

(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
2024年9月6日(06.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/181130 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/005136

(22) 国際出願日: 2024年2月15日(15.02.2024)

(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 2023-029515 2023年2月28日(28.02.2023) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 諸 培新(ZHU Peixin); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 武久 敢(TAKEHISA Toru); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 川瀬 賢一(KAWASE Kenichi); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大野 孝幸(ONO Takayuki); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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: COMPOSITE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERIES, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用複合活物質、及び二次電池

(57) Abstract: The present invention relates to a composite active material for secondary batteries, the composite active material containing a silicon material having at least one structure from among A and B indicated below. A: A structure having a metal ion silicate phase that is integrated with the exterior of silicon particles, as well as having a silicon nitride phase and/or a silicon carbide phase, and furthermore having a matrix phase that encompasses the aforementioned phases. B: A structure having a matrix phase that includes a metal ion silicate, and silicon nitride and/or silicon carbide, at the exterior of the silicon particles.

(57) 要約: 本発明は、下記 A、及び B からなる群から選択される少なくとも 1 つの構造のシリコン材料を含む二次電池用複合活物質に関する。A: シリコン粒子の外部に一体となった金属イオンシリケート相と窒化珪素相及び／又は炭化珪素相とを有し、さらにこれらを内包するマトリクス相を有する B: シリコン粒子の外部に金属イオンシリケートと窒化珪素及び／又は炭化珪素を含むマトリクス相を有する

WO 2024/181130 A1

明 細 書

発明の名称：二次電池用複合活物質、及び二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用複合活物質、及び当該二次電池用複合活物質を含む二次電池に関する。

背景技術

[0002] エネルギー需要の環境対応から、電気自動車（EV）への展開が急速に進んでおり、リチウムイオン電池（LIB）の利用範囲が拡大している。LIB負極材料の主流である黒鉛では理論容量密度（ 372mAh/g ）が低く、電池容量向上のため、珪素、錫、ならびに酸化物を用いた高容量活物質の開発が活発に行われている。しかしながら、これらの材料はリチウムイオンの吸蔵、放出に伴って体積膨張および収縮が大きいため充放電の繰り返しによって活物質が微粉化することで充放電特性が悪くなるという課題がある。

[0003] 特許文献1には、 Si 、 SiO_x （ $0 < x \leq 2$ ）で表されるケイ素酸化物、及び Si 及び Mg を含むケイ酸マグネシウムを含むケイ素酸化物複合体と、前記ケイ素酸化物複合体の表面に位置し、炭素系物質を含む炭素コーティング層と、を備え、X線回折分析により特定のピークを有し、一定以下の水分量を有する負極活物質が記載されている。

[0004] 特許文献2には、シリコン酸化物（ SiO_x 、 $0 < x < 2$ ）内に結晶サイズが $1 \sim 25\text{nm}$ であるシリコン粒子及び MgSiO_3 （enstatite）結晶を含み、表面に炭素被膜を含むことを特徴とする、二次電池負極材用シリコン複合酸化物が記載されている。

[0005] 特許文献3には、シリコン粒子を含むシリコンコア及びシリコンコア上のシリコン炭化物層、及びシリコンコアとシリコン炭化物層との間のシリコン酸化物層を有する二重クランピング層を含むシリコン負極活物質が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特表2020-529709号公報

特許文献2：日本国特開2018-156922号公報

特許文献3：日本国特開2020-181820号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記特許文献1～3に記載のシリコン粒子やそれを含む活物質の場合、シリコン粒子上表面層構造（金属イオンシリケート制御あるいは窒化珪素又は炭化珪素被膜の手段の中、どちらの1種）の制御が不十分である。その結果、初回クーロン効率と充放電容量が共に低下する問題がある。そのため、電池のサイクル特性と初回クーロン効率に関してはさらなる改良が求められている。

[0008] 本発明の課題は、二次電池としたときの容量維持率や初回クーロン効率といった充放電性能を高く維持できる二次電池用複合活物質、当該二次電池用複合活物質を負極に含む二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、負極活物質におけるシリコン材料の初回クーロン効率向上とサイクル特性改善を目指し、シリコン粒子表面酸化膜の処理方法について検討をした。その結果、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンなどの金属イオンと珪素酸化物との固相反応でシリコン粒子の外部に金属イオンシリケート相が生成し、不活性化した酸化膜となる。

更にシリコン材料において Mn^{2+} などの遷移金属イオンが存在する場合、遷移金属イオンの触媒作用によりシリコン粒子上において窒化珪素相又は炭化珪素相の生成が促進されることで、高温焼成時のシリコン粒子の酸化が大幅に抑制され、更にこのシリコン粒子の外部の酸化膜と窒化珪素相又は炭化珪素相の生成により充放電性能の改善に至ることを見出した。

[0010] 本発明は、下記の態様を有する。

〔１〕 下記Ａ、及びＢからなる群から選択される少なくとも１つの構造のシリコン材料を含む二次電池用複合活物質。

Ａ：シリコン粒子の外部に、一体となった金属イオンシリケート相と窒化珪素相及び／又は炭化珪素相とを有し、さらにこれらを内包するマトリクス相を有する

Ｂ：シリコン粒子の外部に、金属イオンシリケートと窒化珪素及び／又は炭化珪素を含むマトリクス相を有する

〔２〕 前記Ａの構造のシリコン材料を含む〔１〕に記載の二次電池用複合活物質。

〔３〕 前記金属イオンシリケート相と、前記窒化珪素相及び前記炭化珪素相の何れか１つ以上の相が前記シリコン粒子上に層状に存在する〔１〕又は〔２〕に記載の二次電池用複合活物質。

〔４〕 前記金属イオンシリケート相における金属イオンが、アルカリ金属元素、及びアルカリ土類金属元素からなる群から選ばれる少なくとも１種の元素のイオンである〔１〕から〔３〕のいずれか１つに記載の二次電池用複合活物質。

〔５〕 前記アルカリ金属元素がＬｉである〔４〕に記載の二次電池用複合活物質。

〔６〕 前記アルカリ土類金属がＭｇである〔４〕に記載の二次電池用複合活物質。

〔７〕 更に前記シリコン材料が遷移金属元素を含む〔１〕から〔６〕のいずれか１つに記載の二次電池用複合活物質。

〔８〕 前記遷移金属元素がＦｅ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、及びＬａからなる群より選ばれる少なくとも１種であること特徴とする〔７〕に記載の二次電池用複合活物質。

〔９〕 前記金属イオンを前記シリコン粒子中のケイ素に対して０．２ａｔｍ％～１０．０ａｔｍ％の範囲で含有する〔４〕に記載の二次電池用複合活物質。

〔10〕 前記遷移金属元素の含有量が、前記シリコン粒子中に存在するケイ素の全体量に対して0.01atm%～5.0atm%である〔7〕に記載の二次電池用複合活物質。

〔11〕 前記マトリクス相の成分として炭素質を含む〔1〕から〔10〕のいずれか1つに記載の二次電池用複合活物質。

〔12〕 前記マトリクス相が SiO_y ($1 < y \leq 2$) で表される組成を有する〔1〕から〔11〕のいずれか1つに記載の二次電池用複合活物質。

〔13〕 前記マトリクス相がシリコンオキシカーバイドを含有する〔1〕から〔12〕のいずれか1つに記載の二次電池用複合活物質。

〔14〕 前記シリコン粒子の平均粒径が10nm～300nmの範囲にある〔1〕から〔13〕のいずれか1つに記載の二次電池用複合活物質。

〔15〕 前記遷移金属元素が、二次電池用複合活物質中の珪素の全体量に対して0.001atm%～5atm%の範囲である〔7〕に記載の二次電池用複合活物質。

〔16〕 表面に炭素層が存在する〔1〕から〔15〕のいずれか1つに記載の二次電池用複合活物質。

〔17〕 〔1〕～〔16〕のいずれか1つに記載の二次電池用複合活物質を負極に含む二次電池。

発明の効果

〔0011〕 本発明の二次電池用複合活物質は、シリコン材料において酸化膜の不活性化と高温焼成時の酸化抑制との相乗効果を得ることで、シリコン粒子上の酸化膜を巧みに処理でき、二次電池における容量維持率や初回クーロン効率といった充放電性能を高く維持できる。

発明を実施するための形態

〔0012〕 以下、本発明の実施形態について詳しく説明する。

なお、本明細書において、「質量」は「重量」と同義である。また、本明細書において数値範囲を示す「～」とは、特段の定めがない限り、その前後に記載された数値を下限值及び上限値として含む意味で使用される。

[0013] [二次電池用複合活物質]

本実施形態の二次電池用複合活物質は、下記A、及びBからなる群から選択される少なくとも1つの構造のシリコン材料を含む。

A：シリコン粒子の外部に、一体となった金属イオンシリケート相と窒化珪素相及び／又は炭化珪素相とを有し、さらにこれらを内包するマトリクス相を有する

B：シリコン粒子の外部に、金属イオンシリケートと窒化珪素及び／又は炭化珪素を含むマトリクス相を有する

[0014] 本実施形態の二次電池用複合活物質は、上記A、及びBのいずれか1つの構造のシリコン材料を含めばよく、中でも、上記Aの構造のシリコン材料を含むことが好ましい。上記Bでは、Aにおける金属イオンシリケート相の成分である金属イオンシリケートがマトリクス相中に存在する。同様にAにおける窒化珪素相及び／又は炭化珪素相の成分である窒化珪素及び／又は炭化珪素がマトリクス相中に存在する。なお、「窒化珪素相及び／又は炭化珪素相」は、窒化珪素相と炭化珪素相のいずれか一方、もしくは両方という意味である。

[0015] 上記Aのシリコン材料は、金属イオンシリケート相と窒化珪素相及び／又は炭化珪素相とが一体となって、シリコン粒子の外部に存在する構造である。ここで、本明細書において一体化とは、両者の境界に隙間や介在物が存在せず、両者が密に接している状態、および、両者が相互に拡散して境界が曖昧な複合化した状態、のいずれかの状態をいう。

[0016] 上記Aのシリコン材料において、金属イオンシリケート相と窒化珪素相及び／又は炭化珪素相がシリコン粒子上に層状に存在することが好ましい。Aではシリコン粒子外部における層構成は特に制限されず、金属イオンシリケート相と、窒化珪素相及び／又は炭化珪素相とがシリコン粒子上に交互に層状に存在してもよい。この場合、金属イオンシリケート相上に窒化珪素相及び／又は炭化珪素相が存在してもよく、窒化珪素相及び／又は炭化珪素相上に金属イオンシリケート相が存在してもよい。金属イオンシリケート相

が層状に存在することで、不活性化したシリコン表面酸化膜となり、また窒化珪素相及び／又は炭化珪素相が層状に存在することで、高温焼成時のシリコン粒子の酸化が大幅に抑制される。

[0017] 上記金属イオンシリケート（相）における金属イオンは、シリコン粒子上の酸化膜における不活性化効果を高める観点から、アルカリ金属元素、及びアルカリ土類金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素のイオンであることが好ましい。

また、上記アルカリ金属元素においてLi、上記アルカリ土類金属においてMgであることが特に好ましい。

[0018] 上記金属イオンシリケート相はリチウムシリケート化合物またはマグネシウムシリケート化合物が好ましく、メタケイ酸リチウム（ Li_2SiO_3 ）またはメタケイ酸マグネシウム（ MgSiO_3 ）がより好ましく、メタケイ酸マグネシウム（ MgSiO_3 ）が特に好ましい。

