

(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
2025年7月3日(03.07.2025)



(10) 国際公開番号

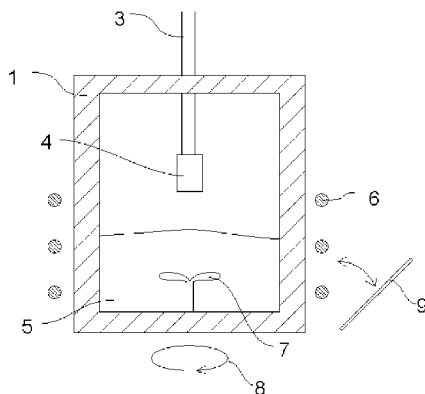
WO 2025/142802 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/045335
- (22) 国際出願日: 2024年12月23日(23.12.2024)
- (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 2023-220096 2023年12月26日(26.12.2023) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号 (JP).

(72) 発明者: 高橋 広太 (TAKAHASHI Kohta); 〒3790125 群馬県安中市野谷402-1 信越化学工業株式会社 研究開発部 横野平分室内 (JP). 廣瀬 貴一 (HIROSE Takakazu); 〒3790125 群馬県安中市野谷402-1 信越化学工業株式会社 研究開発部 横野平分室内 (JP). 越川 英紀 (KOSHIKAWA Hidenori); 〒3790125 群馬県安中市野谷402-1 信越化学工業株式会社 研究開発部 横野平分室内 (JP). 石川 卓也 (ISHIKAWA Takuya); 〒3790125 群馬県安中市野谷402-1 信越化学工業株式会社 研究開発部 横野平分室内 (JP). 大沢 祐介 (OSAWA Yusuke); 〒3790125 群馬県安中市野谷402-1 信越化学工業株式会社 研究開発部 横野平分室内 (JP). 青木 翔太郎 (AOKI Shotaro); 〒3790125 群馬県安中

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL PRODUCTION APPARATUS AND NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 負極活物質の製造装置及び負極活物質の製造方法



(57) Abstract: The present invention is a negative electrode active material production apparatus for producing a negative electrode active material which has negative electrode active material particles, wherein: the negative electrode active material particles include a porous carbon structure; in the interior of the porous carbon structure, amorphous low valence nano silicon oxide, polycrystalline silicon and an oxide thereof, or both is/are dispersed as a dispersed substance; the low valence nano silicon oxide includes SiO_x in each of the states of $x < 1.0$; the low valence nano silicon oxide is not more than 50 nm on average; the negative electrode active material production apparatus has a structure which makes it possible to hold the porous carbon structure in the interior thereof and has such a structure as to supply a starting material gas of the dispersed substance to the porous carbon structure held in said interior; in the negative electrode active material production apparatus, when a design pressure is represented as P [MPaG], the internal volume V [m^3] of the interior of the apparatus is in the range of $PV \leq 0.004$; the negative electrode active material production apparatus has a heating mechanism; and said heating mechanism is capable of heating in the range of 300-1,200 °C. Thus, provided is a negative electrode active material production apparatus which is capable of producing a negative electrode active material that, while maintaining battery characteristics, makes it possible to increase the capacity.

市中野谷 4 0 2 - 1 信越化学工業株式会社
社 研究開発部 横野平分室内 (JP).

(74) 代理人: 好宮 幹夫, 外 (YOSHIMIYA Mikio et al.); 〒1100005 東京都台東区上野 7 丁目 6 番 1 1 号 第一下谷ビル 8 F (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, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、負極活物質粒子を有する負極活物質を製造するための負極活物質の製造装置であって、前記負極活物質粒子は、多孔質炭素の構造体を含み、前記多孔質炭素の構造体の内部に、アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物、若しくは、多結晶シリコンとその酸化物、又は、その両方、が分散物質として分散されており、前記低価数ナノシリコン酸化物は、 SiO_x : $x < 1.0$ の各状態を含み、前記低価数ナノシリコン酸化物は平均 50 nm 以下であるものであり、前記負極活物質の製造装置は、前記多孔質炭素の構造体を内部に保持することができる構造を有し、該内部に保持した多孔質炭素の構造体に対して、前記分散物質の原料ガスが供給される構造を有しており、前記負極活物質の製造装置において、設計圧力 P [MPaG] とするとき、装置内部の内容積 V [m^3] が、 $PV \leq 0.004$ の範囲に入るように構成されており、前記負極活物質の製造装置は加熱機構を有し、該加熱機構は 300 ~ 1200 °C の範囲で加熱することができるものである負極活物質の製造装置である。これにより、電池特性を維持しつつ、容量を増加可能な負極活物質を製造可能な負極活物質の製造装置が提供される。

明 細 書

発明の名称：負極活物質の製造装置及び負極活物質の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、負極活物質及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、モバイル端末などに代表される小型の電子機器が広く普及しており、さらなる小型化、軽量化及び長寿命化が強く求められている。このような市場要求に対し、特に小型かつ軽量で高エネルギー密度を得ることが可能な二次電池の開発が進められている。この二次電池は、小型の電子機器に限らず、自動車などに代表される大型の電子機器、家屋などに代表される電力貯蔵システムへの適用も検討されている。

[0003] その中でも、リチウムイオン二次電池は小型かつ高容量化が行いやすく、また、鉛電池、ニッケルカドミウム電池よりも高いエネルギー密度が得られるため、大いに期待されている。

[0004] 上記のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、及び、セパレータと共に電解液を備えており、負極は充放電反応に関わる負極活物質を含んでいる。

[0005] この負極活物質としては、炭素系活物質が広く使用されている一方で、最近の市場要求から電池容量のさらなる向上が求められている。電池容量向上のために、負極活物質材としてケイ素を用いることが検討されている。なぜならば、ケイ素の理論容量（ 4199 mA h/g ）は黒鉛の理論容量（ 372 mA h/g ）よりも10倍以上大きいため、電池容量の大幅な向上を期待できるからである。負極活物質材としてのケイ素材の開発はケイ素単体だけではなく、合金、酸化物に代表される化合物などについても検討されている。また、活物質形状は、炭素系活物質では標準的な塗布型から、集電体に直接堆積する一体型まで検討されている。

[0006] しかしながら、負極活物質としてケイ素を主原料として用いると、充放電時に負極活物質が膨張及び収縮するため、主に負極活物質表層近傍で割れや

すくなる。また、活物質内部にイオン性物質が生成し、負極活物質が割れやすい物質となる。負極活物質表層が割れると、それによって新表面が生じ、活物質の反応面積が増加する。この時、新表面において電解液の分解反応が生じるとともに、新表面に電解液の分解物である被膜が形成されるため電解液が消費される。このためサイクル特性が低下しやすくなる。

[0007] これまでに、電池初期効率やサイクル特性を向上させるために、ケイ素材を主材としたリチウムイオン二次電池用負極活物質材料、電極構成についてさまざまな検討がなされている。

[0008] 具体的には、良好なサイクル特性や高い安全性を得る目的で、気相法を用いケイ素及びアモルファス二酸化ケイ素を同時に堆積させている（例えば特許文献1参照）。また、高い電池容量や安全性を得るために、ケイ素酸化物粒子の表層に炭素材（電子伝導材）を設けている（例えば特許文献2参照）。さらに、サイクル特性を改善するとともに高入出力特性を得るために、ケイ素及び酸素を含有する活物質を作製し、かつ、集電体近傍での酸素比率が高い活物質層を形成している（例えば特許文献3参照）。また、サイクル特性を向上させるために、ケイ素活物質中に酸素を含有させ、平均酸素含有量が40at%以下であり、かつ集電体に近い場所で酸素含有量が多くなるように形成している（例えば特許文献4参照）。

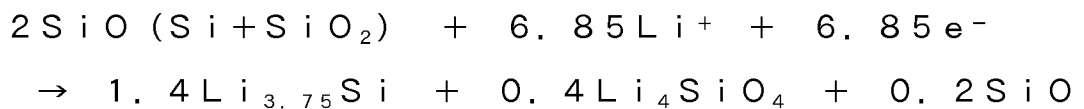
[0009] また、初回充放電効率を改善するためにSi相、 SiO_2 、 M_yO 金属酸化物を含有するナノ複合体を用いている（例えば特許文献5参照）。また、サイクル特性改善のため、 SiO_x ($0.8 \leq x \leq 1.5$ 、粒径範囲 = $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$) と炭素材を混合して高温焼成している（例えば特許文献6参照）。また、サイクル特性改善のために、負極活物質中におけるケイ素に対する酸素のモル比を0.1～1.2とし、活物質、集電体界面近傍におけるモル比の最大値、最小値との差が0.4以下となる範囲で活物質の制御を行っている（例えば特許文献7参照）。また、電池負荷特性を向上させるため、リチウムを含有した金属酸化物を用いている（例えば特許文献8参照）。また、サイクル特性を改善させるために、ケイ素材表層にシラン化合物などの疎

水層を形成している（例えば特許文献 9 参照）。

[0010] また、サイクル特性改善のため、酸化ケイ素を用い、その表層に黒鉛被膜を形成することで導電性を付与している（例えば特許文献 10 参照）。特許文献 10 において、黒鉛被膜に関する R A M A N スペクトルから得られるシフト値に関して、 1330 cm^{-1} 及び 1580 cm^{-1} にブロードなピークが現れるとともに、それらの強度比 I_{1330}/I_{1580} が $1.5 < I_{1330}/I_{1580} < 3$ となっている。また、高い電池容量、サイクル特性の改善のため、二酸化ケイ素中に分散されたケイ素微結晶相を有する粒子を用いている（例えば、特許文献 11 参照）。また、過充電、過放電特性を向上させるために、ケイ素と酸素の原子数比を $1:y$ ($0 < y < 2$) に制御したケイ素酸化物を用いている（例えば特許文献 12 参照）。

[0011] また、ケイ素酸化物を用いたリチウムイオン二次電池は、日立マクセルが 2010 年 6 月にナノシリコン複合体を採用したスマートフォン用の角形の二次電池の出荷を開始した（例えば非特許文献 1 参照）。H o h l より提案されたケイ素酸化物は $\text{Si}^{0+} \sim \text{Si}^{4+}$ の複合材であり様々な酸化状態を有する（非特許文献 2）。また K a p a k l i s はケイ素酸化物に熱負荷を与えることで Si と SiO_2 にわかれる、不均化構造を提案している（非特許文献 3）。

[0012] M i y a c h i らは不均化構造を有するケイ素酸化物のうち充放電に寄与する Si と SiO_2 に注目しており（非特許文献 4）、Y a m a d a らはケイ素酸化物と Li の反応式を次のように提案している（非特許文献 5）。



