

(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
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/121320 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000216
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 18 日(18.01.2016)
- (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 2015-014227 2015 年 1 月 28 日(28.01.2015) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5748534 大阪府大東市三洋町 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 明楽 達哉(AKIRA, Tatsuya). 南 博之(MINAMI, Hiroshi). 砂野 泰三(SUNANO, Taizou).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

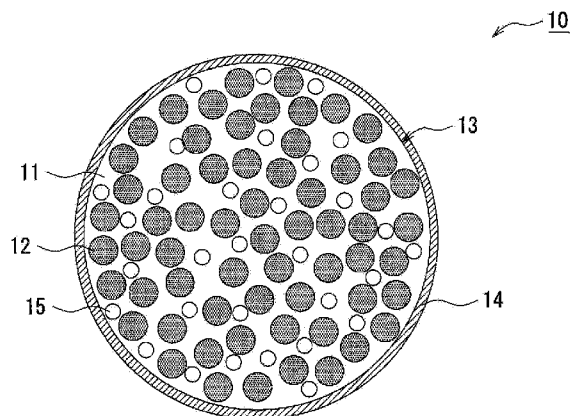
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NEGATIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用負極活物質及び非水電解質二次電池

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the invention is to improve initial charge/discharge efficiency and cycle life in a non-aqueous electrolyte secondary battery employing a silicon material as a negative-electrode active material. A negative-electrode active material particle (10), which is an example of an embodiment, comprises: a lithium silicate phase (11) represented by $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ ($0 < z < 2$); silicon particles (12) dispersed in the lithium silicate phase (11); and metal particles (15) dispersed in the lithium silicate phase (11) and including, as a main component, at least one metal or alloy selected from Fe, Pb, Zn, Sn, and Cu.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/121320 A1



負極活物質としてシリコン材料を用いた非水電解質二次電池において、初回充放電効率を向上させると共に、サイクル寿命を向上させる。実施形態の一例である負極活物質粒子（１０）は、 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ $\{0 < z < 2\}$ で表されるリチウムシリケート相（１１）と、リチウムシリケート相（１１）中に分散したシリコン粒子（１２）と、リチウムシリケート相（１１）中に分散した、Fe、Pb、Zn、Sn、及びCuから選択される１種以上の金属又は合金を主成分とする金属粒子（１５）とを備える。

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用負極活物質及び非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池用負極活物質及び非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] シリコン (Si)、 SiO_x で表されるシリコン酸化物などのシリコン材料は、黒鉛などの炭素材料と比べて単位体積当りに多くのリチウムイオンを吸蔵できることが知られている。特に SiO_x は、 Si よりもリチウムイオンの吸蔵による体積変化が小さいことから、リチウムイオン電池等の負極への適用が検討されている。例えば、特許文献1は、 SiO_x を黒鉛と混合して負極活物質とした非水電解質二次電池を開示している。

[0003] 一方、 SiO_x を負極活物質として用いた非水電解質二次電池は、黒鉛を負極活物質とした場合に比べて、初回充放電効率が低いという課題がある。これは、充放電時の不可逆反応により SiO_x が Li_4SiO_4 （不可逆反応物）に変化することが主な要因である。そこで、かかる不可逆反応を抑制して初回充放電効率を改善すべく、 SiLi_xO_y ($0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.5$)で表される負極活物質が提案されている（特許文献2参照）。また、特許文献3は、 Li_4SiO_4 を主成分とするリチウムシリケート相がシリコン酸化物中に含まれた負極活物質を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-233245号公報

特許文献2：特開2003-160328号公報

特許文献3：特開2007-59213号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献 2, 3 に開示された技術は、いずれも SiO_x 及びリチウム化合物の混合物を高温で熱処理して、 SiO_2 を不可逆反応物である Li_4SiO_4 に予め変換することにより、初回充放電効率の改善を図っている。しかし、当該プロセスでは、粒子内部に SiO_2 が残り、粒子表面のみに Li_4SiO_4 が生成する。粒子内部まで反応させるためには、さらなる高温プロセスが必要であり、その場合 Si 及び Li_4SiO_4 の結晶粒径が増大すると想定される。そして、かかる結晶粒径の増大は、例えば充放電による活物質粒子の体積変化を大きくし、またリチウムイオン導電性を低下させる。

[0006] なお、 SiO_x は Si よりもリチウムイオンの吸蔵による体積変化は小さいが、黒鉛などの炭素材料と比べると当該体積変化が大きく充放電に伴い活物質粒子の崩壊が発生し易い。このため、活物質粒子の崩壊を抑制してサイクル寿命を延ばすことも重要な課題である。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用負極活物質は、 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ 、 $\{0 < z < 2\}$ で表されるリチウムシリケート相と、リチウムシリケート相中に分散したシリコン粒子と、リチウムシリケート相中に分散した、 Fe 、 Pb 、 Zn 、 Sn 、 Cu 、 Ni 及び Cr から選択される 1 種以上の金属又は合金を主成分とする金属粒子とを備える。

発明の効果

[0008] 本開示の一態様によれば、負極活物質としてシリコン材料を用いた非水電解質二次電池において、初回充放電効率を向上させることができると共に、サイクル寿命を延ばすことが可能となる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施形態の一例である負極活物質を模式的に示す断面図である。

[図2]実施形態の一例（実施例 1）である負極活物質の粒子断面の電子顕微鏡写真を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、実施形態の一例について詳細に説明する。

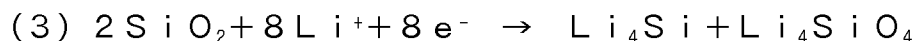
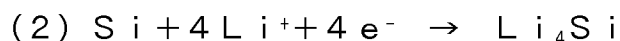
実施形態の説明で参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された構成要素の寸法比率などは、現物と異なる場合がある。具体的な寸法比率等は、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