[0019] 上記金属イオンの含有量は、シリコン粒子中のケイ素（Si元素）量の全体量に対して、好ましくは0.2atm%～10.0atm%、より好ましくは0.3atm%～9.0atm%、さらに好ましくは0.5atm%～8.0atm%である。金属イオンの含有量がこの範囲であると、シリコン粒子上の酸化膜における高い不活性化効果が得られる。

[0020] 本実施形態の二次電池用複合活物質は、上記シリコン材料において、上記金属イオンシリケート相を上記シリコン粒子の表面近傍に有することが好ましい。すなわち、上記金属イオンシリケート（相）は本シリコン粒子の表面に化学的または物理的に直接接着していてもよく、上記金属イオンシリケート（相）はシリコン粒子の表面近傍に存在していてもよい。なお本シリコン粒子の表面近傍とは、表面から数nm以内であり、好ましくは5nm以内である。

上記シリコン粒子の表面近傍に上記金属イオンシリケート（相）が存在していることの確認は高分解能透過型電子顕微鏡（以下、「HR-TEM」とも記す。）にて確認することができる。詳しくはサンプルを集束イオンビー

ム（FIB）でスライス加工してHR-TEM観察により確認することができる。

[0021] 上記Aの構造における金属イオンシリケート相が結晶状態の場合、前記HR-TEMの測定では本シリケート相結晶子の格子構造が観察される。従って、本シリコン粒子の表面近傍における上記金属イオンシリケート相の厚みは、HR-TEMの100万倍の観察視野において、測られる。

また、STEM-EDS（Scanning Transmission Electron Microscope Energy-Dispersive Spectroscopy）及びXPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）を用いてシリコン粒子近傍に存在する金属元素の存在を検出することができる。また、金属元素を合わせて金属シリケート相の厚みを判断できる。

[0022] 上記金属イオンシリケート（相）がマグネシウムシリケート化合物の場合、マグネシウムシリケート化合物が結晶質膜であり、シリコン粒子の表面の少なくとも一部を被覆しているのが好ましい。マグネシウムシリケート化合物がシリコン粒子の表面の少なくとも一部を被覆している場合、被覆率は50%以上がより好ましく、80%以上が特に好ましい。該被覆率の上限は特に限定されないが、例えば、100%である。

[0023] マグネシウムシリケート化合物が結晶質膜であり、さらに、シリコン粒子の表面の少なくとも一部を被覆している場合、結晶質膜の厚みは0.2nmから10nmが好ましく、1nmから8nmがより好ましい。

前記被覆率および結晶質膜の厚みは前記HR-TEMにより測定することができる。

[0024] 上記金属元素がLiおよび／またはMgである場合、LiおよびMgの含有量の合計（モル比）は、二次電池用複合活物質全体のケイ素（Si元素）量に対して、好ましくは0.5mol%～10.0mol%、より好ましくは1.0mol%～7.0mol%、さらに好ましくは2.0mol%～6.0mol%である。

なお、 Li や Mg は、二次電池用複合活物質において金属イオン (Li^+ 、 Mg^{2+}) として存在すると考えられる。

[0025] 本実施形態の二次電池用複合活物質では、更に上記シリコン材料において、遷移金属元素を含むことが好ましい。この遷移金属元素は、窒化珪素（相）や炭化珪素（相）に存在してもよく、内部のシリコン粒子に存在してもよく、またその外部のマトリクス相に存在してもよい。シリコン材料が遷移金属元素を含むことで、遷移金属イオンの触媒作用によりシリコン粒子上における窒化珪素（相）又は炭化珪素（相）の生成が促進される。

[0026] 上記遷移金属元素は、シリコン粒子上の窒化珪素（相）や炭化珪素（相）がより効果的に生成する点から、 Fe 、 Mn 、 Ni 、 Cr 、 Cu 、 Nb 、 Mo 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、及び La からなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、特に Fe 、 Mn 、 Ni 、 Cu 、及び La からなる群より選ばれる少なくとも一種であることがより好ましい。本実施形態において、遷移金属元素は、金属イオンの状態でシリコン粒子上の金属イオンシリケート（相）や窒化珪素（相）及び／又は炭化珪素（相）に存在すると考えられる。

[0027] 上記遷移金属元素の含有量は、二次電池用複合活物質を構成するシリコン粒子全体のケイ素（ Si 元素）の全体量に対して、好ましくは $0.01\text{atm}\%$ ～ $5.0\text{atm}\%$ 、より好ましくは $0.02\text{atm}\%$ ～ $4.0\text{atm}\%$ 、さらに好ましくは $0.05\text{atm}\%$ ～ $3.0\text{atm}\%$ である。また、遷移金属元素の含有量は、本実施形態の二次電池用複合活物質中の珪素の全体量（ Si 元素換算）に対して、好ましくは $0.001\text{atm}\%$ ～ $5\text{atm}\%$ 、より好ましくは $0.003\text{atm}\%$ ～ $4\text{atm}\%$ 、さらに好ましくは $0.005\text{atm}\%$ ～ $3\text{atm}\%$ である。

遷移金属元素の含有量が上記範囲であると、充放電性能を高く維持できる程度に、シリコン粒子上に窒化珪素相や炭化珪素相を生成することができる。遷移金属元素の含有量は、 ICP 質量（誘導結合プラズマ質量）分析、エネルギー分散型蛍光 X 線（ EDX ）分析、蛍光 X 線（ XRF ）分析、 EPM

A（電子プローブ・マイクロアナライザー）分析など各種元素含有量の定量分析にて測定することができる。

[0028] 上記窒化珪素相における窒化珪素は、化学式 SiN_x ($0.1 < x < 1.33$) で表される無機化合物であり、リチウムイオンとの電気化学反応性及び非常に優れた破壊靱性、高温特性、耐熱衝撃性を有している。窒化珪素は、 α 相、 β 相のいずれであってもよい。また、窒化珪素相は、高温度下（例えば 1200°C 以上）での固相反応によって生成する構造体であるが、遷移金属イオンの触媒効果により低温でも容易に形成することができる。遷移金属イオンの種類と添加量や固相反応の条件などを変えることで窒化珪素相の成分や結晶状態などを適切に制御できる。

[0029] また、上記炭化珪素相における炭化珪素は、化学式 SiC で表され、炭素とケイ素の $1:1$ の化合物であり、ダイヤモンドとシリコンの中間的な性質を持ち、非常に優れた硬度特性、耐熱性、化学的安定性を有する。炭化珪素相も固相反応の条件などを変えることでその成分や結晶状態などを適切に制御できる。

[0030] 本実施形態では、窒化珪素（相）や炭化珪素（相）の構造に対して特に限定がなく、結晶状態や非晶質の構造体が共に適用される。上記窒化珪素（相）や炭化珪素（相）の存在は、結晶状態や非晶質状態に関わらず、固体 ^{29}Si -NMR スペクトルにより確認することができる。

[0031] 本実施形態におけるシリコン材料では、固体 ^{29}Si -NMR スペクトルで炭化珪素相に帰属されるケミカルシフト $0\text{ ppm} \sim -20\text{ ppm}$ 範囲にあるピーク D と、窒化珪素相に帰属されるケミカルシフト $-30\text{ ppm} \sim -60\text{ ppm}$ 範囲にあるピーク E と、シリコンに帰属されるケミカルシフト $-70\text{ ppm} \sim -120\text{ ppm}$ 範囲にあるピーク F が検出され、下記式で計算される上記各ピークの面積比 R が $0.1 \sim 1.0$ の範囲にあることが好ましい。

$$R = (D + E) / F$$

[0032] 上記ピーク D 及び E は、 SiO_4 や SiO_2 といった 0 価以外の Si 元素であり、上記ピーク C は、0 価の Si である。上記式で計算される各ピークの

面積比Rがこの範囲であるということは、Si（0価以外）よりもSi（0価）の割合が多いことであり、これは本実施形態のシリコン材料を構成するシリコン粒子の酸化が進んでいないこと（低酸化状態であること）を表す。このようにシリコン粒子が低酸素化状態であることで、活物質としたときの初期クーロン効率を効果的に向上することができ、窒化物珪素（相）や炭化珪素（相）がシリコン粒子外部に存在することでシリコン粒子の化学安定性が高まり充放電時のサイクル特性も改善することができる。

[0033] 結晶状態の窒化珪素（相）や炭化珪素（相）であれば、XRD（X線回折、CuK α 光源）測定により確認することができる。例えば、 α -Si₃N₄（PDF#41-0360）、 β -Si₃N₄（PDF#33-1160）、 α -SiC（PDF#49-1430）、 β -SiC（PDF#29-1129）と一致するX線回折のピークが $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ の範囲内に検出されると、上記窒化珪素（相）や炭化珪素（相）の各種結晶構造が存在していることが判断される。

[0034] 上記シリコン粒子上に存在する窒化珪素相及び／又は炭化珪素相の厚みは、窒化珪素相及び炭化珪素相の厚みの合計で、好ましくは0.1nm～10nm、より好ましくは0.3nm～8nm、さらに好ましくは0.5nm～6nmである。窒化珪素相及び炭化珪素相の厚みの合計がこの範囲であると、非常に優れた破壊靱性、高温特性、耐熱衝撃性及び化学安定性を付与でき、高温焼成時のシリコン粒子の酸化が大幅に抑制できる。窒化珪素相及び炭化珪素相の厚みは、集束イオンビーム（FIB）で切断して断面をFE-SEM観察、またはサンプルをスライス加工してTEM観察にてシリコン粒子の断面を観測することにより測定できる。

[0035] 触媒として働く遷移金属元素の添加量や高温反応条件（温度、時間、雰囲気）などを調整することでSiN_xにおけるxの範囲を容易にコントロールすることが可能である。このSiN_x（ $0.1 < x < 1.33$ ）はLiイオンと容易に反応することができるため、一定な電気化学反応活性を有する。一方、窒化珪素相がガスバリア材料として広く応用されており、酸素の拡散

を遮断する機能を有する。本実施形態では、活物質高温焼成時においてシリコン粒子上に窒化珪素相が形成すると、シリコン粒子内部へ酸素の拡散が阻止されるため、シリコンの酸化反応が効果的に抑制される。

[0036] また、上記シリコン材料においてシリコン粒子上に自然酸化膜が存在するのは一般的であり、高温焼成の際に遷移金属イオンがその自然酸化膜を通過して拡散でき、触媒作用の効果を引き起こすことでケイ素の窒化反応が大幅に促進される。その結果、表面酸化膜と粒子中心部のシリコン結晶体との間に窒化珪素結晶体が形成できることで、シリコン結晶体とシリコン外部や周辺由来の酸素との接触が遮断され、シリコン粒子の酸化反応が抑制される。

[0037] 上記シリコン材料におけるシリコン粒子は、XRD（X線回折）測定において $2\theta = 28.4^\circ$ 付近にピークが検出されることが好ましい。このピークが検出されると、主要結晶面（111）面を有するSi結晶が存在していることが分かる。Si結晶体は、特に二次電池における充放電容量や初回クーロン効率といった充放電性能を高く発現できるという性質を有する。

[0038] 上記シリコン材料を構成するシリコン粒子の平均粒径は、好ましくは10nm～300nm、より好ましくは20nm～250nm、さらに好ましくは50nm～200nmの範囲にある。シリコン粒子の平均粒径がこの範囲にあると、二次電池における容量維持率や初回クーロン効率といった充放電性能を高く維持できる。

