

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成 26 年 1 月 16 日 (2014.1.16)

【公開番号】特開 2013-235684 (P2013-235684A)

【公開日】平成 25 年 11 月 21 日 (2013.11.21)

【年通号数】公開・登録公報 2013-063

【出願番号】特願 2012-106309 (P2012-106309)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

H 0 1 M 4/38 (2006.01)

H 0 1 M 4/42 (2006.01)

H 0 1 M 4/46 (2006.01)

H 0 1 M 4/134 (2010.01)

H 0 1 M 4/56 (2006.01)

H 0 1 M 4/583 (2010.01)

H 0 1 M 10/0525 (2010.01)

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

【 F I 】

H 0 1 M 4/62 Z N M Z

H 0 1 M 4/38 Z

H 0 1 M 4/42

H 0 1 M 4/46

H 0 1 M 4/02 1 0 5

H 0 1 M 4/56

H 0 1 M 4/58 1 0 2

H 0 1 M 10/00 1 0 3

H 0 1 M 4/36 C

H 0 1 M 4/36 B

【手続補正書】

【提出日】平成 25 年 11 月 22 日 (2013.11.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電体上に活物質層を有し、

前記活物質層中に、造粒体と、ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール、ポリアミドイミド、ポリアミドのいずれか 1 種以上の塗布用結着剤と、を少なくとも含み、

前記造粒体中に、活物質粒子と、造粒用結着剤とを少なくとも含み、

前記活物質粒子が、元素 A と元素 D とを含むナノサイズ粒子であり、

前記元素 A が Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In および Zn からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素であり、

前記元素 D が Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、ランタノイド元素 (Pm を除く)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素であり、

前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A の単体または固溶体である第 1 の相と、前記元素 A

と前記元素 D との化合物である第 2 の相を少なくとも有し、
前記第 1 の相と前記第 2 の相が、界面を介して接合している
 ことを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

【請求項 2】

前記造粒用結着剤が、ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシシルメチルセルロース、ポリアクリル酸のいずれか一つ以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 3】

さらに、前記造粒体に、導電助剤として、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンファイバーのいずれか一つ以上を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 4】

さらに、前記活物質層中に、導電助剤として、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンファイバーのいずれか一つ以上を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 5】

前記元素 A が、Si であり、

前記元素 D が、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ba、Hf、Ta、W および Ir からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 6】

前記第 2 の相が DA_x ($1 < x \leq 3$) なる化合物であることを特徴とする請求項 1 または請求項 4 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 7】

さらに、前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A と前記元素 D との化合物である第 3 の相を有し、

前記第 3 の相は、前記第 1 の相中に分散していることを特徴とする請求項 1 ～ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 8】

前記第 1 の相が主として結晶質シリコンであり、前記第 2 の相および / または前記第 3 の相が結晶質シリサイドであることを特徴とする請求項 1 ～ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 9】

前記ナノサイズ粒子は、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、ランタノイド元素 (Pm を除く)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素である元素 D' をさらに含み、

前記元素 D' が、前記第 2 の相を構成する前記元素 D とは種類の異なる元素であり、

前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A と前記元素 D' との化合物である第 4 の相をさらに有し、

前記第 1 の相と前記第 4 の相が、界面を介して接合しており、

前記第 4 の相が、前記ナノサイズ粒子の外表面に露出している

ことを特徴とする請求項 1 ～ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 10】

集電体上に活物質層を有し、

前記活物質層中に、造粒体と、ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール、ポリアミドイミド、ポリアミドのいずれか 1 種以上の塗布用結着剤と、を少なくとも含み、

前記造粒体中に、活物質粒子と、造粒用結着剤とを少なくとも含み、

前記活物質粒子が、元素 A と元素 M とを含むナノサイズ粒子であり、

前記元素 A が Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In および Zn からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素であり、

前記元素 M が Cu、Ag および Au からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素であり、

前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A の単体または固溶体である第 6 の相と、前記元素 A と前記元素 M との化合物または前記元素 M の単体もしくは固溶体である第 7 の相を有し、

前記第 6 の相と前記第 7 の相とは、界面を介して接合していることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

