(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
2019年3月21日(21.03.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/053982 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/48 (2010.01) *C01B 33/06* (2006.01)
C01B 33/02 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/023075

(22) 国際出願日： 2018年6月18日(18.06.2018)

(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 2017-177198 2017年9月14日(14.09.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社豊田自動織機 (**KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI**) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町２丁目１番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 山口 泰弘 (**YAMAGUCHI, Yasuhiro**); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町２丁目１番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

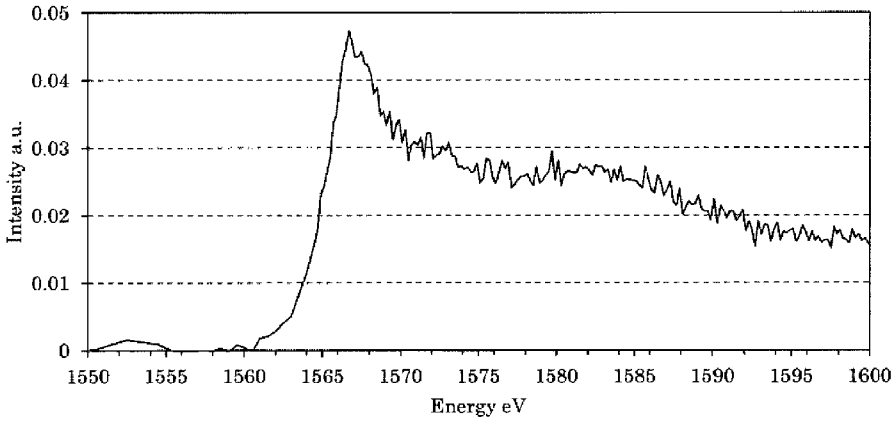
(74) 代理人: 特許業務法人 共立 (**KYORITSU INTERNATIONAL**); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅３丁目２番５号 Aichi (JP).

(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, JO, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(54) **Title:** NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL INCLUDING AL AND O-CONTAINING SILICON MATERIAL

(54) 発明の名称： ＡＩ及びＯ含有シリコン材料を含む負極活物質



(57) **Abstract:** The present invention provides a novel silicon material. A negative electrode active material is characterized by containing an Al and O-containing silicon material for which the Al mass% (W_{Al}%) satisfies $0 < W_{Al} < 1$, and for which a peak indicating an Al-O bond within a range of 1565 to 1570 eV is observed in X-ray absorption fine structure measurement with a K-shell of Al as the target.

(57) 要約：新しいシリコン材料を提供する。ＡＩ質量％（W_{AI}％）が０＜W_{AI}＜１を満足し、かつ、ＡＩのｋ殻を対象とするＸ線吸収微細構造測定において１５６５～１５７０ｅＶの範囲内にＡＩ－Ｏ結合を示すピークが観測されるＡＩ及びＯ含有シリコン材料を含むことを特徴とする負極活物質。

WO 2019/053982 A1

［続葉有］

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ＡＩ及びＯ含有シリコン材料を含む負極活物質

技術分野

[0001] 本発明は、ＡＩ及びＯ含有シリコン材料を含む負極活物質に関するものである。

背景技術

[0002] シリコンを主な構成成分とするシリコン材料は半導体、太陽電池、二次電池などの構成要素として用いられることが知られており、そして、近年、シリコン材料に関する研究が活発に行われている。

[0003] 例えば、特許文献１及び特許文献２には、負極活物質がシリコンであるリチウムイオン二次電池が記載されている。

特許文献３及び特許文献４には、負極活物質がＳｉＯであるリチウムイオン二次電池が記載されている。

[0004] 特許文献５には、$CaSi_2$を酸と反応させて層状ポリシランを合成することが記載されており、当該層状ポリシランを負極活物質として具備するリチウムイオン二次電池が好適な容量を示すことが記載されている。

[0005] 特許文献６には、$CaSi_2$を酸と反応させて層状ポリシランを合成し、当該層状ポリシランを３００℃以上で加熱して水素を離脱させたナノシリコン材料を製造したこと、及び、当該ナノシリコン材料を負極活物質として具備するリチウムイオン二次電池が好適な容量維持率を示すことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１４－２０３５９５号公報

特許文献2：特開２０１５－５７７６７号公報

特許文献3：特開２０１５－１８５５０９号公報

特許文献4：特開２０１５－１７９６２５号公報

特許文献5：特開２０１１－０９０８０６号公報

特許文献6：国際公開第２０１４／０８０６０８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述したように、シリコン材料の研究が熱心に行われており、そして、半導体、太陽電池、二次電池などの技術分野において、新しいシリコン材料の提供が熱望されている。本発明は、かかる事情に鑑みて為されたものであり、新しいシリコン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

[0008] 本発明者は、新しいシリコン材料を提供すべく、試行錯誤を繰り返して鋭意検討した。シリコン自体は半導体であるため、シリコン材料を二次電池の負極活物質として利用する場合、何らかの方法でシリコン材料の導電性を高くするのが好ましいと本発明者は考えた。そこで、若干量のＡｌを添加してシリコン材料を製造し、当該シリコン材料を具備する二次電池の抵抗を測定したところ、Ａｌ無添加のシリコン材料を具備する二次電池と比較して、低抵抗であることを知見した。また、Ａｌを添加したシリコン材料を詳細に分析したところ、当該シリコン材料はＡｌ－Ｏ結合を有することを知見した。本発明者はかかる知見に基づき本発明を完成させた。

[0009] 本発明の負極活物質は、Ａｌ質量％（W_{Al}％）が０＜W_{Al}＜１を満足し、かつ、Ａｌのｋ殻を対象とするＸ線吸収微細構造測定において１５６５～１５７０ｅＶの範囲内にＡｌ－Ｏ結合を示すピークが観測されるＡｌ及びＯ含有シリコン材料を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0010] 本発明の負極活物質を採用することで、好適な二次電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]置換型固溶体$CaSi_{2-x}Al_x$の状態図である。

[図2]実施例２、比較例２及び比較例３のリチウムイオン二次電池についての

、容量維持率の結果（Ｎ＝２）を示すグラフである。

[図3]実施例１０のＡｌ及びＯ含有シリコン材料のＸＡＦＳスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明を実施するための最良の形態を説明する。なお、特に断らない限り、本明細書に記載された数値範囲「ｘ～ｙ」は、下限ｘおよび上限ｙをその範囲に含む。そして、これらの上限値および下限値、ならびに実施例中に列記した数値も含めてそれらを任意に組み合わせることで数値範囲を構成し得る。さらに数値範囲内から任意に選択した数値を上限、下限の数値とすることができる。

[0013] 本発明の負極活物質は、Ａｌ質量％（W_{Al}％）が０＜W_{Al}＜１を満足し、かつ、Ａｌのｋ殻を対象とするＸ線吸収微細構造測定において１５６５～１５７０ｅＶの範囲内にＡｌ－Ｏ結合を示すピークが観測されるＡｌ及びＯ含有シリコン材料（以下、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料ということがある。）を含むことを特徴とする。

[0014] 本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料は、Ａｌの存在に因り、導電性が向上するため、低抵抗な二次電池用の負極活物質として有用であるといえる。ただし、シリコン材料を具備する負極にて電荷担体の授受を行うのはシリコンであるので、Ａｌ質量％が高すぎるシリコン材料は、負極活物質として好ましいとはいえない。

[0015] 本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料においては、W_{Al}％が０＜W_{Al}≦０．８を満足するのが好ましく、０．０１≦W_{Al}≦０．８を満足するのが好ましく、０．０５≦W_{Al}≦０．６を満足するのがより好ましく、０．１≦W_{Al}≦０．５を満足するのがさらに好ましく、０．１５≦W_{Al}≦０．５を満足するのが特に好ましい。

[0016] 本明細書において、シリコン材料とは、シリコンを主な構成成分とする材料を意味する。本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料におけるＳｉ質量％（W_{Si}％）は、６０≦W_{Si}≦９０を満足するのが好ましく、７０≦W_{Si}≦８５

を満足するのがより好ましく、８０≦W_{Si}≦８５を満足するのがさらに好ましい。

Ｓｉ質量％が低すぎると、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料の単位質量あたりの容量が低くなるため、負極活物質としての能力が不十分となる場合がある。Ｓｉ質量％が高すぎると、充放電時の本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料の膨張及び収縮の程度が大きくなりすぎて、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料が破損する懸念がある。

[0017] 本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料は、Ａｌのｋ殻を対象とするＸ線吸収微細構造測定において１５６５～１５７０ｅＶの範囲内にＡｌ－Ｏ結合を示すピークが観測される。上述のＡｌ－Ｏ結合は、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料の前駆体の製造過程で、水を使用したことに因り、当該前駆体の表面に存在するＡｌと水とが反応して形成されたと考えられる。

他方、Ａｌ無添加のシリコン材料の製造過程においては、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料の前駆体においてＡｌと反応した水に相当する量の水が、Ｓｉと反応してＳｉ－Ｏ結合を形成すると考えられる。そして、Ｓｉ－Ｏ結合を形成したＳｉは、リチウムなどの電荷担体を吸蔵及び放出することが困難となる。したがって、Ａｌ無添加のシリコン材料においては、充放電時にリチウムなどの電荷担体を吸蔵及び放出可能なＳｉが、比較的多量に損なわれると考えられる。

よって、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料においては、Ａｌが存在することにより、充放電時にリチウムなどの電荷担体を吸蔵及び放出可能なＳｉが損なわれる程度が、Ａｌ無添加のシリコン材料と比較して、低くなると考えられる。

