(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9月21日(21.09.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/176099 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/000087

(22) 国際出願日： 2023年1月5日(05.01.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-040726 2022年3月15日(15.03.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社村田製作所 (**MURATA MANUFACTURING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 久保田 博信 (**KUBOTA, Hironobu**); 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 林 剛司 (**HAYASHI, Takeshi**); 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 福井 和輝 (**FUKUI, Kazuki**); 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 笠嶋 貴 (**KASASHIMA, Takashi**); 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 中島 拓哉 (**NAKASHIMA, Takuya**); 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (**YAMAO, Norihito** et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町８番１号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 二次電池

(57) **Abstract:** The present invention provides a secondary battery capable of more sufficiently prevent degradation of cycle characteristics relating to discharge capacity and electrode resistance. The present invention relates to a secondary battery comprising an electrode including an electrode active material and an electrically conductive material. At least part of the electrically conductive material is covered by a coating material, and the coating amount of the coating material is 0.0008 mmol/m^2 to 0.06 mmol/m^2 inclusive.

(57) 要約：本発明は、放電容量および電極抵抗に関するサイクル特性の低下をより十分に防止できる二次電池を提供する。本発明は、電極活物質および導電性材料を含む電極を備え、前記導電性材料の少なくとも一部が被覆材で覆われており、前記被覆材の被覆量は０．０００８ｍｍｏｌ／m^2以上０．０６ｍｍｏｌ／m^2以下である、二次電池に関する。

WO 2023/176099 A1

明　細　書

発明の名称 ： 二次電池

技術分野

[0001] 本発明は二次電池に関する。

背景技術

[0002] 二次電池は、一般的に、正極、負極および正極と負極との間に配置されたセパレータ、ならびに電解質が外装体に封入された構造を有する。正極および負極等の電極、なかでも正極は電極活物質として正極活物質粒子を含む。

[0003] 例えば、特許文献１には、リチウムイオン二次電池において、正極に含まれる正極活物質および導電性材料の一部をリチウムイオン導電性ガラスで被覆することが開示されている。該被覆により、電解質の酸化分解を抑制し、ガス発生や電池容量といった電池性能の劣化を抑制しうることが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００３－１７３７７０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本願発明者らの研究により、従来の技術では、放電容量および電極抵抗に関するサイクル特性が十分でなく、更なる改善の余地があることがわかった。詳しくは、電極は、通常、電極活物質とともに、導電性材料などの電極活物質以外の他の電極構成材を含む。このような他の電極構成材が電解質などと反応してガスを発生させたり、かつ／またはその表面上に副生物を堆積させたりした。このため、充放電サイクル（すなわち充放電の繰り返し）により、放電容量が低下したり、かつ／または電極抵抗が上昇したりして、結果としてサイクル特性が低下した。

[0006] 本発明は、放電容量および電極抵抗に関するサイクル特性の低下をより十

分に防止できる二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、

電極活物質および導電性材料を含む電極を備え、

前記導電性材料の少なくとも一部が被覆材で覆われており、

前記被覆材の被覆量は０．０００８ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以上０．０６ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以下である、二次電池に関する。

発明の効果

[0008] 本発明の二次電池は、化学的な安定性が十分に向上し、結果として、放電容量および電極抵抗に関するサイクル特性の低下をより十分に防止できる。

発明を実施するための形態

[0009] ［二次電池］

本発明の二次電池は、電極活物質および導電性材料を含む特定の電極（以下、「本発明の電極」と称することがある）を備えている。本明細書中、「二次電池」は、充電および放電の繰り返しが可能な電池のことを指している。従って、本発明の一実施形態に係る二次電池は、その名称に過度に拘泥されるものでなく、例えば蓄電デバイスなどの電気化学デバイスも対象に含まれ得る。

[0010] 本発明の電極は、導電性材料の少なくとも一部が被覆材で覆われている導電性材料被覆構造を有する。このため、二次電池の化学的な安定性が十分に向上し、導電性材料と電解質などとの反応がより十分に防止され、ガスの発生および副生物の生成がより十分に防止される。その結果として、放電容量および電極抵抗に関するサイクル特性の低下がより十分に防止される。

[0011] 本明細書中において、放電容量に関するサイクル特性は、充放電サイクル（すなわち充放電の繰り返し）によっても、放電容量がより十分に維持される特性のことである。

電極抵抗に関するサイクル特性は、充放電サイクル（すなわち充放電の繰り返し）によっても、電極抵抗の上昇がより十分に防止される特性のことで

ある。

以下、放電容量に関するサイクル特性および電極抵抗に関するサイクル特性を包含して、「サイクル特性」と称することがある。

[0012] 本発明において導電性材料被覆構造を有する電極は正極に相当してもよいし、負極に相当してもよいし、または正極と負極の両方の電極に相当してもよい。詳しくは、正極のみが導電性材料被覆構造を有してもよいし、負極のみが導電性材料被覆構造を有してもよいし、または正極および負極の両方の電極が導電性材料被覆構造を有していてもよい。本発明において導電性材料被覆構造を有する電極は、サイクル特性のさらなる向上の観点から、少なくとも正極に相当することが好ましく、例えば、正極のみに相当してもよいし、または正極および負極の両方の電極に相当してもよい。

[0013] 導電性材料は「導電助剤」とも称され得る物質である。導電性材料としては、特に制限されるわけではなく、例えば、サーマルブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラックおよびアセチレンブラック等のカーボンブラック；黒鉛、カーボンナノチューブおよび気相成長炭素繊維等の炭素繊維；銅、ニッケル、アルミニウムおよび銀等の金属粉末；ならびにポリフェニレン誘導体などから選択される少なくとも１種を挙げることができる。より好適な態様では電極（特に正極）の導電性材料はカーボンブラック（特にケッチェンブラック）である。

[0014] 導電性材料の平均一次粒径は特に限定されず、例えば、１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下である。

[0015] 本明細書中、平均一次粒径は、導電性材料を電子顕微鏡で観察し、無作為に選んだ５０個の粒子を測長して算出される平均値を用いている。顕微鏡画像において、各粒子の端部から端部に線を引き、最大長さとなる２点間の距離を粒径とする。

[0016] 導電性材料は一次粒子および／または複数の一次粒子が集合した二次粒子から構成されていてもよい。導電性材料の少なくとも一部が被覆材で覆われているとは、このような粒子形態の導電性材料において、被覆材が少なくと

も一部の一次粒子表面に部分的または全体的に接触して存在していることを意味する。例えば、導電性材料の被覆材は、導電性材料における一次粒子の表面の少なくとも一部および／または一次粒子間の空隙の少なくとも一部に存在していてもよい。

[0017] 導電性材料の被覆材は、以下の材料Ｘ、Ｙまたはそれらの混合物を含む。当該被覆材は、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは材料Ｘを含み、より好ましくは材料Ｘのみからなっていてもよい。

[0018] 材料Ｘは、金属原子－炭素原子結合を１分子中、１つも含まない第１金属アルコキシドおよび金属原子－炭素原子結合を１分子中、１つ以上含む第２金属アルコキシドを少なくとも含む反応物であり、「有機無機ハイブリッド材料」とも称される材料である。

[0019] 本発明において、材料Ｘは、第１金属アルコキシドおよび第２金属アルコキシドをモノマー成分として少なくとも含む反応物である。詳しくは、本発明において、被覆材としての材料Ｘは、上記金属アルコキシドの各々から形成された複数の層が積層されたものではなく、上記金属アルコキシドの混合物の反応物からなる網の目構造（単層構造）を有している。材料Ｘは、適度に粗な網の目構造を有するため、より十分な柔軟性を有する。材料Ｘはさらに、導電性材料に対してより十分な密着性を有する。このため、材料Ｘはより十分な強度を有し、結果として、繰り返しの充放電によっても、被膜の剥がれがより十分に防止され、サイクル特性が向上するものと考えられる。材料Ｘが第１金属アルコキシドまたは第２金属アルコキシドの少なくとも一方を含まない場合、当該材料は、十分な柔軟性を有さなかったり、かつ／または導電性材料に対して十分な密着性を有さなかったりする。このため、当該材料は十分な強度を有さず、繰り返しの充放電により、比較的容易に剥がれ、サイクル特性が低下する。材料Ｘは、一部に未反応の第１金属アルコキシドおよび第２金属アルコキシドを含んでもよい。

[0020] 第１金属アルコキシドは、金属原子－炭素原子結合を１分子中、１つも含まない金属アルコキシドであり、当該金属が有する全ての手がアルコキシ基

（－ＯＲ[1]）と結合した金属アルコキシドである。第１金属アルコキシドにおいて、金属原子－炭素原子結合は金属原子と炭素原子との直接的な共有結合のことである。第１金属アルコキシドにおいて、金属原子－炭素原子結合を構成する炭素原子は、１価の炭化水素基（例えば、アルキル基およびアルケニル基）を構成する炭素原子または２価の炭化水素基（例えば、アルキレン基）を構成する炭素原子のことである。第１金属アルコキシドはこのような金属原子－炭素原子結合を１分子中、１つも有さない。このため、第１金属アルコキシドは、反応性が比較的高く、材料Ｘと導電性材料との界面において、主として、材料Ｘを導電性材料に対して比較的強固な結合により定着させる。

[0021] 第１金属アルコキシドは、詳しくは、以下の一般式（１）で表される化合物である。

[0022] [化1]

$$M^1(OR^1)_x \quad (1)$$

[0023] 式（１）中、Ｍ[1]は、金属原子であって、Ｓｉ、Ｔｉ、ＡｌまたはＺｒであり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくはＳｉまたはＴｉであり、より好ましくはＳｉである。

ｘはＭ[1]の価数である。Ｍ[1]がＳｉ、ＴｉまたはＺｒのとき、ｘは４である。Ｍ[1]がＡｌのとき、ｘは３である。

Ｒ[1]は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０のアルキル基または一般式：－Ｃ（Ｒ[2]）＝ＣＨ－ＣＯ－Ｒ[3]で表される基（式中、Ｒ[2]およびＲ[3]は、後述の通りである）であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～５のアルキル基、より好ましくは炭素原子数１～３のアルキル基である。Ｒ[1]としてのアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基等が挙げられる。ｘの数に応じた複数のＲ[1]について、全てのＲ[1]は、それぞれ独立して、

上記アルキル基から選択されてもよいし、または全てのR[1]は、上記アルキル基から選択された相互に同じ基であってもよい。

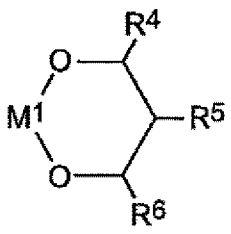
R[2]は、炭素原子数１～１０のアルキル基であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～５のアルキル基である。R[2]としてのアルキル基としては、R[1]としてのアルキル基と同様のアルキル基が挙げられる。

R[3]は炭素原子数１～３０のアルキル基、炭素原子数１～３０のアルキルオキシ基または炭素原子数１～３０のアルケニルオキシ基であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～２０（より好ましくは１～１０、さらに好ましくは１～５）のアルキル基、炭素原子数１０～３０（特に１４～２４）のアルキルオキシ基、または炭素原子数１０～３０（特に１４～２４）のアルケニルオキシ基である。R[3]としての好ましいアルキル基としては、R[1]としてのアルキル基と同様のアルキル基、ならびにウンデシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、ペンタデシル基、セチル基、ヘプタデシル基、ステアリル基、ノナデシル基、エイコシル基等が挙げられる。R[3]としてのアルキルオキシ基としては、例えば、式：－Ｏ－C_pH_{2p+1}（式中、ｐは１～３０の整数である）で表される基が挙げられる。R[3]としてのアルケニルオキシ基としては、例えば、式：－Ｏ－C_qH_{2q-1}（式中、ｑは１～３０の整数である）で表される基が挙げられる。

[0024] 式（１）中、複数のR[1]のうち、隣接する２つのR[1]は、アルキル基のとき、互いに結合して、当該２つのR[1]が結合する酸素原子および該酸素原子が結合するM[1]原子とともに、１つの環（例えば５～８員環、特に６員環）を形成してもよい。隣接する２つのR[1]が互いに結合してなる１つの環として、例えば、一般式（１Ｘ）で表される６員環が挙げられる。

[0025]

[化2]



(1X)

[0026] 式（１Ｘ）中、Ｒ[4]、Ｒ[5]およびＲ[6]は、それぞれ独立して、水素原子または炭素原子数１～１０のアルキル基であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは水素原子または炭素原子数１～５のアルキル基である。Ｒ[4]、Ｒ[5]およびＲ[6]の合計炭素原子数は通常、０～１２であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは２～８である。式（１Ｘ）中、Ｒ[4]、Ｒ[5]およびＲ[6]としてのアルキル基としては、Ｒ[1]としてのアルキル基と同様のアルキル基が挙げられる。

[0027] 第１金属アルコキシドとして、例えば、以下の一般式（１Ａ）、（１Ｂ）、（１Ｂ’）、（１Ｃ）および（１Ｄ）で表される化合物が挙げられる。第１金属アルコキシドは、サイクル特性のさらなる向上の観点から、一般式（１Ａ）、（１Ｂ）、（１Ｃ）または（１Ｄ）で表される化合物またはそれらの混合物であること好ましく、一般式（１Ａ）または（１Ｂ）で表される化合物またはそれらの混合物であることがより好ましく、一般式（１Ａ）で表される化合物またはそれらの混合物であることがさらに好ましい。

[0028] [化3]

$Si(OR^1)_4$ （１Ａ）

[0029] 式（１Ａ）中、Ｒ[1]は、それぞれ独立して、式（１）におけるＲ[1]と同様のＲ[1]である。Ｒ[1]は、それぞれ独立して、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～１０、より好ましくは１～５のアルキル基である。

[0030] このような一般式で表される化合物（１Ａ）の具体例を以下の表に示す。

[表1]