[0011] 本開示の一態様である負極活物質は、 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ ($0 < z < 2$) で表されるリチウムシリケート相と、リチウムシリケート相中に分散したシリコン粒子とを備える。さらに、当該負極活物質は、リチウムシリケート相中に分散した、Fe、Pb、Zn、Sn、Cu、Ni及びCrから選択される1種以上の金属又は合金を主成分とする金属粒子を備える。本開示の一態様である負極活物質は、シリコン粒子の表面に形成される自然酸化膜程度の SiO_2 を含有していてもよい。なお、自然酸化膜の SiO_2 と、従来の SiO_x 粒子の SiO_2 は性質が大きく異なる。例えば、本開示の一態様である負極活物質のXRD測定により得られるXRDパターンには、 $2\theta = 25^\circ$ に SiO_2 のピークが観察されない。これは、自然酸化膜が極めて薄いため、X線が回折しないためであると考えられる。一方、従来の SiO_x 粒子のXRDパターンには、 $2\theta = 25^\circ$ に SiO_2 のピークが観察される。

[0012] 従来の SiO_x は、 SiO_2 のマトリクスの中に微小なSi粒子が分散したものであり、充放電時には下記の反応が起こる。



Si、 2SiO_2 について式1を分解すると下記の式になる。



上記のように、式3が不可逆反応であり、 Li_4SiO_4 の生成が初回充放電効率を低下させる主な要因となっている。

[0013] 本開示の一態様である負極活物質は、シリコン粒子が $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ ($0 < z < 2$) で表されるリチウムシリケート相に分散したものであり、例えば

従来の SiO_x に比べて SiO_2 の含有量が大幅に少ない。また、本負極活物質に含有される SiO_2 は自然酸化膜であり、従来の SiO_x 粒子の SiO_2 と性質が大きく異なる。したがって、当該負極活物質を用いた非水電解質二次電池では、式3の反応が起こり難く、初回充放電効率が向上するものと考えられる。

[0014] 本開示の一態様である負極活物質には、Fe等を主成分とする金属粒子がリチウムシリケート相中に分散しており、当該活物質を用いた非水電解質二次電池は、従来の SiO_x を用いた非水電解質二次電池と比べてサイクル寿命が大幅に改善される。かかるサイクル寿命の改善は、Fe等を主成分とする金属粒子の展性により活物質粒子の崩壊が抑制されたことに起因すると考えられる。当該金属粒子の添加による活物質粒子の崩壊抑制は、少量の添加であっても効果が見られるが、リチウムシリケート相と、シリコン粒子と、金属粒子とで構成される母粒子の総質量に対して0.01質量%以上の添加量とすることが好ましい。

[0015] 実施形態の一例である非水電解質二次電池は、上記負極活物質を含む負極と、正極と、非水溶媒を含む非水電解質とを備える。正極と負極との間には、セパレータを設けることが好適である。非水電解質二次電池の構造の一例としては、正極及び負極がセパレータを介して巻回されてなる電極体と、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、巻回型の電極体の代わりに、正極及び負極がセパレータを介して積層されてなる積層型の電極体など、他の形態の電極体が適用されてもよい。非水電解質二次電池は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型など、いずれの形態であってもよい。

[0016] [正極]

正極は、例えば金属箔等からなる正極集電体と、当該集電体上に形成された正極合材層とで構成されることが好適である。正極集電体には、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合材層は、正極活物質の他に、導電材

及び結着材を含むことが好適である。また、正極活物質の粒子表面は、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 等の酸化物、リン酸化合物、ホウ酸化合物等の無機化合物の微粒子で覆われていてもよい。

[0017] 正極活物質としては、Co、Mn、Ni等の遷移金属元素を含有するリチウム遷移金属酸化物が例示できる。リチウム遷移金属酸化物は、例えば Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 LiMPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M; Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、Bのうち少なくとも1種、 $0 < x \leq 1$ 、 2 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 2 、 $0 \leq z \leq 2.3$) である。これらは、1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

[0018] 導電材は、正極合材層の電気伝導性を高めるために用いられる。導電材としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料が例示できる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0019] 結着材は、正極活物質及び導電材間の良好な接触状態を維持し、且つ正極集電体表面に対する正極活物質等の結着性を高めるために用いられる。結着材としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等が例示できる。また、これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース (CMC) 又はその塩 (CMC-Na 、 CMC-K 、 CMC-NH_4 等、また部分中和型の塩であってもよい)、ポリエチレンオキシド (PEO) 等が併用されてもよい。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0020] [負極]

負極は、例えば金属箔等からなる負極集電体と、当該集電体上に形成された負極合材層とで構成されることが好適である。負極集電体には、銅などの負極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を

用いることができる。負極合材層は、負極活物質の他に、結着材を含むことが好適である。結着剤としては、正極の場合と同様にフッ素系樹脂、PAN、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等を用いることができる。水系溶媒を用いて合材スラリーを調製する場合は、CMC又はその塩（CMC-Na、CMC-K、CMC-NH₄等、また部分中和型の塩であってもよい）、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリル酸（PAA）又はその塩（PAA-Na、PAA-K等、また部分中和型の塩であってもよい）、ポリビニルアルコール（PVA）等を用いることが好ましい。

[0021] 図1に実施形態の一例である負極活物質粒子10の断面図を示す。

図1で例示するように、負極活物質粒子10は、リチウムシリケート相11と、リチウムシリケート相11中に分散したシリコン粒子12と、リチウムシリケート相11中に分散したFe等を主成分とする金属粒子15とを備える。負極活物質粒子10に含まれるSiO₂は、自然酸化膜程度であって、負極活物質粒子10のXRD測定により得られるXRDパターンの2θ=25°にSiO₂のピークが観察されないことが好適である。リチウムシリケート相11と、シリコン粒子12と、金属粒子15とで構成される母粒子13の表面には、導電層14が形成されていることが好適である。

