

(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11月28日(28.11.2024)

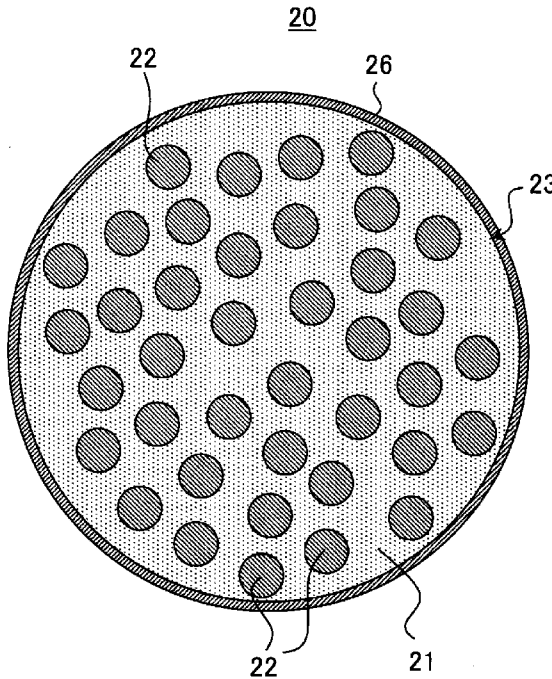


(10) 国際公開番号  
**WO 2024/242105 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/38* (2006.01)    *H01M 4/36* (2006.01)  
*H01M 4/134* (2010.01)    **MANAGEMENT CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒5710057  
大阪府門真市元町 2 2 番 6 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号:                    PCT/JP2024/018678
- (22) 国際出願日:                    2024年5月21日(21.05.2024)
- (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 2023-085588    2023年5月24日(24.05.2023) JP
- (71) 出願人: パナソニック IP マネジメント株式会社 (**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY**
- (72) 発明者: 小泉 公(**KOIZUMI Isao**).
- (74) 代理人: 弁理士法人河崎特許事務所(**KAWASAKI & PARTNERS**); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

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

(54) 発明の名称: 二次電池用負極活物質および二次電池



(57) **Abstract:** This negative electrode active material for a secondary battery comprises silicon-containing particles containing an ion conductive phase, and a silicon phase dispersed in the ion conductive phase. The silicon-containing particles contain lithium and an element A1. The concentration of the element A1 is larger in the surface part than the inside of the silicon-containing particle, and the element A1 is at least one selected from the group consisting of an alkali metal element other than lithium and a group 2 element of the long-period periodic table.



WO 2024/242105 A1

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))

---

(57) 要約 : 二次電池用負極活物質は、イオン伝導相と、イオン伝導相内に分散しているシリコン相と、を含むケイ素含有粒子を備える。ケイ素含有粒子は、リチウムと、元素A 1と、を含む。ケイ素含有粒子の内部よりも表面部の方で元素A 1の濃度が大きくなっており、元素A 1は、リチウム以外のアルカリ金属元素および長周期型周期表の第2族元素からなる群より選択される少なくとも1種である。

## 明 細 書

発明の名称：二次電池用負極活物質および二次電池

### 技術分野

[0001] 本開示は、二次電池用負極活物質および二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される二次電池の負極には、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な負極活物質が用いられ、このような負極活物質として黒鉛が一般に用いられている。近年、負極活物質について、黒鉛よりも容量密度が大きいケイ素を含む材料が検討されている。

[0003] 特許文献1では、「シリケート相と、前記シリケート相内に分散しているシリコン粒子と、を含むシリケート複合粒子を備え、前記シリケート相は、SiとOとアルカリ金属とを含む酸化物相であり、前記アルカリ金属が、少なくともKとLiとを含む、二次電池用負極活物質」が提案されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2020/045256号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] ケイ素を含む材料を用いた二次電池において、優れたレート特性およびサイクル特性の両立が求められている。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 以上に鑑み、本開示の一側面は、イオン伝導相と、前記イオン伝導相内に分散しているシリコン相と、を含むケイ素含有粒子を備え、前記ケイ素含有粒子は、リチウムと、元素A1と、を含み、前記ケイ素含有粒子の内部よりも表面部の方で前記元素A1の濃度が大きくなっており、前記元素A1は、リチウム以外のアルカリ金属元素および長周期型周期表の第2族元素からなる群より選択される少なくとも1種である、二次電池用負極活物質に関する

。

[0007] 本開示の更に別の側面は、正極と、負極と、電解質と、を備え、前記負極は、上記の二次電池用負極活物質を含む、二次電池に関する。

### 発明の効果

[0008] 本開示によれば、二次電池について、優れたレート特性およびサイクル特性を同時に実現することができる。

[0009] 本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]本開示の一実施形態に係る負極活物質（ケイ素含有粒子）の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]本開示の一実施形態に係る二次電池の一部を切り欠いた概略斜視図である。

### 発明を実施するための形態

[0011] 以下では、本開示の実施形態について例を挙げて説明するが、本開示は以下で説明する例に限定されない。以下の説明では、具体的な数値や材料を例示する場合があるが、本開示の効果が得られる限り、他の数値や材料を適用してもよい。この明細書において、「数値A～数値B」という記載は、数値Aおよび数値Bを含み、「数値A以上で数値B以下」と読み替えることが可能である。以下の説明において、特定の物性や条件等の数値に関して下限と上限とを例示した場合、下限が上限以上とならない限り、例示した下限のいずれかと例示した上限のいずれかとを任意に組み合わせることができる。複数の材料が例示される場合、その中から1種を選択して単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0012] 本開示の一実施形態に係る二次電池用負極活物質は、ケイ素含有粒子を含む。ケイ素含有粒子は、イオン伝導相と、イオン伝導相内に分散しているシリコン相と、を含む。ケイ素含有粒子は、リチウム（Li）と、元素A1と

、を含む。ケイ素含有粒子の内部よりも表面部の方で元素A 1の濃度が大きくなっている。元素A 1は、リチウム以外のアルカリ金属元素および長周期型周期表の第2族元素からなる群より選択される少なくとも1種である。以下、ケイ素含有粒子は、「複合粒子」とも称する。ケイ素は、「シリコン」または「Si」とも称する。

[0013] 複合粒子は、元素A 1を1種含んでもよく、複数種含んでもよい。複合粒子が元素A 1を複数種含む場合、複数種の合計濃度が複合粒子の内部よりも表面部の方で大きくなっている。この場合、複数種の濃度が、それぞれ、複合粒子の内部よりも表面部の方で大きくなってもよい。

[0014] イオン伝導相は、例えば、シリケート相および酸化シリコン相からなる群より選択される少なくとも1種を含み得る。以下、シリケート相および酸化シリコン相の少なくとも一方を、「ケイ素化合物相」とも称する。ケイ素化合物相はアモルファス相を形成し得る。シリケート相内にシリコン相が分散している複合粒子を、「シリケート相含有複合粒子」とも称する。シリケート相がリチウムシリケート相であるシリケート相含有複合粒子を、「リチウムシリケート相含有複合粒子」とも称する。酸化シリコン相内にシリコン相が分散している複合粒子を、「酸化シリコン相含有複合粒子」とも称する。

[0015] 複合粒子がLiおよび元素A 1を含み、かつ、複合粒子の内部よりも表面部の方で元素A 1の濃度が大きくなっている場合、複合粒子の反応性が大幅に向上し、過電圧が改善することによりレート特性（急速充放電特性）が大幅に向上する。複合粒子に対して少量の元素A 1を表面側に効率的に添加することで、複合粒子の反応性を大幅に高めることができる。

[0016] 複合粒子の反応性が向上する詳細なメカニズムは不明であるが、以下のよう推測される。イオン化傾向が大きい元素A 1が複合粒子の表面側に多く存在することにより、複合粒子の表面においてLiイオンの脱溶媒和が促進される。Liに比べてイオン半径が大きい元素A 1が複合粒子の表面側に多く存在することにより、複合粒子の表面においてイオン伝導相のアモルファス構造に歪みが生じ、複合粒子内部におけるLiイオンの拡散速度が向上す

る。これらの要因により、複合粒子の反応性（Liとイオン伝導相の反応性）が向上するものと推測される。

[0017] また、本開示の複合粒子は、表面部よりも内部の方で元素A1の濃度が小さくなっているとも言える。ケイ素を含む材料は、反応性が向上すると、充放電時に粒子割れが生じ易くなり、粒子割れで生じる活性面と電解質とが接触して副反応が進み、サイクル特性が低下する傾向がある。これに対して、本開示の複合粒子では、粒子表面部で元素A1の濃度を大きくすることにより反応性が向上するが、粒子内部では元素A1の濃度が小さくなっていることにより、粒子割れおよびそれに起因するサイクル特性の低下を抑制することができる。すなわち、本開示では、優れたレート特性およびサイクル特性を両立できる。