2

反応式ではケイ素酸化物を構成する Si と SiO_2 が Li と反応し、 Li シリサイドと Li シリケート、一部未反応である SiO_2 にわかれる。

[0013] ここで生成した Li シリケートは不可逆で、一度形成した後は Li を放出せず安定した物質であると一般に言われている。この反応式から計算される

質量当たりの容量は、実験値とも近い値を有しており、ケイ素酸化物の反応メカニズムとして認知されている。Kimらはケイ素酸化物の充放電に伴う不可逆成分、Liシリケートを Li_4SiO_4 として、 ^7Li -MAS-NMRや ^{29}Si -MAS-NMRを用いて同定している（非特許文献6）。

[0014] この不可逆容量はケイ素酸化物の最も不得意とするところであり、改善が求められている。そこでKimらは予めLiシリケートを形成させるLiドープ法を用いて、電池として初回効率を大幅に改善し、実使用に耐える負極電極を作製している（非特許文献7）。また電極にLiドープを行う手法ではなく、粉末に処理を行う方法も提案し、不可逆容量の改善を実現している（特許文献13）。

[0015] 一方、Liドープに使用するLiメタルは、市場状況に応じて、価格の上下限が激しく、工業化としてとらえた場合、課題が多い。そこで、多孔質炭素にシランガスを用い、内部にナノシリコンを生成されるCVD-Si-Cで、LiドープSiOよりも高いエネルギー密度を実現できている（特許文献14、15）。

先行技術文献

特許文献

- [0016] 特許文献1：特開2001-185127号公報
特許文献2：特開2002-042806号公報
特許文献3：特開2006-164954号公報
特許文献4：特開2006-114454号公報
特許文献5：特開2009-070825号公報
特許文献6：特開2008-282819号公報
特許文献7：特開2008-251369号公報
特許文献8：特開2008-177346号公報
特許文献9：特開2007-234255号公報
特許文献10：特開2009-212074号公報
特許文献11：特開2009-205950号公報

特許文献12：特開平06－325765号公報

特許文献13：特開2015－156355号公報

特許文献14：米国特許第10,608,254号明細書

特許文献15：米国特許第11,165,054号明細書

非特許文献

[0017] 非特許文献1：社団法人電池工業会機関紙「でんち」平成22年5月1日号、第10頁

非特許文献2：A. Hohl, T. Wieder, P. A. van Aken, T. E. Weirich, G. Deningner, M. Vidal, S. Oswald, C. Deneke, J. Mayer, and H. Fuess : J. Non-Cryst. Solids, 320, (2003), 255.

非特許文献3：V. Kapaklis, J. Non-Crystalline Solids, 354 (2008) 612

非特許文献4：Mariko Miyachi, Hironori Yamamoto, and Hidemasa Kawai, J. Electrochem. Soc. 2007 volume 154, issue 4, A376-A380

非特許文献5：M. Yamada, A. Inaba, A. Ueda, K. Matsumoto, T. Iwasaki, T. Ohzuku, J. Electrochem. Soc., 159, A1630 (2012)

非特許文献6：Taeahn Kim, Sangjin Park, and Seung M. Oh, J. Electrochem. Soc. volume 154, (2007), A1112-A1117.

非特許文献7：Hye Jin Kim, Sunghun Choi, Seung Jong Lee, Myung Won Seo, Jae Goo Lee, Erhan Deniz, Yong Ju Lee, Eun Kyung Kim, and Jang Wook Choi, Nano Lett. 2016, 16, 282-288.

非特許文献8：車載用リチウムイオン電池の開発最前線、P96－111、シーエムシー出版、2020年11月27日発行

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0018] 上述したように、近年、モバイル端末などに代表される小型の電子機器は高性能化、多機能化がすすめられており、その主電源であるリチウムイオン二次電池は電池容量の増加が求められている。この問題を解決する1つの手法として、ケイ素材を主材として用いた負極からなるリチウムイオン二次電

池の開発が望まれている。

[0019] また、ケイ素材を用いたリチウムイオン二次電池は、炭素系活物質を用いたリチウムイオン二次電池と同等に近い初期充放電特性及びサイクル特性が望まれている。そこで、 Li の挿入、一部脱離により改質されたケイ素酸化物を負極活物質として使用することで、サイクル特性、及び初期充放電特性を改善してきた。昨今では、ケイ素酸化物を主とし、予め Li を含有させ、 Li シリケートを生成することで、ケイ素酸化物のデメリットである不可逆容量を低減、実際に、上市しはじめている。このケイ素酸化物に Li を用いた、 $Li-SiO-C$ （非特許文献8）を炭素負極材に100%置き換え電池を試作しても炭素負極材に比べ、20%台後半の容量向上に留まる。これは小型電子機器の高性能化（5G等）、電気自動車の走行距離向上を考慮した際、さらなる電池容量の向上が求められることを意味している。

[0020] そこで、不可逆容量が少ない、 $CVD-Si-C$ が開発されたが、 Si と電解液の反応によって、高速充電性や電池サイクル特性が不十分であることがわかっている。

[0021] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、電池特性を維持しつつ、容量を増加可能な負極活物質を製造することができる負極活物質の製造装置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

[0022] 上記課題を解決するために、本発明は、負極活物質粒子を有する負極活物質を製造するための負極活物質の製造装置であって、製造する前記負極活物質に含まれる前記負極活物質粒子は、多孔質炭素の構造体を含み、前記多孔質炭素の構造体の内部に、アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物、若しくは、多結晶シリコンとその酸化物、又は、前記アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物及び多結晶シリコンとその酸化物の両方、が分散物質として分散されており、前記低価数ナノシリコン酸化物は、 SiO_x ： $x < 1$ 、0の各状態を含み、前記低価数ナノシリコン酸化物は、断面TEM図で画像処理して求めた粒径が、平均50nm以下であるものであり、前記負極活

物質の製造装置は、前記多孔質炭素の構造体を内部に保持することができる構造を有し、該内部に保持した多孔質炭素の構造体に対して、前記分散物質の原料ガスが供給される構造を有しており、前記負極活物質の製造装置において、設計圧力 P [MPaG] とするとき、装置内部の容積 V [m^3] が、 $PV \leq 0.004$ の範囲に入るように構成されており、前記負極活物質の製造装置は加熱機構を有し、該加熱機構は $300 \sim 1200^\circ C$ の範囲で加熱することができるものであることを特徴とする負極活物質の製造装置を提供する。

[0023] 本発明の負極活物質の製造装置は、多孔質炭素の構造体の内部にアモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が分散されている負極活物質を効率良く製造することができる。製造できる負極活物質が、多孔質炭素の構造体の内部にアモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が分散されているものであるため、多孔質炭素の構造体の存在により、内部の低価数ナノシリコン酸化物の膨張による悪影響を軽減することができる。また、一般的な SiO は Si^{4+} が不可逆成分となるが、本発明の負極活物質の製造装置を用いて製造できる負極活物質は、 $SiO_x : x < 1.0$ の各状態を含むことから、一般的な SiO よりも低い不可逆容量が維持できる。また、 $Si-O$ 結合は、電解液の分解を抑制することができるため、表層部で堆積するSEI (Solid Electrolyte Interphase) を低減することが可能となる。また、低価数ナノシリコン酸化物の粒径（低価数ナノシリコン酸化物における断面TEM図で画像処理して求めた粒径）が、平均 $50nm$ 以下であることにより、 $Si-O$ 結合が適度に形成されたものとしやすい。

[0024] この場合、前記設計圧力 P が $0.001 \sim 1MPaG$ の範囲であり、前記容積 V が $0.0001 \sim 1m^3$ の範囲であることが好ましい。

[0025] このような設計圧力、容積の本発明の負極活物質の製造装置は、多孔質炭素の構造体の内部にアモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が分散されている負極活物質をより効率良く製造することができる。

[0026] また、本発明の負極活物質の製造装置は、前記原料ガスがシラン系ガスで

あることが好ましい。このとき、前記シラン系ガスが、モノシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、テトラクロロシランのうち少なくとも1種とすることができる。

[0027] 原料ガスとしてこれらのシラン系ガスを用いる負極活物質の製造装置は、多孔質炭素の構造体の内部にアモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が分散されている負極活物質をより効率良く製造することができる。

[0028] また、本発明の負極活物質の製造装置は、前記内部に保持した前記多孔質炭素の構造体を攪拌させる攪拌機構を有するものであることが好ましい。このとき、前記攪拌機構が、スクリー、攪拌翼、ブレードから選ばれる一つ以上の機構を有するものであることが好ましい。

[0029] このような攪拌機構を有する負極活物質の製造装置は、反応中の内容物の攪拌を制御しやすく、多孔質炭素の構造体の内部にアモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が分散されている負極活物質をより効率良く製造することができる。

[0030] また、前記負極活物質の製造装置の装置全体を回転させる機構を有するものであることが好ましい。また、前記負極活物質の製造装置の装置全体を傾斜させる機構を有するものであることが好ましい。

[0031] このような回転機構や傾斜機構を有する負極活物質の製造装置は、回転や傾斜により、反応中の内容物の攪拌を制御しやすく、多孔質炭素の構造体の内部にアモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が分散されている負極活物質をより効率良く製造することができる。

[0032] また、本発明の負極活物質の製造装置は、前記原料ガスを導入するための原料ガス導入管の先端にガス拡散装置を有するものであることが好ましい。このとき、前記ガス拡散装置がスパージャー、焼結金属、メッシュから選ばれる一つ以上の機構を有するものであることが好ましい。

[0033] このようなガス拡散装置を有する負極活物質の製造装置は、原料ガスをより均一に供給しやすいため、反応を制御しやすく、多孔質炭素の構造体の内部にアモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が分散されている負極活物

質をより効率良く製造することができる。

[0034] また、本発明は、上記のいずれかの負極活物質の製造装置を用いて、負極活物質粒子を有する負極活物質を製造する方法であって、多孔質炭素の構造体を準備するステップと、

前記多孔質炭素の構造体に対して加熱下でシラン系ガスを流すことにより、前記多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させるステップと、前記多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させた材料を、50℃以下に冷却するステップと、前記冷却後、前記多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させた材料の温度が50℃以下を維持するように調整した状態で、前記多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させた材料に、窒素ガスで20倍に希釈した酸素を導入することにより、前記シリコンの少なくとも一部を低価数ナノシリコン酸化物に変化させるステップとを有し、これにより、前記多孔質炭素の構造体の内部に、アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物、若しくは、多結晶シリコンとその酸化物、又は、前記アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物及び多結晶シリコンとその酸化物の両方、が分散物質として分散した負極活物質粒子を製造することを特徴とする負極活物質の製造方法を提供する。

[0035] このような負極活物質の製造方法であれば、上記のように、多孔質炭素の構造体の内部に、アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が分散された負極活物質を、簡便で効率よく製造することができる。