【請求項 11】

前記第 7 の相が MA_x ($x = 1, 3 < x$) なる化合物であることを特徴とする請求項 10 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 12】

前記ナノサイズ粒子は、Cu、Ag および Au からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素 M' をさらに含み、

前記元素 M' が、前記第 7 の相を構成する前記元素 M とは種類の異なる元素であり、

前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A と前記元素 M' との化合物または前記元素 M' の単体もしくは固溶体である第 8 の相をさらに有し、

前記第 6 の相と前記第 8 の相とは、界面を介して接合しており、

前記第 8 の相が、前記ナノサイズ粒子の外表面に露出しており、

前記第 8 の相が、界面以外が球面状の表面を有する

ことを特徴とする請求項 10 または請求項 11 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 13】

前記ナノサイズ粒子は、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、ランタノイド元素 (Pm を除く)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素である元素 D をさらに含み、

前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A と前記元素 D との化合物である第 9 の相をさらに有し、

前記第 6 の相と前記第 9 の相が、界面を介して接合しており、

前記第 9 の相が、前記ナノサイズ粒子の外表面に露出している

ことを特徴とする請求項 10 ~ 請求項 12 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 14】

前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A と前記元素 D との化合物である第 10 の相をさらに有し、

前記第 10 の相の一部または全部が、前記第 6 の相に覆われていることを特徴とする請求項 10 ~ 請求項 13 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 15】

前記ナノサイズ粒子は、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、ランタノイド元素 (Pm を除く)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素である元素 D' をさらに含み、

前記元素 D' が、前記第 9 の相を構成する前記元素 D とは種類の異なる元素であり、

前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A と前記元素 D' との化合物である第 11 の相をさらに有し、

前記第 6 の相と前記第 11 の相が、界面を介して接合しており、

前記第 11 の相が、前記ナノサイズ粒子の外表面に露出している

ことを特徴とする請求項 13 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 16】

前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A と前記元素 D との化合物である第 12 の相をさらに有し、

前記第 12 の相の一部または全部が、前記第 6 の相に覆われていることを特徴とする請求項 15 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 17】

集電体上に活物質層を有し、

前記活物質層中に、造粒体と、ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール、ポリアミドイミド、ポリアミドのいずれか 1 種以上の塗布用結着剤と、を少なくとも含み、

前記造粒体中に、活物質粒子と、造粒用結着剤とを少なくとも含み、

前記活物質粒子が、元素 A₁ と元素 A₂ と元素 D とを含むナノサイズ粒子であり、元素 A₁ と元素 A₂ は、Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In および Zn からなる群より選ばれた 2 種の元素であり、

元素 D は、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、ランタノイド元素（Pm を除く）、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素であり、

前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A₁ の単体または固溶体である第 13 の相と、前記元素 A₂ の単体または固溶体である第 14 の相と、前記元素 A₁ と前記元素 D との化合物である第 15 の相とを有し、

前記第 13 の相と前記第 14 の相とが、界面を介して接合しており、

前記第 13 の相と前記第 15 の相とが、界面を介して接合していることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

【請求項 18】

前記元素 A₁ と元素 A₂ とが、Si、Sn、Al からなる群より選ばれた 2 種の元素であり、

前記元素 D が、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh および Ba からなる群より選ばれた 1 種の元素であることを特徴とする請求項 17 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 19】

前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A - 1 と前記元素 D との化合物である第 16 の相をさらに有し、

前記第 16 の相の一部または全部が、前記第 13 の相に覆われていることを特徴とする請求項 17 または請求項 18 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 20】

前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A - 1 と前記元素 D との化合物である第 17 の相をさらに有し、

前記第 17 の相が、前記第 14 の相と界面を介して接合し、前記ナノサイズ粒子の外表面に露出していることを特徴とする請求項 17 ~ 請求項 19 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 21】

前記第 15 の相、前記第 16 の相、前記第 17 の相のいずれか一つ以上が、 $D(A_1)_x$ ($1 < x \leq 3$) なる化合物であることを特徴とする請求項 17 ~ 請求項 20 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 22】

前記ナノサイズ粒子は、Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In および Zn からなる群より選ばれた 1 種の元素である元素 A₃ をさらに含み、

