびb1について、第2工程におけるシリコン粒子およびリチウムシリケート相の含有比率、第1工程における各化合物の混合割合、リチウムシリケート相の組成（組成式 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{SiO}_x$ で表した時のa、b、xの値）、ならびに、鉄微粒子の有無を一覧にして示す。

[0115] [負極の作製]

複合粒子と黒鉛とを5：95の質量比で混合し、負極活物質として用いた。負極活物質と、カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC-Na）と、スチレンーブタジエンゴム（SBR）とを、97.5：1：1.5の質

量比で混合し、水を添加した後、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、負極スラリーを調製した。次に、銅箔の表面に 1 m^2 当りの負極合剤の質量が 190 g となるように負極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、銅箔の両面に、密度 1.5 g/cm^3 の負極合剤層が形成された負極を作製した。

[0116] [正極の作製]

コバルト酸リチウムと、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンとを、 $95 : 2.5 : 2.5$ の質量比で混合し、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、アルミニウム箔の表面に正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、アルミニウム箔の両面に、密度 3.6 g/cm^3 の正極合剤層が形成された正極を作製した。

[0117] [電解質の調製]

エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とを $3 : 7$ の体積比で含む混合溶媒に LiPF_6 を 1.0 mol/L 濃度で溶解して電解質を調製した。

[0118] [二次電池の作製]

各電極にタブをそれぞれ取り付け、タブが最外周部に位置するように、セパレータを介して正極および負極を渦巻き状に巻回することにより電極群を作製した。電極群をアルミニウムラミネートフィルム製の外装体内に挿入し、 105°C で2時間真空乾燥した後、非水電解質を注入し、外装体の開口部を封止して、電池を得た。

[0119] 上記の負極の作製において、複合粒子 $a1 \sim a4$ 、 $b1$ を用いて、それぞれ実施例1～4に係る電池 $A1 \sim A4$ および比較例1に係る電池 $B1$ を得た。得られた各電池について、以下のサイクル試験を行った。

[0120] [サイクル試験]

<充電>

1 l t (800 mA) の電流で電圧が4.2 Vになるまで定電流充電を行い、その後、4.2 Vの定電圧で電流が1 / 20 l t (40 mA) になるまで定電圧充電した。

[0121] <放電>

1 l t (800 mA) の電流で電圧が2.75 Vになるまで定電流放電を行った。

[0122] 充電と放電との間の休止期間は10分とした。充放電は、25℃の環境下で行った。

[0123] 各電池について、1サイクル目の充電容量に対する1サイクル目の放電容量の割合を初回充放電効率として求めた。また、各電池について、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の割合をサイクル容量維持率として求めた。

[0124] 評価結果を表2に示す。表2では、初回充放電効率およびサイクル容量維持率は、それぞれ、電池A1の評価結果を100とした相対値で示されている。

[0125] また、1サイクル経過後の放電状態の電池を分解し、負極合剤層を取り出し、負極活物質の一粒子を選択して電子線回折測定を行い、シリコン相に帰属する回折像、および／または、リチウムシリケート相に帰属する回折像の有無およびその形状を観察した。得られた電子線回折像を、表2に併せて説明する。

[0126] <比較例2>

金属シリコン30質量部に対し二酸化珪素を70質量部混合した原料を反応炉に設置し、1400℃、100 Paの真空度の雰囲気で気化させたものを吸着板上に堆積させた。堆積物を十分に冷却した後、反応炉から堆積物を取り出しボールミルで粉碎し、平均粒径5 μmのシリコン化合物 (SiO_x , $x = 1.4$) からなる粒子を作製した。メタンガスを原料とした熱分解CVDを1100℃で5時間実施し、前記粒子に炭素被覆を形成し、負極活物質(複合粒子) b2を作製した。炭素被覆はシリコン化合物の粉体100質量部

に対して5質量部被覆するように制御した。

[0127] 複合粒子b2を用いて、比較例2に係る電池B2を、電池A1～A4およびB1と同様にして作成し、同様に評価した。また、1サイクル経過後の放電状態の電池を分解し、負極活物質の電子線回折測定を行い、回折像の有無およびその形状を観察した。評価結果を表2に示す。

[0128]

[表1]