化合物（１Ａ）の具体例

化合物	R^1	R^1	R^1	R^1
１Ａ－１	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基
１Ａ－２	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基
１Ａ－３	ブチル基	ブチル基	ブチル基	ブチル基
１Ａ－４	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ基	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ基	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ基	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ基

[0031] [化4]

$$Ti(OR^1)_4 \qquad (1B)$$

[0032] 式（１Ｂ）中、R^1は、それぞれ独立して、式（１）におけるR^1と同様のR^1である。R^1は、サイクル特性のさらなる向上の観点から、それぞれ独立して、好ましくは炭素原子数１～１０のアルキル基または前記した一般式：－Ｃ（R^2）＝ＣＨ－ＣＯ－R^3で表される基（式中、R^2およびR^3はそれぞれ、一般式（１）で説明したR^2およびR^3と同様である）であり、より好ましくは炭素原子数１～１０（特に１～５）のアルキル基である。

式（１Ｂ）において、R^2およびR^3はそれぞれ、サイクル特性のさらなる向上の観点から、以下の基であることが好ましい。R^2は、炭素原子数１～１０のアルキル基であり、好ましくは炭素原子数１～５のアルキル基である。R^2としてのアルキル基としては、R^1としてのアルキル基と同様のアルキル基が挙げられる。R^3は炭素原子数１～３０のアルキル基であり、好ましくは炭素原子数１～２０（より好ましくは１～１０、さらに好ましくは１～５）のアルキル基である。R^3としての好ましいアルキル基としては、R^1としてのアルキル基と同様のアルキル基、ならびにウンデシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、ペンタデシル基、セチル基、ヘプタデシル基、ステアリル基、ノナデシル基、エイコシル基等が挙げられる。

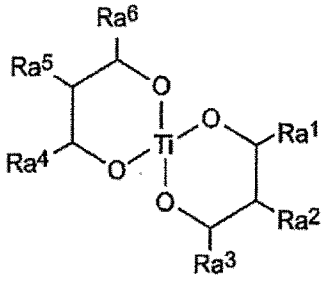
[0033] このような一般式で表される化合物（１Ｂ）の具体例を以下の表に示す。

[表2]

化合物（１Ｂ）の具体例

化合物	R^1	R^1	R^1	R^1
１Ｂ－１	ブチル基	ブチル基	ブチル基	ブチル基
１Ｂ－２	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ基	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ基	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ基	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ基
１Ｂ－３	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基
１Ｂ－４	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基
１Ｂ－５	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ基	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ基	$-C(CH_3)=CH-CO-CH_3$	$-C(CH_3)=CH-CO-CH_3$
１Ｂ－６	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ基	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ基	$-C(CH_3)=CH-CO-C_2H_5$	$-C(CH_3)=CH-CO-C_2H_5$
１Ｂ－７	ブチル基	ブチル基	$-C(CH_3)=CH-CO-CH_3$	$-C(CH_3)=CH-CO-CH_3$
１Ｂ－８	ブチル基	ブチル基	$-C(CH_3)=CH-CO-C_2H_5$	$-C(CH_3)=CH-CO-C_2H_5$
１Ｂ－９	エチル基	エチル基	$-C(CH_3)=CH-CO-CH_3$	$-C(CH_3)=CH-CO-CH_3$
１Ｂ－１０	エチル基	エチル基	$-C(CH_3)=CH-CO-C_2H_5$	$-C(CH_3)=CH-CO-C_2H_5$
１Ｂ－１１	メチル基	メチル基	$-C(CH_3)=CH-CO-CH_3$	$-C(CH_3)=CH-CO-CH_3$
１Ｂ－１２	メチル基	メチル基	$-C(CH_3)=CH-CO-C_2H_5$	$-C(CH_3)=CH-CO-C_2H_5$

[0034] [化5]



(1B')

[0035] 式（１Ｂ’）中、Ra^1、Ra^2、Ra^3、Ra^4、Ra^5およびRa^6は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素原子数１～１０のアルキル基であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～５のアルキル基である。Ra^1、Ra^2、Ra^3、Ra^4、Ra^5およびRa^6としてのアルキル基は、R^1としてのアルキル基と同様である。

[0036] このような一般式で表される化合物（１Ｂ’）の具体例を以下の表に示す。

[表3]

化合物（１Ｂ’）の具体例

化合物	Ra^1	Ra^2	Ra^3	Ra^4	Ra^5	Ra^6
１Ｂ’－１	n-ﾌﾟﾛﾋﾟﾙ基	エチル基	水素原子	n-ﾌﾟﾛﾋﾟﾙ基	エチル基	水素原子

[0037] [化6]

$$Al(OR^1)_3 \quad (1C)$$

[0038] 式（１Ｃ）中、Ｒ[1]は、それぞれ独立して、式（１）におけるＲ[1]と同様のＲ[1]である。Ｒ[1]は、正極活物質サイクル特性、の充填性および負荷特性のさらなる向上の観点から、それぞれ独立して、好ましくは炭素原子数１～１０のアルキル基または前記した一般式：－Ｃ（Ｒ[2]）＝ＣＨ－ＣＯ－Ｒ[3]で表される基（式中、Ｒ[2]およびＲ[3]はそれぞれ、一般式（１）で説明したＲ[2]およびＲ[3]と同様である）であり、より好ましくは炭素原子数１～１０（特に１～５）のアルキル基である。

式（１Ｃ）において、Ｒ[2]およびＲ[3]はそれぞれ、サイクル特性のさらなる向上の観点から、以下の基であることが好ましい。Ｒ[2]は、炭素原子数１～１０のアルキル基であり、好ましくは炭素原子数１～５のアルキル基である。Ｒ[2]としてのアルキル基としては、Ｒ[1]としてのアルキル基と同様のアルキル基が挙げられる。Ｒ[3]は炭素原子数１～３０のアルキルオキシ基または炭素原子数１～３０のアルケニルオキシ基であり、好ましくは炭素原子数１０～３０（特に１４～２４）のアルキルオキシ基、または炭素原子数１０～３０（特に１４～２４）のアルケニルオキシ基である。Ｒ[3]としてのアルキルオキシ基としては、例えば、式：－Ｏ－C_pH_{2p+1}（式中、ｐは１～３０の整数である）で表される基が挙げられる。Ｒ[3]としてのアルケニルオキシ基としては、例えば、式：－Ｏ－C_qH_{2q-1}（式中、ｑは１～３０の整数である）で表される基が挙げられる。

[0039] このような一般式で表される化合物（１Ｃ）の具体例を以下の表に示す。

[0040]

[表4]

化合物（１Ｃ）の具体例

化合物	R^1	R^1	R^1
１Ｃ－１	イソプロピル基	イソプロピル基	イソプロピル基
１Ｃ－２	Sec-ブチル基	Sec-ブチル基	Sec-ブチル基
１Ｃ－３	エチル基	エチル基	エチル基
１Ｃ－４	メチル基	メチル基	メチル基
１Ｃ－５	イソプロピル基	イソプロピル基	$-C(CH_3)=CH-CO-C_{18}H_{35}$
１Ｃ－６	イソプロピル基	イソプロピル基	$-C(CH_3)=CH-CO-C_{18}H_{37}$
１Ｃ－７	Sec-ブチル基	Sec-ブチル基	$-C(CH_3)=CH-CO-C_{18}H_{35}$
１Ｃ－８	Sec-ブチル基	Sec-ブチル基	$-C(CH_3)=CH-CO-C_{18}H_{37}$
１Ｃ－９	エチル基	エチル基	$-C(CH_3)=CH-CO-C_{18}H_{35}$
１Ｃ－１０	エチル基	エチル基	$-C(CH_3)=CH-CO-C_{18}H_{37}$
１Ｃ－１１	メチル基	メチル基	$-C(CH_3)=CH-CO-C_{18}H_{35}$
１Ｃ－１２	メチル基	メチル基	$-C(CH_3)=CH-CO-C_{18}H_{37}$

[0041] [化7]

$Zr(OR^1)_4$ （１Ｄ）

[0042] 式（１Ｄ）中、R^1は、それぞれ独立して、式（１）におけるR^1と同様のR^1である。R^1は、それぞれ独立して、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～１０、より好ましくは１～５のアルキル基である。

[0043] このような一般式で表される化合物（１Ｄ）の具体例を以下の表に示す。

[0044] [表5]

化合物（１Ｄ）の具体例

化合物	R^1	R^1	R^1	R^1
１Ｄ－１	イソプロピル基	イソプロピル基	イソプロピル基	イソプロピル基
１Ｄ－２	ブチル基	ブチル基	ブチル基	ブチル基
１Ｄ－３	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基
１Ｄ－４	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基

[0045] 一般式（１）で表される化合物（１）は、市販品として入手することもできるし、または公知の方法により製造することもできる。

例えば、化合物（１Ａ）は、市販品であるオルトケイ酸テトラエチル（東京化成工業社製）として入手することができる。

また例えば、化合物（１Ｂ）は、市販品であるオルトチタン酸テトラブチル（東京化成工業社製）、Ｔ－５０（日本曹達社製）として入手することができる。

また例えば、化合物（１Ｂ’）は、市販品であるＴＯＧ（日本曹達社製）として入手することができる。

また例えば、化合物（１Ｃ）は、市販品であるアルミニウムトリイソプロポキシド（関東化学社製）として入手することができる。

また例えば、化合物（１Ｄ）は、市販品であるジルコニウム（ＩＶ）テトラブトキシド（商品名ＴＢＺＲ、日本曹達社製）、ＺＲ－１８１（日本曹達社製）として入手することができる。

[0046] 材料Ｘにおける第１金属アルコキシドの含有量は通常、その全重量（例えば第１金属アルコキシドおよび第２金属アルコキシドの全重量）に対して、１重量％以上９９重量％以下であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは５重量％以上９５重量％以下である。材料Ｘは２種以上の第１金属アルコキシドを含んでもよく、その場合、それらの合計量が上記範囲内であればよい。材料Ｘにおける第１金属アルコキシドの含有量は、第１金属アルコキシドおよび第２金属アルコキシドの総配合量に対する第１金属アルコキシドの配合量の割合であってもよい。

[0047] 第２金属アルコキシドは、金属原子－炭素原子結合を１分子中、１つ以上（特に２つ以上、例えば２つ以上２０以下、特に２つ以上１２以下）含む金属アルコキシドである。第２金属アルコキシドにおいて、１つ以上（特に２つ以上）の金属原子－炭素原子結合を構成する炭素原子は、１価の炭化水素基（例えば、アルキル基およびアルケニル基）を構成する炭素原子および／または２価の炭化水素基（例えば、アルキレン基）を構成する炭素原子である。第２金属アルコキシドにおいて、１つ以上（特に２つ以上）の全ての金属原子－炭素原子結合を構成する炭素原子は、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは２価の炭化水素基（例えば、アルキレン基）を構成する炭素原子である。第２金属アルコキシドの金属原子は、サイクル特性の

さらなる向上の観点から、好ましくはケイ素である。第２金属アルコキシドはこのような金属原子－炭素原子結合を１分子中、１つ以上（特に２つ以上）含む。このため、第２金属アルコキシドは、密な網の目構造の形成を防止し、材料Ｘを、柔軟性を有する適度に粗な網の目構造にて形成する。詳しくは、例えば、第２金属アルコキシドにおいて、金属原子－炭素原子結合を構成する炭素原子が２価の炭化水素基（例えば、アルキレン基）を構成する炭素原子である場合、材料Ｘの「柔軟性」および「適度な粗」は、サイクル特性のさらなる向上の観点から、第２金属アルコキシドが有する２価の炭化水素基３０に基づくことが好ましい。この結果、本発明において導電性材料は、電子の受け渡しを担うイオン（特にリチウムイオン）が当該材料Ｘを透過する際のイオン伝導性が十分に向上するものと考えられる）。材料Ｘが第２金属アルコキシドを含まない場合、材料Ｘは、比較的密な網の目構造となり、サイクル特性が低下する。

[0048] 第２金属アルコキシドにおける金属原子－炭素原子結合を構成する炭素原子が２価の炭化水素基を構成する炭素原子である場合において、好ましい第２金属アルコキシドは、１分子中、以下の一般式（２）で表されるトリアルコキシシリル基を２つ以上有する化合物である。

[0049] [化8]

$$-Si(OR^{21})_3 \qquad (2)$$

[0050] 式（２）中、R^{21}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０のアルキル基であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～５のアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数１～３のアルキル基である。このようなアルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基等が挙げられる。複数のR^{21}について、全てのR^{21}は、それぞれ独立して、上記アルキル基から選択されてもよいし、または全てのR^{21}は、上記アルキル基から選択された相互

に同じ基であってもよい。

[0051] 第２金属アルコキシドが有するトリアルコキシシリル基は、それぞれ独立して、上記一般式（２）のトリアルコキシシリル基から選択されてもよいし、または相互に同じ基であってもよい。

[0052] このような一般式（２）で表されるトリアルコキシシリル基の具体例を以下の表に示す。

[0053] [表6]

一般式（２）の基の具体例

基	R^{21}	R^{21}	R^{21}
２Ａ－１	メチル基	メチル基	メチル基
２Ａ－２	エチル基	エチル基	エチル基
２Ａ－３	イソプロピル基	イソプロピル基	イソプロピル基
２Ａ－４	ブチル基	ブチル基	ブチル基

[0054] 第２金属アルコキシドにおける２つ以上の全ての金属原子－炭素原子結合を構成する炭素原子が２価の炭化水素基を構成する炭素原子である場合において、第２金属アルコキシドは、例えば、以下の一般式（２Ａ）、（２Ｂ）、（２Ｃ）、（２Ｅ）もしくは（２Ｆ）で表される化合物またはこれらの混合物であってもよい。これらのうち、第２金属アルコキシドは、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは一般式（２Ａ）、（２Ｂ）もしくは（２Ｃ）で表される化合物またはこれらの混合物、より好ましくは一般式（２Ａ）もしくは（２Ｂ）で表される化合物またはこれらの混合物、さらに好ましくは、一般式（２Ａ）で表される化合物である。