[0018] また、二次電池の充放電条件下においては、電解液の構成成分が分解して、負極活物質の表面に酸素を含むＳＥＩ（Ｓｏｌｉｄ　Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ　Ｉｎｔｅｒｐｈａｓｅ）被膜が形成することが知られている。ここで、負極活物質がシリコンを含有するシリコン材料の場合、シリコン材料のシリコンがＳＥＩ被膜に含まれる酸素によって酸化されて劣化することが懸念

される。

しかしながら、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料は、Ａｌを含有するので、シリコンの酸化劣化が抑制されると考えられる。その理由は、Ａｌはシリコンよりも電気陰性度が低いため酸素と優先的にかつ安定に結合すると考えられる点、Ａｌと酸素とのＡｌ－Ｏ結合がＳｉ－Ｏ結合よりも安定である点、及び、安定なＡｌ－Ｏ結合を形成した酸素はＡｌよりも電気陰性度の高いシリコンの酸化には関与し難いといえる点にある。

したがって、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料を負極活物質として具備する二次電池は、長寿命であることが期待できる。

[0019] なお、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料にＡｌ－Ｏ結合を示すピークが観測されたことは、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料に含まれるＡｌすべてが酸素と結合していることを意味するものではないし、同様に、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料に含まれる酸素すべてがＡｌと結合していることを意味するものでもない。

[0020] 本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料におけるＯ質量％（W_O％）は、$5 \leqq W_O \leqq 30$を満足するのが好ましく、$10 \leqq W_O \leqq 25$を満足するのがより好ましく、$12 \leqq W_O \leqq 22$を満足するのがさらに好ましく、$13 \leqq W_O \leqq 21$を満足するのが特に好ましい。

本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料が一定程度の酸素を含有することで、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料を負極活物質として具備する二次電池の寿命が長くなる。

[0021] 本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で、他の元素が存在してもよい。他の元素としては、原料や製造工程に由来するものが挙げられる。他の元素として具体的に、Ｆｅ、Ｃａ、Ｃ、ハロゲンを例示できる。

[0022] 本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料におけるＦｅ質量％（W_{Fe}％）は、$0 \leqq W_{Fe} \leqq 3$を満足するのが好ましく、$0 \leqq W_{Fe} \leqq 1$を満足するのがより好ましく、$0 \leqq W_{Fe} \leqq 0.5$を満足するのがさらに好ましく、$0 \leqq W_{Fe} \leqq 0.$

３を満足するのが特に好ましく、０≦W_{Fe}≦０．１を満足するのが最も好ましい。Ｆｅの混入容易性及び除去困難性を鑑みると、本発明のＡＩ及びＯ含有シリコン材料におけるＦｅ質量％（W_{Fe}％）は、０＜W_{Fe}となる場合が想定される。

また、ＡＩ質量％（W_{AI}％）とＦｅ質量％（W_{Fe}％）の関係が、W_{AI}＞W_{Fe}を満足するのが好ましく、W_{AI}＞２×W_{Fe}を満足するのがより好ましい。

[0023] 本発明のＡＩ及びＯ含有シリコン材料におけるＣａ質量％（W_{Ca}％）は、０≦W_{Ca}≦３を満足するのが好ましく、０≦W_{Ca}≦１を満足するのがより好ましく、０≦W_{Ca}≦０．５を満足するのがさらに好ましく、０≦W_{Ca}≦０．３を満足するのが特に好ましい。Ｃａの混入容易性及び除去困難性を鑑みると、本発明のＡＩ及びＯ含有シリコン材料におけるＣａ質量％（W_{Ca}％）は、０＜W_{Ca}となる場合が想定される。

[0024] 本発明のＡＩ及びＯ含有シリコン材料におけるハロゲン質量％（W_X％）は、０≦W_X≦３を満足するのが好ましく、０≦W_X≦２を満足するのがより好ましく、０≦W_X≦１を満足するのがさらに好ましく、０≦W_X≦０．５を満足するのが特に好ましい。ハロゲンの混入容易性及び除去困難性を鑑みると、本発明のＡＩ及びＯ含有シリコン材料におけるハロゲン質量％（W_X％）は、０＜W_Xとなる場合が想定される。

[0025] 本発明のＡＩ及びＯ含有シリコン材料を構造の面から述べると、複数枚の板状シリコン体が厚さ方向に積層されてなる構造を有するものが好ましい。本発明のＡＩ及びＯ含有シリコン材料を二次電池の活物質として使用することを考慮すると、リチウムイオンなどの電荷担体の効率的な挿入及び脱離反応のためには、上記板状シリコン体は厚さが１０ｎｍ～１００ｎｍの範囲内のものが好ましく、２０ｎｍ～５０ｎｍの範囲内のものがより好ましい。また、板状シリコン体の長軸方向の長さは、０．１μｍ～５０μｍの範囲内のものが好ましい。また、板状シリコン体は、（長軸方向の長さ）／（厚さ）が２～１０００の範囲内であるのが好ましい。

[0026] 本発明のＡＩ及びＯ含有シリコン材料は、アモルファスシリコンやシリコ

ン結晶子を含有するものが好ましい。シリコン結晶子のサイズとしては、ナノサイズのものが好ましい。具体的には、シリコン結晶子サイズは、０．５ｎｍ～３００ｎｍの範囲内が好ましく、１ｎｍ～１００ｎｍの範囲内がより好ましく、１ｎｍ～５０ｎｍの範囲内がさらに好ましく、１ｎｍ～１０ｎｍの範囲内が特に好ましい。シリコン結晶子サイズは、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料に対してＸ線回折測定（ＸＲＤ測定）を行い、得られたＸＲＤチャートのＳｉ（１１１）面の回折ピークの半値幅を用いたシェラーの式から算出される。

[0027] 本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料は、粒子状のものが好ましい。本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料の平均粒子径としては、１～３０μｍの範囲内が好ましく、２～２０μｍの範囲内がより好ましく、３～１０μｍの範囲内がさらに好ましい。なお、明細書において、平均粒子径とは、一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置で測定した場合における、D_{50}を意味する。

[0028] 次に、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料を含む負極活物質の製造方法の一態様を説明する。

本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料を含む負極活物質の製造方法の一態様は、

ａ）Ｃａ、Ａｌ及びＳｉを含む溶湯を冷却して、固体とする工程、

ｂ）前記固体を酸水溶液と反応させて、Ａｌ及びＯ含有シリコン材料の前駆体を得る工程、

ｃ）前記前駆体を３００℃以上で加熱する工程、

を含むことを特徴とする。

[0029] 上記製造方法は、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料として、複数枚の板状シリコン体が厚さ方向に積層されてなる構造を有するものを製造するのに好適である。上記製造方法のａ）工程、ｂ）工程及びｃ）工程における、化学変化の一例を、Ａｌを無視して、理想的な反応式で示すと、以下のとおりとなる。

ａ）工程：$Ca+2Si \rightarrow CaSi_2$

ｂ）工程：$3CaSi_2+6HCl \rightarrow Si_6H_6+3CaCl_2$

ｃ）工程：$Si_6H_6 \rightarrow 6Si+3H_2\uparrow$

[0030] 複数枚の板状シリコン体が厚さ方向に積層されてなる構造を有する本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料の積層構造は、$CaSi_2$やSi_6H_6におけるＳｉ層に由来すると考えられる。

[0031] ａ）工程について説明する。ａ）工程で用いられるＣａ、Ａｌ及びＳｉとしては、元素単体又はこれら元素の合金が好ましい。$CaSi_2$を原料の一部として用いてもよい。溶湯におけるＣａ及びＳｉの元素組成比は、１：１．５～１：２．５の範囲内が好ましく、１：１．８～１：２．２の範囲内がより好ましく、１：１．９～１：２．１の範囲内がさらに好ましい。

[0032] 溶湯におけるＡｌの量としては、製造しようとする本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料におけるＡｌ質量比に応じて適宜決定すればよい。ただし、Ａｌは酸に溶解し得るため、次工程のｂ）工程において、前駆体中のＡｌ量が減少する場合がある。そのため、溶湯には、やや多めのＡｌを添加しておくことが好ましい。

[0033] 本発明者は、ａ）工程にて、Ａｌが$CaSi_2$のＳｉと置換してなる置換型固溶体$CaSi_{2-x}Al_x$が製造されると考えた。そこで、当該固溶体の状態図を、熱力学平衡計算ソフト（ＦａｃｔＳａｇｅ、株式会社計算力学研究センター）を用いて算出した。図１に状態図を示す。

[0034] 図１の状態図からみて、ｘは、０＜ｘ＜０．１６の範囲内である。ｘ＝０．１６の場合の置換型固溶体の組成式は、$CaSi_{2-0.16}Al_{0.16}$となる。当該置換型固溶体に対するＡｌの質量％は、１００×２６．９８×０．１６／（４０．０８＋２８．０９×１．８４＋２６．９８×０．１６）＝４．５と計算される。ただし、図１の状態図からみて、常温での置換型固溶体の組成式におけるＡｌの量は著しく低い。

よって、溶湯における、Ｃａ、Ｓｉ及びＡｌの合計質量に対するＡｌの質量％は、４．５％未満が好ましく、０．０１～３％の範囲内がより好ましく

、０．０５～２％の範囲内がさらに好ましく、０．１～１％の範囲内が特により好ましいと考えられる。なお、過剰にＡｌを添加すると、$CaAl_2Si_2$も生成すると考えられるが、$CaAl_2Si_2$は次工程のｂ）工程において分解して消失する。

