

(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
2015年8月13日(13.08.2015)

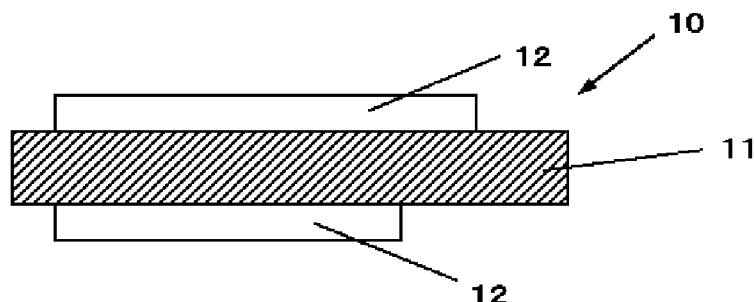


(10) 国際公開番号
WO 2015/118846 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/000424
- (22) 国際出願日: 2015年1月30日(30.01.2015)
- (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 2014-022200 2014年2月7日(07.02.2014) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 加茂 博道 (KAMO, Hiromichi); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 廣瀬 貴一 (HIROSE, Takakazu); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 吉川 博樹 (YOSHIKAWA, Hiroki); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 好宮 幹夫 (YOSHIMIYA, Mikio); 〒1100005 東京都台東区上野7丁目6番11号 第一下谷ビル8F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用負極材、非水電解質二次電池用負極及びその製造方法並びに非水電解質二次電池



(57) Abstract: A negative electrode material for non-aqueous electrolyte secondary batteries, having negative electrode active material particles and characterized by: the negative electrode active material particles having a silicon compound indicated by SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$); the silicon compound including a Li compound therein; and the negative electrode material for non-aqueous electrolyte secondary batteries including at least one among a group 1 and a group 2 metal ion and a substitutable ammonium ion. As a result, a negative electrode material for non-aqueous electrolyte secondary batteries is provided that is capable of increasing battery capacity and improving cycle characteristics and initial battery efficiency.

(57) 要約: 本発明は、負極活物質粒子を有する非水電解質二次電池用負極材であって、前記負極活物質粒子が SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) で表されるケイ素化合物を有し、前記ケイ素化合物が内部にLi化合物を含み、前記非水電解質二次電池用負極材が、1族及び2族の金属イオン、置換可アンモニウムイオンのうち少なくとも一種以上を含むものであることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材である。これにより、電池容量を増加させ、サイクル特性及び電池初期効率を向上させることが可能な非水電解質二次電池用負極材が提供される。



WO 2015/118846 A1

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用負極材、非水電解質二次電池用負極及びその製造方法並びに非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用負極材、非水電解質二次電池用負極及びその製造方法並びに非水電解質二次電池に関する。

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

[0005] 負極活物質としては、炭素材料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。電池容量向上の要素として、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。ケイ素の理論容量（ 4199 mAh/g ）は黒鉛の理論容量（ 372 mAh/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。活物質形状は炭素材で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粒子が膨張収縮するため、主に負極活物質粒子の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、負極活物質粒子が割れやすくなる。負極活物質表層が割れることで新生面が生じ、活物質の反応面積が増加する。この時、新生面において電解液の分解反応が生じるとともに、新生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材料、電極構成についてさまざまな検討が成されている。

[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）。更に、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、初回充放電効率を改善するためにLi含有物を負極に添加し、負極電位が高いところでLiを分解しLiを正極に戻すプレドープを行っている（例えば特許文献6参照）。

[0010] 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 = $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$) と炭素材を混合し高温焼成している（例えば特許文

献 7 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 $0.1 \sim 1.2$ とし、活物質と集電体との界面近傍における、ケイ素量に対する酸素量のモル比の最大値と最小値との差が 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 8 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 9 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 10 参照）。

[0011] 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 11 参照）。この場合、特許文献 11 では、黒鉛被膜に関するラマン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 $1.5 < I_{1330}/I_{1580} < 3$ である。

[0012] 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 12 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 $1 : y$ ($0 < y < 2$) と制御したケイ素酸化物を用いている（例えば、特許文献 13 参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 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：特表 2013-513206 号公報
特許文献 7：特開 2008-282819 号公報

特許文献8：特開2008-251369号公報

特許文献9：特開2008-177346号公報

特許文献10：特開2007-234255号公報

特許文献11：特開2009-212074号公報

特許文献12：特開2009-205950号公報

特許文献13：特許第2997741号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 上述のように、近年、電子機器に代表される小型のモバイル機器は高性能化、多機能化がすすめられており、その主電源である非水電解質二次電池、特に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非水電解質二次電池の開発が望まれている。また、ケイ素材を用いた非水電解質二次電池は炭素材を用いた非水電解質二次電池と同等に近いサイクル特性が望まれている。

[0015] 本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、電池容量を増加させ、サイクル特性及び電池初期効率を向上させることが可能な非水電解質二次電池用負極材を提供することである。また、本発明は、その負極材を用いた非水電解質二次電池用負極、及びその負極を用いた非水電解質二次電池を提供することをも目的とする。また、本発明は、非水電解質二次電池用負極の製造方法を提供することをも目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 上記目的を達成するために、本発明では、負極活物質粒子を有する非水電解質二次電池用負極材であって、

前記負極活物質粒子が SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) で表されるケイ素化合物を有し、

前記ケイ素化合物が内部にLi化合物を含み、

前記非水電解質二次電池用負極材が、1族及び2族の金属イオン、置換可

アンモニウムイオンのうち少なくとも一種以上を含むものであることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材を提供する。

[0017] このような負極活物質粒子を有する負極材は、リチウムの挿入、脱離時に不安定化する SiO_2 成分部が予め別の Li 化合物に改質させたものであるもので、充電時に発生する不可逆容量を低減することができる。また、金属イオンや置換可アンモニウムイオンが含まれているため、変質した SiO_2 を保存することができる。これにより、有機溶媒、水溶媒に対する優れた耐性を有しつつ容量維持率及び初回効率が優れた負極材とすることができる。また、ケイ素化合物を主体とする負極材であるので、電池容量を大きくすることができる。

[0018] また、前記ケイ素化合物は、少なくとも一部に炭素被膜が形成されたものであり、該炭素被膜が、ラマンスペクトル分析において、 1330 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} に散乱ピークを有し、それらの強度比 I_{1330}/I_{1580} が $0.7 < I_{1330}/I_{1580} < 2.0$ を満たすものであることが好ましい。

[0019] このような非水電解質二次電池用負極材であれば、炭素被膜に含まれるダイヤモンド構造を有する炭素材とグラファイト構造を有する炭素材の割合を最適化することができる。その結果、上記の炭素被膜を有する負極活物質粒子を有する負極材を非水電解質二次電池の負極として用いた場合、電池特性が良好な非水電解質二次電池を得ることができる。

[0020] また、前記負極活物質粒子の周囲に、前記ケイ素化合物よりメディアン径の小さい炭素系材料を少なくとも一部に有し、該炭素系材料が、ラマンスペクトル分析において、 1330 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} に散乱ピークを有し、それらの強度比 I_{1330}/I_{1580} が $0.3 < I_{1330}/I_{1580} < 1.2$ を満たすものであることが好ましい。

[0021] このような非水電解質二次電池用負極材であれば、前記炭素材料の Li の吸蔵を極力抑えて電池特性の低下を最小限にとどめるとともに、前記負極活物質粒子への導電性を向上させることを両立することができる。

[0022] この場合、前記イオンが、前記炭素被膜及び／又は前記炭素系材料の周囲

に存在することが好ましい。

[0023] このような非水電解質二次電池用負極材であれば、水溶媒への耐性がより向上する。

[0024] また、前記イオンが、金属の塩及び／又は置換可アンモニウム塩の形で添加されたものであることが好ましい。

[0025] このように、負極材に上記イオンを含有させるためには、塩の形で添加することが好ましい。

[0026] また、前記金属の塩が、リチウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩のうちの少なくとも1つを含むことが好ましい。

[0027] このような金属の塩であれば、ケイ素化合物内部のLi化合物の溶出をより抑えることができる。

[0028] また、更に、官能基としてカルボニル基、ヒドロキシ基及びアミノ基のうちの少なくとも1つを含む結着剤を含有するものであることが好ましい。

[0029] このような非水電解質二次電池用負極材であれば、上記の官能基が、金属イオンを引き寄せ、より炭素材（炭素被膜及び炭素系材料）周辺に金属塩（イオン）が偏在するようになる。

[0030] また、前記結着剤が、カルボキシメチルセルロース及びそのアルカリ金属塩、ポリアクリル酸及びそのアルカリ金属塩並びにポリビニルアルコールのうちの少なくとも1つを含むことが好ましい。

[0031] このような結着剤を含む負極材であれば、結着剤が上記の官能基を有するため好ましい。

[0032] また、前記ケイ素化合物の表層に Li_2CO_3 、 Li_2O 、 LiOH 及び LiF のうちの少なくとも1つのLi化合物が存在することが好ましい。

[0033] また、前記ケイ素化合物の内部に Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 及び Li_4SiO_4 のうちの少なくとも1つのLi化合物が存在することが好ましい。

[0034] このようなケイ素化合物であれば、より効果的に本発明の効果を発揮させることができる。

[0035] また、前記炭素被膜の含有率が、前記ケイ素化合物及び前記炭素被膜の合

計に対し20質量%以下であることが好ましい。

[0036] このような非水電解質二次電池用負極材であれば、十分な容量を確保することができる。

[0037] また、前記負極活物質粒子のX線回折により得られる(111)結晶面に起因する回折ピークの半値幅(2θ)が1.2°以上であり、その結晶面に起因する結晶子サイズが7.5nm以下であることが好ましい。

[0038] このような半値幅及び結晶子サイズを有するケイ素化合物は結晶性の低いものである。このように結晶性が低くSi結晶の存在量が少ないケイ素化合物を用いることにより、電池特性を向上させることができる。