[0055] 第２金属アルコキシドにおける２つ以上の全ての金属原子－炭素原子結合を構成する炭素原子が１価の炭化水素基を構成する炭素原子である場合において、第２金属アルコキシドは、例えば、以下の一般式（２Ｄ）で表される化合物、またはこれらの混合物であってもよい。

[0056] [化9]

$$(R^{211}O)_3Si-R^{31}-Si(OR^{212})_3 \quad (2A)$$

[0057] 式（２Ａ）中、R^{211}およびR^{212}は、それぞれ独立して、式（２）におけ

るR^{21}と同様の基である。詳しくは、３つのR^{211}および３つのR^{212}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０のアルキル基であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～５のアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数１～３のアルキル基である。３つのR^{211}および３つのR^{212}は、それぞれ独立して、上記一般式（２）のR^{21}から選択されてもよいし、または相互に同じ基であってもよい。

R^{31}は、炭素原子数１～２０の２価の炭化水素基であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基であり、より好ましくは炭素原子数２～８の２価の炭化水素基である。R^{31}としての２価の炭化水素基は、２価飽和脂肪族炭化水素基（例えばアルキレン基）であってもよいし、または２価不飽和脂肪族炭化水素基（例えばアルケニレン基）であってもよい。R^{31}としての２価の炭化水素基は、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは２価飽和脂肪族炭化水素基（特にアルキレン基）である。R^{31}としての２価の飽和脂肪族炭化水素基（特にアルキレン基）として、例えば、－（CH_2）$_p$－（式中、ｐは１～１０、より好ましくは２～８の整数である）で表される基等が挙げられる。

[0058] このような一般式で表される化合物（２Ａ）の具体例を以下の表に示す。

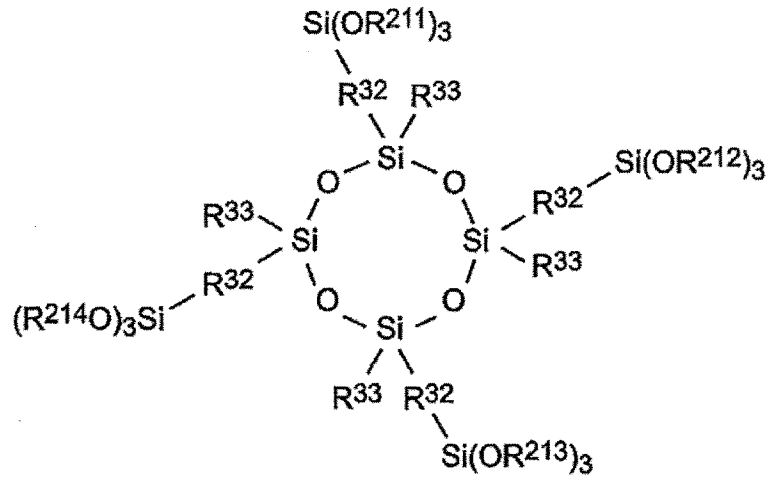
[0059] [表7]

化合物（２Ａ）の具体例

化合物	R^{211}	R^{211}	R^{211}	R^{31}	R^{212}	R^{212}	R^{212}
２Ａ－１	メチル基	メチル基	メチル基	$-CH_2CH_2-$	メチル基	メチル基	メチル基
２Ａ－２	メチル基	メチル基	メチル基	$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$	メチル基	メチル基	メチル基
２Ａ－３	エチル基	エチル基	エチル基	$-CH_2CH_2-$	エチル基	エチル基	エチル基
２Ａ－４	エチル基	エチル基	エチル基	$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$	エチル基	エチル基	エチル基

[0060]

[化10]



(2B)

[0061] 式（２Ｂ）中、Ｒ^{211}、Ｒ^{212}、Ｒ^{213}およびＲ^{214}は、式（２）におけるＲ^{21}と同様の基である。詳しくは、３つのＲ^{211}，３つのＲ^{212}，３つのＲ^{213}および３つのＲ^{214}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０のアルキル基であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～５のアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数１～３のアルキル基である。３つのＲ^{211}，３つのＲ^{212}，３つのＲ^{213}および３つのＲ^{214}は、それぞれ独立して、上記一般式（２）のＲ^{21}から選択されてもよいし、または相互に同じ基であってもよい。

Ｒ^{32}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～２０の２価の炭化水素基であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基であり、より好ましくは炭素原子数６～１０の２価の炭化水素基である。Ｒ^{32}としての２価の炭化水素基は、２価飽和脂肪族炭化水素基（例えばアルキレン基）であってもよいし、または２価不飽和脂肪族炭化水素基（例えばアルケニレン基）であってもよい。Ｒ^{32}としての２価の炭化水素基は、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは２価飽和脂肪族炭化水素基（特にアルキレン基）である。Ｒ^{32}としての２価の飽和脂肪族炭化水素基（特にアルキレン基）として、例えば、－（CH_2）$_q$－（式中、ｑは１～１０、より好ましくは６～１０の整数である）で表される基

等が挙げられる。全てのR^{32}は、それぞれ独立して、当該R^{32}から選択されてもよいし、または相互に同じ基であってもよい。

R^{33}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０の１価の炭化水素基であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～５の１価の炭化水素基であり、より好ましくは炭素原子数１～３の１価の炭化水素基である。R^{33}としての１価の炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基（例えばアルキル基）であってもよいし、または不飽和脂肪族炭化水素基（例えばアルケニル基）であってもよい。R^{33}としての１価の炭化水素基は、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは飽和脂肪族炭化水素基（特にアルキル基）である。R^{33}としての１価の飽和脂肪族炭化水素基（特にアルキル基）として、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基等が挙げられる。全てのR^{33}は、それぞれ独立して、当該R^{33}から選択されてもよいし、または相互に同じ基であってもよい。

[0062] このような一般式で表される化合物（２Ｂ）の具体例を以下の表に示す。

[0063] [表8]

化合物（２Ｂ）の具体例

化合物	３つのR^{211}，３つのR^{212}，３つのR^{213}，３つのR^{214}	４つのR^{32}	４つのR^{33}
２Ｂ－１	メチル基	$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$	メチル基
２Ｂ－２	エチル基	$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$	メチル基

[0064] [化11]

$$(R^{211}O)_3Si-R^{34}-NH-R^{35}-NH-R^{36}-Si(OR^{212})_3 \quad (2C)$$

[0065] 式（２Ｃ）中、R^{211}およびR^{212}は、式（２）におけるR^{21}と同様の基である。詳しくは、３つのR^{211}，および３つのR^{212}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０のアルキル基であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～５のアルキル基であり、より好ましくは

炭素原子数１～３のアルキル基である。３つのR^{211}および３つのR^{212}は、それぞれ独立して、上記一般式（２）のR^{21}から選択されてもよいし、または相互に同じ基であってもよい。

R^{34}、R^{35}、およびR^{36}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～５の２価の炭化水素基である。R^{34}、R^{35}、およびR^{36}としての２価の炭化水素基は、２価飽和脂肪族炭化水素基（例えばアルキレン基）であってもよいし、または２価不飽和脂肪族炭化水素基（例えばアルケニレン基）であってもよい。R^{34}、R^{35}、およびR^{36}としての２価の炭化水素基は、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは２価飽和脂肪族炭化水素基（特にアルキレン基）である。R^{34}、R^{35}、およびR^{36}としての２価の飽和脂肪族炭化水素基（特にアルキレン基）として、例えば、－（CH_2）$_r$－（式中、ｒは１～１０、より好ましくは１～５の整数である）で表される基等が挙げられる。全てのR^{34}、R^{35}、およびR^{36}は、それぞれ独立して、上記２価の炭化水素基から選択されてもよいし、または相互に同じ基であってもよい。R^{34}、R^{35}、およびR^{36}の総炭素原子数は、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは３～２０、より好ましくは６～１０である。

[0066] このような一般式で表される化合物（２Ｃ）の具体例を以下の表に示す。

[0067] [表9]

化合物（２Ｃ）の具体例

化合物	３つのR^{211}，３つのR^{212}	R^{34}	R^{35}	R^{36}
２Ｃ－１	メチル基	$-CH_2CH_2CH_2-$	$-CH_2CH_2-$	$-CH_2CH_2CH_2-$
２Ｃ－２	エチル基	$-CH_2CH_2CH_2-$	$-CH_2CH_2-$	$-CH_2CH_2CH_2-$

[0068] [化12]

$(R^{211})_2-Si(OR^{212})_2$ （２Ｄ）

[0069] 式（２Ｄ）中、R^{211}およびR^{212}は、それぞれ独立して、式（２）におけるR^{21}と同様の基である。詳しくは、２つのR^{211}および２つのR^{212}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０のアルキル基であり、サイクル特性の

さらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～５のアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数１～３のアルキル基である。２つのR^{211}および２つのR^{212}は、それぞれ独立して、上記一般式（２）のR^{21}から選択されてもよいし、または相互に同じ基であってもよい。

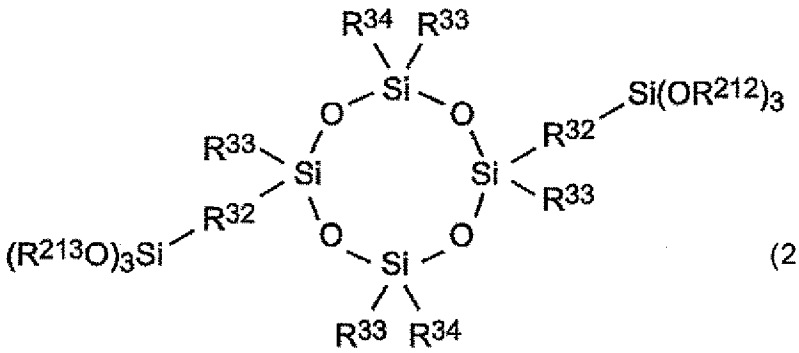
[0070] このような一般式で表される化合物（２Ｄ）の具体例を以下の表に示す。

[0071] [表10]

化合物（２Ｄ）の具体例

化合物	２つのR^{211}	２つのR^{212}
２Ｄ－１	メチル基	メチル基
２Ｄ－２	メチル基	エチル基

[0072] [化13]



(2E)

[0073] 式（２Ｅ）中、R^{212}およびR^{213}は、式（２）におけるR^{21}と同様の基である。詳しくは、３つのR^{212}および ３つのR^{213}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０のアルキル基であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～５のアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数１～３のアルキル基である。３つのR^{212}および３つのR^{213}は、それぞれ独立して、上記一般式（２）のR^{21}から選択されてもよいし、または相互に同じ基であってもよい。

R^{32}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～２０の２価の炭化水素基であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基であり、より好ましくは炭素原子数４～８の２価の炭化水素基である。R^{32}としての２価の炭化水素基は、２価飽和脂肪族炭化水

素基（例えばアルキレン基）であってもよいし、または２価不飽和脂肪族炭化水素基（例えばアルケニレン基）であってもよい。R^{32}としての２価の炭化水素基は、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは２価飽和脂肪族炭化水素基（特にアルキレン基）である。R^{32}としての２価の飽和脂肪族炭化水素基（特にアルキレン基）として、例えば、－（CH_2）$_q$－（式中、ｑは１～２０、好ましくは１～１０、より好ましくは４～８の整数である）で表される基等が挙げられる。全てのR^{32}は、それぞれ独立して、当該R^{32}から選択されてもよいし、または相互に同じ基であってもよい。

R^{33}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０の１価の炭化水素基であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～５の１価の炭化水素基であり、より好ましくは炭素原子数１～３の１価の炭化水素基である。R^{33}としての１価の炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基（例えばアルキル基）であってもよいし、または不飽和脂肪族炭化水素基（例えばアルケニル基）であってもよい。R^{33}としての１価の炭化水素基は、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは飽和脂肪族炭化水素基（特にアルキル基）である。R^{33}としての１価の飽和脂肪族炭化水素基（特にアルキル基）として、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基等が挙げられる。全てのR^{33}は、それぞれ独立して、当該R^{33}から選択されてもよいし、または相互に同じ基であってもよい。

R^{34}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～３０の１価の炭化水素基であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～１０の１価の炭化水素基であり、より好ましくは炭素原子数１～５の１価の炭化水素基である。R^{34}としての１価の炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基（例えばアルキル基）であってもよいし、または不飽和脂肪族炭化水素基（例えばアルケニル基）であってもよい。R^{34}としての１価の炭化水素基は、

サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは飽和脂肪族炭化水素基（特にアルキル基）である。R^{34}としての１価の飽和脂肪族炭化水素基（特にアルキル基）として、例えば、メチル基、エチル基、－プロピル、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等が挙げられる。全てのR^{34}は、それぞれ独立して、当該R^{34}から選択されてもよいし、または相互に同じ基であってもよい。

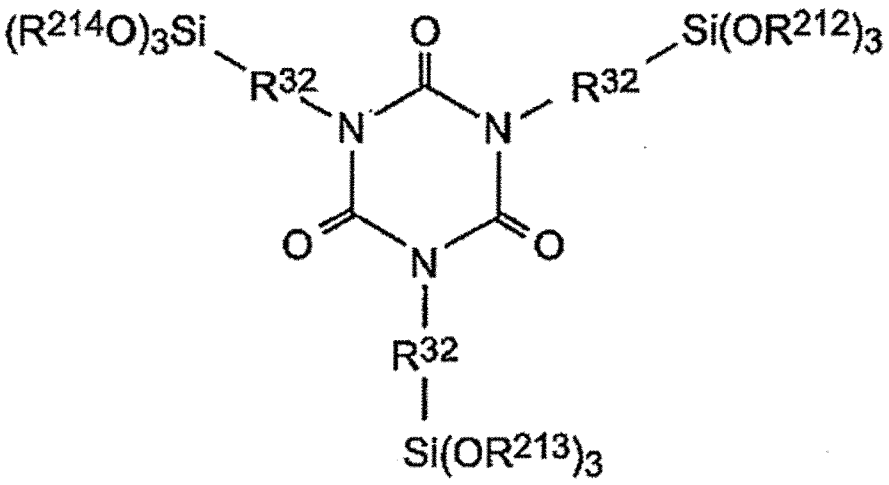
[0074] このような一般式で表される化合物（２Ｅ）の具体例を以下の表に示す。

