

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年2月16日(16.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/017587 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/029652
- (22) 国際出願日: 2021年8月11日(11.08.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (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: 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). 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). 片野 聡(KATANNO Satoshi); 〒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). 佐々木 博友(SASAKI Hiroto); 〒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). 田村 哲也(TAMURA Tetsuya); 〒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: 駒井 慎二(KOMAI Shinji); 〒1010061 東京都千代田区神田三崎町2-6-7 田中衡機ビル3階 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: 二次電池用材料、負極活物質および二次電池

(57) Abstract: [Problem] The present invention relates to: a material for secondary batteries, the material being used in a lithium ion battery; a negative electrode active material which contains this material for secondary batteries; and a secondary battery which contains this negative electrode active material. The present invention addresses the problem of providing a material for secondary batteries, the material enabling the achievement of a secondary battery which has high charge/discharge capacity, high initial efficiency and high capacity retention rate, while achieving an excellent balance among these characteristics. [Solution] A material for secondary batteries, the material containing silicon (Si), oxygen (O) and carbon (C), while having a content ratio x of O to Si satisfying $0.1 \leq x \leq 2$ and a content ratio y of C to Si satisfying $0.3 \leq y \leq 11$.

(57) 要約: 【課題】リチウムイオン電池に用いられる二次電池用材料、および該二次電池用材料を含む負極活物質、該負極活物質を含む二次電池に関し、得られる二次電池の充放電容量、初期効率および容量維持率が全体的に高く、またこれら特性のバランスに優れた二次電池を与える二次電池用材料を提供すること。【解決手段】Si(ケイ素)、O(酸素)、C(炭素)を含有し、Siに対するOの含有比 x が $0.1 \leq x \leq 2$ 、およびSiに対するCの含有比 y が $0.3 \leq y \leq 11$ である二次電池用材料。



WO 2023/017587 A1

明 細 書

発明の名称：二次電池用材料、負極活物質および二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用材料、該二次電池用材料を含む負極活物質、および該負極活物質を含む二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池は、携帯機器を始め、ハイブリット自動車や電気自動車、家庭用蓄電池などに用いられており、電気容量、安全性、作動安定性など複数の特性をバランスよく有することが要求されている。

このような二次電池としては、主に、リチウムイオンを層間から放出するリチウムインターカレーション化合物を負極物質に用い、充放電時にリチウムイオンを結晶面間の層間に吸蔵放出できる例えば黒鉛等の炭素質材料を負極活物質に用いた、各種リチウムイオン電池の開発が進み、実用化もされている。

さらに、近年、各種電子機器・通信機器の小型化およびハイブリッド自動車等の急速な普及に伴い、これら機器等の駆動電源として、より高容量であり、かつサイクル特性や放電レート特性等の各種電池特性が更に向上した二次電池の開発が強く求められている。

[0003] 二次電池の性能向上の試みの一つとして、従来黒鉛等が用いられていた負極活物質の改良が試みられている。特許文献1にはX線小角散乱とラマン分光法により特定の範囲に散乱が認められ、ラマン散乱ピークの強度比が特定の範囲にあるシリコン酸化物系複合材料を有する二次電池用負極活物質が開示されている。当該シリコン酸化物系複合材料は一般式 SiO_xC_y で表される。

[0004] 特許文献2には微粒子形態のケイ素元素、酸素元素および炭素元素を含む $SiOC$ 複合材料であり、シリコン粒子が前記 $SiOC$ のマトリックスの中に埋め込まれ、前記微粒子が非晶質 $SiOC$ マトリックスで形成され、かつ

少なくとも1種の非晶質炭素層でコーティングされたコアを有するコア／コーティング構造を有するSiOC複合材料が開示されている。

[0005] 特許文献3には少なくとも1つのシリコン系微粒子と、少なくともSiとOとCとを構成元素として含有するSiOCコート層によって被覆されており、比表面積、粒径が特定の条件を満たすSiOC構造体が開示されている。

特許文献4には一般式 SiO_xC_y で表される化合物の特定の原料を用いる製造方法が開示されており、特許文献5にはケイ素と酸素と炭素とからなるケイ素系無機化合物であり、ケイ素系無機化合物に存在するケイ素の化学結合状態に特徴がある化合物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：WO2014/002602号
特許文献2：特表2018-202029号公報
特許文献3：WO2020/179409号
特許文献4：特開2018-106830号公報
特許文献5：WO2019/107336号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 黒鉛系負極活物質は二次電池の初期容量が低いため、高容量化を目的に種々の改良が行なわれている。前期特許文献1から5に記載のシリコン含有活物質は初期容量については高容量化が可能となる。

しかしながら、シリコン含有活物質は容量維持率および電池としての寿命のさらなる改良が求められている。またSiOC複合体では、ケイ素の含有量を多くすると維持率が低下する傾向にあった。したがって、二次電池に用いられる負極活物質のさらなる高性能化が求められている。

[0008] 本発明者らはSiOC複合体中のケイ素、酸素および炭素の比率に着目し

、これらの組成比を特定の範囲とすることで得られる二次電池の負極活物質のさらなる高性能化が可能となることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち本発明は、リチウムイオン電池に用いられる二次電池用材料、および該二次電池用材料を含む負極活物質、該負極活物質を含む二次電池に関し、得られる二次電池の充放電容量、初期効率および容量維持率が全体的に高く、またこれら特性のバランスに優れた二次電池を与える二次電池用材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、下記の態様を有する。

[1]

S i (ケイ素)、O (酸素)、C (炭素) を含有し、S i に対するOの含有比 x が $0.1 \leq x \leq 2$ 、およびS i に対するCの含有比 y が $0.3 \leq y \leq 1.1$ である二次電池用材料。

[2]

$0.1 \leq x \leq 1.5$ 、および $0.3 \leq y \leq 1.1$ である前記 [1] に記載の二次電池用材料。

[3]

$0.1 \leq x \leq 1$ 、および $0.3 \leq y \leq 1.1$ である前記 [1] または [2] に記載の二次電池用材料。

[4]

$0.1 \leq x \leq 0.7$ 、および $0.3 \leq y \leq 1.1$ である前記 [1] から [3] のいずれかに記載の二次電池用材料。

[5]

$x + y$ が1.2以上である前記 [1] から [4] のいずれかに記載の二次電池用材料。

[6]

$x + y$ が2.3以上である前記 [1] から [4] のいずれかに記載の二次

電池用材料。

[7]

前記二次電池用材料が、Siナノ粒子を含む複合材料である前記[1]から[6]のいずれかに記載の二次電池用材料。

[8] 前記Siナノ粒子の体積平均粒子径が100nm以下であることを特徴とする前記[1]から[7]記載の二次電池用材料。

[9]

前記二次電池用材料が、窒素原子(N)を含んでいる前記[1]から[8]のいずれかに記載の二次電池用材料。

[10]

Si、O、C、およびNの総質量に対するNの含有量が0.1から5質量%である前記[9]記載の二次電池用材料。

[11]

前記二次電池用材料が、 ^{29}Si -NMRスペクトルから得られるケミカルシフト値として、Si(0価)に帰属される -70ppm から -90ppm 範囲内ピークの面積強度A、 SiO_4 の結合に帰属される -90ppm から -130ppm 範囲内ピークの面積強度Bが、下記の式(1)を満たす前記[1]から[10]のいずれかに記載の二次電池用材料。

$$0.2 < A/B < 5 \quad (1)$$

[12]

体積平均粒子径(D50)が、 $0.5\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ である前記[1]から[11]のいずれかに記載の二次電池用材料。

[13]

比表面積(BET)が、 $1\text{m}^2/\text{g}$ から $20\text{m}^2/\text{g}$ である前記[1]から[12]のいずれかに記載の二次電池用材料。

[14]

赤外線解析において、 2000cm^{-1} から 2200cm^{-1} におけるSi-H伸縮振動由来である吸収スペクトルが存在しない前記[1]から[13]

のいずれかに記載の二次電池用材料。

[0010] また本発明は、下記の態様を有する。

[15]

前記[1]から[14]のいずれかに記載の二次電池用材料を含む負極活物質。

[16]

前記二次電池用材料が、前記二次電池用材料とは異なる物質によって被覆されている前記[15]記載の負極活物質。

[17] 前記二次電池用材料とは異なる物質が炭素材料である前記[16]記載の負極活物質。

[18] 前記二次電池用材料が、前記二次電池用材料の全質量に対して1から30質量%の、前記二次電池用材料とは異なる物質によって被覆されている前記[16]または[17]記載の負極活物質。

[19] 前記二次電池用材料とは異なる物質が炭素材料である前記[18]記載の負極活物質。

[20] 前記負極活物質が、 ^{29}Si -NMRスペクトルから得られるケミカルシフト値として、 Si (0価) に帰属される -70 ppm から -90 ppm 範囲内ピークの面積強度A、 SiO_4 の結合に由来する -90 ppm から -130 ppm 範囲内ピークの面積強度Bが、下記の式(2)を満たす前記[15]から[19]のいずれかに記載の負極活物質。

$$0.2 < A/B < 5 \quad (2)$$

[21] 体積平均粒子径(D50)が、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から $10\text{ }\mu\text{m}$ である前記[15]から[20]のいずれかに記載の負極活物質。

[22] 比表面積(BET)が、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ から $20\text{ m}^2/\text{g}$ である前記[15]から[21]のいずれかに記載の負極活物質。

[23] 赤外線解析において、 2000 cm^{-1} から 2200 cm^{-1} における Si-H 伸縮振動由来である吸収スペクトルが存在しない前記[15]から[22]のいずれかに記載の負極活物質。

[0011] さらに本発明は、下記の態様を有する。

[24] 前記 [15] から [23] のいずれかに記載の負極活物質を含む二次電池。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、充放電容量、初期効率および容量維持率が全体的に高く、またこれら特性のバランスに優れた二次電池を与える負極活物質および該負極活物質に用いられる二次電池用材料が提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例1で得られた二次電池用材料のFT-IR測定で得られたスペクトル図である。

