

(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
2016年6月23日(23.06.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/098208 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/083474
- (22) 国際出願日: 2014年12月17日(17.12.2014)
- (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: 日産自動車株式会社(NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2208623 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 蕪木 智裕(KABURAGI, Tomohiro); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 千葉 啓貴(CHIBA, Nobutaka); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 渡邊 学(WATANABE, Manabu); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 三木 文博(MIKI, Humihiro); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP).

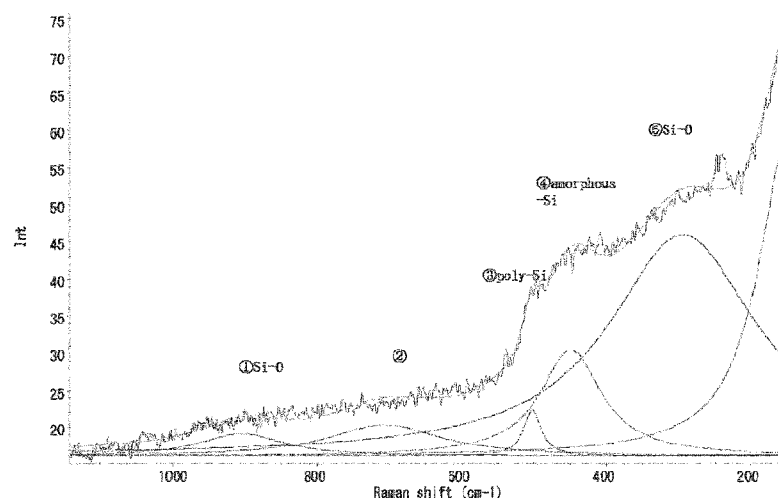
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町1-1番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, 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 ACTIVE MATERIAL FOR ELECTRICAL DEVICE, AND ELECTRICAL DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: 電気デバイス用負極活物質、およびこれを用いた電気デバイス



(57) Abstract: [Problem] To provide a means for improving cycle durability in an electrical device such as a lithium-ion secondary cell. [Solution] A negative-electrode active material comprising a silicon-containing alloy and having an oxygen content of 0.5-20 mass% is used as a negative-electrode active material for an electrical device.

(57) 要約: 【課題】リチウムイオン二次電池等の電気デバイスのサイクル耐久性を向上させる手段を提供する。【解決手段】ケイ素含有合金からなり、酸素含有量が0.5～20質量%である負極活物質を、電気デバイスの負極活物質として用いる。

WO 2016/098208 A1

明 細 書

発明の名称：

電気デバイス用負極活物質、およびこれを用いた電気デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、電気デバイス用負極活物質、およびこれを用いた電気デバイスに関する。本発明の電気デバイス用負極活物質およびこれを用いた電気デバイスは、例えば、二次電池やキャパシタ等として電気自動車、燃料電池車およびハイブリッド電気自動車等の車両のモータ等の駆動用電源や補助電源に用いられる。

背景技術

[0002] 近年、大気汚染や地球温暖化に対処するため、二酸化炭素量の低減が切に望まれている。自動車業界では、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、これらの実用化の鍵を握るモータ駆動用二次電池などの電気デバイスの開発が盛んに行われている。

[0003] モータ駆動用二次電池としては、携帯電話やノートパソコン等に使用される民生用リチウムイオン二次電池と比較して極めて高い出力特性、および高いエネルギーを有することが求められている。したがって、全ての電池の中で最も高い理論エネルギーを有するリチウムイオン二次電池が注目を集めており、現在急速に開発が進められている。

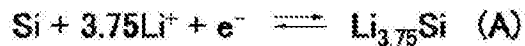
[0004] リチウムイオン二次電池は、一般に、バインダを用いて正極活物質等を正極集電体の両面に塗布した正極と、バインダを用いて負極活物質等を負極集電体の両面に塗布した負極とが、電解質層を介して接続され、電池ケースに収納される構成を有している。

[0005] 従来、リチウムイオン二次電池の負極には充放電サイクルの寿命やコスト面で有利な炭素・黒鉛系材料が用いられてきた。しかし、炭素・黒鉛系の負極材料ではリチウムイオンの黒鉛結晶中への吸蔵・放出により充放電がなさ

れるため、最大リチウム導入化合物である LiC_6 から得られる理論容量 372 mAh/g 以上の充放電容量が得られないという欠点がある。このため、炭素・黒鉛系負極材料で車両用途の実用化レベルを満足する容量、エネルギー密度を得るのは困難である。

[0006] これに対し、負極に Li と合金化する材料を用いた電池は、従来の炭素・黒鉛系負極材料と比較しエネルギー密度が向上するため、車両用途における負極材料として期待されている。例えば、 Si 材料は、充放電において下記の反応式 (A) のように 1 mol あたり 3.75 mol のリチウムイオンを吸蔵放出し、 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4 (= \text{Li}_{3.75}\text{Si})$ においては理論容量 3600 mAh/g である。

[0007] [化1]



[0008] しかしながら、負極に Li と合金化する材料を用いたリチウムイオン二次電池は、充放電時の負極での膨張収縮が大きい。例えば、 Li イオンを吸蔵した場合の体積膨張は、黒鉛材料では約 1.2 倍であるのに対し、 Si 材料では Si と Li が合金化する際、アモルファス状態から結晶状態へ転移し大きな体積変化 (約 4 倍) を起こすため、電極のサイクル寿命を低下させる問題があった。また、 Si 負極活物質の場合、容量とサイクル耐久性とはトレードオフの関係であり、高容量を示しつつサイクル耐久性を向上させることが困難であるといった問題があった。

[0009] ここで、国際公開第 $2006/129415$ 号パンフレットでは、高容量で、かつサイクル寿命に優れた負極ペレットを有する非水電解質二次電池を提供することを課題とした発明が開示されている。具体的には、ケイ素粉末とチタン粉末とをメカニカルアロイング法により混合し、湿式粉碎して得られるケイ素含有合金であって、ケイ素を主体とする第1相とチタンのケイ化物 (TiSi_2 など) を含む第2相とを含むものを負極活物質として用いることが開示されている。この際、これらの2つの相の少なくとも一方を非晶質または低結晶性とすることも開示されている。

発明の概要

- [0010] 本発明者らの検討によれば、上記国際公開第2006/129415号パンフレットに記載の負極ペレットを用いたリチウムイオン二次電池等の電気デバイスでは、良好なサイクル耐久性を示すことができるとされているにもかかわらず、サイクル耐久性が十分ではない場合があることが判明した。
- [0011] そこで本発明は、リチウムイオン二次電池等の電気デバイスのサイクル耐久性を向上させる手段を提供することを目的とする。
- [0012] 本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意研究を行った。その結果、ケイ素含有合金からなり、酸素含有量が0.5～20質量%である負極活物質を、電気デバイス用負極活物質として用いることで上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0013] すなわち、本発明は、電気デバイス用負極活物質に関する。前記電気デバイス用負極活物質は、ケイ素含有合金からなり、酸素含有量が0.5～20質量%である点に特徴を有する。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]本発明に係る電気デバイスの代表的な一実施形態である積層型の扁平な非双極型リチウムイオン二次電池の概要を模式的に表した断面概略図である。
- [図2]本発明に係る電気デバイスの代表的な実施形態である積層型の扁平なりチウムイオン二次電池の外観を模式的に表した斜視図である。
- [図3]実施例4において作製されたケイ素含有合金（負極活物質）について測定したラマンスペクトルのカーブフィッティング（ピークフィッティング）の結果を示す図である。
- [図4]実施例4において作製されたケイ素含有合金（負極活物質）についてのEDX分析（エネルギー分散型X線分析）により得られた写真である。図4において、赤色はTiの存在部位を示し、緑色はOの存在部位を示し、青色はSiの存在部位を示す。

発明を実施するための形態

- [0015] 本発明の一形態は、ケイ素含有合金からなり、酸素含有量が0.5～20質量%である、電気デバイス用負極活物質である。かような構成を有する本発明によれば、 Si と Li とが合金化する際のアモルファスー結晶の相転移（ $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ への結晶化）が抑制される。これにより、電気デバイスの充放電過程における負極活物質を構成するケイ素含有合金の膨張収縮が抑制される。その結果、負極活物質が用いられる電気デバイスのサイクル耐久性が向上しうる。
- [0016] 以下、図面を参照しながら、本発明の電気デバイス用負極活物質およびこれを用いてなる電気デバイスの実施形態を説明する。但し、本発明の技術的範囲は、特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきであり、以下の形態のみには制限されない。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。
- [0017] 以下、本発明の電気デバイス用負極活物質が適用されうる電気デバイスの基本的な構成を、図面を用いて説明する。本実施形態では、電気デバイスとしてリチウムイオン二次電池を例示して説明する。
- [0018] まず、本発明に係る電気デバイス用負極活物質を含む負極の代表的な一実施形態であるリチウムイオン二次電池用の負極およびこれを用いてなるリチウムイオン二次電池では、セル（単電池層）の電圧が大きく、高エネルギー密度、高出力密度が達成できる。そのため本実施形態のリチウムイオン二次電池用の負極活物質を用いてなるリチウムイオン二次電池では、車両の駆動電源用や補助電源用として優れている。その結果、車両の駆動電源用等のリチウムイオン二次電池として好適に利用できる。このほかにも、携帯電話などの携帯機器向けのリチウムイオン二次電池にも十分に適用可能である。
- [0019] すなわち、本実施形態の対象となるリチウムイオン二次電池は、以下に説明する本実施形態のリチウムイオン二次電池用の負極活物質を用いてなるものであればよく、他の構成要件に関しては、特に制限されるべきものではない。

