

(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2月5日(05.02.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/015548 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/48* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070450
- (22) 国際出願日: 2013年7月29日(29.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 星 賢匠 (HOSHI, Kento); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 田中 齊景 (TANAKA, Naokage); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 永井 冬紀 (NAGAI, Fuyuki); 〒1000011 東京都千代田区内幸町2丁目2番2号 富国生命ビル 永井特許事務所 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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (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).

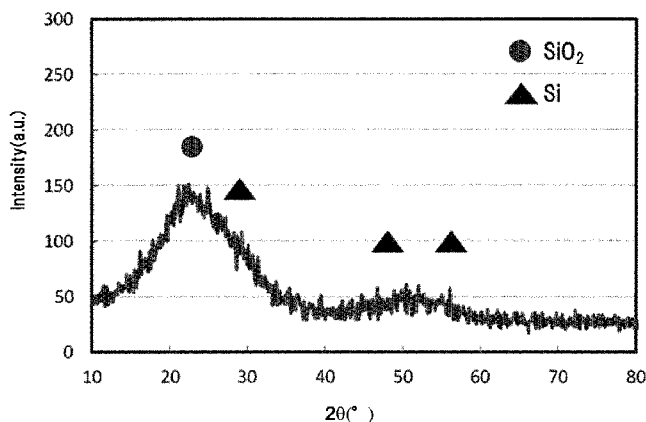
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND METHOD FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極材料、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池、およびリチウムイオン二次電池用負極材料の製造法

【図5】



(57) Abstract: This negative electrode material for lithium ion secondary batteries is obtained by doping silicon oxide (SiO<sub>z</sub>, wherein 1.5 > z > 0.5) particles with nitrogen. A peak ascribed to a compound of Si and N is not seen in an X-ray diffraction measurement of this negative electrode material for lithium ion secondary batteries.

(57) 要約: リチウムイオン二次電池用負極材料は、酸化ケイ素 SiO<sub>z</sub> (但し 1.5 > z > 0.5) 粒子に窒素をドーピングしてなるリチウムイオン二次電池用負極材料であって、X線回折測定において Si と N の化合物のピークが観察されない。



WO 2015/015548 A1

## 明 細 書

### 発明の名称：

リチウムイオン二次電池用負極材料、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池、およびリチウムイオン二次電池用負極材料の製造法

### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用負極材料、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池、およびリチウムイオン二次電池用負極材料の製造法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン二次電池に対する開発が盛んに進められている。リチウムイオン二次電池の負極活物質には、一般的にグラファイトが使用されている。しかしながら、近年、電気自動車の航続距離の増加や携帯端末の多機能化に伴い、リチウムイオン二次電池には、更なる高容量化が求められている。そこで、リチウムイオン二次電池の高容量化の一手法として、負極活物質の高容量化、つまり、S i系、S n系に代表される金属系高容量負極の検討がされている。

[0003] ところで、これらの材料は充放電に伴う体積変化が大きく、活物質の割れや、集電体から活物質が脱落しサイクル特性が悪化するといった課題がある。このような課題に対し、S iがナノサイズでS i O<sub>2</sub>中に分散したS i Oが提案され、S iよりも良好なサイクル特性を示すことが知られている。しかしながら、S i Oはダングリングボンド（非共有電子対）が多数存在し、初期の充電時にL iイオンがトラップされ、初期充放電特性に劣るという問題がある。このようなダングリングボンドの影響を解決する方法として、リチウムや窒素などをプリドープするという方法が提案されている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2002-356314号公報

特許文献2：日本国特開2011-222151号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載の技術では、窒素をドーピングしているが、ドーピングされた窒素がSiと結晶相を形成するため、長期的な電池の安定性に課題がある。また、特許文献2に記載の技術では、リチウムをドーピングしているが、リチウムをプリドーピングしたSiOを負極材料として用いた電極は、スラリー安定性が低いことが知られており、電極形状に歪が生じて局所的に電流が集中するという課題があった。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明の第1の態様によると、リチウムイオン二次電池用負極材料は、酸化ケイ素 $SiO_z$ （但し $1.5 > z > 0.5$ ）粒子に窒素をドーピングしてなるリチウムイオン二次電池用負極材料であって、X線回折測定においてSiとNの化合物のピークが観察されない、ものである。

本発明の第2の態様によると、リチウムイオン二次電池用負極は、上記リチウムイオン二次電池用負極材料を含む負極合剤と、負極集電体と、を備える。

本発明の第3の態様によると、リチウムイオン二次電池は、正極、負極、正極と負極との間に位置するセパレータ、および電解質を備え、負極は、上記リチウムイオン二次電池用負極である。

本発明の第4の態様によると、リチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法では、酸化ケイ素 $SiO_z$ （但し $1.5 > z > 0.5$ ）粒子に窒素含有物質を付着させ、窒素含有物質が付着した酸化ケイ素 $SiO_z$ 粒子を、不活性ガス雰囲気において $800^{\circ}C \sim 1100^{\circ}C$ の温度で加熱する。

本発明の第5の態様によると、リチウムイオン二次電池用負極材料は、酸化ケイ素 $SiO_z$ （但し $1.5 > z > 0.5$ ）粒子に窒素をドーピングしてなるものであり、上記リチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法により製造

される。

## 発明の効果

[0007] 本発明によれば、リチウムイオン二次電池の初期充放電特性および寿命特性の向上を図ることができる。

## 図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、本発明に係るリチウムイオン二次電池の一実施の形態を示す断面図である。

[図2]図2は、モデルセルの概略構成を示す図である。

[図3]図3は、実施例1～8における条件および性能測定結果を示す図である。

[図4]図4は、比較例1～4における条件および性能測定結果を示す図である。

[図5]図5は、実施例1のXDR測定結果を示す図である。

[図6]図6は、実施例7のXDR測定結果を示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0009] 以下、図を参照して本発明を実施するための形態について説明する。本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池は、例えば、負極と正極とをセパレータを介して対向して配置し、電解液を注入することにより得ることができる。負極には、後述するようリチウムイオン二次電池用負極材料が用いられる。なお、本発明は以下の説明に限定されるものではなく、本明細書に開示される技術的思想の範囲内において当業者による様々な変更および修正が可能である。また、本発明を説明するための図においては、同一の機能を有するものは、同一の符号を付け、その繰り返しの説明は省略する場合がある。

[0010] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。また、明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として

含む範囲を示す。

[0011] <リチウムイオン二次電池用負極材料>

本発明によるリチウムイオン二次電池は、負極材料に特徴を有する。

(活物質)

負極材料に用いられる活物質は、酸化ケイ素粒子に窒素をドーピングしてなる粒子が用いられる。この酸化ケイ素粒子は、非晶質 $\text{SiO}_2$ 粒子内にシリコンが分散した構造とみなすことができ、組成式では $\text{SiO}_z$ のように表される。zとしては、 $0.5 < z < 1.5$ が好ましい。上述したように、このような酸化ケイ素 $\text{SiO}_z$ 粒子においては、非晶質 $\text{SiO}_2$ のO原子に存在するダングリングボンドにリチウムイオンがトラップされ、初期充放電効率が低下するという問題があった。

[0012] 本実施の形態の負極材料においては、酸化ケイ素 $\text{SiO}_z$ 粒子に窒素をドーピングし、非晶質 $\text{SiO}_2$ の酸素原子に存在するダングリングボンドと窒素原子とが結合、または、置換することで、ダングリングボンドが変性し初期充放電効率が改善される。窒素ドーピングは、後述するように窒素含有物質と酸化ケイ素 $\text{SiO}_z$ 粒子とを混合して熱処理することにより行われる。

[0013] ところで、酸化ケイ素 $\text{SiO}_z$ 粒子に窒素をドーピングする際に高温で熱処理を行うと、ドーピングされた窒素Nとケイ素Siとが結晶相を形成し易い。すなわち、ケイ素Siと酸素Oと窒素Nとがそれぞれ共有結合により結合し、結晶性の $\text{SiON}$ 相を形成している。初期充放電効率の低下は、非晶質相( $\text{SiO}_2$ )に存在する酸素OのダングリングボンドによってLiイオンがトラップされることにより引き起こされる。結晶性の $\text{SiON}$ 相が形成されてしまうと、結晶中に入る窒素原子はダングリングボンドを変性させる効果がなく、初期充放電効率の改善に寄与しないおそれがある。