[0039] また、前記負極活物質粒子のメディアン径が、0.5μm以上20μm以下であることが好ましい。

[0040] このような非水電解質二次電池用負極材であれば、容量維持率を向上することができる。

[0041] また、前記負極活物質粒子が、電気化学的手法を含む方法で作製されたものであることが好ましい。

[0042] このように、Li化合物が含まれるケイ素化合物を、電気化学的手法を含む工程により作製されたものとするにより、安定したLi化合物とすることが可能である。

[0043] また、前記イオンの濃度が、金属イオン又はアンモニウムイオン換算で 1×10^{-3} 質量%以上2質量%以下であることが好ましい。

[0044] このような非水電解質二次電池用負極材であれば、上記イオンが被膜層として十分に機能し、有機溶剤、水溶剤に対する耐性が向上する。また、負極スラリーの流動性を保つことができ、更にケイ素化合物を侵食することがないため、電池特性を低下させることがない。

[0045] 更に本発明では、上記本発明の非水電解質二次電池用負極材を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池用負極を提供する。

[0046] 上記本発明の負極材を用いた負極は、非水電解質二次電池に用いた場合に、サイクル特性及び初回充放電特性を向上させることができる。

- [0047] この場合、更に、炭素系活物質材を含むものであることが好ましい。
- [0048] このような非水電解質二次電池用負極であれば、負極の容量を増やしつつ、初回効率、容量維持率を向上することができる。
- [0049] また、前記ケイ素化合物の含有量が、前記炭素系活物質材に対し、質量比で5%以上90%未満であることが好ましい。
- [0050] このような非水電解質二次電池用負極であれば、初回効率、容量維持率が低下することがない。
- [0051] 更に本発明では、上記本発明の負極を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池を提供する。
- [0052] 本発明の負極を用いた非水電解質二次電池は、サイクル特性及び初回充放電特性を向上させることができる。
- [0053] 更に本発明では、非水電解質二次電池用負極の製造方法であって、
 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) で表されるケイ素化合物を作製する工程と、
前記ケイ素化合物にLiを挿入することにより、該ケイ素化合物の内部にLi化合物を生成させて該ケイ素化合物を改質し、負極活物質粒子を得る工程と、
前記負極活物質粒子を、1族及び2族の金属の塩、置換可アンモニウム塩のうち少なくとも一種以上並びに溶媒と混合し、スラリーを得る工程と、
前記スラリーを負極集電体の表面に塗布し、乾燥させて負極活物質層を形成する工程と
を有することを特徴とする非水電解質二次電池用負極の製造方法を提供する。
- [0054] このような工程を有する非水電解質二次電池用負極の製造方法により、電池容量を増加させ、サイクル特性及び電池初期効率を向上させることが可能な非水電解質二次電池用負極を安定して得ることができる。また、スラリー中に金属の塩及び／又は置換可アンモニウム塩を添加するため、得られる負極において、Li化合物の溶出を抑えることが可能である。

発明の効果

- [0055] 本発明の非水電解質二次電池用負極材は、ケイ素化合物中のリチウムの挿入、脱離時に不安定化する SiO_2 成分が、別の化合物に改質されたものであるため、充電時に発生する不可逆容量を低減することができる。変質した SiO_2 を元材料とする化合物は、 Li を一部挿入された物質である。化合物生成にあたり、特に、ケイ素化合物を電気化学的に改質することで電池（負極）内部に安定化したリチウム化合物を生成することができる。また、金属イオンや置換可アンモニウムイオンが含まれているため、変質した SiO_2 を保存することができる。これにより、有機溶媒、水溶媒に対する優れた耐性を有しつつ容量維持率及び初回効率が優れた負極材とすることができる。
- [0056] 本発明の負極材を用いた非水電解質二次電池用負極及びこの負極を用いた非水電解質二次電池は、 SiO_2 成分を改質することにより、サイクル特性及び初回充放電特性を向上させることができる。また、本発明の二次電池を用いた電子機器、電動工具、電気自動車及び電力貯蔵システム等でも同様の効果を得ることができる。
- [0057] また、非水電解質二次電池用負極の製造方法により、上記の特性を有する非水電解質二次電池用負極を安定して得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0058] [図1]本発明の一実施形態における非水電解質二次電池用負極の構成を示す概略断面図である。
- [図2]本発明の非水電解質二次電池用負極の製造方法に用いることができるバルク改質装置を示す概略図である。
- [図3]本発明の一実施形態の二次電池（ラミネートフィルム型）の構成を示す分解図である。

発明を実施するための形態

- [0059] 前述のように、非水電解質二次電池の電池容量を増加させる1つの手法として、ケイ素材を主材として用いた負極を非水電解質二次電池の負極として用いることが検討されている。

[0060] このケイ素材を用いた非水電解質二次電池は、炭素材を用いた非水電解質二次電池と同等に近いサイクル特性が望まれているが、炭素材を用いた非水電解質二次電池と同等のサイクル安定性を示す負極材は提案されていなかった。また、特に酸素を含むケイ素化合物は、炭素材と比較し初回効率が低いため、その分電池容量の向上は限定的であった。

[0061] そこで、発明者らは、非水電解質二次電池の負極に用いた際に、良好なサイクル特性および初回効率が得られる負極活物質について鋭意検討を重ね、本発明に至った。

[0062] 本発明の非水電解質二次電池用負極材は、負極活物質粒子を有しており、負極活物質粒子が SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) で表されるケイ素化合物を有し、ケイ素化合物が内部に Li 化合物を含み、非水電解質二次電池用負極材が、更に、1族及び2族の金属イオン、置換可アンモニウムイオンのうち少なくとも一種以上を含むものである。

[0063] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照して具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0064] <1. 非水電解質二次電池用負極>

本発明の非水電解質二次電池用負極材を用いた非水電解質二次電池用負極について説明する。図1は、本発明の一実施形態における非水電解質二次電池用負極（以下、単に「負極」と称することがある。）の断面構成を表している。

[0065] [負極の構成]

図1に示したように、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、本発明の負極活物質が用いられたものであれば、負極集電体11はなくてもよい。

[0066] [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、機械的な強度に長けた物で構成される。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）があげられる。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。

[0067] 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、100ppm以下であることが好ましい。より高い変形抑制効果が得られるからである。

[0068] 負極集電体 11 の表面は、粗化されていても、粗化されていなくても良い。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された金属箔などである。粗化されていない負極集電体は例えば、圧延金属箔などである。

[0069] [負極活物質層]

負極活物質層 12 は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な複数の粒子状負極活物質（以下、負極活物質粒子と称する）を含んでおり、電池設計上、さらに負極結着剤や導電助剤など、他の材料を含んでいても良い。本発明の非水電解質二次電池用負極材は、この負極活物質層 12 を構成する材料となる。

[0070] 本発明の負極材に用いられる負極活物質粒子はリチウムイオンを吸蔵、放出可能なケイ素化合物の内部にLi化合物を含有している。また、後述のようにケイ素化合物の表面にLi化合物を有していても良い。また、本発明の負極材は、周期表の1族及び2族の金属イオン、置換可アンモニウムイオンのうち少なくとも一種以上を含有する。この構造は、TEM-EDX（透過型電子顕微鏡法－エネルギー分散型X線分光法）、EELS（電子線エネルギー損失分光法）写真等により確認される。

[0071] 本発明の負極材に用いられる負極活物質粒子はケイ素化合物（ SiO_x ：0.5 ≤ x ≤ 1.6）を含有している酸化ケイ素材であり、ケイ素化合物の組成としてはxが1に近い方が好ましい。高いサイクル特性が得られるからで

ある。本発明におけるケイ素材組成は必ずしも純度100%を意味しているわけではなく、微量の不純物元素を含んでいても良い。

[0072] このような負極活物質粒子は、ケイ素化合物内部に生成する SiO_2 成分の一部を Li 化合物へ選択的に変更することにより得ることができる。ケイ素化合物の内部の Li 化合物としては、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Li_2SiO_3 が特に良い特性を示す。

[0073] Li 化合物はNMR（核磁気共鳴）とXPS（X線光電子分光）で定量可能である。XPSとNMR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 μm
- ・Arイオン銃スパッタ条件： 0.5kV 2mm $\times$ 2mm

^{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： 10kHz
- ・測定環境温度： 25 $^{\circ}\text{C}$

[0074] 選択的化合物の作成方法、即ち、ケイ素化合物の改質は、電気化学法により行うことが好ましい。

[0075] このような改質（バルク内改質）方法を用いて負極活物質粒子を製造することで、 Si 領域への Li 化合物化を低減、又は避ける事が可能であり、大気中、又は水系スラリー中、溶剤スラリー中で安定した物質となる。また、電気化学的手法により改質を行うことにより、ランダムに化合物化する熱改質（熱ドーピング法）に対し、より安定した物質を作ることが可能である。

[0076] ケイ素化合物のバルク内部に生成した Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Li_2SiO_3 は少なくとも1種以上存在することで特性向上となるが、より特性

向上となるのは2種以上の共存状態である。

[0077] 本発明のケイ素化合物の表面に LiF 、 Li_2CO_3 、 Li_2O 及び LiOH のうちの少なくとも1つの Li 化合物が存在することが好ましい。

[0078] 本発明のケイ素化合物の表面に Li 化合物を生成する事で、粉末の保存特性が飛躍的に向上する。特に、ケイ素化合物の炭素被膜表面に Li 化合物を生成することが好ましい。 Li 化合物は、ケイ素化合物の表面に30%以上の被覆率で存在することが好ましく、材質は LiF が最も望ましい。手法は特に限定しないが、電気化学法が最も好ましい。これらの Li 化合物のうち、 Li_2O については、負極製造過程で水と化合し、少なくとも一部又はすべてが LiOH に化学変化する。

[0079] 本発明の負極材は、周期表の1族及び2族の金属イオン、置換可アンモニウムイオンのうち少なくとも一種以上を含むことを特徴とする。中でもリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、特にリチウムイオン、ナトリウムイオンが含まれていることが望ましい。負極材への金属イオンの添加は、負極スラリー作成時にそれぞれの塩を混合することなどで実現できる。

[0080] 上記のイオンを負極材に含有することで、 SiO_2 成分の一部を Li 化合物へ変更した化合物を有しながら、有機溶媒、水溶媒に対する耐性を向上させることができる。