なお、シリコン材料を構成するシリコン粒子の平均粒径は、シリコン材料の断面を透過電子像により観察することで測定できる。

[0039] 上記シリコン材料を構成するシリコン粒子の比表面積は、充放電容量と初回クーロン効率及びサイクル特性の観点から、 $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $150\text{ m}^2/\text{g} \sim 230\text{ m}^2/\text{g}$ がさらに好ましい。比表面積は、BET法により求めた値であり、窒素ガス吸着測定により求めることができ、例えば比表面積測定装置を用いて測定することができる。また、シリコン粒子上の有機付着物を除去するため、比表面積測定の前に窒素雰囲気中、 $500^\circ\text{C} \cdot 2$ 時間熱処理する

ことが好ましい。

[0040] 上記シリコン材料を構成するシリコン粒子の形状は、粒状、針状、フレーク状のいずれでもよいが、結晶状態について特に限定されなく、結晶質でもよく非晶質でも適用することができる。シリコン粒子が結晶質の場合、X線回折においてSi(111)に帰属される回折ピークから得られる結晶子径が5 nm～14 nmの範囲が初期クーロン効率およびサイクル特性の観点から好ましい。結晶子径は12 nm以下が好ましく、10 nm以下がより好ましい。

[0041] 上記シリコン材料を構成するシリコン粒子は、二次電池としたときの充放電性能の観点から、長軸方向の長さは30 nm～300 nmが好ましく、厚みは1 nm～60 nmが好ましい。二次電池としたときの充放電性能の観点から、長さに対する厚みの比である、いわゆるアスペクト比が0.5以下である針状またはフレーク状の形状が好ましい。シリコン粒子の形態は、動的光散乱法で平均粒径の測定が可能であるが、透過型電子顕微鏡(TEM)や電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)の解析手段を用いることで、アスペクト比のサンプルをより容易かつ精密に同定することができる。シリコン粒子の場合は、サンプルを集束イオンビーム(FIB)で切断して断面をFE-SEM観察することができ、またはサンプルをスライス加工してTEM観察により状態を同定することができる。なお、シリコン粒子のアスペクト比は、TEM画像に映る視野内のサンプルの主要部分50粒子をベースにした計算結果である。

[0042] 上記シリコン材料を構成するシリコン粒子は、大気中では外表面に非晶質酸化膜(酸化シリコン)が存在することが一般的な状態である。このような非晶質酸化膜が存在すると、充放電性能(容量、初回クーロン効率)に大きな悪影響を与えない限りにおいてシリコン粒子により優れた破壊靱性、高温特性、耐熱衝撃性及び化学安定性を付与できる観点からシリコン粒子の表面上に非晶質酸化膜が少量に存在しても構わない。また、非晶質酸化膜由来影響(プラス、マイナス)のバランスをよくする観点から、酸化膜の厚みは、

好ましくは8 nm以下、より好ましくは7 nm以下、特に好ましくは6 nm以下である。酸化膜の厚みがこの範囲であると、シリコン材料の充放電性能低下幅（容量と初回クーロン効率）を最小化することができ、サイクル特性が改善できる。

[0043] 本実施形態の二次電池用複合活物質における上記マトリクス相は、 SiO_y ($1 < y \leq 2$) で表される組成を有することが好ましく、炭素質を含むことも好ましい。また、上記マトリクス相は、珪素元素と炭素元素と酸素元素を含み、珪素-酸素-炭素骨格の三次元ネットワーク構造であることが好ましい。この珪素-酸素-炭素骨格の三次元ネットワーク構造は、比較的化学安定性が高く、炭素（炭素質の相）との複合構造をとり、リチウムの吸蔵および放出に対して体積変化が小さい。マトリクス相の三次元ネットワーク構造がシリコンオキシカーバイド (SiOC) の構造を含有することが好ましい。この三次元ネットワーク構造は、珪素元素と炭素元素と酸素元素以外に窒素元素を有していてもよい。

[0044] 上記二次電池用複合活物質は、表面に炭素層が存在する、つまり、その表面の少なくとも一部に炭素被膜を有していることが好ましい。炭素層（炭素被膜）は、中でも低結晶性炭素からなる被膜が好ましい。低結晶性炭素とは、なお、低結晶性炭素とは、黒鉛質炭素材料とは異なり、格子周期規則構造があまり見られない、あるいは短周期構造のみが微量にしか存在しないアモルファス状態である炭素材料のことを指す。

[0045] 炭素層（炭素被膜）の量は、化学安定性や熱安定性の改善の観点から、二次電池用複合活物質の質量を100質量%として、0.1質量%以上30質量%以下が好ましく、1質量%以上25質量%以下がより好ましく、5質量%以上20質量%以下がさらに好ましい。二次電池用複合活物質は、炭素層（炭素被膜）をその表面に連続的に有しても断続的に有してもよい。炭素層（炭素被膜）は化学気相成長法により活物質の表面に存在させるのが好ましい。

[0046] 上記二次電池用複合活物質の真密度は、 1.6 g/cm^3 以上 2.6 g/cm^3

m^3 以下が好ましく。真密度は、得られる二次電池のエネルギー密度を向上させる観点から、 1.75 g/cm^3 以上がより好ましく、 1.80 g/cm^3 以上がさらに好ましい。真密度は、真密度測定装置を用いて測定された値である。

[0047] 上記二次電池用複合活物質の平均粒径は、 $2 \mu\text{m}$ 以上 $15 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。二次電池用複合活物質の平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以上であれば、比表面積の大幅な上昇を抑制でき、二次電池とした時の、充放電時のSEIの生成量を低減でき、単位体積当たりの可逆充放電容量を向上できる。また、二次電池用複合活物質の平均粒径が $15 \mu\text{m}$ 以下であれば、集電体との密着強度を十分に担保でき、集電体から剥離を抑制できる。二次電池用複合活物質の平均粒径は、 $2.5 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $3.0 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。また、上記二次電池用複合活物質の平均粒径は、 $12 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

[0048] 上記二次電池用複合活物質の比表面積は、 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。比表面積は $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましい。比表面積が上記範囲であると、電極作製時における溶媒の吸収量を適切に保つことができ、結着性を維持するための結着剤の使用量も適切に保つことができる。なお比表面積は、BET法により求めた値であり、窒素ガス吸着測定により求めることができ、例えば比表面積測定装置を用いて測定することができる。

[0049] [二次電池用複合活物質の製造方法]

本実施形態の二次電池用複合活物質におけるシリコン材料は、原料シリコンを湿式粉砕する工程（湿式粉砕工程）と、金属元素含有化合物をシリコン粒子上に担持させる工程（金属元素担持工程）と、ポリシロキサン化合物と炭素源樹脂と、上記湿式粉砕工程で得られたシリコンスラリーとを均一に混合させた後、脱溶媒と乾燥を行う工程（均一化工程）、均一化工程後に高温処理を行う工程（高温処理工程）を少なくとも含む方法により製造できる。上記均一化工程は、金属元素担持工程の前後いずれであってもよい。なお、

上述の実施形態の二次電池用複合活物質は、この製造方法で得られたものに限定されない。

[0050] 上記湿式粉碎工程では、原料シリコンを有機溶媒等の溶剤に分散してナノ珪素分散液であるシリコンスラリーを得る。シリコンスラリーは、原料シリコンを湿式粉碎装置にて粉碎しながら調整することができる。原料シリコンの粉碎を促進させるために有機溶媒に分散剤を添加することが好ましい。湿式粉碎装置としてはローラーミル、高速回転粉碎機、容器駆動型ミル、ビーズミルなどが挙げられる。なお、得られたシリコンスラリーにおけるシリコン粒子の平均粒径の好ましい範囲は、上述のとおりである。原料シリコン粉碎後のシリコン粒子の平均粒径は、レーザー回折式粒度分析計などを用いて測定し、粒子径分布において小径側から体積累積分布曲線を描いた場合に、累積50%となるときの粒子径を求めることによって得られる。

[0051] 上記有機溶媒としては、例えば、ケトン類のアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン；アルコール類のエタノール、メタノール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール；芳香族のベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

[0052] 上記分散剤の種類は、水系や非水系の分散剤が挙げられ、非水系分散剤が好ましい。非水系分散剤の種類は、ポリエーテル系、アルコール系、ポリアルキレンポリアミン系、ポリカルボン酸部分アルキルエステル系などの高分子型、多価アルコールエステル系、アルキルポリアミン系などの低分子型、ポリリン酸塩系などの無機型が例示される。シリコンスラリーにおけるシリコン粒子と分散剤との固形分の濃度は、特に限定されないが、溶媒、分散剤およびシリコン粒子の合計量を100質量%として、5質量%から40質量%の範囲が好ましく、10質量%から30質量%がより好ましい。分散剤の添加量は、シリコン粒子の重さに対し、2質量%から60質量%の範囲が好ましく、5質量%から50質量%がより好ましい。

[0053] 上記金属元素担持工程では、湿式粉碎工程で得られたシリコンスラリーに金属元素含有化合物を加えて攪拌し、脱溶媒後に乾燥を行う。これにより高

温処理後に金属イオンシリケート相を有するシリコン粒子となる。金属イオンは、シリコン粒子上の酸化膜における不活性化効果が高い点から、アルカリ金属元素、及びアルカリ土類金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素のイオンであることが好ましい。また、上記アルカリ金属元素においてLi、上記アルカリ土類金属においてMgであること特に好ましい。金属元素含有化合物としては、例えばLiである場合は無水酢酸リチウム、Mgである場合は無水酢酸マグネシウムが挙げられる。これらの金属元素含有化合物は、エタノールやMEKなど適切な有機溶媒（極性、非極性）に分散させて加えてもよい。

[0054] 上記と同様の方法でFe、Mn、Ni、Cr、Cu、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Laなどの遷移金属元素含有化合物を加えて攪拌することで、これらの遷移金属イオンをシリコン材料に担持させることができる。遷移金属元素含有化合物としては、例えば遷移金属元素がマンガン（Mn）の場合、塩化マンガン（II）、無水酢酸マンガン（II）、硫酸マンガン（II）、酢酸マンガン（II）四水和物、マンガン（II、III）アセチルアセトなどが挙げられる。

[0055] 上記攪拌は、攪拌翼を備えた攪拌機で行うことができ、攪拌時間は例えば5分～2時間、好ましくは10分～1時間である。攪拌は常温で行ってもよく、例えば30～50℃に加熱しながら行ってもよい。上記脱溶媒は、濾過など常用の方法で行うことができる。上記乾燥は例えば乾燥機、減圧乾燥機、噴霧乾燥機などで行われる。乾燥温度は80℃以上が好ましく、120℃以下が好ましい。減圧をしながら乾燥を行ってもよい。

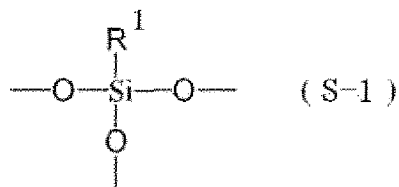
[0056] 上記均一化工程では、珪素－酸素－炭素骨格の三次元ネットワーク構造であるマトリックス相とシリコン粒子とを混ぜて均一化させてから、脱溶媒及び乾燥をし、活物質前駆体を得る。このマトリックス相は、ポリシロキサン化合物と炭素源樹脂から形成される。