[0018] （元素A1およびリチウム）

元素A1およびリチウムは、イオン伝導相内に含まれる。元素A1およびリチウムがイオン伝導相内に含まれるとは、元素A1およびリチウムが、イオン伝導相とシリコン相との界面に存在している場合および複合粒子の表面に存在している場合を含む。元素A1は、元素A1を含む化合物（酸化物など）として含まれていてもよく、固溶した状態で含まれていてもよい。リチウムは、リチウムを含む化合物（リチウムシリケートなど）として含まれていてもよく、固溶した状態で含まれていてもよい。

[0019] リチウム以外のアルカリ金属元素は、カリウム（K）、ナトリウム（Na）等を含む。長周期型周期表の第2族元素は、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）等を含む。元素A1は、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、およびカルシウムからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0020] 複合粒子は、内部よりも表面部の方で、元素A1の濃度が大きくなっている。複合粒子の表面から100nmの深さにおける元素A1の濃度をX質量%とし、複合粒子の全体における元素A1の濃度をY質量%とするとき、X/Yの比は、2以上または3以上であってもよく、5以上であってもよく、

10以上または15以上であってもよい。濃度Xは、例えば、0.1~20質量%である。濃度Yは、例えば、0.05~5質量%である。

[0021] 濃度Xは、複合粒子の表面から100nmの深さに存在する元素全体に占める元素A1の割合（質量比）である。複合粒子の表面から100nmの深さにおける元素A1の濃度X（質量%）は、X線光電子分光法（XPS）、走査型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型X線分光法（SEM-EDX）などにより求めることができる。

[0022] 濃度Yは、複合粒子の全体に占める元素A1の割合（質量比）である。複合粒子の全体における元素A1の濃度Y（質量%）は、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP）、SEM-EDX分析などにより求めることができる。複合粒子のICP分析、SEM-EDX分析の詳細については後で述べる。

[0023] 複合粒子の全体（深さ方向）においてリチウムは均一に分布していてもよく、複合粒子の内部よりも表面部の方でリチウムの濃度が大きくなっていてもよい。複合粒子の表面に、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、および $\text{LiOH}$ からなる群より選択される少なくとも1種が付着していてもよい。これらの化合物は、複合粒子の作製過程（後述の第2工程）でLiを含む原料として用いることができ、未反応物として当該粒子の表面に残留し得る。複合粒子に含まれるリチウムには、未反応物として残留するリチウムも含まれ得る。

[0024] （元素A2）

複合粒子は、元素A2（リチウム、元素A1、ケイ素、および酸素以外の他の元素）を含んでもよい。この場合、元素A2はイオン伝導相内に含まれる。元素A2がイオン伝導相内に含まれるとは、元素A2が、イオン伝導相とシリコン相との界面に存在している場合および複合粒子の表面に存在している場合を含む。元素A2は、元素A2を含む化合物（酸化物など）として含まれていてもよく、固溶した状態で含まれていてもよい。

[0025] 導電性の向上、粒子割れの抑制（例えば、ビッカース硬度の向上）などの観点から、元素A2は、アルミニウム（Al）、ホウ素（B）、ビスマス（

B i)、アンチモン (S b)、ゲルマニウム (G e)、ジルコニウム (Z r)、チタン (T i)、リン (P)、バナジウム (V)、タングステン (W) およびランタン (L a) からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。この場合、レート特性やサイクル特性が向上し易い。複合粒子中の元素 A 2 の含有量 (A 1 と B の合計含有量) は、複合粒子の全体に対して、0.01 質量%以上であってもよい。複合粒子は、元素 A 2 を 1 種含んでもよく、元素 A 2 を複数種含んでもよい。複合粒子の深さ方向の元素 A 2 の濃度分布については、特に限定されない。

[0026] (複合粒子)

複合粒子はイオン伝導相 (マトリクス) 内にシリコン相が分散している構造を有する。充放電時のシリコン相の膨張および収縮に伴う応力がイオン伝導相により緩和され、複合粒子の亀裂および割れが抑制される。よって、シリコン含有による高容量化と、サイクル特性の向上とを両立することができる。イオン伝導相は、1 つの相で構成されていてもよく、複数の相で構成されていてもよい。

[0027] 酸化シリコン相は、S i と O の化合物で構成されている。酸化シリコン相の主成分 (例えば 95 ~ 100 質量%) は、二酸化ケイ素であってもよい。複合粒子は、酸化シリコン相含有複合粒子であってもよい。酸化シリコン相含有複合粒子は、例えば、 $S i O_x$  ( $0.5 \leq x < 1.6$ ) の式で表される。

[0028] シリケート相は、金属元素と、ケイ素 (S i) と、酸素 (O) とを含む化合物で構成されている。金属元素の例としては、リチウム等のアルカリ金属元素および長周期型周期表の第 2 族元素が含まれる。シリケート相は、少なくともリチウムシリケートを含むことが好ましい。この場合、リチウムイオンのシリケート相への出入りが容易となる。リチウムシリケート相は、酸化シリコン相と比べて不可逆容量が小さい。複合粒子は、シリケート相含有複合粒子であってもよい。イオン伝導相は、例えば、主成分としてシリケート相を含み、酸化シリコン相を少量含んでもよい。ここで、「主成分」とは、ケイ素化合物相の全体の質量の 50 質量%以上を占める成分をいい、70 質

量%以上の成分を占めてもよい。シリケート相（リチウムシリケート相）は、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、および $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ からなる群より選択される少なくとも1種を含み得る。

[0029] リチウムシリケートにおけるSiに対するOの原子比： $\text{O}/\text{Si}$ は、例えば、2超、4未満である。 $\text{O}/\text{Si}$ 比が2超、4未満（後述の式中の $z$ が $0 < z < 2$ ）の場合、シリケート相の安定性やリチウムイオン伝導性の面で有利である。好ましくは、 $\text{O}/\text{Si}$ 比は、2超、3未満である。リチウムシリケートにおけるSiに対するLiの原子比： $\text{Li}/\text{Si}$ は、例えば、0超、4未満である。

[0030] リチウムシリケートの組成は、式： $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$  ( $0 < z < 2$ ) で表すことができる。安定性、作製容易性、リチウムイオン伝導性等の観点から、 $z$ は、 $0 < z \leq 1$ の関係を満たすことが好ましく、 $z = 1/2$ がより好ましい。リチウムシリケートは、例えば、 $z = 1$ の場合は $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ で表すことができ、 $z = 1/2$ の場合は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ で表すことができる。

[0031] イオン伝導相内に分散している微細なシリコン相（初回充電前）の平均粒径は、500nm以下であってもよく、200nm以上であってもよく、50nm以下であってもよい。シリコン相を、このように適度に微細化することにより、充放電時の体積変化が小さくなり、構造安定性が向上する。また、シリコン相の膨張収縮が均一化され粒子割れが抑制することでサイクル特性が向上する。シリコン相の平均粒径は、複合粒子の断面をSEMまたはTEMを用いて観察することにより測定される。具体的には、任意の100個のシリコン相の最大径を平均して求められる。

[0032] イオン伝導相内に分散しているシリコン相は、ケイ素（Si）単体の粒子状の相であり単独または複数の結晶子で構成される。充放電に伴うシリコン相（シリコン粒子）の膨張収縮による体積変化量を小さくでき、サイクル特性が向上し易い観点から、シリコン相の結晶子サイズは、50nm以下であってもよく、好ましくは20nm以下であり、より好ましくは10nm以下である。シリコン相の結晶子サイズの下限は、例えば、5nm以上である。

シリコン相の結晶子サイズは、X線回折（XRD）パターンのSi（111）面に帰属される回折ピークの半値幅からシェラーの式により算出される。

[0033] 高容量化およびサイクル特性の向上の観点から、複合粒子中のシリコン相の含有量は、複合粒子の全体に対して、30質量%以上（もしくは57質量%以上）、90質量%以下であってもよく、35質量%以上、75質量%以下であってもよい。

[0034] 複合粒子の平均粒径は、例えば1 $\mu$ m以上、25 $\mu$ m以下であり、4 $\mu$ m以上、15 $\mu$ m以下であってもよい。上記範囲では、良好な電池性能が得られ易い。なお、複合粒子の平均粒径は、レーザー回折散乱法で測定される粒度分布において、体積積算値が50%となる粒径（体積平均粒径）である。測定装置には、例えば、株式会社堀場製作所（HORIBA）製「LA-750」を用いることができる。