負極 活物質	複合粒子中の 含有割合(質量%)		リチウムシリケート相(または、酸化シリコン相)										鉄微粒子 含有
	シリコン 粒子	リチウム シリケート相 (または、酸化 シリコン相)	化合物の混合割合(モル分率)						Li ₃ M ₆ SiO ₄ 組成比				
			SiO ₂	Li ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Li a	M b	O x		
a1	56	44	61	33	3	3			1.08	0.15	2.74	無	
a2	56	44	61	33	3	3			1.08	0.15	2.74	無	
a3	56	44	61	33	3	3			1.08	0.15	2.74	有	
a4	56	44	70	21	1	2	3	3	0.60	0.24	2.66	有	
b1	56	44	75	25					0.67	0	2.33	有	
b2	30	70	100									無	

[0129] [表2]

	電池	負極 活物質	電子線回折像		初回 充放電 効率 (index)	サイクル 容量 維持率 (index)
			シリコン相	リチウム シリケート 相		
実施例1	A1	a1	スポット	リング状	100	100
実施例2	A2	a2	スポット	スポット	102	100
実施例3	A3	a3	スポット	スポット	102	102
実施例4	A4	a4	スポット	スポット	105	104
比較例1	B1	b1	リング状	リング状	98	96
比較例2	B2	b2	リング状	無	80	98

[0130] リチウムシリケート相にシリコン相が分散し、リチウムシリケート相に元素Mを含有する負極活物質を用いた実施例1～4の電池A1～A4では、リチウムシリケート相にシリコン相が分散しているが、元素Mを含有しない負極活物質を用いた電池B1、および、酸化シリコン相にシリコン相が分散した電池B2と比べて、高い初回充放電効率を得られた。電池A1～A4では、サイクル容量維持率も高い値を維持できた。

産業上の利用可能性

[0131] 本開示に係る二次電池は、移動体通信機器、携帯電子機器等の主電源に有用である。

符号の説明

- [0132] 1 電極群
 2 正極リード
 3 負極リード
 4 電池ケース
 5 封口板
 6 負極端子
 7 ガスケット

- 8 封栓
 - 1 1 複合粒子
 - 1 2 リチウムシリケート相
 - 1 3 シリコン粒子
 - 1 4 希土類元素のシリケートの結晶相
 - 1 5 導電層
 - 1 6 シリコン相

請求の範囲

- [請求項1] リチウムシリケート相と、前記リチウムシリケート相内に分散しているシリコン相と、を備える負極活物質であって、
前記リチウムシリケート相は、アルカリ金属元素（リチウムを除く）、第2族元素、希土類元素、および、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、バナジウム（V）、チタン（Ti）、リン（P）、ビスマス（Bi）、亜鉛（Zn）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、アンチモン（Sb）、コバルト（Co）、フッ素（F）、タングステン（W）、アルミニウム（Al）、および、ホウ素（B）からなる群より選択される少なくとも1種の元素Mを含み、
透過型電子顕微鏡における電子線回折像においてスポット像を有する、二次電池用負極活物質。
- [請求項2] 前記元素Mは、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）およびバリウム（Ba）からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項3] 前記元素Mは、ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）およびネオジウム（Nd）からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項4] 前記元素Mは、アルミニウムおよびホウ素の少なくともいずれかを含む、請求項1に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項5] 前記リチウムシリケート相は、組成式： $\text{Li}_a\text{M}_b\text{SiO}_x$ で表される組成を有し、
 $0.3 \leq a \leq 2$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.4$ 、および、 $1 \leq x \leq 3.5$ を満たす、請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項6] 前記元素Mは、希土類元素REを含み、
前記希土類元素REと、ケイ素と、酸素と、を含む結晶相が、前記