[0057] 上記ポリシロキサン化合物としては、ポリカルボシラン構造、ポリシラザン構造、ポリシラン構造およびポリシロキサン構造を少なくとも1つ含む樹

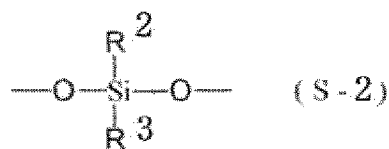
脂が挙げられる。これらの構造のみを含む樹脂であってもよく、これら構造の少なくとも一つをセグメントとして有し、他の重合体セグメントと化学的に結合した複合型樹脂であってもよい。複合化の形態はグラフト共重合、ブロック共重合、ランダム共重合、交互共重合などがある。例えば、ポリシロキサンセグメントが重合体セグメントの側鎖に化学的に結合したグラフト構造を有する複合樹脂、重合体セグメントの末端にポリシロキサンセグメントが化学的に結合したブロック構造を有する複合樹脂等が挙げられる。

[0058] ポリシロキサンセグメントが、下記一般式（S-1）および／または下記一般式（S-2）で表される構造単位を有するポリシロキサン化合物が好ましい。なかでもポリシロキサン化合物が、シロキサン結合（Si-O-Si）主骨格の側鎖または末端に、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、またはポリエーテル基を有することがより好ましい。

[0059] [化1]



[0060] [化2]



[0061] なお、上記一般式（S-1）および（S-2）中、R¹は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基またはアルキル基、エポキシ基、カルボキシ基などを表す。R²およびR³は、それぞれアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基、エポキシ基、カルボキシ基などを示す。

[0062] アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基

、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1,2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1,2,2-トリメチルプロピル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基等が挙げられる。上記シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

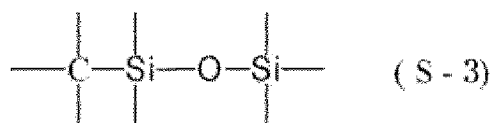
[0063] アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-ビニルフェニル基、3-イソプロピルフェニル基等が挙げられる。

[0064] アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、ジフェニルメチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0065] ポリシロキサン化合物が有するポリシロキサンセグメント以外の重合体セグメントとしては、例えば、アクリル重合体、フルオロオレフィン重合体、ビニルエステル重合体、芳香族系ビニル重合体、オレフィン重合体等のビニル重合体セグメントや、ウレタン重合体セグメント、エステル重合体セグメント、エーテル重合体セグメント等の重合体セグメント等が挙げられる。中でも、ビニル重合体セグメントが好ましい。

[0066] ポリシロキサン化合物が、ポリシロキサンセグメントと重合体セグメントとが下記の構造式（S-3）で示される構造で結合した複合樹脂でもよく、三次元網目状のポリシロキサン構造を有してもよい。

[0067] [化3]



[0068] なお式中、炭素原子は重合体セグメントを構成する炭素原子であり、2個

のケイ素原子はポリシロキサンセグメントを構成するケイ素原子である。

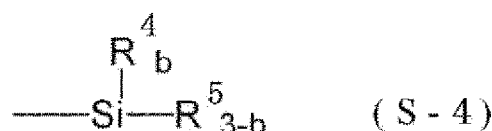
[0069] ポリシロキサン化合物が有するポリシロキサンセグメントは、ポリシロキサンセグメント中に重合性二重結合など加熱により反応が可能な官能基を有していてもよい。熱分解前にポリシロキサン化合物を加熱処理することにより、架橋反応が進行し、固体状とすることにより、熱分解処理を容易に行うことができる。

[0070] 重合性二重結合としては、例えば、ビニル基や（メタ）アクリロイル基等が挙げられる。重合性二重結合は、ポリシロキサンセグメント中に2つ以上存在することが好ましく3から200個存在することがより好ましく、3から50個存在することが更に好ましい。また、ポリシロキサン化合物として重合性二重結合が2個以上存在する複合樹脂を使用することによって、架橋反応が容易に進行させることができる。

[0071] ポリシロキサンセグメントは、シラノール基および／または加水分解性シリル基を有してもよい。加水分解性シリル基中の加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、イミノオキシ基、アルケニルオキシ基等が挙げられ、これらの基が加水分解されることにより加水分解性シリル基はシラノール基となる。前記熱硬化反応と並行して、シラノール基中の水酸基や加水分解性シリル基中の前記加水分解性基の間で加水分解縮合反応が進行することで、固体状のポリシロキサン化合物を得ることができる。

[0072] 本明細書でいうシラノール基とはケイ素原子に直接結合した水酸基を有するケイ素含有基である。また、本明細書で言う加水分解性シリル基とはケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有するケイ素含有基であり、具体的には、例えば、下記の一般式（S-4）で表される基が挙げられる。

[0073] [化4]



- [0074] なお、上記式（S-4）中、 R^4 はアルキル基、アリール基またはアラルキル基等の1価の有機基を、 R^5 はハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、アリルオキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、イミノオキシ基またはアルケニルオキシ基である。またbは0から2の整数である。
- [0075] アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1,2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1,2,2-トリメチルプロピル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基等が挙げられる。
- [0076] アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-ビニルフェニル基、3-イソプロピルフェニル基等が挙げられる。
- [0077] アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、ジフェニルメチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。
- [0078] ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。
- [0079] アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、第二ブトキシ基、第三ブトキシ基等が挙げられる。
- [0080] アシロキシ基としては、例えば、ホルミルオキシ基、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ペンタノイルオキシ基、フェニルアセトキシ基、アセトアセトキシ基、ベンゾイルオキ

シ基、ナフトイルオキシ基等が挙げられる。

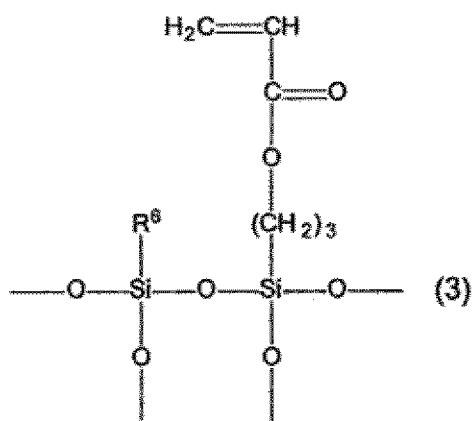
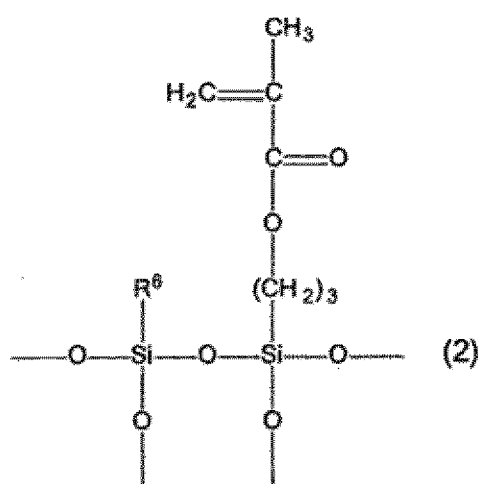
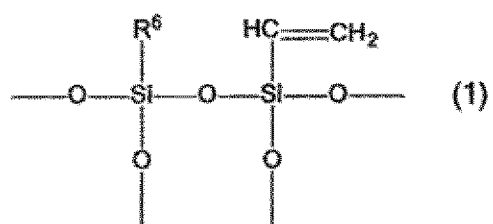
[0081] アリルオキシ基としては、例えば、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。

[0082] アルケニルオキシ基としては、例えば、ビニルオキシ基、アリルオキシ基、1-プロペニルオキシ基、イソプロペニルオキシ基、2-ブテニルオキシ基、3-ブテニルオキシ基、2-ペテニルオキシ基、3-メチル-3-ブテニルオキシ基、2-ヘキセニルオキシ基等が挙げられる。

[0083] 上記一般式 (S-1) および／または前記一般式 (S-2) で示される構造単位を有するポリシロキサンセグメントとしては、例えば以下の構造を有するもの等が挙げられる。

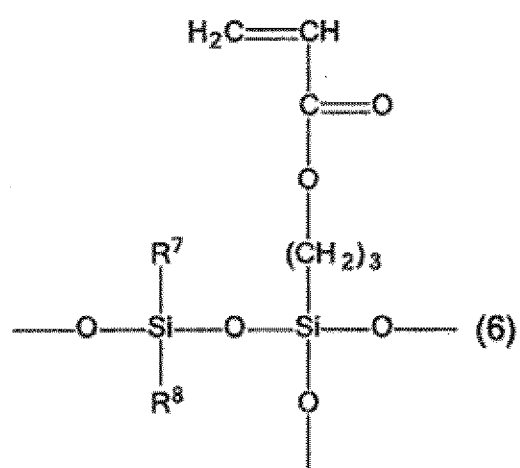
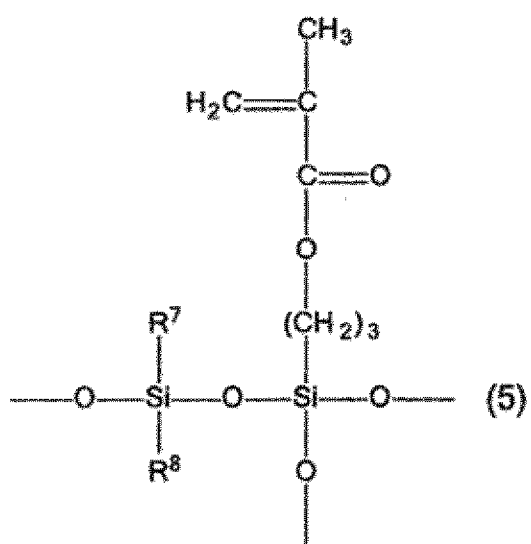
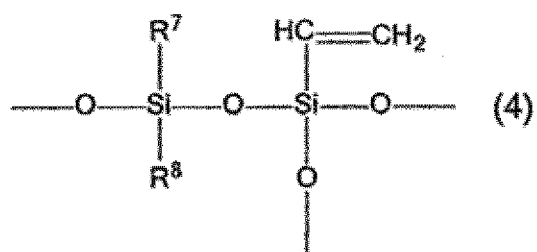
[0084]

[化5]



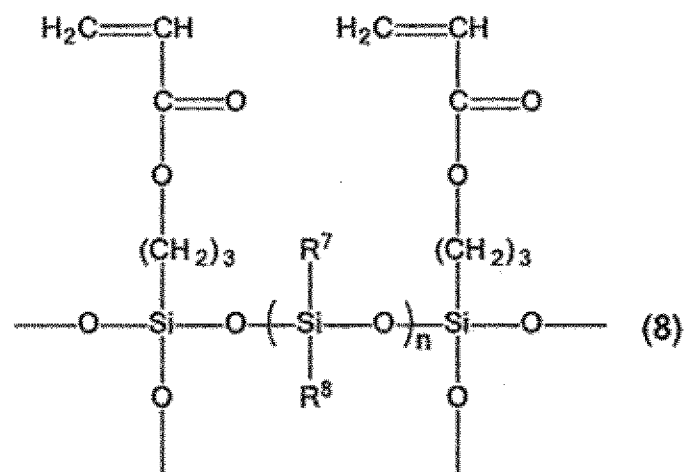
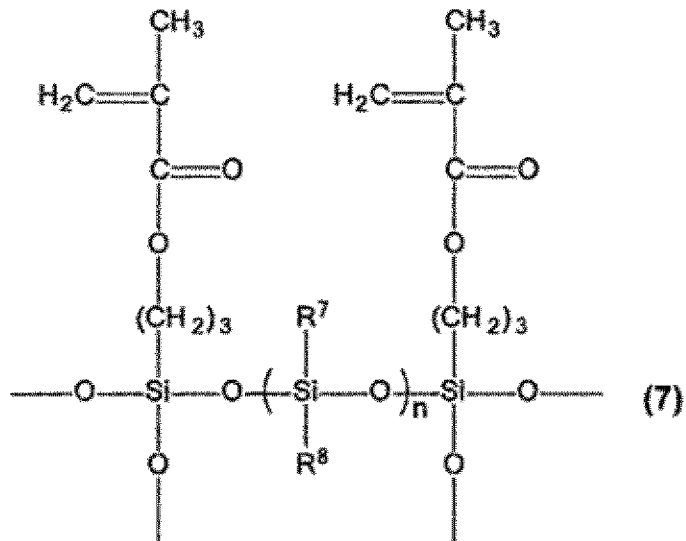
[0085]