[0035] （導電層）

導電性の向上の観点から、複合粒子の表面に導電層が形成されてもよい。導電層は、例えば、導電性炭素材料を含む。導電層の厚さは、実質上、複合粒子の平均粒径に影響しない程度に薄いことが好ましい。導電性の確保の観点から、導電層の厚さは1nm以上が好ましい。

[0036] 導電層は、導電性炭素材料の原料と複合粒子とを混合し、混合物を焼成して導電性炭素材料の原料を炭化させることで形成される。導電性材料の原料としては、例えば、石炭ピッチもしくはコールタールピッチ、石油ピッチ、フェノール樹脂等を用い得る。導電性炭素材料の原料と複合粒子との混合物の焼成は、例えば、不活性雰囲気（例えば、アルゴン、窒素等の雰囲気）中で行われる。焼成温度は、450 $^{\circ}$ C以上、1000 $^{\circ}$ C以下であることが好ましい。上記温度範囲である場合、結晶性が低いシリケート相に導電性の高い導電層を形成させやすい。焼成温度は、好ましくは550 $^{\circ}$ C以上、900 $^{\circ}$ C以下であり、より好ましくは650 $^{\circ}$ C以上、850 $^{\circ}$ C以下である。焼成時間は、例えば、1時間以上、10時間以下である。複合粒子の表面への導電層の形成は、後述の第2工程（元素A1等の添加）の後に行ってもよい。

## [0037] (ケイ素含有粒子の作製)

ケイ素含有粒子の作製工程は、例えば、第1工程と、第2工程とを含む。第1工程では、複合粒子を準備する。第1工程で準備する複合粒子（イオン伝導相）がリチウムを含む場合、第2工程では、複合粒子の表面部側に元素A1（もしくは元素A1およびリチウム）を多く添加する。第1工程で準備する複合粒子（イオン伝導相）がリチウムを含まない場合、第2工程では、複合粒子の表面部側にリチウムおよび元素A1を多く添加する。

## [0038] (第1工程)

第1工程では、イオン伝導相と、イオン伝導相内に分散しているシリコン相と、を備える複合粒子を準備する。イオン伝導相は、シリケート相および酸化シリコン相からなる群より選択される少なくとも1種のケイ素化合物相を含む。

[0039] 第1工程で準備する複合粒子（イオン伝導相）は、元素A1を含まなくてもよく、元素A1を含んでもよい。第1工程で準備する複合粒子（イオン伝導相）は、元素A2を含んでもよい。

## [0040] (酸化シリコン相含有複合粒子の準備)

酸化シリコン相含有複合粒子として、例えば、 $\text{SiO}_x$  ( $0.5 \leq x < 1.6$ ) の式で表される複合粒子を準備してもよい。 $\text{SiO}_x$ 粒子は、例えば、 $\text{SiO}_2$ とSi粒子を混合し、真空条件下で加熱し、蒸気を得た後、固化させることで作製することができる。このとき、昇華源である $\text{SiO}_2$ とSi粒子に元素A2または元素A2を含む化合物を加えることにより、 $\text{SiO}_x$ 粒子（酸化シリコン相）に元素A2を含ませてもよい。上記の作製法では、例えば20nm以下の小さな結晶子サイズを有するシリコン相を含む複合粒子を得ることができる。

## [0041] (シリケート相含有複合粒子の準備)

シリケート相含有複合粒子として、例えば、 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$  ( $0 < z < 2$ ) で表されるリチウムシリケート相を含む複合粒子を準備してもよい。

シリケート相含有複合粒子は、例えば、シリケート（リチウムシリケート

)と原料シリコンの混合物をボールミル等で攪拌しながら粉碎し、微粒子化した後、混合物を不活性雰囲気中で熱処理し、熱処理により得られた焼結物を粉碎することにより得られる。複合粒子の原料に用いられるシリケートに元素A2を含ませてもよい。リチウムシリケート相含有複合粒子の製造方法の詳細については、後で述べる。

[0042] (第2工程)

第1工程で準備する複合粒子(イオン伝導相)がリチウムを含む場合、第2工程では、例えば、元素A1を含む原料を加熱して元素A1を含む溶融物を得、当該溶融物に複合粒子を所定時間投入する。このようにして、溶融物と複合粒子を所定時間接触させる。これにより、複合粒子の表面部側に元素Aを多く分布させることができる。

第1工程で準備する複合粒子(イオン伝導相)がリチウムを含まない場合、第2工程では、例えば、リチウムを含む原料および元素A1を含む原料の混合物を加熱してリチウムおよび元素A1を含む溶融物を得、当該溶融物に複合粒子を投入する。これにより、複合粒子の表面部側にリチウムおよび元素A1を多く分布させることができる。

[0043] 元素A1を含む原料の例には、炭酸塩、水酸化物、酸化物などが含まれる。第1工程で準備する複合粒子に元素A2を含ませない場合、溶融物に元素A2を含む原料を含ませてもよい。

[0044] 上記のX/Y比(複合粒子の深さ方向における元素A1の濃度勾配)は、例えば、第1工程の複合粒子の大きさ(粒径)、第2工程の溶融物への複合粒子の投入時間、第2工程の溶融物の温度(元素A1を含む原料の加熱温度)などにより調整することができる。

[0045] 元素A1の添加量は、例えば、複合粒子100質量部に対して、0.1~10質量部であってもよい。リチウムの添加量は、例えば、複合粒子100質量部に対して、0.1~10質量部であってもよい。複合粒子への元素A1(もしくはLiおよび元素A1)の添加量は、例えば、溶融物への複合粒子の投入量などにより調整することができる。

[0046] 第2工程の後で複合粒子を熱処理してもよい。熱処理により、複合粒子のシリコン相を結晶成長させて、結晶子サイズを大きくしてもよい。シリコン相の結晶子サイズを適度に大きくして、初期充放電効率を改善してもよい。

[0047] 以下、第1工程で準備するリチウムシリケート相含有複合粒子の製造方法の一例について詳述する。

[0048] 工程 (i) (リチウムシリケートを得る工程)

リチウムシリケートの原料には、Siを含む原料と、Li原料とを所定の割合で含む原料混合物を用いる。原料混合物に、必要に応じて他の元素Mを含ませてもよい。元素Mの例には、元素A2などが含まれる。上記原料を所定量混合した混合物を溶解し、融液を金属ロールに通してフレーク化してリチウムシリケートを作製する。その後フレーク化したシリケートを大気雰囲気中で、ガラス転移点以上、融点以下の温度で熱処理により結晶化させる。なお、フレーク化したシリケートは結晶化させずに使用することも可能である。また所定量混合した混合物を溶解せずに、融点以下の温度で焼成して固相反応によりシリケートを製造することも可能である。

[0049] Si原料には、ケイ素または一酸化ケイ素を用いることができる。Li原料には、例えば、炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、水素化リチウムなどを用いることができる。元素Mを含む原料には、例えば、各元素の酸化物、水酸化物、炭酸化合物、水素化物、硝酸塩、硫酸塩などを用いることができる。リチウムシリケート内には、Li原料と反応しなかったSi原料が残存し得る。残存するSi原料は、酸化シリコンの微細結晶として、リチウムシリケート内に分散している。

[0050] 工程 (ii) (シリケート複合粒子を得る工程)

次に、リチウムシリケートに原料シリコンを配合して複合化が行われる。例えば、以下の工程 (a) ~ (c) を経て、複合粒子が作製される。

[0051] 工程 (a)

まず、原料シリコンの粉末とリチウムシリケートの粉末とを、例えば、20 : 80 ~ 95 : 5の質量比で混合する。原料シリコンには、平均粒径が数

$\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ 程度のシリコンの粗粒子を用いればよい。

[0052] 工程 (b)

次に、ボールミルのような粉砕装置を用いて、原料シリコンとリチウムシリケートの混合物を微粒子化しながら粉砕および複合化する。このとき、混合物に有機溶媒を添加して、湿式粉砕してもよい。所定量の有機溶媒を粉砕初期に一度に粉砕容器に投入してもよく、粉砕過程で所定量の有機溶媒を複数回に分けて間欠的に粉砕容器に投入してもよい。有機溶媒は、粉砕対象物の粉砕容器の内壁への付着を防ぐ役割を果たす。

[0053] 有機溶媒としては、アルコール、エーテル、脂肪酸、アルカン、シクロアルカン、珪酸エステル、金属アルコキシドなどを用いることができる。

[0054] 原料シリコンには、平均粒径が数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ 程度のシリコンの粗粒子を用いればよい。最終的に得られるシリコン粒子（シリコン相）は、例えば、X線回折パターンのSi (111)面に帰属される回折ピークの半値幅からシェラーの式により算出される結晶子サイズが5 nm以上、50 nm以下になるように制御することが好ましい。