[0081] 上記イオンの濃度は、金属イオン又はアンモニウムイオン換算で、 1×10^{-3} 質量%以上2質量%以下が好ましく、 1×10^{-3} 質量%以上0.1質量%以下がより好ましい。上記イオンの含有量が 1×10^{-3} 質量%以上であれば、被膜層の効果が表れ、有機溶剤、水溶剤に対する耐性は向上する。また、2質量%以下であれば、負極スラリーの流動性を保つことができ、更にケイ素化合物を侵食することがないため、電池特性を低下させることがない。

[0082] 本発明の負極に含まれる金属イオンの量は、元素分析等で算出することができる。

[0083] 上記の金属イオン、置換可アンモニウムイオンは、予め、金属の塩及び／

又は置換可アンモニウム塩の形で添加されたものであることが好ましい。例えば、後述のように金属の塩又は置換可アンモニウム塩をスラリー形成時に添加することによって、水、有機溶剤等の溶媒に上記の塩を溶解させる。これにより上記イオンが溶解したスラリーを得ることができる。

[0084] 1族及び2族の金属の塩の具体例としては、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩等を挙げることができる。より具体的には、例えばナトリウム塩の場合、炭酸ナトリウム等の炭酸塩、ケイ酸ナトリウム等のケイ酸塩、カルボキシメチルセルロースナトリウム等のカルボキシメチルセルロース塩、ポリアクリル酸ナトリウム等のポリアクリル酸塩を挙げることができる。リチウム塩、カリウム塩、その他の1族及び2族の金属塩（Mg塩、Ca塩、Sr塩等）の具体例としては、上記と同様に、それらの炭酸塩、ケイ酸塩、カルボキシメチルセルロース塩及びポリアクリル酸塩を挙げることができる。

[0085] 置換可アンモニウム塩の具体例としては炭酸アンモニウム等の炭酸塩、ポリアクリル酸アンモニウム等のケイ酸塩、カルボキシメチルセルロースアンモニウム等のカルボキシメチルセルロース塩、ポリアクリル酸アンモニウム等のポリアクリル酸塩等のアンモニウム塩や、置換アンモニウム塩を挙げることができる。なお、本発明において、置換可アンモニウムイオンとは、置換又は非置換のアンモニウムイオンのことである。また、置換アンモニウムの置換とは、アンモニウムイオンの水素原子を他の原子団で置換することを意味し、そのようなイオンの例としてテトラメチルアンモニウム、テトラフェニルアンモニウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムなどが挙げられる。

[0086] 上記の金属塩のうち、リチウム塩及びナトリウム塩が特に好ましい。負極活物質のSi化合物中のSiO₂成分の一部をLi化合物へ変更した化合物は、内部にLi化合物を含むため水耐性が弱い。既にLi塩に相当する塩が水溶液中に存在することで、ケイ素化合物内部のLi化合物の溶出を抑えることが可能である。金属塩のうち、リチウム塩及びリチウムイオンにイオン半

径が近いナトリウム塩は、 Li 化合物の溶出を抑える働きが高いため、特に有効である。

[0087] また、上記の金属塩の原料としては、水酸化物、ケイ酸塩、炭酸塩が好ましい。負極活物質の Si 化合物に含まれる Li 化合物の形態（ケイ素化合物表層の Li_2CO_3 、 Li_2O 、 LiOH 及び LiF や、内部の Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 及び Li_4SiO_4 ）と一致するため、 Li 化合物の溶出を抑える働きがより高いためである。

[0088] 上記のイオンは、後述する炭素被膜及び／又は炭素系材料の周囲に存在することが好ましい。水溶媒への耐性がより向上するためである。

[0089] この場合、下記に示す官能基としてカルボニル基、ヒドロキシ基及びアミノ基のうちの少なくとも1つを含む結着剤を含有することが好ましい。上記の官能基が、金属イオン等を引き寄せ、より炭素材（炭素被膜及び炭素系材料）周辺に金属塩（イオン）が偏在するようになるためである。

[0090] 本発明の負極材には、必要に応じて結着剤を添加することができる。結着剤は、上記のように官能基としてカルボニル基、ヒドロキシ基、アミノ基のうち少なくとも一つを含むことが望ましい。これによって金属塩（イオン）による、有機溶剤、水溶剤への耐性効果をさらに向上させることができ、結果として電池特性を向上させるためである。そのような官能基を含む、カルボキシメチルセルロース及びそのアルカリ金属塩、ポリアクリル酸及びそのアルカリ金属塩並びにポリビニルアルコールのうち少なくとも一つを含むことが望ましい。

[0091] 負極結着剤として、例えば高分子材料、合成ゴムなどのいずれか1種類以上があげられる。高分子材料は、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリアミドイミド、アラミド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸リチウム、あるいはカルボキシメチルセルロースなどである。合成ゴムは、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴム、あるいはエチレンプロピレンジエンなどである。

[0092] また、上記のケイ素化合物は、少なくとも一部に炭素被膜が形成されたも

のであり、この炭素被膜が、ラマンスペクトル分析において、 1330 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} に散乱ピークを有し、それらの強度比 I_{1330}/I_{1580} が $0.7 < I_{1330}/I_{1580} < 2.0$ を満たすものであることが好ましい。

[0093] 上記の炭素被膜の形成方法としては、黒鉛等の炭素材（炭素系化合物）によってケイ素化合物を被膜する方法を挙げることができる。

[0094] 更に、この炭素被膜の含有率が、ケイ素化合物及び炭素被膜の合計に対し20質量%以下であることが好ましい。炭素被膜の含有率は、より好ましくは0質量%以上15質量%以下である。

[0095] これによって電気伝導性を向上させる事が可能である。含有率が20質量%以下であれば、電池特性が悪化せず、電池容量が低下しない。これらの炭素系化合物の被覆手法は特に限定されないが、糖炭化法、炭化水素ガスの熱分解法が好ましい。被覆率を向上させることができるからである。

[0096] この際、ケイ素化合物の表面における炭素被膜及びLiF等のLi化合物による被覆の順番については特に限定されない。

[0097] 前記負極活物質粒子の周囲には、前記ケイ素化合物よりもメディアン径の小さい粒子状の炭素系材料を含むことが望ましい。

[0098] この場合、炭素系材料が、ラマンスペクトル分析において、 1330 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} に散乱ピークを有し、それらの強度比 I_{1330}/I_{1580} が $0.3 < I_{1330}/I_{1580} < 1.2$ を満たすものであることが好ましい。炭素系材料の強度比 I_{1330}/I_{1580} は、より好ましくは $0.5 < I_{1330}/I_{1580} < 1.0$ である。これによってケイ素化合物の粒子間の電気伝導性を向上させる事が可能である。この炭素系材料は、負極活物質粒子との物理的な混合などによって負極活物質粒子の周囲に存在させることができる。

[0099] ここで、ラマンスペクトル分析の詳細について以下に示す。顕微ラマン分析（即ち、ラマンスペクトル分析）で得られるラマンスペクトルにより、ダイヤモンド構造を有する炭素材（炭素被膜又は炭素系材料）とグラファイト構造を有する炭素材の割合を求めることができる。即ち、ダイヤモンドはラマンシフトが 1330 cm^{-1} 、グラファイトはラマンシフトが 1580 cm^{-1}

¹に鋭いピークを示し、その強度比により簡易的にダイヤモンド構造を有する炭素材とグラファイト構造を有する炭素材の割合を求めることができる。

[0100] ダイヤモンドは高強度、高密度、高絶縁性であり、グラファイトは電気伝導性に優れている。そのため、上記の強度比を満たす炭素材は、上記のそれぞれの特徴が最適化され、結果として充放電時に伴う電極材料の膨張・収縮による電極破壊を防止でき、かつ導電ネットワークを有する負極材となし得る。

[0101] 本発明の負極材に含まれる前記ケイ素化合物の結晶性は低いほどよい。具体的には、ケイ素化合物のX線回折により得られる(1 1 1)結晶面に起因する回折ピークの半値幅(2θ)が1. 2°以上であるとともに、その結晶面に起因する結晶子サイズが7. 5 nm以下であることが望ましい。結晶性の低いケイ素化合物が存在することで、電池特性を向上させることができ、安定的なLi化合物の生成を行うことができる。

[0102] 前記ケイ素化合物のメディアン径は特に限定されないが、中でも0. 5 μm～20 μmであることが好ましい。この範囲であれば、充放電時においてリチウムイオンの吸蔵放出がされやすくなるとともに、粒子が割れにくくなるからである。このメディアン径が0. 5 μm以上であれば表面積が増加することがないため、電池不可逆容量を低減することができる。一方、メディアン径が20 μm以下であれば、粒子が割れにくく、新生面が出にくいいため好ましい。

[0103] 負極導電助剤としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、鱗片状黒鉛等の黒鉛、ケチエンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーなどの炭素材料(炭素系材料)のいずれか1種以上があげられる。上述のように、これらの導電助剤は、ケイ素化合物よりもメディアン径の小さい粒子状のものであることが好ましい。

[0104] 図1の負極活物質層12は、本発明の負極活物質粒子を有する負極材を、炭素材料(炭素系活物質材)と混合状態にして作製してもよい。これにより、負極活物質層12の電気抵抗を低下するとともに、充電に伴う膨張応力を

緩和することが可能となる。この炭素系活物質材は、例えば、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、カーボンブラック類などがある。

[0105] この場合、ケイ素化合物の含有量が、炭素系活物質材に対し、質量比で5%以上90%未満であることが好ましい。このような非水電解質二次電池用負極であれば、初回効率、容量維持率が低下することがない。

[0106] 負極活物質層12は、例えば塗布法で形成される。塗布法とは負極活物質粒子と上記した結着剤など、また必要に応じて導電助剤、炭素材料を混合したのち、有機溶剤や水などに分散させ塗布する方法である。

[0107] [負極の製造方法]