[0014] また、ケイ素SiはLiイオン吸蔵時の体積膨張が大きく、最大で4倍にも達する。そのため、窒素Nとケイ素Siとが同一の結晶相であると、ケイ素Siの膨張により結晶相が破壊されて窒素Nと酸素Oとの結合が切れ、窒素原子によるダングリングボンド変性の効果が無くなると考えられる。その

結果、電池の長期的な安定性に問題が生じる。さらに、高温での熱処理によってケイ素Siの粒子成長が生じ、寿命低下を招く。

[0015] 一方、本実施の形態の負極材料では、非晶質SiO<sub>2</sub>の酸素Oに存在するダングリングボンドと窒素原子とが結合する構造であるため、結晶相の破壊を招くことはなく、結合が切れるようなことはない。その結果、活性な酸素原子（ダングリングボンド）を変性させておくことができLiイオンの総トラップ量が抑制でき、寿命向上につながる。なお、非晶質SiO<sub>2</sub>の酸素原子に存在するダングリングボンドと窒素原子とが結合している構造であるか否かは、X線回折測定において、SiとNとの化合物に起因するピークが生じるか否かで判定することができる。すなわち、本実施の形態の負極材料として用いられる活物質は、酸化ケイ素SiO<sub>z</sub>粒子に窒素をドーブしたものであって、かつ、X線回折測定においてSiとNの化合物のピークが観察されないことを特徴とし、それにより上述のような作用効果を奏する。

[0016] （窒素含有物質）

上述した酸化ケイ素SiO<sub>z</sub>粒子への窒素Nのドーブには、窒素含有物質が用いられる。本実施の形態における窒素含有物質としては、例えば、カルボキシメチルセルロースアンモニウム、カルボキシエチルセルロースアンモニウム、酢酸アンモニウム、アルギン酸アンモニウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ジアリルメチルエチルアンモニウムエチルサルフェイト・マレイン酸共重合体、尿素、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、水酸化アンモニウムなどが好ましい。窒素含有物質としては窒素含有無機物、窒素含有有機物があるが、酸化ケイ素SiO<sub>z</sub>粒子に対して炭素被覆を同時に行える観点から、窒素含有有機物が好ましい。特に、環境負荷などの観点から、水溶性高分子のアンモニウム塩が好ましい。

[0017] （N/Si値）

酸化ケイ素SiO<sub>z</sub>粒子にドーブされた窒素Nの量は、X線光電子分光法（XPS）分析により得られるN/Si値（%）によって把握することができる。N/Si値（%）は、次式（1）で表される。式（1）において、<N

>はN 1 sのスペクトルのピーク面積に基づいて求めたN原子濃度であり、  
<S i>はS i 2 pのスペクトルのピーク面積に基づいて求めたS i原子濃度である。

$$N/S i \text{ 値} (\%) = 100 \times \langle N \rangle / \langle S i \rangle \dots (1)$$

[0018] エネルギー密度、高充放電効率に優れたNドーパ酸化ケイ素S i O z粒子とするためには、XPS分析におけるN/S i値(%)が1~15%であることが好ましく、2~10%であることがさらに好ましい。なお、N/S i値(%)が15%を超えると、充放電に寄与しないNの量が多くなりすぎ、ダングリングボンドの変性による効果を相殺してしまい、結果的に容量が減少してしまう。さらに、L i導電パスが無くなり、L iイオンの挿入を阻害する要因となる。一方、N/S i値(%)が上記範囲となるように窒素ドーピングを行うことで、高容量が維持され、L iイオンの移動を阻害することが起こりにくい。なお、N/S i値(%)の大きさは、例えば、後述する製造方法においてS i Oの割合と使用する窒素含有物質の割合を変化させることで調整することができる。

[0019] (体積平均粒子径)

酸化ケイ素S i O z粒子の体積平均粒子径は、特に制限されないが、0.1 μm~20 μmであることが好ましく、0.3~15 μmであることがより好ましく、1~10 μmであることがさらに好ましい。体積平均粒子径が0.1 μm以上で良好な生産性と取り扱い性に優れる。20 μm以下ではレート特性や寿命特性などの電極特性が向上する傾向がある。粒度分布は界面活性剤を含んだ精製水に試料を分散させ、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定することができ、平均粒径は50%Dとして算出される。

[0020] このような粒子の作製方法は体積平均粒子径が0.1~20 μmであれば特に限定されないが、例えば、ジェットミル、ボールミル、ビーズミル等が挙げられる。上記、湿式粉碎する際に使用する溶媒としてはS i Oと反応しないものであれば特に制限はなく、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、メチルナフタリン等の芳香族系有機溶剤、N-メチルピロリドン、ジメチル

ホルムアルデヒド、ジメチルアセトアルデヒドなどが挙げられる。上記、湿式粉碎を行う際、必要に応じ分散剤を使用してもよい。分散剤は、 $\text{SiO}_2$ の凝集を抑制するものであり、上記の有機溶剤に溶解可能で、加熱した際に分解・焼失するものであれば特に制限はないが、例えば、界面活性剤等を用いることができる。前記、界面活性剤の市販品としては、例えば、ホモゲノールL-1820（登録商標）（花王（株）製）等が挙げられる。上記、湿式粉碎で体積平均粒子径を調整し熱処理した後、必要に応じて乾式粉碎を行ってもよい。乾式粉碎は、ジェットミルなどが挙げられる。

[0021] <リチウムイオン二次電池用負極材の製造方法>

次に、リチウムイオン二次電池用負極材の製造方法について説明する。本実施の形態における製造方法は、酸化ケイ素 $\text{SiO}_2$ 粒子に窒素をドーピングする場合に、XRD測定においてSiとNの化合物のピークが観測されないような状態とすることに特徴がある。窒素ドーピングにおいては、後述するように、窒素含有物質と $\text{SiO}_2$ とを混合して熱処理を行うが、混合方法としては湿式混合法および乾式混合法が好ましい。特に、均一性の観点から湿式混合法が好ましい。

[0022] 例えば、湿式混合法で水溶性高分子のアンモニウム塩を用いる場合、均一性の観点から水溶性高分子を予め水溶液にしておくことが好ましい。水溶性高分子を溶解させる方法としては、水溶性高分子が水に溶解すれば特に制限はなく、例えば、ポリ容器に純水を99g入れ、その後、水溶性高分子を1g投入し溶解させる方法がある。溶解に際し、熱や振動を適宜加えることも可能である。なお、熱を加える場合には、使用する高分子の分解温度以下であることが好ましい。

[0023] 水溶性高分子を用いて、XRD測定においてSiとNの化合物のピークが観測されない窒素ドーピング酸化ケイ素を作製する場合、例えば、酸化ケイ素と、予め、高分子を1質量%溶解させた水溶液を混合する工程と、混合後、乾燥させる工程を含んでいることが好ましい。混合工程と乾燥工程とを経ることにより、酸化ケイ素粒子に窒素含有物質が付着することになる。

