

(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
2012 年 8 月 9 日(09.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/105186 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
C01B 21/082 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/000454
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 25 日(25.01.2012)
- (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 2011-019569 2011 年 2 月 1 日(01.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三好 学 (MIYOSHI, Manabu) [JP/JP]; 〒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). 下 俊久 (SHIMO, Toshihisa) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地

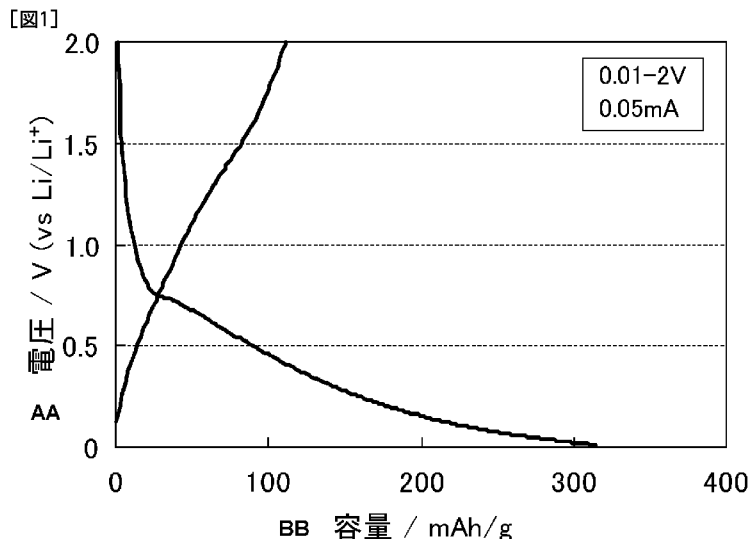
株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 村瀬 仁俊 (MURASE, Hitotoshi) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

- (74) 代理人: 大川 宏(OHKAWA, Hiroshi); 〒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, 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, KM, 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, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE MATERIAL FOR SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 二次電池用電極材料



AA VOLTAGE/V (vs Li/Li⁺)
BB CAPACITANCE (mAh/g)

(57) Abstract: The present invention is a novel silicon-containing electrode material for a secondary cell. This electrode material for a secondary cell includes a silicon-based material containing at least sialon. The sialon may include β-sialon. Since the sialon stores and releases lithium ions, this electrode material for a secondary cell is suitable for use as an electrode active material for a lithium-ion secondary cell.

(57) 要約: 本発明は、珪素を含む新規の二次電池用電極材料である。本発明の二次電池用電極材料は、少なくともサイアロンを含む珪素系材料を含有する。サイアロンは、β-サイアロンを含むとよい。本発明の二次電池用電極材料は、サイアロンがリチウムイオンを吸蔵および放出するため、リチウムイオン二次電池の電極活物質として好適に用いられる。



ロツパ (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, 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 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：二次電池用電極材料

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池の電極に好適に用いられる材料に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池などの二次電池は、小型で大容量であるため、携帯電話やノートパソコンといった幅広い分野で用いられている。リチウムイオン二次電池は、リチウム（Li）を挿入および脱離することができる活物質を正極と負極にそれぞれ有する。そして、両極間に設けられた電解液内をLiイオンが移動することによって動作する。

[0003] 二次電池の性能は、二次電池を構成する正極、負極および電解質の材料に左右される。そのなかでも、電子の受け渡しに直接寄与して活物質として作用する活物質材料の研究開発が活発に行われている。たとえば、負極活物質として、珪素（Si）またはSiを含む材料が、これまでに検討されている。たとえば、珪素や酸化珪素などの珪素系材料は、リチウムの吸蔵および放出が可能であり、実用化が期待されている。