発明の効果

[0036] 本発明の負極活物質の製造装置は、多孔質炭素の構造体の内部にアモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が分散されている負極活物質を効率良く製造することができる。また、製造できる負極活物質が、多孔質炭素の構造体の内部にアモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が分散されているものであるため、多孔質炭素の構造体の存在により、内部の低価数ナノシリコン酸化物の膨張による悪影響を軽減することができる。また、一般的なSiOはSi⁴⁺が不可逆成分となるが、本発明の負極活物質の製造装置を用いて

製造できる負極活物質は、 SiO_x : $x < 1.0$ の各状態を含むことから、一般的な SiO よりも低い不可逆容量が維持できる。また、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合は、電解液の分解を抑制することができるため、表層部で堆積する SEI ($\text{Solid Electrolyte Interphase}$) を低減することが可能となる。また、低価数ナノシリコン酸化物の粒径（低価数ナノシリコン酸化物における断面 TEM 図で画像処理して求めた粒径）が、平均 50 nm 以下であることにより、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合が適度に形成されたものとしやすい。その結果、本発明の負極活物質を用いた負極電極は、初回効率が高く、高容量で、高入力特性、高サイクル特性を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]本発明の負極活物質の製造装置の構成の一例を示す断面図である。

[図2]本発明の負極活物質を含む負極の構成を示す断面図である。

[図3]本発明の負極活物質を含むリチウムイオン二次電池の構成例（ラミネートフィルム型）を表す分解図である。

[図4]本発明の負極活物質の製造装置を用いた、負極活物質の製造方法の一例を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0038] 以下、本発明について実施の形態を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0039] 前述のように、リチウムイオン二次電池の電池容量を増加させる1つの手法として、炭素構造体に低価数ナノシリコン酸化物を主材として用いた負極をリチウムイオン二次電池の負極として用いることを検討している。この活物質を用いたリチウムイオン二次電池は、炭素系活物質を用いたリチウムイオン二次電池と同等に近い電池特性を示しつつ高い電池容量が望まれる。

[0040] そこで、本発明者らは、二次電池の負極として用いた際に、高いサイクル特性を得つつ、初期充放電特性を向上させ、電池容量を増加させることが可能な負極活物質を得るために鋭意検討を重ね、本発明に至った。

[0041] 特に、特許文献14、15で開示されているような $\text{CVD}-\text{Si}-\text{C}$ では

、電解液と反応が大きすぎるものが課題であった。本発明では、そのような電解液との反応を抑制するため、 Si 部を $\text{Si}-\text{O}$ 相へ変換し、酸化ケイ素特有のシロキサン結合を用いることで、電解液の反応分解を大幅に抑制するだけでなく、シロキサン結合を有する $\text{Si}-\text{O}$ 材は、 Li の受け入れ性が良いため、高速充電を担保することが可能となる負極活物質を製造することができる負極活物質の製造装置を開発した。

[0042] [本発明の負極活物質の製造装置]

本発明の負極活物質の製造装置は、負極活物質粒子を有する負極活物質を製造するための負極活物質の製造装置であって、製造する前記負極活物質に含まれる前記負極活物質粒子は、多孔質炭素の構造体を含み、前記多孔質炭素の構造体の内部に、アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物、若しくは、多結晶シリコンとその酸化物、又は、前記アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物及び多結晶シリコンとその酸化物の両方、が分散物質として分散されており、前記低価数ナノシリコン酸化物は、 SiO_x ： $x < 1.0$ の各状態を含み、前記低価数ナノシリコン酸化物は、断面TEM図で画像処理して求めた粒径が、平均50nm以下であるものであり、前記負極活物質の製造装置は、前記多孔質炭素の構造体を内部に保持することができる構造を有し、該内部に保持した多孔質炭素の構造体に対して、前記分散物質の原料ガスが供給される構造を有しており、前記負極活物質の製造装置において、設計圧力 P [MPaG] とするとき、装置内部の内容積 V [m^3] が、 $PV \leq 0.004$ の範囲に入るように構成されており、前記負極活物質の製造装置は加熱機構を有し、該加熱機構は300～1200℃の範囲で加熱することができるものであることを特徴とする負極活物質の製造装置である。

[0043] 図1に本発明の負極活物質の製造装置の構成の一例を示す断面図を示した。負極活物質の製造装置1の形状は、例えば、円筒状とすることができる。また、負極活物質の製造装置1は、原料ガス導入管3を有している。また、負極活物質の製造装置1は、内部に反応物質5を保持することができる。反応物質5としては、反応前は多孔質炭素の構造体である。負極活物質の製造

装置 1 は、このように内部に保持した多孔質炭素の構造体に対して、原料ガス導入管 3 より、分散物質の原料ガスが供給される構造を有している。さらに、負極活物質の製造装置 1 は、設計圧力 P [MPaG] とするとき、装置内部の内容積 V [m^3] が、 $P V \leq 0.004$ の範囲に入るように構成されている。また、負極活物質の製造装置 1 は加熱機構 6 を有し、該加熱機構 6 は $300 \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲で加熱することができるものである。

[0044] [本発明の負極活物質の製造装置で製造可能な負極活物質]

本発明の負極活物質の製造装置で製造可能な負極活物質は、負極活物質粒子を含んでいる。この負極活物質粒子は、多孔質炭素の構造体を含み、多孔質炭素の構造体の内部に、アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物、若しくは、多結晶シリコンとその酸化物、又は、アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物及び多結晶シリコンとその酸化物の両方、が分散物質として分散されている。この低価数ナノシリコン酸化物は、 $\text{SiO}_x : x < 1.0$ の各状態を含み、また、断面 TEM 図で画像処理して求めた粒径が、平均 50 nm 以下であるものである。

[0045] このような負極活物質は、多孔質炭素の構造体の内部にアモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が分散されているものであるため、多孔質炭素の構造体の存在により、内部の低価数ナノシリコン酸化物の膨張による悪影響を軽減することができる。また、一般的な SiO は Si^{4+} が不可逆成分となるが、本発明の負極活物質の製造装置で製造可能な負極活物質では、 $\text{SiO}_x : x < 1.0$ の各状態を含むことから、一般的な SiO よりも低い不可逆容量が維持できる。また、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合は、電解液の分解を抑制することができるため、表層部で堆積する SEI (Solid Electrolyte Interphase) を低減することが可能となる。なお、本発明では、アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が多孔質炭素の構造体の内部に分散されているものであればよく、一部のナノシリコン酸化物が結晶性を有していてもよい。

[0046] 後述のように、本発明の負極活物質の製造装置で製造可能な負極活物質は

、一般的なシランガスから生成するCVD-Si-Cに不十分な、電解液の分解反応を抑制するために、Si相において、シロキサン結合を有するSi-O_x化したものとして製造できる。Si-O結合を意図的に作る目的は、Si-Si結合は電解液の分解を促進する一方で、Si-O結合はSi-Siに比べて緩やかな電解液との反応になるためである。また、Si-O結合は、電解液の分解を抑制することができるため、CVD-Si-Cの表層部で堆積するSEIを低減することが可能となる。その結果、電池サイクル特性が改善する。また、Si-Si結合を有するグレインが持つ粒界は、Li拡散性を低下させる一方で、Si-O結合はLiの拡散性が良く、高速充電性を改善する。本発明の材料は、主たる充放電に寄与する部位が、低価数ナノシリコン酸化物であることから、CVD-Si-Cに対して、CVD-SiO_x-Cと定義できる。このように、作製された活物質は、電池のサイクル特性を維持しつつ、高いエネルギー密度、高速充電性を有することが可能となる。

[0047] また、SiO_xを構成する4価のSiは不可逆成分となるため、本発明の負極活物質の製造装置で製造可能な負極活物質では、低価数ナノシリコン酸化物は、実質的に0価、1価、2価の複合状態とすることが好ましい。特に、この低価数ナノシリコン酸化物は、実質的に1～2価が支配的であることが好ましい。2価以下のSiO_xを支配的にすることで、シリコン単独に比べ不可逆容量が大きい、一般的なSiO_xよりも低い不可逆容量が維持できる。

[0048] 負極活物質の製造装置1は、設計圧力Pが0.001～1MPaGの範囲であり、容積Vが0.0001～1m³の範囲であることが好ましい。このような設計圧力、容積の本発明の負極活物質の製造装置は、多孔質炭素の構造体の内部にアモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が分散されている負極活物質をより効率良く製造することができる。

[0049] また、負極活物質の製造装置1は、原料ガスとしてシラン系ガスを原料ガス導入管3から導入可能であることが好ましい。特に、シラン系ガスが、モ

ノシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、テトラクロロシランのうち少なくとも1種とすることができる。原料ガスとしてこれらのシラン系ガスを用いる負極活物質の製造装置は、多孔質炭素の構造体の内部にアモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が分散されている負極活物質をより効率良く製造することができる。

[0050] また、負極活物質の製造装置1は、内部に保持した多孔質炭素の構造体を攪拌させる攪拌機構7を有するものであることが好ましい。このとき、攪拌機構が、スクリー、攪拌翼、ブレードから選ばれる一つ以上の機構を有するものであることが好ましい。このような攪拌機構7を有する負極活物質の製造装置は、反応中の内容物の攪拌を制御しやすく、多孔質炭素の構造体の内部にアモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が分散されている負極活物質をより効率良く製造することができる。

[0051] また、負極活物質の製造装置1の装置全体を回転させる機構8や、負極活物質の製造装置1の装置全体を傾斜させる機構9を有するものであることが好ましい。このような回転機構8や傾斜機構9を有する負極活物質の製造装置1は、回転や傾斜により、反応中の内容物の攪拌を制御しやすく、多孔質炭素の構造体の内部にアモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が分散されている負極活物質をより効率良く製造することができる。

[0052] また、負極活物質の製造装置1は、原料ガスを導入するための原料ガス導入管3の先端にガス拡散装置4を有するものであることが好ましい。このとき、ガス拡散装置4がスパージャー、焼結金属、メッシュから選ばれる一つ以上の機構を有するものであることが好ましい。

[0053] このようなガス拡散装置4を有する負極活物質の製造装置は、原料ガスをより均一に供給しやすいため、反応を制御しやすく、多孔質炭素の構造体の内部にアモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が分散されている負極活物質をより効率良く製造することができる。

[0054] 本発明の負極活物質の製造装置で製造可能な負極活物質においては、負極活物質粒子をX線回折測定により測定したピークからシェラーの式を用いて

算出した、低価数ナノシリコン酸化物を構成する0価のSiのグレインサイズは、1 nm～5 nmの範囲であることが好ましい。このような、実質的にアモルファス構造とされる0価のSiのグレインサイズを有するものが好ましい。

[0055] XRDによる結晶子サイズの算出は、例えば、以下の条件により行うことができる。ブロードピークに対しては、解析ソフトTOPASを用いて、例えば、以下の条件により行うことができる。