- [0024] 上述した混合方法であれば特に制限されないが、例えば、混合機とホモディスパーの組み合わせを用いた場合には、500～5000 rpmの回転数で、5～60分混合する条件を採用すればよい。混合する際は、使用する高分子によって粘性が異なるため、必要に応じ精製水を添加してもよい。
- [0025] 酸化ケイ素に付着させる高分子（窒素含有物質）の量としては、特に制限はないが、40質量%以下が好ましい。40質量%以上では、高容量な酸化ケイ素の割合が少なくなり、高容量な電池を作製し難くなる。
- [0026] 乾燥工程は、水を除去できれば特に制限されないが、用いる高分子の分解温度以下で乾燥させることが好ましい。
- [0027] 乾燥後、焼成炉にて熱処理を施す。この熱処理により、ダングリングボンドにNが結合し、ダングリングボンドの変性が行われる。なお、熱処理温度は、用いた水溶性高分子が炭素化する温度以上であって、結晶性のNドーブSiOが形成されない温度が好ましく、例えば、800～1100℃の温度範囲が好ましい。これらの温度領域内では、Si粒子の成長が抑制されつつ、炭化した水溶性高分子の結晶性が向上するため、導電性にも優れる。
- [0028] さらに熱処理をする際に、別の炭素前駆体を含有していてもよく、フェノール樹脂、スチレン樹脂等の高分子化合物、ピッチ等の炭化可能な固形物などを、固形のまま、または溶解物などにして処理を行うことができる。溶解物を用いた場合、200℃程度で一定時間保持し、溶媒を揮発させ、その後、目的温度まで昇温することが好ましい。
- [0029] さらに熱処理する際に導電性を付与できる物質を含有していてもよくカーボンプラック、グラファイト、コークス、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、銅やニッケルなどが挙げられる。
- [0030] また、熱処理する際の雰囲気としては、水溶性高分子を炭化させる観点から真空、ヘリウムガス、窒素ガス、アルゴンガスまたはこれらの混合ガスなどの不活性雰囲気が好ましい。取り扱いや値段の観点から、窒素ガス、アルゴンガスが好ましい。
- [0031] 熱処理後、自然冷却した窒素ドーブ酸化ケイ素は、解砕工程を経て所望の

体積平均粒子径の窒素ドーパ酸化ケイ素粒子とされる。解砕工程における剪断力の付与は、窒素ドーパ酸化ケイ素粒子の体積平均粒子径が所望の範囲となる剪断力が付与可能な装置であれば特に制限されず、一般的な装置であるミキサー、カッターミル、ハンマーミル、ジェットミル、らいかい機などを用いて行うことができる。

[0032] 窒素ドーパ酸化ケイ素の体積平均粒子径が所望の範囲内となる剪断力の付与の条件としては、用いられる装置によって異なるが、例えば、ミキサーを用いた場合には、3000～13000 rpmの回転数で、30秒～3分の時間にわたり剪断する条件を採用すればよい。剪断力の付与は、塊状物を、塊状物を形成している個々の炭素性物質（炭素被覆で覆われた窒素ドーパ酸化ケイ素）の状態にすると共に炭素被覆を破壊しない処理であれば、粉碎処理又は解砕処理等の当業界で一般的に用いられる処理のいずれであってもよい。

[0033] 剪断力の付与工程の後に、整粒を目的として分級工程を含むことが好ましい。これにより、均一な体積平均粒子径を有する炭素性物質を得ることができる。分級には、例えば、目開き40 $\mu$ mの篩を用いることが好ましい。

[0034] なお、水溶性高分子を熱処理により炭化後、水溶性高分子をさらに付着させても構わない。さらに本製造方法は、必要に応じてその他の成分を混合する工程をさらに含むものであってもよい。その他の成分としては、例えば、導電性を有する物質（導電補助材）、バインダ等を挙げることができる。

[0035] 以上のような製造方法によって形成された負極材料（窒素がドーパされた酸化ケイ素SiO<sub>2</sub>粒子）においては、SiとNとの化合物が形成されていることを示すピークが見られない。すなわち、SiとNとが結晶相を形成していない。

[0036] <リチウムイオン二次電池用負極>

本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池用負極は、上述したリチウムイオン二次電池用負極材を含み、必要に応じてその他の構成要素を含んで構成される。これにより、不可逆容量低減に優れるリチウムイオン二

次電池を構成することが可能になる。

[0037] リチウムイオン二次電池用負極は、例えば、既述の本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池用負極材及び有機結着材を溶剤とともに攪拌機、ボールミル、スーパーサンドミル、加圧ニーダ等の分散装置により混練して、負極材スラリーを調製し、これを集電体に塗布して負極層を形成する。または、ペースト状の負極材スラリーをシート状、ペレット状等の形状に成形し、これを集電体と一体化するようにしても良い。

[0038] 上記有機結着材（以下、「バインダ」ともいう）としては、特に限定されないが、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体；エチレン性不飽和カルボン酸エステル（例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、及びヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等）、及びエチレン性不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等）からなる（メタ）アクリル共重合体；ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミドイミドなどの高分子化合物が挙げられる。これらの有機結着材は、それぞれの物性によって、水に分散、あるいは溶解したもの、または、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などの有機溶剤に溶解したものがある。中でも主骨格がポリアクリロニトリルであるバインダを用いることが、後述する熱処理における熱処理温度を低くすることができ、得られる電極の柔軟性が優れることからさらに好ましい。ポリアクリロニトリルを主骨格とするバインダとしては、ポリアクリロニトリル骨格に、接着性を付与するアクリル酸、柔軟性を付与する直鎖エーテルを付加した製品（日立化成製 LSR-7（登録商標））等が挙げられる。

[0039] リチウムイオン二次電池用負極の負極活物質中の有機結着剤の含有比率は、0.5～20質量%が好ましく、0.75～15質量%がより好ましい。有機結着剤の含有比率が0.5質量%以上であることで密着性が良好となり、充放電時の膨張・収縮によって負極が破壊されることが抑制される。一方

、20質量%以下とすることで、電極抵抗が大きくなるのを抑制できる。

[0040] また、上記負極材スラリーには、粘度を調製するための増粘剤を添加してもよい。増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロースおよびこれらの塩、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、酸化スターチ、カゼイン、アルギン酸、アルギン酸塩などを使用することができる。

[0041] また、上記負極材スラリーには、必要に応じて、導電補助材を混合してもよい。導電補助材としては、例えば、カーボンブラック、グラファイト、コークス、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、あるいは導電性を示す酸化物や窒化物等が挙げられる。導電補助材の使用量は、本発明のリチウムイオン二次電池に対して0.1~20質量%程度とすればよい。

[0042] 集電体の材質及び形状については特に限定されず、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にした帯状のものをいれればよい。また、多孔性材料、例えば、ポーラスメタル（発泡メタル）やカーボンペーパーなども使用可能である。

[0043] 上記負極材スラリーを集電体に塗布する方法としては、特に限定されないが、例えば、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法など公知の方法が挙げられる。塗布後は、必要に応じて平板プレス、カレンダーロール等による圧延処理を行うことが好ましい。

[0044] また、シート状、ペレット状等の形状に成型された負極材スラリーと集電体との一体化は、例えば、ロール、プレス、もしくはこれらの組み合わせ等、公知の方法により行うことができる。

[0045] 集電体上に形成された負極層及び集電体と一体化した負極層は、用いた有機結着剤に応じて熱処理することが好ましい。例えば、ポリアクリルニトリルを主骨格とした有機結着剤を用いた場合には100~160℃で、ポリイミド、ポリアミドイミドを主骨格とした有機結着剤を用いた場合には150

～450℃で熱処理することが好ましい。

[0046] この熱処理により溶媒の除去、バインダの硬化による高強度化が進み、粒子間及び、粒子と集電体間の密着性が向上できる。尚、これらの熱処理は、処理中の集電体の酸化を防ぐため、ヘリウム、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気、または、真空雰囲気で行うことが好ましい。

[0047] また、熱処理する前に、負極はプレス（加圧処理）しておくことが好ましい。加圧処理することで電極密度を調整することができる。本発明のリチウムイオン二次電池用負極材では、電極密度が1.0～1.9g/ccであることが好ましく、1.2～1.7g/ccであることがより好ましく、1.3～1.6g/ccであることがさらに好ましい。1.0g/cc以上であることで、密着性が向上しサイクル特性が向上する。一方で1.9g/cc以下であることで、窒素ドープ酸化ケイ素の粒子形状が破壊されない。

[0048] <リチウムイオン二次電池>

本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池は、本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池用負極を用いてなり、例えば、本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池用負極と正極とをセパレータを介して対向して配置し、電解液を注入することにより得ることができる。