[0004] ところで、Siを含む珪素系材料には、窒化珪素、酸窒化珪素などの珪素化合物もある。ところが、特許文献1には、窒化珪素および酸窒化珪素が、リチウムの吸脱着に寄与しない材料として記載されている。特許文献2には、窒化珪素を含む負極材料が記載されている。この窒化珪素は、Si-N結合をもつシラザン類の化合物を熱分解して得られ、負極材料にはシラザン類の化合物の一部が残存している。つまり、この窒化珪素は、結晶構造が明瞭で共有結合性が強く安定である無機的な窒化珪素とは異なるため、リチウムの吸蔵および放出が可能になったのだと推測される。

[0005] また、窒化珪素にリチウムを吸蔵および放出するはたらきがないことは、第一原理計算などの理論計算からも結論づけられる。

[0006] つまり窒化珪素は、基本的に、二次電池の電極材料として使用不可能であ

るというのが、従来の常識であった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2005-56705号公報

特許文献2：特開2008-103350号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、珪素や酸化珪素のような珪素系材料を負極活物質として用いると、充放電サイクルにより負極活物質が膨張および収縮することが知られている。負極活物質が膨張したり収縮したりすることで、負極活物質を集電体に保持する役割を果たす結着剤に負荷がかかり、負極活物質と集電体との密着性が低下したり、電極内の導電パスが破壊されて容量が著しく低下したり、膨張と収縮の繰り返しにより負極活物質に歪が生じて微細化して電極から脱離したり、といった問題がある。こういった種々の問題点があるため、珪素系材料を電極材料として使用したリチウムイオン二次電池は、実用化には至っていないのが現状である。そのため、リチウムイオン二次電池の電極材料として使用可能である新規な珪素化合物が求められている。

[0009] 本発明は、上記の問題点に鑑み、珪素を含む新規の二次電池用電極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

[0010] 本発明者らは、窒化珪素 (Si_3N_4) にアルミニウム (Al) および酸素 (O) が固溶した $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 系の化合物であるサイアロンに着目した。サイアロンは、リチウムを吸蔵および放出する機能がない窒化珪素を基本組成とするにもかかわらず、リチウムを吸蔵および放出することが明らかとなった。こうして本発明者等は、以降に述べる種々の発明を完成させるに至った。

[0011] 本発明の二次電池用電極材料は、少なくともサイアロンを含む珪素系材料

を含有することを特徴とする。

[0012] 窒化珪素がリチウムイオンを吸蔵および放出できないのに対し、サイアロンがリチウムイオンを吸蔵および放出できる理由は明らかではないが、 Si_3N_4 にAlおよびOが固溶して、 Si_3N_4 では発現しない特性が現れるためであると考えられる。

[0013] また、サイアロンは、基本的には窒化珪素に類似した特性を有するため、硬質かつ高い機械的特性を有する。サイアロンは韌性に優れるため、本発明の二次電池用電極材料を使用することで、酸化珪素などの従来の珪素系材料にあった上記問題点が解消される可能性がある。また、サイアロンは耐食性にも優れることから、電解液中での安定性も期待される。さらにサイアロンは、軽量のAl、OおよびNを構成元素として含むため、本発明の二次電池用電極材料は軽量である。

[0014] 本発明の二次電池用電極材料は、二次電池の電極活物質、特に、負極活物質として好適である。

発明の効果

[0015] 本発明の二次電池用電極材料は、従来の珪素系材料（珪素および酸化珪素）より軽量であり、機械的特性にも優れる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の二次電池用電極材料を負極活物質として使用したリチウムイオン二次電池（ハーフセル）の充放電曲線を示す。

発明を実施するための形態

[0017] 以下に、本発明の二次電池用電極材料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「a～b」は、下限aおよび上限bをその範囲に含む。また、その数値範囲内において、本明細書に記載した数値を任意に組み合わせることで数値範囲を構成し得る。