XRD測定

- ・装置 : ブルカー社製D2 PHASER
- ・X線源 : Cu
- ・発散スリット : 0.5°
- ・入射側ソラー : 4°
- ・受光側ソラー : 4°

結晶子サイズの算出

- ・解析ソフト : DIFFRAC. TOPAS
- ・解析方法 : ピークフィッティング法
- ・Emission Profile : CuKα5.1am
- ・関数 : FP (First Principle) 関数
- ・Refinement Option : "Calculate Error", "Use Extrapolation" を選択

[0056] 低価数ナノシリコン酸化物の価数は、NMR（核磁気共鳴）とXPS（X線光電子分光）で定量可能である。

[0057] 低価数ナノシリコン酸化物の価数を測定する際のNMRの測定は、例えば、以下の条件により行うことができる。

^{29}Si MAS NMR（マジック角回転核磁気共鳴）

- ・装置 : Bruker社製700NMR分光器、
- ・プローブ : 4mmHR-MASローター 50 μL、
- ・試料回転速度 : 10 kHz、

- ・測定環境温度： 25℃

[0058] XPSの測定は、例えば、以下の条件により行うことができる。

XPS

- ・装置： X線光電子分光装置、
- ・X線源： 単色化Al K α 線、
- ・X線スポット径： 100 μ m、
- ・Arイオン銃スパッタ条件： 0.5kV 2mm $\times$ 2mm。

[0059] また、本発明の負極活物質の製造装置で製造可能な負極活物質においては、多孔質炭素の構造体に分散されている低価数ナノシリコン酸化物が、多孔質炭素の構造体の中心から表層にかけ、 x が増大するものであることが好ましい。本発明では、多孔質炭素の構造体に低価数のナノシリコン酸化物を分散させたものとするため、製造時に多孔質炭素の構造体の中心から表層にかけ、 x が増大する（酸素の構成比率が大きくなる）ものとなりやすい。表面においてシリコンの酸化比率が大きいため、電解液の分解をより効果的に抑制しつつ、活物質内部ではシリコンの酸化比率が小さいため、より電池容量を上げることができる。

[0060] <非水電解質二次電池用負極>

次に、本発明の負極活物質の製造装置で製造可能な負極活物質を含む非水電解質二次電池用負極（以下、「負極」とも呼称する）の構成について説明する。

[0061] [負極の構成]

図2は、本発明の負極活物質の製造装置で製造可能な負極活物質を含む負極の断面図を表している。図2に示すように、負極10は、負極集電体11の上に負極活物質層12を有する構成になっている。この負極活物質層12は負極集電体11の両面、又は、片面だけに設けられていても良い。さらに、本発明の非水電解質二次電池の負極においては、負極集電体11はなくてもよい。

[0062] [負極集電体]

負極集電体 11 は、優れた導電性材料であり、かつ、機械的な強度に優れた物で構成される。負極集電体 11 に用いることができる導電性材料として、例えば銅 (Cu) やニッケル (Ni) が挙げられる。この導電性材料は、リチウム (Li) と金属間化合物を形成しない材料であることが好ましい。

[0063] 負極集電体 11 は、主元素以外に炭素 (C) や硫黄 (S) を含んでいることが好ましい。負極集電体の物理的強度が向上するためである。特に、充電時に膨張する活物質層を有する場合、集電体が上記の元素を含んでいれば、集電体を含む電極変形を抑制する効果があるからである。上記の含有元素の含有量は、特に限定されないが、中でも、それぞれ 100 質量 ppm 以下であることが好ましい。これは、より高い変形抑制効果が得られるからである。このような変形抑制効果によりサイクル特性をより向上できる。

[0064] また、負極集電体 11 の表面は粗化されていることが好ましく、望ましくは、表面の十点平均粗さ R_z は、 $1.5 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下であるとよい。粗化されている負極集電体は、例えば、電解処理、エンボス処理、又は、化学エッチング処理された金属箔などである。

[0065] [負極活物質層]

負極活物質層 12 は、本発明のケイ素系活物質粒子の他に炭素系活物質などの複数の種類の負極活物質を含んでいて良い。さらに、電池設計上、増粘剤（「結着剤」、「バインダー」とも呼称する）や導電助剤等の他の材料を含んでいてもよい。

[0066] [負極活物質及び負極の製造方法]

続いて、本発明の非水電解質二次電池の負極活物質及びこれを用いた負極の製造方法の一例を説明する。

[0067] 最初に負極に含まれる負極活物質の製造方法を説明する。本発明の負極活物質の製造方法は、上記の本発明の負極活物質の製造装置を用いて、負極活物質粒子を有する負極活物質を製造する方法であって、多孔質炭素の構造体を準備するステップと、前記多孔質炭素の構造体に対して加熱下でシラン系ガスを流すことにより、前記多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積さ

せるステップと、前記多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させた材料を、50℃以下に冷却するステップと、前記冷却後、前記多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させた材料の温度が50℃以下を維持するように調整した状態で、前記多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させた材料に、窒素ガスで20倍に希釈した酸素を導入することにより、前記シリコンの少なくとも一部を低価数ナノシリコン酸化物に変化させるステップとを有し、これにより、前記多孔質炭素の構造体の内部に、アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物、若しくは、多結晶シリコンとその酸化物、又は、前記アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物及び多結晶シリコンとその酸化物の両方、が分散物質として分散した負極活物質粒子を製造することを特徴とする負極活物質の製造方法である。

[0068] このような負極活物質の製造方法であれば、上記のように、多孔質炭素の構造体の内部に、アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が分散された負極活物質を、簡便で効率よく製造することができる。

[0069] 図4のステップS1～ステップS4を参照して、負極活物質の製造方法の各ステップを説明する。

[0070] まず、多孔質炭素の構造体を準備する（ステップS1）。ここで準備する多孔質炭素の構造体は、少なくとも一部に炭素－炭素間二重結合を有するものであることが好ましい。また、ここで準備する多孔質炭素の構造体は、IUPAC分類においてI型が支配的なものであり、その表面積は1400m²/g以上、細孔容積は1cm³/g以上であることが好ましい。このようなIUPAC分類による分類、表面積、細孔容積とすることにより、シリコンの堆積をより多量に効率よく行うことができる。また、IUPAC分類、表面積、細孔容積に関しては、以下のような測定方法を用いることができる。

・島津製作所トライスターII Plusを使用しガス吸着法に基づく定容法により比表面積／細孔分布を測定する。条件は以下の通りである。

・使用ガス：窒素

・環境：液体窒素下

- ・圧力動作範囲：P／P O
- ・吸着 0～0.998
- ・脱着 0.998～0.10
- ・前処理 真空 200℃ 1時間

[0071] 次に、ステップS1で準備した多孔質炭素の構造体に対して加熱下で原料ガスであるシラン系ガスを流すことにより、多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させる（ステップS2）。

[0072] なお、ステップS1の後、ステップS2の前に、多孔質炭素の構造体を製造装置1（真空容器）に格納し、真空引きを行うことが好ましい。真空度は例えば－100kPa程度まで行うことができるが、これに限定されない。また、真空引きの後、窒素で復圧し、窒素をフローした状態で350～450℃程度まで外部ヒーターを使用し、加熱することが好ましい。この加熱は5分～1時間とすることができる。このような真空引き及び窒素存在下による予備加熱を行うことによって、ステップS2におけるシリコン堆積のための核形成と、多孔質炭素の構造体に付着していた水素、水の除去を行うことができるため、ステップS2におけるシリコン堆積をより確実に行うことができる。

[0073] ステップS2のシリコンの堆積は、例えば400℃～500℃程度でシラン系ガスを流すことにより行うことができる。堆積時間は例えば30分～10時間とすることができる。このとき、原料ガスであるシラン系ガスが、モノシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、テトラクロロシランのうち少なくとも1種とすることができる。原料ガスとしてこれらのシラン系ガスを用いる負極活物質の製造装置は、多孔質炭素の構造体の内部にアモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物が分散されている負極活物質をより効率良く製造することができる。

[0074] 次に、多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させた材料を、50℃以下に冷却する（ステップS3）。このステップでは、例えば、窒素ガスをフローしながら冷却させることが好ましい。この冷却では、例えば、常温ま

で冷却することができる。

[0075] 上記冷却（ステップS 3）後、次に、多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させた材料の温度が5 0℃以下を維持するように調整した状態で、多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させた材料に、窒素ガスで希釈した酸素を導入することにより、シリコンの少なくとも一部を低価数ナノシリコン酸化物に変化させる（ステップS 4）。このステップにより、S i - O結合を形成させることができる。なお、ここで維持する温度は、3 5℃以下とすることがより好ましい。

[0076] 酸素の窒素による希釈は、例えば、5～5 0倍とすることができ、1 0～3 0倍とすることが好ましい。この希釈度は、典型的には2 0倍とすることができる。

[0077] また、このステップS 4において、内温が上昇し、5 0℃を超えると一部に二酸化ケイ素が生成してしまい、負極活物質として好ましくない。そのため、このステップS 4では、材料の温度が5 0℃以下を維持するように調整する必要がある。また、ステップS 4における材料温度は酸化反応を進みやすくしてS i - O結合が生成しやすいようにするため、例えば、2 5℃以上とすることが好ましく、3 0℃以上とすることがより好ましい。

[0078] このステップS 4における酸化時間（窒素ガスで希釈した酸素のフロー時間）は、例えば3 0分以上5 時間以下とすることができ、1 時間以上3 時間以下とすることが好ましい。また、窒素ガスで希釈した酸素のフローの後、窒素ガスのフローに切りかえてさらに冷却することもできる。窒素ガスのみのフローはたとえば3 0分以上2 時間以下とすることができる。

[0079] 上記窒素ガスで希釈した酸素のフローによる酸化において、多孔質炭素の構造体に分散されている低価数ナノシリコン酸化物が、多孔質炭素の構造体の中心から表層にかけ、 $\times$ が増大するように調整することが好ましい。なお、多孔質炭素の構造体において、孔の構造は粒子表面が断面積が大きく、粒子内部に向かって断面積が小さくなる傾向がある。そのため、本発明の製造装置を用いる場合のように、窒素ガスで希釈した酸素のフローによる酸化を

行うことにより、自然と多孔質炭素の構造体の中心から表層にかけ、 x が増大するようになりやすい。

[0080] その後、格納容器から材料を取り出す。以上の工程により、多孔質炭素の構造体の内部に、アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物を分散した負極活物質粒子を作製することができる。

[0081] <リチウムイオン二次電池>

次に、上記した本発明の負極活物質を用いた非水電解質二次電池の具体例として、ラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池について説明する。

[0082] [ラミネートフィルム型二次電池の構成]