前記元素 A₃ が、前記元素 A₁ と前記元素 A₂ とは種類の異なる元素であり、

前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A₃ の単体または固溶体である第 18 の相を有し、

前記第 13 の相と前記第 18 の相とが、界面を介して接合しており、

前記第 18 の相は、界面以外が略球面状の表面を有し、

前記第 18 の相が、前記ナノサイズ粒子の外表面に露出する

ことを特徴とする請求項 17 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 23】

前記ナノサイズ粒子は、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、ランタノイド元素（Pmを除く）、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素である元素D'をさらに含み、

前記元素D'が、前記第15の相を構成する前記元素Dとは種類の異なる元素であり、

前記ナノサイズ粒子は、前記元素A-1と前記元素D'との化合物である第19の相をさらに有し、

前記第13の相と前記第19の相とが、界面を介して接合しており、

前記第19の相が、前記ナノサイズ粒子の外表面に露出する

ことを特徴とする請求項 17 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 24】

前記ナノサイズ粒子は、前記元素A-1と前記元素D'との化合物である第20の相をさらに有し、

前記第20の相の一部または全部が、前記第13の相に覆われていることを特徴とする請求項 23 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 25】

前記ナノサイズ粒子の平均粒径が2～500nmであることを特徴とする請求項 1～24 のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 26】

リチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極と、

請求項 1～25 のいずれか1項に記載の負極と、

前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータとを有し、

リチウムイオン伝導性を有する電解質中に、前記正極と前記負極と前記セパレータとを設けたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

すなわち本発明は、以下の非水電解質二次電池用負極などを提供するものである。

(1) 集電体上に活物質層を有し、前記活物質層中に、造粒体と、ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール、ポリアミドイミド、ポリアミドのいずれか1種以上の塗布用結着剤と、を少なくとも含み、前記造粒体中に、活物質粒子と、造粒用結着剤とを少なくとも含み、前記活物質粒子が、元素Aと元素Dとを含むナノサイズ粒子であり、前記元素AがSi、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、InおよびZnからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であり、前記元素DがFe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、ランタノイド元素（Pmを除く）、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であり、前記ナノサイズ粒子は、前記元素Aの単体または固溶体である第1の相と、前記元素Aと前記元素Dとの化合物である第2の相を少なくとも有し、前記第1の相と前記第2の相が、界面を介して接合していることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

(2) 前記造粒用結着剤が、ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシシルメチルセルロース、ポリアクリル酸のいずれか一つ以上であることを特徴とする(1)に記載の非水電解質二次電池用負極。

(3) さらに、前記造粒体に、導電助剤として、カーボンブラック、カーボンナノチュー

ブ、カーボンファイバーのいずれか一つ以上を含むことを特徴とする(1)または(2)に記載の非水電解質二次電池用負極。

(4)さらに、前記活物質層中に、導電助剤として、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンファイバーのいずれか一つ以上を含むことを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極。

(5)前記元素Aが、Siであり、前記元素Dが、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ba、Hf、Ta、WおよびIrからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であることを特徴とする(1)に記載の非水電解質二次電池用負極。

(6)前記第2の相が DA_x ($1 < x \leq 3$)なる化合物であることを特徴とする(1)または(4)に記載の非水電解質二次電池用負極。

(7)さらに、前記ナノサイズ粒子は、前記元素Aと前記元素Dとの化合物である第3の相を有し、前記第3の相は、前記第1の相中に分散していることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極。

(8)前記第1の相が主として結晶質シリコンであり、前記第2の相および/または前記第3の相が結晶質シリサイドであることを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極。

(9)前記ナノサイズ粒子は、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、ランタノイド元素(Pmを除く)、Hf、Ta、W、Re、Os、Irからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素である元素D'をさらに含み、前記元素D'が、前記第2の相を構成する前記元素Dとは種類の異なる元素であり、前記ナノサイズ粒子は、前記元素Aと前記元素D'との化合物である第4の相をさらに有し、前記第1の相と前記第4の相が、界面を介して接合しており、前記第4の相が、前記ナノサイズ粒子の外表面に露出していることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極。