[0018] 本発明の二次電池用電極材料は、少なくともサイアロンを含む珪素系材料を含有することを特徴とする。はじめに、サイアロンについて説明する。

[0019] サイアロンは、前述の通り、窒化珪素 (Si_3N_4) に Al および O が固溶した $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 系の化合物である。サイアロンには、 $\beta-\text{Si}_3\text{N}_4$ に Al および O が置換型固溶した β -サイアロン、 $\alpha-\text{Si}_3\text{N}_4$ に Al および O が置換型固溶するとともに結晶格子間位置に他の原子が侵入型固溶した α -サイアロン、の二種類に大別できる。これらのサイアロンを組成式で表すのであれば、 β -サイアロンは $\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_Z\text{O}_Z\text{N}_{8-Z}$ (Z は $0 < Z \leq 4$, 2 である。)、 α -サイアロンは $\text{M}_X(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ (M は Mg, Ca, Y および希土類元素から選ばれた一種以上、 X は $0.33 < X < 0.67$ である。)、と表される。

[0020] 珪素系材料は、サイアロンのうち特に β -サイアロンを必須として含むのが好ましい。 β -サイアロンの Z 値に特に限定はないが、過小であると窒化珪素の性質が強くなるため、電極活物質として用いても容量が得られにくいことから、0.5 以上さらには 0.8 以上であるのが好ましい。

[0021] サイアロンを含む珪素系材料は、サイアロンを含む珪素合金であってもよい。サイアロンは、 Z 値および X 値からわかるように、広い組成範囲をもつ固溶体であるため、珪素合金の組織として存在しうる。サイアロンを含む珪素合金は、全体を 100 質量%としたときに、珪素 (Si) を 43~50 質量%、アルミニウム (Al) を 8.5~11.5 質量%、酸素 (O) を 5.5~9 質量%、窒素 (N) を 29~35.5 質量%、および不可避不純物を含むのがよい。不可避不純物は、主に、珪素系材料を合成する際に使用する原料 (たとえば金属シリコン) に含まれる不純物であって、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、クロム (Cr)、モリブデン (Mo)、マンガン (Mn)、チタン (Ti)、イットリウム (Y)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ジルコニウム (Zr)、バナジウム (V)、ボロン (B)、タングステン (W) およびコバルト (Co) が挙げられる。サイアロンは、これらのうちの少なくとも一種を不可避不純物として含んでもよいが、全体を 100 質量%としたとき、不可避不純物の含有量を 0.3 質量%以下、0.2 質量%以下さらには 0.15 質量%以下とするとよい。

- [0022] なお、珪素合金の組成分析は、質量分析法、容量法、赤外線吸収法、熱伝導度法、ICP発光分析法などを用いるとよい。また、珪素合金にサイアロンが含まれること、さらには β -サイアロンが含まれることは、たとえば、X線回折により確認することが可能である。
- [0023] 珪素系材料は、粉末状であるのが好ましい。粉末状であれば、電極活物質として使用する場合に、導電助材などと混合しやすく、均一な活物質層をもつ電極が容易に得られる。また、微粒子からなる粉末であれば、比表面積が増大するため、リチウムイオン等の吸蔵および放出が効率よく行われる。たとえば、平均粒径で $1\mu\text{m}$ 以下、 850nm 以下さらには 750nm 以下が好適である。珪素系材料の粒径の下限に特に限定はないが、平均粒径で 1000nm 以上さらには 500nm 以上であると、扱いやすいとともに入手しやすい。なお、平均粒径は、たとえば、レーザー回折粒度分析による平均粒径(d_{50})を採用することができる。
- [0024] 現在、種々のサイアロン焼結体原料粉末が市販されているため、粉末状のサイアロンを入手するのは比較的容易であるが、公知の方法により作製可能である。たとえば、サイアロンを含む珪素系材料の合成方法として、燃焼合成法、高温溶融合成法 (Self propagating High-temperature Synthesis; SHS法) などが知られている。
- [0025] 燃焼合成法は、窒素雰囲気中のチャンバ内で金属シリコンとアルミニウムとを直接反応させる手法である。反応系の温度は非常に高温 (1000°C 以上) となるため、反応は気相で行われる。原料としては、金属シリコン、アルミニウム、必要に応じてアルミナおよび／またはシリカを使用し、気相反応により、 Si_3N_4 にAlおよびOが固溶したサイアロンを含む珪素合金が、冷却された基板表面に析出して得られる。
- [0026] また、SHS法は、金属シリコン、アルミニウム、アルミナおよび β -窒化珪素を目的組成の β -サイアロンとなるように混合し、SHS反応をさせる。発生する反応熱 (2000°C 以上) を制御しつつ短時間で反応を終結後、結晶の種を添加して冷却し、 β -サイアロンをウィスカー (針状晶) とし