[0035] ａ）工程の溶湯温度としては、Ｃａ、Ａｌ及びＳｉの混合物が溶湯となり得る温度であればよい。ここで、溶湯とは、Ｃａ、Ａｌ及びＳｉの混合物の液体様の状態を意味する。溶湯温度としては１０５０℃～１８００℃の範囲内が好ましく、１１００℃～１５００℃の範囲内がより好ましく、１２００℃～１４００℃の範囲内がさらに好ましい。

[0036] ａ）工程で用いる加熱装置としては、例えば、高周波誘導加熱装置、電気炉、ガス炉を使用することができる。ａ）工程は、加圧又は減圧条件下としてもよいし、アルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガス雰囲気下としてもよい。

[0037] 溶湯の冷却は、できるだけ早い速度で温度を低下させるのが好ましい。置換型固溶体の生成と共に、侵入型固溶体の生成も期待できるためである。溶湯を冷却する方法としては、所定の型に溶湯を注いで室温で放置する方法でもよいが、急速冷却装置を用いた冷却方法でもよい。

[0038] 本明細書で述べる急速冷却装置とは、溶湯を放置して冷却する装置は含まれず、溶湯を強制的に冷却する装置を意味する。急速冷却装置としては、回転する冷却ロール上に溶湯を噴射する冷却手段（いわゆるメルトスパン法、ストリップキャスト法、又は、メルトスピニング法）や、細流化した溶湯に対して流体を吹き付けるアトマイズ法などの冷却手段を用いた冷却装置を例示できる。アトマイズ法としては、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法、遠心力アトマイズ法、プラズマアトマイズ法を例示できる。具体的な急速冷却装置としては、液体急冷凝固装置、急冷薄片製造装置、液中紡糸装置、ガスアトマイズ装置、水アトマイズ装置、回転ディスク装置、回転電極法装置（以上、日新技研株式会社）、液体急冷装置、ガスアトマイズ装置（以上、株式会社真壁技研）を例示できる。好ましい冷却速度として、１０００～１０

００００℃／秒を例示できる。

[0039] また、冷却して得られた固体の固体状態を維持しつつ加熱する、アニール工程を追加してもよい。図１の状態図から、９００℃付近において、置換型固溶体$CaSi_{2-x}Al_x$が最も生成しやすいと考えられる。そのため、アニール工程の加熱温度としては、８００～１０００℃が好ましく、８５０～９５０℃がより好ましい。加熱時間としては、１～５０時間、５～３０時間を例示できる。アニール工程後には、当然に、固体を冷却する。

[0040] 冷却して得られた固体を粉砕してもよく、さらに分級してもよい。

[0041] 次に、ｂ）工程について説明する。ｂ）工程は、ａ）工程で得られた固体を酸水溶液と反応させて、Ａｌ及びＯ含有シリコン材料の前駆体を得る工程である。Ａｌ及びＯ含有シリコン材料の前駆体は、$CaSi_{2-x}Al_x$や$CaSi_2$によるＳｉ層の基本骨格が維持されているため、層状をなす。

[0042] 酸としては、フッ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、蟻酸、酢酸、メタンスルホン酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロヒ素酸、フルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロゲルマン酸、ヘキサフルオロスズ（ＩＶ）酸、トリフルオロ酢酸、ヘキサフルオロチタン酸、ヘキサフルオロジルコニウム酸、トリフルオロメタンスルホン酸、フルオロスルホン酸が例示される。これらの酸を単独又は併用して使用すれば良い。

[0043] ｂ）工程において、酸は、モル比にてａ）工程で得られた固体に含まれるＣａよりも過剰に用いるのが好ましい。

[0044] ｂ）工程は、酸水溶液を用いて行われる。溶媒として水を用いるのは、目的物の分離や$CaCl_2$などの副生物の除去が容易であるためである。同工程の反応条件は、真空などの減圧条件又は不活性ガス雰囲気下とすることが好ましく、また、氷浴などの室温以下の温度条件とするのが好ましい。同工程の反応時間は適宜設定すれば良い。

[0045] ａ）工程において置換型固溶体$CaSi_{2-x}Al_x$が製造された場合の、ｂ）工程における理想的な反応式は、以下のとおりと考えられる。

$$3CaSi_{2-x}Al_x+6HCl\rightarrow Si_{6-3x}Al_{3x}H_6+3CaCl_2$$

[0046] ｂ）工程は、酸水溶液を用いて行われ、そして、前段落に記載の反応式で形成されるＡｌ－Ｈ結合やＳｉ－Ｈ結合は、水と反応し得る。そのため、ｂ）工程においては、例えば、以下の反応が進行すると考えられる。

$$Si_{6-3x}Al_{3x}H_6+3H_2O\rightarrow Si_{6-3x}Al_{3x}H_3(OH)_3+3H_2\uparrow$$

したがって、Ａｌ及びＯ含有シリコン材料の前駆体には、酸素が含まれる。また、使用した酸のアニオン由来の元素も含まれ得る。

[0047] 次に、ｃ）工程について説明する。ｃ）工程は、Ａｌ及びＯ含有シリコン材料の前駆体を３００℃以上で加熱し、水素や水などを離脱させ、Ａｌ及びＯ含有シリコン材料を得る工程である。

[0048] ｃ）工程は、通常の大気下よりも酸素含有量の少ない非酸化性雰囲気下で行われるのが好ましい。非酸化性雰囲気としては、真空を含む減圧雰囲気、不活性ガス雰囲気を例示できる。加熱温度は、３５０℃～９５０℃の範囲内が好ましく、４００℃～９００℃の範囲内がより好ましい。加熱温度が低すぎると水素の離脱が十分でない場合があり、また、加熱温度が高すぎるとエネルギーの無駄になる。加熱時間は加熱温度に応じて適宜設定すれば良い。反応系外に抜けていく水素などの量を測定しながら加熱時間を決定するのが好ましい。加熱温度及び加熱時間を適宜選択することにより、製造されるＡｌ及びＯ含有シリコン材料に含まれるアモルファスシリコン及びシリコン結晶子の割合、並びに、シリコン結晶子の大きさを調製することもできる。加熱温度及び加熱時間を適宜選択することにより、製造されるＡｌ及びＯ含有シリコン材料に含まれるアモルファスシリコン及びシリコン結晶子を含むナノ水準の厚みの層の形状を調製することもできる。

[0049] 得られたＡｌ及びＯ含有シリコン材料を粉砕してもよく、さらに分級してもよい。

[0050] 本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料は、リチウムイオン二次電池などの二次電池、電気二重層コンデンサ及びリチウムイオンキャパシタなどの蓄電装置の負極活物質として使用することができる。また、本発明のＡｌ及びＯ

含有シリコン材料は、例えばＣＭＯＳ、半導体メモリ及び太陽電池などの材料や、光触媒材料などとしても利用することができる。

[0051] 以下、蓄電装置の代表例として、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料を負極活物質として具備する本発明のリチウムイオン二次電池について説明する。具体的には、本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料を負極活物質として具備する負極、電解液及びセパレータを具備する。

[0052] 正極は、集電体と、集電体の表面に結着させた正極活物質層を有する。

[0053] 集電体は、リチウムイオン二次電池の放電又は充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子伝導体をいう。集電体としては、銀、銅、金、アルミニウム、タングステン、コバルト、亜鉛、ニッケル、鉄、白金、錫、インジウム、チタン、ルテニウム、タンタル、クロム、モリブデンから選ばれる少なくとも一種、並びにステンレス鋼などの金属材料を例示することができる。集電体は公知の保護層で被覆されていても良い。集電体の表面を公知の方法で処理したものを集電体として用いても良い。

[0054] 集電体は箔、シート、フィルム、線状、棒状、メッシュなどの形態をとることができる。そのため、集電体として、例えば、銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を好適に用いることができる。集電体が箔、シート、フィルム形態の場合は、その厚みが１μｍ～１００μｍの範囲内であることが好ましい。

[0055] 正極活物質層は正極活物質、並びに必要に応じて導電助剤及び／又は結着剤を含む。

[0056] 正極活物質としては、層状化合物の$Li_aNi_bCo_cMn_dD_eO_f$（０．２≦ａ≦２、ｂ＋ｃ＋ｄ＋ｅ＝１、０≦ｅ＜１、ＤはＬｉ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｓ、Ｓｉ、Ｎａ、Ｋ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｐ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｖ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｗ、Ｌａから選ばれる少なくとも１の元素、１．７≦ｆ≦３）、$Li_aNi_bCo_cAl_dD_eO_f$（０．２≦ａ≦２、ｂ＋ｃ＋ｄ＋ｅ＝１、０≦ｅ＜１、ＤはＬｉ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｓ、

Ｓｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｐ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｖ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｗ、Ｌａから選ばれる少なくとも１の元素、１．７≦ｆ≦３）、Li_2MnO_3を挙げることができる。また、正極活物質として、$LiMn_2O_4$等のスピネル、及びスピネルと層状化合物の混合物で構成される固溶体、ＬｉＭＰＯ４、ＬｉＭＶＯ４又はLi_2MSiO_4（式中のＭはＣｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｆｅのうちの少なくとも一種から選択される）などで表されるポリアニオン系化合物を挙げることができる。さらに、正極活物質として、ＬｉＦｅＰＯ４ＦなどのＬｉＭＰＯ４Ｆ（Ｍは遷移金属）で表されるタボライト系化合物、$LiFeBO_3$などのＬｉＭＢＯ３（Ｍは遷移金属）で表されるボレート系化合物を挙げることができる。正極活物質として用いられるいずれの金属酸化物も上記の各組成式を基本組成とすればよく、基本組成に含まれる金属元素を他の金属元素で置換したものも正極活物質として使用可能である。また、正極活物質として、充放電に寄与するリチウムイオンを含まない正極活物質材料、たとえば、硫黄単体、硫黄と炭素を複合化した化合物、TiS_2などの金属硫化物、V_2O_5、MnO_2などの酸化物、ポリアニリン及びアントラキノン並びにこれら芳香族を化学構造に含む化合物、共役二酢酸系有機物などの共役系材料、その他公知の材料を用いることもできる。さらに、ニトロキシド、ニトロニルニトロキシド、ガルビノキシル、フェノキシルなどの安定なラジカルを有する化合物を正極活物質として採用してもよい。リチウムを含まない正極活物質材料を用いる場合には、正極および／または負極に、公知の方法により、予めイオンを添加させておく必要がある。ここで、当該イオンを添加するためには、金属または当該イオンを含む化合物を用いればよい。