[図2]実施例16で得られた二次電池用材料のFT-IR測定で得られたスペクトル図である。

[図3]実施例26で得られた二次電池用材料のFT-IR測定で得られたスペクトル図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の二次電池用材料は Si (ケイ素)、O (酸素)、C (炭素) を含有し、Si に対する O の含有比 x が $0.1 \leq x \leq 2$ 、および Si に対する C の含有比 y が $0.3 \leq y \leq 11$ である。なお含有比とは本発明の二次電池用材料に含まれる Si、O および C のモル比であり、 x は本発明の二次電池用材料に含まれる Si の 1 モルに対する本発明の二次電池用材料に含まれる O のモル数である。 y も同様に本発明の二次電池用材料に含まれる Si の 1 モルに対する本発明の二次電池用材料に含まれる C のモル数である。これらモル比はそれぞれの元素の含有量を測定した後、モル比 (原子数比) に換算することにより求めることができる。この際、O と C は無機元素分析装置を使用することによって、その含有量を定量でき、Si の含有量は ICP 発光分析装置 (ICP-OES) を使用することによって定量できる。

なお、前記モル比の測定は上記記載方法によって実施することが好ましいが、該二次電池用材料の局所的な分析を行い、それにより得られた含有比で

一夕の測定点数を多く取得して、該二次電池用材料全体の含有比を類推することでも可能である。局所的な分析としては、例えばエネルギー分散型X線分光法（SEM-EDX）や電子線プローブマイクロアナライザ（EPMA）が挙げられる。

[0015] 本発明の二次電池用材料は、Si、O、Cを含むマトリックスとSi粒子を含む。該マトリックスはSiOC骨格の三次元ネットワーク構造とフリー炭素を含む。ここで言うフリー炭素とは、SiOCの三次元骨格に含まれていないCのことであり、炭素相として存在しており、炭素相のC同士で結合しているもの、およびSiOC骨格と炭素相を結合しているCを含む。なお、Si粒子は該マトリックス中に分散した状態で存在していると考えられる。

[0016] 本発明の二次電池用材料を構成するマトリックス中のSiOC骨格は、化学安定性が高い特徴を有し、フリー炭素との複合構造となることで、電子遷移抵抗の低減に伴いリチウムイオンの拡散も容易になる。Si粒子がSiOC骨格とフリー炭素との複合構造体にて密に包まれることで、Si粒子と電解液との直接的な接触が阻止される。従って、本発明の二次電池用材料を含む負極活物質は、含有するSi粒子が充放電性能発現の主要成分とする役割を果たしながら、充放電時にSiと電解液との化学反応が回避されることによってSi粒子の性能劣化も最大限に防ぐことができる。

[0017] より詳細には、SiOCは、リチウムイオンの接近によりSiOC内部の電子分布の変動が生じ、SiOCとリチウムイオンの間に静電的な結合や配位結合などが形成されるため、リチウムイオンがSiOCの骨格中に貯蔵される。そしてこれらの配位結合エネルギーは比較的低いいため、リチウムイオンの脱離反応が容易に行われる。つまりSiOCが充放電の際にリチウムイオンの挿入・脱離反応を可逆的に起こすことができると考えられる。

[0018] マトリックス中のSi粒子は0価のSiであり、負極活物質とした時の充放電性能と初回クーロン効率の観点から、Si粒子はナノ粒子であるのが好ましく、二次電池材料はSiナノ粒子を含む複合体であるのが好ましい。ナノ粒子とは体積平均粒子径がナノオーダーの粒径を有する粒子であり、10

nmから300nmが好ましく、20nmから250nmがより好ましく、30nmから200nmがさら好ましい。また、負極活物質とした時の充放電性能と容量維持の観点から、Siナノ粒子の体積平均粒子径は100nm以下が好ましく、70nm以下がより好ましい。

[0019] ここで体積平均粒子径とはレーザー回折式粒度分析計などを用いて測定することができるD50の値である。D50は、レーザー粒度分析計などを用い動的光散乱法により測定することができる。Si粒子の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である。

300nmを超える大サイズのSi粒子は、大きな塊となり、負極活物質とした時、充放電時に微粉化現象が起やすいため、負極活物質の容量維持率が低下する傾向が想定される。一方、10nm未満の小サイズのSi粒子は細かすぎるため、Si粒子同士が凝集しやすくなる。そのため、負極活物質中へSi粒子の分散性が低下する可能性がある。また、Si粒子が細かすぎると、その表面活性エネルギーが高くなり、負極活物質の高温焼成でSi粒子の表面上に副生成物などが多くなる傾向もある。これらが充放電性能の低下に繋がるおそれがある。

[0020] 前記Siナノ粒子は、Si塊を粉砕などでナノ化したものである。このSiナノ粒子の存在によって、二次電池としたときの充放電容量と初回クーロン効率を向上させることができる。

Si塊をナノ粒子とするための粉砕に用いる粉砕機としては、ボールミル、ビーズミル、ジェットミルなどの粉砕機が例示できる。また、粉砕は有機溶剤を用いた湿式粉砕であってもよく、有機溶剤としては、例えば、アルコール類、ケトン類などを好適に用いることができるが、トルエン、キシレン、ナフタレン、メチルナフタレンなどの芳香族炭化水素系溶剤も用いることができる。

[0021] Si粒子の形状は、特に限定されるものではないが、負極活物質とした時の充放電性能の観点から、長軸方向の長さが70から300nmが好ましく

、厚みは15から70nmが好ましい。負極活物質とした時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以下であることが好ましい。

S i 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、前記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。本発明の二次電池用材料を含有する負極活物質の場合は、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S i 粒子の状態を同定することができる。

なお前記S i 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。

[0022] 本発明の二次電池用材料に含まれるS i に対するOの含有比xは二次電池とした時の充放電性能と容量維持率とのバランスが優位になるという観点から、 $0.1 \leq x \leq 1.5$ が好ましく、 $0.1 \leq x \leq 1.0$ がより好ましく、 $0.1 \leq x \leq 0.7$ がさらに好ましい。

また、本発明の二次電池用材料に含まれるS i に対するCの含有比yは二次電池とした時の充放電性能と初回クーロン効率のバランスとの観点から、 $0.3 \leq y \leq 1.1$ が好ましく、 $0.3 \leq y \leq 0.8$ がより好ましい。

[0023] 充放電容量、初回クーロン効率、容量維持率のバランスの観点から、前記含有比、x、と前記含有比、y、の和、 $x + y$ 、は1.2以上が好ましく、2.3以上がより好ましい。

[0024] 本発明の二次電池用材料は前記S i、O、C以外に窒素原子、Nを含んでもよい。Nは後述する本発明の二次電池用材料の製造方法において、使用する原料、例えばフェノール樹脂、分散剤、ポリシロキサン化合物、その他の窒素化合物、および焼成プロセスで用いる窒素ガス等がその分子内に官能基としてNを含む原子団を有することで、本発明の二次電池用材料に導入することができる。本発明の二次電池用材料はNを含むことで、負極材料とした

時の充放電性能や容量維持率に優れる傾向にある。

二次電池用材料中のNの含有量は、充放電性能や容量維持率の観点から、前記Si、O、CおよびNの合計質量を100質量%として、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。

また、充放電性能や容量維持率の観点から5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下がさらに好ましい。

[0025] 本発明の二次電池用材料は、 ^{29}Si -NMRスペクトルから得られるケミカルシフト値において、下記式(1)を満たすのが好ましい。

$$0.2 < A/B < 5 \quad (1)$$

ただし、式(1)中、AはSi(0価)に帰属される -70 ppm から -90 ppm の範囲内ピークの面積強度、Bは SiO_4 の結合に帰属される -90 ppm から -130 ppm 範囲内ピークの面積強度を表す。

[0026] 本発明の二次電池用材料は、Si、O、およびCの各元素によるSiOC骨格の三次元ネットワーク構造とフリー炭素とを含むマトリクスがあり、そこにSi粒子が均一に分散した構造を有している。前記SiOC骨格の三次元ネットワーク構造では、Siと結合するOまたはCの原子の種類、およびそれぞれの原子との結合の数から、結合は主に3種類に分けることができる。3種類の結合を有するドメインは SiO_2C_2 、 SiO_3C 、および SiO_4 であり、これらのドメインがさらにランダムに結合したものがシリコンオキシカーバイド(SiOC)となる。なお SiO_3C ドメインのケミカルシフト(固体NMR)は中心位置を -70 ppm として -60 ppm から -80 ppm の範囲内である。

本発明の二次電池用材料において、 ^{29}Si -NMRスペクトルから得られるケミカルシフト値が前記式(1)を満たすということは、二次電池用物質における0価であるSi粒子とシリコンオキシカーバイドに存在する SiO_4 との比率が、Si粒子が性能発現しやすい比率となっており、二次電池としたときの充放電性能、特にサイクル特性に優れる。前記A/Bは、 $0.8 \leq$

$A/B \leq 2.9$ の範囲がより好ましく、 $0.9 \leq A/B \leq 2.8$ の範囲がさらに好ましい。

[0027] ^{29}Si -NMRスペクトルは、固体NMR装置を用いて容易に得られるものである。本明細書において固体NMR測定は、例えば日本電子株式会社JEOL製装置（JNM-ECA600）を用いて実施されるものである。前記の A/B は、固体NMR分析装置にてチューニング10分後に、8mmプローブにてシングルパルス測定をし、得られた固体NMRスペクトルデータ（積算64回）をフーリエ変換し、これをGauss+Lorentz関数を用いて波形分離を行う。次に、波形分離にて得られたピーク面積を元に、 -90 ppm から -130 ppm の範囲内のピークの面積強度、 B 、に対する -70 ppm から -90 ppm の範囲にあるピークの面積強度、 A 、の比を求めることで得られる。

[0028] 本発明の二次電池用材料の平均粒子径（ $D50$ ）は、 $0.5\ \mu\text{m}$ から $10\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ から $8\ \mu\text{m}$ がより好ましい。 $D50$ が小さすぎると、比表面積の大幅な上昇につれ、二次電池とした時、充放電時に固相界面電解質分解物（以下、「SEI」とも記す。）の生成量が増えることで単位体積当たりの可逆充放電容量が低下することがある。 $D50$ が大きすぎると、電極膜作製時に集電体から剥離するおそれがある。 $D50$ の測定方法については前記と同じである。

また本発明の二次電池用材料の分級前の粒径範囲は $0.1\ \mu\text{m}$ から $30\ \mu\text{m}$ が好ましく、微粉粒子を排除後の粒径範囲は $0.5\ \mu\text{m}$ から $30\ \mu\text{m}$ が好ましい。

[0029] 本発明の二次電池用材料の比表面積（BET）は、 $1\ \text{m}^2/\text{g}$ から $20\ \text{m}^2/\text{g}$ の範囲が好ましく、 $3\ \text{m}^2/\text{g}$ から $18\ \text{m}^2/\text{g}$ の範囲がより好ましい。比表面積（BET）が前記範囲であると、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（BET）は、窒素ガス吸着測定より求めることができ、比表面積測定装置を用いることで測定することができる。