て得る。

[0027] 以上の方法等により得られる珪素系材料を通常の方法で粉砕することによって、所望の粒径の珪素系材料粉末が得られる。

[0028] 以上説明した本発明の二次電池用電極材料は、リチウム等を吸蔵および放出することができるため、従来の二次電池用電極に添加して用いることができる。つまり、本発明の二次電池用電極材料は、非水電解質二次電池、さらにはリチウムイオン二次電池の活物質として使用可能である。本発明の二次電池用電極材料を単独で正極活物質または負極活物質として使用することも可能であるし、本発明の二次電池用電極材料と従来の正極活物質または負極活物質とを混合して正極活物質または負極活物質として使用することも可能である。以下には、本発明の二次電池用電極材料を二次電池の負極活物質として使用した場合の実施形態を説明する。

[0029] 二次電池用負極は、主として、負極活物質と、導電助材と、負極活物質および導電助材を結着する結着剤と、を含む。

[0030] 負極活物質は、上記の珪素系材料を含む二次電池用電極材料である。なお、上記の珪素系材料を主たる負極活物質材料とした上で、既に公知の他の負極活物質（たとえば黒鉛、S n、S i など）を添加して用いてもよい。

[0031] 導電助材としては、二次電池の電極で一般的に用いられている材料を用いればよい。たとえば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック（炭素質微粒子）、炭素繊維などの導電性炭素材料を用いるのが好ましく、これらの炭素材料の他にも、導電性有機化合物などの既知の導電助材を用いてもよい。これらのうちの1種を単独でまたは2種以上を混合して用いるとよい。導電助材の配合割合は、質量比で、負極活物質：導電助材＝1：0.01～1：0.5であるのが好ましい。導電助材が少なすぎると効率のよい導電パスを形成できず、また、導電助材が多すぎると電極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。

[0032] 結着剤は、特に限定されるものではなく、既に公知のものを用いればよい。たとえば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フ

ッ素樹脂など高電位においても分解しない樹脂を用いることができる。結着剤の配合割合は、質量比で、負極活物質：結着剤＝１：０．０５～１：０．５であるのが好ましい。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。

[0033] 負極活物質は、負極において活物質層として集電体に圧着された状態で用いられるのが一般的である。集電体は、金属製のメッシュや金属箔を用いることができる。たとえば、銅や銅合金などからなる集電体を用いるとよい。

[0034] 負極の製造方法に特に限定はなく、一般的に実施されている二次電池用電極の製造方法に従えばよい。たとえば、上記負極活物質に上記導電助材および上記結着剤を混合し、必要に応じ適量の有機溶剤を加えて、ペースト状の電極合材が得られる。この電極合材を、集電体の表面に塗布し、乾燥後、必要に応じプレス等を行い圧着させる。この製造方法によれば、作製された電極は、シート状の電極となる。このシート状の電極は、作製する二次電池の仕様に応じた寸法に裁断して用いればよい。

[0035] そして、二次電池は、正極と、上記の二次電池用負極と、電解質材料を有機溶媒に溶解した非水電解液と、で構成される非水電解質二次電池であるとよい。この非水電解質二次電池は、一般の二次電池と同様、正極および負極の他に、正極と負極の間に挟装されるセパレータおよび非水電解液を備える。