[0057] 導電助剤は、電極の導電性を高めるために添加される。そのため、導電助剤は、電極の導電性が不足する場合に任意に加えればよく、電極の導電性が十分に優れている場合には加えなくても良い。導電助剤としては化学的に不活性な電子高伝導体であれば良く、炭素質微粒子であるカーボンブラック、黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、気相法炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber）、および各種金属粒子などが例示される

。これらの導電助剤を単独または二種以上組み合わせて活物質層に添加することができる。

[0058] 活物質層中の導電助剤の配合割合は、質量比で、活物質：導電助剤＝１：０．００５～１：０．５であるのが好ましく、１：０．０１～１：０．２であるのがより好ましく、１：０．０３～１：０．１であるのがさらに好ましい。導電助剤が少なすぎると効率のよい導電パスを形成できず、また、導電助剤が多すぎると活物質層の成形性が悪くなるとともに電極のエネルギー密度が低くなるためである。

[0059] 結着剤は、活物質や導電助剤を集電体の表面に繋ぎ止め、電極中の導電ネットワークを維持する役割を果たすものである。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等のイミド系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸等のアクリル系樹脂、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸アンモニウム等のアルギン酸塩、水溶性セルロースエステル架橋体、デンプン－アクリル酸グラフト重合体を例示することができる。これらの結着剤を単独で又は複数で採用すれば良い。

[0060] また、国際公開第２０１６／０６３８８２号に開示される、ポリアクリル酸やポリメタクリル酸などのカルボキシル基含有ポリマーをジアミンなどのポリアミンで架橋した架橋ポリマーを、結着剤として用いてもよい。

[0061] 架橋ポリマーに用いられるジアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアルキレンジアミン、１，４－ジアミノシクロヘキサン、１，３－ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、ビス（４－アミノシクロヘキシル）メタン等の含飽和炭素環ジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、ビス（４－アミノフェニル）スルホン、ベンジジン、ｏ－トリジン、２，４－トリレン

ジアミン、２，６－トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ナフタレンジアミン等の芳香族ジアミンが挙げられる。

[0062] 活物質層中の結着剤の配合割合は、質量比で、活物質：結着剤＝１：０．００１～１：０．３であるのが好ましく、１：０．００５～１：０．２であるのがより好ましく、１：０．０１～１：０．１５であるのがさらに好ましい。結着剤が少なすぎると電極の成形性が低下し、また、結着剤が多すぎると電極のエネルギー密度が低くなるためである。

[0063] 負極は、集電体と、集電体の表面に結着させた負極活物質層を有する。集電体については、正極で説明したものを適宜適切に採用すれば良い。負極活物質層は負極活物質、並びに必要に応じて導電助剤及び／又は結着剤を含む。

[0064] 負極活物質としては、本発明のＡＩ及びＯ含有シリコン材料のみを採用してもよいし、本発明のＡＩ及びＯ含有シリコン材料と公知の負極活物質を併用してもよい。本発明のＡＩ及びＯ含有シリコン材料を炭素で被覆したものを負極活物質として用いてもよい。

[0065] 本発明のＡＩ及びＯ含有シリコン材料の一態様である炭素被覆したＡＩ及びＯ含有シリコン材料において、Ｃ質量％（W_C％）は、$0<W_C\leqq30$を満足するのが好ましく、$1\leqq W_C\leqq20$を満足するのがより好ましく、$2\leqq W_C\leqq15$を満足するのがさらに好ましく、$5\leqq W_C\leqq10$を満足するのが特に好ましい。

[0066] 負極に用いる導電助剤及び結着剤については、正極で説明したものを同様の配合割合で適宜適切に採用すれば良い。

[0067] 集電体の表面に活物質層を形成させるには、ロールコート法、ダイコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの従来から公知の方法を用いて、集電体の表面に活物質を塗布すればよい。具体的には、活物質、溶剤、並びに必要に応じて結着剤及び／又は導電助剤を混合し、スラリーを調製する。上記溶剤としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、メタノール、メチルイソブチルケトン、水を例示でき

る。該スラリーを集電体の表面に塗布後、乾燥する。電極密度を高めるべく、乾燥後のものを圧縮しても良い。

[0068] 電解液は、非水溶媒と非水溶媒に溶解した電解質とを含んでいる。

[0069] 非水溶媒としては、環状エステル類、鎖状エステル類、エーテル類等が使用できる。環状エステル類としては、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、フルオロエチレンカーボネート、ガンマブチロラクトン、ビニレンカーボネート、２－メチル－ガンマブチロラクトン、アセチル－ガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトンを例示できる。鎖状エステル類としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等を例示できる。エーテル類としては、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、１，２－ジブトキシエタンを例示できる。非水溶媒としては、上記具体的な溶媒の化学構造のうち一部又は全部の水素がフッ素に置換した化合物を採用しても良い。

[0070] 電解質としては、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$等のリチウム塩を例示できる。

[0071] 電解液としては、フルオロエチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどの非水溶媒に、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$などのリチウム塩を０．５ｍｏｌ／Ｌから３ｍｏｌ／Ｌ程度の濃度で溶解させた溶液を例示できる。

[0072] セパレータは、正極と負極とを隔離し、両極の接触による短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータとしては、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、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド（Ａｒｏｍａｔｉｃ　ｐｏｌｙａｍｉｄｅ）、ポリエステル、ポリアクリロニトリル等の合成樹脂、セルロース、アミロース等の

多糖類、フィブロイン、ケラチン、リグニン、スベリン等の天然高分子、セラミックスなどの電気絶縁性材料を１種若しくは複数用いた多孔体、不織布、織布などを挙げることができる。また、セパレータは多層構造としてもよい。

[0073] 次に、リチウムイオン二次電池の製造方法について説明する。

[0074] 正極および負極に必要に応じてセパレータを挟装させ電極体とする。電極体は、正極、セパレータ及び負極を重ねた積層型、又は、正極、セパレータ及び負極を捲いた捲回型のいずれの型にしても良い。正極の集電体および負極の集電体から、外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を、集電用リード等を用いて接続した後に、電極体に電解液を加えてリチウムイオン二次電池とするとよい。また、本発明のリチウムイオン二次電池は、電極に含まれる活物質の種類に適した電圧範囲で充放電を実行されればよい。

[0075] 本発明のリチウムイオン二次電池の形状は特に限定されるものでなく、円筒型、角型、コイン型、ラミネート型等、種々の形状を採用することができる。

[0076] 本発明のリチウムイオン二次電池は、車両に搭載してもよい。車両は、その動力源の全部あるいは一部にリチウムイオン二次電池による電気エネルギーを使用している車両であればよく、たとえば、電気車両、ハイブリッド車両などであるとよい。車両にリチウムイオン二次電池を搭載する場合には、リチウムイオン二次電池を複数直列に接続して組電池とするとよい。リチウムイオン二次電池を搭載する機器としては、車両以外にも、パーソナルコンピュータ、携帯通信機器など、電池で駆動される各種の家電製品、オフィス機器、産業機器などが挙げられる。さらに、本発明のリチウムイオン二次電池は、風力発電、太陽光発電、水力発電その他電力系統の蓄電装置及び電力平滑化装置、船舶等の動力及び／又は補機類の電力供給源、航空機、宇宙船等の動力及び／又は補機類の電力供給源、電気を動力源に用いない車両の補助用電源、移動式の家庭用ロボットの電源、システムバックアップ用電源、無停電電源装置の電源、電動車両用充電ステーションなどにおいて充電に必

要な電力を一時蓄える蓄電装置に用いてもよい。

[0077] 以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

実施例

[0078] 以下に、実施例および比較例などを示し、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

[0079] （実施例１）

以下のとおり、実施例１のＡｌ及びＯ含有シリコン材料及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0080] ａ）工程

Ｃａ、Ａｌ及びＳｉを炭素坩堝に秤量した。Ｃａ及びＳｉの元素組成比は１：２であり、Ａｌの添加量はＣａ、Ａｌ及びＳｉの全体の質量に対して１％とした。アルゴンガス雰囲気下の高周波誘導加熱装置にて、炭素坩堝を１３００℃付近で加熱してＣａ、Ａｌ及びＳｉを含む溶湯とした。前記溶湯を所定の鋳型に注湯することで冷却して固体とした。当該固体を粉砕して粉末状にした後に、ｂ）工程に供した。

[0081] ｂ）工程

窒素ガス雰囲気下にて、０℃の１７ｗｔ％塩酸に、ａ）工程で得られた粉末状の固体を加え、撹拌した。反応液を濾過し、残渣を蒸留水及びメタノールで洗浄し、さらに、室温で減圧乾燥してＡｌ及びＯ含有シリコン材料の前駆体を得た。