[0030] 本発明の二次電池用材料の赤外線解析において、 2000 cm^{-1} から 2200 cm^{-1} におけるSi-H伸縮振動由来である吸収スペクトルが存在しないのが好ましい。 2000 cm^{-1} から 2200 cm^{-1} におけるSi-H伸縮振動由来である吸収スペクトルが存在しないとは、リチウムイオンを効率よく吸蔵することが出来るということであり、充放電容量の向上に繋がる。

なお、Si-H伸縮振動由来である吸収スペクトルが存在しないとは、 900 cm^{-1} から 1200 cm^{-1} の範囲の吸収スペクトルの吸収強度に対して0.1%以下であり、0.05%以下がより好ましい。

[0031] 本発明の二次電池用材料において、マトリクス中ではSiOC骨格構造等とともにC元素のみで構成されるフリー炭素を有している。本発明の二次電池用材料のこのフリー炭素のラマンスペクトルにおいて、炭素構造がグラファイト長周期炭素格子構造のGバンドと、乱れや欠陥のあるグラファイト短周期炭素格子構造のDバンドに帰属される 1590 cm^{-1} と 1330 cm^{-1} 付近の散乱ピークを有し、それらの散乱ピーク強度比I（Gバンド/Dバンド）が、0.7から2の範囲にあることが好ましい。前記散乱ピーク強度比Iは、より好ましくは0.7から1.8である。前記散乱ピーク強度比Iが前記の範囲であるということは、マトリクス中のフリー炭素において以下のことが言える。

[0032] フリー炭素の一部のC原子は、SiOC骨格中の一部のSi原子と結合している。このフリー炭素は、充放電特性に影響を与える重要な成分である。フリー炭素は主に、 SiO_2C_2 、 SiO_3C 、および SiO_4 で構成されるSiOC骨格中に形成しているものであり、該SiOC骨格の一部のSi原子と結合しているためSiOC骨格内部、および表面のSi原子とフリー炭素間の電子伝達がより容易となる。このため二次電池とした時の充放電時のリチウムイオンの挿入・離脱反応が速やかに進行し、充放電特性が向上すると考えることができる。また、リチウムイオンの挿入・脱離反応によって、負極活物質は僅かではあるが膨張・収縮することがあるが、フリー炭素がその近傍に存在することで活物質全体の膨張・収縮が緩和され、容量維持率を大

きく向上させる効果があると考えられる。

[0033] フリー炭素は、本発明の二次電池用材料を作成する際に前駆体である Si 含有化合物および炭素源樹脂の不活性ガス雰囲気中の熱分解に伴い形成する。具体的には Si 含有化合物および炭素源樹脂の分子構造中にある炭化可能な部位が不活性化する雰囲気中で高温熱分解によって炭素成分となり、これらの一部の炭素が SiOC 骨格の一部と結合している特徴がある。炭化可能な成分は、炭化水素が好ましく、アルキル類、アルキレン類、アルケン類、アルキン類、芳香族類がより好ましく、その中でも芳香族類であることがさらに好ましい。

[0034] また、フリー炭素が存在することにより、活物質の抵抗低減効果が期待され、二次電池負極で使用される際、活物質内部の反応が均一に、スムーズに起こり、充放電性能と容量維持率のバランスに優れた二次電池用材料が得られると考えられる。フリー炭素の導入は Si 含有化合物由来だけでも可能であるが、炭素源樹脂を併用することにより、フリー炭素の存在量とその効果の増大が期待される炭素源樹脂の種類は、特に限定されていないが、炭素の六員環を含む炭素化合物が好ましい。

[0035] 前記フリー炭素の存在状態は、ラマンスペクトル以外に熱重量示差熱分析装置 (TG-DTA) でも同定することが可能である。SiOC 骨格中の C 原子と異なり、フリー炭素は、大気中で熱分解されやすく、空気存在下で測定した熱重量減少量により炭素の存在量を求めることができる。つまり炭素量は、TG-DTA を用いることで定量できる。また、該測定からの熱重量減少挙動より、分解反応開始温度、分解反応終了温度、熱分解反応種の数、各熱分解反応種における最大重量減少量の温度などの熱分解温度挙動の変化も容易に把握できる。これら挙動の温度値を用いて炭素の状態を判断することができる。一方、SiOC 骨格中の C 原子、つまり前記 SiO_2C_2 、 SiO_3C 、および SiO_4 を構成する Si 原子と結合している炭素原子は、非常に強い化学結合を有するために熱安定性が高く、熱分析装置測定温度範囲内では大気中で熱分解されることがないと考えられる。また、本発明の二次電

池用材料中の炭素は、非晶質炭素と類似する特性を有しているため、大気中において約550℃から900℃の温度範囲に熱分解される。その結果、急激な重量減少が発生する。TG-DTAの測定条件の最高温度は特に限定されないが、炭素の熱分解反応を完全に終了させるために、大気中、約25℃から約1000℃以上までの条件下でTG-DTA測定を行うのが好ましい。

[0036] 本発明の二次電池用材料の真密度は 1.6 g/cm^3 より高く 2.4 g/cm^3 未満が好ましい。また真密度は 1.7 g/cm^3 より高く 2.35 g/cm^3 未満が好ましい。真密度が上記範囲であると、二次電池用材料を構成する各成分の組成比および空隙率が適切な範囲にあり、負極活物質とした時、充放電性能が発現しやすい。真密度は真密度測定装置を用いることで測定することができる。

[0037] 本発明の負極活物質は前記本発明の二次電池用材料を含む。本発明の負極活物質は前記二次電池用材料そのものでもよいし、他の必要な第三成分を含んでもよい。

また前記二次電池用材料とは異なる物質（以下、「被覆材」とも記す。）により表面が被覆された前記二次電池用材料を本発明の負極活物質が含んでもよい。二次電池用材料とは異なる物質は、電子伝導性、リチウムイオン伝導性、電解液の分解抑制効果が期待出来る物質が好ましい。

[0038] 二次電池用材料の表面が前記被覆材により被覆されている場合、被覆層の平均厚みは10nm以上300nm以下が好ましい。前記平均厚みは、好ましくは20nm以上200nm以下である。二次電池用材料が前記平均厚みの被覆層を有することで、粒子表面上に露出したSiナノ粒子を保護することができ、これにより二次電池用材料を負極活物質として用いた場合、負極活物質の化学安定性や熱安定性が改善される。結果として得られる二次電池の充放電性能の低下をさらに抑制することができる。

また二次電池用材料の表面が前記被覆材により被覆されている場合、負極活物質の化学安定性や熱安定性の改善の観点から、被覆材の含有量は前記二

次電池用材料の全量を100質量%として、1から30質量%が好ましく、3から25質量%がより好ましい。なお前記二次電池用材料の全量とは、前記二次電池用材料を構成するSi、O、Cおよび前記被覆材の合計量である。二次電池用材料がNを含む場合は、Nも含む合計量である。

[0039] 前記被覆材としては、炭素、チタン、ニッケル等の電子伝導性物質が挙げられる。これらの中でも、負極活物質の化学安定性や熱安定性改善の観点から、炭素が好ましく、低結晶性炭素がより好ましい。

被覆材が低結晶性炭素の場合、被覆層の平均厚みは10nm以上300nm以下、または、低結晶性炭素の含有量は前記二次電池用材料の全量を100質量%として、1から30質量%が好ましい。

[0040] 被覆材が低結晶性炭素の場合、被覆層は化学蒸着法（CVD：Chemical Vapor Deposition）で作製するのが好ましい。

低結晶性炭素で被覆した場合、前記ラマンスペクトルの散乱ピーク強度比I（Gバンド/Dバンド）は、0.9から1.1の範囲であるのが好ましい。比表面積（BET）は3.5m²/g以下、真密度は1.9g/cm³以上が好ましい。

[0041] 本発明の負極活物質は前記二次電池用材料を含むことから、本発明の負極活物質は²⁹Si-NMRスペクトルから得られるケミカルシフト値において、下記式（2）を満たすのが好ましい。

$$0.2 < A / B < 5 \quad (2)$$

ただし、式（2）中、AはSi（0価）に帰属される-70ppmから-90ppmの範囲内ピークの面積強度、BはSiO₄の結合に帰属される-90ppmから-130ppm範囲内ピークの面積強度を表す。

本発明の負極活物質において、²⁹Si-NMRスペクトルから得られるケミカルシフト値が前記式（2）を満たすということは、負極活物質における0価であるSi粒子とシリコンオキシカーバイドに存在するSiO₄との比率が、Si粒子が性能発現しやすい比率となっており、二次電池としたときの充放電性能、特に容量維持率に優れる。前記A/Bは、 $0.8 \leq A / B \leq 2$

、9の範囲がより好ましく、 $0.9 \leq A/B \leq 2.8$ の範囲がさらに好ましい。

[0042] 本発明の負極活物質のD50は、 $0.5 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $2 \mu\text{m}$ から $8 \mu\text{m}$ がより好ましい。D50が小さすぎると、比表面積の大幅な上昇につれ、二次電池とした時、充放電時にSEIの生成量が増えることで単位体積当たりの可逆充放電容量が低下することがあり、大きすぎると、電極膜作製時に集電体から剥離するおそれがある。D50の測定方法については前記と同じである。

[0043] 本発明の負極活物質の比表面積(BET)は、 $1 \text{m}^2/\text{g}$ から $20 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲が好ましく、 $3 \text{m}^2/\text{g}$ から $18 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲がより好ましい。比表面積(BET)が前記範囲であると、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(BET)の測定方法は前記と同じである。

[0044] 本発明の負極活物質の赤外線解析において、 2000cm^{-1} から 2200cm^{-1} におけるSi-H伸縮振動由来である吸収スペクトルが存在しないのが好ましい。 2000cm^{-1} から 2200cm^{-1} におけるSi-H伸縮振動由来である吸収スペクトルが存在しないとは、不可逆容量発生部位の減少に繋がるということであり、初回クーロン効率の向上に繋がる。

なお、Si-H伸縮振動由来である吸収スペクトルが存在しないとは、前記と同じである。

[0045] 本発明の負極活物質は、充放電容量、初期効率および容量維持率に優れていることから、本発明の負極活物質を含む電池負極として用いた二次電池は、良好な充放電特性を発揮する。

具体的には、本発明の負極活物質と有機結着剤と、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のようにして負極として用いることができる。また、前記の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。