図3に示すラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池30は、主にシート状の外装部材35の内部に巻回電極体31が収納されたものである。この巻回電極体31は正極、負極間にセパレータを有し、巻回されたものである。また正極、負極間にセパレータを有し積層体を収納した場合も存在する。どちらの電極体においても、正極に正極リード32が取り付けられ、負極に負極リード33が取り付けられている。電極体の最外周部は保護テープにより保護されている。

[0083] 正負極リード32、33は、例えば、外装部材35の内部から外部に向かって一方向で導出されている。正極リード32は、例えば、アルミニウムなどの導電性材料により形成され、負極リード33は、例えば、ニッケル、銅などの導電性材料により形成される。

[0084] 外装部材35は、例えば、融着層、金属層、表面保護層がこの順に積層されたラミネートフィルムであり、このラミネートフィルムは融着層が電極体31と対向するように、2枚のフィルムの融着層における外周縁部同士が融着、又は、接着剤などで張り合わされている。融着部は、例えばポリエチレンやポリプロピレンなどのフィルムであり、金属部はアルミ箔などである。保護層は例えば、ナイロンなどである。

[0085] 外装部材35と正負極リードとの間には、外気侵入防止のため密着フィル

ム34が挿入されている。この材料は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン樹脂である。

[0086] 正極は、例えば、図2の負極10と同様に、正極集電体の両面又は片面に正極活物質層を有している。

[0087] 正極集電体は、例えば、アルミニウムなどの導電性材により形成されている。

[0088] 正極活物質層は、リチウムイオンの吸蔵放出可能な正極材のいずれか1種又は2種以上を含んでおり、設計に応じて正極結着剤、正極導電助剤、分散剤などの他の材料を含んでいてもよい。この場合、正極結着剤、正極導電助剤に関する詳細は、例えば既に記述した負極結着剤、負極導電助剤と同様である。

[0089] 正極材料としては、リチウム含有化合物が望ましい。このリチウム含有化合物は、例えばリチウムと遷移金属元素からなる複合酸化物、又はリチウムと遷移金属元素を有するリン酸化合物があげられる。これらの正極材の中でもニッケル、鉄、マンガン、コバルトの少なくとも1種以上を有する化合物が好ましい。これらの化学式として、例えば、 $\text{Li}_x\text{M}_1\text{O}_2$ あるいは $\text{Li}_y\text{M}_2\text{PO}_4$ で表される。式中、 M_1 、 M_2 は少なくとも1種以上の遷移金属元素を示す。 x 、 y の値は電池充放電状態によって異なる値を示すが、一般的に $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ で示される。

[0090] リチウムと遷移金属元素とを有する複合酸化物としては、例えば、リチウムコバルト複合酸化物(Li_xCoO_2)、リチウムニッケル複合酸化物(Li_xNiO_2)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物などが挙げられる。リチウムニッケルコバルト複合酸化物としては、例えばリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物(NCA)やリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物(NCM)などが挙げられる。

[0091] リチウムと遷移金属元素とを有するリン酸化合物としては、例えば、リチウム鉄リン酸化合物(LiFePO_4)あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物($\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($0 < u < 1$))などが挙げられる。これらの

正極材を用いれば、高い電池容量を得ることができるとともに、優れたサイクル特性も得ることができる。

[0092] [負極]

負極は、上記した図2のリチウムイオン二次電池用負極10と同様の構成を有し、例えば、集電体の両面に負極活物質層を有している。この負極は、正極活物質剤から得られる電気容量（電池としての充電容量）に対して、負極充電容量が大きくなることが好ましい。これにより、負極上でのリチウム金属の析出を抑制することができる。

[0093] 正極活物質層は、正極集電体の両面の一部に設けられており、同様に負極活物質層も負極集電体の両面の一部に設けられている。この場合、例えば、負極集電体上に設けられた負極活物質層は対向する正極活物質層が存在しない領域が設けられている。これは、安定した電池設計を行うためである。

[0094] 上記の負極活物質層と正極活物質層とが対向しない領域では、充放電の影響をほとんど受けることが無い。そのため、負極活物質層の状態が形成直後のまま維持され、これによって負極活物質の組成などを、充放電の有無に依存せずに再現性良く正確に調べることができる。

[0095] [セパレータ]

セパレータは正極と負極を隔離し、両極接触に伴う電流短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータは、例えば合成樹脂、あるいはセラミックからなる多孔質膜により形成されており、2種以上の多孔質膜が積層された積層構造を有してもよい。合成樹脂として例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。

[0096] [電解液]

活物質層の少なくとも一部、又は、セパレータには、液状の電解質（電解液）が含浸されている。この電解液は、溶媒中に電解質塩が溶解されており、添加剤など他の材料を含んでいてもよい。

[0097] 溶媒は、例えば、非水溶媒を用いることができる。非水溶媒としては、例

例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、1, 2-ジメトキシエタン又はテトラヒドロフランなどが挙げられる。この中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルのうちの少なくとも1種以上を用いることが望ましい。より良い特性が得られるからである。またこの場合、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどの高粘度溶媒と、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒を組み合わせることにより、より優位な特性を得ることができる。これは、電解質塩の解離性やイオン移動度が向上するためである。

[0098] 合金系負極を用いる場合、特に溶媒として、ハロゲン化鎖状炭酸エステル、又は、ハロゲン化環状炭酸エステルのうち少なくとも1種を含んでいることが望ましい。これにより、充放電時、特に充電時において、負極活物質表面に安定な被膜が形成される。ここで、ハロゲン化鎖状炭酸エステルとは、ハロゲンを構成元素として有する（少なくとも1つの水素がハロゲンにより置換された）鎖状炭酸エステルである。また、ハロゲン化環状炭酸エステルとは、ハロゲンを構成元素として有する（すなわち、少なくとも1つの水素がハロゲンにより置換された）環状炭酸エステルである。

[0099] ハロゲンの種類は特に限定されないが、フッ素が好ましい。これは、他のハロゲンよりも良質な被膜を形成するからである。また、ハロゲン数は多いほど望ましい。これは、得られる被膜がより安定的であり、電解液の分解反応が低減されるからである。

[0100] ハロゲン化鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ジフルオロメチルメチルなどが挙げられる。ハロゲン化環状炭酸エステルとしては、4-フルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オンなどが挙げられる。

[0101] 溶媒添加物として、不飽和炭素結合環状炭酸エステルを含んでいることが好ましい。充放電時に負極表面に安定な被膜が形成され、電解液の分解反応が抑制できるからである。不飽和炭素結合環状炭酸エステルとして、例えば

炭酸ビニレン又は炭酸ビニルエチレンなどが挙げられる。

[0102] また溶媒添加物として、スルトン（環状スルホン酸エステル）を含んでいことが好ましい。電池の化学的安定性が向上するからである。スルトンとしては、例えばプロパンスルトン、プロペンスルトンが挙げられる。

[0103] さらに、溶媒は、酸無水物を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性が向上するからである。酸無水物としては、例えば、プロパンジスルホン酸無水物が挙げられる。

[0104] 電解質塩は、例えば、リチウム塩などの軽金属塩のいずれか1種類以上含むことができる。リチウム塩として、例えば、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）などが挙げられる。

[0105] 電解質塩の含有量は、溶媒に対して 0.5 mol/kg 以上 2.5 mol/kg 以下であることが好ましい。高いイオン伝導性が得られるからである。

実施例

[0106] 以下、本発明の実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0107] （実施例1-1）

以下の手順により、負極活物質を作製し、さらに図3に示したラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池30を作製した。

[0108] 以下のようにして、設計圧力 0.1 MPa G 、筒形、直径 30 mm × 高さ 450 mm のニッケル合金（商品名ハステロイ）製の耐熱温度 500°C の格納容器（反応容器、真空容器とも称する）を用いて、負極活物質を製造した。まず、表面積（BET比表面積） $2483 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $1.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、粒径（ D_{50} ） $= 11 \mu\text{m}$ の多孔質炭素材（多孔質の炭素構造体）を準備した。次に、この多孔質炭素材を、上記格納容器に格納し、 -90 kPa まで真空引きを行った。次に、窒素で復圧し、窒素をフローした状態で 400°C まで外部ヒーターを使用し、加熱した。30分の加熱を終えた後に、 415°C に温度を上げ、モノシランガスを流し、内圧 0.001 MPa G で

、4時間堆積させた。このときのモノシランガスは水素と1：9で希釈されたものを使用した。その後、窒素ガスをフローしながら常温まで冷却した。25℃まで温度を下げた後に、窒素で20倍に希釈した酸素を導入し、材料温度が50℃以下となるように調整してSi-O結合を形成させた。次に、酸素を含む窒素を2時間流して、材料温度が30℃以下となったタイミングで、窒素ガスに切り替え、60分フローさせた後に、格納容器から材料を取り出して負極活物質とした。

[0109] [負極の作製]

上記のようにして作製した負極活物質(CVD-SiO_x-Cを含む活物質)、グラファイト、導電助剤1(カーボンナノチューブ、CNT)、導電助剤2(メジアン径が約50nmの炭素微粒子)、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロース(以下、CMCと称する)を、9.3：83.7：1：1：4：1の乾燥質量比で混合した後、純水で希釈し負極合剤スラリーとした。

[0110] また、負極集電体としては、厚さ15μmの電解銅箔を用いた。この電解銅箔には、炭素及び硫黄がそれぞれ70質量ppmの濃度で含まれていた。最後に、負極合剤スラリーを負極集電体に塗布し真空雰囲気中で100℃での1時間にわたる乾燥を行った。乾燥後の、負極の片面における単位面積あたりの負極活物質層の堆積量(面積密度とも称する)は7.0mg/cm²であった。

[0111] [試験用のコイン電池の組み立て]

次に、溶媒エチレンカーボネート(EC)及びジメチルカーボネート(DMC)を混合した後、電解質塩(六フッ化リン酸リチウム：LiPF₆)を溶解させて電解液を調製した。この場合には、溶媒の組成を体積比でEC：DMC=30：70とし、電解質塩の含有量を溶媒に対して1mol/kgとした。添加剤として、ビニレンカーボネート(VC)とフルオロエチレンカーボネート(FEC)をそれぞれ、1.0質量%、2.0質量%の量で添加した。

[0112] 次に、以下のようにしてコイン電池を組み立てた。最初に厚さ 1 mm の Li 箔を直径 16 mm に打ち抜き、アルミクラッドに張り付けた。

[0113] 次に、先に得られた負極を直径 15 mm に打ち抜き、これを、セパレータを介して、アルミクラッドに貼り付けた Li 箔と向い合せ、電解液注液後、2032 コイン電池を作製した。

[0114] [初回効率の測定]

初回効率は以下の条件で測定した。まず、作製した初回効率試験用のコイン電池に対し、充電レートを 0.03 C 相当とし、CCCV モードで充電（初回充電）を行った。CV は 0 V で終止電流は 0.04 mA とした。次に、放電レートを同様に 0.03 C とし、放電終止電圧を 1.2 V として、CC 放電（初回放電）を行った。