[0036] セパレータは、正極と負極とを分離し非水電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。

[0037] 非水電解液は、有機溶媒に電解質であるアルカリ金属塩を溶解させたものである。上記の二次電池用負極を備える非水電解質二次電池で使用される非水電解液の種類に特に限定はない。非水電解液としては、非プロトン性有機溶媒、たとえばプロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等から選ばれる一種以上を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、

LiAsF_6 、 LiI 、 LiClO_4 、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 LiBOB 等の有機溶媒に可溶なアルカリ金属塩を用いることができる。

[0038] 負極は、既に説明した通りである。正極は、リチウムイオン等を挿入・脱離可能な正極活物質と、正極活物質を結着する結着剤と、を含む。さらに、導電助材を含んでもよい。正極活物質、導電助材および結着剤は、特に限定はなく、非水電解質二次電池で使用可能なものであればよい。

[0039] 正極には、 Li を含む正極活物質が使用可能である。具体的には、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 Li_2MnO_2 などが挙げられる。また、 Li を含まない正極活物質も使用可能である。 Li を含まない正極活物質として、たとえば、非金属、非金属化合物、金属化合物および高分子材料などを用いることができる。 Li を含まない非金属および非金属化合物としては、単体硫黄 (S)、硫黄と炭素との複合体が挙げられる。炭素としては、アセチレンブラックやメソポーラスカーボンが好ましい。 Li を含まない金属化合物としては、 TiO_2 、 V_2O_5 、および MnO_2 等の酸化物、 MoS_2 等の硫化物が挙げられる。 Li を含まない高分子材料としては、ポリアニリン、ポリチオフェンなどの導電性高分子が挙げられる。特に好ましくは、単体 S 、 S と C との複合体、 MnO_2 および V_2O_5 のうちの一種以上である。これらの活物質を正極に用いることで、電池容量の大きい非水電解質二次電池が得られる。

[0040] なお、 Li 等を含まない活物質を正極および負極に使用する場合には、負極および正極の何れか一方、または両方にあらかじめ Li 等を挿入するリチウムプリドープ処理が必要となる。リチウムのプリドープ法としては公知の方法に従えば良い。たとえば、対極に金属リチウムを用いて半電池を組み他方の電極に電気化学的にリチウムをドープする電解ドープ法によってリチウムを挿入する方法や、金属リチウム箔と電極とを接触させた状態で電解液の中に放置し電極へのリチウムの拡散を利用してドープする接触プリドープ法、によりリチウムを挿入する方法が挙げられる。

[0041] また、集電体は、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼など、非水電解

質二次電池の正極に一般的に使用されるものであればよい。

[0042] 非水電解質二次電池の形状に特に限定はなく、円筒型、積層型、コイン型等、種々の形状を採用することができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極集電体および負極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、この電極体を非水電解液とともに電池ケースに密閉して電池となる。

[0043] 以上説明した二次電池は、携帯電話、パソコン等の通信機器、情報関連機器の分野の他、自動車の分野においても好適に利用できる。たとえば、この二次電池を車両に搭載すれば、二次電池を電気自動車用の電源として使用できる。

[0044] 以上、本発明の二次電池用電極材料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

[0045] 以下に、本発明の二次電池用電極材料を、実施例を挙げて具体的に説明する。

[0046] <実施例 1>

実施例 1 は、本発明の二次電池用電極材料を活物質として用いた実施例である。

[0047] <二次電池用電極の作製>

活物質として、市販の β -サイアロン焼結体原料粉末である、株式会社イスマンジェイ製「メラミックス（登録商標）」S1-NFを準備した。この粉末の3 σ 法による組成のばらつきは、質量%で、Si: 43.3~49.6%、Al: 8.7~11.3%、O: 5.8~8.7%、N: 29.4~35.1%、であるが、使用した粉末の組成（分析値）は、Si 46.0%—Al 10.9%—O 8.84%—N 32.8%—Fe 0.04%—Mg 0