[0046] 前記により得られる負極は、本発明の負極活物質を含むことから、高容量かつ優れた容量維持率を有し、さらに、優れた初回クーロン効率をも兼備する二次電池用負極となる。該負極は、例えば、本発明の二次電池用負極活物質と、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。

[0047] 前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（SBR）；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（CMC）などの高分子化合物が挙げられる。

[0048] 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。

[0049] 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・収縮によって負極構造の破壊がより抑制される。一方、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。

かかる範囲において、本発明の負極活物質は、化学安定性が高く、水性バインダーも採用することができる点で、実用化面においても取り扱い容易である。

[0050] また、前記負極材スラリーには、必要に応じて、導電助材を混合してもよい。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、本発明の負極活物質に対して1質量%から15質量%程度とすればよい。

[0051] また前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。

[0052] 前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。

[0053] また、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。

[0054] 前記集電体上に形成された負極層および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から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から450℃で熱処理することが好ましい。

[0055] 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が向上できる。尚、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。

[0056] また、熱処理した後に、負極はプレス（加圧処理）しておくことが好ましい。本発明の負極活物質を用いた負極では、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が、密度が高すぎると、電極中の空隙が減少することで珪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ため、最適な範囲を選択する。

[0057] 本発明の負極活物質を含む負極は、充放電特性に優れるため、二次電池に好適に用いられる。かかる負極を有する二次電池としては、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。

[0058] 本発明の二次電池は、例えば、湿式電解質二次電池に用いる場合、正極と、本発明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。

[0059] 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用いることができる。

[0060] 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 ($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $x+y+z=1$)、リチウムマンガンスピネル (LiM

n_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 $LiMPO_4$ (M:Co、Ni、Mn、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。

[0061] 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。

[0062] 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-1,3-オキサゾリジーン-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。

[0063] 本発明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。尚、本発明の実施例で用いるハーフセルは、負極に本発明の珪素含有活物質を主体と

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。前述したとおり、黒鉛系活物質（容量約340mAh/g前後）を主体とした合剤に少量添加し、既存負極容量を大きく上回る400から700mAh/g程度の負極容量に抑え、サイクル特性を向上させることが可能である。

[0064] 本発明の負極活物質を用いた二次電池は、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。上述した本発明の負極活物質は、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。

[0065] 前記本発明の二次電池用材料は、例えば、下記工程1から3を含む方法で製造できる。なお下記工程は、Si含有化合物としてポリシロキサン化合物を使用する方法を例示しているが、これら方法に限定されるものではない。

工程1： 湿式法粉碎したSi（0価）スラリーを、ポリシロキサン化合物と炭素源樹脂を含む集合体と混合させ、攪拌・乾燥して前駆体を得る。

工程2： 前記工程1で得られた前駆体を不活性雰囲気中、最高到達温度1000℃から1180℃の温度範囲内で焼成して焼成物を得る。

工程3： 前記工程2で得られた焼成物を粉碎して二次電池用材料を得る。

[0066] 以下、各工程について説明する。

<工程1>

(Si（0価）スラリー)

工程1で用いる湿式法粉碎したSi（0価）スラリーの調製は、有機溶媒を用いシリコン粒子を湿式粉末粉碎装置にて粉碎しながら行うことができる。有機溶媒においてシリコン粒子の粉碎を促進させるために分散剤を使っても良い。湿式粉碎装置としては、特に限定されるものでなく、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。

湿式粉碎ではシリコン粒子がシリコンナノ粒子となるまで分散するのが好

ましい。

[0067] 湿式法で用いる有機溶媒は、シリコンと化学反応しなければ良い。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。

[0068] 上記分散剤の種類は、水系や非水系の分散剤を用いることができる。シリコン粒子の表面に対する過剰酸化を抑制するため、非水系分散剤の使用が好ましい。非水系分散剤の種類は、ポリエーテル系、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。Si（0価）スラリーにおける珪素の濃度は特に限定されないが、前記溶媒および、必要に応じて分散剤を含む場合は分散剤とSi粒子の合計量を100質量%として、Si粒子の量は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。

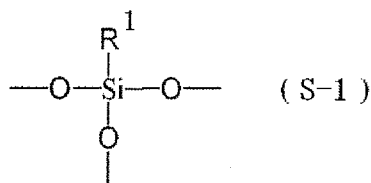
[0069] (ポリシロキサン化合物)

工程1で用いる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つ含む樹脂である。これらの構造のみを含む樹脂であっても良く、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も良い。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、ポリシロキサンのセグメントと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があり、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。

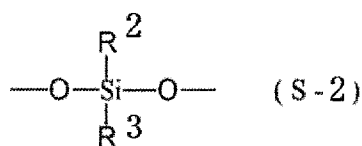
[0070] ポリシロキサンセグメントが、下記一般式（S-1）および／または下記一般式（S-2）で表される構造単位を有するものが好ましい。なかでもポリシロキサン化合物が、シロキサン結合（Si-O-Si）主骨格の側鎖ま

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。

[0071] [化1]



[0072] [化2]



(前記一般式 (S-1) および (S-2) 中、R¹は芳香族炭化水素置換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。)

[0073] 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。前記の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。

[0074] 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

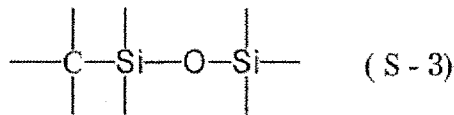
ル基、3-イソプロピルフェニル基等が挙げられる。

[0075] 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。

[0076] 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、ポリオレフィン重合体等のビニル重合体セグメントや、ポリウレタン重合体セグメント、ポリエステル重合体セグメント、ポリ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。

[0077] 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。

[0078] [化3]



（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個の珪素原子はポリシロキサンセグメントを構成する珪素原子である）

[0079] 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、該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。

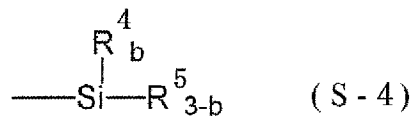
[0080] 重合性二重結合としては、例えば、ビニル基や（メタ）アクリロイル基等が挙げられる。重合性二重結合は、ポリシロキサンセグメント中に2つ以上存在することが好ましく3から200個存在することがより好ましく、3から50個存在することが更に好ましい。また、ポリシロキサン化合物として重合性二重結合が2個以上存在する複合樹脂を使用することによって、架橋

反応が容易に進行させることができる。

[0081] 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。

[0082] 本発明で言うシラノール基とは珪素原子に直接結合した水酸基を有する珪素含有基である。本発明で言う加水分解性シリル基とは珪素原子に直接結合した加水分解性基を有する珪素含有基であり、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。

[0083] [化4]



（式中、 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。）

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 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。

[0089] アシロキシ基としては、例えば、ホルミルオキシ、アセトキシ、プロパノイルオキシ、ブタノイルオキシ、ピバロイルオキシ、ペンタノイルオキシ、フェニルアセトキシ、アセトアセトキシ、ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ等が挙げられる。

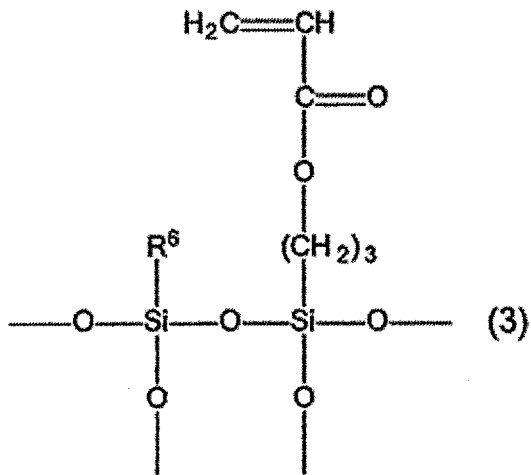
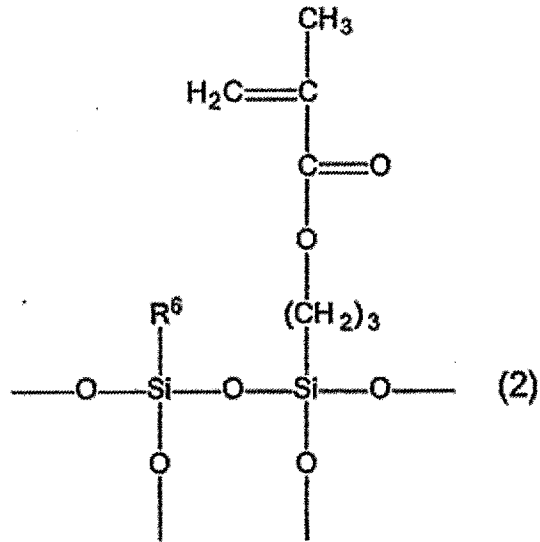
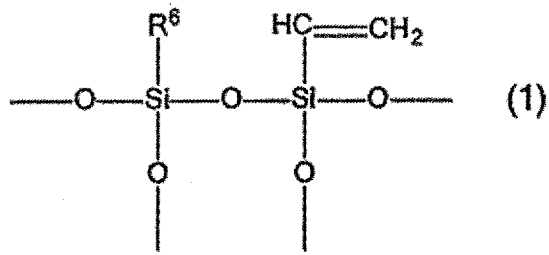
[0090] アリルオキシ基としては、例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ等が挙げられる。

[0091] 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。

[0092] 上記一般式 (S-1) および/または上記一般式 (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。

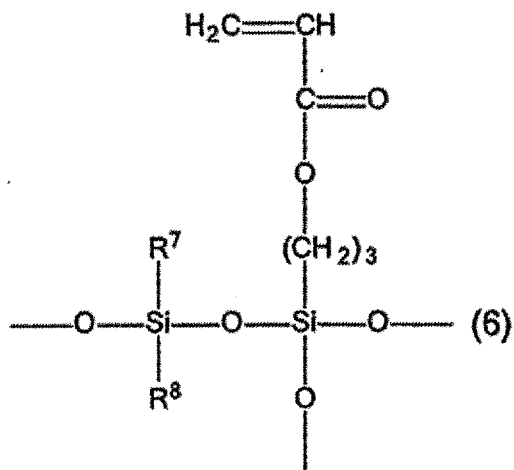
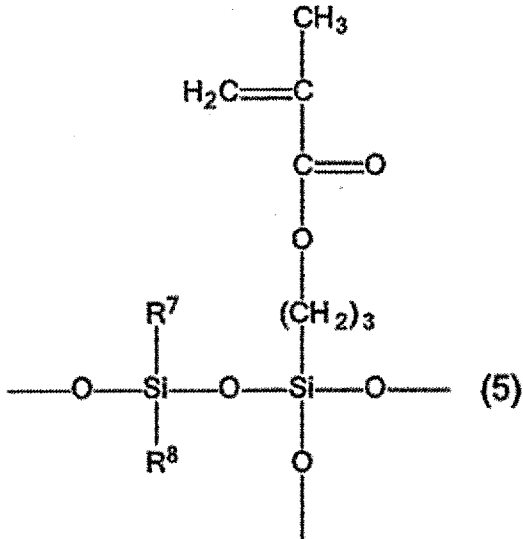
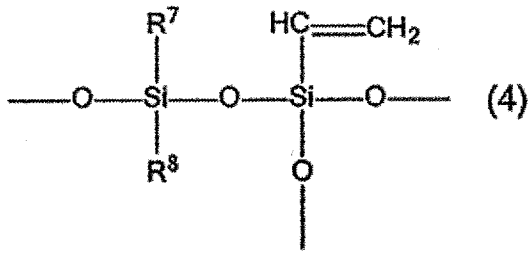
[0093]