[0075] [表11]

化合物（２Ｅ）の具体例

化合物	３つのR^{212}, ３つのR^{213}	２つのR^{32}	４つのR^{33}	２つのR^{34}
２Ｅ－１	メチル基	$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$	メチル基	エチル基
２Ｅ－２	エチル基	$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$	メチル基	エチル基

[0076] [化14]



(2F)

[0077] 式（２Ｆ）中、R^{212}、R^{213}およびR^{214}は、それぞれ独立して、式（２

）におけるＲ^{21}と同様の基である。詳しくは、３つのＲ^{212}、３つのＲ^{213}および３つのＲ^{214}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０のアルキル基であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～５のアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数１～３のアルキル基である。３つのＲ^{212}、３つのＲ^{213}および３つのＲ^{214}は、それぞれ独立して、上記一般式（２）のＲ^{21}から選択されてもよいし、または相互に同じ基であってもよい。

Ｒ^{32}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～２０の２価の炭化水素基であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基であり、より好ましくは炭素原子数１～５の２価の炭化水素基である。Ｒ^{32}としての２価の炭化水素基は、２価飽和脂肪族炭化水素基（例えばアルキレン基）であってもよいし、または２価不飽和脂肪族炭化水素基（例えばアルケニレン基）であってもよい。Ｒ^{32}としての２価の炭化水素基は、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは２価飽和脂肪族炭化水素基（特にアルキレン基）である。Ｒ^{32}としての２価の飽和脂肪族炭化水素基（特にアルキレン基）として、例えば、－（CH_2）$_q$－（式中、ｑは１～１０、より好ましくは１～５の整数である）で表される基等が挙げられる。全てのＲ^{32}は、それぞれ独立して、当該Ｒ^{32}から選択されてもよいし、または相互に同じ基であってもよい。

[0078] このような一般式で表される化合物（２Ｆ）の具体例を以下の表に示す。

[0079] [表12]

化合物（２Ｆ）の具体例

化合物	３つのＲ^{212}	３つのＲ^{213}	３つのＲ^{214}	３つのＲ^{32}
２Ｆ－１	メチル基	メチル基	メチル基	$-CH_2CH_2CH_2-$
２Ｆ－２	エチル基	エチル基	エチル基	$-CH_2CH_2CH_2-$

[0080] 一般式（２Ａ）で表される化合物（２Ａ）、一般式（２Ｂ）で表される化合物（２Ｂ）、一般式（２Ｃ）で表される化合物（２Ｃ）、一般式（２Ｄ）で表される化合物（２Ｄ）、一般式（２Ｅ）で表される化合物（２Ｅ）および一般式（２Ｆ）で表される化合物（２Ｆ）は、市販品として入手すること

もできるし、または公知の方法により製造することもできる。

例えば、化合物（２Ａ）は、市販品である１，２－ビス（トリメトキシシリル）エタン（東京化成工業社製）、１，６－ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン（東京化成工業社製）として入手することができる。

また例えば、化合物（２Ｃ）は、市販品であるＸ－１２－５２６３ＨＰ（信越化学工業社製）として入手することができる。

また例えば、化合物（２Ｄ）は、市販品であるジメチルジメトキシシラン（東京化成社製）として入手することができる。

また例えば、化合物（２Ｆ）は、市販品であるトリス［３－（トリメトキシシリル）－プロピル］イソシアヌレート（東京化成社製）として入手することができる。

[0081] 第２金属アルコキシドは、例えば、一般式（２Ａ）、（２Ｂ）、（２Ｃ）、（２Ｄ）、（２Ｅ）もしくは（２Ｆ）で表される化合物、またはこれらの混合物であってもよい。第２金属アルコキシドは、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは一般式（２Ａ）、（２Ｂ）、（２Ｃ）もしくは（２Ｄ）で表される化合物、またはこれらの混合物であり、より好ましくは一般式（２Ａ）もしくは（２Ｄ）で表される化合物、またはこれらの混合物である。

[0082] 第２金属アルコキシドは、金属原子－炭素原子結合を１分子中、１つのみ含む金属アルコキシドである場合、例えば、当該金属が有する手のうち、１つの手は１価の炭化水素基（－R^{12}）と結合し、かつ残りの全ての手はアルコキシ基（－OR^{11}）と結合したアルコキシド化合物である。このような第２金属アルコキシドを金属アルコキシド２’と称することがある。金属アルコキシド２’において、金属原子－炭素原子結合は金属原子と炭素原子との直接的な共有結合のことである。金属アルコキシド２’において、金属原子－炭素原子結合を構成する炭素原子は、１価の炭化水素基（例えば、アルキル基およびアルケニル基）を構成する炭素原子である。金属アルコキシド２’はこのような金属原子－炭素原子結合を１分子中、１つのみ含む。金属ア

ルコキシド２’の金属原子はケイ素である。金属アルコキシド２’は、材料Ｘの表面自由エネルギーを低減させ、材料Ｘの表面に、より十分な滑り性を付与する。このような十分な滑り性は、金属アルコキシド２’が有する１価の炭化水素基（例えば一般式（３）におけるR^{12}）に基づくものと考えられる。

[0083] 金属アルコキシド２’は、詳しくは、以下の一般式（３）で表される化合物である。

[0084] [化15]

$$R^{12}-Si(OR^{11})_3 \quad (3)$$

[0085] 式（３）中、R^{11}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０のアルキル基であり、正極活物質の充填性および負荷特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１～５のアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数１～３のアルキル基である。このようなアルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基等が挙げられる。全てのR^{11}は、それぞれ独立して、上記アルキル基から選択されてもよいし、または全てのR^{11}は、上記アルキル基から選択された相互に同じ基であってもよい。

R^{12}は、炭素原子数８～３０の１価の炭化水素基であり、正極活物質の充填性および負荷特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数１２～２４の１価の炭化水素基であり、より好ましくは炭素原子数１４～２０の１価の炭化水素基である。R^{12}としての１価の炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基（例えばアルキル基）であってもよいし、または不飽和脂肪族炭化水素基（例えばアルケニル基）であってもよい。R^{12}としての１価の炭化水素基は、正極活物質の充填性および負荷特性のさらなる向上の観点から、好ましくは飽和脂肪族炭化水素基（特にアルキル基）である。R^{12}としての１価の飽和脂肪族炭化水素基（特にアルキル基）として、例えば、オクチル基

、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等が挙げられる。

[0086] このような一般式で表される化合物（３）の具体例を以下の表に示す。

[0087] [表13]

化合物（３）の具体例

化合物	R^{12}	R^{11}	R^{11}	R^{11}
３Ａ－１	オクタデシル基	メチル基	メチル基	メチル基
３Ａ－２	ヘキサデシル基	メチル基	メチル基	メチル基
３Ａ－３	デシル基	メチル基	メチル基	メチル基
３Ａ－４	オクタデシル基	エチル基	エチル基	エチル基
３Ａ－５	ヘキサデシル基	エチル基	エチル基	エチル基
３Ａ－６	デシル基	エチル基	エチル基	エチル基

[0088] 一般式（３）で表される化合物（３）は、市販品として入手することもできるし、または公知の方法により製造することもできる。

例えば、化合物（３）は、市販品であるオクタデシルトリメトキシシラン（東京化成工業社製）、ヘキサデシルトリメトキシシラン（東京化成工業社製）、デシルトリメトキシシラン（東京化成工業社製）として入手することができる。

[0089] 導電性材料の被覆材としての材料Ｘにおける第２金属アルコキシドの含有量（特に後述の金属アルコキシド２’以外の第２金属アルコキシドの含有量）は通常、その全重量（例えば第１金属アルコキシドおよび第２金属アルコキシドの全重量）に対して、１重量％以上９９重量％以下であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは５重量％以上９５重量％以下である。材料Ｘは２種以上の第２金属アルコキシドを含んでもよく、その場合、それらの合計量が上記範囲内であればよい。材料Ｘにおける第２金属アルコキシドの含有量は、第１金属アルコキシドおよび第２金属アルコキシドの全配重量に対する第２金属アルコキシドの配合量の割合であってもよい。

[0090] 材料Ｙは、Ｌｉ（リチウム）と、第２族元素、遷移金属元素、希土類元素、第１３族元素、第１４族元素および第１５族元素からなる群（以下、「群

Ｉ」と称することがある）から選択される１種以上の元素と、を含むリチウム含有複合酸化物である。

[0091] 第２族元素としては、例えば、Ｍｇ（マグネシウム）等が挙げられる。

遷移金属元素としては、例えば、Ｗ（タングステン）等が挙げられる。

希土類元素としては、例えば、Ｃｅ（セリウム）等が挙げられる。

第１３族元素としては、例えば、ＡＩ（アルミニウム）等が挙げられる。

第１４族元素としては、例えば、Ｂ（ホウ素）、Ｓｉ（ケイ素）等が挙げられる。

第１５族元素としては、例えば、Ｐ（リン）等が挙げられる。

[0092] 材料Ｙとしてのリチウム含有複合酸化物は、例えば、一般式（４）で表される化合物であってもよい。

[化16]

$$Li_aM_bO_c \qquad (4)$$

[0093] 式中（４）、Ｍは、上記した群Ｉからなる群から選択される１種以上の元素であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは遷移金属元素、第１４族元素および第１５族元素からなる群（以下、「群ＩＩ」と称することがある）から選択される１種以上の元素であり、より好ましくはＷ（タングステン）、Ｂ（ホウ素）、Ｓｉ（ケイ素）およびＰ（リン）からなる群（以下、「群ＩＩＩ」と称することがある）から選択される１種以上の元素であり、さらに好ましくは第１４族元素からなる群から選択される１種以上の元素であり、特に好ましくはＢ（ホウ素）を含み、最も好ましくはＢ（ホウ素）のみを含んでもよい。

[0094] 式（４）中、ａは１以上４以下の整数であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは２以上３以下の整数である。

ｂは１以上５以下の整数であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは２以上４以下の整数である。Ｍが２種以上の元素である場合、ｂは各元素に関する値の合計数である。

ｃは２以上８以下の整数であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは３以上７以下の整数である。

[0095] 材料Ｙについて、このような一般式で表される化合物（４）の具体例として、例えば、$Li_2B_2O_4$、Li_3BO_3、$Li_2B_4O_7$、Li_4SiO_4等が挙げられる。

[0096] 一般式（４）で表される化合物（４）は、市販品として入手することもできるし、または公知の方法により製造することもできる。

[0097] 導電性材料の少なくとも一部が被覆材で覆われていることは、顕微鏡観察により確認することができ、詳しくはＳＴＥＭ－ＥＤＸ（走査透過型電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscope）－エネルギー分散型Ｘ線分光法（Energy Dispersive X-ray Spectrometer））により確認することができる。

[0098] 導電性材料への被覆材の被覆は、導電性材料を、所定の被覆材原料を含む溶液とともに、撹拌した後、溶媒を除去することにより達成することができる。所定の被覆材原料は、被覆材の種類に応じて異なる。例えば、被覆材が材料Ａである場合、所定の被覆材原料は所定の金属アルコキシド（例えば少なくとも第１金属アルコキシドおよび第２金属アルコキシドを含み、所望により金属アルコキシド２’をさらに含む）である。また例えば、被覆材が材料Ｂである場合、所定の被覆材原料は所定のリチウム含有複合酸化物（例えば一般式（４）で表される化合物）である。また例えば、被覆材が材料Ａおよび材料Ｂの複合材料である場合、所定の被覆材原料は所定の金属アルコキシド（例えば少なくとも第１金属アルコキシドおよび第２金属アルコキシドを含み、所望により金属アルコキシド２’をさらに含む）および所定のリチウム含有複合酸化物（例えば一般式（４）で表される化合物）の混合物である。

[0099] 導電性材料の被覆材に含まれる材料Ｘまたは材料Ｙにおける金属原子－炭素原子の結合状態はＸＰＳ（X-ray Photoelectron Spectroscopy（Ｘ線光電子分光法））によるスペクトル分析で確認できる。従って、例えば、第１お

よび第２のアルコキシド金属の結合状態はＸＰＳにより検出することができる。

[0100] 被覆材原料は通常、溶媒に溶解されて使用される。溶媒としては、被覆材原料を溶解可能な限り特に限定されず、例えば、ケトン類、モノアルコール類、エーテル類、グリコール類またはグリコールエーテル類であってもよい。好ましい態様において、溶媒は、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン等のケトン類；メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、イソ－ブチルアルコール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、２－メチル－２－ペンタノール等のモノアルコール類；２－メトキシエタノール、２－エトキシエタノール、２－ブトキシエタノール等のエーテル類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、またはジエチレングリコールモノヘキシルエーテル等のグリコールエーテル類であり得る。好ましい溶媒はケトン類である。また、水を必要に応じて含んでいても良い。上記溶媒は、１種のみを用いても、または２種以上を用いてもよい。溶媒は種々の添加剤、例えば触媒、ｐＨ調整剤、安定化剤、増粘剤等を含んでいてもよい。上記添加剤としては、例えば、ホウ酸化合物等の酸化合物、アンモニア化合物等の塩基化合物が挙げられる。

[0101] 撹拌後、詳しくは、加熱乾燥することにより、溶媒が除去され、導電性材料への被覆材の被覆が達成される。例えば、被覆材が材料Ｘである場合、加熱乾燥により、少なくとも第１金属アルコキシドおよび第２金属アルコキシドの脱アルコール反応が起こり、網の目構造を有する材料Ｘが導電性材料表面に形成される。また例えば、被覆材が材料Ｙである場合、加熱乾燥により、溶媒が除去され、材料Ｙの導電性材料表面への付着が達成される。なお、