リチウムシリケート相内に分散している、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池用負極活物質。

[請求項7] 前記結晶相は、一般式： $(RE)_2Si_2O_7$ で表される化合物を含む、請求項 6 に記載の二次電池用負極活物質。

[請求項8] 前記結晶相は、 $La_2Si_2O_7$ で表される化合物を含む、請求項 7 に記載の二次電池用負極活物質。

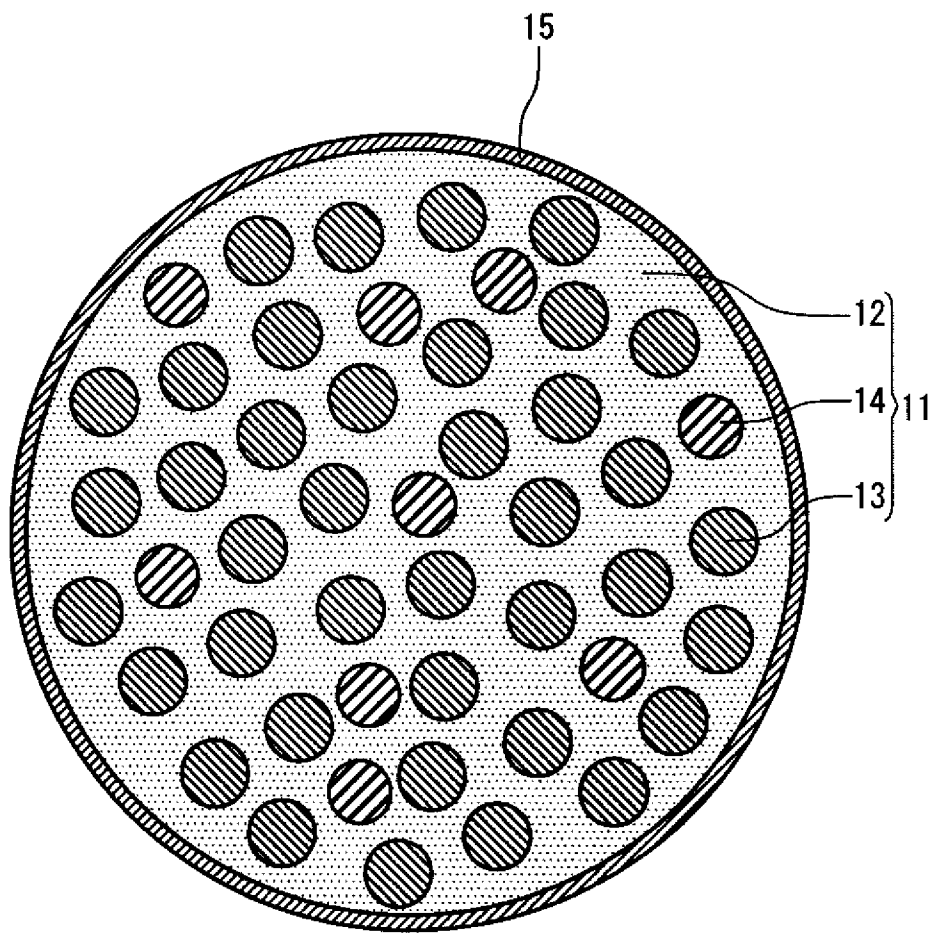
[請求項9] 前記負極活物質は、鉄 (Fe) を含む、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の二次電池用負極活物質。

[請求項10] 前記シリコン相がネットワーク状に形成されている、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の二次電池用負極活物質。

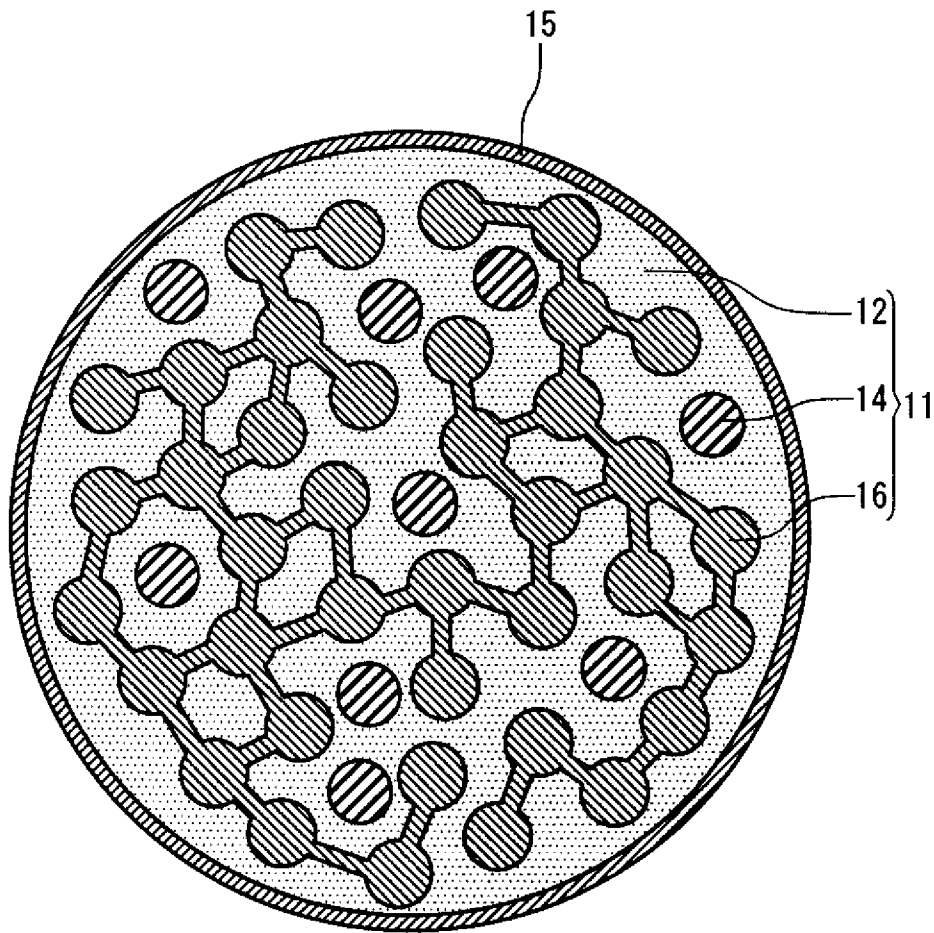
[請求項11] 前記シリコン相は、前記リチウムシリケート相に分散して形成されたシリコン粒子が充放電により連絡することによりネットワーク状に形成された、請求項 10 に記載の二次電池用負極活物質。