[0055] なお、原料シリコンとリチウムシリケートとを、それぞれ別々に微粒子化してから混合してもよい。また、粉砕装置を使用せずに、シリコンナノ粒子、および非晶質のリチウムシリケートナノ粒子を作製し、これらを混合してもよい。ナノ粒子の作製には、気相法（例えばプラズマ法）や液相法（例えば液相還元法）などの公知の手法を用いればよい。

[0056] 工程 (c)

次に、粉砕物を、ホットプレス等で圧力を印加しながら焼成して焼結体を得る。焼成は、例えば、不活性雰囲気（例えば、アルゴン、窒素等の雰囲気）中で行われる。焼成温度は、450℃以上、1000℃以下であることが好ましい。上記温度範囲である場合、結晶性が低いシリケート相内に微小なシリコン粒子を分散させやすい。焼結時に、リチウムシリケートが軟化し、シリコン粒子間の隙間を埋めるように流動する。その結果、シリケート相を海部とし、シリコン粒子（シリコン相）を島部とする緻密なブロック状の焼

結体を得ることができる。焼成温度は、好ましくは550℃以上、900℃以下であり、より好ましくは650℃以上、850℃以下である。焼成時間は、例えば、1時間以上、10時間以下である。

[0057] 得られた焼結体を粉砕すれば、複合粒子が得られる。粉砕条件を適宜選択することにより、所定の平均粒径の複合粒子を得ることができる。

工程 (i) および工程 (ii) により、シリケート相をマトリクスとし、マトリクス中に分散しているシリコン相を有する複合粒子が得られる。

[0058] 複合粒子の組成は、例えば、以下の分析法により求めることができる。

[0059] <EDX>

負極合剤層のSEMによる反射電子像の断面画像から、粒子の最大径が5  $\mu\text{m}$ 以上の複合粒子を無作為に10個選び出して、それぞれについてエネルギー分散型X線 (EDX) による元素のマッピング分析を行う。画像解析ソフトを用いて対象となる元素の面積割合を算出する。観察倍率は2000~20000倍が望ましい。粒子10個に含まれる所定の元素の面積割合の測定値を平均する。得られた平均値から対象となる元素の含有量が算出される。

[0060] 以下に、望ましい断面SEM-EDX分析の測定条件を示す。

<SEM-EDX測定条件>

加工装置：JEOL製、SM-09010 (Cross Section Polisher)

加工条件：加速電圧6kV

電流値：140  $\mu\text{A}$

真空度： $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3} \text{Pa}$

測定装置：電子顕微鏡HITACHI製SU-70

分析時加速電圧：10kV

フィールド：フリーモード

プローブ電流モード：Medium

プローブ電流範囲：High

アノード Ap. : 3  
OBJ Ap. : 2  
分析エリア : 1  $\mu$ m 四方  
分析ソフト : EDAX Genesis  
CPS : 20500  
Lsec : 50  
時定数 : 3.2

[0061] <ICP>

複合粒子の試料を、加熱した酸溶液（フッ化水素酸、硝酸および硫酸の混酸）中で全溶解し、溶液残渣の炭素を濾過して除去する。その後、得られた濾液を誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP）で分析して、各元素のスペクトル強度を測定する。続いて、市販されている元素の標準溶液を用いて検量線を作成し、複合粒子に含まれる各元素の含有量を算出する。

[0062] また、複合粒子に含まれる元素A1および元素A2の含有量は、JIS R3105（1995）（ほうけい酸ガラスの分析方法）に準拠して定量分析することができる。

[0063] シリケート相含有複合粒子中には、シリケート相と、シリコン相とが存在するが、 $^{29}\text{Si-NMR}$ を用いることにより、これらを区別して定量することができる。上記方法で得られる $^{29}\text{Si}$ 含有量は、シリコン相を構成する $^{29}\text{Si}$ 量と、シリケート相中の $^{29}\text{Si}$ 量との合計である。複合粒子に含まれる $^{29}\text{Si}$ 元素の量は、 $^{29}\text{Si-NMR}$ による定量分析の結果を用いて、シリケート相、シリコン相に分配される。なお、定量のために必要な標準物質には、 $^{29}\text{Si}$ 含有率が既知のシリケート相とシリコン相とを所定割合で含む混合物を用いればよい。

[0064] 以下に、望ましい $^{29}\text{Si-NMR}$ の測定条件を示す。

< $^{29}\text{Si-NMR}$ 測定条件>

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

プローブ：Varian 7mm CPMAS-2

MAS：4.2 kHz

MAS速度：4 kHz

パルス：DD (45° パルス+シグナル取込時間1Hデカップル)

繰り返し時間：1200 sec~3000 sec

観測幅：100 kHz

観測中心：-100 ppm付近

シグナル取込時間：0.05 sec

積算回数：560

試料量：207.6 mg

[0065] 図1は、負極活物質（複合粒子）の一例を模式的に示す断面図である。

負極活物質20は、複合粒子23（母粒子）を備える。複合粒子23は、イオン伝導相21と、イオン伝導相21内に分散しているシリコン相（シリコン粒子）22と、を備える。複合粒子23は、イオン伝導相21のマトリックス中に微細なシリコン相22が分散した海島構造を有する。複合粒子23の表面は導電層26で覆われている。複合粒子23（イオン伝導相21）は、元素A1およびリチウムを含む。複合粒子23の内部側よりも表面部側（導電層26に近い側）の方で元素A1の濃度が大きくなっている。

[0066] [二次電池]

本開示の実施形態に係る二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を備える。負極は、上記の二次電池用負極活物質を含む。以下、二次電池の負極などについて説明する。

[0067] [負極]

負極は、例えば、上記の二次電池用負極活物質を含む負極合剤層と、負極合剤層を担持する負極集電体と、を備える。負極合剤層は、負極合剤を分散媒に分散させた負極スラリーを、負極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。負極合剤層は、負極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成して

もよい。

[0068] 負極合剤は、上記の二次電池用負極活物質を必須成分として含み、任意成分として、結着剤、導電剤、増粘剤などを含むことができる。複合粒子中のシリコン相は、多くのリチウムイオンを吸蔵できることから、負極の高容量化に寄与する。負極合剤層中の複合粒子の含有量は、負極合剤層の全体に対して、1質量%以上、50質量%以下であってもよい。

[0069] 負極活物質は、更に、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する他の活物質材料を含んでいてもよい。他の活物質材料としては、例えば、炭素系活物質が好ましい。複合粒子は、充放電に伴って体積が膨張収縮するため、負極活物質に占めるその比率が大きくなると、充放電に伴って負極活物質と負極集電体との接触不良が生じやすい。一方、複合粒子と炭素系活物質とを併用することで、シリコン相の高容量を負極に付与しながらも、優れたサイクル特性を達成することが可能になる。複合粒子と炭素系活物質との合計に占める複合粒子の割合は、例えば0.5~15質量%が好ましく、1~5質量%がより好ましい。これにより、高容量化とサイクル特性の向上を両立し易くなる。

[0070] 炭素系活物質としては、例えば、黒鉛、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）などが例示できる。中でも、充放電の安定性に優れ、不可逆容量も少ない黒鉛が好ましい。黒鉛とは、黒鉛型結晶構造を有する材料を意味し、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン粒子などが含まれる。炭素系活物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0071] 負極集電体としては、無孔の導電性基板（金属箔など）、多孔性の導電性基板（メッシュ体、ネット体、パンチングシートなど）が使用される。負極集電体の材質としては、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金などが例示できる。負極集電体の厚さは、特に限定されないが、負極の強度と軽量化とのバランスの観点から、1~50  $\mu\text{m}$ が好ましく、5~20  $\mu\text{m}$ がより望ましい。

[0072] 結着剤は、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ビニル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合ゴム（SBR）、ポリアクリル酸およびその誘導体などが例示できる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。導電剤としては、カーボンブラック、導電性繊維、フッ化カーボン、有機導電性材料などが例示できる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0073] 分散媒としては、水、アルコール、エーテル、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、またはこれらの混合溶媒などが例示できる。

[0074] [正極]

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

[0075] 正極合剤は、必須成分として正極活物質を含み、任意成分として、結着剤、導電剤などを含むことができる。

[0076] 正極活物質としては、リチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。リチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_a\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Ni}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b}\text{M}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{M}_b\text{O}_4$ 、 $\text{LiMePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MePO}_4\text{F}$ などが挙げられる。ここで、Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、およびBよりなる群から選択される少なくとも1種である。Meは、少なくとも遷移元素を含む（例えば、Mn、Fe、Co、Niよりなる群から選択される少なくとも1種を含む）。ここで、 $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq c \leq 2.3$ である。