本発明の負極を製造する方法について説明する。まず、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) で表されるケイ素化合物を作製する。次にケイ素化合物にLiを挿入することにより、該ケイ素化合物の内部にLi化合物を生成させて該ケイ素化合物を改質し、負極活物質粒子を得る。次に、負極活物質粒子を、1族及び2族の金属の塩、置換可アンモニウム塩のうち少なくとも一種以上並びに溶媒と混合し、スラリーを得る。次に、スラリーを負極集電体の表面に塗布し、乾燥させて負極活物質層を形成する。

[0108] より具体的には、負極は、例えば、以下の手順により製造される。

[0109] まず、酸化珪素ガスを発生する原料を不活性ガスの存在下もしくは減圧下900℃～1600℃の温度範囲で加熱し、酸化ケイ素ガスを発生させる。この場合、原料は金属珪素粉末と二酸化珪素粉末との混合であり、金属珪素粉末の表面酸素及び反応炉中の微量酸素の存在を考慮すると、混合モル比が、 $0.8 < \text{金属珪素粉末} / \text{二酸化珪素粉末} < 1.3$ の範囲であることが望ましい。粒子中のSi結晶子は仕込み範囲や気化温度の変更、また生成後の熱処理で制御される。発生したガスは吸着板に堆積される。反応炉内温度を100℃以下に下げた状態で堆積物を取り出し、ボールミル、ジェットミルなどを用いて粉砕、粉末化を行う。

[0110] 次に、得られた粉末材料の表層に炭素層を生成することができるが、この

工程は必須ではない。

- [0111] 得られた粉末材料の表層に炭素層を生成する手法としては、熱分解CVDが望ましい。熱分解CVDは炉内にセットした酸化ケイ素粉末と炉内に炭化水素ガスを充満させ炉内温度を昇温させる。分解温度は特に限定しないが特に1200℃以下が望ましい。より望ましいのは950℃以下であり、活物質粒子の不均化を抑制することが可能である。
- [0112] 熱分解CVDによって炭素層を生成する場合、例えば、炉内の圧力、温度を調節することによって、ラマンスペクトルにおいて所望のピーク強度比を満たす炭素被膜を粉末材料の表層に形成することができる。
- [0113] また、前記ケイ素化合物よりメディアン径の小さい炭素系材料を添加する場合、例えば、アセチレンブラックを添加することによって炭素系材料を製作することができる。
- [0114] 炭化水素ガスは特に限定することはないが、 C_nH_m 組成のうち $3 \leq n$ が望ましい。製造コストを低くすることができ、分解生成物の物性が良いからである。
- [0115] バルク内改質は電気化学的にLiを挿入・脱離し得ることが望ましい。特に装置構造を限定することはないが、例えば図2に示すバルク内改質装置20を用いて、バルク内改質を行うことができる。バルク内改質装置20は、有機溶媒23で満たされた浴槽27と、浴槽27内に配置され、電源26の一方に接続された陽電極（リチウム源）21と、浴槽27内に配置され、電源26の他方に接続された粉末格納容器25と、陽電極21と粉末格納容器25との間に設けられたセパレータ24とを有している。粉末格納容器25には、ケイ素化合物の粉末22が格納される。
- [0116] 上記バルク内改質処理において、表面にフッ素化合物等のLi化合物を生成するときは、電位、温度条件を変化させ生成させることが望ましい。これにより、より緻密な膜が得られる。特にフッ化リチウムはLi挿入、脱離状態で温度を45度以上、24時間程度保持し、活物質表面に膜状のものを得ることが望ましい。

- [0117] ここで、ケイ素化合物の表面における炭素被膜及びLiF等のLi化合物による被覆の順番については特に限定されない。ケイ素化合物、炭素被膜、Li化合物の順に被覆する場合は、熱分解CVDを行った後にバルク改質を行うことにより、最表面にLi化合物が形成された負極活物質粒子を作製することができる。ケイ素化合物、Li化合物、炭素被膜の順に被覆する場合は、バルク改質を行った後に熱分解CVDを行うことにより、最表面に炭素被膜が形成された負極活物質粒子を作製することができる。
- [0118] また、得られた改質粒子は、炭素層を含んでいなくても良い。ただし、バルク内改質処理において、より均一な制御を求める場合、電位分布の低減などが必要であり、炭素層が存在することが望ましい。
- [0119] 浴槽27内の有機溶媒23として、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、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を用いることができる。また、有機溶媒23に含まれる電解質塩として、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)などを用いることができる。
- [0120] 陽電極21はLi箔を用いてもよく、またLi含有化合物を用いてもよい。Li含有化合物として、炭酸リチウム、酸化リチウムなどがあげられる。
- [0121] 続いて、負極活物質粒子と負極結着剤、導電助剤など他の材料とを混合し負極合剤としたのち、有機溶剤又は水などの溶媒を加えてスラリーとする。この際、上述の金属の塩及び／又は置換可アンモニウム塩を添加しておく。次に負極集電体の表面に合剤スラリーを塗布し、乾燥させて図1に示す負極活物質層12を形成する。この時、必要に応じて加熱プレスなどを行っても良い。
- [0122] この負極によれば、バルク内に存在するSiO₂成分を安定したLi化合物へ変化させることで、電池初期効率が向上し、サイクル特性に伴う活物質の安定性が向上する。その場合、バルク内部にLiシリケートが生成するとより高い効果を得ることができる。
- [0123] また、その負極活物質粒子周囲に、周期表の1族及び2族の金属塩（イオ

ン)又は置換可アンモニウム塩(イオン)のうち少なくとも一種以上を含む層を有することで、水溶媒への耐性が向上する。

[0124] また、炭素材でケイ素化合物を被覆することでバルク内部の化合物状態をより均一化することが可能であり、フッ化物が表層に存在することで活物質としての安定性を向上し、より高い効果を得ることができる。

[0125] また、負極集電体が炭素及び硫黄を90ppm以下含んでいれば、より高い効果を得ることができる。

[0126] <2. リチウムイオン二次電池>

次に、上記したリチウムイオン二次電池用負極を用いたリチウムイオン二次電池について説明する。

[0127] [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。この巻回体は正極、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。

[0128] 正負極リードは、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。

[0129] 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。

[0130] 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 3 4 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。

[0131] [正極]

正極は、例えば、図 1 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。

[0132] 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。

[0133] 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、設計に応じて結着剤、導電助剤、分散剤などの他の材料を含んでいても良い。この場合、結着剤、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。

[0134] 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。これら記述される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。

[0135] 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 ($\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($u < 1$)) などが挙げられる。これらの正極材を用いれば、高い電池容量が得られるとともに、優れたサイクル特性も得られるからである。

[0136] [負極]

負極は、上記した図 1 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 1 1 の両面に負極活物質層 1 2 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。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ためである。

[0137] 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、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。安定した電池設計を行うためである。

[0138] 非対向領域、即ち、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る。これによって負極活物質の組成など、充放電の有無に依存せずに再現性良く組成などを正確に調べることができる。

[0139] [セパレータ]

セパレータは正極、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良い。合成樹脂として例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどが挙げられる。

[0140] [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も良い。

[0141] 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、例えば、次の材料が挙げられる。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-ジメトキシエタンあるいはテトラヒドロフランである。

- [0142] 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とより優位な特性を得ることができる。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。
- [0143] 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からである。ハロゲン化鎖状炭酸エステルは、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。ハロゲン化環状炭酸エステルは、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）環状炭酸エステルである。
- [0144] ハロゲンの種類は特に限定されないが、フッ素がより好ましい。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。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。
- [0145] 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あげられる。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-オンあるいは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。
- [0146] 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あげられる。
- [0147] 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）を含んでいることが好ましい。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。

[0148] 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。

[0149] 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、次の材料があげられる。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。

[0150] 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。

[0151] [ラミネートフィルム型二次電池の製造方法]

最初に上記した正極材を用い正極電極を作製する。まず、正極活物質と、必要に応じて結着剤、導電助剤などを混合し正極合剤としたのち、有機溶剤に分散させ正極合剤スラリーとする。続いて、ナイフロールまたはダイヘッドを有するダイコーターなどのコーティング装置で正極集電体に合剤スラリーを塗布し、熱風乾燥させて正極活物質層を得る。最後に、ロールプレス機などで正極活物質層を圧縮成型する。この時、加熱を行っても良い。また、圧縮、加熱を複数回繰り返しても良い。

[0152] 次に、上記したリチウムイオン二次電池用負極10の作製と同様の作業手順を用い、負極集電体に負極活物質層を形成し負極を作製する。

[0153] 正極及び負極を上記した同様の作製手順により作製する。この場合、正極及び負極集電体の両面にそれぞれの活物質層を形成する。この時、どちらの電極においても両面部の活物質塗布長がずれていても良い（図1を参照）。

[0154] 続いて、電解液を調整する。続いて、超音波溶接などにより、正極集電体に正極リード32を取り付けると共に、負極集電体に負極リード33を取り付ける。続いて、正極と負極とをセパレータを介して積層、又は巻回させて巻回電極体を作成し、その最外周部に保護テープを接着させる。次に、扁平

な形状となるように巻回体を成型する。続いて、折りたたんだフィルム状の外装部材 35 の間に巻回電極体を挟み込んだ後、熱融着法により外装部材の絶縁部同士を接着させ、一方向のみ解放状態にて、巻回電極体を封入する。正極リード 32、及び負極リード 33 と外装部材 35 の間に密着フィルム 34 を挿入する。解放部から上記調整した電解液を所定量投入し、真空含浸を行う。含浸後、解放部を真空熱融着法により接着させる。

[0155] 以上のようにして、ラミネートフィルム型二次電池 30 を製造することができる。

実施例

[0156] 以下、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、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0157] (実施例 1 - 1)

以下の手順により、図 3 に示したラミネートフィルム型の二次電池 30 を作製した。

[0158] 最初に正極を作製した。正極活物質はリチウムコバルト複合酸化物である LiCoO_2 を 95 質量部と、正極導電助剤 2.5 質量部と、正極結着剤（ポリフッ化ビニリデン：PVDF）2.5 質量部とを混合し正極合剤とした。続いて正極合剤を有機溶剤（N-メチル-2-ピロリドン：NMP）に分散させてペースト状のスラリーとした。続いてダイヘッドを有するコーティング装置で正極集電体の両面にスラリーを塗布し、熱風式乾燥装置で乾燥した。この時正極集電体は厚み $15\ \mu\text{m}$ を用いた。最後にロールプレスで圧縮成型を行った。