[0115] 初期充放電特性を調べる場合には、初回効率（以下では初期効率と呼ぶ場合もある）を算出した。初回効率は、 $\text{初回効率}(\%) = (\text{初回放電容量} / \text{初回充電容量}) \times 100$ で表される式から算出した。

[0116] [リチウムイオン二次電池の製造及び電池評価]

得られた初期データから、負極の利用率が 95 % となるように対正極を設計した。利用率は、対極 Li で得られた正負極の容量から、下記式に基づいて算出した。

$$\text{利用率} = (\text{正極容量} - \text{負極ロス}) / (\text{負極容量} - \text{負極ロス}) \times 100$$

この設計に基づいて実施例及び比較例の各々のリチウムイオン二次電池（図 3 に示したようなリチウムイオン二次電池）を製造した。実施例及び比較例の各々のリチウムイオン二次電池について、電池評価を行った。

[0117] サイクル特性については、以下のようにして調べた。最初に、電池安定化のため 25 °C の雰囲気下、0.2 C で 2 サイクル充放電を行い、2 サイクル目の放電容量を測定した。電池サイクル特性は 3 サイクル目の放電容量から計算し、1000 サイクル数で電池試験を止めた。充電 0.7 C、放電 0.5 C で充放電を行った。充電電圧は 4.3 V、放電終止電圧は 2.5 V、充電終止レートは 0.07 C とした。また、高速充電特性は、電池サイクル特

性は3サイクル目の放電容量から計算し、500サイクル数で電池試験を止めた。充電4C、放電0.5Cで充放電を行った。充電終止電圧は4.3V、放電終止電圧は2.5V、充電終止レートは0.07Cとした。

[0118] 実施例1-1の製造装置の構成及び動作条件を表1、表2に示した。

[0119] [表1]

	設計圧 [MPaG]	耐熱温度 [°C]	容器形状	容器サイズ (直径[mm]× 高さ[mm])	内容積 [m ³]	PV	運転時内圧 [MPaG]	運転時温度 [°C]
実施例 1-1	0.1	500	筒状	直径30× 高さ450	0.0003	0.00003	0.001	415

[0120] [表2]

	ガス シラン/ クロロシラン	シランガス種				シラン:H ₂ 比率	攪拌機構	回転機構	傾斜	拡散機構
		モノ	ジ	トリ	テトラ					
実施例 1-1	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし

[0121] 実施例1-1で製造した負極活物質は、以下の特性を有していた。

- ・1000サイクル維持率・・・80%
- ・1.2Vにおける単体容量・・・1940mAh/g
- ・1.2Vにおける初回効率・・・88%
- ・4C充電における500サイクル維持率・・・80%
- ・Si⁰⁺のグレインサイズ・・・1.4nm
- ・低価数部SiO_xの径・・・25nm
- ・SiO_xの価数・・・0~2価 0<x<0.7

このように、実施例1-1では、負極活物質として良好なものを製造することができた。

[0122] [実施例2-1~2-11]

実施例2-1~2-11の製造装置の構成及び動作条件を表3、表4に示した。なお、実施例1-1も併記した。表中に示したように、実施例1-1の負極活物質の製造装置と比べて、処理温度と運転圧力を変更した。

[0123]

[表3]

	設計圧 [MPaG]	耐熱温度 [°C]	容器形状	容器サイズ (直径[mm]× 高さ[mm])	内容積 [m³]	PV	運転時内圧 [MPaG]	運転時温度 [°C]
実施例 1-1	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 2-1	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	400
実施例 2-2	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	410
実施例 2-3	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	430
実施例 2-4	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	440
実施例 2-5	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	445
実施例 2-6	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	450
実施例 2-7	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.005	415
実施例 2-8	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.01	415
実施例 2-9	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 2-10	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 2-11	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415

[0124] [表4]

	ガス シラン/ クロロシラン	シランガス種				シラン:H ₂ 比率	攪拌機構	回転機構	傾斜	拡散機構
		モノ	ジ	トリ	テトラ					
実施例 1-1	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 2-1	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 2-2	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 2-3	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 2-4	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 2-5	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 2-6	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 2-7	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 2-8	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 2-9	シラン	100%	0%	0%	0%	1:5	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 2-10	シラン	100%	0%	0%	0%	1:3	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 2-11	シラン	100%	0%	0%	0%	1:1	なし	なし	傾斜機構 0°	なし

[0125] 実施例 2-1～2-11 では、いずれも実施例 1-1 と同等の良好なサンプルが得られた。従って、処理温度 400～450℃で良好なサンプルが得られることがわかったため、負極活物質の製造装置 1 の耐熱温度は 500℃の材料でよいことがわかる。また、系内圧力は 0.01 MPaG で十分であることから設計圧力は 0.1 MPaG でよいことがわかる。

[0126] [実施例 3－1～3－6、比較例 3－1]

実施例 3－1～3－6、比較例 3－1 の製造装置の構成及び動作条件を表 5、表 6 に示した。なお、実施例 1－1 も併記した。表中に示したように、実施例 1－1 の負極活物質の製造装置と比べて、負極活物質の製造装置 1 の反応容器サイズと設計圧力を変更した。

[0127] [表5]

	設計圧 [MPaG]	耐熱温度 [°C]	容器形状	容器サイズ (直径[mm]× 高さ[mm])	内容積 [m³]	PV	運転時内圧 [MPaG]	運転時温度 [°C]
実施例 1-1	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 3-1	0.1	500	筒状	直径 75× 高さ 1150	0.005	0.0005	0.001	415
実施例 3-2	0.1	500	筒状	直径 100× 高さ 650	0.005	0.0005	0.001	415
実施例 3-3	0.1	500	筒状	直径 120× 高さ 1200	0.021	0.0021	0.001	415
実施例 3-4	0.1	500	筒状	直径 175× 高さ 850	0.021	0.0021	0.001	415
実施例 3-5	0.15	500	筒状	直径 120× 高さ 1200	0.021	0.00315	0.015	415
実施例 3-6	0.19	500	筒状	直径 120× 高さ 1200	0.021	0.00399	0.019	415
比較例 3-1	0.2	500	筒状	直径 120× 高さ 1200	0.021	0.0042	0.02	415

[0128] [表6]

	ガス シラン/ クロロシラン	シランガス種				シラン:H ₂ 比率	攪拌機構	回転機構	傾斜	拡散機構
		モノ	ジ	トリ	テトラ					
実施例 1-1	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 3-1	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 3-2	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 3-3	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 3-4	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 3-5	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 3-6	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
比較例 3-1	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし

[0129] 実施例 3－1～3－4 では、いずれも実施例 1－1 と同等の良好なサンプルが得られた。従って、負極活物質の製造装置 1 の反応容器サイズは、筒状で大きくしても問題がないことがわかり、径と長さの比が異なっても問題ないことがわかった。実施例 3－5～3－6 では、製造装置 1 の系内圧力を上げるべく、設計圧を上げて処理した。系内圧力を上げることで供給ガス流量が多くなり粉飛散が多くなってしまい、回収量減につながってしまった。た

だし、サンプルは実施例 1 - 1 と同等の良好なサンプルが得られた。

[0130] 比較例 3 - 1 では、設計圧力をあげることで容器に板厚が増してしまい、コスト増につながり、容器製作に長時間かかることから現実的ではないと判断し製作を断念した。

[0131] [実施例 4 - 1 ~ 4 - 5]

実施例 4 - 1 ~ 4 - 6 の製造装置の構成及び動作条件を表 7、表 8 に示した。なお、実施例 1 - 1 も併記した。表中に示したように、実施例 1 - 1 の負極活物質の製造装置と比べて、耐熱温度を上げた。これは、反応容器の材質をステンレス鋼や耐熱鋳鋼に変えて、又はニッケル合金と併用して実現した。

[0132] [表7]

	設計圧 [MPaG]	耐熱温度 [°C]	容器形状	容器サイズ (直径[mm]× 高さ[mm])	内容積 [m ³]	PV	運転時内圧 [MPaG]	運転時温度 [°C]
実施例 1-1	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 4-1	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 4-2	0.1	750	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 4-3	0.1	1000	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 4-4	0.1	1100	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 4-5	0.1	1200	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415

[0133] [表8]

	ガス シラン/ クロロシラン	シランガス種				シラン:H ₂ 比率	攪拌機構	回転機構	傾斜	拡散機構
		モノ	ジ	トリ	テトラ					
実施例 1-1	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 4-1	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 4-2	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 4-3	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 4-4	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 4-5	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし

[0134] 実施例 4 - 1 ~ 4 - 6 では、いずれも実施例 1 - 1 と同等の良好なサンプルが得られた。従って、容器材質を変えても特に影響なく良好なサンプルが得られた。

[0135] [実施例 5 - 1 ~ 5 - 3]

実施例 5-1～5-3 の製造装置の構成及び動作条件を表 9、表 10 に示した。なお、実施例 1-1 も併記した。表中に示したように、実施例 5-1～5-3 では、初期にクロロシランガスを 1050℃ で供給し、その後、モノシランガスを 415℃ で供給した。クロロシランガスとして、実施例 5-1 ではトリクロロシランを、実施例 5-2 ではジクロロシランを、実施例 5-3 ではジクロロシランとトリクロロシランを半々としたガスを用いた。実施例 5-1～5-3 の製造装置 1 の材質は塩素に耐性がある耐熱鋳鋼を使用した。

[0136] [表9]

	設計圧 [MPaG]	耐熱温度 [°C]	容器形状	容器サイズ (直径[mm]× 高さ[mm])	内容積 [m³]	PV	運転時内圧 [MPaG]	運転時温度 [°C]
実施例 1-1	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 5-1	0.1	1100	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	1050→415
実施例 5-2	0.1	1100	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	1050→415
実施例 5-3	0.1	1100	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	1050→415

[0137] [表10]

	ガス シラン/ クロロシラン	シランガス種				シラン:H ₂ 比率	攪拌機構	回転機構	傾斜	拡散機構
		モノ	ジ	トリ	テトラ					
実施例 1-1	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 5-1	クロロ シラン	0%→ 100%	0%	100% →0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 5-2	クロロ シラン	0%→ 100%	100% →0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 5-3	クロロ シラン	0%→ 100%	50% →0%	50% →0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし

[0138] 実施例 5-1～5-3 では、いずれも実施例 1-1 と同等の良好なサンプルが得られた。従って、1000℃程度でクロロシランガスを原料として用いることができることがわかった。

[0139] [実施例 6-1～6-3]

実施例 6-1～6-3 の製造装置の構成及び動作条件を表 11、表 12 に示した。なお、実施例 1-1 も併記した。表中に示したように、実施例 1-1 の負極活物質の製造装置と比べて、反応容器内の軸に攪拌機構を追加した。各実施例でスクリー、攪拌翼、ブレードをそれぞれ用いた。