[0022] 母粒子13は、リチウムシリケート相11、シリコン粒子12、及び金属粒子15以外の第3成分を含んでいてもよい。母粒子13に自然酸化膜のSiO₂が含まれる場合、その含有量は、好ましくは10質量%未満、より好ましくは7質量%未満である。なお、シリコン粒子12の粒径が小さいほど表面積が大きくなり、自然酸化膜のSiO₂が多くなる。

[0023] 負極活物質粒子10のシリコン粒子12は、黒鉛等の炭素材料と比べてより多くのリチウムイオンを吸蔵できることから、負極活物質粒子10を負極活物質に適用することで電池の高容量化に寄与する。負極合材層には、負極活物質として負極活物質粒子10のみを単独で用いてもよい。但し、シリコン材料は黒鉛よりも充放電による体積変化が大きいことから、高容量化を図

りながらサイクル特性を良好に維持すべく、かかる体積変化が小さな他の活物質を併用してもよい。他の活物質としては、黒鉛等の炭素材料が好ましい。

[0024] 黒鉛には、従来から負極活物質として使用されている黒鉛、例えば鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛（MAG）、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB）等の人造黒鉛などを用いることができる。黒鉛を併用する場合、負極活物質粒子10と黒鉛との割合は、質量比で1：99～30：70が好ましい。負極活物質粒子10と黒鉛の質量比が当該範囲内であれば、高容量化とサイクル特性向上を両立し易くなる。一方、黒鉛に対する負極活物質粒子10の割合が1質量%よりも低い場合は、負極活物質粒子10を添加して高容量化するメリットが小さくなる。

[0025] リチウムシリケート相11は、 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ ($0 < z < 2$) で表されるリチウムシリケートからなる。即ち、リチウムシリケート相11を構成するリチウムシリケートには、 Li_4SiO_4 ($Z=2$) が含まれない。 Li_4SiO_4 は、不安定な化合物であり、水と反応してアルカリ性を示すため、Siを変質させて充放電容量の低下を招く。リチウムシリケート相11は、安定性、作製容易性、リチウムイオン導電性等の観点から、 Li_2SiO_3 ($Z=1$) 又は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($Z=1/2$) を主成分とすることが好適である。 Li_2SiO_3 又は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ を主成分（最も質量が多い成分）とする場合、当該主成分の含有量はリチウムシリケート相11の総質量に対して50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上がより好ましい。

[0026] リチウムシリケート相11は、微細な粒子の集合により構成されることが好適である。リチウムシリケート相11は、例えばシリコン粒子12よりもさらに微細な粒子から構成される。負極活物質粒子10のXRDパターンでは、例えばSiの(111)のピークの強度が、リチウムシリケートの(111)のピークの強度よりも大きい。

[0027] 充放電後の負極活物質粒子10には、 Li_4SiO_4 が含まれないことが好適

である。負極活物質粒子10の出発原料には、自然酸化膜程度の SiO_2 が含まれるだけなので、初回充放電において、上述した式(3)の反応が起こり難く、不可逆反応物である Li_4SiO_4 が生成し難い。

[0028] シリコン粒子12は、リチウムシリケート相11中に略均一に分散していることが好適である。負極活物質粒子10(母粒子13)は、例えばリチウムシリケートのマトリックス中に微細なシリコン粒子12が分散した海島構造を有し、任意の断面においてシリコン粒子12が一部の領域に偏在することなく略均一に点在している。母粒子13におけるシリコン粒子12(Si)の含有量は、高容量化及びサイクル特性の向上等の観点から、母粒子13の総質量に対して20質量%~95質量%であることが好ましく、35質量%~75質量%がより好ましい。Siの含有量が低すぎると、例えば充放電容量が低下し、またリチウムイオンの拡散不良により負荷特性が低下する。Siの含有量が高すぎると、例えばSiの一部がリチウムシリケートで覆われず露出して電解液が接触し、サイクル特性が低下する。

[0029] シリコン粒子12の平均粒径は、例えば充放電前において500nm以下であり、200nm以下が好ましく、50nm以下がより好ましい。充放電後においては、400nm以下が好ましく、100nm以下がより好ましい。シリコン粒子12を微細化することにより、充放電時の体積変化が小さくなり電極構造の崩壊を抑制し易くなる。シリコン粒子12の平均粒径は、負極活物質粒子10の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)又は透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察することにより測定され、具体的には100個のシリコン粒子12の最長径を平均して求められる。

[0030] 金属粒子15は、鉄(Fe)、鉛(Pb)、ジルコニウム(Zn)、錫(Sn)、及び銅(Cu)、ニッケル(Ni)及びクロム(Cr)から選択される1種以上の金属又は合金を主成分(金属粒子15を構成する金属又は合金において最も質量が多い成分)とする粒子であって、シリコン粒子12に比べて充放電に伴う体積変化が小さく展性に優れる粒子である。金属粒子15は、充放電に伴う母粒子13の体積変化を緩和し、母粒子13の崩壊を抑

制する役割を果たす。金属粒子15は、Fe、Pb、及びCuから選択される1種以上の金属又は合金を主成分とすることが好ましく、Feを主成分とすることが特に好ましい。

[0031] 金属粒子15の主成分がFeである場合、Feの含有量は金属粒子15の総質量に対して50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上が特に好ましい。金属粒子15を構成する金属又は合金は、Feのみ（約100質量%）であってもよく、またPb、Zn、Sn、Cu、C、Cr、Ni、Mo、Nb、Mn等を含有する鉄合金（例えば、ステンレス鋼）であってもよい。

[0032] 金属粒子15は、シリコン粒子12と同様に、リチウムシリケート相11中に略均一に分散していることが好適である。母粒子13は、例えばリチウムシリケートのマトリックス中に微細な金属粒子15が分散した海島構造を有し、任意の断面において金属粒子15が一部の領域に偏在することなく略均一に点在している。母粒子13における金属粒子15の含有量は、母粒子13の総質量に対して0.01質量%～20質量%であることが好ましく、0.5質量%～15質量%がより好ましく、1質量%～10質量%が特に好ましい。金属粒子15の含有量が当該範囲内であれば、母粒子13の崩壊を抑制してサイクル寿命を改善できると共に高容量化を図ることができる。