(10)集電体上に活物質層を有し、前記活物質層中に、造粒体と、ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール、ポリアミドイミド、ポリアミドのいずれか1種以上の塗布用結着剤と、を少なくとも含み、前記造粒体中に、活物質粒子と、造粒用結着剤とを少なくとも含み、前記活物質粒子が、元素Aと元素Mとを含むナノサイズ粒子であり、前記元素AがSi、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、InおよびZnからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であり、前記元素MがCu、AgおよびAuからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であり、前記ナノサイズ粒子は、前記元素Aの単体または固溶体である第6の相と、前記元素Aと前記元素Mとの化合物または前記元素Mの単体もしくは固溶体である第7の相を有し、前記第6の相と前記第7の相とは、界面を介して接合していることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

(11)前記第7の相が MA_x ($x = 1, 3 < x$)なる化合物であることを特徴とする(10)に記載の非水電解質二次電池用負極。

(12)前記ナノサイズ粒子は、Cu、AgおよびAuからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素M'をさらに含み、前記元素M'が、前記第7の相を構成する前記元素Mとは種類の異なる元素であり、前記ナノサイズ粒子は、前記元素Aと前記元素M'との化合物または前記元素M'の単体もしくは固溶体である第8の相をさらに有し、前記第6の相と前記第8の相とは、界面を介して接合しており、前記第8の相が、前記ナノサイズ粒子の外表面に露出しており、前記第8の相が、界面以外が球面状の表面を有することを特徴とする(10)または(11)に記載の非水電解質二次電池用負極。

(13)前記ナノサイズ粒子は、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、ランタノイド元素(Pmを除く)、Hf、Ta、W、Re、Os、Irからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素である元素Dをさらに含み、前記ナノサイズ粒子は、前記元素Aと前記元素Dとの化合物である第9の相をさらに有し、前記第6の相と前記第9の相が、界面を介して接合しており、前記第9の相が、前記ナノサイズ粒子の外表面に露出していることを特徴とする(1

0) ~ (12) のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極。

(14) 前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A と前記元素 D との化合物である第 10 の相をさらに有し、前記第 10 の相の一部または全部が、前記第 6 の相に覆われていることを特徴とする (10) ~ (13) のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極。

(15) 前記ナノサイズ粒子は、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、ランタノイド元素 (Pm を除く)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素である元素 D' をさらに含み、前記元素 D' が、前記第 9 の相を構成する前記元素 D とは種類の異なる元素であり、前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A と前記元素 D' との化合物である第 11 の相をさらに有し、前記第 6 の相と前記第 11 の相が、界面を介して接合しており、前記第 11 の相が、前記ナノサイズ粒子の外表面に露出していることを特徴とする (13) に記載の非水電解質二次電池用負極。

(16) 前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A と前記元素 D' との化合物である第 12 の相をさらに有し、前記第 12 の相の一部または全部が、前記第 6 の相に覆われていることを特徴とする (15) に記載の非水電解質二次電池用負極。

(17) 集電体上に活物質層を有し、前記活物質層中に、造粒体と、ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール、ポリアミドイミド、ポリアミドのいずれか 1 種以上の塗布用結着剤と、を少なくとも含み、前記造粒体中に、活物質粒子と、造粒用結着剤とを少なくとも含み、

前記活物質粒子が、元素 A₁ と元素 A₂ と元素 D とを含むナノサイズ粒子であり、元素 A₁ と元素 A₂ は、Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In および Zn からなる群より選ばれた 2 種の元素であり、元素 D は、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、ランタノイド元素 (Pm を除く)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素であり、前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A₁ の単体または固溶体である第 13 の相と、前記元素 A₂ の単体または固溶体である第 14 の相と、前記元素 A₁ と前記元素 D との化合物である第 15 の相とを有し、前記第 13 の相と前記第 14 の相とが、界面を介して接合しており、前記第 13 の相と前記第 15 の相とが、界面を介して接合していることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

(18) 前記元素 A₁ と元素 A₂ とが、Si、Sn、Al からなる群より選ばれた 2 種の元素であり、前記元素 D が、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh および Ba からなる群より選ばれた 1 種の元素であることを特徴とする (17) に記載の非水電解質二次電池用負極。