[0049] 図1は、本発明の一実施形態に係る電池の内部構造を模式的に表す図である。図1に示す本発明の一実施形態に係る電池1は、正極10、セパレータ11、負極12、電池缶13、正極集電タブ14、負極集電タブ15、内蓋16、内圧開放弁17、ガスケット18、正温度係数(Positive temperature coefficient; PTC)抵抗素子19、及び電池蓋20、軸心21から構成される。電池蓋20は、内蓋16、内圧開放弁17、ガスケット18、及びPTC抵抗素子19からなる一体化部品である。また、軸心21には、正極10、セパレータ11及び負極12が捲回されている。

[0050] セパレータ11を正極10及び負極12の間に挿入し、軸心21に捲回した電極群を作製する。軸心21は、正極10、セパレータ11及び負極12を担持できるものであれば、公知の任意のものを用いることができる。電極

群は、図1に示した円筒形状の他に、短冊状電極を積層したもの、又は正極10と負極12を扁平状等の任意の形状に捲回したもの等、種々の形状にすることができる。電池缶13の形状は、電極群の形状に合わせ、円筒形、扁平長円形状、扁平楕円形状、角形等の形状を選択してもよい。

[0051] 電池缶13の材質は、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼製等、非水電解質に対し耐食性のある材料から選択される。また、電池缶13を正極10又は負極12に電氣的に接続する場合は、非水電解質と接触している部分において、電池缶13の腐食やリチウムイオンとの合金化による材料の変質が起こらないように、電池缶13の材料の選定を行う。

[0052] 電池缶13に電極群を収納し、電池缶13の内壁に負極集電タブ15を接続し、電池蓋20の底面に正極集電タブ14を接続する。電解液は、電池の密閉の前に電池缶13の内部に注入する。電解液の注入方法は、電池蓋20を解放した状態にて電極群に直接添加する方法、又は電池蓋20に設置した注入口から添加する方法がある。

[0053] その後、電池蓋20を電池缶13に密着させ、電池全体を密閉する。電解液の注入口がある場合は、それも密封する。電池を密閉する方法には、溶接、かしめ等公知の技術がある。

[0054] (正極)

正極10は、正極活物質、導電剤、バインダ、及び集電体から構成される。正極活物質を例示すると、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、及び $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が代表例である。他に、 $\text{LiMnO}_3$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (ただし、 $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ti}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x=0.01\sim0.2$ )、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$  (ただし、 $\text{M}=\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種)、 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  (ただし、 $\text{A}=\text{Mg}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ca}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x=0.01\sim0.1$ )、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (ただし、 $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ga}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x=0.01\sim$

0.2)、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (ただし、 $\text{M}=\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x=0.01\sim 0.2$ )、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (ただし、 $\text{M}=\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x=0.01\sim 0.2$ )、 $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、及び $\text{LiMnPO}_4$ 等を列挙することができる。

[0055] 正極活物質の粒径は、正極活物質、導電剤、及びバインダから形成される合剤層の厚さ以下になるように通常は規定される。正極活物質の粉末中に合剤層厚さ以上のサイズを有する粗粒がある場合、予めふるい分級や風流分級等により粗粒を除去し、合剤層厚さ以下の粒子を作製することが好ましい。

[0056] また、正極活物質は、一般に酸化物系であるために電気抵抗が高いため、電気伝導性を補うための炭素粉末からなる導電剤を利用する。正極活物質及び導電剤はともに通常は粉末であるので、粉末にバインダを混合して、粉末同士を結合させると同時に集電体へ接着させることができる。

[0057] 正極の集電体には、厚さが $10\sim 100\mu\text{m}$ のアルミニウム箔、厚さが $10\sim 100\mu\text{m}$ で孔径が $0.1\sim 10\text{mm}$ のアルミニウム製穿孔箔、エキスパンドメタル、又は発泡金属板等が用いられる。アルミニウムの他に、ステンレスやチタン等の材質も適用可能である。本発明では、材質、形状、製造方法等に制限されることなく、任意の集電体を使用することができる。

[0058] 正極活物質、導電剤、バインダ、及び有機溶媒を混合した正極スラリーを、ドクターブレード法、ディッピング法、又はスプレー法等によって集電体へ付着させた後、有機溶媒を乾燥させ、ロールプレスによって加圧成形することにより、作製することができる。また、塗布から乾燥までを複数回行うことにより、複数の合剤層を集電体に積層化させることも可能である。

[0059] (セパレータ)

以上の方法で作製した正極10と負極12との間にセパレータ11を挿入し、正極10及び負極12の短絡を防止する。セパレータ11には、ポリエチレン、ポリプロピレン等からなるポリオレフィン系高分子シート、又はポ

リオレフィン系高分子と4フッ化ポリエチレンを代表とするフッ素系高分子シートを溶着させた2層構造等を使用することが可能である。電池温度が高くなったときにセパレータ11が収縮しないように、セパレータ11の表面にセラミックス及びバインダの混合物を薄層状に形成してもよい。これらのセパレータ11は、電池1の充放電時にリチウムイオンを透過させる必要があるため、一般に細孔径が0.01~10 $\mu$ m、気孔率が20~90%であれば、リチウムイオン電池に使用可能である。

[0060] (電解液)

本発明の一実施形態で使用可能な電解液の代表例として、エチレンカーボネートにジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、又はエチルメチルカーボネート等を混合した溶媒に、電解質として六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、又はホウフッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)を溶解させた溶液がある。本発明は、溶媒や電解質の種類、溶媒の混合比に制限されることなく、他の電解液も利用可能である。

[0061] なお、電解液に使用可能な非水溶媒の例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、テトラヒドロフラン、1,2-ジエトキシエタン、クロルエチレンカーボネート、又はクロルプロピレンカーボネート等の非水溶媒がある。本発明の電池1に内蔵される正極10又は負極12上で分解しなければ、これ以外の溶媒を用いてもよい。

[0062] また、電解質の例としては、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、又はリチウムトリフルオロメタンスルホンイミドで代表されるリチウムのイミド塩等、多種類

のリチウム塩がある。これらの塩を、上記の溶媒に溶解してできた非水電解液を電池用電解液として使用することができる。本実施形態に係る電池が有する正極10及び負極12上で分解しなければ、これ以外の電解質を用いてもよい。

[0063] 固体高分子電解質（ポリマー電解質）を用いる場合には、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド等のイオン伝導性ポリマーを電解質に用いることができる。これらの固体高分子電解質を用いた場合、セパレータ11を省略することができる利点がある。

[0064] さらに、イオン性液体を用いることができる。例えば、1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMI-BF<sub>4</sub>)、リチウム塩LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (LiTFSI) とトリグライムとテトラグライムとの混合錯体、環状四級アンモニウム系陽イオン (N-methyl-N-propylpyrrolidinium が例示される。)、及びイミド系陰イオン (bis(fluorosulfonyl)imide が例示される。) より、正極及び負極にて分解しない組み合わせを選択して、本実施形態に係る電池に用いることができる。

[0065] 本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池の構造は、特に限定されないが、通常、正極及び負極と、必要に応じて設けられたセパレータとを、扁平渦巻状に巻回して巻回方極板群としたり、これらを平板状として積層して積層式極板群としたりし、これら極板群を外装体中に封入した構造とするのが一般的である。例えば、図1に示した電池1では、円筒型リチウムイオン二次電池を例に説明したが、ペーパー型電池、ボタン型電池、コイン型電池、積層型電池、角型電池などとしても使用される。

[0066] また、上述した本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池用負極材は、リチウムイオン二次電池用と記載したが、リチウムイオンを挿入脱離することを充放電機構とする電気化学装置全般、例えば、ハイブリッドキャパシタなどにも適用することが可能である。

## 実施例

[0067] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

### 実施例 1

[0068] アルギン酸アンモニウムと精製水を混合し、4%アルギン酸アンモニウム水溶液を作製する。ジェットミル等を使用して予め平均粒子径 $5\mu\text{m}$ に調整したSiO<sub>2</sub>に対し、アルギン酸アンモニウム水溶液を5回に分け順次添加し、SiO<sub>2</sub>:アルギン酸アンモニウム=70:30重量%とした。なお、アルギン酸アンモニウム水溶液を添加するごとに、プラネタリーミキサーを使用し15rpmの速度で0.2時間混合した。この混合物を80°C定置乾燥機にて水分を除去し、その後100°Cで2時間真空乾燥した。乾燥した混合物を、Ar雰囲気での雰囲気焼成炉にて800°Cまで50°C/時間の昇温速度で昇温し、800°Cで2時間熱処理した。熱処理後、自然冷却しNドープ酸化ケイ素を得た。得られたNドープ酸化ケイ素をミルにて粗解砕し、その後、らいかい機にて平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下になるまで解砕した。