被覆する方法は導電性材料への被覆が達成されれば前記方法に限ったものでなく、スプレーや乾式混合などの塗布法によりなされてもよい。撹拌後、加熱乾燥前において、導電性材料を濾別および洗浄してもよい。洗浄は、残存する触媒除去のために行う。例えば、濾過による残渣を洗浄溶媒と接触させることにより行う。洗浄溶媒は特に限定されず、例えば、アセトンであってもよい。

[0102] 撹拌時の混合物の温度は、導電性材料の表面に被覆材原料が均一に存在し得る限り特に限定されず、例えば、１０℃以上７０℃以下であり、好ましくは１５℃以上３５℃以下である。

撹拌時間もまた、導電性材料の表面に被覆材原料が均一に存在し得る限り特に限定されず、例えば、１０分以上５時間以下であり、好ましくは３０分以上３時間以下である。

[0103] 加熱乾燥において、加熱温度は通常、１５℃以上（特に１５℃以上２５０℃以下）であり、溶媒除去の観点から、好ましくは１５℃以上２００℃以下である。加熱時間は通常、３０分以上（特に３０分以上２４時間以下）であり、溶媒除去の観点から、好ましくは６０分以上１２時間以下である。

[0104] 導電性材料被覆構造を有する電極において、導電性材料に対する被覆材の被覆量は０．０００８ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以上０．０６ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以下であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは０．０００８ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以上０．０５ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以下であり、より好ましくは０．０００８ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以上０．０３５ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以下であり、さらに好ましくは０．０００８ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以上０．０１５ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以下である。導電性材料への被覆量が多すぎる場合、抵抗が大きくなり過ぎる問題が発生し、サイクル特性の劣化を招く。一方で、当該被覆量が少なすぎる場合、導電性材料上での電解質の分解を招き、その副生成物が堆積することによる抵抗上昇を引き起こす結果となり、サイクル特性の劣化を招く。本発明においては、導電性材料への被覆量を上記のように制御することで、サイクル後の高い容量維持率および抵抗上昇率の抑制を実現できる。

[0105] 導電性材料に対する被覆材の被覆量は、溶媒に溶解させる被覆原料の量を調整することにより、制御することができる。

[0106] 導電性材料に対する被覆材の被覆量は、被覆材が材料Ｘである場合、導電性材料の表面積について単位面積あたりの、材料Ｘを構成する第１金属アルコキシドおよび第２金属アルコキシドの総配合量を用いている。

導電性材料に対する被覆材の被覆量は、被覆材が材料Ｙである場合、導電性材料の表面積について単位面積あたりの、材料Ｙの総配合量を用いている。

[0107] 例えば、導電性材料に対する被覆材の被覆量は以下の式により算出される。

導電性材料に対する被覆材の被覆量［ｍｍｏｌ／m^2］＝Ａ／Ｂ

上記式中、Ａは以下の式により算出される。

Ａ［ｍｍｏｌ］＝１０００×（電極の被覆材含有量［ｇ］－電極活物質の被覆材含有量［ｇ］）÷被覆材の分子量

Ｂは、電極に含まれる導電性材料の表面積［m^2］である。

なお、上記Ａの算出式は、電極活物質が後述のような電極活物質被覆構造を有する場合における式であるが、電極活物質が後述のような電極活物質被覆構造を有しない場合においては、上記Ａの算出式において、電極活物質の被覆材含有量［ｇ］＝０となる。

[0108] 電極の被覆材含有量の測定方法は、特に限定されず、例えば、電極を、誘導結合プラズマ発光分光分析装置に供することで、電極に含まれる被覆材含有量を算出することができる。

[0109] 電極活物質の被覆材含有量の測定方法は、特に限定されず、例えば、以下の方法により電極活物質の被覆材含有量を算出することができる。

電極を膨潤・溶解できるｎ－メチルピロリドンなどに、電極を浸漬させ、電極から電極活物質のみを抽出し、これを、電極の被覆材含有量の測定方法と同様の方法により、発光分光分析することで、電極活物質の被覆材含有量を算出する。

[0110] 本発明において、導電性材料被覆構造を有する電極は、電極活物質の少なくとも一部が被覆材で覆われている電極活物質被覆構造を有していてもよいし、または有していなくてもよい。導電性材料被覆構造を有する電極が電極活物質被覆構造を有し、かつ電極活物質の被覆材含有量を特定の範囲内とすることにより、サイクル特性をさらに向上させることができる。例えば、導電性材料被覆構造を有する電極が正極であって、当該正極が電極活物質被覆構造を有する場合、電極活物質は正極活物質のことである。また例えば、導電性材料被覆構造を有する電極が負極であって、当該負極が電極活物質被覆構造を有する場合、電極活物質は負極活物質のことである。

[0111] 正極活物質は、正極と負極との間で移動して電子の受け渡しを担うイオンの吸蔵放出に資する物質であり、電池容量の増大の観点から、リチウムイオンの吸蔵放出に資する物質であることが好ましい。かかる観点でいえば、正極活物質は例えばリチウム含有複合酸化物であってもよい。より具体的には、正極活物質は、リチウムと、コバルト、ニッケル、マンガンおよび鉄から成る群から選択される少なくとも１種の遷移金属とを含むリチウム遷移金属複合酸化物であることが好ましい。例えば、正極活物質はコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、リン酸鉄リチウム、または、それらの遷移金属の一部を別の金属で置き換えたものであってよい。このような正極活物質は、単独種として含まれてよいものの、二種以上が組み合わされて含まれていてもよい。より好適な態様では正極活物質に含まれる正極活物質芯材がニッケル酸リチウム（ＮＣＡ）となっている。正極活物質の平均一次粒径は特に限定されず、例えば、１μｍ以上、５０μｍ以下、特に３μｍ以上、３０μｍ以下であってもよい。

[0112] 負極活物質は、リチウムイオンの吸蔵放出に資する物質であることが好ましい。かかる観点でいえば、負極活物質は例えば各種の炭素材料、酸化物、または、リチウム合金などであってもよい。負極活物質の各種の炭素材料としては、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛）、ハードカーボン、ソフトカーボン、ダイヤモンド状炭素などを挙げることができる。特に、黒鉛は電子伝導性が

高く、負極集電体との接着性が優れる点などで好ましい。負極活物質の酸化物としては、酸化シリコン、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛および酸化リチウムなどから成る群から選択される少なくとも１種を挙げることができる。負極活物質のリチウム合金は、リチウムと合金形成され得る金属であればよく、例えば、Ａｌ、Ｓｉ、Ｐｂ、Ｓｎ、Ｉｎ、Ｂｉ、Ａｇ、Ｂａ、Ｃａ、Ｈｇ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｔｅ、Ｚｎ、Ｌａなどの金属とリチウムとの２元、３元またはそれ以上の合金であってよい。このような酸化物は、その構造形態としてアモルファスとなっていてもよい。結晶粒界または欠陥といった不均一性に起因する劣化が引き起こされにくくなるからである。より好適な態様では負極層の負極活物質が人造黒鉛となっている。負極活物質の平均一次粒径は特に限定されず、例えば、１μｍ以上、５０μｍ以下、特に３μｍ以上、３０μｍ以下であってもよい。

[0113] 電極活物質もまた、導電性材料と同様に、一次粒子および／または複数の一次粒子が集合した二次粒子から構成されていてもよい。電極活物質の少なくとも一部が被覆材で覆われているとは、このような粒子形態の電極活物質において、被覆材が少なくとも一部の一次粒子表面に部分的または全体的に接触して存在していることを意味する。例えば、電極活物質の被覆材は、電極活物質における一次粒子の表面の少なくとも一部および／または一次粒子間の空隙の少なくとも一部に存在していてもよい。

[0114] 電極活物質の被覆材は、上記した材料Ｘ、Ｙまたはそれらの混合物を含む。当該被覆材は、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは材料Ｘを含み、より好ましくは材料Ｘのみからなっていてもよい。電極活物質の被覆材としての材料ＸおよびＹはそれぞれ、上記した導電性材料の被覆材としての材料ＸおよびＹと同様の範囲内から選択されてもよい。導電性材料被覆構造を有する電極が電極活物質被覆構造を有する場合、電極活物質の被覆材は、サイクル特性のさらなる向上の観点から、導電性材料の被覆材と実質的に同じ材料であることが好ましい。電極活物質の被覆材が導電性材料の被覆材と実質的に同じ材料であるとは、電極活物質の被覆材と、導電性材料の

被覆材とが、同じ被覆原料に由来する同じ元素を少なくとも１つ含むこと（特に同じ被覆原料を含むこと）、を意味する。

[0115] 電極活物質の被覆材としての材料Ｘにおける第１金属アルコキシドおよび第２金属アルコキシドの含有量（特に後述の金属アルコキシド２’以外の第２金属アルコキシドの含有量）ならびにそれらの好ましい含有量はそれぞれ、導電性材料の被覆材としての材料Ｘにおける第１金属アルコキシドおよび第２金属アルコキシドの含有量（特に後述の金属アルコキシド２’以外の第２金属アルコキシドの含有量）ならびにそれらの好ましい含有量と同様の範囲内であってもよい。

[0116] 電極活物質の少なくとも一部が被覆材で覆われていることは、顕微鏡観察により確認することができ、詳しくはＳＴＥＭ－ＥＤＸ（走査透過型電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscope）－エネルギー分散型Ｘ線分光法（Energy Dispersive X-ray Spectrometer））により確認することができる。

[0117] 電極活物質への被覆材の被覆は、導電性材料の代わりに電極活物質を用いること以外、導電性材料への被覆材の被覆方法と同様の方法により達成することができる。

[0118] 電極活物質被覆構造を有する電極において、電極活物質に対する被覆材の被覆量は通常、０．００１ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以上０．４０ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以下であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは０．００２５ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以上０．２２ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以下であり、より好ましくは０．０１ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以上０．２２ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以下であり、さらに好ましくは０．０３ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以上０．２２ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以下である。本発明においては、導電性材料への被覆量だけでなく、電極活物質への被覆量も上記のように制御することで、サイクル後のより十分に高い容量維持率および抵抗上昇率のより十分な抑制を実現できる。

[0119] 電極活物質に対する被覆材の被覆量は、溶媒に溶解させる被覆原料の量を調整することにより、制御することができる。

[0120] 電極活物質に対する被覆材の被覆量は、被覆材が材料Ｘである場合、電極活物質の表面積について単位面積あたりの、材料Ｘを構成する第１金属アルコキシドおよび第２金属アルコキシドの総配合量を用いている。

電極活物質に対する被覆材の被覆量は、被覆材が材料Ｙである場合、電極活物質の表面積について単位面積あたりの、材料Ｙの総配合量を用いている。

[0121] 例えば、電極活物質に対する被覆材の被覆量は以下の式により算出される。

電極活物質に対する被覆材の被覆量［ｍｍｏｌ／ｍ^2］＝Ｃ／Ｄ

上記式中、Ｃは以下の式により算出される。

Ｃ［ｍｍｏｌ］＝１０００×（電極活物質の被覆材含有量［ｇ］）÷被覆材の分子量

Ｄは、電極に含まれる電極活物質の表面積［ｍ^2］である。

[0122] 電極の被覆材含有量の測定方法は、特に限定されず、例えば、電極を、誘導結合プラズマ発光分光分析装置に供することで、電極に含まれる被覆材含有量を測定することができる。

[0123] 電極活物質の被覆材含有量の測定方法は、特に限定されず、前記した方法により電極活物質の被覆材含有量を算出することができる。

[0124] 導電性材料被覆構造を有する電極が電極活物質被覆構造を有する場合、導電性材料における被覆材の被覆量Ｍおよび電極活物質における被覆材の被覆量Ｎは、サイクル特性のさらなる向上の観点から、以下の関係式Ｐ１を満たすことが好ましく、より好ましくは以下の関係式Ｐ２、さらに好ましくは以下の関係式Ｐ３、特に好ましくは以下の関係式Ｐ４、最も好ましくは以下の関係式Ｐ５を満たす。

関係式Ｐ１：Ｍ／Ｎ＝０．１／９９．９以上９５／５以下：

関係式Ｐ２：Ｍ／Ｎ＝０．１／９９．９以上８０／２０以下：

関係式Ｐ３：Ｍ／Ｎ＝０．１／９９．９以上６０／４０以下：

関係式Ｐ４：Ｍ／Ｎ＝０．１／９９．９以上４０／６０以下：

関係式Ｐ５：Ｍ／Ｎ＝０．３／９９．７以上３０／７０以下。

[0125] 本発明の電極（正極および負極）は、サイクル特性のさらなる向上の観点から、以下の実施態様１を有することが好ましく、より好ましくは以下の実施態様２を有する。なお、以下の実施態様において、電極活物質被覆構造を有さないとは、電極活物質は被覆材で覆われていない、特に被覆材により被覆処理されて使用されていないことを意味する。

[0126] 実施態様１：

正極は導電性材料被覆構造を有し、かつ電極活物質被覆構造を有さない；

負極は導電性材料を含んでも、または含まなくてもよく、通常は含まない。負極が導電性材料を含む場合、導電性材料被覆構造を有してもよいし、または有さなくてもよい。このとき、負極は電極活物質被覆構造を有してもよいし、または有さなくてもよく、通常は有さない。

[0127] 実施態様２：

正極は導電性材料被覆構造を有し、かつ電極活物質被覆構造を有する；

負極は導電性材料を含んでも、または含まなくてもよく、通常は含まない。負極が導電性材料を含む場合、導電性材料被覆構造を有してもよいし、または有さなくてもよい。このとき、負極は電極活物質被覆構造を有してもよいし、または有さなくてもよく、通常は有さない。