[0082] ｃ）工程

Ａｌ及びＯ含有シリコン材料の前駆体を、窒素ガス雰囲気下、９００℃で１時間加熱して、実施例１のＡｌ及びＯ含有シリコン材料を製造した。

[0083] 実施例１のＡｌ及びＯ含有シリコン材料を用いて、以下のとおり、実施例１の負極及び実施例１のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0084] 重量平均分子量８０万のポリアクリル酸をＮ－メチル－２－ピロリドンに

溶解して、ポリアクリル酸が１０質量％で含有されるポリアクリル酸溶液を製造した。また、４，４’－ジアミノジフェニルメタン０．２ｇ（１．０ｍｍｏｌ）を０．４ｍＬのＮ－メチル－２－ピロリドンに溶解して、４，４’－ジアミノジフェニルメタン溶液を製造した。撹拌条件下、ポリアクリル酸溶液７ｍＬ（アクリル酸モノマー換算で、９．５ｍｍｏｌに該当する。）に、４，４’－ジアミノジフェニルメタン溶液の全量を滴下して、得られた混合物を室温で３０分間撹拌した。その後、ディーンスターク装置を用いて、混合物を１３０℃で３時間撹拌して脱水反応を進行させることで、結着剤溶液を製造した。

[0085] 負極活物質として実施例１のＡｌ及びＯ含有シリコン材料７２．５質量部、導電助剤としてアセチレンブラック１３．５質量部、結着剤として固形分が１４質量部となる量の上記結着剤溶液、及び、適量のＮ－メチル－２－ピロリドンを混合して、スラリーを製造した。負極用集電体として銅箔を準備した。この銅箔の表面に、ドクターブレードを用いて、上記スラリーを膜状に塗布した。スラリーが塗布された銅箔を８０℃、１５分間乾燥することで、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを除去した。その後、プレスし、真空ポンプによる減圧雰囲気で１８０℃、３０分加熱することで、負極活物質層が形成された実施例１の負極を製造した。

[0086] 正極活物質として$LiNi_{82/100}Co_{15/100}Al_{3/100}O_2$を９６質量部、導電助剤としてアセチレンブラック２質量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン２質量部、及び適量のＮ－メチル－２－ピロリドンを混合して、スラリーを製造した。正極用集電体としてアルミニウム箔を準備した。このアルミニウム箔の表面に、ドクターブレードを用いて上記スラリーが膜状になるように塗布した。スラリーが塗布されたアルミニウム箔を８０℃で２０分間乾燥することで、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを除去した。その後、プレスし、真空ポンプによる減圧雰囲気で１２０℃、６時間加熱することで、正極活物質層が集電体の表面に形成された正極を製造した。

[0087] セパレータとして、ポリエチレン製多孔質膜を準備した。また、フルオロ

エチレンカーボネート及びエチルメチルカーボネートを体積比１９：８１で混合した混合溶媒に、ＬｉＰＦ$_6$を濃度２ｍｏｌ／Ｌで溶解した溶液を、電解液とした。

[0088] 実施例１の負極、セパレータ、正極の順に積層して、積層体とした。この積層体及び電解液をラミネートフィルム製の袋に収容して、袋を密閉し、実施例１のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0089] （比較例１）

ａ）工程において、ＡｌをＡｌを添加しなかったこと以外は、実施例１と同様の方法で、比較例１のシリコン材料、比較例１の負極、比較例１のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0090] （評価例１）

誘導結合プラズマ発光分析装置（ＩＣＰ－ＡＥＳ）を用いて、実施例１のＡｌ及びＯ含有シリコン材料と、比較例１のシリコン材料の元素分析を行った。元素分析の結果、実施例１のＡｌ及びＯ含有シリコン材料におけるＡｌ質量％は０．２５％、Ｆｅ質量％は０％であり、比較例１のシリコン材料におけるＡｌ質量％は０％、Ｆｅ質量％は０％であった。

[0091] （評価例２）

２５℃の恒温層中で、実施例１のリチウムイオン二次電池をＳＯＣ（Ｓｔａｔｅ ｏｆ Ｃｈａｒｇｅ）１５％に調整した。そして、１Ｃレートの一定電流で、当該リチウムイオン二次電池を１０秒間放電させた。放電前後の電圧の変化量を、電流値で除して、抵抗を算出した。比較例１のリチウムイオン二次電池についても同様の試験を行った。

実施例１のリチウムイオン二次電池の抵抗は３．３Ωであり、比較例１のリチウムイオン二次電池の抵抗は３．６Ωであった。Ａｌ及びＯ含有シリコン材料を用いることで、リチウムイオン二次電池の抵抗が低下することが裏付けられた。

[0092] （実施例２）

以下のとおり、実施例２のＡｌ及びＯ含有シリコン材料、負極及びリチウ

ムイオン二次電池を製造した。

[0093] ａ）工程

Ｃａ、ＡｌおよびＳｉを炭素坩堝に秤量した。ＣａおよびＳｉの元素組成比は１：２であり、Ａｌの添加量はＣａ、ＡｌおよびＳｉの全体の質量に対して１％とした。アルゴンガス雰囲気下の高周波誘導加熱装置にて、炭素坩堝を１３００℃付近で加熱してＣａ、ＡｌおよびＳｉを含む溶湯とした。前記溶湯を所定の鋳型に注湯して冷却して固体とした。当該固体を粉砕して粉末状にした後に、ｂ）工程に供した。

[0094] ｂ）工程

窒素ガス雰囲気下にて、０℃の１７ｗｔ％塩酸に、ａ）工程で得られた粉末状の固体を加え、撹拌した。反応液を濾過し、残渣を蒸留水およびメタノールで洗浄し、さらに、室温で減圧乾燥してＡｌおよびＯ含有シリコン材料の前駆体を得た。

[0095] ｃ）工程

Ａｌおよび Ｏ含有シリコン材料の前駆体を、窒素ガス雰囲気下、９００℃で１時間加熱して、実施例２のＡｌおよびＯ含有シリコン材料を製造した。

[0096] 実施例２のＡｌおよびＯ含有シリコン材料を用いて、以下のとおり、実施例２の負極および実施例２のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0097] 重量平均分子量８０万のポリアクリル酸をＮ－メチル－２－ピロリドンに溶解して、ポリアクリル酸が１０質量％で含有されるポリアクリル酸溶液を製造した。また、４，４’－ジアミノジフェニルメタン０．２ｇ（１．０ｍｍｏｌ）を０．４ｍＬのＮ－メチル－２－ピロリドンに溶解して、４，４’－ジアミノジフェニルメタン溶液を製造した。撹拌条件下、ポリアクリル酸溶液７ｍＬ（アクリル酸モノマー換算で、９．５ｍｍｏｌに該当する。）に、４，４’－ジアミノジフェニルメタン溶液の全量を滴下して、得られた混合物を室温で３０分間撹拌した。その後、ディーンスターク装置を用いて、混合物を１３０℃で３時間撹拌して脱水反応を進行させることで、結着剤溶液を製造した。

[0098] 負極活物質として実施例２のＡｌ及びＯ含有シリコン材料７２．５質量部、導電助剤としてアセチレンブラック１３．５質量部、結着剤として固形分が１４質量部となる量の上記結着剤溶液、及び、適量のＮ－メチル－２－ピロリドンを混合して、スラリーを製造した。負極用集電体として銅箔を準備した。この銅箔の表面に、ドクターブレードを用いて、上記スラリーを膜状に塗布した。スラリーが塗布された銅箔を８０℃、１５分間乾燥することで、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを除去した。その後、プレスし、真空ポンプによる減圧雰囲気で１８０℃、３０分加熱することで、負極活物質層が形成された実施例２の負極を製造した。

[0099] 実施例２の負極を径１１ｍｍに裁断し、評価極とした。厚さ５００μｍの金属リチウム箔を径１３ｍｍに裁断し対極とした。セパレータとしてガラスフィルター（ヘキストセラニーズ社）及び単層ポリプロピレンであるｃｅｌｇａｒｄ２４００（ポリポア株式会社）を準備した。また、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比１：１で混合した混合溶媒にＬｉPF_6を濃度１ｍｏｌ／Ｌで溶解した電解液を準備した。対極、ガラスフィルター、ｃｅｌｇａｒｄ２４００、評価極の順に、２種のセパレータを対極と評価極で挟持し電極体とした。この電極体をコイン型電池ケースＣＲ２０３２（宝泉株式会社）に収容し、さらに電解液を注入して、コイン型電池を得た。これを実施例２のリチウムイオン二次電池とした。

[0100] （実施例３）

製造スケールを大きくした点、及び、ｃ）工程の後に以下の炭素被覆工程を加えて、炭素被覆されたＡｌ及びＯ含有シリコン材料を実施例３のＡｌ及びＯ含有シリコン材料とし、これを負極活物質として用いた点以外は、実施例２と同様の方法で、実施例３のＡｌ及びＯ含有シリコン材料、負極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0101] ・炭素被覆工程

ｃ）工程を経たＡｌ及びＯ含有シリコン材料をロータリーキルン型の反応器に入れ、プロパン－アルゴン混合ガスの通気下にて８８０℃、滞留時間６

０分間の条件で熱ＣＶＤを行い、炭素被覆されたＡｌ及びＯ含有シリコン材料を得た。

[0102] （実施例４）

不純物としてＡｌ及びＦｅを含有する粉末状の$CaSi_2$を準備した。ＩＣＰ－ＡＥＳを用いて当該$CaSi_2$の元素分析を行ったところ、Ｃａ：３８質量％、Ｓｉ：５７質量％、Ｆｅ：４質量％、Ａｌ：１質量％であった。