、 $0.031\% - \text{CaO}$ 、 $0.23\% - \text{ZrO}$ 、 0.52% であった。この粉末の平均粒径 (d_{50}) は、 700 nm 以下であった。また、図示しないが、この粉末のX線回折パターンは、 Si_5AlON_7 (つまり $Z=1$) の標準回折線に略一致する位置に回折ピークを有した。つまり、使用した粉末は、 β -サイアロン相を含む珪素合金であることがわかった。

[0048] 上記の活物質粉末と、導電助材としてのケッチェンブラック (KB) とを混合して混合粉末を得た。また、N-メチルピロリドン (NMP) に結着剤としてのポリアミドイミド-シリカハイブリッド樹脂 (荒川化学工業製、溶剤組成: $\text{NMP} / \text{キシレン} = 4 / 1$ 、硬化残分 30.0% 、硬化残分中のシリカ: 2% (割合は全て質量比)、粘度 $8700\text{ mPa} \cdot \text{S} / 25^\circ\text{C}$) を溶解させた。この溶液と、活物質粉末とKBとの混合粉末と、を混合してスラリーを調製した。活物質粉末、KBおよび結着剤 (固形分) の配合比は、質量比で $80 : 5 : 15$ であった。調製したスラリーを、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の電解銅箔 (集電体) の表面にドクターブレードを用いて塗布し、銅箔上に活物質層を形成した。その後、 80°C で 20 分間乾燥し、活物質層からNMPを揮発させて除去した。乾燥後、ロールプレス機により、集電体と活物質層を強固に密着接合させた。

[0049] これを 200°C で 2 時間加熱硬化させて、活物質層の厚さが $15\text{ }\mu\text{m}$ 程度の電極を得た。

[0050] <リチウムイオン二次電池の作製>

上記の手順で作製した電極を評価極として用い、リチウムイオン二次電池 (ハーフセル) を作製した。対極は、金属リチウム箔 (厚さ $500\text{ }\mu\text{m}$) とした。対極を $\phi 13\text{ mm}$ 、評価極を $\phi 11\text{ mm}$ に裁断し、セパレータ (ヘキストセラニーズ社製ガラスフィルターおよび celgard 2400) を両者の間に挟装して電極体とした。この電極体を電池ケース (宝泉株式会社製 CR2032 コインセル) に収容した。また、電池ケースには、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを $1 : 1$ (体積比) で混合した混合溶媒に LiPF_6 を 1 M の濃度で溶解した非水電解質を注入した。電池ケースを

密閉して、リチウム二次電池を得た。

[0051] <評価>

作製したリチウムイオン二次電池（ハーフセル）が充放電可能であることを確認するために、充放電試験を行った。

[0052] 充放電試験は、25℃の温度環境のもと、金属Li基準で充電終止電圧0.01Vまで0.05mAの定電流で充電を行った後、放電終止電圧2Vまで0.05mAの定電流で放電を行った。「充電」は評価極の活物質がLiを吸蔵する方向、「放電」は評価極の活物質がLiを放出する方向、である。

[0053] 充放電曲線を図1に示した。図1より、本実施例で作製したリチウムイオン二次電池は、充放電が可能であることがわかった。リチウムイオン二次電池の活物質として、 β -サイアロンを含む珪素合金粉末を使用可能であることがわかった。