[請求項12] 正極と、負極と、電解質と、を備え、
前記負極は、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の二次電池用負極活物質を含む、二次電池。

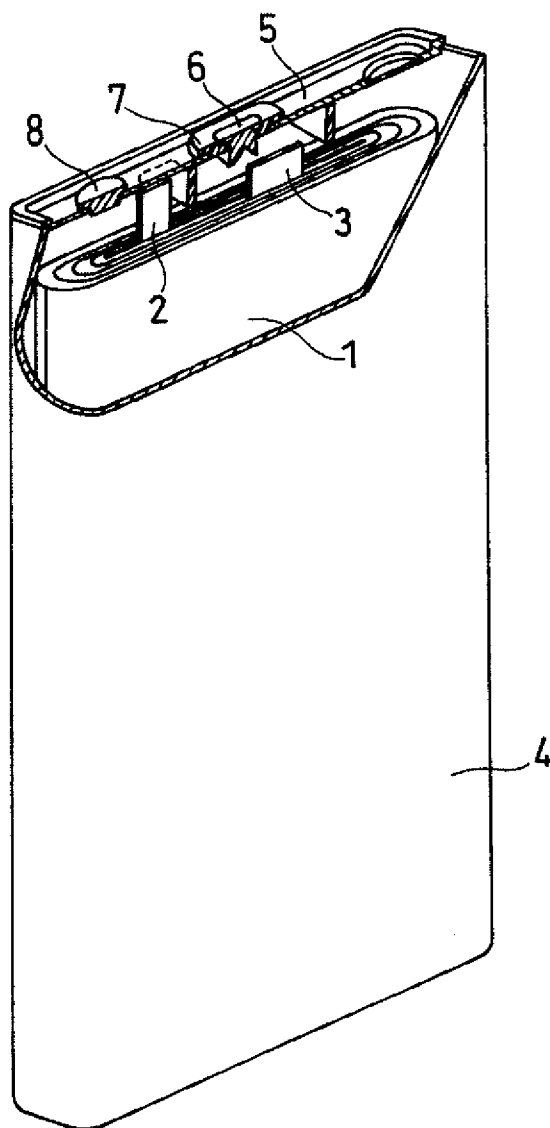
[図1]



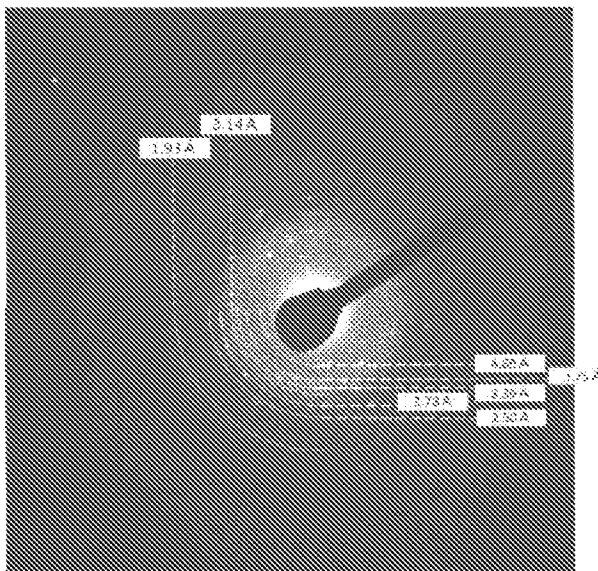
[図2]