当該$CaSi_2$を用いてｂ）工程以下を実施した以外は、実施例３と同様の方法で、実施例４のＡｌ及びＯ含有シリコン材料、負極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0103] （比較例２）

ａ）工程において、Ａｌを添加しなかったこと以外は、実施例２と同様の方法で、比較例２のシリコン材料、負極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0104] （比較例３）

ａ）工程において、Ａｌを添加せず、Ｆｅを添加したこと以外は、実施例２と同様の方法で、比較例３のシリコン材料、負極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

なお、ａ）工程のＦｅは、Ｃａ、Ｆｅ及びＳｉの全体の質量に対して４％となる量で添加した。

[0105] （評価例３）

蛍光Ｘ線分析装置（ＸＲＦ）を用いて、実施例２～実施例４のＡｌ及びＯ含有シリコン材料と、比較例２及び比較例３のシリコン材料の元素分析を行った。また、酸素・窒素・水素分析装置を用いて、実施例２～実施例４のＡｌ及びＯ含有シリコン材料と、比較例２及び比較例３のシリコン材料に対して、酸素を対象とした元素分析を行った。さらに、炭素・硫黄分析装置を用いて、炭素被覆された実施例３及び実施例４のＡｌ及びＯ含有シリコン材料に対して、炭素を対象とした元素分析を行った。

[0106] これらの元素分析の結果を、質量％として、表１に示す。実施例２、実施

例３、比較例２に若干量のＦｅが存在するのは、原料の金属にＦｅが不純物として含まれていたためである。また、すべてのシリコン材料に含まれているＯ、Ｃａ及びＣｌは、製造で使用した溶媒（水）、原料、酸のアニオンなどに由来する。

[0107] [表1]

	Ｓｉ	Ｏ	Ｃ	Ｆｅ	Ａｌ	Ｃａ	Ｃｌ
実施例２	83.1	14.5	-	0.14	0.37	0.22	1.63
実施例３	77	15.9	5.8	0.18	0.28	0.14	0.69
実施例４	69.1	16.9	8	5	0.2	0.3	0.5
比較例２	83.2	14.2	-	0.02	0	0.91	1.49
比較例３	72.3	17.5	-	4.9	0	0.61	1.67

[0108] （評価例４）

粉末Ｘ線回折装置にて、実施例２のＡｌ及びＯ含有シリコン材料のＸ線回折を測定した。その結果、実施例２のＡｌ及びＯ含有シリコン材料のＸ線回折チャートから、シリコン結晶子に由来するピークが確認できた。

[0109] （評価例５）

実施例２～実施例４、比較例２及び比較例３のリチウムイオン二次電池に対して、電流０．２ｍＡで０．０１Ｖまで放電を行い、その後、電流０．２ｍＡで０．８Ｖまで充電を行うとの初回充放電を行った。

さらに、初回充放電後の実施例２、比較例２及び比較例３のリチウムイオン二次電池につき、電流０．５ｍＡで０．０１Ｖまで放電を行い、その後、電流０．５ｍＡで１．０Ｖまで充電を行うとの充放電サイクルを複数回行った。

[0110] 初期効率及び容量維持率を以下の各式で算出した。

初期効率（％）＝１００×（初回充電容量）／（初回放電容量）

容量維持率（％）＝１００×（各サイクル時の充電容量）／（１サイクル目の充電容量）

初回放電容量、初回充電容量及び初期効率の結果を、元素分析の結果の一部とともに表２に示す。また、容量維持率の結果（Ｎ＝２）を図２に示す。

[0111] [表2]

	C	Ｆｅ	Ａｌ	初回放電容量 (mAh/g)	初回充電容量 (mAh/g)	初期効率 (%)
実施例２	－	0.14	0.37	2087	1686	80.8
実施例３	5.8	0.18	0.28	2005	1641	81.8
実施例４	8	5	0.2	1835	1442	78.6
比較例２	－	0.02	0	2058	1661	80.7
比較例３	－	4.9	0	1777	1336	75.2

[0112] 表２の結果から、Ｆｅの存在に因り、初回放電容量、初回充電容量及び初期効率が低くなるといえる。また、図２の結果から、容量維持率の点からは、ＡｌやＦｅの存在が好ましいといえる。これらの結果から総合的に考察すると、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料において、Ｆｅの存在量は少ない方が好ましく、Ａｌの存在量は多い方が好ましいと考えられる。

[0113] （実施例５）

以下のとおり、実施例５のＡｌ及びＯ含有シリコン材料、負極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0114] ａ）工程

Ｃａ、Ａｌ及びＳｉを炭素坩堝に秤量した。Ｃａ及びＳｉの元素組成比は１：２であり、Ａｌの添加量はＣａ、Ａｌ及びＳｉの全体の質量に対して０．１％とした。アルゴンガス雰囲気下の高周波誘導加熱装置にて、炭素坩堝を１３００℃付近で加熱してＣａ、Ａｌ及びＳｉを含む溶湯とした。前記溶湯を所定の鋳型に注湯して冷却して固体とした。当該固体を粉砕して粉末状にした後に、ｂ）工程に供した。

[0115] ｂ）工程

窒素ガス雰囲気下にて、０℃の１７ｗｔ％塩酸に、ａ）工程で得られた粉末状の固体を加え、撹拌した。反応液を濾過し、残渣を蒸留水及びメタノールで洗浄し、さらに、室温で減圧乾燥してＡｌ及びＯ含有シリコン材料の前駆体を得た。

[0116] ｃ）工程

Ａｌ及びＯ含有シリコン材料の前駆体を、窒素ガス雰囲気下、９００℃で

１時間加熱し、実施例５のＡｌ及びＯ含有シリコン材料を製造した。

[0117] 実施例５のＡｌ及びＯ含有シリコン材料を用いて、以下のとおり、実施例５の負極及び実施例５のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0118] 重量平均分子量８０万のポリアクリル酸をＮ－メチル－２－ピロリドンに溶解して、ポリアクリル酸が１０質量％で含有されるポリアクリル酸溶液を製造した。また、４，４’－ジアミノジフェニルメタン０．２ｇ（１．０ｍｍｏｌ）を０．４ｍＬのＮ－メチル－２－ピロリドンに溶解して、４，４’－ジアミノジフェニルメタン溶液を製造した。撹拌条件下、ポリアクリル酸溶液７ｍＬ（アクリル酸モノマー換算で、９．５ｍｍｏｌに該当する。）に、４，４’－ジアミノジフェニルメタン溶液の全量を滴下して、得られた混合物を室温で３０分間撹拌した。その後、ディーンスターク装置を用いて、混合物を１３０℃で３時間撹拌して脱水反応を進行させることで、結着剤溶液を製造した。

[0119] 負極活物質として実施例５のＡｌ及びＯ含有シリコン材料７２．５質量部、導電助剤としてアセチレンブラック１３．５質量部、結着剤として固形分が１４質量部となる量の上記結着剤溶液、及び、適量のＮ－メチル－２－ピロリドンを混合して、スラリーを製造した。負極用集電体として銅箔を準備した。この銅箔の表面に、ドクターブレードを用いて、上記スラリーを膜状に塗布した。スラリーが塗布された銅箔を８０℃、１５分間乾燥することで、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを除去した。その後、プレスし、真空ポンプによる減圧雰囲気で１８０℃、３０分加熱することで、負極活物質層が形成された実施例５の負極を製造した。

[0120] 実施例５の負極を径１１ｍｍに裁断し、評価極とした。厚さ５００μｍの金属リチウム箔を径１３ｍｍに裁断し対極とした。セパレータとしてガラスフィルター（ヘキストセラニーズ社）及び単層ポリプロピレンであるｃｅｌｇａｒｄ２４００（ポリポア株式会社）を準備した。また、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比１：１で混合した混合溶媒にＬｉＰＦ$_6$を濃度１ｍｏｌ／Ｌで溶解した電解液を準備した。対極、ガラスフィル

ター、ｃｅｌｇａｒｄ２４００、評価極の順に、２種のセパレータを対極と評価極で挟持し電極体とした。この電極体をコイン型電池ケースＣＲ２０３２（宝泉株式会社）に収容し、さらに電解液を注入して、コイン型電池を得た。これを実施例５のリチウムイオン二次電池とした。

[0121] （実施例６）

ａ）工程において、ＡｌのＣａ、Ａｌ及びＳｉの全体の質量に対して０．３％とした以外は、実施例５と同様の方法で、実施例６のＡｌ及びＯ含有シリコン材料、負極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0122] （実施例７）

ａ）工程において、ＡｌのＣａ、Ａｌ及びＳｉの全体の質量に対して０．５％とした以外は、実施例５と同様の方法で、実施例７のＡｌ及びＯ含有シリコン材料、負極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0123] （実施例８）

ａ）工程において、ＡｌのＣａ、Ａｌ及びＳｉの全体の質量に対して１％とした以外は、実施例５と同様の方法で、実施例８のＡｌ及びＯ含有シリコン材料、負極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0124] （実施例９）

ａ）工程に以下のアニール工程を加えた以外は、実施例８と同様の方法で、実施例９のＡｌ及びＯ含有シリコン材料、負極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0125] ・アニール工程

冷却されたＣａ、Ａｌ及びＳｉを含有する固体を、窒素雰囲気下、９００℃で２４時間加熱し、その後、冷却した。冷却後のＣａ、Ａｌ及びＳｉを含有する固体を、粉砕して粉末状にした後に、ｂ）工程に供した。