[化5]



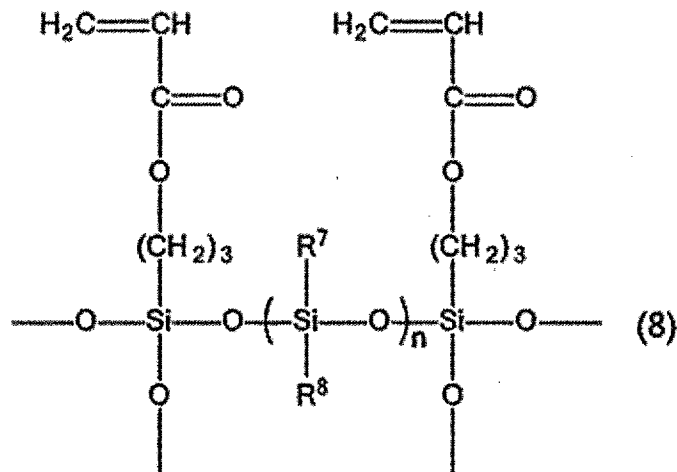
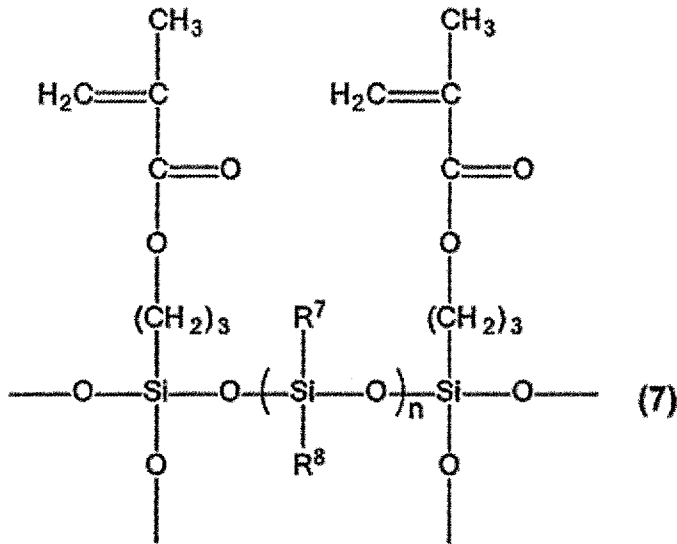
[0094]

[化6]



[0095]

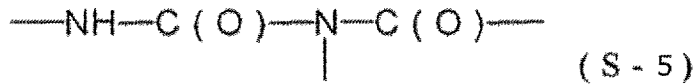
[化7]



[0096] 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良い。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。

[0097]

[化8]



[0098] また、前記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。

[0099] 上記ポリシロキサン化合物は、例えば、下記（１）から（３）に示す方法で製造することが好ましい。

[0100] （１）前記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を含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。

[0101] （２）前記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含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。

[0102] （３）前記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を含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。

上述方法によりポリシロキサン化合物が得られる。

ポリシロキサン化合物としては、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；DIC株式会社製）やコンポセランSQ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。

[0103] （炭素源樹脂）

前記工程 1 で用いる炭素源樹脂は、前駆体作製時にポリシロキサン化合物との混和性が良く、また、不活性雰囲気中・高温焼成により炭化され、芳香族官能基を有する合成樹脂類や天然化学原料を用いることが好ましい。

[0104] 合成樹脂類としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸などの熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂などの熱硬化性樹脂が挙げられる。天然化学原料としては、重質油、特にタールピッチ類としては、コールタール、タール軽油、タール中油、タール重油、ナフタリン油、アントラセン油、コールタールピッチ、ピッチ油、メソフェーズピッチ、酸素架橋石油ピッチ、ヘビーオイルなどが挙げられるが、安価入手や不純物排除の観点からフェノール樹脂の使用がより好ましい。

[0105] 特に、本発明の工程 1 においては、炭素源樹脂が、芳香族炭化水素部位を含む樹脂であることが好ましく、上記の芳香族炭化水素部位を含む樹脂が、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、または熱硬化性樹脂であることが好ましく、フェノール樹脂はレゾール型が好ましい。

フェノール樹脂としては、例えばスミライトレジンシリーズ（レゾール型フェノール樹脂、住友ベークライト株式会社製）が挙げられる。

[0106] （前駆体）

前記ポリシロキサン化合物と前記炭素源樹脂を含む集合体と前記 Si スラリーとを均一に混合させ、攪拌した後、脱溶媒と乾燥を経て負極活物質前駆体（以下、「前駆体」とも記す。）が得られる。ポリシロキサン化合物と炭素源樹脂を含む集合体は、ポリシロキサン化合物と炭素源樹脂とが均一に混合した状態であることが好ましい。前記混合は分散・混合の機能を有する装置を用いて行われる。例えば、攪拌機、超音波ミキサー、プリミックス分散機などが挙げられる。有機溶媒を溜去することを目的とする脱溶剤と乾燥の作業では、乾燥機、減圧乾燥機、噴霧乾燥機などを用いることができる。

[0107] 前駆体は、Si（0 価）であるシリコン粒子を 3 質量%から 50 質量%、ポリシロキサン化合物の固形分を 15 質量%から 85 質量%、炭素源樹脂の固形分を 3 質量%から 70 質量%含有するのが好ましく、シリコン粒子の固

形分含有量を8質量%から40質量%、ポリシロキサン化合物の固形分を20から70質量%、炭素源樹脂の固形分を3質量%から60質量%含有するのがより好ましい。

[0108] <工程2>

工程2は、上記工程1で得られた前駆体を不活性雰囲気中、最高到達温度1000℃から1180℃の温度範囲内で焼成することで、熱分解可能な有機成分を完全分解させ、その他の主成分を焼成条件の精密制御により本発明の二次電池用材料に適した焼成物とする工程である。具体的にいうと、原料のポリシロキサン化合物および炭素源樹脂が高温処理のエネルギーによってSiOC骨格とフリー炭素に転化される。

[0109] 工程2では、上記工程1で得られた前駆体を不活性雰囲気下、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焼成する。最高到達温度は、設定する最高温度であり、焼成物である二次電池用材料の構造や性能に強く影響を与えるものである。本発明では最高到達温度が1000℃から1180℃であることにより、前記SiとCの化学結合状態を保有する二次電池用材料の微細構造が精密に制御でき、過高温焼成でのシリコン粒子の酸化も回避できることでより優れた充放電特性が得られる。

[0110] 焼成方法は、特に限定されないが、不活性雰囲気中にて加熱機能を有する反応装置を用いればよく、連続法、回分法での処理が可能である。焼成用装置については、流動層反応炉、回転炉、豎型移動層反応炉、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。

[0111] <工程3>

工程3は、上記工程2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本発明の二次電池用材料を得る工程である。粉砕は、目的とする粒径まで一段で行っても良いし、数段に分けて行っても良い。例えば焼成物が10mm以上の塊または凝集粒子となっていて、10μmの活物質を作製す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い1mm程度の粒子にした後、グローミル、ボールミル等で100μmとし、ビーズミ

ル、ジェットミル等で10 μ mまで粉碎する。粉碎で作製した粒子には粗大粒子が含まれる場合がありそれを取り除くため、また、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。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。尚、本焼成前に前駆体混合物を噴霧乾燥等により目標粒子径付近の形状に制御し、その形状で本焼成を行った場合は、もちろん粉碎工程を省くことも可能である。

[0112] 前記のとおり、本発明の二次電池用材料を負極活物質とした時、充放電容量、初期効率および容量維持率が全体的に高く、またこれら特性のバランスに優れた二次電池を与える負極活物質および該負極活物質に用いられる二次電池用材料が提供される。

[0113] 前記の方法により得られた二次電池用材料を負極活物質として好適に用いることができる。得られる負極活物質は前記方法により負極として用い、該負極を有する二次電池とすることができる。

以上、本発明の二次電池用材料、該二次電池用材料を有する負極活物質、該負極活物質を有する二次電池に関して説明したが、本発明は前記の実施形態の構成に限定されない。

本発明の二次電池用材料、該二次電池用材料を有する負極活物質、該負極活物質を有する二次電池は前記実施形態の構成において、他の任意の構成を追加してもよいし、同様の機能を発揮する任意の構成と置換されていてもよい。

また前記本発明の二次電池用材料の製造方法は、前記実施形態の構成において、他の任意の工程を追加でもよいし、同様の作用を生じる任意の工程と置換されていてもよい。

なお以下実施例の記載においては、S iは「シリコン」と同一物質を表している。

実施例

[0114] 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。

尚、本発明の実施例で用いるハーフセルは、負極に本発明の珪素含有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。前述したとおり、容量約340mAh/g前後の黒鉛系活物質を主体とした合剤に少量添加し、既存負極容量を大きく上回る400から700mAh/g程度の負極容量に抑え、サイクル特性を向上させることが可能である。

[0115] 「ポリシロキサン化合物の作製」

(合成例1：メチルトリメトキシシランの縮合物(a1)の合成)

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管および窒素ガス導入口を備えた反応容器に、1,421質量部のメチルトリメトキシシラン(以下、「MTMS」とも記す。)を投入し、60℃まで昇温した。次いで、前記反応容器中に0.17質量部のisopropylalcoholsulfate(SC有機化学株式会社製「Phoslex A-3」)と207質量部の脱イオン水との混合物を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。