なお、リチウムモル比を示す  $a$  値は、充放電により増減する。

[0077] 結着剤および導電剤としては、負極について例示したものと同様のものが使用できる。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛を用いてもよい。

[0078] 正極集電体の形状および厚みは、負極集電体に準じた形状および範囲からそれぞれ選択できる。正極集電体の材質としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどが例示できる。

[0079] [電解質]

電解質は、液状電解質（電解液）でもよく、ゲル状電解質でもよく、固体電解質でもよい。液状電解質は、例えば、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した塩を含む電解液である。電解液における塩の濃度は、例えば、 $0.5 \text{ mol/L}$  以上、 $2 \text{ mol/L}$  以下である。電解液は、公知の添加剤を含有してもよい。

[0080] ゲル状電解質は、塩とマトリックスポリマーを含み、あるいは、塩と非水溶媒とマトリックスポリマーとを含む。マトリックスポリマーとしては、例えば、非水溶媒を吸収してゲル化するポリマー材料が使用される。ポリマー材料としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。

[0081] 固体電解質としては、例えば、全固体リチウムイオン二次電池等で公知の材料（例えば、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質、ハロゲン化物系固体電解質等）が使用される。

[0082] 例えば液状の非水電解質は、塩を非水溶媒に溶解させることにより調製される。塩は、電解質中でイオン解離する電解質塩であり、例えば、リチウム塩を含み得る。電解質には、様々な添加剤が含まれ得る。電解質は、通常、液状のまま用いられるが、ゲル化剤などで流動性が制限された状態であってもよい。

[0083] 非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、鎖状カルボン酸エステルなどが用いられる。環状炭酸

エステルとしては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ビニレンカーボネート（VC）などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）などが挙げられる。また、環状カルボン酸エステルとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトン（GBL）、 $\gamma$ -バレロラクトン（GVL）などが挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル（EP）等が挙げられる。非水溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0084] 非水溶媒として、他に、環状エーテル類、鎖状エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類などが挙げられる。

[0085] リチウム塩としては、例えば、塩素含有酸のリチウム塩（ $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ など）、フッ素含有酸のリチウム塩（ $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ など）、フッ素含有酸イミドのリチウム塩（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ など）、リチウムハライド（ $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ など）などが使用できる。リチウム塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0086] 電解質におけるリチウム塩の濃度は、 $1\text{mol}/\text{リットル}$ 以上、 $2\text{mol}/\text{リットル}$ 以下であってもよく、 $1\text{mol}/\text{リットル}$ 以上、 $1.5\text{mol}/\text{リットル}$ 以下であってもよい。リチウム塩濃度を上記範囲に制御することで、イオン伝導性に優れ、適度の粘性を有する電解質を得ることができる。ただし、リチウム塩濃度は上記に限定されない。

[0087] [セパレータ]

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

レンなどのポリオレフィンが用いられ得る。

[0088] 二次電池の構造の一例としては、正極および負極がセパレータを介して巻回して構成される電極群と、非水電解質とが外装体に收容された構造が挙げられる。或いは、巻回型の電極群の代わりに、正極および負極がセパレータを介して積層して構成される積層型の電極群など、他の形態の電極群が適用されてもよい。二次電池は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型など、いずれの形態であってもよい。

[0089] 以下、本開示に係る二次電池の一例として角形の非水電解質二次電池の構造を、図2を参照しながら説明する。図2は、本開示の一実施形態に係る二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

[0090] 電池は、有底角形の電池ケース4と、電池ケース4内に收容された電極群1および非水電解質（図示せず）とを備えている。電極群1は、長尺帯状の負極と、長尺帯状の正極と、これらの間に介在し、かつ直接接触を防ぐセパレータとを有する。電極群1は、負極、正極、およびセパレータを、平板状の巻芯を中心にして巻回し、巻芯を抜き取ることにより形成される。

[0091] 負極集電体には、負極リード3の一端が溶接等により取り付けられている。負極リード3の他端は、樹脂製の絶縁板（図示せず）を介して、封口板5に設けられた負極端子6に電氣的に接続されている。負極端子6は、樹脂製のガスケット7により、封口板5から絶縁されている。正極集電体には、正極リード2の一端が溶接等により取り付けられている。正極リード2の他端は、絶縁板を介して、封口板5の裏面に接続されている。すなわち、正極リード2は、正極端子を兼ねる電池ケース4に電氣的に接続されている。絶縁板は、電極群1と封口板5とを隔離するとともに負極リード3と電池ケース4とを隔離している。封口板5の周縁は、電池ケース4の開口端部に嵌合しており、嵌合部はレーザー溶接されている。このようにして、電池ケース4の開口部は、封口板5で封口される。封口板5に設けられている非水電解質の注入孔は、封栓8により塞がれている。

[0092] （付記）

以上の実施形態の記載により、以下の技術が開示される。

(技術 1)

イオン伝導相と、前記イオン伝導相内に分散しているシリコン相と、を含むケイ素含有粒子を備え、

前記ケイ素含有粒子は、リチウムと、元素 A 1 と、を含み、

前記ケイ素含有粒子の内部よりも表面部の方で前記元素 A 1 の濃度が大きくなっており、

前記元素 A 1 は、リチウム以外のアルカリ金属元素および長周期型周期表の第 2 族元素からなる群より選択される少なくとも 1 種である、二次電池用負極活物質。

(技術 2)

前記元素 A 1 は、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、およびカルシウムからなる群より選択される少なくとも 1 種である、技術 1 に記載の二次電池用負極活物質。

(技術 3)

前記ケイ素含有粒子の表面から 100 nm の深さにおける前記元素 A 1 の濃度を X 質量%とし、

前記ケイ素含有粒子の全体における前記元素 A 1 の濃度を Y 質量%とするとき、

X/Y の比は、2 以上である、技術 1 または 2 に記載の二次電池用負極活物質。

(技術 4)

前記イオン伝導相は、シリケート相および酸化シリコン相からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、技術 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の二次電池用負極活物質。

(技術 5)

前記シリケート相は、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、および  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、技術 4 に記載の二次電池

用負極活物質。

(技術6)

前記ケイ素含有粒子は、元素A2を含み、

前記元素A2は、アルミニウム、ホウ素、ビスマス、アンチモン、ゲルマニウム、ジルコニウム、チタン、リン、バナジウム、タングステン、およびランタンからなる群より選択される少なくとも1種である、技術1~5のいずれか1つに記載の二次電池用負極活物質。

(技術7)

前記ケイ素含有粒子中の前記元素A2の含有量は、前記ケイ素含有粒子の全体に対して、0.01質量%以上である、技術6に記載の二次電池用負極活物質。

(技術8)

前記ケイ素含有粒子中の前記シリコン相の含有量は、前記ケイ素含有粒子の全体に対して、30質量%以上、90質量%以下である、技術1~7のいずれか1つに記載の二次電池用負極活物質。

(技術9)

前記シリコン相の結晶子のサイズは、20nm以下である、技術1~8のいずれか1つに記載の二次電池用負極活物質。

(技術10)

前記ケイ素含有粒子の平均粒径は、4 $\mu$ m以上、15 $\mu$ m以下である、技術1~9のいずれか1つに記載の二次電池用負極活物質。

(技術11)

前記ケイ素含有粒子の表面に、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O、およびLiOHからなる群より選択される少なくとも1種が付着している、技術1~10のいずれか1つに記載の二次電池用負極活物質。

(技術12)

正極と、負極と、電解質と、を備え、

前記負極は、技術1~11のいずれか1つに記載の二次電池用負極活物質

を含む、二次電池。

(技術13)

前記負極は、前記二次電池用負極活物質を含む負極合剤層と、前記負極合剤層を担持する負極集電体と、を備え、

前記負極合剤層中の前記ケイ素含有粒子の含有量は、前記負極合剤層の全体に対して、1質量%以上、50質量%以下である、技術12に記載の二次電池。

[0093] [実施例]

以下、本開示の実施例について具体的に説明するが、本開示は以下の実施例に限定されない。

[0094] 《実施例1》

(酸化シリコン相含有複合粒子の準備)

$\text{SiO}_2$ と $\text{Si}$ 粒子を混合し、真空条件下で加熱して、蒸気を得、その後、固化させた。このようにして、 $\text{SiO}_x$ 粒子(酸化シリコン相含有複合粒子)を作製した。このとき、昇華源である $\text{SiO}_2$ と $\text{Si}$ 粒子の混合物中にアルミニウム金属およびホウ素化合物を添加することにより、 $\text{SiO}_x$ 粒子(酸化シリコン相)にアルミニウムおよびホウ素を含ませた。