[0140]

[表11]

	設計圧 [MPaG]	耐熱温度 [°C]	容器形状	容器サイズ (直径[mm]× 高さ[mm])	内容積 [m³]	PV	運転時内圧 [MPaG]	運転時温度 [°C]
実施例 1-1	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 6-1	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 6-2	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 6-3	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415

[0141] [表12]

	ガス シラン/ クロロシラン	シランガス種				シラン:H ₂ 比率	攪拌機構	回転機構	傾斜	拡散機構
		モノ	ジ	トリ	テトラ					
実施例 1-1	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 6-1	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	スクリー	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 6-2	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	攪拌翼	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 6-3	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	ブレード	なし	傾斜機構 0°	なし

[0142] 実施例 6-1～6-3 では、いずれも実施例 1-1 と同等の良好なサンプルが得られた。また、各実施例でスクリー（実施例 6-1）、攪拌翼（実施例 6-2）、ブレード（実施例 6-3）をそれぞれ用いたところ、スクリー（実施例 6-1）が一番バラツキを抑制できた。粉の全体攪拌可能なスクリーが良かったものと考えられる。

[0143] [実施例 7-1～7-2]

実施例 7-1～7-2 の製造装置の構成及び動作条件を表 13、表 14 に示した。なお、実施例 1-1 も併記した。表中に示したように、実施例 7-1 では、実施例 1-1 の負極活物質の製造装置と比べて、反応容器自体を回す回転機構を追加した。実施例 7-2 では、実施例 1-1 の負極活物質の製造装置と比べて、反応容器自体を回す回転機構と、攪拌機構としてスクリーを追加した。

[0144] [表13]

	設計圧 [MPaG]	耐熱温度 [°C]	容器形状	容器サイズ (直径[mm]× 高さ[mm])	内容積 [m³]	PV	運転時内圧 [MPaG]	運転時温度 [°C]
実施例 1-1	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 7-1	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 7-2	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415

[0145] [表14]

	ガス シラン/ クロロシラン	シランガス種				シラン:H ₂ 比率	攪拌機構	回転機構	傾斜	拡散機構
		モノ	ジ	トリ	テトラ					
実施例 1-1	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 7-1	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	あり	傾斜機構 0°	なし
実施例 7-2	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	スクリー	あり	傾斜機構 0°	なし

実施例 7-1～7-2 では、いずれも実施例 1-1 と同等の良好なサンプルが得られた。また、回転機構だけ（実施例 7-1）では粉の動き方は限定的だがスクリーと併用すること（実施例 7-2）で効果がより高まることがわかった。反応容器自体にバッフルプレートをつけても良い。

[0146] [実施例 8-1～8-8]

実施例 8-1～8-8 の製造装置の構成及び動作条件を表 15、表 16 に示した。なお、実施例 6-1、7-2 も併記した。表中に示したように、実施例 6-1 又は実施例 7-2 の負極活物質の製造装置と比べて、反応容器全体を傾斜できるような機構を追加した。

[0147] [表15]

	設計圧 [MPaG]	耐熱温度 [°C]	容器形状	容器サイズ (直径[mm]× 高さ[mm])	内容積 [m ³]	PV	運転時内圧 [MPaG]	運転時温度 [°C]
実施例 6-1	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 8-1	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 8-2	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 8-3	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 8-4	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 7-2	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 8-5	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 8-6	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 8-7	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 8-8	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415

[0148]

[表16]

	ガス シラン/ クロロシラン	シランガス種				シラン:H ₂ 比率	攪拌機構	回転機構	傾斜	拡散機構
		モノ	ジ	トリ	テトラ					
実施例 6-1	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	スクリー	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 8-1	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	スクリー	なし	傾斜機構 15°	なし
実施例 8-2	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	スクリー	なし	傾斜機構 30°	なし
実施例 8-3	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	スクリー	なし	傾斜機構 45°	なし
実施例 8-4	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	スクリー	なし	傾斜機構 60°	なし
実施例 7-2	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	スクリー	あり	傾斜機構 0°	なし
実施例 8-5	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	スクリー	あり	傾斜機構 15°	なし
実施例 8-6	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	スクリー	あり	傾斜機構 30°	なし
実施例 8-7	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	スクリー	あり	傾斜機構 45°	なし
実施例 8-8	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	スクリー	あり	傾斜機構 60°	なし

[0149] 実施例 8-1～8-8 では、いずれも実施例 1-1 と同等の良好なサンプルが得られた。また、傾斜をつけることで系内での粉の移動が促進され、均一性が飛躍的に向上した。傾斜確度は粉の安息角付近でバラツキが抑えられる結果となった。

[0150] [実施例 9-1～9-3]

実施例 9-1～9-3 の製造装置の構成及び動作条件を表 17、表 18 に示した。なお、実施例 1-1 も併記した。表中に示したように、実施例 1-1 の負極活物質の製造装置と比べて、ガス導入ノズルの先端にガス拡散機構を追加した。ガス拡散機構として、スパージャー、焼結金属、メッシュを加えた。

[0151] [表17]

	設計圧 [MPaG]	耐熱温度 [°C]	容器形状	容器サイズ (直径[mm]× 高さ[mm])	内容積 [m ³]	PV	運転時内圧 [MPaG]	運転時温度 [°C]
実施例 1-1	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 9-1	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 9-2	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415
実施例 9-3	0.1	500	筒状	直径 30× 高さ 450	0.0003	0.00003	0.001	415

[0152]

[表18]

	ガス シラン/ クロロシラン	シランガス種				シラン:H ₂ 比率	攪拌機構	回転機構	傾斜	拡散機構
		モノ	ジ	トリ	テトラ					
実施例 1-1	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	なし
実施例 9-1	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	スパージャー
実施例 9-2	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	焼結金属
実施例 9-3	シラン	100%	0%	0%	0%	1:9	なし	なし	傾斜機構 0°	メッシュ

[0153] 実施例 9-1～9-3 では、いずれも実施例 1-1 と同等の良好なサンプルが得られた。また、ガス導入ノズルの先端にガス拡散機構を追加した結果、スパージャー、焼結金属、メッシュいずれも均一性に改善が見られた。拡散機構でガスが分散され、系内により均一にいきわたるようになったものと考えられる。

[0154] 本明細書は、以下の態様を包含する。

[1] : 負極活物質粒子を有する負極活物質を製造するための負極活物質の製造装置であって、

製造する前記負極活物質に含まれる前記負極活物質粒子は、多孔質炭素の構造体を含み、

前記多孔質炭素の構造体の内部に、アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物、若しくは、多結晶シリコンとその酸化物、又は、前記アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物及び多結晶シリコンとその酸化物の両方、が分散物質として分散されており、

前記低価数ナノシリコン酸化物は、 SiO_x : $x < 1.0$ の各状態を含み、

前記低価数ナノシリコン酸化物は、断面 TEM 図で画像処理して求めた粒径が、平均 50 nm 以下であるものであり、

前記負極活物質の製造装置は、前記多孔質炭素の構造体を内部に保持することができる構造を有し、該内部に保持した多孔質炭素の構造体に対して、前記分散物質の原料ガスが供給される構造を有しており、

前記負極活物質の製造装置において、設計圧力 P [MPaG] とするとき

、装置内部の内容積 V [m^3] が、 $P V \leq 0.004$ の範囲に入るように構成されており、

前記負極活物質の製造装置は加熱機構を有し、該加熱機構は $300 \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲で加熱することができるものであることを特徴とする負極活物質の製造装置。

[2] : 前記設計圧力 P が $0.001 \sim 1 \text{ MPa G}$ の範囲であり、前記容積 V が $0.0001 \sim 1 \text{ m}^3$ の範囲である上記[1]の負極活物質の製造装置

[3] : 前記原料ガスがシラン系ガスである上記[1]又は上記[2]の負極活物質の製造装置。

[4] : 前記シラン系ガスが、モノシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、テトラクロロシランのうち少なくとも1種である上記[3]の負極活物質の製造装置。

[5] : 前記内部に保持した前記多孔質炭素の構造体を攪拌させる攪拌機構を有するものである上記[1]から上記[4]のいずれかの負極活物質の製造装置。

[6] : 前記攪拌機構が、スクリー、攪拌翼、ブレードから選ばれる一つ以上の機構を有するものである上記[5]の負極活物質の製造装置。

[7] : 前記負極活物質の製造装置の装置全体を回転させる機構を有するものである上記[1]から上記[6]のいずれかの負極活物質の製造装置。

[8] : 前記負極活物質の製造装置の装置全体を傾斜させる機構を有するものである上記[1]から上記[7]のいずれかの負極活物質の製造装置。

[9] : 前記原料ガスを導入するための原料ガス導入管の先端にガス拡散装置を有するものである上記[1]から上記[8]のいずれかの負極活物質の製造装置。

[10] : 前記ガス拡散装置がスパージャー、焼結金属、メッシュから選ばれる一つ以上の機構を有するものである上記[9]の負極活物質の製造装置。

[11] : 上記[1]から上記[10]のいずれかの負極活物質の製造装

置を用いて、負極活物質粒子を有する負極活物質を製造する方法であって、
多孔質炭素の構造体を準備するステップと、

前記多孔質炭素の構造体に対して加熱下でシラン系ガスを流すことにより、
前記多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させるステップと、

前記多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させた材料を、50℃以下に冷却するステップと、

前記冷却後、前記多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させた材料の温度が50℃以下を維持するように調整した状態で、前記多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させた材料に、窒素ガスで20倍に希釈した酸素を導入することにより、前記シリコンの少なくとも一部を低価数ナノシリコン酸化物に変化させるステップと

を有し、これにより、

前記多孔質炭素の構造体の内部に、アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物、若しくは、多結晶シリコンとその酸化物、又は、前記アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物及び多結晶シリコンとその酸化物の両方、が分散物質として分散した負極活物質粒子を製造することを特徴とする負極活物質の製造方法。

[0155] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

請求の範囲

- [請求項1] 負極活物質粒子を有する負極活物質を製造するための負極活物質の製造装置であって、
- 製造する前記負極活物質に含まれる前記負極活物質粒子は、多孔質炭素の構造体を含み、
- 前記多孔質炭素の構造体の内部に、アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物、若しくは、多結晶シリコンとその酸化物、又は、前記アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物及び多結晶シリコンとその酸化物の両方、が分散物質として分散されており、
- 前記低価数ナノシリコン酸化物は、 SiO_x ： $x < 1.0$ の各状態を含み、
- 前記低価数ナノシリコン酸化物は、断面TEM図で画像処理して求めた粒径が、平均50nm以下であるものであり、
- 前記負極活物質の製造装置は、前記多孔質炭素の構造体を内部に保持することができる構造を有し、該内部に保持した多孔質炭素の構造体に対して、前記分散物質の原料ガスが供給される構造を有しており、
- 前記負極活物質の製造装置において、設計圧力 P [MPaG] とするとき、装置内部の内容積 V [m^3] が、 $PV \leq 0.004$ の範囲に入るように構成されており、
- 前記負極活物質の製造装置は加熱機構を有し、該加熱機構は300～1200℃の範囲で加熱することができるものであることを特徴とする負極活物質の製造装置。
- [請求項2] 前記設計圧力 P が0.001～1MPaGの範囲であり、前記容積 V が0.0001～1 m^3 の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の負極活物質の製造装置
- [請求項3] 前記原料ガスがシラン系ガスであることを特徴とする請求項1に記載の負極活物質の製造装置。