[0116] 前記の加水分解縮合反応によって得られた縮合物を、温度40から60℃でメタノールの留去開始時の減圧条件が40kPa、最終的に1.3kPaとなるまで減圧下で蒸留して、上記反応過程で生成したメタノールおよび水を除去することによって、数平均分子量1,000のMTMSの縮合物(a1)を含有する1,000質量部、有効成分70質量%の液を得た。なお、前記有効成分とは、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)で除した値により算出したものである。これは下記式、

有効成分=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)
で表される。

[0117] (合成例2：硬化性樹脂組成物(1)の製造)

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管および窒素ガス導入口を備えた反応容器に、150質量部のノルマルブタノール（以下、「 $n\text{-BuOH}$ 」とも記す。）、105質量部のフェニルトリメトキシシラン（以下、「PTMS」とも記す。）、277質量部のジメチルジメトキシシラン（以下、「DM DMS」とも記す。）を投入し80℃まで昇温した。

同温度で21質量部のメチルメタアクリレート（以下、「MMA」とも記す。）、4質量部のブチルメタアクリレート（以下、「BMA」とも記す。）、3質量部の酪酸（以下、「BA」とも記す。）、2質量部のメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（以下、「MPTS」とも記す。）、3質量部の $n\text{-BuOH}$ および0.6質量部のブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート（以下、「TBPEH」とも記す。）を含有する混合物を、前記反応容器中へ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。

[0118] 次いで、0.04質量部のPhosilex A-3と112質量部の脱イオン水との混合物を、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、前記PTMSおよびDM DMS由来のポリシロキサンの有する加水分解性シリル基およ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。

この液に472質量部の合成例1で得られたMTMSの縮合物（a1）、80質量部の脱イオン水を添加し、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および水を除去し、次いで、250質量部の $n\text{-BuOH}$ 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。

[0119]（合成例3：硬化性樹脂組成物（2）の製造）

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管および窒素ガス導入口を備えた反応

容器に、150質量部の n -BuOH、249質量部のPTMS、263質量部のDMDMSを投入し、80℃まで昇温した。

次いで、同温度で18質量部のMMA、14質量部のBMA、7質量部のBA、1質量部のアクリル酸（以下、「AA」とも記す。）、2質量部のMPTS、6質量部の n -BuOHおよび0.9質量部のTBPEHを含有する混合物を、前記反応容器中へ5時間で滴下し、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。

次いで、0.05質量部のA-3と147質量部の脱イオン水との混合物を、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（a2-2）の有する加水分解性シリル基と、前記PTMSおよびDMDMS由来のポリシロキサンの有する加水分解性シリル基およ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。

次いで、この液に76質量部の3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、231質量部の合成例1で得られたMTMSの縮合物（a1）、56質量部の脱イオン水を添加し、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および水を除去し、次いで、250質量部の n -BuOH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。

[0120] [実施例1]

本発明の負極活物質を以下の様にして製造した。

小型ビーズミル装置（ウルトラアペックスミルUAM-015、株式会社広島メタル&マシナリー製）の容器中（150ml）にジルコニアビーズ（粒径範囲：0.1mmから0.2mm）および400mlのメチルエチルケトン溶媒（MEK）を加え、Si粉体（和光製薬社製、平均粒径3から5 μ m）70gとカチオン性分散剤液（ビクケミー・ジャパン株式会社：BYK145）を所定量入れ、ビーズミル湿式粉砕を5時間行った後、色濃い褐

色液体状であるSiスラリーを得た。光散乱測定法およびTEM観察でSi粉砕粒子の平均粒径(D50)が60nmであった。

[0121] 上記合成例2で作製した3.23gの硬化性樹脂組成物(1)および27.8gのフェノール樹脂(スミライトレジンPR-53416, 住友ベークライト株式会社製)を混合させ、高温焼成後の生成物に含まれるSi粒子量を20重量%となるように上記褐色液状であるSiスラリーを14.3g添加して攪拌機中にて十分に混合させた後、脱溶媒および減圧乾燥を行い、前駆体を得た。その後、前駆体を窒素雰囲気中で1100℃/4時間にて高温焼成し、その後、遊星型ボールミル(ボールミルP-6クラシックライン:FRITSCHE社製)で粒径約5mmのジルコニアビーズと共に30分間粉砕して、負極活物質粉末である黒色固形物を得た。

[0122] 得られた負極活物質粉末の元素分析を行ったところ、SiとOとCの組成比率(モル比)は1:1.5:8.7であった。各元素の分析は以下の装置を使用して測定した。O含有量は酸素・水素・窒素分析装置(TCH-600, LECO社製)、C含有量は炭素・硫黄分析装置(CS844, LECO社製)を使用して測定した。また、Si含有量は、ICP-OES分析装置(Agilent 5110 ICP-OES, アジレント・テクノロジー株式会社製)を使用して測定した。また、平均粒径(D50)は約5.7μmであり、比表面積(BET)は27.1m²/gを示した。また、²⁹Si-NMRスペクトルによると、-70ppmから-90ppm範囲内ピークAと-90ppmから-130ppm範囲内ピークBが検出され、面積比A/Bが0.8であった。また、ラマン散乱分析測定結果は、炭素のGバンドに帰属する1590cm⁻¹付近のピークとDバンドの1330cm⁻¹付近のピークを示し、強度比G/Dが0.79となった。

[0123] 次に、得られた負極活物質を使用し、以下の方法でハーフセルおよびフルセルを作製し、二次電池充放電試験を行った。

活物質粉末(80部)と導電助剤(アセチレンブラック、10部)およびバインダー(CMC+SBR、10部)との混合スラリーを調製して銅箔上

に製膜した。その後、 110°C で減圧乾燥し、 Li 金属箔を対極してハーフセルを作製した。このハーフセルについて、二次電池充放電試験装置（北斗電工株式会社製）を用い、充放電特性の評価を行った（カットオフ電圧範囲： 0.005 から 1.5v ）。充放電の測定結果は、初回放電容量が 1030mAh/g ；初回（クーロン）効率が 79.0% であった。

また、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、正極膜を作製した。さらに、 450mAh/g 放電容量設計値にて黒鉛粉体や活物質粉末とバインダー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 1mol/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 $30\mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔質フィルムを用いたフルセルのコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。この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。室温下 100 サイクルの容量維持率が 97% であった。

[0124] [実施例2から実施例41、および比較例1から比較例4]

実施例1において、硬化性樹脂組成物（合成例1から3）、フェノール樹脂（スミライトレジンPR-53416）および Si スラリーを表1に示したように変えた。また実施例30および31は Si 粉末の湿式粉砕の時間を3時間、比較例4は Si 粉末の湿式粉砕の時間を1時間に、実施例25と26は粒径約 2mm のジルコニアビーズを使用した以外は同様にして負極活物質を得た。実施例1、実施例16および実施例26で得られた二次電池用材料のFT-IR測定を後述する条件で測定した。得られたスペクトル図を図1から図3に示した。

[0125] 得られた実施例2から41および比較例1から4で得られた二次電池用材料をそのまま負極活物質として使用し、実施例1と同様にして二次電池を作

成し評価した。

[0126] [実施例 4 2 および 4 5]

実施例 1 と同様に得られた黒色固形物 20 g を CVD 装置（デスクトップロータリキルン：高砂工業株式会社製）に投入し、エチレンガス 0.3 L/分および窒素ガス 0.7 L/分の混合ガスを導入しながら、850℃で実施例 4 2 では 1 時間、実施例 4 5 では 3 時間加温処理して、化学的気相成長法により、黒色固形物表面への炭素被覆処理を行った。処理後の炭素被覆量を熱分析装置によって測定したところ、処理前重量よりも実施例 4 2 では 5%、実施例 4 5 では 20% 増加したことがわかった。

[0127] [実施例 4 3 および 4 4]

実施例 1 において、硬化性樹脂組成物（合成例 1 から 3）、フェノール樹脂（スミライトレジン PR-53416）および Si スラリーを表 1 に示したように変え、実施例 4 2 と同様に得られた黒色固形物表面への炭素被覆処理を行った。

[表1]

	配合量 (g)			組成比率(モル比)			
	硬化性樹脂組成物	フェノール樹脂	Siスラリー	Si	O	C	
実施例1	合成例1	3.23	27.8	14.3	1	1.5	8.7
実施例2	合成例1	1.94	29.0	15.0	1	0.5	8.9
実施例3	合成例1	2.58	27.8	15.8	1	0.9	8.2
実施例4	合成例1	2.58	26.6	17.9	1	1.1	5.6
実施例5	合成例1	2.58	25.8	19.3	1	1.4	4.8
実施例6	合成例1	1.62	25.8	21.5	1	0.4	5.4
実施例7	合成例1	2.58	24.6	21.5	1	0.7	4.5
実施例8	合成例1	13.24	13.5	17.9	1	1.7	2.9
実施例9	合成例1	3.23	23.8	21.5	1	1.0	3.6
実施例10	合成例1	1.62	23.8	25.1	1	0.4	3.9
実施例11	合成例1	16.15	9.9	17.9	1	1.8	2.0
実施例12	合成例1	8.08	17.9	21.5	1	1.2	2.7
実施例13	合成例1	2.58	21.4	27.2	1	0.5	3.1
実施例14	合成例1	12.92	8.7	27.2	1	1.1	2.0
実施例15	合成例1	16.15	4.8	27.2	1	1.7	1.3
実施例16	合成例2	16.15	2.0	32.2	1	1.8	0.5
実施例17	合成例2	3.23	15.9	35.8	1	0.6	2.1
実施例18	合成例2	12.92	5.2	33.7	1	1.4	0.8
実施例19	合成例2	1.62	17.9	35.8	1	0.3	2.3
実施例20	合成例2	6.46	11.9	35.8	1	0.9	1.3
実施例21	合成例2	6.46	11.1	37.3	1	0.9	1.0
実施例22	合成例2	8.08	9.9	35.8	1	0.6	1.3
実施例23	合成例2	6.46	9.9	39.4	1	1.1	0.5
実施例24	合成例2	9.69	7.9	35.8	1	0.6	1.3
実施例25	合成例2	3.23	13.9	39.4	1	0.2	1.6
実施例26	合成例2	3.23	13.9	39.4	1	0.2	1.6
実施例27	合成例2	3.23	13.9	39.4	1	0.2	1.6
実施例28	合成例2	3.23	13.9	39.4	1	0.2	1.6
実施例29	合成例1	4.85	10.7	41.6	1	0.4	1.1
実施例30	合成例1	9.69	6.0	39.4	1	0.7	0.6
実施例31	合成例1	3.23	11.9	43.0	1	0.2	1.2
実施例32	合成例1	6.46	7.9	43.0	1	0.5	0.8
実施例33	合成例1	3.23	9.9	46.6	1	0.3	0.9
実施例34	合成例1	4.85	7.9	46.6	1	0.5	0.5
実施例35	合成例1	4.85	6.0	50.2	1	0.4	0.5
実施例36	合成例1	3.23	6.0	53.7	1	0.2	0.5
実施例37	合成例1	4.52	28.2	10.7	1	1.2	10.8
実施例38	合成例1	8.72	26.6	4.3	1	1.3	9.3
実施例39	合成例1	8.40	10.3	34.4	1	0.7	1.5
実施例40	合成例1	6.46	15.9	28.7	1	0.7	1.9
実施例41	合成例1	5.17	17.1	29.4	1	0.6	1.9
実施例42	合成例1	8.40	10.3	34.4	1	0.6	1.8
実施例43	合成例1	6.46	15.9	28.7	1	0.6	2.3
実施例44	合成例1	3.23	15.9	35.8	1	0.6	2.6
実施例45	合成例1	8.40	10.3	34.4	1	0.6	1.8
比較例1	合成例1	1.94	4.0	60.2	1	0.1	0.2
比較例2	合成例1	22.40	8.5	11.5	1	4.1	2.9
比較例3	合成例1	13.24	20.6	5.0	1	8.8	15.2
比較例4	合成例1	9.69	5.9	39.4	1	0.7	0.6