[0095] シリコン相の結晶子サイズは6nmであった。酸化シリコン相の主成分は $\text{SiO}_2$ であった。酸化シリコン相含有複合粒子に占めるシリコン相の含有率は51質量%であった。

[0096] (酸化シリコン相含有複合粒子への $\text{Li}$ および元素A1の添加)

不活性雰囲気中、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、および $\text{K}_2\text{CO}_3$ の混合物を500°Cで加熱して熔融し、熔融物に酸化シリコン相含有複合粒子を投入した。このようにして、酸化シリコン相含有複合粒子の表面部側に $\text{Li}$ および元素A1( $\text{K}$ および $\text{Na}$ )を多く添加した。

[0097] 複合粒子中の $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Al}$ 、および $\text{B}$ の含有量は、表1に示す値であった。 $\text{SiO}_x$ 粒子の粒径と、熔融物への $\text{SiO}_x$ 粒子の投入時間を適宜調整して、 $\text{K}$ 濃度の $X/Y$ 比を6とした。なお、濃度 $X$ は既述のXPS法に

より求められ、濃度 Y は既述の ICP 発光分光分析法により求められた。なお、XPS 法では、A r イオンエッチングによる深さ方向の分析を行い、XPS 法により得られた原子比率データより濃度 X を求めた。

[0098] (導電層の形成)

その後、複合粒子 100 質量部をコールタールピッチ 3 質量部とを混合し、混合物を不活性雰囲気中で、800℃で焼成し、複合粒子の表面を導電性炭素で被覆した。このようにして、複合粒子の表面に導電層を形成した。導電層の被覆量は、複合粒子と導電層との合計に対して 3 質量%とした。

[0099] (負極の作製)

黒鉛と、導電層を有する複合粒子とを、90 : 10 の質量比で混合し、これを負極活物質として用いた。負極活物質 97.5 質量部に、カルボキシメチルセルロース (CMC) 1 質量部と、スチレンブタジエンゴム (SBR) 1.5 質量部とを加え、さらに所定量の水を加えて、負極スラリーを調製した。

[0100] 負極集電体である銅箔の両面に負極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥し、圧延した後、所定のサイズに裁断し、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極を得た。このとき、負極の一部に負極集電体露出部を設けた。

[0101] (正極の作製)

正極活物質 95 質量部に、アセチレンブラック 2.5 質量部と、ポリフッ化ビニリデン 2.5 質量部とを加え、さらに適量の N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を加えて、正極スラリーを調製した。正極活物質には、 $\text{Li}_{0.88}\text{Ni}_{0.09}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いた。

[0102] 正極集電体であるアルミニウム箔の両面に正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥し、圧延した後、所定のサイズに裁断し、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極を得た。このとき、正極の一部に正極集電体露出部を設けた。

[0103] (非水電解質の調製)

エチレンカーボネート（EC）と、エチルメチルカーボネート（EMC）と、ジメチルカーボネート（DMC）とを、20：5：75の体積比で混合し、混合溶媒を得た。混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1モル／リットルの濃度で溶解させ、非水電解質を調製した。

[0104]（試験セルの作製）

上記で作製した負極と、リチウム金属箔（対極）とを準備した。負極（負極集電体露出部）およびリチウム金属箔にリードを取り付けた。負極とリチウム金属箔とを、ポリオレフィン製のセパレータを介して渦巻状に巻回した後、径方向にプレスし、扁平状の電極体を作製した。セパレータには、ポリオレフィン製の微多孔フィルムを用いた。電極体をアルミラミネートシートで構成される外装体内に收容し、非水電解質を注入した後、外装体の開口部を封止した。このとき、負極および対極に取り付けたリードの一部は、それぞれ外装体より露出させた。このようにして試験セルe1を得た。なお、試験セルの作製は、アルゴン雰囲気下で行った。

[0105] 作製した試験セルe1を用いて、以下の評価1および評価2を行った。

[0106]（評価1：初期充放電効率）

25℃の環境下、電圧が0.005Vになるまで0.1Itで充電を行い、その後、電流が0.01Itになるまで0.005Vの電圧で充電を行った。充電の後、25℃の環境下、電圧が1Vになるまで0.1Itの電流で放電を行った。このときの充電容量C1および放電容量D1を求め、 $(D1/C1) \times 100$ を充放電効率として求めた。

[0107]（評価2：レート特性）

25℃の環境下、電圧が0.005Vになるまで0.1Itの電流で充電を行い、その後、電流が0.01Itになるまで0.005Vの電圧で充電を行った。充電の後、25℃の環境下、電圧が1Vになるまで2Itの電流で放電を行った。このときの、放電容量D2を求めた。得られた2It放電時の放電容量D2と、上記の初期充放電効率で求められた0.1It放電時の放電容量D1とを用いて、 $(D2/D1) \times 100$ を求め、レート特性の

評価を行った。

[0108] (二次電池の作製)

上記で作製した正極および負極を準備した。正極および負極の集電体露出部にそれぞれリードを取り付けた。正極と負極とを、ポリオレフィン製のセパレータを介して渦巻状に巻回した後、径方向にプレスし、扁平状の電極体を作製した。セパレータには、ポリオレフィン製の微多孔フィルムを用いた。電極体をアルミラミネートシートで構成される外装体内に収容し、非水電解質を注入した後、外装体の開口部を封止した。このとき、正極および負極に取り付けたリードの一部は、それぞれ外装体より露出させた。このようにして、評価用の二次電池E1を得た。

[0109] 作製した二次電池E1を用いて、以下の評価3を行った。

[0110] (評価3：サイクル維持率)

25℃の環境下、以下の充放電条件でサイクル試験を行った。充電と放電との間の休止期間は10分とした。

[0111] <充電>

電圧が4.2Vになるまで1It(800mA)の電流で充電を行い、その後、電流が1/20It(40mA)になるまで4.2Vの電圧で充電した。

[0112] <放電>

電圧が2.75Vになるまで1It(800mA)の電流で放電を行った。

[0113] 上記条件で200サイクルまで充放電を繰り返し行い、1サイクル目の放電容量に対する200サイクル目の放電容量の割合をサイクル維持率(%)として求めた。

[0114] 《実施例2》

Liおよび元素A1(KおよびNa)を添加した酸化シリコン相含有複合粒子を、さらに、不活性雰囲気下、800℃で、5時間熱処理した以外、実施例1と同様にして試験セルe2および二次電池E2を作製し、評価した。

シリコン相の結晶子サイズは6 nmであった。溶融物への酸化シリコン相含有複合粒子の投入時間を適宜調整することにより、K濃度のX/Y比を18とした。

[0115] 《実施例3》

実施例1と同じ酸化シリコン相含有複合粒子を準備した。

不活性雰囲気中、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ および $\text{MgCO}_3$ の混合物を500℃で加熱して溶融し、溶融物に酸化シリコン相含有複合粒子を投入した。このようにして、酸化シリコン相含有複合粒子の表面部側にLiおよび元素A1 (Mg)を多く添加した。

[0116] 複合粒子中のLi、Mg、Al、およびBの含有量は、表1に示す値であった。 $\text{SiO}_x$ 粒子の粒径と、溶融物への $\text{SiO}_x$ 粒子の投入時間を適宜調整して、Mg濃度のX/Y比を20とした。

[0117] さらに、Liおよび元素A1 (Mg)を添加した酸化シリコン相含有複合粒子について、不活性雰囲気下、所定の温度および時間で熱処理を行った。シリコン相の結晶子サイズは13 nmであった。

[0118] 上記で作製した複合粒子を用いた以外、実施例1と同様にして試験セルe3および二次電池E3を作製し、評価した。

[0119] 《実施例4および5》

(リチウムシリケート相含有複合粒子の準備)

Li原料として炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )と、Si原料として二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )と、元素A2を含む原料とを混合し、混合物を得た。LiとSiとの原子比: Si/Liは1.05の比率となるように混合物を得た。元素A2を含む原料として、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )および酸化ホウ素( $\text{B}_2\text{O}_3$ )を用いた。混合物を不活性ガス雰囲気中で800℃で10時間焼成し、AlおよびBを含むリチウムシリケートを得た。得られたリチウムシリケートは平均粒径10 μmになるように粉砕した。