[0128] ［二次電池の基本構造］

以下、本発明の二次電池における基本構造について詳しく説明する。

本発明の二次電池は、正極、負極、正極と負極との間に配置されたセパレータ、ならびに電解質が外装体に封入されている。本発明の二次電池においては、正極、負極、および正極と負極との間に配置されたセパレータは電極組立体を構成する。本発明の二次電池において、電極組立体はいかなる構造を有していてもよい。電極組立体が有し得る構造として、例えば、積層構造（平面積層構造）、巻回構造（ジェリーロール構造）、またはスタックアンドフォールディング構造が挙げられる。詳しくは、例えば、電極組立体は、１つ以上の正極と１つ以上の負極とがセパレータを介して平面状に積層され

ている平面積層構造を有していてもよい。また例えば、電極組立体は、正極、負極および正極と負極との間に配置されたセパレータがロール状に巻回されている巻回構造（ジェリーロール型）を有していてもよい。また例えば、電極組立体は、正極、セパレータ、負極を長いフィルム上に積層してから折りたたんだ、いわゆるスタックアンドフォールディング構造を有していてもよい。

[0129] （正極）

正極は少なくとも正極層および正極集電体（箔）から構成されている。正極層は通常、正極活物質および導電性材料を含む。正極層の正極活物質および導電性材料は例えば粒状体から成るところ、粒子同士の十分な接触と形状保持のためにバインダーが正極層に含まれていてもよい。このように、正極層は、複数の成分が含有されて成る形態ゆえ、“正極合材層”などと称することもできる。

[0130] 正極（特に正極層）は、導電性材料被覆構造を有することが好ましく、電極活物質被覆構造を有していてもよいし、または有さなくてもよい。

正極（特に正極層）が導電性材料被覆構造を有する場合、正極（特に正極層）の製造には、前記した方法により被覆材による被覆処理がなされた導電性材料が使用される。

正極（特に正極層）が電極活物質被覆構造を有する場合、正極（特に正極層）の製造には、前記した方法により被覆材による被覆処理がなされた正極活物質が使用される。

正極（特に正極層）が電極活物質被覆構造を有さない場合、正極（特に正極層）の製造には、被覆材による被覆処理がなされていない前記した正極活物質がそのまま使用される。

[0131] 正極層における正極活物質の含有量は通常、正極層全重量に対して、５０重量％以上９８重量％以下であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは７０重量％以上９８重量％以下、より好ましくは８０重量％以上９８重量％以下である。

[0132] 正極層における導電性材料の含有量は通常、正極層全重量に対して、１重量％以上２０重量％以下であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは１重量％以上１０重量％以下、より好ましくは１重量％以上８重量％以下、さらに好ましくは２重量％以上８重量％以下である。

[0133] 正極層に含まれる得るバインダーとしては、特に制限されるわけではないが、ポリフッ化ビリニデン、ビリニデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビリニデンフルオライドーテトラフルオロチレン共重合体およびポリテトラフルオロチレンなどから成る群から選択される少なくとも１種を挙げることができる。より好適な態様では正極層のバインダーはポリフッ化ビニリデンである。

[0134] 正極層におけるバインダーの含有量は通常、正極層全重量に対して、１重量％以上２０重量％以下であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは１重量％以上１０重量％以下、より好ましくは１重量％以上８重量％以下、さらに好ましくは２重量％以上８重量％以下である。

[0135] 正極層の厚みは特に限定されず、例えば、１μｍ以上３００μｍ以下、特に５μｍ以上２００μｍ以下であってよい。正極層の厚みは電池（特に二次電池）内部での厚みであって、任意の５０箇所における測定値の平均値を用いている。

[0136] 正極集電体は電池反応に起因して活物質で発生した電子を集めたり供給したりするのに資する部材である。このような集電体は、シート状の金属部材であってよく、多孔または穿孔の形態を有していてよい。例えば、集電体は金属箔、パンチングメタル、網またはエキスパンドメタル等であってよい。正極に用いられる正極集電体は、アルミニウム、ステンレスおよびニッケル等から成る群から選択される少なくとも１種を含んだ金属箔から成るものが好ましく、例えばアルミニウム箔であってよい。

[0137] 正極においては、正極集電体の少なくとも片面に正極層が設けられていればよい。例えば、正極は、正極集電体の両面に正極層が設けられていてもよいし、または正極集電体の片面に正極層が設けられていてもよい。電池（特

に二次電池）のさらなる高容量化の観点から好ましい正極は正極集電体の両面に正極層が設けられている。

[0138] 正極は、例えば、正極活物質と導電性材料とバインダーとを分散媒に混合して調製された正極層スラリーを正極集電体に塗布し、乾燥した後、乾燥塗膜をロールプレス機等で圧延することにより得ることができる。

[0139] 圧延時の線圧は例えば０．１ｔ／ｃｍ以上１．０ｔ／ｃｍ以下であってもよく、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは０．５ｔ／ｃｍ以上１．０ｔ／ｃｍ以下である。ロール温度は通常、１００℃以上２００℃以下であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは１１０℃以上１５０℃以下である。プレス速度は通常、１ｍ／分以上２０ｍ／分以下であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは５ｍ／分以上１５ｍ／分以下である。

[0140] （負極）

負極は少なくとも負極層および負極集電体（箔）から構成されており、負極集電体の少なくとも片面に負極層が設けられていればよい。例えば、負極は、負極集電体の両面に負極層が設けられていてもよいし、または負極集電体の片面に負極層が設けられていてもよい。二次電池のさらなる高容量化の観点から好ましい負極は負極集電体の両面に負極層が設けられている。

[0141] 負極（特に負極層）は、少なくとも負極活物質を含み、導電性材料を含んでもよいし、または含まなくてもよい。

負極が導電性材料を含む場合、負極は導電性材料被覆構造を有していてもよいし、または有さなくてもよい。負極は、電極活物質被覆構造を有していてもよいし、または有さなくてもよい。

負極（特に負極層）が導電性材料被覆構造を有する場合、負極（特に負極層）の製造には、前記した方法により被覆材による被覆処理がなされた導電性材料が使用される。

負極（特に負極層）が導電性材料被覆構造を有さない場合、負極（特に負極層）の製造には、被覆材による被覆処理がなされていない前記した導電性

材料がそのまま使用される。

負極（特に負極層）が電極活物質被覆構造を有する場合、負極（特に負極層）の製造には、前記した方法により被覆材による被覆処理がなされた負極活物質が使用される。

負極（特に負極層）が電極活物質被覆構造を有さない場合、負極（特に負極層）の製造には、被覆材による被覆処理がなされていない前記した負極活物質がそのまま使用される。

[0142] 上記した正極層に含まれる正極活物質および負極層に含まれる負極活物質は、二次電池において電子の受け渡しに直接関与する物質であり、充放電、すなわち電池反応を担う正負極の主物質である。より具体的には、「正極層に含まれる正極活物質」および「負極層に含まれる負極活物質」に起因して電解質にイオンがもたらされ、かかるイオンが正極と負極との間で移動して電子の受け渡しが行われて充放電がなされる。本発明において、媒介イオンとしては、充放電が可能な限り特に限定されず、例えば、リチウムイオンまたはナトリウムイオン（特にリチウムイオン）が挙げられる。正極および負極はリチウムイオンを吸蔵放出可能な電極であることが好ましく、すなわち正極層および負極層はリチウムイオンを吸蔵放出可能な層であることが好ましい。つまり、電解質を介してリチウムイオンが正極と負極との間で移動して電池の充放電が行われる二次電池が好ましい。充放電にリチウムイオンが関与する場合、本実施態様に係る二次電池は、いわゆる“リチウムイオン電池”に相当する。

[0143] 負極層における負極活物質の含有量は通常、負極層全重量に対して、５０重量％以上９８重量％以下であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは７０重量％以上９８重量％以下、より好ましくは８５重量％以上９８重量％以下である。

[0144] 負極層における導電性材料の含有量は通常、負極層全重量に対して、０重量％以上２０重量％以下であり、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは０重量％以上１０重量％以下、より好ましくは０重量％以上８重

量％以下、さらに好ましくは０重量％以上８重量％以下である。負極層における導電性材料の含有量が０重量％であるとは、負極層が導電性材料を含有しないことを意味する。

[0145] 負極層の負極活物質は例えば粒状体から成るところ、粒子同士の十分な接触と形状保持のためにバインダーが含まれることが好ましく、電池反応を推進する電子の伝達を円滑にするために導電性材料が負極層に含まれていてもよい。このように、複数の成分が含有されて成る形態ゆえ、負極層は“負極合材層”などと称すこともできる。

[0146] 負極層に含まれる得るバインダーとしては、特に制限されるわけではないが、スチレンブタジエンゴム、ポリアクリル酸、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド系樹脂およびポリアミドイミド系樹脂から成る群から選択される少なくとも１種を挙げることができる。より好適な実施態様では負極層に含まれるバインダーはスチレンブタジエンゴムとなっている。負極層に含まれる得る導電助剤としては、特に制限されるわけではないが、サーマルブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラックおよびアセチレンブラック等のカーボンブラック、黒鉛、カーボンナノチューブおよび気相成長炭素繊維等の炭素繊維、銅、ニッケル、アルミニウムおよび銀等の金属粉末、ならびに、ポリフェニレン誘導体などから選択される少なくとも１種を挙げることができる。なお、負極層には、電池製造時に使用された増粘剤成分（例えばカルボキシルメチルセルロース）に起因する成分が含まれていてもよい。

[0147] さらに好適な態様では、負極層における負極活物質およびバインダーが黒鉛とポリイミドとの組合せとなっている。

[0148] 負極層の厚みは特に限定されず、例えば、１μｍ以上３００μｍ以下、特に５μｍ以上２００μｍ以下であってよい。負極層の厚みは二次電池内部での厚みであって、任意の５０箇所における測定値の平均値を用いている。

[0149] 負極に用いられる負極集電体は電池反応に起因して活物質で発生した電子を集めたり供給したりするのに資する部材である。負極集電体は、正極集電

体と同様に、シート状の金属部材であってよく、多孔または穿孔の形態を有していてよい。例えば、負極集電体は金属箔、パンチングメタル、網またはエキスパンドメタル等であってよい。負極に用いられる負極集電体は、銅、ステンレスおよびニッケル等から成る群から選択される少なくとも１種を含んだ金属箔から成るものが好ましく、例えば銅箔であってよい。

[0150] 負極は、例えば、少なくとも負極活物質とバインダーとを分散媒に混合して調製された負極層スラリーを負極集電体に塗布し、乾燥した後、乾燥塗膜をロールプレス機等で圧延することにより得ることができる。

[0151] 負極の製造に際し、圧延時の線圧、ロール温度およびプレス速度は、特に限定されず、例えば、正極の製造に際しての圧延時の線圧、ロール温度およびプレス速度それぞれと同様の範囲内であってもよい。

[0152]（セパレータ）

セパレータは、正負極の接触による短絡防止および電解質保持などの観点から設けられる部材である。換言すれば、セパレータは、正極と負極との間の電子的接触を防止しつつイオンを通過させる部材であるといえる。好ましくは、セパレータは多孔性または微多孔性の絶縁性部材であり、その小さい厚みに起因して膜形態を有している。あくまでも例示にすぎないが、ポリオレフィン製の微多孔膜がセパレータとして用いられてよい。この点、セパレータとして用いられる微多孔膜は、例えば、ポリオレフィンとしてポリエチレン（ＰＥ）のみ又はポリプロピレン（ＰＰ）のみを含んだものであってよい。更にいえば、セパレータは、“ＰＥ製の微多孔膜”と“ＰＰ製の微多孔膜”とから構成される積層体であってもよい。セパレータの表面は無機粒子コート層および／または接着層等により覆われていてもよい。セパレータの表面は接着性を有していてもよい。

[0153] セパレータの厚みは特に限定されず、例えば、１μｍ以上１００μｍ以下、特に５μｍ以上２０μｍ以下であってよい。セパレータの厚みは二次電池内部での厚み（特に正極と負極との間での厚み）であって、任意の５０箇所における測定値の平均値を用いている。

[0154]（電解質）

電解質は電極（正極・負極）から放出された金属イオンの移動を助力する。電解質は有機電解質および有機溶媒などの“非水系”の電解質であっても、または水を含む“水系”の電解質であってもよい。本発明の二次電池は、電解質として“非水系”の溶媒と、溶質とを含む電解質が用いられた非水電解質二次電池が好ましい。電解質は液体状またはゲル状などの形態を有し得る（なお、本明細書において“液体状”の非水電解質は「非水電解質液」とも称される）。

[0155] 具体的な非水電解質の溶媒としては、少なくともカーボネートを含んで成るものが好ましい。かかるカーボネートは、環状カーボネート類および／または鎖状カーボネート類であってもよい。特に制限されるわけではないが、環状カーボネート類としては、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）およびビニレンカーボネート（ＶＣ）から成る群から選択される少なくとも１種を挙げることができる。鎖状カーボネート類としては、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）およびジプロピルカーボネート（ＤＰＣ）から成る群から選択される少なくも１種を挙げることができる。本発明の１つの好適な実施態様では、非水電解質として環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組合せが用いられ、例えばエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物が用いられる。

具体的な非水電解質の溶質としては、例えば、ＬｉＰＦ$_6$およびＬｉＢＦ$_4$などのＬｉ塩が好ましく用いられる。

[0156]（外装体）

外装体は特に限定されず、例えば、フレキシブルパウチ（軟質袋体）であってよいし、またはハードケース（硬質筐体）であってもよい。

[0157] 外装体がフレキシブルパウチである場合、フレキシブルパウチは通常、ラミネートフィルムから形成され、周縁部をヒートシールすることにより、封

止が達成される。ラミネートフィルムとしては、金属箔とポリマーフィルムを積層したフィルムが一般的であり、具体的には、外層ポリマーフィルム／金属箔／内層ポリマーフィルムからなる３層構成のものが例示される。外層ポリマーフィルムは水分等の透過および接触等による金属箔の損傷を防止するためのものであり、ポリアミドおよびポリエステル等のポリマーが好適に使用できる。金属箔は水分およびガスの透過を防止するためのものであり、銅、アルミニウム、ステンレス等の箔が好適に使用できる。内層ポリマーフィルムは、内部に収納する電解質から金属箔を保護するとともに、ヒートシール時に溶融封口させるためのものであり、ポリオレフィン（例えばポリプロピレン）または酸変性ポリオレフィンが好適に使用できる。ラミネートフィルムの厚さは特に限定されず、例えば、１μｍ以上１ｍｍ以下であってもよい。