[0020] 例えば、上記リチウムイオン二次電池を形態・構造で区別した場合には、積層型（扁平型）電池、巻回型（円筒型）電池など、従来公知のいずれの形態・構造にも適用し得るものである。積層型（扁平型）電池構造を採用することで簡単な熱圧着などのシール技術により長期信頼性を確保でき、コスト面や作業性の点では有利である。

[0021] また、リチウムイオン二次電池内の電氣的な接続形態（電極構造）で見た場合、非双極型（内部並列接続タイプ）電池および双極型（内部直列接続タイプ）電池のいずれにも適用し得るものである。

[0022] リチウムイオン二次電池内の電解質層の種類で区別した場合には、電解質層に非水系の電解液等の溶液電解質を用いた溶液電解質型電池、電解質層に高分子電解質を用いたポリマー電池など従来公知のいずれの電解質層のタイプにも適用し得るものである。該ポリマー電池は、さらに高分子ゲル電解質（単にゲル電解質ともいう）を用いたゲル電解質型電池、高分子固体電解質（単にポリマー電解質ともいう）を用いた固体高分子（全固体）型電池に分けられる。

[0023] したがって、以下の説明では、本実施形態のリチウムイオン二次電池用の負極活物質を用いてなる非双極型（内部並列接続タイプ）リチウムイオン二次電池につき図面を用いてごく簡単に説明する。但し、本実施形態のリチウムイオン二次電池の技術的範囲が、これらに制限されるべきものではない。

[0024] <電池の全体構造>

図1は、本発明の電気デバイスの代表的な一実施形態である、扁平型（積層型）のリチウムイオン二次電池（以下、単に「積層型電池」ともいう）の全体構造を模式的に表した断面概略図である。

[0025] 図1に示すように、本実施形態の積層型電池10は、実際に充放電反応が進行する略矩形の発電要素21が、外装体であるラミネートシート29の内部に封止された構造を有する。ここで、発電要素21は、正極集電体12の両面に正極活物質層15が配置された正極と、電解質層17と、負極集電体11の両面に負極活物質層13が配置された負極とを積層した構成を有して

いる。具体的には、１つの正極活物質層１５とこれに隣接する負極活物質層１３とが、電解質層１７を介して対向するようにして、負極、電解質層および正極がこの順に積層されている。

[0026] これにより、隣接する正極、電解質層、および負極は、１つの単電池層１９を構成する。したがって、図１に示す積層型電池１０は、単電池層１９が複数積層されることで、電氣的に並列接続されてなる構成を有するともいえる。なお、発電要素２１の両最外層に位置する最外層の正極集電体には、いずれも片面のみに正極活物質層１５が配置されているが、両面に活物質層が設けられてもよい。すなわち、片面にのみ活物質層を設けた最外層専用の集電体とするのではなく、両面に活物質層がある集電体をそのまま最外層の集電体として用いてもよい。また、図１とは正極および負極の配置を逆にすることで、発電要素２１の両最外層に最外層の負極集電体が位置するようにし、該最外層の負極集電体の片面または両面に負極活物質層が配置されているようにしてもよい。

[0027] 正極集電体１２および負極集電体１１は、各電極（正極および負極）と導通される正極集電板２７および負極集電板２５がそれぞれ取り付けられ、ラミネートシート２９の端部に挟まれるようにしてラミネートシート２９の外部に導出される構造を有している。正極集電板２７および負極集電板２５は、それぞれ必要に応じて正極リードおよび負極リード（図示せず）を介して、各電極の正極集電体１２および負極集電体１１に超音波溶接や抵抗溶接等により取り付けられていてもよい。

[0028] 上記で説明したリチウムイオン二次電池は、負極に特徴を有する。以下、当該負極を含めた電池の主要な構成部材について説明する。

[0029] <活物質層>

活物質層１３または１５は活物質を含み、必要に応じてその他の添加剤をさらに含む。

[0030] [正極活物質層]

正極活物質層１５は、正極活物質を含む。

[0031] (正極活物質)

正極活物質としては、例えば、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co})\text{O}_2$ およびこれらの遷移金属の一部が他の元素により置換されたもの等のリチウム-遷移金属複合酸化物、リチウム-遷移金属リン酸化合物、リチウム-遷移金属硫酸化合物などが挙げられる。場合によっては、2種以上の正極活物質が併用されてもよい。好ましくは、容量、出力特性の観点から、リチウム-遷移金属複合酸化物が、正極活物質として用いられる。より好ましくはリチウムとニッケルとを含有する複合酸化物が用いられ、さらに好ましくは $\text{Li}(\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co})\text{O}_2$ およびこれらの遷移金属の一部が他の元素により置換されたもの（以下、単に「NMC複合酸化物」とも称する）が用いられる。NMC複合酸化物は、リチウム原子層と遷移金属（Mn、NiおよびCoが秩序正しく配置）原子層とが酸素原子層を介して交互に積み重なった層状結晶構造を持ち、遷移金属Mの1原子あたり1個のLi原子が含まれ、取り出せるLi量が、スピネル系リチウムマンガニ酸化物の2倍、つまり供給能力が2倍になり、高い容量を持つことができる。

[0032] NMC複合酸化物は、上述したように、遷移金属元素の一部が他の金属元素により置換されている複合酸化物も含む。その場合の他の元素としては、Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Sr、Cr、Fe、B、Ga、In、Si、Mo、Y、Sn、V、Cu、Ag、Znなどが挙げられ、好ましくは、Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Sr、Crであり、より好ましくは、Ti、Zr、P、Al、Mg、Crであり、サイクル特性向上の観点から、さらに好ましくは、Ti、Zr、Al、Mg、Crである。

[0033] NMC複合酸化物は、理論放電容量が高いことから、好ましくは、一般式： $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_x\text{O}_2$ （但し、式中、a、b、c、d、xは、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c \leq 0.5$ 、 $0 < d \leq 0.5$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $b + c + d = 1$ を満たす。MはTi、Zr、Nb、W、P、Al、

Mg、V、Ca、Sr、Crから選ばれる元素で少なくとも1種類である)で表される組成を有する。ここで、aは、Liの原子比を表し、bは、Niの原子比を表し、cは、Mnの原子比を表し、dは、Coの原子比を表し、xは、Mの原子比を表す。サイクル特性の観点からは、上記一般式において、 $0.4 \leq b \leq 0.6$ であることが好ましい。なお、各元素の組成は、例えば、誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法により測定できる。

[0034] 一般に、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)およびマンガン(Mn)は、材料の純度向上および電子伝導性向上という観点から、容量および出力特性に寄与することが知られている。Ti等は、結晶格子中の遷移金属を一部置換するものである。サイクル特性の観点からは、遷移元素の一部が他の金属元素により置換されていることが好ましく、特に上記一般式において $0 < x \leq 0.3$ であることが好ましい。Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、SrおよびCrからなる群から選ばれる少なくとも1種が固溶することにより結晶構造が安定化されるため、その結果、充放電を繰り返しても電池の容量低下が防止でき、優れたサイクル特性が実現し得ると考えられる。

[0035] より好ましい実施形態としては、上記一般式において、b、cおよびdが、 $0.44 \leq b \leq 0.51$ 、 $0.27 \leq c \leq 0.31$ 、 $0.19 \leq d \leq 0.26$ であることが、容量と寿命特性とのバランスを向上させるという観点からは好ましい。例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ は、一般的な民生電池で実績のある LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ などと比較して、単位重量あたりの容量が大きく、エネルギー密度の向上が可能となることでコンパクトかつ高容量の電池を作製できるという利点を有しており、航続距離の観点からも好ましい。なお、より容量が大きいという点では $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ がより有利であるが、寿命特性に難がある。これに対し、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ は $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 並みに優れた寿命特性を有しているのである。

[0036] 場合によっては、2種以上の正極活物質が併用されてもよい。好ましくは

、容量、出力特性の観点から、リチウム－遷移金属複合酸化物が、正極活物質として用いられる。なお、上記以外の正極活物質が用いられてもよいことは勿論である。

[0037] 正極活物質層 15 に含まれる正極活物質の平均粒子径は特に制限されないが、高出力化の観点からは、好ましくは $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。なお、本明細書において、「粒子径」とは、走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) などの観察手段を用いて観察される活物質粒子 (観察面) の輪郭線上の任意の 2 点間の距離のうち、最大の距離を意味する。また、本明細書において、「平均粒子径」の値は、走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) などの観察手段を用い、数～数十視野中に観察される粒子の粒子径の平均値として算出される値を採用するものとする。他の構成成分の粒子径や平均粒子径も同様に定義することができる。