[0159] 次に負極を作製した。負極活物質は金属ケイ素と二酸化ケイ素を混合した原料を反応炉へ設置し、 $10\ \text{Pa}$ の真空度の雰囲気中で気化させたものを吸着板上に堆積させ、十分に冷却した後、堆積物を取り出しボールミルで粉碎した。粒径を調整した後、必要に応じて熱分解 CVD を行い、炭素層で被覆した。作製した粉末はプロピレンカーボネート及びエチレンカーボネートの 1 : 1 混合溶媒（電解質塩を $1.3\ \text{mol/kg}$ の濃度で含んでいる。）中で

電気化学法を用いバルク改質を行った。続いて、ケイ素材活物質粒子と天然黒鉛（必要に応じて人造黒鉛，ハードカーボン，ソフトカーボンを一部配合）を5：95の重量比で配合した。ケイ素材活物質粒子と天然黒鉛からなる活物質材，導電助剤1，導電助剤2，負極結着剤1（SBR（スチレン・ブタジエンゴム）），負極結着剤2（CMC（カルボキシメチルセルロース））を90.5～92.5：1：1：2.5：3～5の乾燥重量比で混合した後、純水で希釈し負極合材スラリーとした。この際、周期表の1族及び2族の金属塩を添加した。金属塩としては、炭酸リチウム及び炭酸ナトリウムを組み合わせ用いた。安価で入手しやすく、水に溶けやすいためである。続いて、コーティング装置で負極集電体の両面に負極合剤スラリーを塗布してから乾燥させた。この負極集電体としては、電解銅箔（厚さ＝15 μm ）を用いた。最後に、真空雰囲気中で120℃×10時間の乾燥を行った。

[0160] 次に、溶媒（4-フルオロ-1，3-ジオキソラン-2-オン（FEC），エチレンカーボネート（EC）及びジメチルカーボネート（DMC））を混合したのち、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、溶媒の組成を堆積比でFEC：EC：DMC＝10：20：70とし、電解質塩の含有量を溶媒に対して1.0 mol/kgとした。

[0161] 次に、以下のようにして二次電池を組み立てた。最初に正極集電体の一端にアルミリードを超音波溶接し、負極集電体にはニッケルリードを溶接した。続いて正極，セパレータ，負極，セパレータをこの順に積層し、長手方向に巻回させ巻回電極体を得た。その巻き終わり部分をPET保護テープで固定した。セパレータは多孔性ポリプロピレンを主成分とするフィルムにより多孔性ポリエチレンを主成分とするフィルムに挟まれた積層フィルム12 μm を用いた。続いて、外装部材間に電極体を挟んだのち、一辺を除く外周縁部同士を熱融着し、内部に電極体を収納した。外装部材はナイロンフィルム，アルミ箔及び，ポリプロピレンフィルムが積層されたアルミラミネートフィルムを用いた。続いて、開口部から調整した電解液を注入し、真空雰囲気

下で含浸した後、熱融着し封止した。

[0162] (実施例 1-2 ~ 実施例 1-5、比較例 1-1 ~ 比較例 1-2)

ケイ素化合物のバルク内酸素量を調整した以外は、実施例 1-1 と同様に、二次電池を作製した。その結果、 SiO_x で表されるケイ素化合物において、 x の値が、0.3 ~ 1.8 のものがそれぞれ得られた。この場合、気化出発材の比率や温度を変化させ堆積される酸素量を調整している。

[0163] 実施例 1-1 ~ 1-5、比較例 1-1 ~ 比較例 1-2 におけるケイ素化合物はいずれも以下の物性を有していた。ケイ素化合物のメディアン径 D_{50} は $5 \mu\text{m}$ であった。X線回折により得られる (1 1 1) 結晶面に起因する回折ピークの半値幅 (2θ) は 1.22° であり、その結晶面 (1 1 1) に起因する結晶子サイズは 7.21 nm であった。表面には含有物として LiF 、 Li_2CO_3 、 Li_2O が形成されており、活物質内には含有物として Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Li_2SiO_3 が形成されていた。また、いずれも炭素含有率は 5.0 質量% であった。天然黒鉛 (粒径 $20 \mu\text{m}$) と SiO_x で表されるケイ素化合物の含有比はいずれも 95 : 5 であった。金属塩 (イオン) は、炭素材周辺に位置していた。電極中の金属イオン濃度は、金属イオン換算で、 250 ppm であった。

[0164] 実施例 1-1 ~ 実施例 1-5、比較例 1-1 ~ 比較例 1-2 の二次電池のサイクル特性 (維持率%)、初回充放電特性 (初回効率%) 及び SiO 初回効率% を調べたところ、表 1 に示した結果が得られた。

[0165] 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、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。続いて総サイクル数が 100 サイクルとなるまで充放電を行い、その都度放電容量を測定した。最後に 100 サイクル目の放電容量を 2 サイクル目の放電容量で割り ($\times 100$)、容量維持率を算出した。サイクル条件として、 4.3 V に達するまで定電流密度、 $2.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ で充電し、電圧に達した段階で 4.3 V 定電圧で電流密度が $0.25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ に達するまで充電した。また放電時は $2.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で電圧が 3

、0 Vに達するまで放電した。

[0166] 初回充放電特性を調べる場合には、初回効率 (%) = (初回放電容量 / 初回充電容量) × 100を算出した。雰囲気温度は、サイクル特性を調べた場合と同様にした。充放電条件はサイクル特性の0.2倍で行った。

[0167] 尚、下記表1、表7、表8及び表9に示されるSiO初回効率は、天然黒鉛(20 μm)等の炭素系活物質材を含有せず、ケイ素化合物のみを負極活物質として使用した場合の初回効率を示す。これにより、SiOの変化(作製方法、結晶性、メディアン径の変化)のみに依存した初回効率の変化を測定することができた。

[0168] [表1]

結着剤:SBR:CMC, 半価幅 $\theta = 1.22$, Si(111)結晶子 7.21nm, 炭素含有率 5.0%,
FEC:EC:DMC(1:2:7vol%) LiPF₆ 1.0mol/kg, 正極 LiCoO₂, 表面含有物: LiF, Li₂CO₃, Li₂O
活物質内含有物: Li₄SiO₄, Li₆Si₂O₇, Li₂SiO₃, 天然黒鉛(20 μm)/SiO(5 μm) = 95/5
金属塩所在: 炭素材周辺, 金属種: Li, Na,
電極中金属塩濃度(金属イオン換算): 250ppm,電気化学的改質法

	SiO _x	維持率%	初回効率%	SiO 初回効率%
比較例 1-1	0.3	82.1	88.2	82
実施例 1-1	0.5	84.1	87.9	81.5
実施例 1-2	0.7	86.9	87.5	81
実施例 1-3	0.9	87.4	87.3	80
実施例 1-4	1.2	87.7	87.3	80
実施例 1-5	1.6	88.1	87.1	79
比較例 1-2	1.8	-	-	-

[0169] 表1に示すように、SiO_xで表されるケイ素化合物において、xの値が、0.5 ≤ x ≤ 1.6の範囲外の場合、電池特性が悪化した。例えば、比較例1-1に示すように、酸素が十分でない場合(x = 0.3)、初回効率が向上するが容量維持率が著しく悪化する。一方、比較例1-2に示すように、酸素量が多い場合(x = 1.8)導電性の低下が生じ維持率、初回効率共に低下し、測定不可となった。

[0170] 以降の実施例では、ケイ素化合物として、実施例1-3のSiO_x(x = 0.9)を用いた。

[0171] (実施例2-1 ~ 2-15)

ケイ素化合物に被覆する炭素材(炭素被膜)及び本発明の負極に添加する

添加炭素材（炭素系材料）の、添加量及びラマンスペクトルのピーク強度比 I_{1330}/I_{1580} の調整、並びに添加炭素材の種類及びメディアン径を変更したことを除き、実施例 1～3 と同様に、二次電池の製造を行った。実施例 2-1～2-15 における、炭素被膜及び炭素系材料（負極導電助剤）のラマンスペクトルのピーク強度比等の値を表 2 中に示した。尚、炭素被膜のピーク強度比は、熱分解 CVD を行う際、炉内の圧力、温度を制御することによって調整した。また、添加炭素種のピーク強度比は、添加炭素種をアセチレンブラック、鱗片状黒鉛およびグラッシーカーボンに変えることで調整した。

[0172] [表2]

結着剤:SBR:CMC, 半価幅 $\theta = 1.22$, Si(111)結晶子 7.21nm, SiO_x (x=0.9)
 FEC:EC:DMC (1:2:7vol%) LiPF₆ 1.0mol/kg, 正極 LiCoO₂, 表面含有物: LiF, Li₂CO₃, Li₂O
 活物質内含有物: Li₄SiO₄, Li₆Si₂O₇, Li₂SiO₃, 天然黒鉛(20 μ m)/SiO(5 μ m) = 95/5
 金属塩所在: 炭素材周辺, 金属種: Li, Na,
 電極中金属塩濃度(金属イオン換算): 250ppm,電気化学的改質法

	被膜炭 素材 作成方 式	被膜炭 素材量%	被膜炭 素材ラ マン I_{1330}/I_{1580}	添加炭素種	添加炭 素種 メディ アン径 μ m	添加炭 素材量%	添加炭 素材ラ マン I_{1330}/I_{1580}	維持率%	初回効 率%
実施例 2-1	-	-	-	-	-	-	-	86.1	86
実施例 2-2	CVD	5	0.7	-	-	-	-	85.4	86.7
実施例 2-3	CVD	5	1.2	-	-	-	-	88	87.3
実施例 2-4	CVD	10	1.1	-	-	-	-	88	87.3
実施例 2-5	CVD	20	0.85	-	-	-	-	87.5	87.3
実施例 2-6	-	-	-	鱗片状黒鉛	10	1	0.3	85.5	86
実施例 2-7	-	-	-	アセチレンブラック	0.2	1	1.2	86.5	86
実施例 2-8	-	-	-	アセチレンブラック	0.2	3	1.2	85.5	85
実施例 2-9	CVD	5	1.2	アセチレンブラック	0.2	1	1.2	90	87.3
実施例 2-10	CVD	20	0.85	アセチレンブラック	0.2	1	1.2	88	87.3
実施例 2-11	CVD	5	1.2	アセチレンブラック	0.2	3	1.2	89	85
実施例 2-12	CVD	5	1.2	アセチレンブラック	0.2	5	1.2	88.8	84.7
実施例 2-13	CVD	20	0.85	アセチレンブラック	0.2	3	1.2	87	85
実施例 2-14	CVD	5	2.2	-	-	-	-	84.4	84.3
実施例 2-15	-	-	-	グラッシーカーボン	0.4	1	1.5	84.2	84.1

[0173] 表 2 に示すように、前記ケイ素化合物に炭素材を被膜しない場合よりも、炭素被膜を形成した場合の方が、導電性が良く、維持率、初回効率の結果が良好であった。また、炭素被膜の含有率が、20%以下の場合、被膜した炭素材の充放電に寄与する割合が増加することがなく、維持率が向上した。被覆炭素の I_{1330}/I_{1580} は、 $0.7 < I_{1330}/I_{1580} < 1.5$ 、特に 0.