[0033] さらに、金属粒子15を構成する金属又は合金は、Si及びリチウムシリケートの少なくとも一方と合金化していることが好適である。詳しくは後述するように、金属粒子15は、シリコン粒子12及びリチウムシリケート相11を構成するリチウムシリケートと共に熱処理されることで、Si及びリチウムシリケートの少なくとも一方と合金化する。換言すると、金属粒子15の構成材料は、Si及びリチウムシリケートの少なくとも一方を含有する合金である。金属粒子15を構成する金属又は合金は、少なくともリチウムシリケート相11のリチウムシリケートと合金化していることが好ましく、Si及びリチウムシリケートと合金化していてもよい。かかる合金化によって、例えば金属粒子15とリチウムシリケート相11の密着性が強固になり

、充放電に伴う母粒子 13 の崩壊を抑制し易くなる。なお、金属粒子 15 を構成する金属又は合金と Si 及びリチウムシリケートの少なくとも一方とが合金化していることは、エネルギー分散型 X 線分光分析 (EDS) を用いて確認することができる。

[0034] 金属粒子 15 の平均粒径は、シリコン粒子 12 の平均粒径よりも小さく、好ましくは 100 nm 以下、より好ましくは 50 nm 以下、特に好ましくは 30 nm 以下である。金属粒子 15 の粒径が大き過ぎると、例えば粒子数が減少してリチウムシリケート等との密着性が低下する。金属粒子 15 の粒径は、充放電の前後において殆ど変化しないことが好適である。シリコン粒子 12 よりも小粒径の金属粒子 15 を添加することにより、母粒子 13 の崩壊を抑制し易くなる。金属粒子 15 の平均粒径は、シリコン粒子 12 の場合と同様に、負極活物質粒子 10 の断面を SEM 又は TEM を用いて観察することにより測定され、具体的には 100 個の金属粒子 15 の最長径を平均して求められる。

[0035] 負極活物質粒子 10 の平均粒径は、高容量化及びサイクル特性の向上等の観点から、1 ~ 15 μm が好ましく、4 ~ 10 μm がより好ましい。ここで、負極活物質粒子 10 の平均粒径とは、一次粒子の粒径であって、レーザー回折散乱法 (例えば、HORIBA 製「LA-750」を用いて) で測定される粒度分布において体積積算値が 50 % となる粒径 (体積平均粒径) を意味する。負極活物質粒子 10 の平均粒径が小さくなり過ぎると、表面積が大きくなるため、電解質との反応量が増大して容量が低下する傾向にある。一方、平均粒径が大きくなり過ぎると、充放電による体積変化量が大きくなるため、サイクル特性が低下する傾向にある。なお、負極活物質粒子 10 (母粒子 13) の表面には、導電層 14 を形成することが好ましいが、導電層 14 の厚みは薄いため、負極活物質粒子 10 の平均粒径に影響しない (負極活物質粒子 10 の粒径 $\div$ 母粒子 13 の粒径)。

[0036] 母粒子 13 は、例えば下記の工程 1 ~ 3 を経て作製される。

(1) いずれも平均粒径が数 μm ~ 数十 μm 程度に粉砕された、Si 粉末、

リチウムシリケート粉末、Fe等を主成分とする金属粉末を所定の質量比で混合して混合物を作製する。

(2) 次に、ボールミルを用いて上記混合物を粉砕し微粒子化する。なお、それぞれの原料粉末を微粒子化してから、混合物を作製することも可能である。

(3) 粉砕された混合物を、例えば不活性雰囲気中、600～1000℃で熱処理する。当該熱処理では、ホットプレスのように圧力を印加して上記混合物の焼結体を作製してもよい。 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ ($0 < z < 2$) で表されるリチウムシリケートは、上記温度範囲で安定であり、Siと反応しないので容量が低下することはない。また、ボールミルを使用せず、Siナノ粒子及びリチウムシリケートナノ粒子を合成し、これらを混合して熱処理を行うことで母粒子13を作製することも可能である。

[0037] 負極活物質粒子10は、シリコン粒子12及び金属粒子15を包むリチウムシリケート相11よりも導電性の高い材料から構成される導電層14を粒子表面に有することが好適である。導電層14を構成する導電材料としては、電気化学的に安定なものが好ましく、炭素材料、金属、及び金属化合物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。当該炭素材料には、正極合材層の導電材と同様に、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、及びこれらの2種以上の混合物などを用いることができる。当該金属には、負極の電位範囲で安定な銅、ニッケル、及びこれらの合金などを用いることができる。当該金属化合物としては、銅化合物、ニッケル化合物等が例示できる（金属又は金属化合物の層は、例えば無電解めっきにより母粒子13の表面に形成できる）。中でも、炭素材料を用いることが特に好ましい。

[0038] 母粒子13の表面を炭素被覆する方法としては、アセチレン、メタン等を用いたCVD法、石炭ピッチ、石油ピッチ、フェノール樹脂等を母粒子13と混合し、熱処理を行う方法などが例示できる。また、カーボンブラック、ケッチェンブラック等を結着材を用いて母粒子13の表面に固着させること

で炭素被覆層を形成してもよい。

[0039] 導電層 14 は、母粒子 13 の表面の略全域を覆って形成されることが好適である。導電層 14 の厚みは、導電性の確保と母粒子 13 へのリチウムイオンの拡散性を考慮して、1～200 nm が好ましく、5～100 nm がより好ましい。導電層 14 の厚みが薄くなり過ぎると、導電性が低下し、また母粒子 13 を均一に被覆することが難しくなる。一方、導電層 14 の厚みが厚くなり過ぎると、母粒子 13 へのリチウムイオンの拡散が阻害されて容量が低下する傾向にある。導電層 14 の厚みは、SEM 又は TEM 等を用いた粒子の断面観察により計測できる。