[0158] 外装体がハードケースである場合、ハードケースは通常、金属板から形成され、周縁部をレーザー照射することにより、封止が達成される。金属板としては、アルミニウム、ニッケル、鉄、銅、ステンレス等からなる金属材料が一般的である。金属板の厚さは特に限定されず、例えば、１μｍ以上１ｍｍ以下であってもよい。

実施例

[0159] ＜正極活物質＞

正極活物質として$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$（ＮＣＡ）を準備した。

[0160] ＜導電性材料＞

導電性材料としてカーボンブラックを準備した。

[0161] （導電性材料に対する被覆処理）

被覆原料を溶解した被覆溶液に導電性材料を混合し、撹拌した。詳しくは、第１金属アルコキシドおよび第２金属アルコキシドを、表１４に記載の質量比率となるように、溶媒（ＮＭＰ：Ｎ－メチル－２－ピロリドン）に混合し、溶解するまで１０分間撹拌を行い、導電性材料を加え、室温で３０分間

撹拌を行った。次いで、１００℃で１０時間の加熱乾燥により溶媒を除去し、被覆処理した導電性材料を得た。

なお、導電性材料において所望の被覆量を得るためには、溶媒に溶解させる被覆原料の量を調整することで可能となる。

[0162]（正極活物質に対する被覆処理）

導電性材料の代わりに正極活物質を用いたこと以外、導電性材料に対する被覆処理方法と同様の方法により、正極活物質に対する被覆処理を行い、被覆処理した正極活物質を得た。

なお、正極活物質において所望の被覆量を得るためには、溶媒に溶解させる被覆原料の量を調整することで可能となる。

[0163]（正極の製造）

上記正極活物質９５重量％、上記導電性材料３重量％と、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）２重量％とを混合して正極合剤を調製した。この正極合剤をＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）に分散または溶解させて正極層スラリーを作製した。このスラリーを１５μｍ厚の帯状アルミニウム箔（正極集電体）に均一に塗布して、塗膜を形成した。次に、この塗膜を温風乾燥した後、油圧シリンダー或いはロールプレス機で圧縮成型し、正極層を有する正極シートを形成した。作製した正極シートを直径１６．５ｍｍに打抜き、真空乾燥機を用いて１２０℃で１０時間の真空乾燥を行い、コインセル作製用の正極シートを準備した。）

[0164]（コインセルの製造）

金属Ｌｉ（厚み０．２４ｍｍ，直径１７ｍｍ）を負極とし、打抜いた金属Ｌｉを厚み２００μｍのＳＵＳプレートに貼り付け、アノードカップ内に積層した。その後、セパレータ（厚み１６μｍ，直径１７．５ｍｍ）を打抜き、負極上に積層した。セパレータの上に１５０μＬの電解質を含浸させ、負極およびセパレータの空隙に電解質を浸みこませた。

上記正極シートを、セパレータ上に積層し、次いでアルミニウムプレート、カソードカップを積層した。周縁にガスケットを配置した状態でカシメ機

によって外装封止し、コインセル（２０１６型）を作製した。電解質は、エチレンカーボネート（ＥＣ）：１７．８重量%、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）：４８．７重量%、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）：３．０重量%、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）：１１．５重量%、六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ６）：１８．６重量%、四フッ化ホウ酸リチウム（ＬｉＢＦ４）：０．４重量%となるように混合した溶液を使用した。

コインセルに対して、充放電特性評価装置を用いて、初期充放電を行った。初期充放電では、２５℃の恒温槽内で、コインセルを０．１Ｃ電流で上限電圧４．２５Ｖ／下限電流０．００５Ｃまで定電流定電圧充電した後、１０分間の休止を行い、０．１Ｃ電流で下限電圧２．０Ｖまで放電した。）

[0165] （サイクル試験）

充放電サイクル試験は６０℃の恒温槽内で以下の条件で行った。コインセルの３時間休止を行った後に、充電を１．０Ｃ電流で上限電圧４．２５Ｖ／下限電流０．０１Ｃまで定電流定電圧充電した。充電後、１分間の休止を行い、５．０Ｃ電流で下限電圧２．５Ｖまで放電を行い、その後５分間休止した。この充放電試験を１００サイクル行った。

[0166] 以下の式で表される容量比を、サイクル維持率として表１４に記載した。

（サイクル維持率）＝(100サイクル後の放電容量)÷(1サイクル目の放電容量)×100

サイクル維持率を以下の指標に基づいて評価した。

◎：９０%以上（最良）；

○：８０%以上９０%未満（優良）；

△：７５%以上８０%未満（実用上問題なし）；

×：７５%未満（実用上問題あり）。

[0167] また、１００サイクル終了後に、ＥＩＳ測定を行った。ＥＩＳ測定は以下の条件で行った。２５℃の恒温槽内で、コインセルを充電電流０．２Ｃで上限電圧４．２５Ｖ／下限電流０．００５Ｃまで定電流定電圧充電し、充電状態（State of charge，以下，ＳＯＣ）１００%に準備した。周波数を１ＭＨ

ｚから０．１Ｈｚまで変化させ、電圧振幅１０ｍＶで実施した。測定結果から、１００Ｈｚから１０Ｈｚの成分に外挿した半円を正極抵抗とし、正極抵抗を算出した。

[0168] 以下の式で表される抵抗比をサイクル抵抗劣化率として表１４に記載した。

（サイクル抵抗劣化率）＝（100サイクル後の正極抵抗）÷（1サイクル目の正極抵抗）×100

サイクル抵抗劣化率を以下の指標に基づいて評価した。

◎：５００％未満（最良）；

○：５００％以上５５０％未満（優良）；

△：５５０％以上６００％未満（実用上問題なし）；

×：６００％以上（実用上問題あり）。

[0169] ＜実施例２～１０および比較例１～２＞

導電性材料および正極活物質に対する被覆処理に際し、被覆原料の種類および被覆材の被覆量を表１４に記載のように調整したこと以外、実施例１と同様の方法により、コインセルを製造し、サイクル試験を行った。

実施例３，４および比較例１，２において、詳しくは、正極活物質を被覆処理することなく、そのまま使用した。

実施例１０において、詳しくは、導電性材料および正極活物質に対する被覆処理に際し、材料Ｘの代わりに材料Ｙを使用した。

[0170] 実施例１～１０の各実施例で製造された正極を分解し、顕微鏡により観察したところ、導電性材料の少なくとも一部が被覆材で覆われていることを確認した。

実施例１～２および５～１０の各実施例で製造された正極を分解し、顕微鏡により観察したところ、正極活物質の少なくとも一部が被覆材で覆われていることを確認した。

[0171] ＜導電性材料に対する被覆材の被覆量の算出方法＞

導電性材料に対する被覆材の被覆量は以下の式により算出される。

導電性材料に対する被覆材の被覆量［ｍｍｏｌ／ｍ^2］＝Ａ／Ｂ

上記式中、Ａは以下の式により算出される。

Ａ［ｍｍｏｌ］＝１０００×（電極の被覆材含有量［ｇ］－電極活物質の被覆材含有量［ｇ］）÷被覆材の分子量

Ｂは、電極に含まれる導電性材料の表面積［ｍ^2］である。

[0172] ＜電極活物質に対する被覆材の被覆量の算出方法＞

電極活物質に対する被覆材の被覆量は以下の式により算出される。

電極活物質に対する被覆材の被覆量［ｍｍｏｌ／ｍ^2］＝Ｃ／Ｄ

上記式中、Ｃは以下の式により算出される。

Ｃ［ｍｍｏｌ］＝１０００×（電極活物質の被覆材含有量［ｇ］）÷被覆材の分子量

Ｄは、電極に含まれる電極活物質の表面積［ｍ^2］である。

[0173] ＜電極の被覆材含有量の測定方法＞

電極を、誘導結合プラズマ発光分光分析装置に供することで、電極に含まれる被覆材含有量を算出した。

[0174] ＜電極活物質の被覆材含有量の測定方法＞

電極を膨潤・溶解できるｎ－メチルピロリドンなどに、電極を浸漬させ、電極から電極活物質のみを抽出し、これを、電極の被覆材含有量の測定方法と同様の方法により、発光分光分析することで、電極活物質の被覆材含有量を算出した。

[0175]

[表14]

	被覆原料 (質量比率)	導電性材料 被覆量 [mmol/m2]	正極活物質 被覆量 [mmol/m2]	被覆材量比率 導電性材料 /正極活物質	電池特性		総合評価
					サイクル 維持率	サイクル 抵抗劣化率	
実施例 1	TEOS/BTESE (40/60)	0.02	0.002	91/9	△ 79	○ 510	△
実施例 2	TEOS/BTESE (40/60)	0.03	0.24	11/89	△ 78	△ 560	△
実施例 3	TEOS/BTESE (40/60)	0.040	*	—	○ 87	○ 510	○
実施例 4	TEOS/BTESE (40/60)	0.002	*	—	○ 86	○ 515	○
実施例 5	TEOS/BTESE (5/95)	0.02	0.02	50/50	○ 87	◎ 460	◎
実施例 6	TEOS/BTESE (50/50)	0.03	0.015	67/33	○ 86	◎ 450	◎
実施例 7	TEOS/BTESE (50/50)	0.01	0.04	20/80	◎ 91	◎ 430	◎◎
実施例 8	TEOS/BTESH (50/50)	0.001	0.20	0.5/99.5	◎ 90	◎ 460	◎◎
実施例 9	TMOS/BTESE (5/95)	0.01	0.003	77/23	◎ 90	○ 520	◎
実施例 10	LBO (ホウ酸リチウム)	0.04	0.04	5/5	◎ 91	○ 530	◎
比較例 1	TEOS/BTESE (30/70)	0.0005	*	—	× 74	× 610	×
比較例 2	TEOS/BTESE (50/50)	0.080	*	—	× 74	× 620	×

＊被覆処理を行わなかった。

産業上の利用可能性

[0176] 本発明に係る二次電池は、電池使用または蓄電が想定される様々な分野に利用することができる。あくまでも例示にすぎないが、本発明に係る二次電池、特に非水電解質二次電池は、エレクトロニクス実装分野で用いることができる。本発明の一実施形態に係る二次電池はまた、モバイル機器などが使用される電気・情報・通信分野（例えば、携帯電話、スマートフォン、スマートウォッチ、ノートパソコン、デジタルカメラ、活動量計、アームコンピューター、電子ペーパー、ウェアラブルデバイス、ＲＦＩＤタグ、カード型電子マネー、スマートウォッチなどの小型電子機などを含む電気・電子機器

分野あるいはモバイル機器分野）、家庭・小型産業用途（例えば、電動工具、ゴルフカート、家庭用・介護用・産業用ロボットの分野）、大型産業用途（例えば、フォークリフト、エレベーター、湾港クレーンの分野）、交通システム分野（例えば、ハイブリッド車、電気自動車、バス、電車、電動アシスト自転車、電動二輪車などの分野）、電力系統用途（例えば、各種発電、ロードコンディショナー、スマートグリッド、一般家庭設置型蓄電システムなどの分野）、医療用途（イヤホン補聴器などの医療用機器分野）、医薬用途（服用管理システムなどの分野）、ならびに、ＩｏＴ分野、宇宙・深海用途（例えば、宇宙探査機、潜水調査船などの分野）などに利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 電極活物質および導電性材料を含む電極を備え、

前記導電性材料の少なくとも一部が被覆材で覆われており、

前記被覆材の被覆量は０．０００８ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以上０．０６ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以下である、二次電池。

[請求項2] 前記被覆材は、以下の材料Ｘ、Ｙまたはそれらの混合物を含む、請求項１に記載の二次電池：

（材料Ｘ）金属原子－炭素原子結合を１分子中、１つも含まない第１金属アルコキシドおよび金属原子－炭素原子結合を１分子中、１つ以上含む第２金属アルコキシドを少なくとも含む反応物材料；

（材料Ｙ）Ｌｉ（リチウム）と、第２族元素、遷移金属元素、希土類元素、第１３族元素、第１４族元素および第１５族元素からなる群から選択される１種以上の元素と、を含むリチウム含有複合酸化物。

[請求項3] 前記第１金属アルコキシドは以下の一般式（１）で表される化合物である、請求項２に記載の二次電池：

[化1]

$$M^1(OR^1)_x \quad (1)$$

（式（１）中、M^1は、Ｓｉ、Ｔｉ、ＡｌまたはＺｒである；

ｘはM^1の価数であって、３または４の整数である；

R^1は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０のアルキル基または－Ｃ（R^2）＝ＣＨ－ＣＯ－R^3（式中、R^2は炭素原子数１～１０のアルキル基であり、R^3は炭素原子数１～３０のアルキル基、炭素原子数１～３０のアルキルオキシ基または炭素原子数１～３０のアルケニルオキシ基である）である；R^1のうち、隣接する２つのR^1は、前記アルキル基のとき、互いに結合して、前記２つのR^1が結合する酸素原子および前記酸素原子が結合するM^1原子とともに、１つの環を形成してもよい。）。

[請求項4] 前記第２金属アルコキシドは、Ｓｉ原子－炭素原子結合を１分子中

、２つ以上有する化合物である、請求項２または３に記載の二次電池。

[請求項5] 前記第２金属アルコキシドは、以下の一般式（２Ａ）、（２Ｂ）、（２Ｃ）、（２Ｄ）、（２Ｅ）もしくは（２Ｆ）で表される化合物、またはこれらの混合物である、請求項２～４のいずれかに記載の二次電池：