(19) 前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A₁ と前記元素 D との化合物である第 16 の相をさらに有し、前記第 16 の相の一部または全部が、前記第 13 の相に覆われていることを特徴とする (17) または (18) に記載の非水電解質二次電池用負極。

(20) 前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A₁ と前記元素 D との化合物である第 17 の相をさらに有し、前記第 17 の相が、前記第 14 の相と界面を介して接合し、前記ナノサイズ粒子の外表面に露出していることを特徴とする (17) ~ (19) のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極。

(21) 前記第 15 の相、前記第 16 の相、前記第 17 の相のいずれか一つ以上が、D (A₁)_x (1 < x ≤ 3) なる化合物であることを特徴とする (17) ~ (20) のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極。

(22) 前記ナノサイズ粒子は、Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In および Zn からなる群より選ばれた 1 種の元素である元素 A₃ をさらに含み、前記元素 A₃ が、前記元素 A₁ と前記元素 A₂ とは種類の異なる元素であり、前記ナノサイズ粒子は、前記元素 A₃ の単体または固溶体である第 18 の相を有し、前記第 13 の相と前記第 18 の相とが、界面を介して接合しており、前記第 18 の相は、界面以外が略球面状の表面を有し、前記第 18 の相が、前記ナノサイズ粒子の外表面に露出することを特徴とする (17) に記載の非水電解質二次電池用負極。

(23) 前記ナノサイズ粒子は、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn

、S r、Y、Z r、N b、M o、T c、R u、R h、B a、ランタノイド元素（P mを除く）、H f、T a、W、R e、O s、I rからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素である元素D´をさらに含み、前記元素D´が、前記第15の相を構成する前記元素Dとは種類の異なる元素であり、前記ナノサイズ粒子は、前記元素A - 1と前記元素D´との化合物である第19の相をさらに有し、前記第13の相と前記第19の相とが、界面を介して接合しており、前記第19の相が、前記ナノサイズ粒子の外表面に露出することを特徴とする（17）に記載の非水電解質二次電池用負極。

（24）前記ナノサイズ粒子は、前記元素A - 1と前記元素D´との化合物である第20の相をさらに有し、前記第20の相の一部または全部が、前記第13の相に覆われていることを特徴とする（23）に記載の非水電解質二次電池用負極。

（25）前記ナノサイズ粒子の平均粒径が2～500nmであることを特徴とする（1）～（24）のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極。

（26）リチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極と、（1）～（25）のいずれかに記載の負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータとを有し、リチウムイオン伝導性を有する電解質中に、前記正極と前記負極と前記セパレータとを設けたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