$7 < I_{1330} / I_{1580} < 1.2$ が好ましいことがわかった。添加炭素としては、グラッシーカーボンよりも鱗片状黒鉛、鱗片状黒鉛よりもアセチレンブラック（メディアン径 $0.2 \mu\text{m}$ ）が好ましいことがわかった。ケイ素化合物の粒径よりも小さい炭素種の方が、ケイ素化合物周囲にまとわりつきやすく、導電性向上の効果が大きいためである。アセチレンブラックを添加し、前記ケイ素化合物に炭素材を被膜しない場合よりも、炭素被膜の形成及び導電助剤の添加を両方行った場合の方が、導電性、維持率、初回効率ともに良好な結果を示した。ただし、アセチレンブラックの添加量は、3%以下であることが好ましい。これにより、アセチレンブラック自体の不可逆容量が影響することなく、初回効率が低下することもない。

[0174] （実施例 3-1 ～ 3-9）

負極に含まれるイオンの種類、及び所在を変化させたことを除き、実施例 1-3 と同様に、二次電池の製造を行った。イオンの種類は負極作成時のスラリーに加える金属塩を変更することで変化させた。また、イオンの所在は、負極作成時の金属塩添加タイミングを変えることで変化させた。例えば、炭素材と金属塩を先に水に分散した後、活物質、バインダーを含むスラリーに添加することで、炭素材周辺に金属塩を分散させることが可能である。

[0175] （比較例 3-1）

基本的に実施例 1-3 と同様に二次電池の製造を行ったが、金属塩として炭酸スズを添加した。

[0176]

[表3]

結着剤:SBR:CMC, 半価幅 $\theta = 1.22$, Si(111)結晶子 7.21nm, SiO_x (x=0.9), 炭素含有率 5.0%,
 FEC:EC:DMC(1:2:7vol%) LiPF₆ 1.0mol/kg, 正極 LiCoO₂, 表面含有物: LiF, Li₂CO₃, Li₂O
 活物質内含有物: Li₄SiO₄, Li₆Si₂O₇, Li₂SiO₃, 天然黒鉛(20 μ m)/SiO(5 μ m) = 95/5
 電極中金属塩濃度(金属イオン換算): 250ppm,電気化学的改質法

	指定イオン種所在	炭素被膜所在	イオン種	維持率%	初回効率%
実施例 3-1	炭素材周辺	Si 化合物外殻	Li ⁺	90	87.3
実施例 3-2	電極上部	Si 化合物外殻	Li ⁺	88	85.8
実施例 3-3	Si 化合物外殻	金属塩周囲	Li ⁺	89.5	86.8
実施例 3-4	炭素材周辺	Si 化合物外殻	Na ⁺	90	87.1
実施例 3-5	炭素材周辺	Si 化合物外殻	K ⁺	89.5	86.5
実施例 3-6	炭素材周辺	Si 化合物外殻	Mg ²⁺	88	86.1
実施例 3-7	炭素材周辺	Si 化合物外殻	Ca ²⁺	86.1	85.1
実施例 3-8	炭素材周辺	Si 化合物外殻	Sr ²⁺	85.8	85.3
実施例 3-9	炭素材周辺	Si 化合物外殻	NH ₄ ⁺	89.8	87.0
比較例 3-1	炭素材周辺	Si 化合物外殻	Sn ²⁺	80	85.5

[0177] イオン種が周期表の 1 族及び 2 族の金属イオン、及びアンモニウムイオンの場合、電池特性が向上した。それ以外の金属種 (S n) の場合、負極上での電気化学的な還元・単体析出が起こり、維持率、初回効率ともに悪化した。添加する金属塩としては、周期表の 1 族及び 2 族の金属塩のうち、L i 塩, N a 塩及び K 塩が好ましく、特に L i 塩及び N a 塩が好ましい。リチウム塩及びリチウムイオンにイオン半径に近いナトリウム塩は、S i 化合物のバルク改質によって生じた L i 化合物の溶出を抑える働きが高いためである。また、金属塩 (イオン) の所在は炭素材周辺であることが望ましい。これにより、電極上部に偏在する場合や、ケイ素化合物外殻に存在する場合に比べて、電極の導電性及び活物質であるケイ素化合物の導電性を悪化させることなく、初回効率の低下を招くことがないためである。これ以降、金属イオン種は L i、即ち添加する金属塩としては、炭酸リチウムを使用し、金属塩 (イオン) が炭素材周辺に存在する負極を用いた。

[0178] (実施例 4 - 1 ~ 4 - 6)

負極に含まれる金属イオンをリチウムイオン (L i⁺) のみとし、その濃度を調整したことを除き、実施例 1 - 3 と同様に、二次電池の製造を行った。結果を表 4 に示す。

[0179] [表4]

結着剤:SBR:CMC, 半価幅 $\theta=1.22$, Si(111)結晶子7.21nm, SiO_x (x=0.9), 炭素含有率 5.0%
 FEC:EC:DMC (1:2:7vol%) LiPF₆ 1.0mol/kg, 正極LiCoO₂, 表面含有物: LiF, Li₂CO₃, Li₂O
 活物質内含有物: Li₄SiO₄, Li₆Si₂O₇, Li₂SiO₃, 天然黒鉛(20 μ m)/SiO(5 μ m) = 95/5
 金属塩所在: 炭素材周辺, 金属種: Li, 電気化学的改質法

	金属イオン濃度(Li+)	維持率%	初回効率%
実施例4-1	5ppm	84.1	86.1
実施例4-2	250ppm	90	87.3
実施例4-3	1320ppm	89.9	87.1
実施例4-4	5300ppm	88.5	86.9
実施例4-5	0.013%	88.1	86.7
実施例4-6	0.057%	86.3	86.3

[0180] 金属イオンの濃度が 1×10^{-3} 質量%以上であれば、電気化学的改質を行ったケイ素化合物に、金属塩が適切な量含まれることにより、水に対して耐性を持つことができるため、維持率、初回効率ともに良好な結果となった。また、2質量%以下であれば、ケイ素化合物の侵食、スラリーのゲル化が起こらず、維持率、初回効率ともに良好な結果となった。これにより、前記金属イオンの濃度は金属イオン換算で 1×10^{-3} 質量%以上2質量%以下が好ましいことがわかった。

[0181] (実施例5-1～5-5)

負極に用いる結着材を変化させたことを除き、実施例1-3と同様に、二次電池の製造を行った。結果を表5に示す。

[0182] [表5]

半価幅 $\theta=1.22$, Si(111)結晶子7.21nm, SiO_x (x=0.9), 炭素含有率 5.0%,
 FEC:EC:DMC (1:2:7vol%) LiPF₆ 1.0mol/kg, 正極LiCoO₂, 表面含有物: LiF, Li₂CO₃, Li₂O
 活物質内含有物: Li₄SiO₄, Li₆Si₂O₇, Li₂SiO₃, 天然黒鉛(20 μ m)/SiO(5 μ m) = 95/5
 金属塩所在: 炭素材周辺, 金属種: Li, 電極中金属塩濃度(金属イオン換算): 250ppm, 電気化学的改質法

	結着剤	維持率%	初回効率%
実施例5-1	SBR/CMC	90	87.3
実施例5-2	PVA	89.8	86.9
実施例5-3	PAA	89.9	87.2
実施例5-4	PI	90	85.8
実施例5-5	PAI	89.5	85.9

[0183] 表5に示すように、結着剤としては、SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、CMC（カルボキシメチルセルロース）、PVA（ポリビニルアルコール）、PAA（ポリアクリル酸）、PI（ポリイミド）、PAI（ポリアミドイミド）等を使用することができる。その中でも特に、SBR、CMCを

組み合わせて用いた例（実施例 5 - 1）が、維持率、初回効率ともに良好な結果となった。上記のように結着剤が官能基としてカルボニル基、ヒドロキシ基、アミノ基を含むことが好ましく、特にカルボニル基、ヒドロキシ基を含むことが望ましい。その場合、結着剤のカルボニル基、ヒドロキシ基が金属イオンを引き寄せ、より炭素材周辺に金属塩（イオン）が偏在するようになるためである。そのような官能基を含む結着剤種は、例えば、カルボキシメチルセルロース及びそのアルカリ金属塩、ポリアクリル酸及びそのアルカリ金属塩、ポリビニルアルコールである。

[0184] （実施例 6 - 1 ~ 6 - 2）

基本的に実施例 1 - 3 と同様に二次電池の製造を行ったが、ケイ素化合物のバルク改質時の、Li 化合物作製時の電位、電流量、Li の挿入離脱手法を制御し、本発明のケイ素化合物に生成される含有物の状態を変化させた。例えば、電気化学的に改質すると、LiF, Li_2CO_3 , Li_2O が表面に、内部に Li_2SiO_3 , $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, Li_4SiO_4 が生成する。また、水洗することで表面の Li 化合物を除去することができる。これにより、実施例 6 - 1 では、ケイ素化合物表面に LiF、 Li_2CO_3 、 Li_2O が、内部に Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Li_4SiO_4 が生成した状態とした。実施例 6 - 2 では、ケイ素化合物の表面の Li 化合物を除去し、内部に Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Li_4SiO_4 が存在する状態とした。