[0038] 正極活物質層 15 は、バインダを含みうる。

[0039] (バインダ)

バインダは、活物質同士または活物質と集電体とを結着させて電極構造を維持する目的で添加される。正極活物質層に用いられるバインダとしては、特に限定されないが、例えば、以下の材料が挙げられる。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエーテルニトリル (PEN)、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、セルロース、カルボキシメチルセルロース (CMC)、エチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、スチレン・ブタジエンゴム (SBR)、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物などの熱可塑性高分子、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラ

フルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（P F A）、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体（E T F E）、ポリクロロトリフルオロエチレン（P C T F E）、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体（E C T F E）、ポリフッ化ビニル（P V F）等のフッ素樹脂、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム（V D F－H F P系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（V D F－H F P－T F E系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドーペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム（V D F－P F P系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドーペンタフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（V D F－P F P－T F E系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（V D F－P F M V E－T F E系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドークロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム（V D F－C T F E系フッ素ゴム）等のビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、エポキシ樹脂等が挙げられる。中でも、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、スチレン・ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリアミドイミドであることがより好ましい。これらの好適なバインダは、耐熱性に優れ、さらに電位窓が非常に広く正極電位、負極電位双方に安定であり活物質層に使用が可能となる。これらのバインダは、1種単独で用いてもよいし、2種併用してもよい。

[0040] 正極活物質層中に含まれるバインダ量は、活物質を結着することができる量であれば特に限定されるものではないが、好ましくは活物質層に対して、0.5～15質量%であり、より好ましくは1～10質量%である。

[0041] 正極（正極活物質層）は、通常のスラリーを塗布（コーティング）する方法のほか、混練法、スパッタ法、蒸着法、CVD法、PVD法、イオンプレーティング法および溶射法のいずれかの方法によって形成することができる。

[0042] [負極活物質層]

負極活物質層 13 は、負極活物質を含む。

[0043] (負極活物質)

本実施形態において、負極活物質は、ケイ素含有合金からなるものである。そして、この負極活物質としてのケイ素含有合金は、その酸素含有量が 0.5 ~ 20 質量%である点に特徴を有するものである。かような構成を有するケイ素含有合金を負極活物質として用いることで、Si と Li とが合金化する際のアモルファスー結晶の相転移 ($Li_{15}Si_4$ への結晶化) が抑制される。これにより、電気デバイスの充放電過程における負極活物質を構成するケイ素含有合金の膨張収縮が抑制される。その結果、負極活物質が用いられる電気デバイスのサイクル耐久性が向上しうる。

[0044] なお、本実施形態に係る負極活物質は、上記の規定を満足するケイ素含有合金からなるものであれば、その他の構成（組織構造など）について特に制限はない。ただし、負極活物質としての容量特性やサイクル耐久性に優れるという観点からは、非晶質または低結晶性のケイ素を含む（好ましくはこれを主成分とする）母相中に、遷移金属のシリサイド相が分散されてなり、かつ、酸素（O）原子が上記母相中に分散された状態で含まれている構造を有するケイ素含有合金からなるものであることが好ましい。よって、以下では、ケイ素含有合金がかような構造を有するものである場合を例に挙げて説明するが、これに限られないことは上述した通りである。

[0045] 本発明の好ましい実施形態における負極活物質を構成するケイ素含有合金は、まず、非晶質（アモルファス）または低結晶性のケイ素を主成分とする母相を備えている。このように、母相を構成するケイ素が非晶質または低結晶性であると、高容量でかつサイクル耐久性に優れた電気デバイスが提供されうる。

[0046] ケイ素含有合金を構成する母相は、ケイ素を主成分として含有する相であり、好ましくは Si 単相（Si のみからなる相）である。この母相（Si を主成分とする相）は、本実施形態の電気デバイス（リチウムイオン二次電池

）の作動時にリチウムイオンの吸蔵・放出に関与する相であり、電気化学的にLiと反応可能な相である。Si単相である場合、重量あたりおよび体積あたりに多量のLiを吸蔵・放出することが可能である。ただし、Siは電子伝導性に乏しいことから、母相にはリンやホウ素などの微量の添加元素や遷移金属などが含まれていてもよい。なお、この母相（Siを主成分とする相）は、後述するシリサイド相よりもアモルファス化していることが好ましい。かような構成とすることにより、負極活物質（ケイ素含有合金）をより高容量なものとすることができる。なお、母相がシリサイド相よりもアモルファス化しているか否かは、電子線回折分析により確認することができる。具体的には、電子線回折分析によると、単結晶相については二次元点配列のネットパターン（格子状のスポット）が得られ、多結晶相についてはデバイシェラーリング（回折環）が得られ、アモルファス相についてはハローパターンが得られる。これを利用することで、上記の確認が可能となるのである。

[0047] 一方、本実施形態における負極活物質を構成するケイ素含有合金は、上記母相に加えて、当該母相中に分散されてなる遷移金属のケイ化物（シリサイドとも称する）を含むシリサイド相をも含んでいる。このシリサイド相は、遷移金属のケイ化物（例えばTiSi₂）を含むことで母相との親和性に優れ、特に充電時の体積膨張における結晶界面での割れを抑制することができる。さらに、シリサイド相は母相と比較して電子伝導性および硬度の観点で優れている。このため、シリサイド相は母相の低い電子伝導性を改善し、かつ膨張時の応力に対して活物質の形状を維持する役割をも担っている。

[0048] シリサイド相には複数の相が存在していてもよく、例えば遷移金属元素MとSiとの組成比が異なる2相以上（例えば、MSi₂およびMSi）が存在していてもよい。また、異なる遷移金属元素とのケイ化物を含むことにより、2相以上が存在していてもよい。ここで、シリサイド相に含まれる遷移金属の種類について特に制限はないが、好ましくはTi、Zr、Ni、Cu、およびFeからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは

TiまたはZrであり、特に好ましくはTiである。これらの元素は、ケイ化物を形成した際に他の元素のケイ化物よりも高い電子伝導度を示し、かつ高い強度を有するものである。特に遷移金属元素がTiである場合のシリサイドであるTiSi₂は、非常に優れた電子伝導性を示すため、好ましい。

[0049] 特に、遷移金属元素MがSiであり、シリサイド相に組成比が異なる2相以上（例えば、TiSi₂およびTiSi）が存在する場合は、シリサイド相の50質量%以上、好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、特に好ましくは95質量%以上、最も好ましくは100質量%がTiSi₂相である。

[0050] 上記シリサイド相のサイズについて特に制限はないが、好ましい実施形態において、シリサイド相のサイズは50nm以下である。かような構成とすることにより、負極活物質（ケイ素含有合金）をより高容量なものとすることができる。

[0051] 本発明において、負極活物質を構成するケイ素含有合金の組成は特に制限されないが、容量特性およびサイクル耐久性に優れるという観点から、酸素以外の組成として、下記化学式（1）で表される組成を有するものであることが好ましい。

[0052] [化2]



[0053] 上記化学式（1）において、Aは、不可避不純物であり、Mは、1または2以上の遷移金属元素であり、x、y、z、およびaは、質量%の値を表し、この際、 $0 < x < 100$ 、 $0 \leq y < 100$ 、 $0 < z < 100$ 、および $0 \leq a < 0.5$ であり、 $x + y + z + a = 100$ である。

[0054] 上記化学式（1）から明らかなように、本発明の好ましい実施形態に係るケイ素含有合金（ $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{M}_z\text{A}_a$ の組成を有するもの）は、SiおよびM（遷移金属）の二元系であるか（ $y = 0$ の場合）、Si、SnおよびM（遷移金属）の三元系である（ $y > 0$ の場合）。なかでも、Si、SnおよびM（遷移金属）の三元系であることが、サイクル耐久性の観点からはより好ま

しい。また、本明細書において「不可避不純物」とは、S i 含有合金において、原料中に存在したり、製造工程において不可避免的に混入したりするものを意味する。当該不可避不純物は、本来は不要なものであるが、微量であり、S i 合金の特性に影響を及ぼさないため、許容されている不純物である。

[0055] 本実施形態において特に好ましくは、負極活物質（ケイ素含有合金）への添加元素（M；遷移金属）としてT iを選択し、さらに必要に応じて第2添加元素としてS nを添加することで、L i合金化の際に、アモルファスー結晶の相転移を抑制してサイクル寿命を向上させることができる。また、これによって、従来の負極活物質（例えば、炭素系負極活物質）よりも高容量のものとなる。したがって、本発明の好ましい実施形態によると、上記化学式（1）で表される組成において、Mがチタン（T i）であることが好ましく、Mとしてチタンを含むS i－S n－T iの三元系であることがより好ましい。