[0120] 粉砕されたAlおよびBを含むリチウムシリケートと、原料シリコン(3N、平均粒径10 μm)とを、40:60の質量比で混合した。混合物を遊

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

[0121] 次に、不活性雰囲気中で粉末状の混合物を取り出し、不活性雰囲気中、ホットプレス機による圧力を印加した状態で、600℃で4時間焼成し、混合物の焼結体を得た。得られた混合物の焼結体を粉砕し、40 μmのメッシュに通し、複合粒子（リチウムシリケート相含有複合粒子）を得た。その後、篩を用いて、平均粒径10 μmの複合粒子を得た。

[0122] シリコン相の結晶子サイズは50 nmであった。シリケート相の主成分は $Li_2Si_2O_5$ であり、リチウムシリケート相含有複合粒子に占めるシリコン相の含有率は約60質量%であった。

[0123] （リチウムシリケート相含有複合粒子への元素A1の添加）

不活性雰囲気中、 $Na_2CO_3$ および $K_2CO_3$ の混合物を500℃で加熱して溶融し、溶融物にリチウムシリケート相含有複合粒子を投入した。このようにして、リチウムシリケート相含有複合粒子の表面部側に元素A1を多く添加した。

[0124] 複合粒子中のLi、Na、K、Al、およびBの含有量は、表1に示す値であった。複合粒子の粒径、溶融物への複合粒子の投入時間を適宜調整して、K濃度のX/Y比を3とした。

[0125] 上記で作製した複合粒子を用いた以外、実施例1と同様にして試験セルe4～e5および二次電池E4～E5を作製し、評価した。

[0126] 《比較例1》

複合粒子の酸化シリコン相にAlおよびBを含ませなかった。複合粒子にリチウムおよび元素A1を添加しなかった。上記以外、実施例1と同様にして試験セルr1および二次電池R1を作製し、評価した。

[0127] 《比較例2》

複合粒子にリチウムおよび元素A1を添加しなかった以外、実施例1と同

様にして試験セル r 2 および二次電池 R 2 を作製し、評価した。

[0128] 《比較例 3》

複合粒子に元素 A 1 を添加しなかった以外、実施例 1 と同様にして試験セル r 3 および二次電池 R 3 を作製し、評価した。

[0129] 《比較例 4 ~ 5》

Li 原料として炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と、Si 原料として二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) と、元素 A 1 を含む原料と、元素 A 2 を含む原料とを混合し、混合物を得た。Li と Si との原子比: Si / Li は 1.05 の比率となるように混合物を得た。元素 A 1 を含む原料として、炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) および炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) を用いた。元素 A 2 を含む原料として、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) および酸化ホウ素 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) を用いた。混合物を不活性ガス雰囲気中で 800℃ で 10 時間焼成し、Na、K、Al、および B を含むリチウムシリケートを得た。

[0130] Al および B を含むリチウムシリケートの代わりに、Na、K、Al、および B を含むリチウムシリケートを用いた以外、実施例 3 と同様にして、リチウムシリケート相含有複合粒子を作製した。複合粒子中の Li、Na、K、Al、および B の含有量は、表 1 に示す値とした。

[0131] このようにして、複合粒子の深さ方向において元素 A 1 (Na および K) をほぼ均一に分布させた。得られた複合粒子の K 濃度の X / Y 比は 1 であった。Na 濃度の X / Y 比も 1 であった。

[0132] 上記で作製した複合粒子を用いた以外、実施例 1 と同様にして試験セル r 4 ~ r 5 および二次電池 R 4 ~ R 5 を作製し、評価した。

[0133] 評価結果を表 1 に示す。なお、表 1 に、K 濃度または Mg 濃度の X / Y 比を示す。E 1 (e 1) ~ E 2 (e 2)、E 4 (e 4) ~ E 5 (e 5)、および R 4 (r 4) ~ R 5 (r 5) では、複合粒子に元素 A 1 として K および Na を含ませたが、Na 濃度の X / Y 比は、K 濃度の X / Y 比と同様の値であった。表 1 中の複合粒子中の Li、Na、K、Al、および B の含有量は、作製された複合粒子の全体に対する質量比を表す。

[0134] [表1]

二次電池 (試験セル)	ケイ素含有粒子(複合粒子)						性能評価				
	ケイ素 化合物相	各元素の含有量(質量%)					シリコン相の 結晶子サイズ (nm)	K濃度 または Mg濃度 のX/Y比	初期 充放電 効率 (%)	レート特性 (%)	サイクル 維持率 (%)
		Li	Na	K	Mg	Al					
R1(r1)	酸化シリコン相	0	0	0	0	0	5	—	67	35	90
R2(r2)	酸化シリコン相	0	0	0	0	2	5	—	70	38	90
R3(r3)	酸化シリコン相	5	0	0	0	2	5	—	80	39	90
E1(e1)	酸化シリコン相	5	1	1	0	2	6	6	82	52	91
E2(e2)	酸化シリコン相	5	1	1	0	2	11	18	83	51	88
E3(e3)	酸化シリコン相	5	0	0	1	2	13	20	83	48	85
R4(r4)	リチウムシリケート相	5	1	1	0	2	50	1	80	39	85
E4(e4)	リチウムシリケート相	5	1	1	0	2	50	3	82	48	85
R5(r5)	リチウムシリケート相	5	2	2	0	2	50	1	83	40	79
E5(e5)	リチウムシリケート相	5	2	2	0	2	50	3	83	52	83

[0135] 実施例では、複合粒子の反応性が高く、レート特性が向上した(e1~e5)。実施例では、複合粒子の割れが抑制され、粒子割れに起因するサイクル特性の低下が抑制された(E1~E5)。比較例では、複合粒子の反応性

が低く、レート特性が低下した（ $r_1 \sim r_5$ ）。

### 産業上の利用可能性

[0136] 本開示に係る二次電池は、移動体通信機器、携帯電子機器等の主電源に有用である。

[0137] 本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

### 符号の説明

[0138] 1：電極群、2：正極リード、3：負極リード、4：電池ケース、5：封口板、6：負極端子、7：ガスケット、8：封栓、20：負極活物質、21：イオン伝導相、22：シリコン相、23：複合粒子、26：導電層

## 請求の範囲

- [請求項1]       イオン伝導相と、前記イオン伝導相内に分散しているシリコン相と、を含むケイ素含有粒子を備え、  
前記ケイ素含有粒子は、リチウムと、元素A 1と、を含み、  
前記ケイ素含有粒子の内部よりも表面部の方で前記元素A 1の濃度が大きくなっており、  
前記元素A 1は、リチウム以外のアルカリ金属元素および長周期型周期表の第2族元素からなる群より選択される少なくとも1種である、二次電池用負極活物質。
- [請求項2]       前記元素A 1は、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、およびカルシウムからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項3]       前記ケイ素含有粒子の表面から100nmの深さにおける前記元素A 1の濃度をX質量%とし、  
前記ケイ素含有粒子の全体における前記元素A 1の濃度をY質量%とするとき、  
X/Yの比は、2以上である、請求項1に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項4]       前記イオン伝導相は、シリケート相および酸化シリコン相からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項5]       前記シリケート相は、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、および $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項4に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項6]       前記ケイ素含有粒子は、元素A 2を含み、  
前記元素A 2は、アルミニウム、ホウ素、ビスマス、アンチモン、ゲルマニウム、ジルコニウム、チタン、リン、バナジウム、タングステン、およびランタンからなる群より選択される少なくとも1種であ

る、請求項1に記載の二次電池用負極活物質。

[請求項7] 前記ケイ素含有粒子中の前記元素A2の含有量は、前記ケイ素含有粒子の全体に対して、0.01質量%以上である、請求項6に記載の二次電池用負極活物質。

[請求項8] 前記ケイ素含有粒子中の前記シリコン相の含有量は、前記ケイ素含有粒子の全体に対して、30質量%以上、90質量%以下である、請求項1に記載の二次電池用負極活物質。