[0040] [非水電解質]

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水電解質は、液体電解質（非水電解液）に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。非水溶媒には、例えばエステル類、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、及びこれらの2種以上の混合溶媒等を用いることができる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含むしてもよい。

[0041] 上記エステル類の例としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）等の環状カルボン酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0042] 上記エーテル類の例としては、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、

プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、*o*-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチル等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

[0043] 上記ハロゲン置換体としては、フルオロエチレンカーボネート (FEC) 等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル (FMP) 等のフッ素化鎖状カルボン酸エステル等を用いることが好ましい。

[0044] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n は 1 又は 2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等のホウ酸塩類、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (l, m は 1 以上の整数) 等のイミド塩類などが挙げられる。リチウム塩は、これらを 1 種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。これらのうち、イオン伝導性、電気化学的安定性等の観点から、 LiPF_6 を用いることが好ましい。リ

チウム塩の濃度は、非水溶媒 1 L 当り 0.8 ~ 1.8 mol とすることが好ましい。

[0045] [セパレータ]

セパレータには、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータは、セルロース繊維層及びオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。

実施例

[0046] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0047] <実施例 1>

[負極活物質の作製]

不活性雰囲気中で、Si 粉末(3N、10 μm 粉碎品)、Li₂SiO₃粉末(10 μm 粉碎品)、及びFe 粉末(10 μm 粉碎品)を、41.5 : 57.5 : 1 の質量比で混合し、遊星ボールミル(フリッチュ製、P-5)のポット(SUS 製、容積 : 500 mL)に充填した。当該ポットにSUS 製ボール(直径 20 mm)を 24 個入れてフタを閉め、200 rpm で 50 時間粉碎処理した。その後、不活性雰囲気中で粉末を取り出し、不活性雰囲気・800℃×4 時間の条件で熱処理を行った。熱処理した粉末(以下、母粒子という)を粉碎し、40 μm のメッシュに通した後、石炭ピッチ(JFE ケミカル製、MCP 250)と混合して、不活性雰囲気・800℃で熱処理することにより、母粒子の表面を炭素で被覆して導電層を形成した。炭素の被覆量は、母粒子及び導電層を含む粒子の総質量に対して約 5 質量%である。その後、篩を用いて平均粒径を 5 μm に調整することにより負極活物質 A1 を得た。

[0048] [負極活物質の分析]

負極活物質 A1 の断面をTEM で観察した結果、Si 粒子の平均粒径は 5

0 nm未満、Fe粒子の平均粒径は30 nm未満であった。図2は、負極活物質A1の粒子断面のSEM画像を示す。負極活物質A1の粒子断面をSEMで観察した結果、 Li_2SiO_3 からなるマトリックス中にSi粒子及びFe粒子が略均一に分散していることが確認された。負極活物質A1のXRDパターンには、Si、 Li_2SiO_3 に由来するピークが確認された。なお、Fe粒子の含有量は、ICP発光分析により測定することができる。また、 $2\theta = 25^\circ$ に SiO_2 のピークは観察されなかった。負極活物質A1をSi-NMRで測定した結果、 SiO_2 の含有量は7質量%未満（検出下限値以下）であった。

[0049] [負極の作製]

次に、負極活物質A1及びポリアクリロニトリル(PAN)を、95:5の質量比で混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を添加した後、混合機(シンキー製、あわとり練太郎)を用いて攪拌して、負極合材スラリーを調製した。そして、銅箔の片面に負極合材層の1 m²当りの質量が25 gとなるように当該スラリーを塗布し、大気中、105℃で塗膜を乾燥した後、圧延することにより負極を作製した。負極合材層の充填密度は、1.50 g/cm³とした。

[0050] [非水電解液の調製]

エチレンカーボネート(EC)と、ジエチルカーボネート(DEC)とを、3:7の体積比で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を濃度が1.0 mol/Lとなるように添加して非水電解液を調製した。

[0051] [非水電解質二次電池の作製]

不活性雰囲気中で、Niタブを取り付けた上記負極及びリチウム金属箔を、ポリエチレン製セパレータを介して対向配置させることにより電極体とした。当該電極体をアルミニウムラミネートフィルムで構成される電池外装体内に入れ、非水電解液を電池外装体内に注入し、電池外装体を封止して、電池T1を作製した。

[0052] <実施例2>

S i 粉末、L i₂S i O₃粉末、及びF e 粉末の混合比率（質量比）を、4 2 : 5 7 . 9 : 0 . 1 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で負極活物質 A 2 及び電池 T 2 を作製した。

[0053] <実施例 3>

S i 粉末、L i₂S i O₃粉末、及びF e 粉末の混合比率（質量比）を、4 0 : 5 5 : 5 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で負極活物質 A 3 及び電池 T 3 を作製した。

[0054] <実施例 4>

S i 粉末、L i₂S i O₃粉末、及びF e 粉末の混合比率（質量比）を、3 8 : 5 3 : 9 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で負極活物質 A 4 及び電池 T 4 を作製した。

[0055] <実施例 5>

S i 粉末、L i₂S i O₃粉末、及びF e 粉末の混合比率（質量比）を、3 6 . 5 : 5 0 . 5 : 1 3 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で負極活物質 A 5 及び電池 T 5 を作製した。

[0056] <実施例 6>

S i 粉末、L i₂S i O₃粉末、及びF e 粉末の混合比率（質量比）を、3 5 : 5 0 : 1 5 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で負極活物質 A 6 及び電池 T 6 を作製した。