[0056] ここでL i合金化の際、アモルファスー結晶の相転移を抑制するのは、S i材料ではS iとL iとが合金化する際、アモルファス状態から結晶状態へ転移し大きな体積変化（約4倍）を起こすため、粒子自体が壊れてしまい活物質としての機能が失われるためである。そのためアモルファスー結晶の相転移を抑制することで、粒子自体の崩壊を抑制し活物質としての機能（高容量）を保持することができ、サイクル寿命も向上させることができるものである。かかる添加元素を選定することにより、高容量で高サイクル耐久性を有するS i合金負極活物質を提供できる。

[0057] 上記化学式（1）の組成において、遷移金属M（特にT i）の組成比 z は、 $7 < z < 100$ であることが好ましく、 $10 < z < 100$ であることがより好ましく、 $15 < z < 100$ であることがさらに好ましく、 $20 \leq z < 100$ であることが特に好ましい。遷移金属M（特にT i）の組成比 z をこのような範囲とすることにより、サイクル特性をより一層向上させることができる。

[0058] より好ましくは、化学式（1）における前記 x 、 y 、および z は、下記数

式（１）または（２）：

[0059] [数1]

$$35 \leq x \leq 78, 7 \leq y \leq 30, 0 < z \leq 37 \quad (1)$$

$$35 \leq x \leq 52, 30 \leq y \leq 51, 0 < z \leq 35 \quad (2)$$

[0060] を満たすことが好ましい。各成分含有量が上記範囲内にあると、1000 Ah/gを超える初期放電容量を得ることができ、サイクル寿命についても90%（50サイクル）を超えうる。

[0061] なお、当該負極活物質の上記特性のさらなる向上を図る観点からは、遷移金属M（特にTi）の含有量が7質量%超の範囲とすることが好ましい。すなわち、前記x、y、およびzが、下記数式（３）または（４）：

[0062] [数2]

$$35 \leq x \leq 78, 7 \leq y \leq 30, 7 < z \leq 37 \quad (3)$$

$$35 \leq x \leq 52, 30 \leq y \leq 51, 7 < z \leq 35 \quad (4)$$

[0063] を満たすことが好ましい。これにより、サイクル特性をよりいっそう向上させることが可能となる。

[0064] そして、より良好なサイクル耐久性を確保する観点から、前記x、y、およびzが、下記数式（５）または（６）：

[0065] [数3]

$$35 \leq x \leq 68, 7 \leq y \leq 30, 18 \leq z \leq 37 \quad (5)$$

$$39 \leq x \leq 52, 30 \leq y \leq 51, 7 < z \leq 20 \quad (6)$$

[0066] を満たすことが好ましい。

[0067] そして、初期放電容量およびサイクル耐久性の観点から、本実施形態の負極活物質では、前記x、y、およびzが、下記数式（７）：

[0068] [数4]

$$46 \leq x \leq 58, 7 \leq y \leq 21, 24 \leq z \leq 37 \quad (7)$$

[0069] を満たすことが好ましい。

[0070] なお、Aは上述のように、原料や製法に由来する上記３成分以外の不純物（不可避不純物）である。前記aは、 $0 \leq a < 0.5$ であり、 $0 \leq a < 0.1$ であることが好ましい。

- [0071] 本実施形態における負極活物質を構成するケイ素含有合金は、その酸素含有量が0.5～20質量%である点に特徴を有している。この酸素含有量の値は、好ましくは0.7～20質量%であり、より好ましくは0.9～18質量%である。酸素含有量の値がかような範囲内の値であると、よりいっそうサイクル耐久性に優れた負極活物質が提供されうる。なお、本願において、上記酸素含有量の値の測定は、後述する実施例の欄に記載の手法を用いて行うものとする。ここで、酸素含有量が0.5質量%未満であると、十分なサイクル耐久性が得られない。また、酸素含有量が20質量%超であると、サイクル耐久性には優れるものの、活物質全体に対する酸素量の占める割合が大きくなり、活物質のエネルギー密度（mA h / g）が低下する虞がある。
- [0072] また、上述した好ましい実施形態に係る構造（母相－シリサイド相の混相）を有するケイ素含有合金において、酸素（O）原子は、母相（非晶質または低結晶性のケイ素を含む（好ましくは主成分とする）相）中に分散された状態で含まれることが好ましい。かような構成とすることにより、よりいっそうサイクル耐久性に優れた負極活物質が提供されうるのである。
- [0073] ここで、従来、容量特性に優れた負極活物質として、SiO₂粒子中にSiナノ微粒子を高分散化させてなるSiO系材料が知られている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、このような従来のSiO系材料の場合、酸素含有量を20質量%よりも大きくしないと、優れた特性を有する活物質が実現できないことが判明した。これに対し、本発明に係る負極活物質によれば、ケイ素含有合金からなる負極活物質とすることで、酸素含有量が従来の負極活物質よりも小さい場合であっても、良好な特性を発現することが可能となるのである。
- [0074] 本実施形態における負極活物質を構成するケイ素含有合金の粒子径は特に制限されないが、平均粒子径として、好ましくは0.1～20 μmであり、より好ましくは0.2～10 μmである。
- [0075] ここで、本発明者らのさらなる検討により、本発明に係るケイ素含有合金からなる負極活物質において上記合金に含有される酸素原子の少なくとも一

部は、ケイ素原子と結合した状態で（ $\text{Si}-\text{O}$ 結合を形成して）含まれていることが判明した。そして、上記合金に含まれるケイ素原子が、一定程度以上の割合で酸素原子と結合していると、よりいっそうサイクル耐久性に優れた電気デバイス用負極活物質が提供されうることとも判明した。具体的には、充放電処理を一度も行っていない（本明細書中、これを「未充放電状態」とも称する）負極活物質（ケイ素含有合金）については、当該ケイ素含有合金について測定したラマンスペクトルにおける $\text{Si}-\text{O}$ 結合によるピークのピーク面積を S_1 （ $\text{Si}-\text{O}$ ）とし、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合によるピーク面積を S_2 （ $\text{Si}-\text{Si}$ ）としたときに、 S_1 （ $\text{Si}-\text{O}$ ）／（ S_1 （ $\text{Si}-\text{O}$ ）＋ S_2 （ $\text{Si}-\text{Si}$ ））の値（本明細書中、単に「ピーク面積比」とも称する）が0.06～0.40であると、負極活物質を用いた電気デバイスのサイクル耐久性がよりいっそう向上しうることが判明したのである。なお、この値は、より好ましくは0.12～0.40であり、さらに好ましくは0.20～0.35である。

[0076] ここで、ピーク面積比の算出方法の概略は以下の通りである。まず、ケイ素含有合金について測定したラマンスペクトルを5つのピークに分離する。より詳しくは 900 cm^{-1} 、 700 cm^{-1} 、 500 cm^{-1} 、 450 cm^{-1} 、 300 cm^{-1} の位置にそれぞれピークが存在すると仮定して、各々のピークの大きさを変化させる。そして、それら5つのピークを組み合わせたときに測定で得られたスペクトルに最も近づくようにカーブフィッティングを行う。その後、測定で得られたスペクトルに最も近づいた際の、 300 cm^{-1} に現れたピーク面積を S_1 （ $\text{Si}-\text{O}$ ）とし、 450 cm^{-1} に現れたピーク面積を S_2 （ $\text{Si}-\text{Si}$ ）として、その比の値をピーク面積比として算出する。より具体的なピーク面積比の算出方法については後述の実施例に記載する。

[0077] また、本発明者らが検討を進めたところ、上記ケイ素含有合金からなる負極活物質にたいして充放電処理を行った場合、ケイ素含有合金のピーク面積比が増加することとも判明した。一方で、ピーク面積比は1～3回の充放電サイクルまでは増加するが、3回を超えるとほぼ増加しなくなり、未充放電状

態のピーク面積比の値を x とし、3回充放電を行った後のピーク面積比の値を y とすると、 $y = 0.5x + 0.49$ の一次関数に近似される関係を満たす値に収束することが見出された。そこで、本発明に係る電気デバイス用負極活物質の他の好ましい実施形態は、ケイ素含有合金について、充放電サイクルを3回繰り返した後の完全放電状態で測定したラマンスペクトルにおける $\text{Si}-\text{O}$ 結合によるピークのピーク面積を S_3 ($\text{Si}-\text{O}$) とし、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合によるピーク面積を S_4 ($\text{Si}-\text{Si}$) としたときに、 S_3 ($\text{Si}-\text{O}$) / (S_3 ($\text{Si}-\text{O}$) + S_4 ($\text{Si}-\text{Si}$)) の値が $0.52 \sim 0.69$ である負極活物質、が挙げられる。なお、この値は、より好ましくは $0.55 \sim 0.68$ であり、さらに好ましくは $0.55 \sim 0.66$ である。ここで、上述したように、充放電サイクルを3回以上行えばピーク面積比の値 (y) は一定の値に収束することから、当該好ましい実施形態に係る負極活物質であるか否かの判別は、ラマンスペクトルの測定前に電気デバイス用負極活物質が充放電処理を実施されたものであるか否かにかかわらず適用することが可能である。また、本実施形態における「充放電サイクルを3回繰り返した後の完全放電状態」とは、充放電サイクルを3回繰り返し、該3回目のサイクル終了時に完全に放電を行った状態のことを指すものとする。