[0126] （評価例６）

評価例３と同様の方法で、実施例５～実施例９のＡｌ及びＯ含有シリコン材料の元素分析を行った。これらの元素分析の結果を、質量％として、表３に示す。各実施例のＡｌ及びＯ含有シリコン材料に若干量のＦｅが存在する

のは、原料の金属にＦｅが不純物として含まれていたためである。また、各実施例のＡｌ及びＯ含有シリコン材料に含まれているＣｌ、Ｃａ、Ｃ及びＯは、製造で使用した酸のアニオン、原料、炭素坩堝、溶媒（水）などに由来する。

[0127] [表3]

	製造方法の特徴	Ｓｉ	Ｃｌ	Ｃａ	Ａｌ	Ｆｅ	Ｃ	Ｏ
実施例５	Al0.1%添加	82.15	1.21	0.29	0.16	0.01	2.53	13.65
実施例６	Al0.3%添加	82.62	1.26	0.25	0.24	0.01	1.66	13.95
実施例７	Al0.5%添加	82.38	1.26	0.19	0.29	0.01	1.35	14.50
実施例８	Al1%添加	82.97	1.22	0.13	0.32	0.12	0.64	14.55
実施例９	Al1%添加アニール	81.99	1.17	0.34	0.49	0.14	0.67	15.15

[0128] 表３から、ａ）工程でのＡｌの添加量が増加するに従い、Ａｌ及びＯ含有シリコン材料におけるＡｌ含有量も増加するのが確認できる。ただし、ａ）工程でのＡｌの添加量の増加割合に対して、Ａｌ及びＯ含有シリコン材料におけるＡｌ含有量の増加割合は、低いことがわかる。これらの結果から、ａ）工程で添加したＡｌの一部は、ｂ）工程での酸処理において、酸溶液に溶解して除去されたと考えられる。

また、実施例８と実施例９の結果から、ａ）工程にアニール工程を加えることで、Ａｌ及びＯ含有シリコン材料におけるＡｌ含有量が増加するのがわかる。アニール工程により、比較的多くのＡｌが、$CaSi_2$のＳｉとの置換により$CaSi_{2-x}Al_x$なる置換型固溶体を形成して、ｂ）工程での酸処理において除去されるのを免れたと推察される。

[0129] （評価例７）

実施例５～実施例９のリチウムイオン二次電池に対して、電流０．２ｍＡで０．０１Ｖまで放電を行い、その後、電流０．２ｍＡで１．０Ｖまで充電を行うとの初回充放電を行った。

さらに、初回充放電後の実施例５～実施例９のリチウムイオン二次電池につき、電流０．５ｍＡで０．０１Ｖまで放電を行い、その後、電流０．５ｍ

Ａで１．０Ｖまで充電を行うとの充放電サイクルを５０回行った。

また、実施例５～実施例９のリチウムイオン二次電池に対して、電流０．２ｍＡで０．０１Ｖまで放電を行い、その後、電流０．２ｍＡで０．８Ｖまで充電を行うとの初回充放電を行った。

[0130] 初期効率及び容量維持率を以下の各式で算出した。

初期効率（％）＝１００×（初回充電容量）／（初回放電容量）

容量維持率（％）＝１００×（５０サイクル時の充電容量）／（１サイクル目の充電容量）

初回放電容量、初回充電容量（１．０Ｖ及び０．８Ｖ）、初期効率（１．０Ｖ及び０．８Ｖ）、容量維持率の結果を、ＡＩ質量％の結果とともに表４及び表５に示す。

[0131] [表4]

	Ａ１質量%	初回放電容量 (mAh/g)	初回充電容量 (1.0V) (mAh/g)	初回充電容量 (0.8V) (mAh/g)
実施例５	0.16	2041	1740	1671
実施例６	0.24	2081	1772	1704
実施例７	0.29	2203	1890	1816
実施例８	0.32	2167	1849	1776
実施例９	0.49	2210	1888	1814

[0132] [表5]

	Ａ１ 質量%	初期効率 (1.0V) (%)	初期効率 (0.8V) (%)	容量維持率 (%)
実施例５	0.16	85.3	81.9	62
実施例６	0.24	85.1	81.9	62
実施例７	0.29	85.8	82.4	68
実施例８	0.32	85.3	81.9	68
実施例９	0.49	85.4	82.1	65

[0133] 表４から、特に、実施例７～実施例９のリチウムイオン二次電池は、優れた初回充放電容量を示したといえる。表５から、実施例５～実施例９のリチウムイオン二次電池は、同等の初期効率を示し、同等の容量維持率を示したといえる。容量維持率の観点からは、特に、実施例７～実施例９のリチウム

イオン二次電池が優れているといえる。

以上の結果から、本発明のＡｌ及びＯ含有シリコン材料における、Ａｌ質量％（W_{Al}％）は、０．２５％以上が特に好適といえる。

[0134] （実施例１０）

ａ）工程

Ｃａ、Ａｌ及びＳｉを炭素坩堝に秤量した。Ｃａ及びＳｉの元素組成比は１：２であり、Ａｌの添加量はＣａ、Ａｌ及びＳｉの全体の質量に対して１％とした。アルゴンガス雰囲気下の高周波誘導加熱装置にて、炭素坩堝を１３００℃付近で加熱してＣａ、Ａｌ及びＳｉを含む溶湯とした。前記溶湯を所定の鋳型に注湯することで冷却して固体とした。当該固体を粉砕して粉末状にした後に、ｂ）工程に供した。

なお、ＩＣＰ－ＡＥＳを用いて当該粉末状の固体の元素分析を行ったところ、Ｃａ：４０．５８質量％、Ｓｉ：５８．４１質量％、Ｆｅ：０．０８質量％、Ａｌ：０．９１質量％であった。若干量のＦｅが存在するのは、原料の金属にＦｅが不純物として含まれていたためである。

[0135] ｂ）工程

窒素ガス雰囲気下にて、０℃の１７ｗｔ％塩酸に、ａ）工程で得られた粉末状の固体を加え、撹拌した。反応液を濾過し、残渣を蒸留水及びメタノールで洗浄し、さらに、室温で減圧乾燥してＡｌ及びＯ含有シリコン材料の前駆体を得た。

[0136] ｃ）工程

Ａｌ及びＯ含有シリコン材料の前駆体を、窒素ガス雰囲気下、９００℃で１時間加熱して、Ａｌ及びＯ含有シリコン材料を製造した。

[0137] ・炭素被覆工程

ｃ）工程を経たＡｌ及びＯ含有シリコン材料をロータリーキルン型の反応器に入れ、プロパン－アルゴン混合ガスの通気下にて８８０℃、滞留時間６０分間の条件で熱ＣＶＤを行い、炭素被覆されたＡｌ及びＯ含有シリコン材料を得た。炭素被覆されたＡｌ及びＯ含有シリコン材料を、実施例１０のＡ

Ｉ及びＯ含有シリコン材料とした。

[0138] （評価例８）

評価例３と同様の方法で、実施例１０のＡＩ及びＯ含有シリコン材料の元素分析を行った。これらの元素分析の結果を、質量％として、表６に示す。

[0139] [表6]

	Ｓｉ	Ｃａ	Ｆｅ	Ａｌ	Ｃｌ	Ｃ	Ｏ
実施例１０	75.9	0.15	0.21	0.16	0.42	5.84	13.8

[0140] （評価例９）

Ｘ線吸収微細構造（Ｘ－ｒａｙ ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎ ｆｉｎｅ ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ：以下、ＸＡＦＳと略す。）測定装置にて、実施例１０のＡＩ及びＯ含有シリコン材料におけるＡＩのｋ殻を対象とする分析を行った。得られたＸＡＦＳスペクトルを図３に示す。図３のＸＡＦＳスペクトルから、１５６５～１５７０ｅＶの範囲内、詳しくは１５６６～１５６８ｅＶの範囲内にＡＩ－Ｏ結合を示すピークが観測された。

本発明のＡＩ及びＯ含有シリコン材料におけるＡＩの少なくとも一部は、酸素と結合した状態で存在していることが裏付けられた。

請求の範囲

[請求項1] ＡＩ質量％（W_{AI}％）が０＜W_{AI}＜１を満足し、かつ、ＡＩのｋ殻を対象とするＸ線吸収微細構造測定において１５６５～１５７０ｅＶの範囲内にＡＩ－Ｏ結合を示すピークが観測されるＡＩ及びＯ含有シリコン材料を含むことを特徴とする負極活物質。

[請求項2] 前記ＡＩ及びＯ含有シリコン材料のＳｉ質量％（W_{Si}％）が６０≦W_{Si}≦９０を満足する請求項１に記載の負極活物質。

[請求項3] 前記ＡＩ及びＯ含有シリコン材料のＯ質量％（W_O％）が５≦W_O≦３０を満足する請求項１又は２に記載の負極活物質。

[請求項4] 複数枚の板状シリコン体が厚さ方向に積層されてなる構造を有する請求項１～３のいずれか１項に記載の負極活物質。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載の負極活物質を具備する負極。