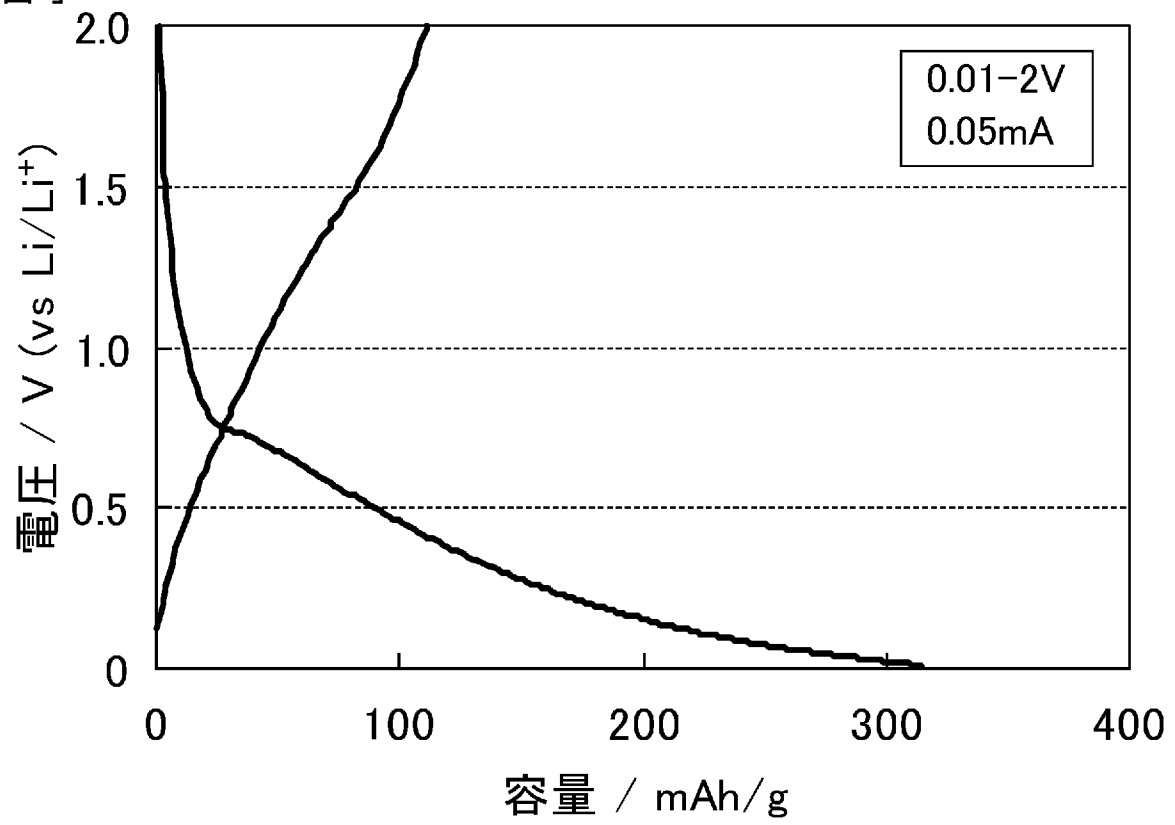
請求の範囲

- [請求項1] 少なくともサイアロンを含む珪素系材料を含有することを特徴とする二次電池用電極材料。
- [請求項2] サイアロンは、 β -サイアロンを含む請求項1記載の二次電池用電極材料。
- [請求項3] 前記珪素系材料は、該珪素系材料全体を100質量%としたときに、珪素(Si)を43～50質量%、アルミニウム(Al)を8.5～11.5質量%、酸素(O)を5.5～9質量%、窒素(N)を29～35.5質量%、および不可避不純物を含む珪素合金である請求項1または2に記載の二次電池用電極材料。
- [請求項4] 前記珪素系材料は、前記不可避不純物が0.15質量%以下である請求項3記載の二次電池用電極材料。
- [請求項5] 前記不可避不純物は、鉄(Fe)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)およびジルコニウム(Zr)のうち少なくとも一種を含む請求項3または4に記載の二次電池用電極材料。
- [請求項6] 前記珪素系材料は、粉末状である請求項1～5のいずれかに記載の二次電池用電極材料。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の二次電池用電極材料を含むことを特徴とする二次電池用電極活物質。
- [請求項8] 正極と、請求項7に記載の二次電池用電極活物質を含む負極と、非水電解質と、を備えることを特徴とする非水電解質二次電池。
- [請求項9] 請求項8に記載の非水電解質二次電池を搭載したことを特徴とする車両。