[0078] (負極活物質の製造方法)

本実施形態に係る電気デバイス用負極活物質の製造方法について特に制限はなく、従来公知の知見が適宜参照されうるが、本願では、負極活物質としてのケイ素含有合金における酸素含有量の値を上述したような範囲内のものとするための製造方法の一例として、以下のような工程を有する製造方法が提供される。

[0079] まず、ケイ素含有合金の原料を混合して混合粉末を得る工程を行う。この工程では、得られる負極活物質 (ケイ素含有合金) の組成を考慮して、当該合金の原料を混合する。当該合金の原料としては、負極活物質として必要な元素の比率を実現できれば、その形態などは特に限定されない。例えば、負極活物質を構成する元素単体を、目的とする比率に混合したものや、目的と

する元素比率を有する合金、固溶体、または金属間化合物を用いることができる。また、通常は粉末状態の原料を混合する。これにより、原料からなる混合粉末が得られる。

[0080] 続いて、上記で得られた混合粉末に対して合金化処理を行う。これにより、電気デバイス用負極活物質として用いることが可能なケイ素含有合金が得られる。そして、この合金化処理を行うことで、酸素含有量の値を上述した範囲内の値とすることができる。

[0081] 合金化処理の手法としては、固相法、液相法、気相法があるが、例えば、メカニカルアロイ法やアークプラズマ溶融法、鋳造法、ガスアトマイズ法、液体急冷法、イオンビームスパッタリング法、真空蒸着法、メッキ法、気相化学反応法などが挙げられる。なかでも、メカニカルアロイ法を用いて合金化処理を行うことが好ましい。メカニカルアロイ法により合金化処理を行うことで、相の状態の制御を容易に行うことができるため、好ましい。また、合金化処理を行う前に、原材料を溶融する工程や前記溶融した溶融物を急冷して凝固させる工程が含まれてもよい。さらに、合金化処理を行う前に、 TiO_2 等の金属酸化物を原料粉末に対して追加で添加し、得られた混合粉末に対して合金化処理を施すこととしてもよい。

[0082] 本形態に係る製造方法では、上述した合金化処理を行うことにより、上述したような母相／シリサイド相からなる構造とすることができる。特に、合金化処理の時間が12時間以上であれば、所望のサイクル耐久性を発揮させる負極活物質（ケイ素含有合金）を得ることができる。なお、合金化処理の時間は、好ましくは24時間以上であり、より好ましくは30時間以上であり、さらに好ましくは36時間以上であり、特に好ましくは42時間以上であり、最も好ましくは48時間以上である。このように、合金化処理に要する時間を長くすることによって、酸素含有量の値が大きくなるように制御することが可能である。なお、合金化処理のための時間の上限値は特に設定されないが、通常は72時間以下であればよい。

[0083] 上述した手法による合金化処理は、通常乾式雰囲気下で行われるが、合金

化処理後の粒度分布は大小の幅が非常に大きい場合がある。このため、粒度を整えるための粉碎処理および／または分級処理を行うことが好ましい。

[0084] 以上、負極活物質層に必須に含まれる所定の合金について説明したが、負極活物質層はその他の負極活物質を含んでいてもよい。上記所定の合金以外の負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー、コークス、ソフトカーボン、もしくはハードカーボンなどのカーボン、 Si や Sn などの純金属や上記所定の組成比を外れる合金系活物質、あるいは TiO 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 、もしくは SiO_2 、 SiO 、 SnO_2 などの金属酸化物、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ もしくは Li_7MnN などのリチウムと遷移金属との複合酸化物（複合窒化物）、 Li-Pb 系合金、 Li-Al 系合金、 Li などが挙げられる。ただし、上記所定の合金を負極活物質として用いることにより奏される作用効果を十分に発揮させるという観点からは、負極活物質の全量100質量%に占める上記所定の合金の含有量は、好ましくは50～100質量%であり、より好ましくは80～100質量%であり、さらに好ましくは90～100質量%であり、特に好ましくは95～100質量%であり、最も好ましくは100質量%である。

[0085] 続いて、負極活物質層13は、バインダを含みうる。

[0086] (バインダ)

バインダは、活物質同士または活物質と集電体とを結着させて電極構造を維持する目的で添加される。負極活物質層に用いられるバインダの種類についても特に制限はなく、正極活物質層に用いられるバインダとして上述したものが同様に用いられうる。よって、ここでは詳細な説明は省略する。

[0087] なお、負極活物質層中に含まれるバインダ量は、活物質を結着することができる量であれば特に限定されるものではないが、好ましくは負極活物質層に対して、0.5～20質量%であり、より好ましくは1～15質量%である。

[0088] (正極および負極活物質層15、13に共通する要件)

以下に、正極および負極活物質層15、13に共通する要件につき、説明

する。

[0089] 正極活物質層 1 5 および負極活物質層 1 3 は、必要に応じて、導電助剤、電解質塩（リチウム塩）、イオン伝導性ポリマー等を含む。特に、負極活物質層 1 3 は、導電助剤をも必須に含む。

[0090] 導電助剤

導電助剤とは、正極活物質層または負極活物質層の導電性を向上させるために配合される添加物をいう。導電助剤としては、アセチレンブラック等のカーボンプラック、グラファイト、気相成長炭素繊維などの炭素材料が挙げられる。活物質層が導電助剤を含むと、活物質層の内部における電子ネットワークが効果的に形成され、電池の出力特性の向上に寄与しうる。

[0091] 活物質層へ混入されてなる導電助剤の含有量は、活物質層の総量に対して、1 質量%以上、より好ましくは3 質量%以上、さらに好ましくは5 質量%以上の範囲である。また、活物質層へ混入されてなる導電助剤の含有量は、活物質層の総量に対して、1 5 質量%以下、より好ましくは1 0 質量%以下、さらに好ましくは7 質量%以下の範囲である。活物質自体の電子導電性は低く導電助剤の量によって電極抵抗を低減できる活物質層での導電助剤の配合比（含有量）を上記範囲内に規定することで以下の効果が発現される。即ち、電極反応を阻害することなく、電子導電性を十分に担保することができ、電極密度の低下によるエネルギー密度の低下を抑制でき、ひいては電極密度の向上によるエネルギー密度の向上を図ることができる。

[0092] また、上記導電助剤とバインダの機能を併せ持つ導電性結着剤をこれら導電助剤とバインダに代えて用いてもよいし、あるいはこれら導電助剤とバインダの一方ないし双方と併用してもよい。導電性結着剤としては、既に市販のTAB-2（宝泉株式会社製）を用いることができる。

[0093] 電解質塩（リチウム塩）

電解質塩（リチウム塩）としては、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等が挙げられる。

[0094] イオン伝導性ポリマー

イオン伝導性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）系およびポリプロピレンオキシド（PPO）系のポリマーが挙げられる。

[0095] 正極活物質層および負極活物質層中に含まれる成分の配合比は、特に限定されない。配合比は、非水溶媒二次電池についての公知の知見を適宜参照することにより、調整されうる。

[0096] 各活物質層（集電体片面の活物質層）の厚さについても特に制限はなく、電池についての従来公知の知見が適宜参照されうる。一例を挙げると、各活物質層の厚さは、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮し、通常 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0097] <集電体>

集電体 11、12 は導電性材料から構成される。集電体の大きさは、電池の使用用途に応じて決定される。例えば、高エネルギー密度が要求される大型の電池に用いられるのであれば、面積の大きな集電体を用いられる。

[0098] 集電体の厚さについても特に制限はない。集電体の厚さは、通常は $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である。

[0099] 集電体の形状についても特に制限されない。図 1 に示す積層型電池 10 では、集電箔のほか、網目形状（エキスパンドグリッド等）等を用いることができる。

[0100] なお、負極活物質をスパッタ法等により薄膜合金を負極集電体 12 上に直接形成する場合には、集電箔を用いるのが望ましい。

[0101] 集電体を構成する材料に特に制限はない。例えば、金属や、導電性高分子材料または非導電性高分子材料に導電性フィラーが添加された樹脂が採用されうる。

[0102] 具体的には、金属としては、アルミニウム、ニッケル、鉄、ステンレス、チタン、銅などが挙げられる。これらのほか、ニッケルとアルミニウムとのクラッド材、銅とアルミニウムとのクラッド材、またはこれらの金属の組み合わせのめっき材などが好ましく用いられうる。また、金属表面にアルミニ

ウムが被覆されてなる箔であってもよい。なかでも、電子伝導性や電池作動電位、集電体へのスパッタリングによる負極活物質の密着性等の観点からは、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケルが好ましい。

[0103] また、導電性高分子材料としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアクリロニトリル、およびポリオキサジアゾールなどが挙げられる。かような導電性高分子材料は、導電性フィラーを添加しなくても十分な導電性を有するため、製造工程の容易化または集電体の軽量化の点において有利である。

[0104] 非導電性高分子材料としては、例えば、ポリエチレン（PE；高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）など）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエーテルニトリル（PEN）、ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリアミド（PA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルアクリレート（PMA）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、またはポリスチレン（PS）などが挙げられる。かような非導電性高分子材料は、優れた耐電位性または耐溶媒性を有しうる。