[0069] 解砕粉と、NMPに溶解したLSR-7（登録商標）（日立化成製）と、VGCF-H（登録商標）（昭和電工）とを固形分濃度比で85:5:10になるように秤量し、乳鉢で良く分散させた後、粘度調整のためにNMPを適量加えスラリーを作製した。作製したスラリーをLi電池グレードの $10\mu\text{m}$ 電解銅箔にアプリケーション用いて、 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように塗布し、80°C定置乾燥機内に1時間放置し、NMPを除去した。ロールプレスにて電極密度が $1.3\text{g}/\text{cc}$ になるようにプレスした。プレスした電極を120°Cで2時間真空乾燥させ、その電極を $\phi 15\text{mm}$ の円形に打ち抜いて試験電極とした。

[0070] この試験電極を用いて図2に示すモデルセル100を作製した。ガラスセル102内には電解液101が入れられている。電解液101にはリチウム電池グレードの1MLiPF<sub>6</sub>を溶解させたエチレンカーボネート（EC）

: エチルメチルカーボネート (EMC) : (ジメチルカーボネート) DMC = 2 : 4 : 4 (重量%) に対し VC を (2 体積%) 混合したものをを用いた。集電体 (Cu) 104 に載置された試験電極 (負極) 103 はセパレータ 105 を介して Li 金属板 106 により挟持されている。

[0071] 充電条件は、0.2 C 相当の電流値で 0.01 V まで CC 充電し、その後、電流値が (1/20) C になるまで CV 充電した。その後 30 分間の休止を挟み、1.5 V まで 0.2 C 相当の電流値で放電した。これを 1 サイクルとした。なお、充電は活物質への Li 挿入、放電は活物質からの Li 脱離と定義する。結果を図 3、4 に示す。また XRD 測定の結果は図 5、6 に示す。

## 実施例 2

[0072] 実施例 1 において、アルギン酸アンモニウムの代わりにカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩を用いた。それ以外は、実施例 1 と同様である。

## 実施例 3

[0073] 実施例 1 において、アルギン酸アンモニウムの水溶液の代わりにアルギン酸アンモニウムの固形粉を用いた。それ以外は、実施例 1 と同様である。

## 実施例 4

[0074] 実施例 1 において 5  $\mu$ m SiO 粒子の代わりに 1  $\mu$ m SiO 粒子を用いた。それ以外は、実施例 1 と同様である。

## 実施例 5

[0075] 実施例 1 において 5  $\mu$ m SiO 粒子の代わりに 10  $\mu$ m SiO 粒子を用いた。それ以外は、実施例 1 と同様である。

## 実施例 6

[0076] 実施例 1 において残炭素率 50 重量%のピッチを SiO に対し 5 重量%加えた。それ以外は、実施例 1 と同様である。すなわち、SiO、アルギン酸アンモニウム、ピッチの重量比は、SiO : アルギン酸アンモニウム : ピッチ

チ = 7 : 3 : 0.35 となる。

### 実施例 7

[0077] 実施例 1 において、熱処理温度を 800°C から 1100°C に変更した。それ以外は、こと以外実施例 1 と同様である。

### 実施例 8

[0078] 実施例 1 において熱処理温度を 800°C から 1100°C に変更し、熱処理時の雰囲気を Ar から N<sub>2</sub> に変えた。それ以外は、実施例 1 と同様である。

### 比較例 1

[0079] SiO<sub>2</sub> に対して窒素含有物質を混合せずに熱処理したこと以外は、実施例 1 と同様である。

### 比較例 2

[0080] 実施例 1 において、アルギン酸アンモニウムの混合を行わず、その代わりに残炭素率 50% のピッチを SiO<sub>2</sub> に対して 20 重量% 加えた。それ以外は実施例 1 と同様である。

### 比較例 3

[0081] SiO<sub>2</sub> に対して窒素含有物質を混合せず、熱処理温度を 800°C から 1100°C に変えた。それ以外は、実施例 1 と同様である。

### 比較例 4

[0082] SiO<sub>2</sub> に対して窒素含有物質を混合せず、熱処理温度を 800°C から 1200°C に変えた。それ以外は、実施例 1 と同様である。

[0083] 図 3 は実施例 1 ~ 8 における条件および性能測定結果を表に示したものであり、図 4 は比較例 1 ~ 4 に関する同様の表を示したものである。比較例 1 ~ 4 では、熱処理によって SiO<sub>2</sub> のに Si が分散した状態となっているが、窒素含有物質と混合していないので窒素ドーピングされていない酸化ケイ素となっている。一方、実施例 1 ~ 8 では、N/Si 値が 4 ~ 6% 程度となっており、酸化ケイ素に窒素 N がドーピングされていることが分かる。実施例 1 ~ 8 と比較例 1 ~ 4 とを比較すると、実施例 1 ~ 8 は初期放電容量、初期効率、容

量維持率のいずれの特性に関しても比較例 1～4 を上回っている。

[0084] 図 5、6 は XDR 測定の結果を示したものであり、図 5 は実施例 1 の場合を示し、図 6 は実施例 7 の場合を示す。図 5、6 において、丸印は  $\text{SiO}_2$  のピーク位置を示しており、三角印は  $\text{Si}$  のピーク位置を示している。いずれの測定結果においても、 $\text{Si}$  と  $\text{N}$  との化合物に起因するピークは観測されていない。このように、酸化ケイ素  $\text{SiO}_z$  (但し  $1.5 > z > 0.5$ ) 粒子に窒素をドーピングする際において、 $\text{Si}$  と  $\text{N}$  との化合物 (結晶相) が生成されないように窒素ドーピング酸化ケイ素を形成することで、初期充放電特性 (初期放電容量、初期効率) および寿命特性 (容量維持率) に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

[0085] 熱処理温度が  $800^\circ\text{C}$  の実施例 1 と  $1100^\circ\text{C}$  の実施例 7 を比較すると、図 5、6 の測定結果から分かるように、 $1100^\circ\text{C}$  の場合の方が  $\text{Si}$  のピークがより大きくなっている。これは  $\text{Si}$  の粒子成長に起因するものと思われるが、ほぼ同程度の容量維持率が得られており、比較例 1～4 と比べて向上していることが分かる。すなわち、熱処理温度としては  $800^\circ\text{C}$ ～ $1100^\circ\text{C}$  の範囲の温度を採用することができる。

[0086] 熱処理時における不活性雰囲気について、実施例 7 のアルゴンガス雰囲気と実施例 8 の窒素ガス雰囲気とを比べると、ほぼ同様の特性が得られていることが分かる。

[0087] 酸化ケイ素粒子と混合する窒素含有物質として有機物を用いると、熱処理時に炭化して酸化ケイ素粒子の表面の少なくとも一部に炭素皮膜 (炭素性物質の皮膜) が形成される。この炭素皮膜は電気伝導性の向上に寄与する。窒素含有物質としては窒素含有有機物を用いるのが好ましく、特に、アルギン酸アンモニウムまたはカルボキシルセルロースアンモニウムが好ましい。なお、窒素含有物質が無機物である場合には、窒素含有物質とともに炭素性物質を混合するようにしても良い。もちろん、窒素含有有機物を用いる場合であっても、実施例 6 のように炭素性物質 (ピッチ) を加えても良い。

[0088] 上述した窒素ドーピング酸化ケイ素を負極材料を含む負極合剤と、負極集電体

と、を備えるリチウムイオン二次電池用負極を構成し、その負極をリチウムイオン二次電池に用いることにより、初期充放電特性および寿命特性に優れたリチウムイオン二次電池とすることができる。