【図1】（a）、（b）本発明に係る非水電解質二次電池用負極1、1aの概略断面図。

【図2】（a）、（b）本発明に係る造粒体7、7aの概略断面図。

【図3】（a）、（b）、（c）第1の実施形態に係るナノサイズ粒子を示す概略断面図。

【図4】（a）、（b）第1の実施形態に係るナノサイズ粒子の他の例を示す概略断面図。

【図5】（a）、（b）第1の実施形態に係るナノサイズ粒子の他の例を示す概略断面図。

【図6】本発明に係るナノサイズ粒子製造装置を示す図。

【図7】（a）、（b）第2の実施形態に係るナノサイズ粒子の概略断面図。

【図8】（a）、（b）、（c）第3の実施形態に係るナノサイズ粒子の概略断面図。

【図9】（a）、（b）第3の実施形態の他の例に係るナノサイズ粒子の概略断面図。

【図10】（a）、（b）第3の実施形態の他の例に係るナノサイズ粒子の概略断面図。

【図11】第3の実施形態の他の例に係るナノサイズ粒子の概略断面図。

【図12】（a）、（b）、（c）第4の実施形態に係るナノサイズ粒子の概略断面図。

【図13】（a）、（b）第4の実施形態に係るナノサイズ粒子の他の例の概略断面図。

【図14】（a）、（b）第4の実施形態に係るナノサイズ粒子の他の例の概略断面図。

【図15】（a）、（b）第4の実施形態に係るナノサイズ粒子の他の例の概略断面図。

【図16】本発明に係る非水電解質二次電池の例を示す断面図。

【図17】（a）、（b）本発明に係るナノサイズ粒子の充電前と充電後の模式図。

【図18】実施例1-1に係るナノサイズ粒子のXRD解析結果。

【図19】実施例1-1に係るナノサイズ粒子のTEM写真。

【図20】（a）実施例1-1に係るナノサイズ粒子のHAADF-STEM写真、（b）～（c）同一視野でのEDSマップ。

【図21】実施例1-1に係る造粒体のSEM写真。

【図22】（a）実施例1-1に係る負極の断面SEM写真、（b）実施例1-1に係る負極の500サイクル充放電後の集電体の写真。

【図 2 3】(a) 比較例 1 に係る負極の断面 SEM 写真、(b) 比較例 1 に係る負極の 1 サイクル充放電後の集電体の写真。

【図 2 4】実施例 1 - 1、実施例 1 - 2 と比較例 1 のサイクル特性の比較。

【図 2 5】参考例 2 - 1、参考例 2 - 2、参考例 2 - 3 と比較例 2 のサイクル特性の比較。

【図 2 6】従来の非水電解質二次電池用負極を示す概略断面図。

【図 2 7】(a)、(b) 従来の活物質粒子の充電前と充電後の模式図。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 6 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 6 5】

[参考例 2 - 1]

ナノサイズ粒子に代えて、粒径 1 0 0 n m の純シリコン粒子を活物質粒子として用い、造粒体作製時に加えるポリイミドの量を 4 質量部とした以外は実施例 1 - 1 と同様にして負極を作製した。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 6 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 6 6】

[参考例 2 - 2]

造粒体作製時に加えるポリイミドの量を 7 質量部とし、塗布用のスラリーに加えるポリイミドの量を 1 3 質量部とした以外は参考例 2 - 1 と同様にして負極を作製した。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 6 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 6 7】

[参考例 2 - 3]

造粒体作製時に加えるポリイミドの量を 7 質量部とし、アセチレンブラックの量を 7 質量部とし、塗布用のスラリーに加えるポリイミドの量を 1 3 質量部とし、アセチレンブラックの量を 9 質量部とした以外は参考例 2 - 1 と同様にして負極を作製した。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 6 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 6 9】

各実施例・比較例の条件を表 1 に示す。すなわち、参考例 2 - 1 ~ 2 - 3 は、最終的な電極に含まれる活物質、アセチレンブラック、ポリイミドの量は同じであるが、造粒体やスラリーへの程度加えるかを変化させた実施例である。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0 1 7 0
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0 1 7 0】
 【表 1】

		実施例1-1	実施例1-2	比較例1	参考例2-1	参考例2-2	参考例2-3	比較例2
活物質の種類		Si:Fe=23:2 ナノ粒子	Si:Fe=23:2 ナノ粒子	Si:Fe=23:2 ナノ粒子	100nm シリコン	100nm シリコン	100nm シリコン	100nm シリコン
電 極	活物質の量	64	64	64	64	64	64	64
	アセチレンブラックの量	16	8	16	16	16	16	16
	ポリイミドの量	20	20	20	20	20	20	20
造 粒 体	活物質の量	64	64	-	64	64	64	-
	アセチレンブラックの量	0	4	-	4	4	7	-
	ポリイミドの量	5	5	-	5	7	7	-
ス ラ リ	造粒体の量	69	73	-	73	75	78	-
	スラリーに混合した導電助剤の量	16	4	-	12	12	9	-
	スラリーに混合したバインダ	15	15	-	15	13	13	-

【手続補正 9】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0 1 7 1
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0 1 7 1】

参考例 2 - 1 ~ 2 - 3、比較例 2 のサイクル特性の評価結果を図 2 5 に示す。参考例 2 - 1 ~ 2 - 3 では、造粒することにより、比較例 2 に比べてサイクル特性が良好であることが分かる。特に、参考例 2 - 1 の割合で、アセチレンブラックとポリイミドを造粒体およびスラリーに加える場合に、2 0 0 サイクル後の放電容量が最も高いことがわかる。