[0105] 上記の導電性高分子材料または非導電性高分子材料には、必要に応じて導電性フィラーが添加されうる。特に、集電体の基材となる樹脂が非導電性高分子のみからなる場合は、樹脂に導電性を付与するために必然的に導電性フィラーが必須となる。

[0106] 導電性フィラーは、導電性を有する物質であれば特に制限なく用いることができる。例えば、導電性、耐電位性、またはリチウムイオン遮断性に優れた材料として、金属および導電性カーボンなどが挙げられる。金属としては、特に制限はないが、Ni、Ti、Al、Cu、Pt、Fe、Cr、Sn、Zn、In、Sb、およびKからなる群から選択される少なくとも1種の金

属もしくはこれらの金属を含む合金または金属酸化物を含むことが好ましい。また、導電性カーボンとしては、特に制限はない。好ましくは、アセチレンブラック、バルカン、ブラックパール、カーボンナノファイバー、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノバルーン、およびフラーレンからなる群より選択される少なくとも1種を含むものである。

[0107] 導電性フィラーの添加量は、集電体に十分な導電性を付与できる量であれば特に制限はなく、一般的には、5～35質量%程度である。

[0108] <電解質層>

電解質層17を構成する電解質としては、液体電解質またはポリマー電解質が用いられうる。

[0109] 液体電解質は、有機溶媒にリチウム塩（電解質塩）が溶解した形態を有する。有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）、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）、メチルプロピルカーボネート（MPC）等のカーボネート類が例示される。

[0110] また、リチウム塩としては、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 等の電極の活物質層に添加され得る化合物を採用することができる。

[0111] 一方、ポリマー電解質は、電解液を含むゲル電解質と、電解液を含まない真性ポリマー電解質とに分類される。

[0112] ゲル電解質は、イオン伝導性ポリマーからなるマトリックスポリマーに、上記の液体電解質（電解液）が注入されてなる構成を有する。電解質としてゲルポリマー電解質を用いることで電解質の流動性がなくなり、各層間のイオン伝導を遮断することが容易になる点で優れている。

[0113] マトリックスポリマーとして用いられるイオン伝導性ポリマーとしては、

例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、およびこれらの共重合体等が挙げられる。かようなポリアルキレンオキシド系ポリマーには、リチウム塩などの電解質塩がよく溶解しうる。

[0114] ゲル電解質中の上記液体電解質（電解液）の割合としては、特に制限されるべきものではないが、イオン伝導度などの観点から、数質量%～98質量%程度とするのが望ましい。本実施形態では、電解液の割合が70質量%以上の、電解液が多いゲル電解質について、特に効果がある。

[0115] なお、電解質層が液体電解質やゲル電解質や真性ポリマー電解質から構成される場合には、電解質層にセパレータを用いてもよい。セパレータ（不織布を含む）の具体的な形態としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンからなる微多孔膜や多孔質の平板、更には不織布が挙げられる。

[0116] 真性ポリマー電解質は、上記のマトリックスポリマーに支持塩（リチウム塩）が溶解してなる構成を有し、可塑剤である有機溶媒を含まない。したがって、電解質層が真性ポリマー電解質から構成される場合には電池からの液漏れの心配がなく、電池の信頼性が向上しうる。

[0117] ゲル電解質や真性ポリマー電解質のマトリックスポリマーは、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度を発現しうる。架橋構造を形成させるには、適当な重合開始剤を用いて、高分子電解質形成用の重合性ポリマー（例えば、PEOやPPO）に対して熱重合、紫外線重合、放射線重合、電子線重合等の重合処理を施せばよい。

[0118] ＜集電板およびリード＞

電池外部に電流を取り出す目的で、集電板を用いてもよい。集電板は集電体やリードに電氣的に接続され、電池外装材であるラミネートシートの外部に取り出される。

[0119] 集電板を構成する材料は、特に制限されず、リチウムイオン二次電池用の集電板として従来用いられている公知の高導電性材料が用いられうる。集電板の構成材料としては、例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ス

ステンレス鋼（ＳＵＳ）、これらの合金等の金属材料が好ましく、より好ましくは軽量、耐食性、高導電性の観点からアルミニウム、銅などが好ましい。なお、正極集電板と負極集電板とでは、同一の材質が用いられてもよいし、異なる材質が用いられてもよい。

[0120] 正極端子リードおよび負極端子リードに関しても、必要に応じて使用する。正極端子リードおよび負極端子リードの材料は、公知のリチウムイオン二次電池で用いられる端子リードを用いることができる。なお、電池外装材２９から取り出された部分は、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品（例えば、自動車部品、特に電子機器等）に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆するのが好ましい。

[0121] <電池外装材>

電池外装材２９としては、公知の金属缶ケースを用いることができるほか、発電要素を覆うことができる、アルミニウムを含むラミネートフィルムを用いた袋状のケースが用いられうる。該ラミネートフィルムには、例えば、ＰＰ、アルミニウム、ナイロンをこの順に積層してなる３層構造のラミネートフィルム等を用いることができるが、これらに何ら制限されるものではない。高出力化や冷却性能に優れ、ＥＶ、ＨＥＶ用の大型機器用電池に好適に利用することができるという観点から、ラミネートフィルムが望ましい。

[0122] なお、上記のリチウムイオン二次電池は、従来公知の製造方法により製造することができる。

[0123] <リチウムイオン二次電池の外観構成>

図２は、積層型の扁平なりチウムイオン二次電池の外観を表した斜視図である。

[0124] 図２に示すように、積層型の扁平なりチウムイオン二次電池５０では、長方形の扁平な形状を有しており、その両側部からは電力を取り出すための正極集電板５９、負極集電板５８が引き出されている。発電要素５７は、リチウムイオン二次電池５０の電池外装材５２によって包まれ、その周囲は熱融着されており、発電要素５７は、正極集電板５９および負極集電板５８を

外部に引き出した状態で密封されている。ここで、発電要素57は、図1に示すリチウムイオン二次電池（積層型電池）10の発電要素21に相当するものである。発電要素57は、正極（正極活物質層）13、電解質層17および負極（負極活物質層）15で構成される単電池層（単セル）19が複数積層されたものである。

[0125] なお、上記リチウムイオン二次電池は、積層型の扁平な形状のもの（ラミネートセル）に制限されるものではない。巻回型のリチウムイオン電池では、円筒型形状のもの（コインセル）や角柱型形状（角型セル）のもの、こうした円筒型形状のものを変形させて長方形の扁平な形状にしたようなもの、更にシリンダー状セルであってもよいなど、特に制限されるものではない。上記円筒型や角柱型の形状のものでは、その外装材に、ラミネートフィルムを用いてもよいし、従来の円筒缶（金属缶）を用いてもよいなど、特に制限されるものではない。好ましくは、発電要素がアルミニウムラミネートフィルムで外装される。当該形態により、軽量化が達成されうる。

[0126] また、図2に示す正極集電板59、負極集電板58の取り出しに関しても、特に制限されるものではない。正極集電板59と負極集電板58とを同じ辺から引き出すようにしてもよいし、正極集電板59と負極集電板58をそれぞれ複数に分けて、各辺から取り出すようにしてもよいなど、図2に示すものに制限されるものではない。また、巻回型のリチウムイオン電池では、集電板に変えて、例えば、円筒缶（金属缶）を利用して端子を形成すればよい。

[0127] 上記したように、本実施形態のリチウムイオン二次電池用の負極活物質を用いてなる負極ならびにリチウムイオン二次電池は、電気自動車やハイブリッド電気自動車や燃料電池車やハイブリッド燃料電池自動車などの大容量電源として、好適に利用することができる。即ち、高体積エネルギー密度、高体積出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に好適に利用することができる。

[0128] なお、上記実施形態では、電気デバイスとして、リチウムイオン電池を例

示したが、これに制限されるわけではなく、他のタイプの二次電池、さらには一次電池にも適用できる。また、電池だけではなくキャパシタにも適用できる。

実施例

[0129] 本発明を、以下の実施例を用いてさらに詳細に説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。

[0130] (実施例1)

[ケイ素含有合金（負極活物質）の製造]

ケイ素含有合金 ($\text{Si}_{59}\text{Sn}_{22}\text{Ti}_{19}$) (単位は質量%、以下同じ) を、メカニカルアロイ法により製造した。具体的には、ドイツフリッチュ社製遊星ボールミル装置P-6を用いて、ジルコニア製粉砕ポットにジルコニア製粉砕ボールおよび合金の原料粉末を投入し、600rpm、25時間かけて合金化させ（合金化処理）、その後400rpmで1時間、粉砕処理を実施した。

[0131] [負極の作製]

負極活物質である上記で製造したケイ素含有合金 ($\text{Si}_{59}\text{Sn}_{22}\text{Ti}_{19}$) 80質量部と、導電助剤であるアセチレンブラック 5質量部と、バインダであるポリアミドイミド 15質量部と、を混合し、N-メチルピロリドンに分散させて負極スラリーを得た。次いで、得られた負極スラリーを、銅箔よりなる負極集電体の両面にそれぞれ負極活物質層の厚さが30 μm となるように均一に塗布し、真空中で24時間乾燥させて、負極を得た。