[0185] 得られた Li 化合物は XPS で確認可能であり、例えば、 Li_4SiO_4 は 532 eV 付近の結合エネルギーで与えられ、 Li_2SiO_3 は 530 eV 付近の結合エネルギーで与えられる。また、得られた Li 化合物は ^{29}Si -MAS-NMR スペクトルでも確認可能である。

[0186] （比較例 6 - 1）

基本的に実施例 1 - 3 と同様に二次電池の製造を行ったが、ケイ素化合物のバルク改質を行わなかった。

[0187] 実施例 6 - 1、6 - 2、比較例 6 - 1 の二次電池のサイクル特性及び初回充放電特性を調べたところ、表 6 に示した結果が得られた。

[0188] [表6]

結着剤:SBR:CMC, 半価幅 $\theta=1.22$, Si(111)結晶子7.21nm, SiO_x (x=0.9), 炭素含有率 5.0%,
 FEC:EC:DMC(1:2:7vol%) LiPF₆ 1.0mol/kg, 正極LiCoO₂, 天然黒鉛(20 μ m)/SiO(5 μ m) = 95/5
 金属塩所在: 炭素材周辺, 金属種: Li, 電極中金属塩濃度(金属イオン換算): 250ppm, 電気化学的改質法

	表面層含有物	活物質内含有物	維持率%	初回効率%
実施例6-1	LiF, Li ₂ CO ₃ , Li ₂ O	Li ₂ SiO ₃ , Li ₆ Si ₂ O ₇ , Li ₄ SiO ₄	90	87.3
実施例6-2	—	Li ₂ SiO ₃ , Li ₆ Si ₂ O ₇ , Li ₄ SiO ₄	89.2	85.7
比較例6-1	—	—	69	85.2

[0189] 上記のように、ケイ素化合物を電気化学的に改質すると、LiF、Li₂CO₃、Li₂Oが表面に、内部にLi₂SiO₃、Li₆Si₂O₇、Li₄SiO₄が生成する。また、水洗することで表面のLi化合物を除去することができる。これらの反応などを取り入れ、特に実施例6-1では、最適なバルク状態を実現することによって容量維持率、初回効率の向上が実現された。すなわち、ケイ素化合物の表面層にはLiF、Li₂CO₃、Li₂Oを含有することが望ましく、活物質内にはLi₂SiO₃、Li₆Si₂O₇、Li₄SiO₄を含有することが望ましい。

[0190] (実施例7-1)

実施例1-3と同様に、ケイ素化合物の改質を電気化学的手法により行い、二次電池を製造した。

[0191] (実施例7-2)

ケイ素化合物の改質をLiの熱ドーブ法により行った他は、実施例1-3と同様に二次電池を製造した。

[0192] (比較例7-1)

ケイ素化合物へのLi導入をせず改質を行わないことの他は、実施例1-3と同様に二次電池を製造した。

[0193] 実施例7-1、7-2、比較例7-1の二次電池のサイクル特性、初回充放電特性及びSiO初回効率%を調べたところ、表7に示した結果が得られた。

[0194]

[表7]

結着剤:SBR:CMC, 半価幅 $\theta = 1.22$, Si(111)結晶子 7.21nm, SiO_x (x=0.9), 炭素含有率 5.0%,
 FEC:EC:DMC(1:2:7vol%) LiPF₆ 1.0mol/kg, 正極 LiCoO₂, 表面含有物: LiF, Li₂CO₃, Li₂O
 活物質内含有物: Li₄SiO₄, Li₆Si₂O₇, Li₂SiO₃, 天然黒鉛(20 μ m)/SiO(5 μ m) = 95/5
 金属塩所在: 炭素材周辺, 金属種: Li, 電極中金属塩濃度(金属イオン換算): 250ppm

	ドーブ方式	維持率%	初回効率%	SiO 初回効率%
実施例 7-1	電気化学改質法	87.4	87.3	80
実施例 7-2	熱ドーブ法	85.1	86.7	78
比較例 7-1	-	69	85.2	70.1

[0195] 表7からわかるように、ケイ素化合物のバルク改質法として電気化学的手法が望ましい。熱ドーブ法はケイ素材とLi金属、またはLi化合物を混合し熱処理を行う手法であり、より良質な活物質の改質にはならない。

[0196] (実施例8-1～8-6)

ケイ素化合物の結晶性を変化させた他は、実施例1-3と同様に二次電池の製造を行った。結晶性の変化はLiの挿入、脱離後の非大気雰囲気下の熱処理で制御可能である。実施例8-1では結晶子サイズを1.542と算出しているが、解析ソフトを用いフィッティングした結果であり、実質的にピークは得られていない。よって実施例8-1のケイ素化合物は実質的に非晶質であると言える。

[0197] 実施例8-1～8-6の二次電池のサイクル特性、初回充放電特性及びSiO初回効率%を調べたところ、表8に示した結果が得られた。

[0198] [表8]

結着剤:SBR:CMC, SiO_x (x=0.9), 炭素含有率 5.0%,
 FEC:EC:DMC(1:2:7vol%) LiPF₆ 1.0mol/kg, 正極 LiCoO₂, 表面含有物: LiF, Li₂CO₃, Li₂O
 活物質内含有物: Li₄SiO₄, Li₆Si₂O₇, Li₂SiO₃, 天然黒鉛(20 μ m)/SiO(5 μ m) = 95/5
 金属塩所在: 炭素材周辺, 金属種: Li,
 電極中金属塩濃度(金属イオン換算): 250ppm,電気化学的改質法

	半値幅 $2\theta(^{\circ})$	結晶子サイズ nm	維持率%	初回効率%	SiO 初回効率%
実施例 8-1	10.123	1.542	90.4	86.9	79.6
実施例 8-2	2.257	3.77	90.4	87.2	79.8
実施例 8-3	1.845	4.62	90	87.3	80
実施例 8-4	1.271	6.63	89.5	87.4	80.2
実施例 8-5	0.796	10.84	88.9	87.5	80.5
実施例 8-6	0.756	11.42	88	87.8	80.9

[0199] 表8からわかるように、ケイ素化合物の結晶性を変化させたところ、それらの結晶性に応じて容量維持率及び初回効率が変化した。特にSi(111

）面に起因する結晶子サイズ 7.5 nm 以下の低結晶性材料で高い維持率、初回効率が可能となる。特に非結晶領域では最も良い特性が得られる。

[0200] （実施例 9-1～9-4）

ケイ素化合物のメディアン径を変化させたことを除き、実施例 1-3 と同様に、二次電池の製造を行った。

[0201] 実施例 9-1～9-4 の二次電池のサイクル特性、初回充放電特性及び SiO 初回効率%を調べたところ、表 9 に示した結果が得られた。

[0202] [表9]

結着剤:SBR:CMC, 半価幅 $\theta=1.22$, Si(111)結晶子7.21nm, SiO_x (x=0.9), 炭素含有率 5.0%, FEC:EC:DMC (1:2:7vol%) LiPF₆ 1.0mol/kg, 正極LiCoO₂, 表面含有物: LiF, Li₂CO₃, Li₂O
活物質内含有物: Li₄SiO₄, Li₆Si₂O₇, Li₂SiO₃, 天然黒鉛(20 μ m)/SiO = 95/5
金属塩所在: 炭素材周辺, 金属種: Li, 電極中金属塩濃度(金属イオン換算): 250ppm, 電気化学的改質法

	メディアン径/ μ m	維持率%	初回効率%	SiO初回効率%
実施例9-1	5.1	90	87.3	80
実施例9-2	1.3	90.2	87.1	79.4
実施例9-3	8.1	90	87.3	79.9
実施例9-4	12.3	89.8	87.3	79.1

[0203] 表 9 からわかるように、ケイ素化合物のメディアン径を変化させたところ、それに応じて維持率および初回効率が変化した。実施例 9-1～9-4 に示すように、ケイ素化合物粒子のメディアン径が 0.5 μ m～20 μ m であると容量維持率及び初回効率がより高くなった。特にメディアン径が 6 μ m 以下の場合、維持率の向上がみられた。

[0204] （実施例 10-1～10-6）

負極中のケイ素化合物及び炭素系活物質材の含有量の比（ケイ素化合物（SiO材）の活物質に占める割合）を変化させ、その割合に応じて結着剤も変化させたことを除き、実施例 1-3 と同様に、二次電池の製造を行った。

[0205] （比較例 10-1）

ケイ素化合物を含有せず、炭素系活物質材のみを負極活物質として使用した他は、実施例 1-3 と同様に二次電池を製造した。

[0206] 実施例 10-1～10-6、比較例 10-1 の二次電池のサイクル特性及び初回充放電特性を調べたところ、表 10 に示した結果が得られた。

[0207]

[表10]

半価幅 $\theta = 1.22$, Si(111)結晶子 7.21nm, SiO_x ($x=0.9$), 炭素含有率 5.0%,
 FEC:EC:DMC(1:2:7vol%) LiPF_6 1.0mol/kg, 正極 LiCoO_2 , 表面含有物: LiF , Li_2CO_3 , Li_2O
 活物質内含有物: Li_4SiO_4 , $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, Li_2SiO_3 , 天然黒鉛(20 μm)
 金属塩所在: 炭素材周辺, 金属種: Li ,
 電極中金属塩濃度(金属イオン換算): 250ppm, 電気化学的改質法

	SiO 材活物質比%	相対電力容量密度	維持率%	初回効率%	結着剤
比較例 10-1	0	1.00	94.1	89.8	SBR/CMC
実施例 10-1	0.04	1.03	90.3	88	SBR/CMC
実施例 10-2	0.05	1.04	90	87.3	SBR/CMC
実施例 10-3	0.1	1.07	87	86.1	SBR/CMC
実施例 10-4	0.25	1.13	86.2	83.5	PI
実施例 10-5	0.5	1.17	85.3	81.3	PI
実施例 10-6	1	1.18	84.9	80	PI