[0089] なお、本発明の特徴を損なわない限り、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではない。本発明の技術的思想の範囲内で考えられるその他の態様も本発明の範囲内に含まれる。例えば、上述した実施の形態ではリチウムイオン二次電池の負極を例に説明したが、本発明は、リチウムイオン二次電池に限らずリチウムイオンキャパシタのような蓄電デバイスの負極にも適用することができる。

### 符号の説明

[0090] 1 : リチウムイオン二次電池、10 : 正極、11 : セパレータ、12 : 負極、13 : 電池缶、14 : 正極集電タブ、15 : 負極集電タブ、103 : 試験電極 (負極)

## 請求の範囲

- [請求項1] 酸化ケイ素 $\text{SiO}_z$ （但し $1.5 > z > 0.5$ ）粒子に窒素をドーピングしてなるリチウムイオン二次電池用負極材料であって、  
X線回折測定において $\text{Si}$ と $\text{N}$ の化合物のピークが観察されない、リチウムイオン二次電池用負極材料。
- [請求項2] 請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料において、  
窒素がドーピングされた酸化ケイ素 $\text{SiO}_z$ 粒子の表面の少なくとも一部は、炭素性物質により被覆されている、リチウムイオン二次電池用負極材料。
- [請求項3] 請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料において、  
X線光電子分光法における $\text{N}1s$ のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた $\text{N}$ 原子濃度を $\langle \text{N} \rangle$ 、 $\text{Si}2p$ のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた $\text{Si}$ 原子濃度を $\langle \text{Si} \rangle$ としたとき、 $\text{N}/\text{Si}$ 値 $= 100 \times \langle \text{N} \rangle / \langle \text{Si} \rangle$ が $1 \sim 15\%$ である、リチウムイオン二次電池用負極材料。
- [請求項4] 請求項1乃至3のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料を含む負極合剤と、負極集電体と、を備えるリチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項5] 正極、負極、前記正極と前記負極との間に位置するセパレータ、および電解質を備えるリチウムイオン二次電池であって、  
前記負極は、請求項4に記載のリチウムイオン二次電池用負極である、リチウムイオン二次電池。
- [請求項6] 酸化ケイ素 $\text{SiO}_z$ （但し $1.5 > z > 0.5$ ）粒子に窒素含有物質を付着させ、  
前記窒素含有物質が付着した酸化ケイ素 $\text{SiO}_z$ 粒子を、不活性ガス雰囲気において $800^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で加熱する、リチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法。

- [請求項7] 請求項6に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法において、  
前記不活性ガス雰囲気はアルゴンガス雰囲気または窒素ガス雰囲気である、リチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法。
- [請求項8] 請求項6に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法において、  
前記窒素含有物質は窒素含有有機物である、リチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法。
- [請求項9] 請求項8に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法において、  
前記窒素含有有機物は、アルギン酸アンモニウムまたはカルボキシルセルロースアンモニウムである、リチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法。
- [請求項10] 酸化ケイ素  $\text{SiO}_z$  (但し  $1.5 > z > 0.5$ ) 粒子に窒素をドーピングしてなるリチウムイオン二次電池用負極材料であって、  
請求項6乃至9のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法により製造される、リチウムイオン二次電池用負極材料。

補正された請求の範囲  
[2014年7月14日(14.07.2014)国際事務局受理]

- [請求項 1] (補正後) 酸化ケイ素  $SiO_z$  (但し  $1.5 > z > 0.5$ ) 粒子に窒素含有有機物を付着させ、前記窒素含有有機物が付着した酸化ケイ素  $SiO_z$  粒子を、不活性ガス雰囲気において  $800^\circ C \sim 1100^\circ C$  の温度で加熱処理してなり、X線回折測定において Si と N の化合物のピークが観察されないリチウムイオン二次電池用負極材料であって、窒素含有有機物は、カルボキシメチルセルロースアンモニウム、カルボキシエチルセルロースアンモニウム、アルギン酸アンモニウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ジアリルメチルエチルアンモニウムエチルサルフェイト・マレイン酸共重合体および尿素のいずれかである、リチウムイオン二次電池用負極材料。
- [請求項 2] (補正後) 請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料において、前記加熱処理された酸化ケイ素  $SiO_z$  粒子の表面の少なくとも一部は、炭素性物質により被覆されている、リチウムイオン二次電池用負極材料。
- [請求項 3] 請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料において、X線光電子分光法における  $N 1s$  のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた N 原子濃度を  $\langle N \rangle$ 、 $Si 2p$  のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた Si 原子濃度を  $\langle Si \rangle$  としたとき、 $N/Si$  値  $= 100 \times \langle N \rangle / \langle Si \rangle$  が  $1 \sim 15\%$  である、リチウムイオン二次電池用負極材料。
- [請求項 4] 請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料を含む負極合剤と、負極集電体と、を備えるリチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項 5] 正極、負極、前記正極と前記負極との間に位置するセパレータ、および電解質を備えるリチウムイオン二次電池であって、前記負極は、請求項 4 に記載のリチウムイオン二次電池用負極であ

る、リチウムイオン二次電池。

[請求項6] (補正後) 酸化ケイ素  $SiO_z$  (但し  $1.5 > z > 0.5$ ) 粒子に窒素含有有機物を付着させ、

前記窒素含有有機物が付着した酸化ケイ素  $SiO_z$  粒子を、不活性ガス雰囲気において  $800^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$  の温度で加熱する、リチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法であって、

窒素含有有機物は、カルボキシメチルセルロースアンモニウム、カルボキシエチルセルロースアンモニウム、アルギン酸アンモニウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ジアリルメチルエチルアンモニウムエチルサルフェイト・マレイン酸共重合体および尿素のいずれかである、リチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法。

[請求項7] 請求項6に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法において、

前記不活性ガス雰囲気はアルゴンガス雰囲気または窒素ガス雰囲気である、リチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法。

[請求項8] (削除)

[請求項9] (削除)

[請求項10] (補正後) 請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料において、

前記不活性ガス雰囲気はアルゴンガス雰囲気または窒素ガス雰囲気である、リチウムイオン二次電池用負極材料。

## 条約第19条 (1) に基づく説明書

請求の範囲第1項の補正は、出願時における請求項6、請求項8および請求項9の記載、出願時の明細書の段落[0016]、[0027]等に記載された事項に基づくものであり、酸化ケイ素 $\text{SiO}_z$  (但し $1.5 > z > 0.5$ ) 粒子に、窒素含有有機物であるカルボキシメチルセルロースアンモニウム、カルボキシエチルセルロースアンモニウム、アルギン酸アンモニウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ジアリルメチルエチルアンモニウムエチルサルフェイト・マレイン酸共重合体および尿素のいずれかを付着させ、その窒素含有有機物が付着した酸化ケイ素 $\text{SiO}_z$  粒子を、不活性ガス雰囲気において $800^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理してなるリチウムイオン二次電池用負極材料については、引用文献1～5のいずれにも記載されていない。