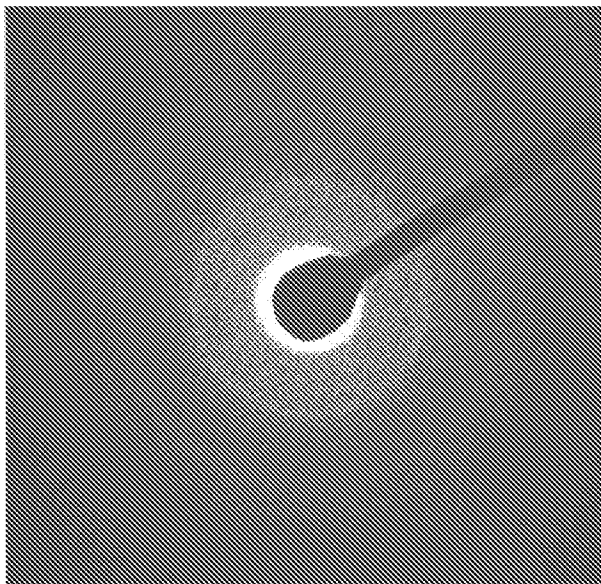
[図3]



[図4A]



[図4B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/019931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 33/32 (2006.01) i; H01M 4/36 (2006.01) i; H01M 4/38 (2006.01) i
FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 A; C01B33/32

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)

C01B33/32; H01M4/36; H01M4/38

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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 2019/130787 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 04 July 2019 (2019-07-04) claims, paragraphs [0010]-[0012], [0028]-[0050], [0082]-[0085], [0095], [0101], examples	1-8, 10-12
Y		1-12
Y	WO 2016/121320 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 04 August 2016 (2016-08-04) claims, paragraphs [0014], [0030]-[0034], [0080], examples	9
Y	WO 2020/031869 A1 (PANASONIC CORP.) 13 February 2020 (2020-02-13) paragraph [0041]	1-12
A	JP 2011-178601 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 15 September 2011 (2011-09-15)	1-12
A	JP 2013-206746 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 07 October 2013 (2013-10-07)	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

"I" 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
28 June 2021 (28.06.2021)

Date of mailing of the international search report
20 July 2021 (20.07.2021)

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/JP2021/019931

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/145521 A1 (TOSHIBA CORP.) 01 October 2015 (2015-10-01)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/019931

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2019/130787 A1	04 Jul. 2019	CN 111357140 A	
WO 2016/121320 A1	04 Aug. 2016	CN 107210442 A	
WO 2020/031869 A1	13 Feb. 2020	(Family: none)	
JP 2011-178601 A	15 Sep. 2011	US 2013/0052529 A1	
		US 2014/0166928 A1	
		WO 2011/108465 A1	
		TW 201140917 A	
		CN 102823035 A	
		KR 10-2013-0033353 A	
JP 2013-206746 A	07 Oct. 2013	(Family: none)	
WO 2015/145521 A1	01 Oct. 2015	US 2016/0372753 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 33/32(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 A; C01B33/32		
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）） C01B33/32; H01M4/36; H01M4/38		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2019/130787 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）04.07.2019（2019-07-04） 請求の範囲, [0010]-[0012], [0028]-[0050], [0082]-[0085], [0095], [0101], 実施例	1-8, 10-12
Y		1-12
Y	WO 2016/121320 A1（三洋電機株式会社）04.08.2016（2016-08-04） 請求の範囲, [0014], [0030]-[0034], [0080], 実施例	9
Y	WO 2020/031869 A1（パナソニック株式会社）13.02.2020（2020-02-13） [0041]	1-12
A	JP 2011-178601 A（古河電気工業株式会社）15.09.2011（2011-09-15）	1-12
A	JP 2013-206746 A（株式会社GSユアサ）07.10.2013（2013-10-07）	1-12
A	WO 2015/145521 A1（株式会社 東芝）01.10.2015（2015-10-01）	1-12
☐ 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 28.06.2021		国際調査報告の発送日 20.07.2021
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） 結城 佐織 4X 1966 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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/JP2021/019931

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/130787	A1	04.07.2019	CN	111357140	A	
WO	2016/121320	A1	04.08.2016	CN	107210442	A	
WO	2020/031869	A1	13.02.2020	(ファミリーなし)			
JP	2011-178601	A	15.09.2011	US	2013/0052529	A1	
				US	2014/0166928	A1	
				WO	2011/108465	A1	
				TW	201140917	A	
				CN	102823035	A	
				KR	10-2013-0033353	A	
JP	2013-206746	A	07.10.2013	(ファミリーなし)			
WO	2015/145521	A1	01.10.2015	US	2016/0372753	A1	