[化6]



[0086]

[化7]



[0087] 上記構造式(1)～(3)中の R^6 は、上記 R^1 と同じ意味を表す。また、上記構造式(4)～(8)中の R^7 と R^8 は、それぞれ、上記 R^2 と R^3 と同じ意味を表す。

[0088] 重合体セグメントは、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて各種官能基を有していてもよい。かかる官能基としては、例えばカルボキシル基、ブロックされたカルボキシル基、カルボン酸無水基、3級アミノ基、水

酸基、ブロックされた水酸基、シクロカーボネート基、エポキシ基、カルボニル基、1級アミド基、2級アミド、カーバメート基、下記の構造式（S-5）で表される官能基等を使用することができる。

[0089] [化8]



[0090] また、重合体セグメントは、ビニル基、（メタ）アクリロイル基等の重合性二重結合を有していてもよい。

[0091] 上記ポリシロキサン化合物は、例えば、下記（1）～（3）に示す方法で製造することが好ましい。

[0092] （1）重合体セグメントの原料として、シラノール基および／または加水分解性シリル基を含有する重合体セグメントを予め調製しておき、この重合体セグメントと、シラノール基および／または加水分解性シリル基、並びに重合性二重結合を併有するシラン化合物とを混合し、加水分解縮合反応を行う方法。

[0093] （2）重合体セグメントの原料として、シラノール基および／または加水分解性シリル基を含有する重合体セグメントを予め調製する。また、シラノール基および／または加水分解性シリル基、並びに重合性二重結合を併有するシラン化合物を加水分解縮合反応してポリシロキサンも予め調製しておく。そして、重合体セグメントとポリシロキサンとを混合し、加水分解縮合反応を行う方法。

[0094] （3）重合体セグメントと、シラノール基および／または加水分解性シリル基、並びに重合性二重結合を併有するシラン化合物と、ポリシロキサンとを混合し、加水分解縮合反応を行う方法。この方法によりポリシロキサン化合物が得られる。

[0095] また、ポリシロキサン化合物の市販品としては、例えば、セラネート（登録商標）シリーズ（有機・無機ハイブリッド型コーティング樹脂；D I C株

式会社製）やコンポセランS Qシリーズ（シルセスキオキサン型ハイブリッド；荒川化学工業株式会社製）が挙げられる。

[0096] 上記炭素源樹脂は、ポリシロキサン化合物との混和性が良く、また、不活性非酸化性雰囲気中、高温焼成により炭化され、マトリクス相中の炭素質相を効果的に形成する。炭素源樹脂あるいは、炭素源樹脂組成物に含まれる樹脂としては、特に限定されず、ベンゼン環や芳香族官能基を有する分子構造が含まればよい。熱硬化性樹脂；熱可塑性樹脂；エチレン製造時に副生する石油系のタールやピッチ、石炭乾留時に生成するコールタール、コールタールの低沸点成分を蒸留除去した重質成分やピッチ、石炭の液化により得られるタールやピッチなどのような石油系または石炭系のタール若しくはピッチ；さらには上記タールやピッチなどを架橋処理したもの；などが挙げられる。これらのうち1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0097] 熱硬化性樹脂としては、特に限定されず、例えば、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂などのフェノール樹脂；ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；アニリン樹脂；シアネート樹脂；フラン樹脂；ケトン樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；ウレタン樹脂などが挙げられる。また、これらが種々の成分で変性された変性物を用いることもできる。熱硬化性樹脂を用いる場合には、その硬化剤を併用することができる。

[0098] また、熱可塑性樹脂としては、特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルースチレン（AS）樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）樹脂、ポリプロピレン、塩化ビニル、メタクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリフタルアミドなどが挙げられる。

[0099] 本実施形態の二次電池用複合活物質における炭素質相の原材料として用い

られる樹脂または樹脂組成物としては、窒化珪素生成促進の観点から含窒素樹脂類を主成分樹脂として含んでいることが好ましい。このような樹脂を炭化処理することにより、窒素物の生成に対する遷移金属イオンの触媒作用が高まり、また窒素を含有する炭素質相を得ることもできる。炭素中に窒素が含まれると、窒素の有する電気陰性度により、炭素（リチウムイオン二次電池用炭素材）に好適な電気的特性を付与することができる。これにより、リチウムイオンの吸蔵・放出を促進させ、高い充放電特性を付与することができる。

[0100] 上記含窒素樹脂類としては、以下のものを例示することができる。熱硬化性樹脂としては、メラミン樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂、シアネート樹脂、ウレタン樹脂のほか、アミンなどの含窒素成分で変性されたフェノール樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0101] また、主成分樹脂以外の成分として含窒素化合物を用いる場合、その種類としては特に限定されないが、例えば、ノボラック型フェノール樹脂の硬化剤であるヘキサメチレンテトラミン、エポキシ樹脂の硬化剤である脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、ジシアンジアミドなどのほか、硬化剤成分以外にも、硬化剤として機能しないアミン化合物、アンモニウム塩、硝酸塩、ニトロ化合物など窒素を含有する化合物を用いることができる。

[0102] 上記含窒素化合物としては、主成分樹脂に含窒素樹脂類を含む場合であっても含まない場合であっても、1種類を用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

本実施形態において、炭素質相の原材料として用いられる樹脂組成物の調製方法としては特に限定されず、例えば、上記主成分樹脂と、これ以外の成分とを所定の比率で配合し、これらの成分を溶媒に溶解して混合する方法、あるいは、これらの成分と上記シリコンスラリーとの混合により活物質の前駆体を調製することができる。

[0103] 二次電池用複合活物質がさらに表面に炭素（炭素被膜）を有する場合、得られた活物質を化学気相蒸着装置内で、熱分解性炭素源ガスとキャリア不活

性ガスフローの中、700℃から1000℃の温度範囲にて炭素被膜で被覆する。熱分解性炭素源ガスはアセチレン、エチレン、アセトン、アルコール、プロパン、メタン、エタンなどが挙げられる。不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン等が挙げられ、通常、窒素が用いられる。

[0104] そして、上記高温処理工程では、均一化工程で乾燥後の活物質前駆体を非酸化性雰囲気中で焼成する。高温処理に用いる装置は、流動層反応炉、回転炉、竪型移動層反応炉、トンネル炉、バッチ炉、ロータリーキルン等をその目的に応じ適宜選択することができる。高温処理は、昇温速度、一定温度での保持時間等により規定される焼成のプログラムに沿って行われる。焼成温度は、例えば、最高到達温度が900℃から1300℃の範囲が好ましい。これにより本実施形態のシリコン材料が得られる。

[0105] 上記高温焼成時の非酸化性雰囲気とは、用いられるガス種類に対して特に限定がなく、窒素、アルゴン、水素、窒素・水素混合ガスなどが挙げられる。なかでも窒化珪素生成促進の観点で窒素ガスの使用が好ましい。

[0106] 更に、上記高温処理工程で得られた焼成物を粉砕し、必要に応じて分級することで所望の粒径のシリコン材料を得てもよい。上記粉砕は、目的とする粒径まで一段で行ってもよいし、数段に分けて行ってもよい。焼成後のシリコン材料の粒径が10mm以上の塊または凝集粒子である場合は、ジョークラッシャー、ロールクラッシャー等で粗粉砕を行った後、グローミル、ボールミル等で粉砕し、更にビーズミル、ジェットミル等で粉砕してもよい。なお、上記粒径は、体積平均粒径でありD50の値である。

[0107] また、粉砕で作製したシリコン材料に粗大粒子が含まれる場合は、それを取り除くため、微粉を取り除いて粒度分布を調整する場合は分級を行うのが好ましい。使用する分級機は風力分級機、湿式分級機等目的に応じて使い分けるが、粗大粒子を取り除く場合、篩を通す分級方式が確実に目的を達成できるために好ましい。

[0108] [二次電池]

本実施形態の二次電池は、上記二次電池用複合活物質を負極に含む限り特

に制限はないが、他に有機結着剤や導電助剤などの成分を含んでいてもよい。本実施形態の二次電池は、有機結着剤と、必要に応じてその他の導電助剤などの成分を含んで構成されるスラリーを集電体銅箔上へ薄膜状に塗付することで作製することができる。また、上記スラリーに黒鉛など炭素材料を加えて負極を作製することもできる。炭素材料としては、天然黒鉛、人工黒鉛、ハードカーボンまたはソフトカーボンのような非晶質炭素などが挙げられる。

[0109] 例えば、二次電池用複合活物質と、有機結着材であるバインダーとを、溶媒とともに攪拌機、ボールミル、スーパーサンドミル、加圧ニーダ等の分散装置により混練して、負極材スラリーを調製し、これを集電体に塗布して負極層を形成することで得ることができる。また、ペースト状の負極材スラリーをシート状、ペレット状等の形状に成形し、これを集電体と一体化することでも得ることができる。

[0110] 上記有機結着剤としては、例えば、スチレンーブタジエンゴム共重合体（以下、「SBR」とも記す。）；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、およびヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル、および、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸からなる（メタ）アクリル共重合体等の不飽和カルボン酸共重合体；ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミドイミド、カルボキシメチルセルロース（以下、「CMC」とも記す。）などの高分子化合物が挙げられる。

[0111] これらの有機結着剤は、それぞれの物性によって、水に分散、あるいは溶解したもの、また、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などの有機溶剤に溶解したものがある。リチウムイオン二次電池負極の負極層中の有機結着剤の含有比率は、1質量%から30質量%であることが好ましく、2質量%から20質量%であることがより好ましく、3質量%から15質量%である

ことがさらに好ましい。

- [0112] 有機結着剤の含有比率が1質量%以上であることで密着性がより良好で、充放電時の膨張および収縮によって負極構造の破壊がより抑制される。一方、有機結着剤の含有比率が30質量%以下であることで、電極抵抗の上昇がより抑えられる。
- [0113] また、上記負極材スラリーには、必要に応じて、導電助剤を混合してもよい。導電助材としては、例えば、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、あるいは導電性を示す酸化物や窒化物等が挙げられる。導電助剤の使用量は、本実施形態の負極活物質に対して、例えば1質量%から15質量%とすればよい。
- [0114] また上記集電体の材質および形状については、例えば、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にした帯状のものをを用いればよい。また、多孔性材料、たとえばポーラスメタル（発泡メタル）やカーボンペーパーなども使用できる。
- [0115] 上記負極材スラリーを集電体に塗布する方法としては、例えば、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法などが挙げられる。塗布後は、必要に応じて平板プレス、カレンダーロール等による圧延処理を行うことが好ましい。
- [0116] また、上記負極材スラリーをシート状またはペレット状等として、これと集電体との一体化は、例えば、ロール、プレス、もしくはこれらの組み合わせ等により行うことができる。
- [0117] 上記集電体上に形成された負極層または集電体と一体化した負極層は、用いた有機結着剤に応じて熱処理することが好ましい。例えば、水系のスチレン-ブタジエンゴム共重合体（SBR）などを用いた場合には100～130℃で熱処理すればよく、ポリイミド、ポリアミドイミドを主骨格とした有機結着剤を用いた場合には150～450℃で熱処理することが好ましい。
- [0118] この熱処理により溶媒の除去、バインダーの硬化による高強度化が進み、