[0057] <比較例 1>

上記ボールミルを用いて、S i 粉末(3 N、1 0 μ m 粉碎品)及びL i₂S i O₃粉末(1 0 μ m 粉碎品)を、それぞれ不活性雰囲気中で5 0 時間粉碎した後、5 0 : 5 0 の質量比で混合し、熱処理をせず、混合状態のまま負極活物質 B 1 として用いた。また、実施例 1 と同様の方法で電池 R 1 を作製した。負極活物質 B 1 では、S i 粒子の表面にL i₂S i O₃粒子が付着しているものの、L i₂S i O₃のマトリックス（連続相）が形成されていない。即ち、L i₂S i O₃相中にS i 粒子が分散した単一粒子構造を有さない。

[0058] <比較例 2>

F e 粉末を添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様の方法で電池 R 2 を作製した。

[0059] <比較例 3>

5 質量%の炭素で被覆された S i O_x (x = 0. 9 7、平均粒径 5 μ m) を負極活物質として用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で電池 R 3 を作製した。

[0060] 実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3 の各電池について、以下の方法で初回充放電効率の評価を行った。評価結果は、表 1 に示した。

[0061] [初回充放電効率の評価]

・充電

0. 2 l t の電流で電圧が 0 V になるまで定電流充電を行い、その後 0. 0 5 l t の電流で電圧が 0 V になるまで定電流充電を行った。

・放電

0. 2 l t の電流で電圧が 1. 0 V になるまで定電流放電を行った。

・休止

上記充電と上記放電との間の休止期間は 1 0 分とした。

1 サイクル目の充電容量に対する放電容量の割合を、初回充放電効率とした。

初回充放電効率 (%)

$$= 1 \text{ サイクル目の放電容量} / 1 \text{ サイクル目の充電容量} \times 100$$

[0062] [表1]

電池	L i シリケート	F e 粒子添加量	粒子形態	初回充放電効率
T 1	あり	1 質量%	単一粒子	7 9 %
T 2		0. 1 質量%		7 9 %
T 3		5 質量%		8 0 %
T 4		9 質量%		8 2 %
T 5		1 3 質量%		8 3 %
T 6		1 5 質量%		8 3 %
R 1	なし	0 質量%	混合粒子	7 0 %
R 2			単一粒子	7 9 %
R 3				6 8 %

[0063] 表 1 に示すように、実施例の電池 T 1 ～ T 6 はいずれも、比較例の電池 R

1 及び R 3 に比べて良好な初回充放電効率を有する。即ち、 Li_2SiO_3 又は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ のマトリックス中に Si 粒子が分散した単一粒子を負極活物質に用いることで、初回充放電効率が向上する。

[0064] <実施例 7>

[正極の作製]

コバルト酸リチウムと、アセチレンブラック（電気化学工業社製、HS 100）と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを、95 : 2.5 : 2.5 の質量比で混合した。当該混合物に分散媒として N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を添加した後、混合機（プライミクス社製、T. K. ハイビスミックス）を用いて攪拌し、正極合材スラリーを調製した。次に、アルミニウム箔上に正極合材スラリーを塗布し、乾燥させた後、圧延ローラにより圧延して、アルミニウム箔の両面に密度が 3.6 g/cm^3 の正極合材層が形成され

た正極を作製した。

[0065] [負極の作製]

実施例 1 で用いた負極活物質 A 1 と、黒鉛とを、5 : 95 の質量比で混合したものを負極活物質 A 7（負極活物質 A 1 : 5 質量%）として用いた。負極活物質 A 7 と、カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC-Na）と、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）とを、97.5 : 1.0 : 1.5 の質量比で混合し、水を添加した。これを混合機（プライミクス製、T. K. ハイビスミックス）を用いて攪拌し、負極合材スラリーを調製した。次に、銅箔上に負極合材層の 1 m^2 当りの質量が 190 g となるように当該スラリー

を塗布し、大気中、 105°C で塗膜を乾燥し、圧延して、銅箔の両面に密度が 1.6 g/cm^3 の負極合材層が形成された負極を作製した。

[0066] [非水電解質二次電池の作製]

上記各電極にタブをそれぞれ取り付け、タブが最外周部に位置するように、セパレータを介してタブが取り付けられた正極及び負極を渦巻き状に巻回

することにより巻回電極体を作製した。当該電極体をアルミニウムラミネートシートで構成される外装体に挿入して、 105°C で2時間真空乾燥した後、上記非水電解液を注入し、外装体の開口部を封止して電池T7を作製した。この電池の設計容量は 800mAh である。

[0067] <実施例8>

負極活物質A1のFe粉末($10\mu\text{m}$ 粉碎品)に代えてCu粉末($10\mu\text{m}$ 粉碎品)を添加した負極活物質A8を用いたこと以外は、実施例7と同様の方法で電池T8を作製した。

[0068] <実施例9>

負極活物質A1のFe粉末($10\mu\text{m}$ 粉碎品)に代えてPb粉末($10\mu\text{m}$ 粉碎品)を添加した負極活物質A9を用いたこと以外は、実施例7と同様の方法で電池T9を作製した。

[0069] <実施例10>

負極活物質A1の代わりに負極活物質A2を用いたこと以外は、実施例7と同様の方法で電池T10を作製した。

[0070] <実施例11>

負極活物質A1の代わりに負極活物質A3を用いたこと以外は、実施例7と同様の方法で電池T11を作製した。

[0071] <実施例12>

負極活物質A1の代わりに負極活物質A4を用いたこと以外は、実施例7と同様の方法で電池T12を作製した。

[0072] <実施例13>

負極活物質A1の代わりに負極活物質A5を用いたこと以外は、実施例7と同様の方法で電池T13を作製した。

[0073] <実施例14>

負極活物質A1の代わりに負極活物質A6を用いたこと以外は、実施例7と同様の方法で電池T14を作製した。

[0074] <比較例4>

負極活物質 A 1 の代わりに負極活物質 B 2 を用いたこと以外は、実施例 7 と同様の方法で電池 R 4 を作製した。

[0075] 実施例 7 ～ 1 4 及び比較例 4 の各電池について、以下の方法で初回充放電効率の評価、100 サイクル後の負極活物質粒子の外観評価、及びサイクル寿命の評価を行った。評価結果は、表 2 に示した。