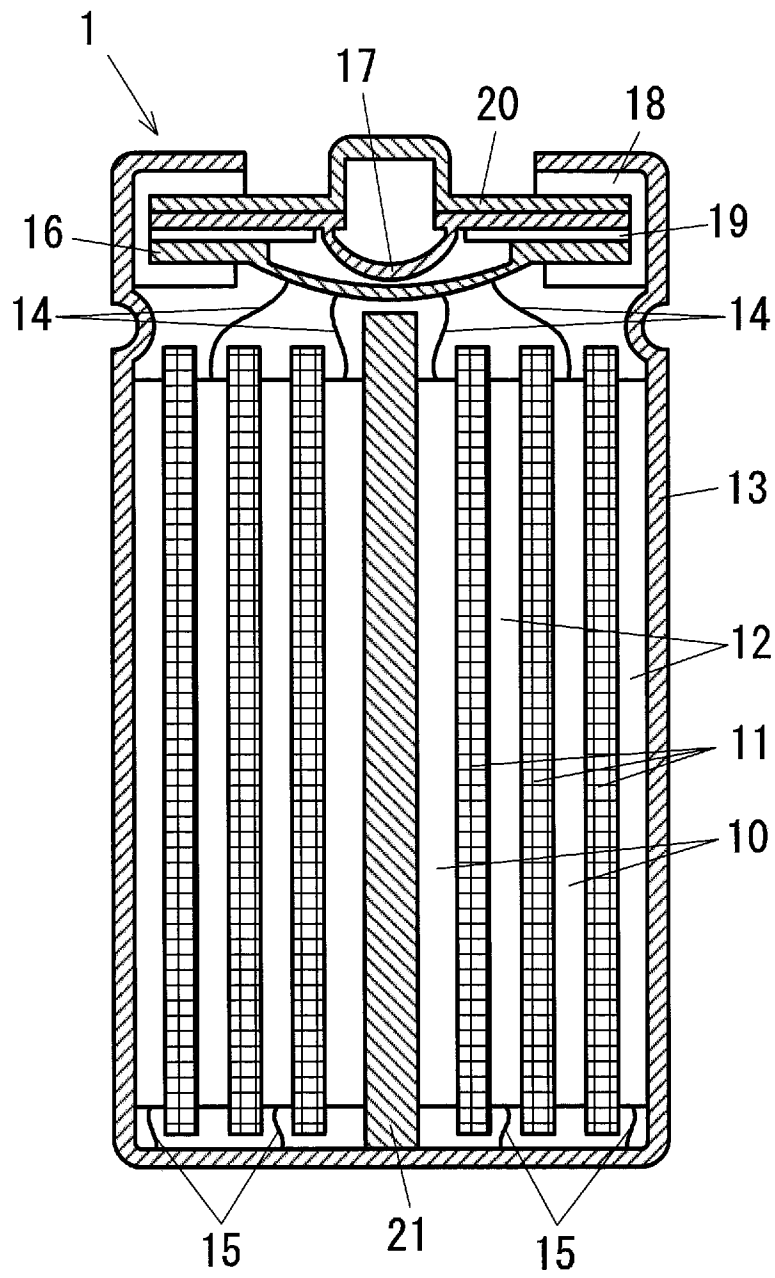
請求の範囲第2項の補正は、請求の範囲第1項の補正に伴って行ったものであり、出願時の明細書の段落[0087]等に記載された事項に基づくものである。

請求の範囲第6項の補正は、出願時における請求項8および請求項9の記載、出願時の明細書の段落[0016]等に記載された事項に基づくものである。

請求の範囲第10項の補正は、出願時における請求項1, 6～9の記載、出願時の明細書の段落[0016]、[0027]、[0030]等に記載された事項に基づくものである。

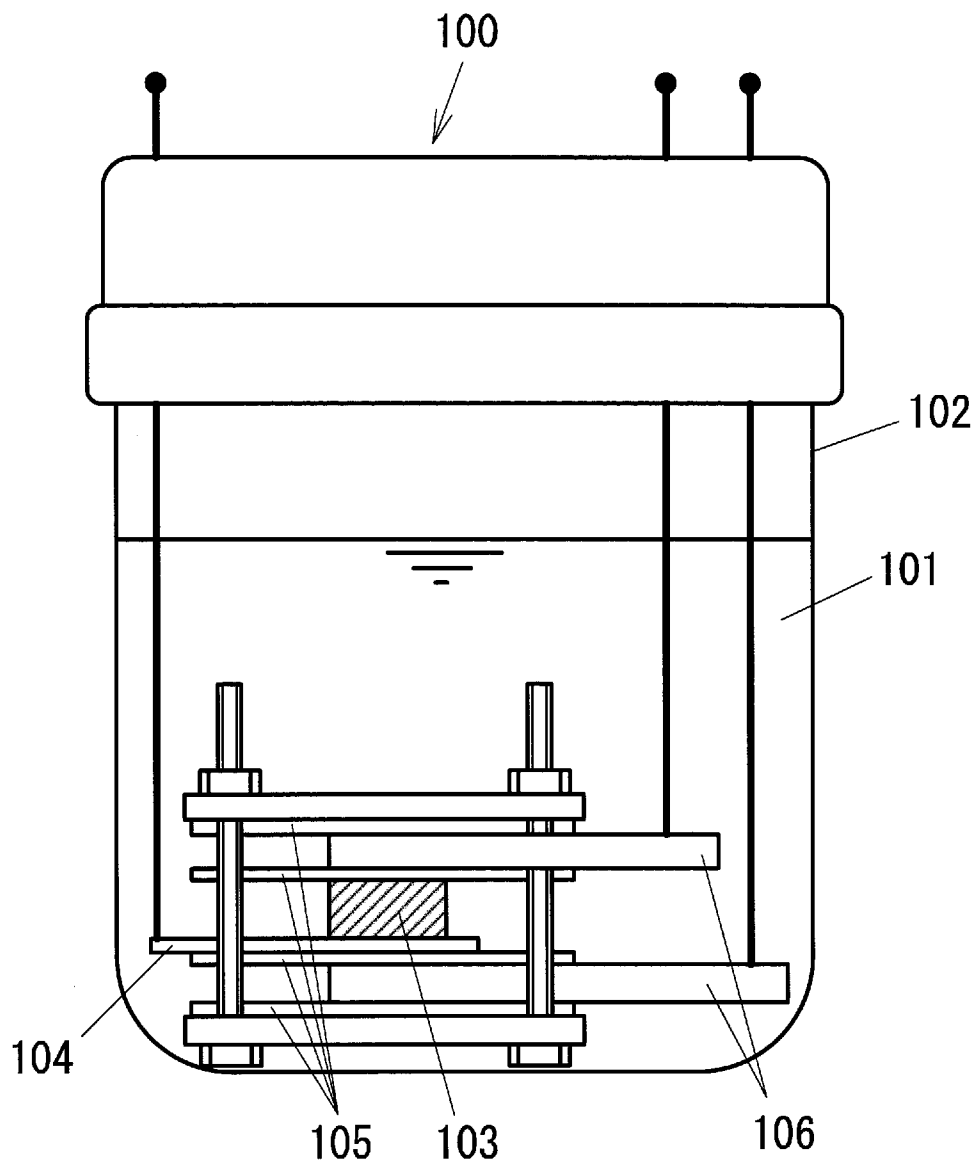
【図1】

【図1】



[図2]

【図 2】



【図3】

実施例	被覆材	被覆方法	粒子径 (μm)	熱処理温度(°C)	ガス種	N/Si (%)	初期放電容量 (mAh/g)	初期効率 (%)	容量維持率 (%)@10サイクル
実施例 1	アルギン酸アノニウム	湿式	5	800	Ar	5.5%	1850	75	86.2
実施例 2	カルボキシル化セルロースアノニウム	湿式	5	800	Ar	6.2%	1800	75	86.0
実施例 3	アルギン酸アノニウム	乾式	5	800	Ar	5.9%	1830	73	85.8
実施例 4	アルギン酸アノニウム	湿式	1	800	Ar	5.2%	1860	73	85.4
実施例 5	アルギン酸アノニウム	湿式	10	800	Ar	6.0%	1800	74	86.2
実施例 6	アルギン酸アノニウム + 低結晶炭素	湿式	5	800	Ar	4.1%	1750	75	85.5
実施例 7	アルギン酸アノニウム	湿式	5	1100	Ar	5.1%	1840	76	83.3
実施例 8	アルギン酸アノニウム	湿式	5	1100	N	5.3%	1830	76	82.1