粒子間および粒子と集電体間の密着性を向上できる。なお、これらの熱処理は、処理中の集電体の酸化を防ぐため、ヘリウム、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気、真空雰囲気で行うことが好ましい。

[0119] また、熱処理した後に、負極は加圧処理しておくことが好ましい。負極では、電極密度が 1 g/cm^3 から 1.8 g/cm^3 であることが好ましく、 1.1 g/cm^3 から 1.7 g/cm^3 であることがより好ましく、 1.2 g/cm^3 から 1.6 g/cm^3 であることがさらに好ましい。電極密度については、高いほど密着性および電極の体積容量密度が向上する傾向がある。一方、電極密度が高すぎると、電極中の空隙が減少することでケイ素など体積膨張の抑制効果が弱くなり、容量維持率が低下することがある。そのため電極密度の最適な範囲が選択される。

[0120] 本実施形態の二次電池は、本実施形態の二次電池用複合活物質を含む。二次電池用複合活物質を含む二次電池としては、非水電解質二次電池と固体型電解質二次電池が好ましく、特に非水電解質二次電池の負極として用いた際に優れた性能を発揮するものである。

[0121] 本実施形態の二次電池は、例えば、湿式電解質二次電池に用いる場合、正極と、本実施形態の負極活物質を含む負極とを、セパレータを介して対向して配置し、電解液を注入することにより構成することができる。

[0122] 正極は、負極と同様にして、集電体表面上に正極層を形成することで得ることができる。この場合の集電体はアルミニウム、チタン、ステンレス鋼等の金属や合金を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にした帯状のものをを用いることができる。

[0123] 正極層に用いる正極材料としては、特に制限されない。非水電解質二次電池の中でも、リチウムイオン二次電池を作製する場合には、例えば、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能な金属化合物、金属酸化物、金属硫化物、または導電性高分子材料を用いればよい。例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMnO_2)、およびこれらの複合酸化物 (LiCo

$x\text{Ni}y\text{Mn}z\text{O}_2$ 、 $x+y+z=1$ ）、リチウムマンガンスピネル（ LiMn_2O_4 ）、リチウムバナジウム化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 VO_2 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 、 TiS_2 、 V_2S_5 、 VS_2 、 MoS_2 、 MoS_3 、 Cr_3O_8 、 Cr_2O_5 、オリビン型 LiMPO_4 （ただし、MはCo、Ni、MnまたはFe）、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセン等の導電性ポリマー、多孔質炭素等を単独或いは混合して使用することができる。

[0124] セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルムまたはそれらを組み合わせたものを使用することができる。なお、作製する非水電解質二次電池の正極と負極が直接接触しない構造にした場合は、セパレータを使用する必要はない。

[0125] 電解液としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 等のリチウム塩を、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、3-メチルー1,3-オキサゾリジノー2-オン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、酢酸メチル、酢酸エチル等の単体もしくは2成分以上の混合物の非水系溶剤に溶解した、いわゆる有機電解液を使用することができる。

[0126] 本実施形態の二次電池の構造は、特に限定されないが、通常、正極および負極と、必要に応じて設けられるセパレータとを、扁平渦巻状に巻回して巻回式極板群としたり、これらを平板状として積層して積層式極板群としたりし、これら極板群を外装体中に封入した構造とするのが一般的である。なお

、本発明の実施例で用いるハーフセルは、負極に本実施形態の負極活物質を主体とする構成とし、対極に金属リチウムを用いた簡易評価を行っているが、これはより活物質自体のサイクル特性を明確に比較するためである。

[0127] 本実施形態の二次電池は、特に限定されないが、ペーパー型電池、ボタン型電池、コイン型電池、積層型電池、円筒型電池、角型電池などとして使用される。上述した本実施形態の負極活物質は、リチウムイオンを挿入脱離することを充放電機構とする電気化学装置全般、例えば、ハイブリッドキャパシタ、固体リチウム二次電池などにも適用することが可能である。

実施例

[0128] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。本実施例における「[%]」及び「[部]」は特段の指定がない限り「質量%」及び「質量部」を表すものとする。下記の方法でシリコンスラリー、ポリシロキサン化合物、および硬化性樹脂組成物を作製し、これらを用いて実施例1～24、比較例1及び2の二次電池用複合活物質を製造し、更に二次電池評価を行った。

[0129] 「合成例1：シリコン粒子（シリコンスラリー；S i 1～S i 5）の作製」
小型ビーズミル装置の容器中（150ml）に60%の充填率でジルコニアビーズ（粒径範囲：0.1mm～0.2mm）及び100mlのメチルエチルケトン溶媒（MEK）を入れた後、下記表1のように原料シリコン（平均粒径5 μ m）とカチオン性分散剤液（ビッケミー・ジャパン株式会社、BYK145）を入れ、下記表1に示すそれぞれの条件下にてビーズミル湿式粉碎を行い、濃い褐色液体状のシリコンスラリー（固形物濃度30質量%；S i 1～S i 5）を得た。レーザー回折式粒度分布測定装置（マルバーン・パナリティカル社製、マスターサイザー3000）で粉碎後のシリコン粒子の平均粒径（D50）を測り、さらに、TEM観察で粉碎後のシリコン粒子のサイズを確認した。シリコン粒子の平均粒径（D50）を表1に示す。

[0130]

[表1]

	分散剤有 無	分散剤/Si質 量比	ビーズ粒子 (nm)	ビーズ/ Si 質量比	回転数 (周/分)	粉碎 時間(h)	Si 平均粒径 D50 (nm)
Si 1	あり	1/5	0.2	2/1	1500	4	57
Si 2	あり	1/7	0.2	2/1	1500	4	100
Si 3	なし	—	0.2	2/1	1500	2	250
Si 4	なし	—	0.2	2/1	1500	1	400
Si 5	あり	1/2	0.1	5/1	1500	24	15

[0131] 「合成例2：ポリシロキサン化合物の作製」

(メチルトリメトキシシランの縮合物 (a1) の合成) 」

まず、攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、メチルトリメトキシシラン（以下、MTMSと称する）1，421部を仕込んで、60℃まで昇温した。次に、この反応容器中にi s o oプロピルアシッドホスフェート（SC有機化学株式会社製「Phoslex A-3」）0.17部と脱イオン水207量部との混合物を5分間で滴下した後、80℃の温度で4時間攪拌して加水分解縮合反応させた。この加水分解縮合反応によって得られた縮合物を、温度40～60℃及び40～1.3kPaの減圧下（メタノールの留去開始時の減圧条件が40kPaで、最終的に1.3kPaとなるまで減圧する条件をいう）で蒸留し、反応過程で生成したメタノール及び水を除去することによって、数平均分子量1,000～5,000のMTMSの縮合物を含有する液（有効成分70質量%）1,000質量部を得た。

なお、有効成分とは、MTMS等のシランモノマーのメトキシ基が全て縮合反応した場合の理論収量（質量部）を、縮合反応後の実収量（質量部）で除した値〔シランモノマーのメトキシ基が全て縮合反応した場合の理論収量（質量部）／縮合反応後の実収量（質量部）〕により算出したものである。

[0132] （硬化性樹脂組成物（1）の製造）

まず、攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、ブタノール（以下、BuOHと称する）150質量部、ポリテ

トラメトキシシラン（以下、PTMSと称する）105質量部、ジメトキシジメチルシラン（以下、DMDMSと称する）277質量部を仕込んで80℃まで昇温した。次に、同温度でメタクリル酸メチル（以下、MMAと称する）21質量部、ブチルメタクリレート（以下、BMAと称する）4質量部、ブチルアクリレート（以下、BAと称する）3質量部、（3-メルカプトプロピル）トリエトキシシラン（以下、MPTSと称する）2質量部、BuOH 3質量部及びtert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート（以下、TBPEHと称する）0.6質量部を含有する混合物を、反応容器中へ6時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で20時間反応させて加水分解性シリル基を有する数平均分子量が10,000のビニル重合体（a2-1）の有機溶剤溶液を得た。

次に、Phosilex A-3 0.04質量部と脱イオン水 112質量部との混合物を、5分間で滴下し、更に同温度で10時間攪拌して加水分解縮合反応させることで、ビニル重合体（a2-1）の有する加水分解性シリル基と、上記PTMS及びDMDMS由来のポリシロキサンの有する加水分解性シリル基及びシラノール基とが結合した複合樹脂を含有する液を得た。

そして、この液に上記で得られたMTMSの縮合物（a1）472質量部、脱イオン水80質量部を添加し、同温度で10時間攪拌して加水分解縮合反応させたものを、合成例1と同様の条件で蒸留することによって生成したメタノール及び水を除去し、BuOH 250質量部を添加し、不揮発分が60.1質量%の硬化性樹脂組成物（1）を1,000質量部得た。

[0133]（硬化性樹脂組成物（2）の製造）

まず、攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、BuOH 150質量部、PTMS 249質量部、DMDMS 263質量部を仕込んで80℃まで昇温した。

次に、同温度でMMA 18質量部、BMA 14質量部、BA 7質量部、アクリル酸（AA） 1質量部、MPTS 2質量部、BuOH 6質量部及びTBPEH 0.9質量部を含有する混合物を、反応容器中へ5時

間かけて滴下し、滴下終了後、更に同温度で10時間反応させて加水分解性シリル基を有する数平均分子量が20,100のビニル重合体(a2-2)の有機溶剤溶液を得た。

次に、Phosilex A-3 0.05質量部と脱イオン水 147質量部との混合物を、5分間かけて滴下し、更に同温度で10時間攪拌して加水分解縮合反応させることで、ビニル重合体(a2-2)の有する加水分解性シリル基と、PTMS及びDMDMS由来のポリシロキサンの有する加水分解性シリル基及びシラノール基とが結合した複合樹脂を含有する液を得た。

そして、この液に3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 76質量部、上記で得られたMTMSの縮合物(a1) 231質量部、脱イオン水 56質量部を添加し、同温度で15時間攪拌して加水分解縮合反応させた。その後、合成例1と同様の条件で蒸留することによって生成したメタノール及び水を除去し、BuOH 250質量部を添加し、不揮発分が60.0質量%の硬化性樹脂組成物(2)を1,000質量部得た。

[0134] 実施例1

100gのシリコン粒子含有スラリー(合成例1のSi2、平均粒径D50=100nm、Si含有量=16.7質量%)に、Mg/Si(モル比)=2.0/100に合わせて適量な無水酢酸マグネシウム溶液(濃度5質量%;溶媒エタノール)とMn/Si(モル比)=0.02/100に合わせて適量なマンガン(III)アセチルアセトナート溶液(濃度5質量%;溶媒MEK)を加え、室温下にて1時間攪拌を行った後、上記合成例2で作製したポリシロキサン化合物(硬化性樹脂組成物(1):平均分子量3500)及びフェノール樹脂(平均分子量3000)を、高温焼成後の生成物中に組成質量比Si/SiOC/C=50/20/30になるように加え、攪拌機中にて十分に混合させた後、110℃にて減圧乾燥させた。その乾燥物を窒素雰囲気中、1100℃・2時間の条件下にて高温焼成後、粉碎・分級(平均粒径D50=5μm程度)を経てシリコン材料である活物質の粉末を得た。フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)の測定結果は、Si-N結合(