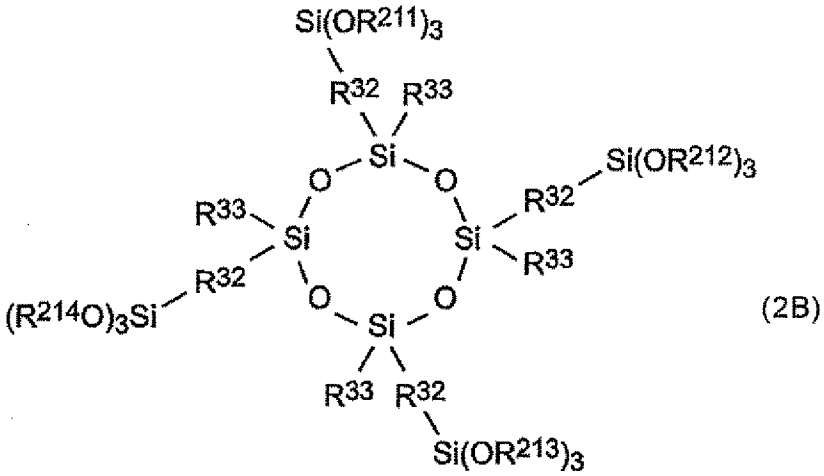
[化2]

$(R^{211}O)_3Si-R^{31}-Si(OR^{212})_3$ （２Ａ）

（式（２Ａ）中、R^{211}およびR^{212}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０のアルキル基である；

R^{31}は、炭素原子数１～２０の２価の炭化水素基である）

[化3]



(2B)

（式（２Ｂ）中、R^{211}、R^{212}、R^{213}およびR^{214}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０のアルキル基である；

R^{32}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～２０の２価の炭化水素基である；

R^{33}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０の１価の炭化水素基である）

[化4]

$(R^{211}O)_3Si-R^{34}-NH-R^{35}-NH-R^{36}-Si(OR^{212})_3$ （２Ｃ）

（式（２Ｃ）中、R^{211}およびR^{212}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０のアルキル基である；

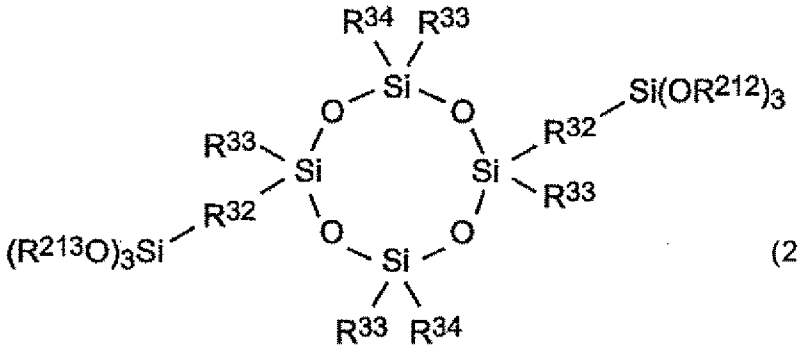
R^{34}、R^{35}、およびR^{36}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基である）

[化5]

$(R^{211})_2-Si(OR^{212})_2$ （２Ｄ）

（式（２Ｄ）中、R^{211}およびR^{212}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０のアルキル基である）

[化6]



(2E)

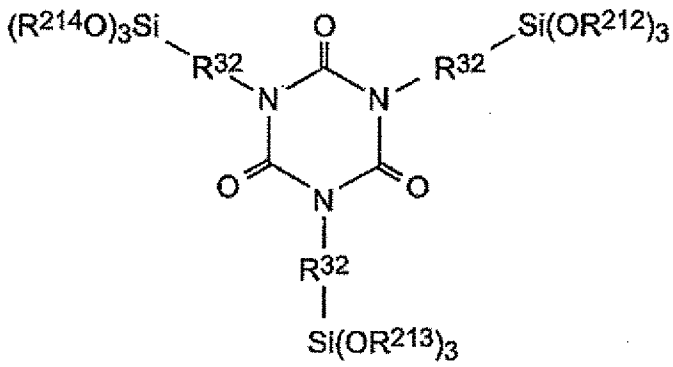
（式（２Ｅ）中、R^{212}およびR^{213}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０のアルキル基である；

R^{32}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～２０の２価の炭化水素基である；

R^{33}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０の１価の炭化水素基である；

R^{34}は、それぞれ独立して、炭素原子数８～３０の１価の炭化水素基である）

[化7]



(2F)

（式（２Ｆ）中、Ｒ^{212}、Ｒ^{213}およびＲ^{214}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０のアルキル基である；

Ｒ^{32}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～２０の２価の炭化水素基である）。

[請求項6] 前記材料Ｘは、その全重量に対して、前記第１金属アルコキシドを１重量％以上９９重量％以下、および前記第２金属アルコキシドを１重量％以上９９重量％以下で含む、請求項２～５のいずれかに記載の二次電池。

[請求項7] 前記材料Ｙは、一般式（４）で表される化合物である、請求項２～６のいずれかに記載の二次電池：

[化8]

$$Li_aM_bO_c \qquad (4)$$

（式中（４）、Ｍは、第２族元素、遷移金属元素、希土類元素、第１３族元素、第１４族元素および第１５族元素からなる群から選択される１種以上の元素である；

ａは１以上４以下の整数である；

ｂは１以上５以下の整数である；

ｃは２以上８以下の整数である）。

[請求項8] 前記Ｍは、Ｗ（タングステン）、Ｂ（ホウ素）、Ｓｉ（ケイ素）およびＰ（リン）からなる群から選択される１種以上の元素を含む、請

求項７に記載の二次電池。

[請求項9] 前記導電性材料は、カーボンブラックおよび炭素繊維からなる群から選択される１種以上であり、

前記カーボンブラックは、サーマルブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラックおよびアセチレンブラックからなる群から選択される１種以上であり、

前記炭素繊維は、黒鉛、カーボンナノチューブおよび気相成長炭素繊維からなる群から選択される１種以上である、請求項１～８のいずれかに記載の二次電池。

[請求項10] 前記導電性材料は一次粒子および／または複数の一次粒子が集合した二次粒子から構成されており、

前記導電性材料の前記被覆材は、前記導電性材料における前記一次粒子の表面の少なくとも一部および／または前記一次粒子間の空隙の少なくとも一部に存在する、請求項１～９のいずれかに記載の二次電池。

[請求項11] 前記電極活物質の少なくとも一部が前記被覆材で覆われており、

前記電極活物質における前記被覆材の被覆量は０．００１ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以上０．４０ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以下である、請求項１～１０のいずれかに記載の二次電池。

[請求項12] 前記電極活物質の前記被覆材は、前記導電性材料の前記被覆材と実質的に同じ材料である、請求項１１に記載の二次電池。

[請求項13] 前記電極活物質は少なくとも一部が前記被覆材で覆われているか、または覆われておらず、

前記電極活物質の少なくとも一部が前記被覆材で覆われている場合、前記電極活物質における前記被覆材の被覆量は０．００２５ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以上０．２２ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以下である、請求項１～１１のいずれかに記載の二次電池。

[請求項14] 前記電極活物質における前記被覆材の被覆量は０．００２５ｍｍｏ

Ｉ／ｍ^{2}以上０．２２ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以下である、請求項１１または１２に記載の二次電池。

[請求項15] 前記電極活物質における前記被覆材の被覆量は０．００２５ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以上０．２２ｍｍｏｌ／ｍ^{2}以下であり、

前記導電性材料における前記被覆材の被覆量Ｍおよび前記電極活物質における前記被覆材の被覆量Ｎは以下の関係式を満たす、請求項１１または１２に記載の二次電池：

Ｍ／Ｎ＝０．１／９９．９以上４０／６０以下。

[請求項16] 前記電極活物質は一次粒子および／または複数の一次粒子が集合した二次粒子から構成されており、

前記電極活物質の少なくとも一部が前記被覆材で覆われている場合、前記電極活物質の前記被覆材は、前記電極活物質における前記一次粒子の表面の少なくとも一部および／または前記一次粒子間の空隙の少なくとも一部に存在する、請求項１１～１５のいずれかに記載の二次電池。

[請求項17] 前記電極は正極である、請求項１～１６のいずれかに記載の二次電池。

[請求項18] 前記二次電池はリチウムイオン二次電池である、請求項１～１７のいずれかに記載の二次電池。

[請求項19] 前記電極、セパレータおよび電解質が外装体に封入されている、請求項１～１８のいずれかに記載の二次電池。

[請求項20] 前記電解質は非水電解質である、請求項１９に記載の二次電池。

[請求項21] 前記電極はリチウムイオンを吸蔵放出可能な電極である、請求項１～２０のいずれかに記載の二次電池。

[請求項22] 導電性材料を、以下の材料Ｘ、Ｙまたはそれらの混合物の被覆材原料を含む溶液とともに、撹拌した後、溶媒を除去することを含む、導電性材料の被覆処理方法：

（材料Ｘ）金属原子－炭素原子結合を１分子中、１つも含まない第１

金属アルコキシドおよび金属原子－炭素原子結合を１分子中、１つ以上含む第２金属アルコキシドを少なくとも含む反応物材料；

（材料Ｙ）Ｌｉ（リチウム）と、第２族元素、遷移金属元素、希土類元素、第１３族元素、第１４族元素および第１５族元素からなる群から選択される１種以上の元素と、を含むリチウム含有複合酸化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/000087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)i; ***H01M 4/13***(2010.01)i; ***H01M 4/36***(2006.01)i; ***H01M 10/052***(2010.01)i
FI: H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M4/36 C; H01M10/052

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)

H01M4/62; H01M4/13; H01M4/36; H01M10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/084909 A1 (DENKA CO., LTD.) 02 June 2016 (2016-06-02) claims 1, 12, paragraphs [0012], [0026], [0055]	1, 9-10, 17-21
Y	claims 1, 12, paragraphs [0012], [0026], [0055]	2-8, 11-16, 22
X	JP 2003-173770 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 20 June 2003 (2003-06-20) claim 1, paragraphs [0038], [0041], [0072]	1, 7-22
Y	claim 1, paragraphs [0038], [0041], [0072]	2-8, 11-16, 22
X	WO 2012/073874 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 07 June 2012 (2012-06-07) claims 1, 14, paragraph [0018]	1, 9-10, 17-21
Y	claims 1, 14, paragraph [0018]	2-8, 11-16, 22
X	JP 2017-174611 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 28 September 2017 (2017-09-28) claim 1, paragraph [0026]	1, 9-10, 17-21
Y	claim 1, paragraph [0026]	2-8, 11-16, 22
Y	WO 2021/025079 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 11 February 2021 (2021-02-11) claim 1, paragraphs [0007], [0023]	2-6, 22

☑ 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
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 February 2023	**07 March 2023**
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

International application No.
PCT/JP2023/000087

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2022/168994 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 11 August 2022 (2022-08-11) claims 1-16, table 1	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/000087

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2016/084909 A1	02 June 2016	CN 107207876 A	
JP 2003-173770 A	20 June 2003	(Family: none)	
WO 2012/073874 A1	07 June 2012	US 2013/0236789 A1 claims 1, 14, paragraphs [0019]-[0021] EP 2648254 A1 CN 103238242 A KR 10-2013-0143594 A	
JP 2017-174611 A	28 September 2017	US 2017/0279117 A1 claim 1, paragraph [0038] CN 107230789 A KR 10-2017-0110504 A	
WO 2021/025079 A1	11 February 2021	US 2022/0158186 A1 claim 1, paragraphs [0008], [0040] EP 3993104 A1 CN 114175308 A	
WO 2022/168994 A1	11 August 2022	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/000087

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i
FI: H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M4/36 C; H01M10/052

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M4/62; H01M4/13; H01M4/36; H01M10/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2016/084909 A1（デンカ株式会社）02.06.2016（2016-06-02） 請求項１，１２，段落００１２，００２６，００５５	1,9-10,17-21
Y	請求項１，１２，段落００１２，００２６，００５５	2-8,11-16,22
X	JP 2003-173770 A（日本電池株式会社）20.06.2003（2003-06-20） 請求項１，段落００３８，００４１，００７２	1,7-22
Y	請求項１，段落００３８，００４１，００７２	2-8,11-16,22
X	WO 2012/073874 A1（三洋電機株式会社）07.06.2012（2012-06-07） 請求項１，１４，段落００１８	1,9-10,17-21
Y	請求項１，１４，段落００１８	2-8,11-16,22
X	JP 2017-174611 A（トヨタ自動車株式会社）28.09.2017（2017-09-28） 請求項１，段落００２６	1,9-10,17-21
Y	請求項１，段落００２６	2-8,11-16,22
Y	WO 2021/025079 A1（株式会社村田製作所）11.02.2021（2021-02-11） 請求項１，段落０００７，００２３	2-6,22

☑ 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	国際調査報告の発送日
15.02.2023	07.03.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
松嶋　秀忠 4X 9836

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/000087

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
P, X	WO 2022/168994 A1 (株式会社村田製作所) 11.08.2022 (2022-08-11) 請求項１－１６，表１	1-22

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/000087

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2016/084909 A1	02.06.2016	CN 107207876 A	
JP 2003-173770 A	20.06.2003	（ファミリーなし）	
WO 2012/073874 A1	07.06.2012	US 2013/0236789 A1 請求項１，１４，段落００１９－００２１ EP 2648254 A1 CN 103238242 A KR 10-2013-0143594 A	
JP 2017-174611 A	28.09.2017	US 2017/0279117 A1 請求項１，段落００３８ CN 107230789 A KR 10-2017-0110504 A	
WO 2021/025079 A1	11.02.2021	US 2022/0158186 A1 請求項１，段落０００８，００４０ EP 3993104 A1 CN 114175308 A	
WO 2022/168994 A1	11.08.2022	（ファミリーなし）	