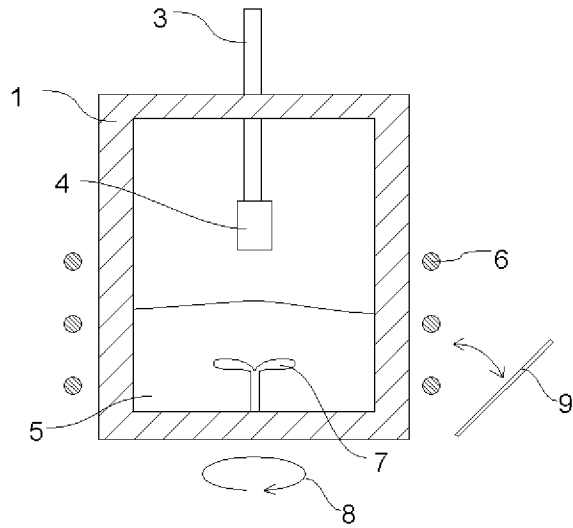
- [請求項4] 前記シラン系ガスが、モノシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、テトラクロロシランのうち少なくとも1種であることを特徴とする請求項3に記載の負極活物質の製造装置。
- [請求項5] 前記内部に保持した前記多孔質炭素の構造体を攪拌させる攪拌機構を有するものであることを特徴とする請求項1に記載の負極活物質の製造装置。
- [請求項6] 前記攪拌機構が、スクリー、攪拌翼、ブレードから選ばれる一つ以上の機構を有するものであることを特徴とする請求項5に記載の負極活物質の製造装置。
- [請求項7] 前記負極活物質の製造装置の装置全体を回転させる機構を有するものであることを特徴とする請求項1に記載の負極活物質の製造装置。
- [請求項8] 前記負極活物質の製造装置の装置全体を傾斜させる機構を有するものであることを特徴とする請求項1に記載の負極活物質の製造装置。
- [請求項9] 前記原料ガスを導入するための原料ガス導入管の先端にガス拡散装置を有するものであることを特徴とする請求項1に記載の負極活物質の製造装置。
- [請求項10] 前記ガス拡散装置がスパージャー、焼結金属、メッシュから選ばれる一つ以上の機構を有するものであることを特徴とする請求項9に記載の負極活物質の製造装置。
- [請求項11] 請求項1から請求項10に記載の負極活物質の製造装置を用いて、負極活物質粒子を有する負極活物質を製造する方法であって、
多孔質炭素の構造体を準備するステップと、
前記多孔質炭素の構造体に対して加熱下でシラン系ガスを流すことにより、前記多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させるステップと、
前記多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させた材料を、50℃以下に冷却するステップと、
前記冷却後、前記多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させ

た材料の温度が50℃以下を維持するように調整した状態で、前記多孔質炭素の構造体の内部にシリコンを堆積させた材料に、窒素ガスで20倍に希釈した酸素を導入することにより、前記シリコンの少なくとも一部を低価数ナノシリコン酸化物に変化させるステップと

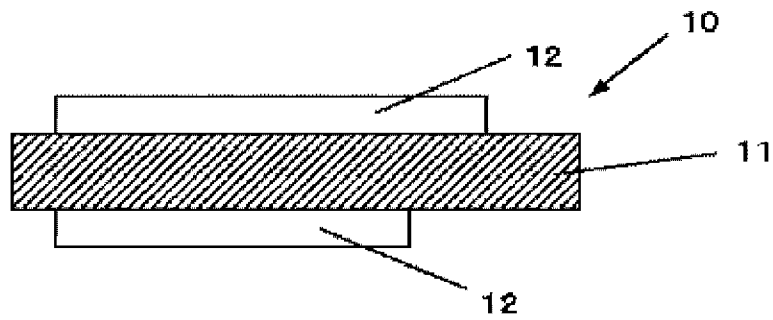
を有し、これにより、

前記多孔質炭素の構造体の内部に、アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物、若しくは、多結晶シリコンとその酸化物、又は、前記アモルファス状の低価数ナノシリコン酸化物及び多結晶シリコンとその酸化物の両方、が分散物質として分散した負極活物質粒子を製造することを特徴とする負極活物質の製造方法。

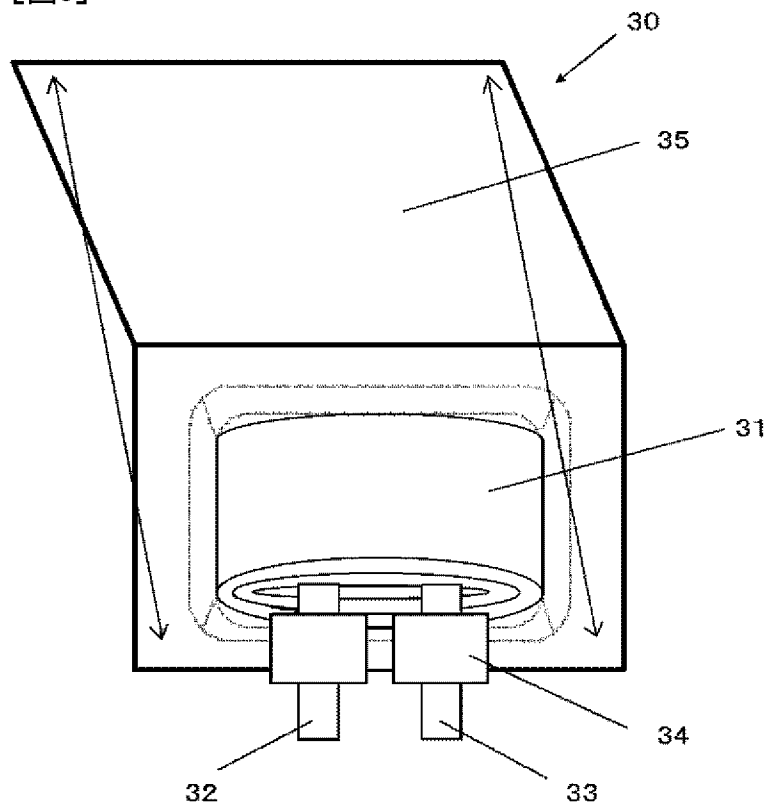
[図1]



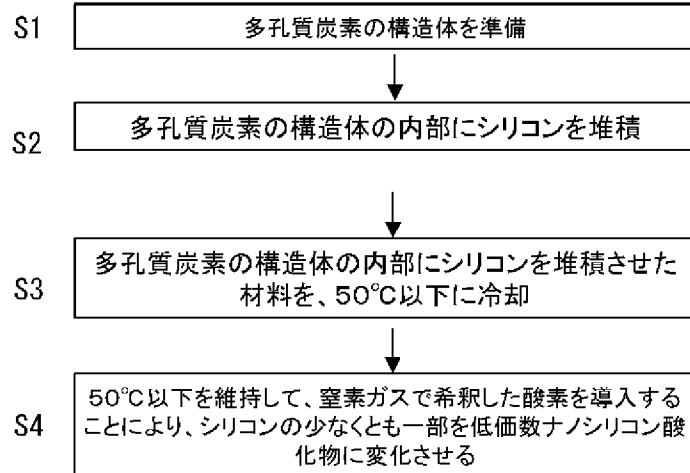
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/045335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/48 (2010.01)i; H01M 4/36 (2006.01)i; H01M 4/38 (2006.01)i FI: H01M4/48; H01M4/36 A; H01M4/36 E; H01M4/38 Z 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) H01M4/48; H01M4/36; H01M4/38 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 1971-2025 Registered utility model specifications of Japan 1996-2025 Published registered utility model applications of Japan 1994-2025 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 2023-537954 A (GROUP 14 TECHNOLOGIES, INC.) 06 September 2023 (2023-09-06)	1-11
A	CN 113078318 A (GUANGDONG KAIJIN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 July 2021 (2021-07-06)	1-11
A	CN 114864909 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 05 August 2022 (2022-08-05)	1-11
A	WO 2022/250109 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 01 December 2022 (2022-12-01)	1-11
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 February 2025		Date of mailing of the international search report 04 March 2025
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/045335

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2023-537954	A	06 September 2023	US	2023/0304146	A1	
				WO	2022/035879	A1	
				CN	116323481	A	
				KR	10-2023-0052901	A	

CN	113078318	A	06 July 2021	JP	2023-522139	A	
				US	2022/0310989	A1	
				WO	2022/198804	A1	
				DE	102022102273	A	
				KR	10-2022-0134738	A	

CN	114864909	A	05 August 2022	WO	2023/241148	A1	

WO	2022/250109	A1	01 December 2022	US	2024/0250242	A1	
				EP	4350809	A1	
				CN	117321797	A	
				KR	10-2024-0014046	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i
FI: H01M4/48; H01M4/36 A; H01M4/36 E; H01M4/38 Z

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））

H01M4/48; 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 - 2025年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2025年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2025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 2023-537954 A（グループ14・テクノロジーズ・インコーポレイテッド） 06.09.2023（2023 - 09 - 06）	1-11
A	CN 113078318 A（GUANGDONG KAIJIN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.）06.07.2021 （2021 - 07 - 06）	1-11
A	CN 114864909 A（ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.）05.08.2022（2022 - 08 - 05）	1-11
A	WO 2022/250109 A1（昭和電工株式会社）01.12.2022（2022 - 12 - 01）	1-11

☐ 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
“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
“I” 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
14. 02. 2025

国際調査報告の発送日
04. 03. 2025

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）

小森 利永子 4M 4491

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/JP2024/045335

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2023-537954	A	06.09.2023	US	2023/0304146	A1	
				WO	2022/035879	A1	
				CN	116323481	A	
				KR	10-2023-0052901	A	

CN	113078318	A	06.07.2021	JP	2023-522139	A	
				US	2022/0310989	A1	
				WO	2022/198804	A1	
				DE	102022102273	A	
				KR	10-2022-0134738	A	

CN	114864909	A	05.08.2022	WO	2023/241148	A1	

WO	2022/250109	A1	01.12.2022	US	2024/0250242	A1	
				EP	4350809	A1	
				CN	117321797	A	
				KR	10-2024-0014046	A	