900 cm^{-1})と $\text{Si}-\text{C}$ (800 cm^{-1}) 結合の伸縮吸収ピークが検出された。FIB加工した活物質粒子断面のTEM観察とSTEM-EDS元素マッピング分析の結果によると、Si粒子表面上において、マグネシウムシリケート結晶格子及び SiN_x/SiC 結晶子とみられる構造が観察され、材料作製時に添加されたMg元素とMn元素も検出された。

[0135] 80質量部の上記で得られた活物質の粉末と、導電助剤として10部のアセチレンブラックおよびバインダーとして10部のCMCとSBRとの混合物とを混合してスラリーを調製した。得られたスラリーを銅箔上に製膜した。110℃で減圧乾燥後、Li金属箔を対極としてハーフセルとしてコイン型リチウムイオン電池を作製した。二次電池充放電試験装置（北斗（株）製）を用い、作製したハーフセルの充放電特性の評価を25℃にて行った。カットオフ電圧範囲は0.005から1.5Vとした。充放電の測定結果は、初回充電／放電容量が $1720\text{ mAh g}^{-1}/1500\text{ mAh g}^{-1}$ 、初回クーロン効率が87.2%であった。フルセルの評価は、正極材料として LiCoO_2 を正極活物質、集電体としてアルミ箔を用いた単層シートを用いて、正極膜を作製し、 450 mAh/g の放電容量設計値にて黒鉛粉体と活物質粉末を混合して負極膜を作製した。非水電解質には六フッ化リン酸リチウムをエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1/1（体積比）混合液に 1 mol/L の濃度で溶解した非水電解質溶液を用い、セパレータに厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔質フィルムを用いたコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。ラミネート型リチウムイオン二次電池を室温下、テストセルの電圧が4.2Vに達するまで1.2mA（正極基準で0.25C）の定電流で充電を行い、4.2Vに達した後は、セル電圧を4.2Vに保つように電流を減少させて充電を行い、放電容量を求めた。45℃で100サイクル後の容量維持率が88%であった（下記表2に示す）。

[0136] 実施例2～6

100gのシリコン粒子含有スラリー（合成例1のSi2、平均粒径 $D50=100\text{ nm}$ 、Si含有量=16.7質量%）に、実施例1と同様条件下

でMg/Si（モル比）2.0/100に一定したうえ、Mn/Si（モル比）0.05/100（実施例2）；0.1/100（実施例3）；0.5/100（実施例4）；1.0/100（実施例5）；4.5/100（実施例6）に合わせて適量なマンガン（III）アセチルアセトナート溶液（濃度5質量%；溶媒MEK）を加え、室温下にて1時間攪拌を行った。その他の操作は実施例1と同様の条件で実施した。得られた分析結果やハーフセルとフルセルの充放電評価結果などを表2に示す。

[0137] 実施例7～11

100gのシリコン粒子含有スラリー（合成例1のSi₂、平均粒径D₅₀=100nm、Si含有量=16.7質量%）に、実施例1と同様条件下でMn/Si（モル比）を0.5/100に一定したうえ、Mg/Si（モル比）を0.1/100（実施例7）；0.5/100（実施例8）；1.0/100（実施例9）；5.0/100（実施例10）；9.5/100（実施例11）に合わせて適量なマンガン（III）アセチルアセトナート溶液（濃度5質量%；溶媒MEK）を加え、室温下にて1時間攪拌を行った。その他の操作は実施例1と同様の条件で実施した。得られた分析結果やハーフセルとフルセルの充放電評価結果などを表2に示す。

[0138] 実施例12

100gのシリコン粒子含有スラリー（合成例1のSi₂、平均粒径D₅₀=100nm、Si含有量=16.7質量%）に、実施例1と同様条件下でMn/Si（モル比）を0.5/100に一定したうえ、Li/Si（モル比）4.0/100に合わせて適量な無水酢酸リチウム溶液（濃度5質量%；溶媒エタノール）を加え、室温下にて1時間攪拌を行った。前駆体乾燥物を窒素雰囲気中・1000℃・2時間の条件下にて高温焼成した。その他の操作は実施例1と同様の条件で実施した。得られたシリコン材料である活物質の断面HR-TEM分析によりシリコン粒子表面付近においてリチウムシリケートと窒化珪素結晶子の格子構造が観察され、XPS元素分析によりシリコン粒子表面上にLi元素の存在も検出された。また、ハーフセルとフ

ルセルの充放電評価結果などを表 2 に示す。

[0139] 実施例 13～16

100g のシリコン粒子含有スラリー（合成例 1 の Si₂、平均粒径 D₅₀ = 100nm、Si 含有量 = 16.7 質量%）に、実施例 1 と同様条件下で Mg/Si（モル比） = 2.0/100 と Mn/Si（モル比） = 0.5/100 に一定したうえ、下記の各種金属イオン溶液（Fe³⁺、Ni⁺、Cu²⁺、La³⁺）をそれぞれの条件下で加え、室温下にて 1 時間攪拌を行った。

実施例 13：Fe/Si（モル比） = 0.1/100（5 質量%無水酢酸鉄（III）エタノール溶液）

実施例 14：Ni/Si（モル比） = 0.1/100（5 質量%無水酢酸ニッケルエタノール溶液）

実施例 15：Cu/Si（モル比） = 0.1/100（5 質量%無水酢酸銅（II）エタノール溶液）

実施例 16：La/Si（モル比） = 0.1/100（5 質量%無水酢酸ランタン（III）エタノール溶液）

その他の操作は実施例 1 と同様の条件で実施した。得られた分析結果やハーフセルとフルセルの充放電評価結果などを表 2 に示す。

[0140] 実施例 17～18

100g のシリコン粒子含有スラリー（合成例 1 の Si₂、平均粒径 D₅₀ = 100nm、Si 含有量 = 16.7 質量%）に、実施例 1 と同様条件下で Mg/Si（モル比） = 2.0/100 と Mn/Si（モル比） = 0.5/100 に合わせて無水酢酸マグネシウム（濃度 5 質量%；溶媒エタノール）とマンガン（III）アセチルアセトナート溶液（濃度 5 質量%；溶媒 MEK）を加え、室温下にて 1 時間攪拌を行った。その後、合成例 2 で作製したポリシロキサン樹脂（硬化性樹脂組成物（1）：平均分子量 3500）及びフェノール樹脂（平均分子量 3000）を、高温焼成後の生成物中に組成質量比 Si/SiO₂/C がそれぞれ 50/10/40（実施例 17）、50/2/48（実施例 18）になるように加え、攪拌機中にて十分に混合させた

後、 110°C にて減圧乾燥した。その乾燥物を窒素雰囲気中、 $1100^{\circ}\text{C} \cdot 2$ 時間の条件下にて高温焼成後、粉碎・分級（平均粒径 $D50 = 5\ \mu\text{m}$ 程度）を経てシリコン材料である活物質の粉末を得た。その後、 25g の上記サンプルの粉末を化学気相蒸着装置（CVD、ディスクロータリキルン、高砂工業株式会社）の反応容器に入れて、アセチレン（流量： $0.3\text{L}/\text{min}$ ）・窒素（流量： $0.7\text{L}/\text{min}$ ）の混合ガスフロー中、 $850^{\circ}\text{C} \cdot 1$ 時間の条件下にて活物質に炭素被膜を形成させた。このシリコン材料である活物質の熱分析結果によると炭素被膜量はそれぞれ 5% となった。得られた分析結果やハーフセルとフルセルの充放電評価結果などを表2に示す。

[0141] 実施例19

100g のシリコン粒子含有スラリー（合成例1の $\text{Si}2$ 、平均粒径 $D50 = 100\text{nm}$ 、 Si 含有量 $=16.7\%$ ）に、実施例1と同様条件下で Mg/Si （モル比） $=2.0/100$ と Mn/Si （モル比） $=0.5/100$ に合わせて無水酢酸マグネシウム（濃度 5% ；溶媒エタノール）とマンガン（III）アセチルアセトナート溶液（濃度 5% ；溶媒 MEK ）を加え、室温下にて1時間攪拌を行った。その後、メチルポリシリケートシラン（Mシリケート51、多摩化学工業株式会社）を高温焼成後の生成物中に組成質量比 $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{C} = 50/10/40$ になるように加え、攪拌機中にて十分に混合させた後、 110°C にて減圧乾燥した。その乾燥物を窒素雰囲気中、 $1100^{\circ}\text{C} \cdot 2$ 時間の条件下にて高温焼成後、粉碎・分級（平均粒径 $D50 = 5\ \mu\text{m}$ 程度）を経てシリコン材料である活物質の粉末を得た。得られた分析結果やハーフセルとフルセルの充放電評価結果などを表2に示す。

[0142] 実施例20

100g のシリコン粒子含有スラリー（合成例1の $\text{Si}2$ 、平均粒径 $D50 = 100\text{nm}$ 、 Si 含有量 $=16.7\%$ ）に、実施例1と同様条件下で Mg/Si （モル比） $=2.0/100$ と Mn/Si （モル比） $=0.5/100$ に合わせて無水酢酸マグネシウム（濃度 5% ；溶媒エタノール

）とマンガン（III）アセチルアセトナート溶液（濃度5質量％；溶媒MEK）を加え、室温下にて1時間攪拌を行った。その後、合成例2と同様に作製したポリシロキサン樹脂（硬化性樹脂組成物（2）：平均分子量3500）及びフェノール樹脂（平均分子量3000）を、高温焼成後の生成物中に組成質量比Si/SiOC/C=40/30/30になるように加え、攪拌機中にて十分に混合させた後、110℃にて減圧乾燥した。その乾燥物を窒素雰囲気中、1100℃・2時間の条件下にて高温焼成後、粉碎・分級（平均粒径D50=5μm程度）を経てシリコン材料である活物質の粉末を得た。得られた分析結果やハーフセルとフルセルの充放電評価結果などを表2に示す。

[0143] 実施例21～24

100gのシリコン粒子含有スラリー（実施例21：合成例1のSi5／平均粒径D50=15nm；実施例22：合成例1のSi1／平均粒径D50=57nm；実施例23：合成例1のSi3／平均粒径D50=250nm；実施例24：合成例1のSi4／平均粒径D50=400nm）に、実施例1と同様条件下でMg/Si（モル比）=2.0/100とMn/Si（モル比）=0.5/100に合わせて無水酢酸マグネシウム（濃度5質量％；溶媒エタノール）とマンガン（III）アセチルアセトナート溶液（濃度5質量％；溶媒MEK）を加え、室温下にて1時間攪拌を行った。その後、合成例2と同様に作製したポリシロキサン樹脂（硬化性樹脂組成物（1）：平均分子量3500）及びフェノール樹脂（平均分子量3000）を、高温焼成後の生成物中に組成質量比Si/SiOC/C=50/10/40になるように加え、攪拌機中にて十分に混合させた後、110℃にて減圧乾燥した。その乾燥物を窒素雰囲気中、1100℃・2時間の条件下にて高温焼成後、粉碎・分級（平均粒径D50=5μm程度）を経てシリコン材料である活物質の粉末を得た。その後、25gの活物質の粉末を化学気相蒸着装置（CVD、ディスクロータリキルン、高砂工業株式会社）の反応容器に入れて、アセチレン（流量：0.3L/min）・窒素（流量：0.7L/min）