[請求項6] 請求項１～４のいずれか１項に記載の負極活物質を具備する二次電池。

[請求項7] 請求項１～４のいずれか１項に記載の負極活物質の製造方法であって、

ａ）Ｃａ、ＡＩ及びＳｉを含む溶湯を冷却して、固体とする工程、

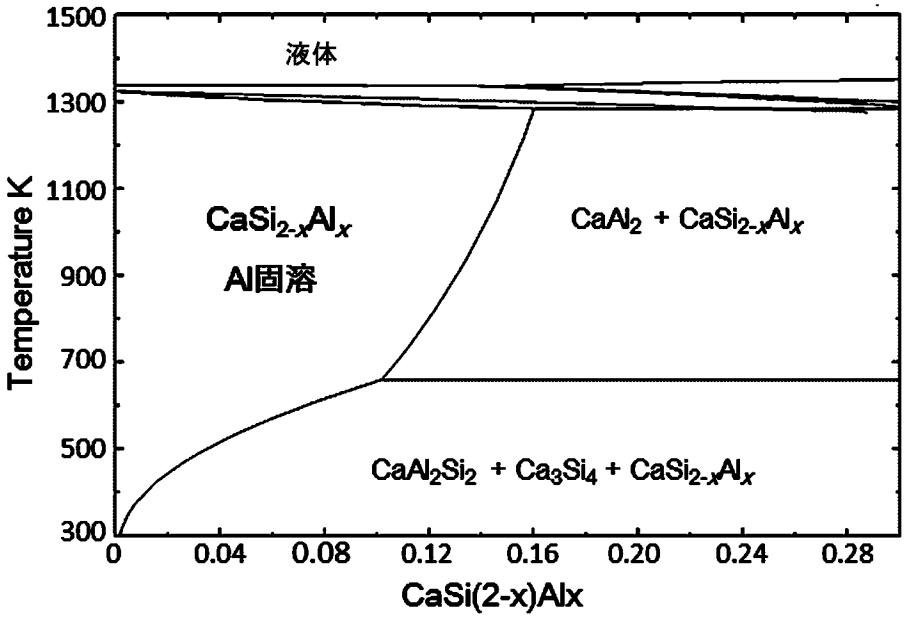
ｂ）前記固体を酸水溶液と反応させて、ＡＩ及びＯ含有シリコン材料の前駆体を得る工程、

ｃ）前記前駆体を３００℃以上で加熱する工程、

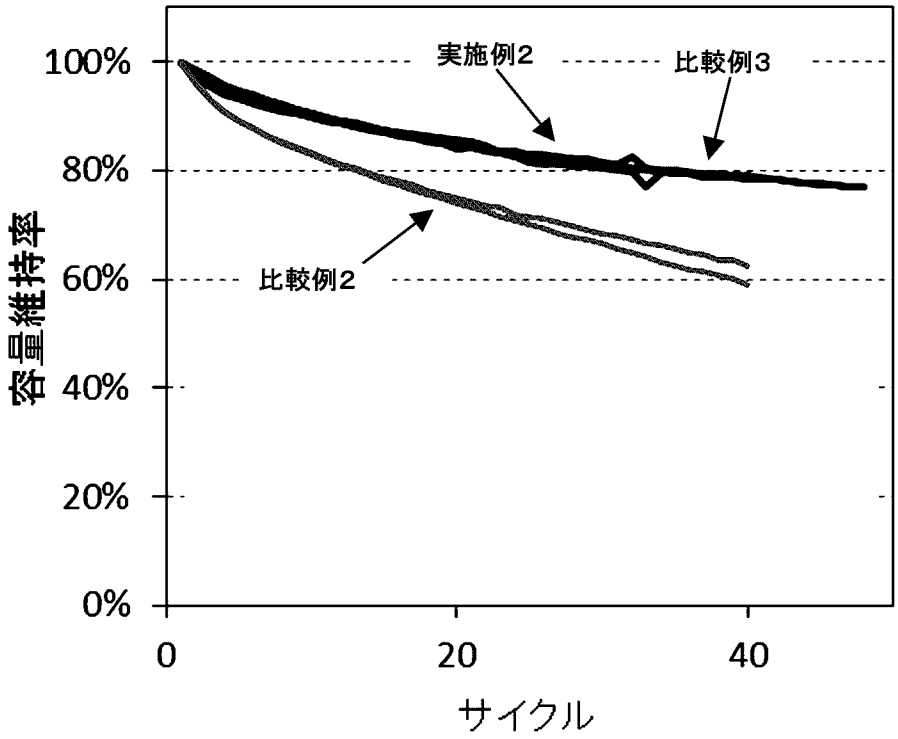
を含むことを特徴とする負極活物質の製造方法。

[請求項8] 前記ａ）工程が、Ｃａ、ＡＩ及びＳｉを含む溶湯を冷却して固体とする工程、及び、前記固体の固体状態を維持しつつ加熱するアニール工程を含む、請求項７に記載の負極活物質の製造方法。

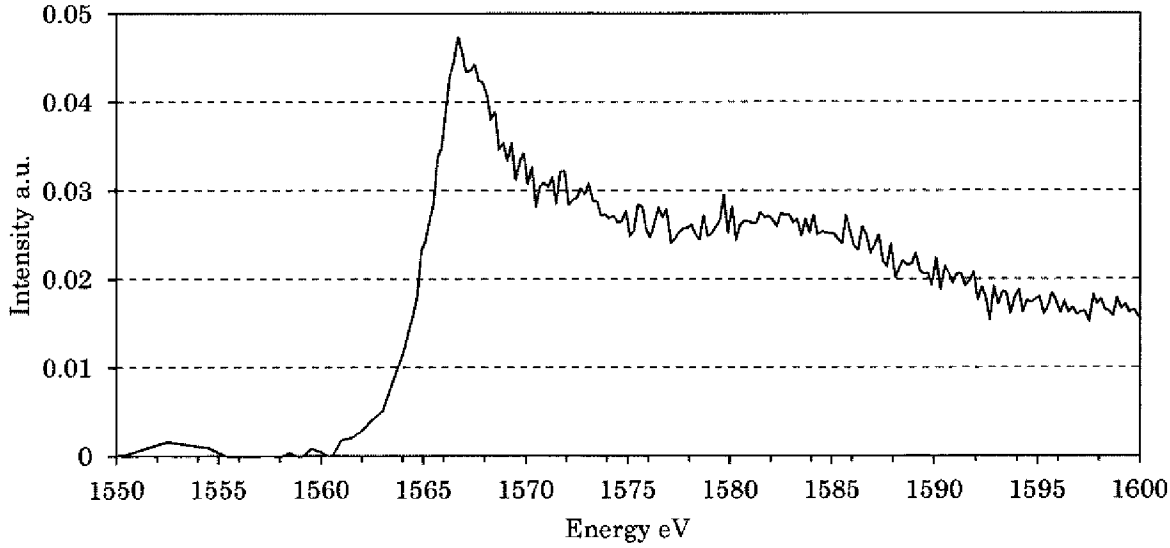
[図1]


液体
CaSi2-xAlx
Al固溶
CaAl2 + CaSi2-xAlx
CaAl2Si2 + Ca3Si4 + CaSi2-xAlx
Temperature K
1500
1300
1100
900
700
500
300
0
0.04
0.08
0.12
0.16
0.20
0.24
0.28
CaSi(2-x)Alx

[図2]


実施例2
比較例3
比較例2
容量維持率
100%
80%
60%
40%
20%
0%
0
20
40
サイクル

[図3]


0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0
Intensity a.u.
1550
1555
1560
1565
1570
1575
1580
1585
1590
1595
1600
Energy eV

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/023075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01M4/48(2010.01)i, C01B33/02(2006.01)i, C01B33/06(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. H01M4/48, C01B33/02, C01B33/06, 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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2017-27959 A (SONY CORPORATION) 02 February 2017, claims, paragraphs [0058]-[0065], table 10 & US 2011/0159368 A1, claims, paragraphs [0079]-[0083], table 10 & JP 2011-233497 A & JP 2015-38894 A & JP 2016-26381 A & JP 2018-37414 A & EP 2343758 A1 & CN 102110853 A	1-3, 5-6 4, 7-8
X A	JP 2017-91978 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 25 May 2017, claims, table 5 & WO 2017/085902 A1 & TW 201733190 A	1-3, 5-6 4, 7-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 30.07.2018	Date of mailing of the international search report 07.08.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/023075

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-100255 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 13 April 2006, comparative example 3 & US 2006/0051670 A1, comparative example 3 & US 2010/0051858 A1 & KR 10-2006-0050982 A & CN 1744356 A & TW 200623495 A	1, 5-6 2-4, 7-8
X A	JP 2016-124783 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 11 July 2016, claims, table 2 & US 2016/0190576 A1, claims, table 2	1, 5-6 2-4, 7-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２３０７５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/48(2010.01)i, C01B33/02(2006.01)i, C01B33/06(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/48, C01B33/02, C01B33/06, 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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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 2017-27959 A (ソニー株式会社) 2017.02.02, 特許請求の範囲、[0058]-[0065]、表 10 & US 2011/0159368 A1, Claims, [0079]-[0083], TABLE 10 & JP 2011-233497 A & JP 2015-38894 A & JP 2016-26381 A & JP 2018-37414 A & EP 2343758 A1 & CN 102110853 A	1-3, 5-6 4, 7-8
X A	JP 2017-91978 A (信越化学工業株式会社) 2017.05.25, 特許請求の範囲、表 5 & WO 2017/085902 A1 & TW 201733190 A	1-3, 5-6 4, 7-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
３０．０７．２０１８	０７．０８．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　４６６０
立木　林
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2006-100255 A (信越化学工業株式会社) 2006.04.13, 比較例 3 & US 2006/0051670 A1, Comparative Example 3 & US 2010/0051858 A1 & KR 10-2006-0050982 A & CN 1744356 A & TW 200623495 A	1, 5-6 2-4, 7-8
X A	JP 2016-124783 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2016.07.11, 特許請求の範囲、表 2 & US 2016/0190576 A1, Claims, TABLE 2	1, 5-6 2-4, 7-8