[0132] [リチウムイオン二次電池（コインセル）の作製]

上記で作製した負極と対極Liとを対向させ、この間にセパレータ（ポリオレフィン、膜厚20 μm ）を配置した。次いで、負極、セパレータ、および対極Liの積層体をコインセル（CR2032、材質：ステンレス鋼（SUS316））の底部側に配置した。さらに、正極と負極との間の絶縁性を保つためガスケットを装着し、下記電解液をシリンジにより注入し、スプリングおよびスペーサを積層し、コインセルの上部側を重ねあわせ、かしめる

ことにより密閉して、リチウムイオン二次電池を得た。

[0133] なお、上記電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とをEC：DEC＝1：2（体積比）の割合で混合した有機溶媒に、リチウム塩である六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を1 mol/Lの濃度で溶解させたものを用いた。

[0134] （実施例2）

ケイ素含有合金を作製する際の合金化処理の時間を12.5時間へと変更したこと以外は、上述した実施例1と同様の手法により、負極活物質、負極およびリチウムイオン二次電池（コインセル）を作製した。

[0135] （実施例3）

ケイ素含有合金の組成を $\text{Si}_{60}\text{Sn}_{20}\text{Ti}_{20}$ へと変更し、ケイ素含有合金を作製する際の合金化処理の時間を36時間へと変更したこと以外は、上述した実施例1と同様の手法により、負極活物質、負極およびリチウムイオン二次電池（コインセル）を作製した。

[0136] （実施例4）

ケイ素含有合金を作製する際の合金化処理の時間を50時間へと変更したこと以外は、上述した実施例1と同様の手法により、負極活物質、負極およびリチウムイオン二次電池（コインセル）を作製した。

[0137] （実施例5）

ケイ素含有合金の組成を $\text{Si}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Ti}_{15}$ へと変更し、ケイ素含有合金を作製する際の合金化処理の時間を24時間へと変更したこと以外は、上述した実施例1と同様の手法により、負極活物質、負極およびリチウムイオン二次電池（コインセル）を作製した。

[0138] （実施例6）

ケイ素含有合金（ $\text{Si}_{59}\text{Sn}_{22}\text{Ti}_{19}$ ）を、冷却急凝固法とメカニカルアロイ法とを併用することにより製造した。具体的には、まず、冷却急凝固装置（日新技研株式会社製）を用い、 $\text{Si}_{59}\text{Sn}_{22}\text{Ti}_{19}$ の組成を有する母合金をアルゴン置換した減圧下で熔解させ、噴射圧0.05MPaにて回

転数 3500 rpm の銅ロール上に噴射し、薄片状合金を作製した。その後、ドイツ フリッチュ社製遊星ボールミル装置 P-6 を用いて、ジルコニア製粉碎ポットにジルコニア製粉碎ボールと上記薄片状合金を投入し、600 rpm、3 時間かけて合金化させ（合金化処理）、その後 400 rpm で 1 時間、粉碎処理を実施した。

[0139] このようにして得られたケイ素含有合金 ($\text{Si}_{59}\text{Sn}_{22}\text{Ti}_{19}$) を用いて、上述した実施例 1 と同様の手法により、負極およびリチウムイオン二次電池（コインセル）を作製した。

[0140] （実施例 7）

ケイ素含有合金を作製する際の合金化処理の時間を 6 時間へと変更したこと以外は、上述した実施例 6 と同様の手法により、負極活物質、負極およびリチウムイオン二次電池（コインセル）を作製した。

[0141] （実施例 8）

ケイ素含有合金を作製する際の合金化処理の時間を 12.5 時間へと変更したこと以外は、上述した実施例 6 と同様の手法により、負極活物質、負極およびリチウムイオン二次電池（コインセル）を作製した。

[0142] （実施例 9）

ケイ素含有合金 ($\text{Si}_{60}\text{Sn}_{10}\text{Ti}_{30}$) を、冷却急凝固法により製造した。具体的には、冷却急凝固装置（日新技研株式会社製）を用い、 $\text{Si}_{60}\text{Sn}_{10}\text{Ti}_{30}$ の組成を有する母合金をアルゴン置換した減圧下で熔解させ、噴射圧 0.05 MPa にて回転数 3500 rpm の銅ロール上に噴射し、薄片状合金を作製した。その後、ドイツ フリッチュ社製遊星ボールミル装置 P-6 を用いて、ジルコニア製粉碎ポットにジルコニア製粉碎ボールと上記薄片状合金を投入し、400 rpm で 1 時間、粉碎処理を実施した。

[0143] このようにして得られたケイ素含有合金 ($\text{Si}_{60}\text{Sn}_{10}\text{Ti}_{30}$) を用いて、上述した実施例 1 と同様の手法により、負極およびリチウムイオン二次電池（コインセル）を作製した。

[0144] （実施例 10）

ケイ素含有合金 ($\text{Si}_{59}\text{Sn}_{22}\text{Ti}_{19}$) を、冷却急凝固法とメカニカルアロイ法とを併用することにより製造した。具体的には、まず、冷却急凝固装置（日新技研株式会社製）を用い、 $\text{Si}_{62}\text{Sn}_{21}\text{Ti}_{18}$ の組成を有する母合金をアルゴン置換した減圧下で熔解させ、噴射圧 0.05 MPa にて回転数 3500 rpm の銅ロール上に噴射し、薄片状合金を作製した。その後、ドイツ フリッチュ社製遊星ボールミル装置 P-6 を用いて、ジルコニア製粉碎ポットにジルコニア製粉碎ボールと上記薄片状合金を投入し、さらに仕込み質量基準の金属組成が $\text{Si}_{59}\text{Sn}_{22}\text{Ti}_{19}$ となるように TiO_2 を投入し、 600 rpm 、3 時間かけて合金化させ（合金化处理）、その後 400 rpm で 1 時間、粉碎処理を実施した。

[0145] このようにして得られたケイ素含有合金 ($\text{Si}_{59}\text{Sn}_{22}\text{Ti}_{19}$) を用いて、上述した実施例 1 と同様の手法により、負極およびリチウムイオン二次電池（コインセル）を作製した。

[0146] （比較例 1）

ケイ素含有合金 ($\text{Si}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Ti}_{15}$) を、冷却急凝固法により製造した。具体的には、まず、冷却急凝固装置（日新技研株式会社製）を用い、 $\text{Si}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Ti}_{15}$ の組成を有する母合金をアルゴン置換した減圧下で熔解させ、噴射圧 0.05 MPa にて回転数 3500 rpm の銅ロール上に噴射し、薄片状合金を作製した。その後、ドイツ フリッチュ社製遊星ボールミル装置 P-6 を用いて、ジルコニア製粉碎ポットにジルコニア製粉碎ボールと上記薄片状合金を投入し、 400 rpm で 1 時間、粉碎処理を実施した。

[0147] このようにして得られたケイ素含有合金 ($\text{Si}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Ti}_{15}$) を用いて、上述した実施例 1 と同様の手法により、負極およびリチウムイオン二次電池（コインセル）を作製した。

[0148] （比較例 2）

ケイ素含有合金の組成を $\text{Si}_{60}\text{Sn}_{20}\text{Ti}_{20}$ へと変更したこと以外は、上述した比較例 1 と同様の手法により、負極活物質、負極およびリチウムイオン二次電池（コインセル）を作製した。

[0149] [負極活物質の分析]

(酸素含有量の測定)

実施例1～10および比較例1～2のそれぞれにおいて作製した負極活物質（ケイ素含有合金）における酸素含有量を、酸素窒素分析装置（株式会社堀場製作所製、EMGA-920型）を用いて、不活性ガス融解－非分散型赤外線吸収法により測定した。結果を下記の表1に示す。

[0150] (ピーク面積比の測定)

実施例1～10および比較例1～2のそれぞれにおいて作製した負極活物質（ケイ素含有合金）について、以下の手法により、未充放電状態でのピーク面積比（ $S_1(Si-O) / (S_1(Si-O) + S_2(Si-Si))$ ）の値を測定した。

[0151] 〈負極活物質の洗浄〉

未充放電状態でのラマンスペクトル測定用の試料については、各実施例および各比較例で作製した負極活物質をジメチルカーボネート（DMC）で洗浄することで準備した。

[0152] 〈ラマンスペクトルの測定〉

ラマンスペクトルの測定のため、上記で得た試料の粉末を平板上に展開し、分析した。測定は各試料について4点ずつ実施し、得られたラマンスペクトルを平均化した。測定条件は、10倍の対物レンズを用い、励起波長532nmのグリーンレーザーを入射光に用いた。測定範囲は50cm⁻¹から1550cm⁻¹とし、積算回数を4回とした。使用した機器は以下の通りである。