の混合ガスフロー中、 850°C ・1時間の条件下にて活物質に炭素被膜を形成させた。このシリコン材料である活物質の熱分析結果によると炭素被膜量がそれぞれ5%となった。得られた分析結果やハーフセルとフルセルの充放電評価結果などを表2に示す。

[0144] 比較例 1

100gのシリコン粒子含有スラリー（合成例1のSi₂、平均粒径D₅₀=100nm、Si含有量=16.7質量%）と、合成例2のポリシロキサン樹脂（硬化性樹脂組成物（1）：平均分子量3500）及びフェノール樹脂（平均分子量3000）を、高温焼成後の生成物中に組成質量比Si/SiOC/C=50/10/40になるように混合し、十分に攪拌後、 110°C にて減圧乾燥。その乾燥物を窒素雰囲気中、 1100°C ・2時間の条件下にて高温焼成後、粉碎・分級（平均粒径D₅₀=5 μm 程度）を経てシリコン材料である活物質の粉末を得た。フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）の測定結果は、Si-N結合（ 900cm^{-1} ）とSi-C（ 800cm^{-1} ）結合の伸縮吸収ピークが検出されなかった。FIB加工した活物質粒子断面のTEM観察によると、Si粒子表面上にSiN_x/SiC結晶子と見られる構造が観察されなかった。その他の操作は実施例1と同様条件下にて実施した。ハーフセルとフルセルの充放電評価結果などを表2に示す。

[0145] 比較例 2

ナノシリコン粒子市販品（平均粒径100nm以下、Sigma-Aldrich）、合成例2のポリシロキサン樹脂（硬化性樹脂組成物（1）：平均分子量3500）及びフェノール樹脂（平均分子量3000）を、高温焼成後の生成物中に組成質量比Si/SiOC/C=50/10/40になるように混合し、十分に攪拌後、 110°C にて減圧乾燥した。その乾燥物を窒素雰囲気中、 1100°C ・2時間の条件下にて高温焼成後、粉碎・分級（平均粒径D₅₀=5 μm 程度）を経てシリコン材料である活物質の粉末を得た。フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）の測定結果は、Si-N結合（ 900cm^{-1} ）とSi-C（ 800cm^{-1} ）結合の伸縮吸収ピークが検出されなかった。

その他の操作は実施例 1 と同様条件下にて実施した。ハーフセルとフルセルの充放電評価結果などを表 2 に示す。

[0146]

[表2]

	Si平均 粒径 nm	金属イオン/Siモル 比		遷移金属イオン/Siのモル比						シリケート /SiNx/SiC		組成構成比 (重量%)				炭素被膜		Si/C活物質の性能 (容量単位: mAh/g)			
		Li/Si	Mg/Si	Mn	Fe	Ni	Cu	La	FT-IR		組成構成比 (重量%)				炭素被膜	Si/C活物質の性能 (容量単位: mAh/g)					
									Si-N	Si-C	Si	SiOC	C	SiOx		重量%	充電容量	放電容量	初回効率	容量維持率 @100th	
										結晶格子 構造											
実施例 1	100	—	2.0/100	0.02%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	20%	30%	—	—	1720	1500	87.2%	88%
実施例 2	100	—	2.0/100	0.05%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	20%	30%	—	—	1685	1480	87.8%	88%
実施例 3	100	—	2.0/100	0.1%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	20%	30%	—	—	1640	1455	88.7%	89%
実施例 4	100	—	2.0/100	0.5%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	20%	30%	—	—	1590	1420	89.3%	90%
実施例 5	100	—	2.0/100	1.0%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	20%	30%	—	—	1560	1320	84.6%	92%
実施例 6	100	—	2.0/100	4.5%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	20%	30%	—	—	1424	1190	83.6%	93%
実施例 7	100	—	0.1/100	0.5%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	20%	30%	—	—	1780	1520	85.3%	87%
実施例 8	100	—	0.5/100	0.5%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	20%	30%	—	—	1720	1500	87.2%	88%
実施例 9	100	—	1.0/100	0.5%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	20%	30%	—	—	1690	1491	88.2%	90%
実施例 10	100	—	5.0/100	0.5%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	20%	30%	—	—	1480	1260	85.1%	93%
実施例 11	100	—	9.5/100	0.5%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	20%	30%	—	—	1230	1020	82.9%	93%
実施例 12	100	4.0/100	—	0.5%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	20%	30%	—	—	1610	1380	85.7%	90%
実施例 13	100	—	2.0/100	0.5%	0.1%	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	20%	30%	—	—	1570	1410	89.8%	90%
実施例 14	100	—	2.0/100	0.5%	—	0.1%	—	—	—	あり	検出	検出	50%	20%	30%	—	—	1564	1405	89.8%	90%
実施例 15	100	—	2.0/100	0.5%	—	—	0.1%	—	—	あり	検出	検出	50%	20%	30%	—	—	1560	1400	89.7%	90%
実施例 16	100	—	2.0/100	0.5%	—	—	—	—	0.1%	あり	検出	検出	50%	20%	30%	—	—	1542	1384	89.8%	90%
実施例 17	100	—	2.0/100	0.5%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	10%	40%	—	5%	1445	1302	90.1%	89%
実施例 18	100	—	2.0/100	0.5%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	2%	48%	—	5%	1400	1260	90.0%	87%
実施例 19	100	—	2.0/100	0.5%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	—	40%	10%	—	1560	1320	84.6%	90%
実施例 20	100	—	2.0/100	0.5%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	40%	30%	30%	—	—	1650	1460	88.4%	92%
実施例 21	15	—	2.0/100	0.5%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	10%	40%	—	5%	1452	1250	86.1%	95%
実施例 22	57	—	2.0/100	0.5%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	10%	40%	—	5%	1449	1285	88.7%	93%
実施例 23	250	—	2.0/100	0.5%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	10%	40%	—	5%	1545	1402	90.7%	87%
実施例 24	400	—	2.0/100	0.5%	—	—	—	—	—	あり	検出	検出	50%	10%	40%	—	5%	1660	1508	90.8%	84%
比較例 1	100	—	—	—	—	—	—	—	—	なし	未検出	未検出	50%	10%	40%	—	—	1924	1580	82.1%	79%
比較例 2	100	—	—	—	—	—	—	—	—	なし	未検出	未検出	50%	10%	40%	—	—	2030	1620	79.8%	75%

[0147] 上記表 2 より本実施形態の二次電池用複合活物質（実施例 1 ～ 2 4）では、金属元素を含まない活物質（比較例 1 及び 2）に比べて、二次電池としたときの容量維持率および初回（クローン）効率が良かった。よって、本実施形態の二次電池用複合活物質は、二次電池における容量維持率や初回クローン効率といった充放電性能を高く維持できることが示された。

[0148] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2023年2月28日出願の日本特許出願（特願2023-029515）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 下記A、及びBからなる群から選択される少なくとも1つの構造のシリコン材料を含む二次電池用複合活物質。
- A：シリコン粒子の外部に、一体となった金属イオンシリケート相と窒化珪素相及び／又は炭化珪素相とを有し、さらにこれらを内包するマトリクス相を有する
- B：シリコン粒子の外部に、金属イオンシリケートと窒化珪素及び／又は炭化珪素を含むマトリクス相を有する
- [請求項2] 前記Aの構造のシリコン材料を含む請求項1に記載の二次電池用複合活物質。
- [請求項3] 前記金属イオンシリケート相と、前記窒化珪素相及び／又は前記炭化珪素相が前記シリコン粒子上に層状に存在する請求項1に記載の二次電池用複合活物質。
- [請求項4] 前記金属イオンシリケート相における金属イオンが、アルカリ金属元素、及びアルカリ土類金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素のイオンである請求項1に記載の二次電池用複合活物質。
- [請求項5] 前記アルカリ金属元素がLiである請求項4に記載の二次電池用複合活物質。
- [請求項6] 前記アルカリ土類金属がMgである請求項4に記載の二次電池用複合活物質。
- [請求項7] 更に前記シリコン材料が遷移金属元素を含む請求項1に記載の二次電池用複合活物質。
- [請求項8] 前記遷移金属元素がFe、Mn、Ni、Cr、Cu、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、及びLaからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項7に記載の二次電池用複合活物質。
- [請求項9] 前記金属イオンを前記シリコン粒子中のケイ素に対して0.2atm%～10.0atm%の範囲で含有する請求項4に記載の二次電池用複合活物質。

- [請求項10] 前記遷移金属元素の含有量が、前記シリコン粒子中に存在するケイ素の全体量に対して0.01atm%～5.0atm%である請求項7に記載の二次電池用複合活物質。
- [請求項11] 前記マトリクス相の成分として炭素質を含む請求項1に記載の二次電池用複合活物質。
- [請求項12] 前記マトリクス相が SiO_y ($1 < y \leq 2$) で表される組成を有する請求項1に記載の二次電池用複合活物質。
- [請求項13] 前記マトリクス相がシリコンオキシカーバイドを含有する請求項1に記載の二次電池用複合活物質。
- [請求項14] 前記シリコン粒子の平均粒径が10nm～300nmの範囲にある請求項1に記載の二次電池用複合活物質。
- [請求項15] 前記遷移金属元素が、二次電池用複合活物質中の珪素の全体量に対して0.001atm%～5atm%の範囲である請求項7に記載の二次電池用複合活物質。
- [請求項16] 表面に炭素層が存在する請求項1に記載の二次電池用複合活物質。
- [請求項17] 請求項1～16のいずれか1項に記載の二次電池用複合活物質を負極に含む二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/005136

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/38 (2006.01)i; H01M 4/36 (2006.01)i; H01M 4/58 (2010.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 A; H01M4/36 C; H01M4/58 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/38; H01M4/36; H01M4/58 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022/070892 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 07 April 2022 (2022-04-07)	1-17
A	WO 2019/087771 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 09 May 2019 (2019-05-09)	1-17
A	WO 2018/179969 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 04 October 2018 (2018-10-04)	1-17
A	JP 2012-178269 A (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) 13 September 2012 (2012-09-13)	1-17
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 04 April 2024		Date of mailing of the international search report 16 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/005136

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022/070892	A1	07 April 2022	US	2023/0335734	A1	
				EP	4224573	A1	
				CN	116261791	A	

WO	2019/087771	A1	09 May 2019	US	2020/0365879	A1	
				EP	3706213	A1	
				CN	111164805	A	

WO	2018/179969	A1	04 October 2018	US	2020/0020932	A1	
				CN	110521034	A	

JP	2012-178269	A	13 September 2012	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i

FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 A; H01M4/36 C; H01M4/58

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））

H01M4/38; H01M4/36; H01M4/58

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 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024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
A	WO 2022/070892 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）07.04.2022（2022 - 04 - 07）	1-17
A	WO 2019/087771 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）09.05.2019（2019 - 05 - 09）	1-17
A	WO 2018/179969 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）04.10.2018（2018 - 10 - 04）	1-17
A	JP 2012-178269 A（株式会社豊田自動織機）13.09.2012（2012 - 09 - 13）	1-17

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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

04.04.2024

国際調査報告の発送日

16.04.2024

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 3132

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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/JP2024/005136

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/070892	A1	07.04.2022	US	2023/0335734	A1	
				EP	4224573	A1	
				CN	116261791	A	

WO	2019/087771	A1	09.05.2019	US	2020/0365879	A1	
				EP	3706213	A1	
				CN	111164805	A	

WO	2018/179969	A1	04.10.2018	US	2020/0020932	A1	
				CN	110521034	A	

JP	2012-178269	A	13.09.2012	(ファミリーなし)			