[請求項9] 前記シリコン相の結晶子のサイズは、20nm以下である、請求項1に記載の二次電池用負極活物質。

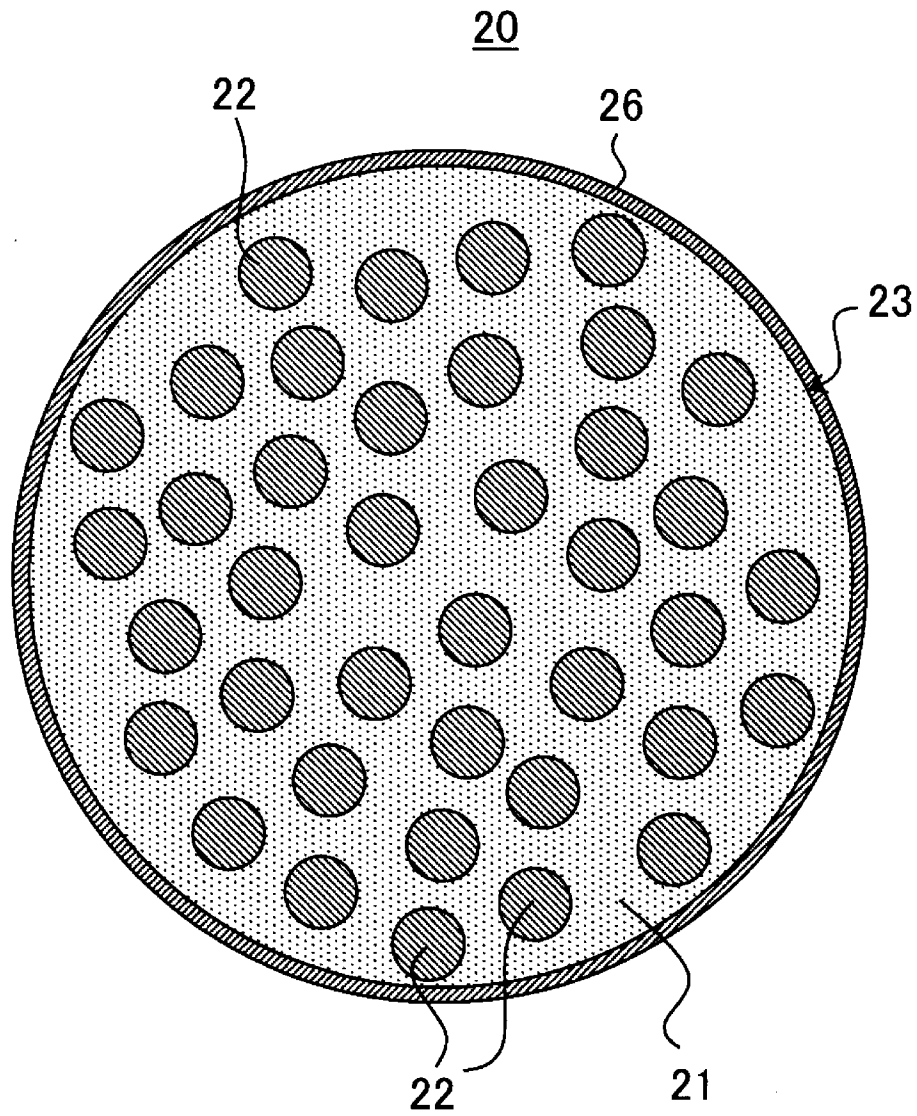
[請求項10] 前記ケイ素含有粒子の平均粒径は、4 $\mu$ m以上、15 $\mu$ m以下である、請求項1に記載の二次電池用負極活物質。

[請求項11] 前記ケイ素含有粒子の表面に、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、および $\text{LiOH}$ からなる群より選択される少なくとも1種が付着している、請求項1に記載の二次電池用負極活物質。

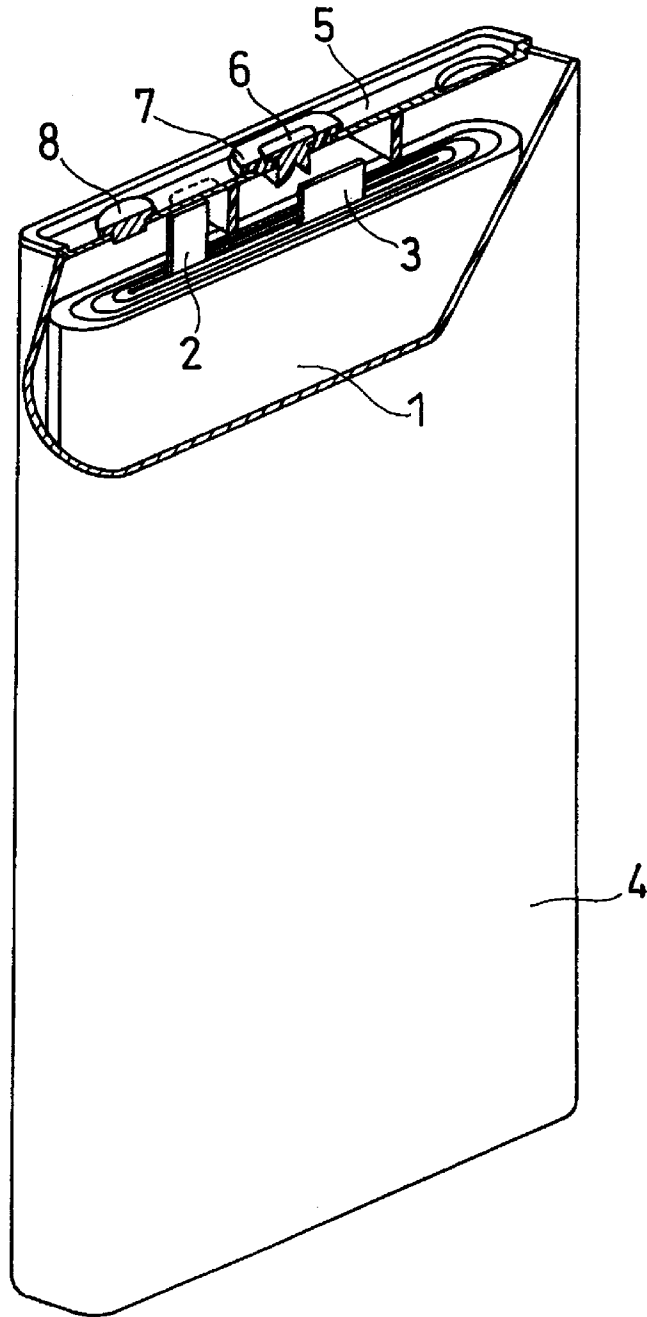
[請求項12] 正極と、負極と、電解質と、を備え、  
前記負極は、請求項1に記載の二次電池用負極活物質を含む、二次電池。

[請求項13] 前記負極は、前記二次電池用負極活物質を含む負極合剤層と、前記負極合剤層を担持する負極集電体と、を備え、  
前記負極合剤層中の前記ケイ素含有粒子の含有量は、前記負極合剤層の全体に対して、1質量%以上、50質量%以下である、請求項12に記載の二次電池。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2024/018678**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/134</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 A; H01M4/134		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/00-4/62, 10/00-10/39		
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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/044454 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 03 March 2022 (2022-03-03) paragraphs [0021]-[0125], fig. 1	1-13
Y		6-7, 11
X	WO 2022/059340 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 24 March 2022 (2022-03-24) paragraphs [0028]-[0165], fig. 1	1-5, 8-10, 12-13
Y		6-7, 11
Y	JP 2009-16245 A (SONY CORPORATION) 22 January 2009 (2009-01-22) paragraphs [0017]-[0136], fig. 1	11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 <b>06 August 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>20 August 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/018678**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022/044454	A1	03 March 2022	US	2023/0307612	A1	
					paragraphs [0029]-[0196], fig. 1		
				EP	4206133	A1	
				CN	116157358	A	
-----							
WO	2022/059340	A1	24 March 2022	US	2023/0223522	A1	
					paragraphs [0032]-[0164], fig. 1		
				CN	116235310	A	
-----							
JP	2009-16245	A	22 January 2009	US	2009/0011333	A1	
					paragraphs [0031]-[0149], fig. 1		
				US	2014/0329144	A1	
				CN	101339984	A	
				KR	10-2009-0004656	A	
				CN	104143625	A	
-----							

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 4/134(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 A; H01M4/134		
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）） H01M4/00-4/62, 10/00-10/39		
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
X	WO 2022/044454 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 03.03.2022 (2022-03-03) [0021]-[0125]、図1	1-13
Y		6-7, 11
X	WO 2022/059340 A1 (株式会社村田製作所) 24.03.2022 (2022-03-24) [0028] - [0165]、図1	1-5, 8-10, 12-13
Y		6-7, 11
Y	JP 2009-16245 A (ソニー株式会社) 22.01.2009 (2009-01-22) [0017]-[0136]、図1	11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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 06.08.2024	国際調査報告の発送日 20.08.2024	
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） 片山 真紀 4M 4505 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

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/JP2024/018678

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/044454 A1	03.03.2022	US 2023/0307612 A1 [0029]-[0196]、 図1 EP 4206133 A1 CN 116157358 A	
WO 2022/059340 A1	24.03.2022	US 2023/0223522 A1 [0032]-[0164]、 図1 CN 116235310 A	
JP 2009-16245 A	22.01.2009	US 2009/0011333 A1 [0031]-[0149]、 図1 US 2014/0329144 A1 CN 101339984 A KR 10-2009-0004656 A CN 104143625 A	