得られた実施例 2 から 4 2 および比較例 1 から 3 で得られた二次電池用材料をそのまま負極活物質として使用し、実施例 1 と同様にして二次電池を作成し評価した。

評価結果を表 2 から表 3 に示した。

[0128]

[表2]

	Si粒径	活物質粒径	比表面積	29Si-NMR	炭素被膜	初回充電容量	初回放電容量	初回放電率	初回効率	容量維持率	容量維持率
	nm	D50(μm)	m ² /g	面積比A/B	重量比%	mAh/g	mAh/g	%	%	%@100th	%@100th
実施例1	60	5.7	27.1	0.8	0	1030	816	○	79	○	97
実施例2	60	4.8	28.5	1	0	1017	815	○	80	◎	97
実施例3	60	7.4	27.0	0.9	0	1071	857	○	80	◎	97
実施例4	60		26.4	5.1	0	1166	939	○	81	◎	97
実施例5	60		26.2	1.1	0	1229	993	○	81	◎	96
実施例6	60	5.8	26.2	1.2	0	1290	1054	○	82	◎	96
実施例7	60		26.0	1.4	0	1324	1075	○	81	◎	96
実施例8	60	5.2	9.1	1.3	0	1533	1170	○	76	○	97
実施例9	60		26.1	0.5	0	1346	1089	○	81	◎	96
実施例10	60		26.0	1.1	0	1448	1191	○	82	◎	96
実施例11	60	7.2	8.7	1.2	0	1634	1233	○	75	○	97
実施例12	60		21.5	0.6	0	1513	1194	○	79	○	96
実施例13	60	6.3	25.6	0.9	0	1577	1294	○	82	◎	96
実施例14	60		7.8	2.2	0	1933	1518	○	79	○	96
実施例15	60	7.6	5.6	1.2	0	2045	1588	○	78	○	96
実施例16	60	8.1	4.2	1.1	0	2266	1779	○	79	○	95
実施例17	60		10.1	1.3	0	1820	1480	○	81	◎	90
実施例18	60		4.7	2.5	0	2218	1763	○	80	◎	95
実施例19	60		21.0	1.5	0	1923	1600	○	83	◎	94
実施例20	60		18.7	4.9	0	2090	1705	○	82	◎	94
実施例21	60		17.6	2.5	0	2153	1760	○	82	◎	94
実施例22	60		4.1	3	0	1950	1600	○	82	◎	92
実施例23	60		8.6	1.8	0	2248	1842	○	82	◎	93
実施例24	60		3.9	3.5	0	2020	1620	○	80	◎	93
実施例25	60	0.7	19.8	1.2	0	2137	1680	○	79	○	95

[表3]

	Si粒径	活物質粒径	比表面積	29Si-NMR	炭素被膜	初回充電容量	初回放電容量	初回放電容量	初回効率	初回効率	容量維持率	容量維持率
	nm	D50(μm)	m ² /g	面積比A/B	重量比%	mAh/g	mAh/g	mAh/g	%	%	%@100th	%@100th
実施例26	60	2.5	19.8	1.2	0	2137	1704	○	◎	80	93	○
実施例27	60	7.2	19.8	1.2	0	2137	1772	○	◎	83	93	○
実施例28	60	9.2	19.8	1.2	0	2137	1780	○	◎	83	92	○
実施例29	60		17.2	4.2	0	2287	1889	○	◎	83	92	○
実施例30	82		5.3	3.8	0	2359	1981	○	◎	84	89	○
実施例31	98		18.5	2.1	0	2295	1950	○	◎	85	82	○
実施例32	60		7.9	6.1	0	2406	1978	○	◎	82	90	○
実施例33	60		8.7	7	0	2453	2045	◎	◎	83	90	○
実施例34	60		7.8	6.5	0	2508	2080	◎	◎	83	90	○
実施例35	60		6.5	7.5	0	2667	2217	◎	◎	83	88	○
実施例36	60		6.3	8.6	0	2769	2318	◎	◎	84	87	○
実施例37	60	6.5	31.2	1.3	0	916	708	○	○	77	96	◎
実施例38	60	5.9	31.0	0.7	0	1007	757	○	○	75	96	◎
実施例39	60	6.2	23.0	3.2	0	2093	1693	○	◎	81	94	○
実施例40	60	5.9	25.0	3.2	0	1774	1432	○	◎	81	94	○
実施例41	60	5.9	18.3	3.2	0	1761	1432	○	◎	81	94	○
実施例42	60	6.5	3.5	3.2	0.05	2005	1645	○	◎	82	95	◎
実施例43	60	6.1	3.8	3	0.06	1703	1401	○	◎	82	95	◎
実施例44	60	6.1	4.1	3.1	0.07	1687	1402	○	◎	83	95	◎
実施例45	60	6.5	3.5	3.2	20	1701	1420	○	◎	83	95	◎
比較例1	60	6.2	121.1	11.8	0	3020	2536	◎	◎	84	40	▲
比較例2	60	6.3	29.0	1.1	0	1594	1099	○	▲	69	90	◎
比較例3	60	6.5	31.2	0.4	0	964	678	▲	▲	70	96	◎
比較例4	150		17	2.5	0	2295	1970	○	◎	86	62	▲

[0130] [評価方法]

表2 および表3中、各評価方法は以下のとおりである。

体積平均粒子径 (D50) : 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) を用いて測定した。

比表面積 (BET) : 比表面積測定装置 (BEL JAPAN社製、BELSORP-mini) を用いて窒素吸着測定より測定した。

^{29}Si -NMR : JEOL RESONANCE社製、JNM-ECA600 を用いた。

電池特性評価 : 二次電池充放電試験装置 (北斗電工株式会社製) を用いて電池特性を測定し、室温25℃、カットオフ電圧範囲が0.005から1.5Vに、充放電レートが0.1C (1から3回) と0.2C (4サイクル以後) にし、定電流・定電圧式充電/定電流式放電の設定条件下で充放電特性の評価試験を行った。各充放電時の切り替え時には、30分間、開回路で放置した。初回クーロン効率とサイクル特性 (本願では100サイクル時の容量維持率を指す) は以下のようにして求めた。

初回 (クーロン) 効率 (%) = 初回放電容量 (mAh/g) / 初回充電容量 (mAh/g)

◎ : 初回効率80%以上

○ : 初回効率75%以上85%未満

▲ : 容量維持率75%未満

容量維持率 (%@100回目) = 100回目の放電容量 (mAh/g) / 初回放電容量 (mAh/g)

◎ : 容量維持率95%以上

○ : 容量維持率85%以上95%未満

▲ : 容量維持率85%未満

[0131] FT-IR測定 : 測定機器としてFT/IR-4200 (日本分光株式会社製) を用いた。測定サンプルとKBrとの混合で測定用錠剤試料を調製して、4000から400 cm^{-1} の範囲にて透過式で測定を行った。

[0132] ラマン散乱スペクトル測定 : 測定機器としてNRS-5500 (日本分光株式会社製) を用いた。測定条件は励起レーザーの波長は532nm、対物レ

ンズの倍率は100倍、測定波数範囲は3500から100 cm^{-1} とした。

[0133] 前記結果から明らかなように、本発明の二次電池用材料は負極活物質として用いた場合、充放電容量、初期効率および容量維持率が全体的に高く、またこれら特性のバランスに優れる。また本発明の負極活物質を含む二次電池はその電池特性に優れている。

請求の範囲

- [請求項1] S_i (ケイ素)、 O (酸素)、 C (炭素) を含有し、 S_i に対する O の含有比 x が $0.1 \leq x \leq 2$ 、および S_i に対する C の含有比 y が $0.3 \leq y \leq 1.1$ である二次電池用材料。
- [請求項2] $0.1 \leq x \leq 1.5$ 、および $0.3 \leq y \leq 1.1$ である請求項1に記載の二次電池用材料。
- [請求項3] $0.1 \leq x \leq 1$ 、および $0.3 \leq y \leq 1.1$ である請求項1または2に記載の二次電池用材料。
- [請求項4] $0.1 \leq x \leq 0.7$ 、および $0.3 \leq y \leq 1.1$ である請求項1から3のいずれか1項に記載の二次電池用材料。
- [請求項5] $x + y$ が1.2以上である請求項1から4のいずれか1項に記載の二次電池用材料。
- [請求項6] $x + y$ が2.3以上である請求項1から4のいずれか1項に記載の二次電池用材料。
- [請求項7] 前記二次電池用材料が、 S_i ナノ粒子を含む複合材料である請求項1から6のいずれか1項に記載の二次電池用材料。
- [請求項8] 前記 S_i ナノ粒子の体積平均粒子径 (D_{50}) が100nm以下である請求項1から7のいずれか1項に記載の二次電池用材料。
- [請求項9] 前記二次電池用材料が、窒素原子 (N) を含んでいる請求項1から8のいずれか1項に記載の二次電池用材料。
- [請求項10] S_i 、 O 、 C 、および N の総質量に対する N の含有量が0.1から5質量%である請求項9に記載の二次電池用材料。
- [請求項11] 前記二次電池用材料が、 $^{29}S_i$ -NMRスペクトルから得られるケミカルシフト値として、 S_i (O 価) に帰属される -70 ppm から -90 ppm 範囲内ピークの面積強度 A 、 S_iO_4 の結合に帰属される -90 ppm から -130 ppm 範囲内ピークの面積強度 B が、下記の式を満たす請求項1から10のいずれか1項に記載の二次電池用材料。