[0076] [初回充放電効率の評価]

・充電

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

・放電

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

・休止

上記充電と上記放電との間の休止期間は 10 分とした。

上記充放電条件で各電池について初回充放電効率を測定した。

[0077] [100 サイクル後の負極活物質粒子の外観評価 (粒子崩壊の確認)]

100 サイクルの充放電を行った電池を不活性雰囲気下で分解した。分解した電池から負極を取り出し、不活性雰囲気下でクロスセクションポリッシャー (日本電子製) を用いて負極活物質断面を露出させ、当該断面を SEM で観察して粒子崩壊の有無を確認した。粒子断面において、元々 1 つの粒子が 2 個以上の微粒子に割れている状態を粒子崩壊と定義した。

[0078] [サイクル寿命の評価]

上記充放電条件で各電池についてサイクル試験を行った。1 サイクル目の放電容量の 80 % に達するまでのサイクル数を測定し、サイクル寿命とした。なお、各電池のサイクル寿命は、電池 R 4 のサイクル寿命を 100 とした指数である。

[0079]

[表2]

電池	添加金属種	添加量	粒子崩壊の有無	サイクル寿命
T 7	F e	1 質量%	崩壊なし	1 2 0
T 8	C u			1 1 0
T 9	P b			1 1 5
T 1 0	F e	0. 1 質量%		1 0 3
T 1 1		5 質量%		1 8 0
T 1 2		9 質量%		2 3 0
T 1 3		1 3 質量%		2 5 5
T 1 4		1 5 質量%		2 5 7
R 4	なし	0 質量%	崩壊あり	1 0 0

[0080] 表2に示すように、実施例の電池T 7～T 1 4はいずれも、金属粒子を含有しない負極活物質を用いた比較例の電池R 4と比べてサイクル寿命が大幅に向上しており、5 質量%以上のF e粒子を添加することで（電池T 1 1～T 1 4）、特に優れたサイクル特性が得られた。なお、C u粒子、P b粒子を含有する負極活物質を用いた場合にも、サイクル寿命の向上が確認された。

[0081] 電池R 4に用いた負極活物質は1 0 0サイクル後における粒子の崩壊が激しかったが、電池T 7～T 1 4に用いた負極活物質は1 0 0サイクル後においても粒子の崩壊が殆ど確認されなかった。比較例の負極活物質は、 Li_2SiO_3 又は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ のマトリックス中にS i粒子が分散した単一粒子であるが、充放電サイクルに伴いS i粒子の膨張応力による歪みが蓄積して活物質粒子が崩壊したものと考えられる。一方、上記単一粒子に金属粒子が添加された実施例の負極活物質では、金属粒子により活物質粒子の体積変化が緩和されると共に活物質粒子の密着性が向上し、活物質粒子の崩壊が抑制されたと推測される。

符号の説明

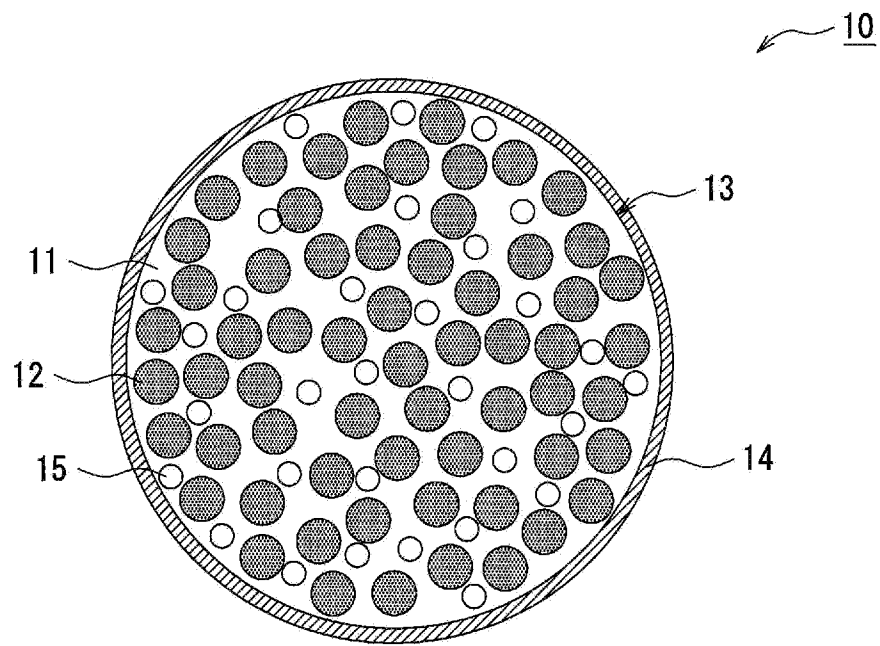
[0082] 1 0 負極活物質粒子、1 1 リチウムシリケート相、1 2 シリコン粒子、1 3 母粒子、1 4 導電層、1 5 金属粒子