[0208] 表 10 に示すように、ケイ素化合物の割合を増やすと負極の容量は増すが、初回効率、維持率の低下がみられる。ここで相対電力容量密度は、SiO 材活物質比が 0、かつ NCA（リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物）正極材と組み合わせ、電池での放電カットオフ電圧を 2.5V とした場合の電力容量密度（比較例 10-1）を基準として示している。ケイ素化合物の割合を減らすと、初回効率、維持率は向上するが、電力容量密度が小さくなる。特に、比較例 10-1 のように炭素系活物質材のみを負極活物質として使用する場合、高い電力容量密度のリチウムイオン二次電池を得ることはできない。

[0209] また、負極活物質層中の炭素材（炭素系活物質材）はケイ素化合物に対し同等以上の大きさであることが望ましい。膨張収縮するケイ素材が炭素材に対して小さい場合、合材層の破壊を引き起こす恐れがないためである。炭素材の粒径がケイ素化合物の粒径より大きい場合、充電時の負極体積密度、初回効率が向上し、電池エネルギー密度が増加する。

[0210] 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非水電解質二次電池用負極材であって、
前記負極活物質粒子が SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) で表されるケイ素化合物を有し、
前記ケイ素化合物が内部にLi化合物を含み、
前記非水電解質二次電池用負極材が、1族及び2族の金属イオン、置換可アンモニウムイオンのうち少なくとも一種以上を含むものであることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材。
- [請求項2] 前記ケイ素化合物は、少なくとも一部に炭素被膜が形成されたものであり、該炭素被膜が、ラマンスペクトル分析において、 1330 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} に散乱ピークを有し、それらの強度比 I_{1330}/I_{1580} が $0.7 < I_{1330}/I_{1580} < 2.0$ を満たすもの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材。
- [請求項3] 前記負極活物質粒子の周囲に、前記ケイ素化合物よりメディアン径の小さい炭素系材料を少なくとも一部に有し、該炭素系材料が、ラマンスペクトル分析において、 1330 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} に散乱ピークを有し、それらの強度比 I_{1330}/I_{1580} が $0.3 < I_{1330}/I_{1580} < 1.2$ を満たすものであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の非水電解質二次電池用負極材。
- [請求項4] 前記イオンが、前記炭素被膜及び／又は前記炭素系材料の周囲に存在することを特徴とする請求項3に記載の非水電解質二次電池用負極材。
- [請求項5] 前記イオンが、金属の塩及び／又は置換可アンモニウム塩の形で添加されたものであることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極材。
- [請求項6] 前記金属の塩が、リチウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩のうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項5に記載の非水電解質二次電池用負極材。

- [請求項7] 更に、官能基としてカルボニル基、ヒドロキシ基及びアミノ基のうちの少なくとも1つを含む結着剤を含有するものであることを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極材。
- [請求項8] 前記結着剤が、カルボキシメチルセルロース及びそのアルカリ金属塩、ポリアクリル酸及びそのアルカリ金属塩並びにポリビニルアルコールのうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項7に記載の非水電解質二次電池用負極材。
- [請求項9] 前記ケイ素化合物の表層に Li_2CO_3 、 Li_2O 、 LiOH 及び LiF のうちの少なくとも1つの Li 化合物が存在することを特徴とする請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極材。
- [請求項10] 前記ケイ素化合物の内部に Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 及び Li_4SiO_4 のうちの少なくとも1つの Li 化合物が存在することを特徴とする請求項1から請求項9のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極材。
- [請求項11] 前記炭素被膜の含有率が、前記ケイ素化合物及び前記炭素被膜の合計に対し20質量%以下であることを特徴とする請求項2から請求項10のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極材。
- [請求項12] 前記負極活物質粒子のX線回折により得られる(111)結晶面に起因する回折ピークの半値幅(2 θ)が1.2°以上であり、その結晶面に起因する結晶子サイズが7.5nm以下であることを特徴とする請求項1から請求項11のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極材。
- [請求項13] 前記負極活物質粒子のメディアン径が、0.5 μm 以上20 μm 以下であることを特徴とする請求項1から請求項12のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極材。
- [請求項14] 前記負極活物質粒子が、電気化学的手法を含む方法で作製されたも

のであることを特徴とする請求項 1 から請求項 13 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極材。

[請求項15] 前記イオンの濃度が、金属イオン又はアンモニウムイオン換算で 1×10^{-3} 質量%以上 2 質量%以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 14 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極材。

[請求項16] 請求項 1 から請求項 15 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極材を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

[請求項17] 更に、炭素系活物質材を含むものであることを特徴とする請求項 16 に記載の非水電解質二次電池用負極。

[請求項18] 前記ケイ素化合物の含有量が、前記炭素系活物質材に対し、質量比で 5 %以上 90 %未満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] 請求項 16 から請求項 18 のいずれか 1 項に記載の負極を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

[請求項20] 非水電解質二次電池用負極の製造方法であって、
 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) で表されるケイ素化合物を作製する工程と、

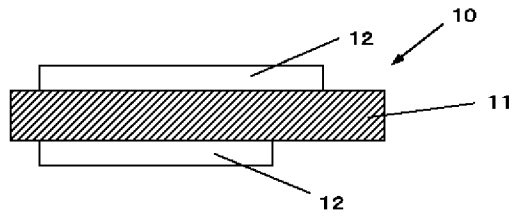
前記ケイ素化合物に Li を挿入することにより、該ケイ素化合物の内部に Li 化合物を生成させて該ケイ素化合物を改質し、負極活物質粒子を得る工程と、

前記負極活物質粒子を、1 族及び 2 族の金属の塩、置換可アンモニウム塩のうち少なくとも一種以上並びに溶媒と混合し、スラリーを得る工程と、

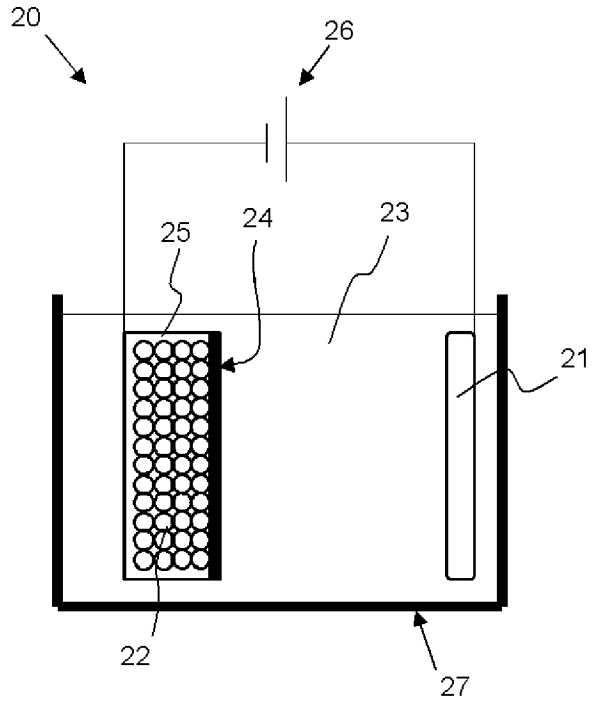
前記スラリーを負極集電体の表面に塗布し、乾燥させて負極活物質層を形成する工程と

を有することを特徴とする非水電解質二次電池用負極の製造方法。

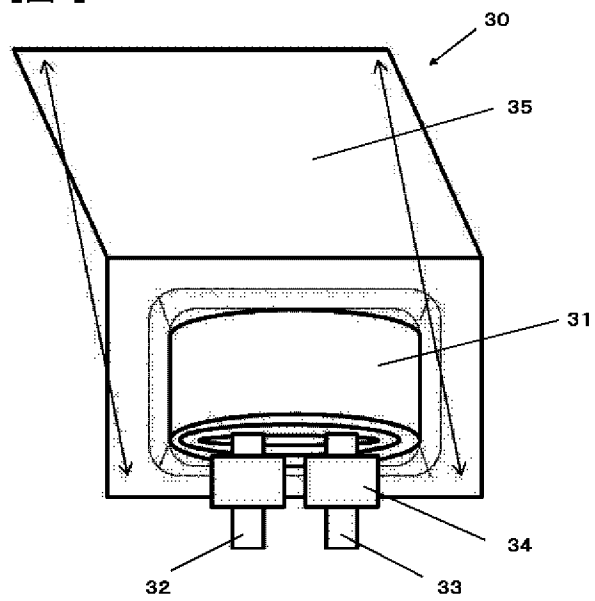
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/000424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/48(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/48, H01M4/139, H01M4/36, H01M4/58, H01M4/62

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 Y	JP 2008-177346 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 31 July 2008 (31.07.2008), claim 5; paragraph [0039] & US 2008/0176137 A1	1, 5-10, 12-19 2-4, 11
Y	JP 2009-212074 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 17 September 2009 (17.09.2009), paragraphs [0039] to [0044] & US 2009/0202911 A1 & EP 2088221 A1	2-4, 11
A	JP 2006-156330 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 15 June 2006 (15.06.2006), claim 1 & US 2006/0110660 A1	1-20

☐ 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 March 2015 (30.03.15)

Date of mailing of the international search report
07 April 2015 (07.04.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/48(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(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（I P C））

Int.Cl. H01M4/48, H01M4/139, H01M4/36, H01M4/58, H01M4/62

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	JP 2008-177346 A（三洋電機株式会社）2008.07.31, 請求項 5, 0039 段落	1, 5-10, 12-19
Y	& US 2008/0176137 A1	2-4, 11
Y	JP 2009-212074 A（信越化学工業株式会社）2009.09.17, 0039-0044 段落 & US 2009/0202911 A1 & EP 2088221 A1	2-4, 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

「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

3 0 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

赤樫 祐樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 4 3 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-156330 A (三洋電機株式会社) 2006. 06. 15, 請求項 1 & US 2006/0110660 A1	1-20