【図3】

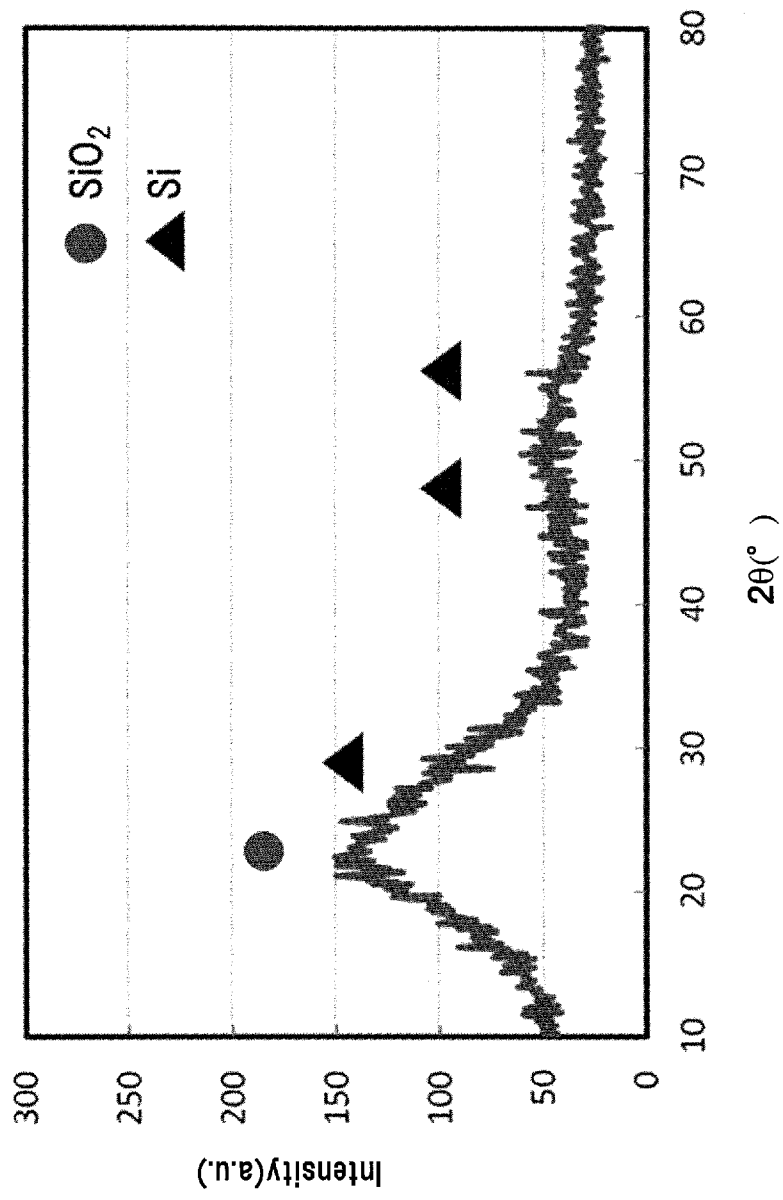
【図4】

【図4】

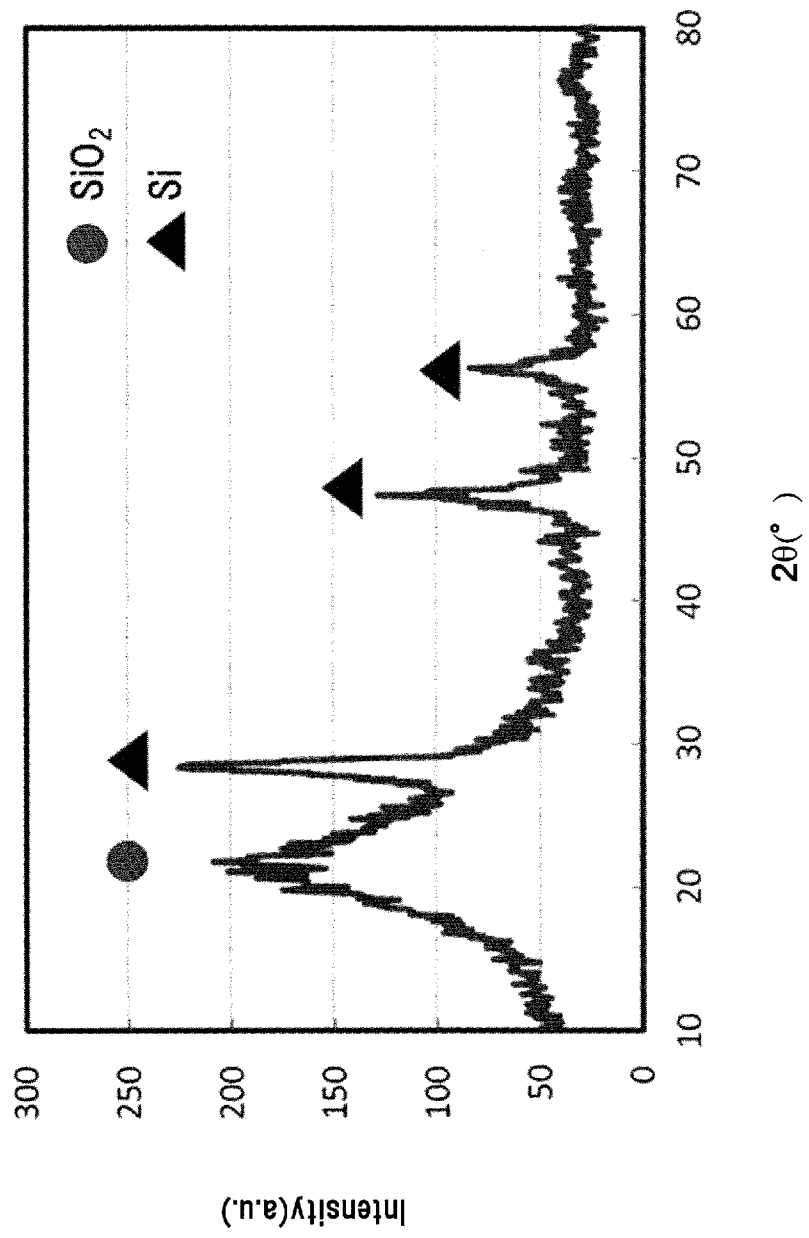
実施例	被覆材	被覆方法	粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	熱処理 温度( $^{\circ}\text{C}$ )	ガス種	N/Si (%)	初期放電容量 (mAh/g)	初期 効率 (%)	容量維持率 (%)@10サイクル
比較例 1	無	-	5	800	Ar	-	1420	65	60.9
比較例 2	低結晶炭素	湿式	5	800	Ar	-	1570	68	69.7
比較例 3	無	-	5	1100	N	-	1200	66	62.4
比較例 4	無	-	5	1200	N	-	1000	69	63.3

【図5】

【図5】



[図6]



【図6】

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2013/070450

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01M4/48 (2010.01) 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

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 A	JP 2006-32321 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 February 2006 (02.02.2006), paragraphs [0048] to [0064] & US 2005/0281727 A1 & KR 10-2006-0049222 A & CN 1694286 A	1, 3-7, 10 2, 8 9
X Y A	JP 2002-356314 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 13 December 2002 (13.12.2002), claim 1; paragraph [0022]; example 4 (Family: none)	1, 3-7, 10 2, 8 9

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 21 August, 2013 (21.08.13)	Date of mailing of the international search report 03 September, 2013 (03.09.13)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070450

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-373653 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 December 2002 (26.12.2002), claim 1; examples (Family: none)	2
Y	JP 6-305723 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 01 November 1994 (01.11.1994), paragraph [0011] (Family: none)	2
Y	WO 2012/005180 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 12 January 2012 (12.01.2012), paragraphs [0030] to [0032] (Family: none)	8

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

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

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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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 Y A	JP 2006-32321 A (松下電器産業株式会社) 2006.02.02, 段落0048-0064 & US 2005/0281727 A1 & KR 10-2006-0049222 A & CN 1694286 A	1, 3-7, 10 2, 8 9
X Y A	JP 2002-356314 A (信越化学工業株式会社) 2002.12.13, 請求項1, 段落0022, 実施例4 (ファミリーなし)	1, 3-7, 10 2, 8 9

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、一般的な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

21.08.2013

国際調査報告の発送日

03.09.2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 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)

山下 裕久

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

3951

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
Y	JP 2002-373653 A (信越化学工業株式会社) 2002. 12. 26, 請求項 1, 実施例 (ファミリーなし)	2
Y	JP 6-305723 A (電気化学工業株式会社) 1994. 11. 01, 段落 0011 (ファミリーなし)	2
Y	WO 2012/005180 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2012. 01. 12, 段落 0030-0032 (ファミリーなし)	8