補正された請求の範囲
[2012年6月14日(14.06.2012)国際事務局受理]

- [請求項 1] 少なくともサイアロンを含む珪素系材料を含有することを特徴とする二次電池用電極材料。
- [請求項 2] サイアロンは、 β -サイアロンを含む請求項 1 記載の二次電池用電極材料。
- [請求項 3] (補正後) 前記 β -サイアロンは $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ (z は $0 < z \leq 4.2$) である請求項 2 に記載の二次電池用電極材料。
- [請求項 4] (補正後) 前記 β -サイアロンは $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ (z は $0.5 \leq z \leq 4.2$) である請求項 2 に記載の二次電池用電極材料。
- [請求項 5] (補正後) 前記珪素系材料は、該珪素系材料全体を 100 質量%としたときに、珪素 (Si) を 43~50 質量%、アルミニウム (Al) を 8.5~11.5 質量%、酸素 (O) を 5.5~9 質量%、窒素 (N) を 29~35.5 質量%、および不可避不純物を含む珪素合金である請求項 1~4 のいずれかに記載の二次電池用電極材料。
- [請求項 6] (補正後) 前記珪素系材料は、前記不可避不純物が 0.15 質量%以下である請求項 5 に記載の二次電池用電極材料。
- [請求項 7] (補正後) 前記不可避不純物は、鉄 (Fe)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca) およびジルコニウム (Zr) のうち少なくとも一種を含む請求項 5 または 6 に記載の二次電池用電極材料。
- [請求項 8] (補正後) 前記珪素系材料は、粉末状である請求項 1~7 のいずれかに記載の二次電池用電極材料。
- [請求項 9] (補正後) 請求項 1~8 のいずれかに記載の二次電池用電極材料を含むことを特徴とする二次電池用電極活物質。
- [請求項 10] (追加) 正極と、請求項 9 に記載の二次電池用電極活物質を含む負極と、非水電解質と、を備えることを特徴とする非水電解質二次電池。
- [請求項 11] (追加) 請求項 10 に記載の非水電解質二次電池を搭載したことを特徴とする車両。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01)i, C01B21/082(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)

H01M4/58, C01B21/082, H01M4/38

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamII), (SAIARON+SiAlON)*DENCHI (in Japanese)

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 2008-59765 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 13 March 2008 (13.03.2008), paragraphs [0001], [0031] to [0034], [0040] (Family: none)	1, 2, 6-8 9 3-5
X Y A	JP 2007-179864 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 12 July 2007 (12.07.2007), paragraphs [0001], [0033], [0034], [0038] (Family: none)	1, 2, 6-8 9 3-5
Y	JP 2000-133263 A (Hitachi, Ltd.), 12 May 2000 (12.05.2000), paragraphs [0003], [0004] (Family: none)	9

☐

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

19 April, 2012 (19.04.12)

Date of mailing of the international search report

01 May, 2012 (01.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

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. H01M4/58(2010.01)i, C01B21/082(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 (I P C))

Int.Cl. H01M4/58, C01B21/082, 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	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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

JSTPlus /JST7580(JDreamII)

(サイアロン+S i A l O N) *電池

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 2008-59765 A (日立マクセル株式会社) 2008.03.13, 【0001】【0031】-【0034】【0040】 (ファミリーなし)	1, 2, 6-8 9 3-5
X Y A	JP 2007-179864 A (日立マクセル株式会社) 2007.07.12, 【0001】【0033】【0034】【0038】 (ファミリーなし)	1, 2, 6-8 9 3-5

☒ 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

1 9 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 2

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)

青木 千歌子

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

4 X

9 3 5 1

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 2000-133263 A (株式会社日立製作所) 2000.05.12, 【0003】【0004】 (ファミリーなし)	9