$$\text{式： } 0.2 < A/B < 5$$

- [請求項12] 体積平均粒子径 (D_{50}) が、 $0.5 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ である請求項 1 から 11 のいずれか 1 項に記載の二次電池用材料。
- [請求項13] 比表面積 (BET) が、 $1 \text{m}^2/\text{g}$ から $20 \text{m}^2/\text{g}$ である請求項 1 から 12 のいずれか 1 項に記載の二次電池用材料。
- [請求項14] 赤外線解析において、 2000cm^{-1} から 2200cm^{-1} における Si-H 伸縮振動由来である吸収スペクトルが存在しない請求項 1 から 13 のいずれか 1 項に記載の二次電池用材料。
- [請求項15] 請求項 1 から 14 のいずれか 1 項に記載の二次電池用材料を含む負極活物質。
- [請求項16] 前記二次電池用材料が、前記二次電池用材料とは異なる物質によって被覆されている請求項 15 記載の負極活物質。
- [請求項17] 前記二次電池用材料とは異なる物質が炭素材料である請求項 16 記載の負極活物質。
- [請求項18] 前記二次電池用材料が、前記二次電池用材料の全質量に対して 1 から 30 質量%の、前記二次電池用材料とは異なる物質によって被覆されている請求項 16 または 17 記載の負極活物質。
- [請求項19] 前記二次電池用材料とは異なる物質が炭素材料である請求項 18 記載の負極活物質。
- [請求項20] 前記負極活物質が、 ^{29}Si -NMR スペクトルから得られるケミカルシフト値として、Si (0 価) に帰属される -70ppm から -90ppm 範囲内ピークの面積強度 A、 SiO_4 の結合に由来する -90ppm から -130ppm 範囲内ピークの面積強度 B が、下記の式 (2) を満たす請求項 15 から 19 のいずれか 1 項に記載の負極活物質。
- $$0.2 < A/B < 5 \quad (2)$$
- [請求項21] 平均粒子径 (D_{50}) が、 $0.5 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ である請求項 15 から 20 のいずれか 1 項に記載の負極活物質。

[請求項22] 比表面積（BET）が、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ から $20\text{ m}^2/\text{g}$ である請求項15から21のいずれか1項に記載の負極活物質。

[請求項23] 赤外線解析において、 2000 cm^{-1} から 2200 cm^{-1} におけるSi-H伸縮振動由来である吸収スペクトルが存在しない請求項15から22のいずれか1項に記載の負極活物質。

[請求項24] 請求項15から23のいずれか1項に記載の負極活物質を含む二次電池。

[図1]



図1 実施例1で得られた二次電池用材料のF T-I Rスペクトル

[図2]

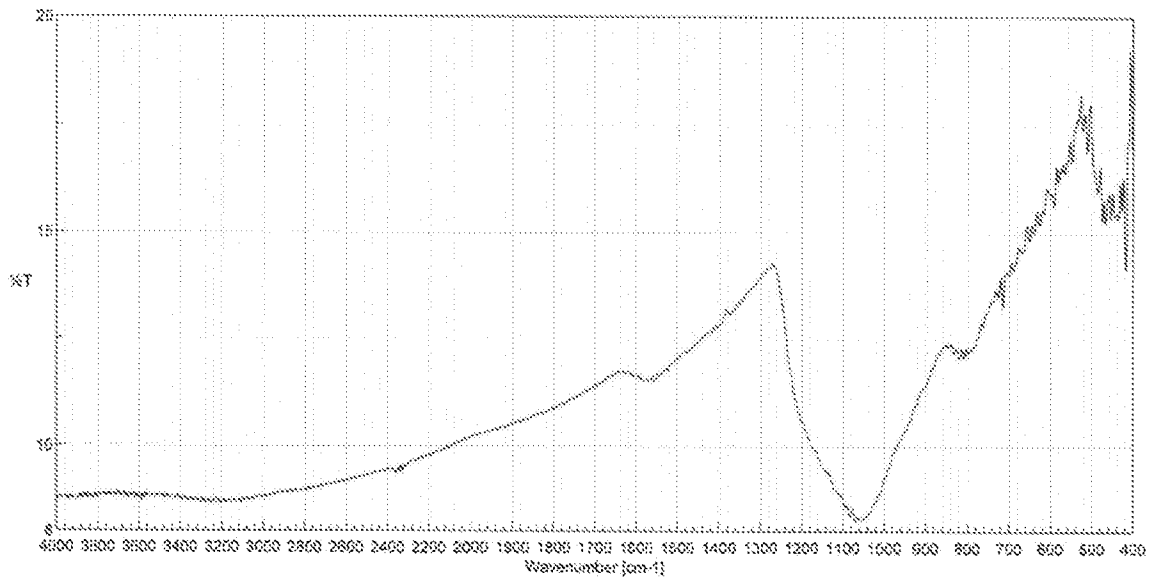


図2 実施例16で得られた二次電池用材料のF T-I Rスペクトル

[図3]

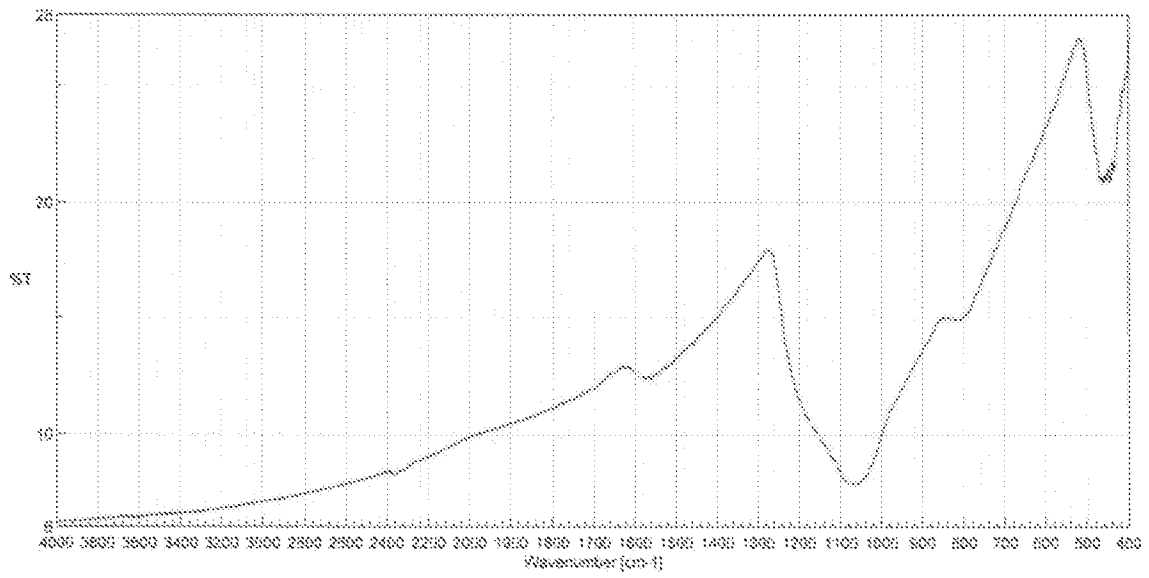


図3 実施例26で得られた二次電池用材料のFT-IRスペクトル

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/029652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/58</i> (2010.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/58; H01M4/36 A		
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) H01M4/36; H01M4/38; 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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2020-1941 A (JNC CORP) 09 January 2020 (2020-01-09) paragraphs [0015]-[0016], [0027], [0031]	1-6, 12, 15, 21, 24 7-11, 13-14, 16-20, 22-23
X A	JP 2020-138895 A (JNC CORP) 03 September 2020 (2020-09-03) paragraphs [0014]-[0015], [0041], [0048]-[0049], [0104]-[0106]	1-4, 7-10, 12, 15, 21, 24 5-6, 11, 13-14, 16-20, 22-23
X A	JP 2020-17504 A (ARAKAWA CHEM IND) 30 January 2020 (2020-01-30) paragraphs [0113]-[0118], [0125], [0129]	1-6, 12, 15-19, 21, 24 7-11, 13-14, 20, 22-23
X A	JP 2021-114483 A (DIC CORPORATION) 05 August 2021 (2021-08-05) paragraphs [0010]-[0011], [0022], [0024], [0088]	1, 5-10, 12-13, 15, 21-22, 24 2-4, 11, 14, 16-20, 23
<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 "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 17 September 2021		Date of mailing of the international search report 05 October 2021
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/JP2021/029652

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-1941 A	09 January 2020	US 2019/0393503 A1 paragraphs [0031]-[0039], [0072]-[0076], [0081] CN 110635119 A	
JP 2020-138895 A	03 September 2020	(Family: none)	
JP 2020-17504 A	30 January 2020	CN 110783570 A KR 10-2020-0013221 A	
JP 2021-114483 A	05 August 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/58; H01M4/36 A		
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）） H01M4/36; H01M4/38; 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2020-1941 A (JNC株式会社) 09.01.2020 (2020-01-09) 段落0015-0016, 0027, 0031	1-6, 12, 15, 21, 24 7-11, 13-14, 16-20, 22-23
X A	JP 2020-138895 A (JNC株式会社) 03.09.2020 (2020-09-03) 段落0014-0015, 0041, 0048-0049, 0104-0106	1-4, 7-10, 12, 15, 21, 24 5-6, 11, 13-14, 16-20, 22-23
X A	JP 2020-17504 A (荒川化学工業株式会社) 30.01.2020 (2020-01-30) 段落0113-0118, 0125, 0129	1-6, 12, 15-19, 21, 24 7-11, 13-14, 20, 22-23
X A	JP 2021-114483 A (DIC株式会社) 05.08.2021 (2021-08-05) 段落0010-0011, 0022, 0024, 0088	1, 5-10, 12-13, 15, 21-22, 24 2-4, 11, 14, 16-20, 23
<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、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 17.09.2021	国際調査報告の発送日 05.10.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 儀同 孝信 4X 3566 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/JP2021/029652

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-1941 A	09.01.2020	US 2019/0393503 A1 段落0031-0039, 0072-0076, 0081 CN 110635119 A	
JP 2020-138895 A	03.09.2020	(ファミリーなし)	
JP 2020-17504 A	30.01.2020	CN 110783570 A KR 10-2020-0013221 A	
JP 2021-114483 A	05.08.2021	(ファミリーなし)	