請求の範囲

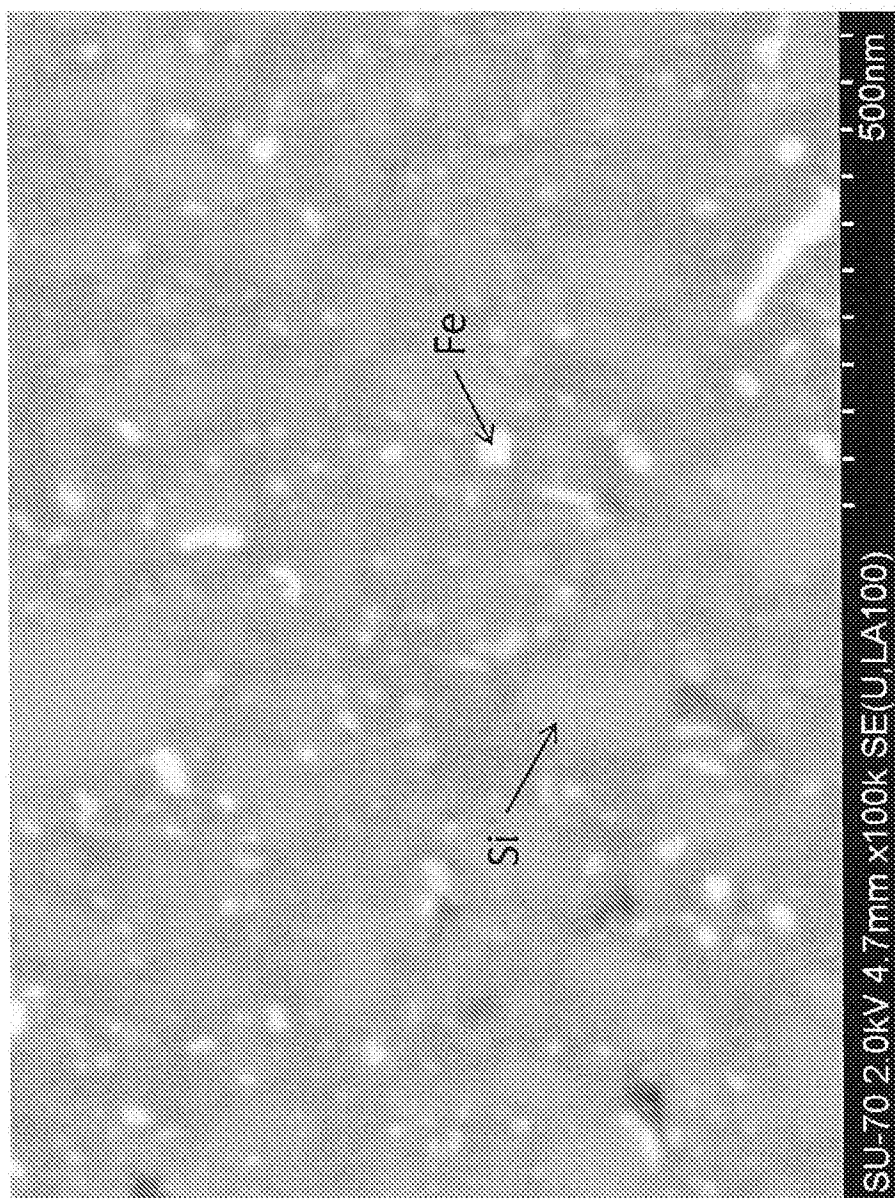
- [請求項1] $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ $\{0 < z < 2\}$ で表されるリチウムシリケート相と、
前記リチウムシリケート相中に分散したシリコン粒子と、
前記リチウムシリケート相中に分散した、Fe、Pb、Zn、Sn、Cu、Ni 及びCrから選択される1種以上の金属又は合金を主成分とする金属粒子と、
を備える非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項2] 前記金属粒子は、Fe、Pb 及びCuから選択される1種以上の金属又は合金を主成分とする、請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項3] 前記金属粒子は、Feを主成分とする、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項4] 前記金属粒子を構成する金属又は合金は、Si 及びリチウムシリケートの少なくとも一方と合金化している、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項5] 前記金属粒子の含有量は、前記リチウムシリケート相と、前記シリコン粒子と、前記金属粒子とで構成される母粒子の総質量に対して0.01質量%～20質量%である、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項6] XRD測定により得られるXRDパターンの $2\theta = 25^\circ$ に SiO_2 のピークが観察されない、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項7] 前記金属粒子の平均粒径は、100nm以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項8] 前記シリコン粒子の平均粒径は、初回充電前において200nm以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

- [請求項9] 前記リチウムシリケート相と、前記シリコン粒子と、前記金属粒子とで構成される母粒子の表面には、導電層が形成されている、請求項1～8のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項10] 前記リチウムシリケート相は、 Li_2SiO_3 を主成分とする、請求項1～9のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項11] 前記リチウムシリケート相は、 Li_2SiO_5 を主成分とする、請求項1～9のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項12] 充放電後の前記非水電解質二次電池用負極活物質には、 Li_4SiO_4 が含まれない、請求項1～11のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれか1項に記載の負極活物質を用いた負極と、正極と、非水電解質と、を備えた非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/58, H01M4/36, H01M4/38

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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	JP 2013-161705 A (Toyota Industries Corp.), 19 August 2013 (19.08.2013), (Family: none)	1-13
A	JP 2007-59213 A (Toshiba Corp.), 08 March 2007 (08.03.2007), (Family: none)	1-13
A	WO 2013/145108 A1 (Toshiba Corp.), 03 October 2013 (03.10.2013), & US 2015/0037681 A1	1-13
A	WO 2014/119256 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 August 2014 (07.08.2014), & US 2015/0372294 A1 & CN 104981925 A	1-13

☒ 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
08 April 2016 (08.04.16)

Date of mailing of the international search report
19 April 2016 (19.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000216

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-44899 A (Toyota Industries Corp.), 13 March 2014 (13.03.2014), & US 2015/0188127 A1 & WO 2014/034069 A1	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/58, H01M4/36, H01M4/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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	JP 2013-161705 A（株式会社豊田自動織機）2013.08.19, （ファミリーなし）	1-13
A	JP 2007-59213 A（株式会社東芝）2007.03.08, （ファミリーなし）	1-13
A	WO 2013/145108 A1（株式会社 東芝）2013.10.03, & US 2015/0037681 A1	1-13

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.04.2016

国際調査報告の発送日

19.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小森 重樹

4 X

4145

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2014/119256 A1 (三洋電機株式会社) 2014. 08. 07, & US 2015/0372294 A1 & CN 104981925 A	1-13
A	JP 2014-44899 A (株式会社豊田自動織機) 2014. 03. 13, & US 2015/0188127 A1 & WO 2014/034069 A1	1-13