装置名：ブルカー・オプティクス社製 顕微レーザーラマン SENTER RA

ここで、実施例4において作製したケイ素含有合金（負極活物質）について測定したラマンスペクトルのカーブフィッティング（ピークフィッティング）の結果を図3に示す。ここで、900cm⁻¹のピークを丸数字1、700cm⁻¹のピークを丸数字2、500cm⁻¹のピーク（結晶シリコンのピーク）

ク)を丸数字3、 450 cm^{-1} のピーク(アモルファスシリコンのピーク)を丸数字4、 300 cm^{-1} のピークを丸数字5とする。

[0153] 〈カーブフィッティング〉

上記ラマンスペクトルの測定で得たデータをもとにカーブフィッティングを実施した。カーブフィッティングは、 900 cm^{-1} 、 700 cm^{-1} 、 500 cm^{-1} 、 450 cm^{-1} 、 300 cm^{-1} の5つの位置をそれぞれ中心とするローレンツ関数をもとにして行った。

[0154] 〈ピーク面積比の算出〉

丸数字5(300 cm^{-1})に現れたピーク面積を $S_1(S_{i-O})$ とし、丸数字3(500 cm^{-1})のピークを S_{i-S} 結合によるものと帰属してそれぞれピーク面積を算出し、ピーク面積比($S_1(S_{i-O}) / (S_1(S_{i-O}) + S_2(S_{i-S}))$)の値を求めた。例えば、図3を参照して丸数字3および丸数字5のピーク面積を算出すると、丸数字5のピーク面積 $S_1(S_{i-O})$ は1221であり、丸数字3のピーク面積 $S_2(S_{i-S})$ は2309である。よって、実施例4におけるピーク面積比は、0.34であることが確認される。

[0155] 〈充放電処理後のピーク面積比の算出〉

なお、実施例1～4で得られた負極活物質(ケイ素含有合金)については、3回充放電処理を行った後に上記と同様のピーク面積比の測定を行った。ここで、充放電処理の条件は後述する「サイクル耐久性の評価」の欄に記載の条件とし、3回の充放電試験後の完全放電状態で負極活物質を取り出し、ジエチルカーボネート(DEC)で洗浄した後にラマンスペクトルの測定を行い、ピーク面積比の算出に供した。

[0156] 上記で得た結果(各実施例および各比較例の負極活物質についての未充放電状態でのピーク面積比の値、並びに、実施例1～4についての3回充放電後のピーク面積比の値)を、下記の表1に示す。

[0157] [サイクル耐久性の評価]

実施例1～10および比較例1～2のそれぞれにおいて作製した各リチウ

ムイオン二次電池（コインセル）について、以下の充放電試験条件に従ってサイクル耐久性評価を行った。

[0158] （充放電試験条件）

1) 充放電試験機：H J O 5 0 1 S M 8 A（北斗電工株式会社製）

2) 充放電条件 [充電過程] 0.3 C、2 V → 10 m V（定電流・定電圧モード）

[放電過程] 0.3 C、10 m V → 2 V（定電流モード）

3) 恒温槽：P F U - 3 K（エスペック株式会社製）

4) 評価温度：300 K（27℃）。

[0159] 評価用セルは、充放電試験機を使用して、上記評価温度に設定された恒温槽中にて、充電過程（評価用電極へのLi挿入過程をいう）では、定電流・定電圧モードとし、0.1 mAにて2 Vから10 m Vまで充電した。その後、放電過程（評価用電極からのLi脱離過程をいう）では、定電流モードとし、0.3 C、10 m Vから2 Vまで放電した。以上の充放電サイクルを1サイクルとして、同じ充放電条件にて、初期サイクル（1サイクル）～50サイクルまで充放電試験を行った。そして、1サイクル目の放電容量に対する50サイクル目の放電容量の割合（放電容量維持率 [%]）を求めた結果を、下記の表1に示す。なお、表1において、合金組成は、酸素以外の組成として示されている。

[0160]

[表1]

	組成	製法	酸素含有量 質量%	ピーク面積比		初期放電容量 mAh/g	放電容量維持率 %
				未充放電状態	充放電処理後		
実施例1	Si/Sn/Ti=59/22/19	遊星25h	8.4	0.25	0.62	1519	76
実施例2	Si/Sn/Ti=59/22/19	遊星12.5h	5.1	0.35	0.66	1542	63
実施例3	Si/Sn/Ti=60/20/20	遊星36h	13.9	0.27	0.63	1241	82
実施例4	Si/Sn/Ti=59/22/19	遊星50h	17.4	0.34	0.66	1244	96
実施例5	Si/Sn/Ti=70/15/15	遊星24h	8.2	0.20	—	1600	72
実施例6	Si/Sn/Ti=59/22/19	急冷ローラー+遊星3h	0.9	0.05	—	1756	34
実施例7	Si/Sn/Ti=59/22/19	急冷ローラー+遊星6h	1.5	0.15	—	1668	54
実施例8	Si/Sn/Ti=59/22/19	急冷ローラー+遊星12.5h	2.4	0.21	—	1610	74
実施例9	Si/Sn/Ti=60/10/30	急冷ローラー	0.9	0.27	—	1275	84
実施例10	Si/Sn/Ti=59/22/19	急冷ローラー+TiO ₂ 添加、遊星3h	2.4	0.08	—	1650	38
比較例1	Si/Sn/Ti=70/15/15	急冷ローラー	0.2	0.02	—	2174	17
比較例2	Si/Sn/Ti=60/20/20	急冷ローラー	0.1	0.08	—	1676	32

[0161] 上記表1に示す結果から、本発明に係る負極活物質を用いたリチウムイオ

ン電池は、50サイクル後の放電容量維持率が高い値に維持されており、サイクル耐久性に優れるものであることがわかる。一方、比較例1～2では酸素含有量が少ないことにより、サイクル耐久性に劣ることがわかる。また、実施例10では、酸素原子が TiO_2 の形態で含まれているに過ぎないことから、ケイ素含有合金にある程度の酸素が含まれてはいるものの、他の実施例と比較すると、若干サイクル耐久性が劣る結果となった。

[0162] さらに、ラマンスペクトルによるピーク面積比について検討すると、未充放電状態でのピーク面積比の値が0.06～0.40であると、サイクル耐久性（放電容量維持率）がよりいっそう向上しうることが示されている。

[0163] なお、実施例4において作製されたケイ素含有合金（ $Si_{59}Sn_{22}Ti_{19}$ ）についてのEDX分析（エネルギー分散型X線分析）により得られた写真を図4に示す。なお、図4において、赤色はTiの存在部位を示し、緑色はOの存在部位を示し、青色はSiの存在部位を示す。図4に示す結果から、得られたケイ素含有合金に含まれる酸素（O）原子はケイ素（Si）原子と同じ位置に存在していることが確認される。このことから、本実施例において得られたケイ素含有合金では、非晶質のケイ素（Si）母相中に遷移金属（Ti）のシリサイド相が分散されてなるとともに、酸素（O）原子が上記母相中に分散された状態で含まれていることがわかる。

符号の説明

- [0164] 10、50 リチウムイオン二次電池（積層型電池）、
- 11 負極集電体、
 - 12 正極集電体、
 - 13 負極活物質層、
 - 15 正極活物質層、
 - 17 電解質層、
 - 19 単電池層、
 - 21、57 発電要素、
 - 25、58 負極集電板、

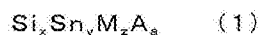
- 27、59 正極集電板、
29、52 電池外装材（ラミネートフィルム）。

請求の範囲

- [請求項1] ケイ素含有合金からなり、酸素含有量が0.5～20質量%である、電気デバイス用負極活物質。
- [請求項2] 前記酸素含有量が0.9～18質量%である、請求項1に記載の電気デバイス用負極活物質。
- [請求項3] 非晶質または低結晶性のケイ素を含む母相中に、遷移金属のシリサイド相が分散されてなる構造を有し、酸素が前記母相中に分散された状態で含まれる、請求項1または2に記載の電気デバイス用負極活物質。
- [請求項4] 前記母相は、前記シリサイド相よりもアモルファス化している、請求項1～3のいずれか1項に記載の電気デバイス用負極活物質。
- [請求項5] 前記ケイ素含有合金が、酸素以外の組成として、下記化学式(1)

:

[化1]



(上記化学式(1)において、

Mは、1または2以上の遷移金属元素であり、

Aは、不可避不純物であり、

x、y、z、およびaは、質量%の値を表し、この際、 $0 < x < 100$ 、 $0 \leq y < 100$ 、 $0 < z < 100$ 、および $0 \leq a < 0.5$ であり、 $x + y + z + a = 100$ である。)で表される組成を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の電気デバイス用負極活物質。

- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の電気デバイス用負極活物質であって、
- 未充放電状態のものであり、
- 前記ケイ素含有合金に含有される酸素がSi-O結合を形成しており、
- 前記ケイ素含有合金について測定したラマンスペクトルにおけるS

$i-O$ 結合によるピークのピーク面積を $S_1(Si-O)$ とし、 $Si-Si$ 結合によるピーク面積を $S_2(Si-Si)$ としたときに、 $S_1(Si-O) / (S_1(Si-O) + S_2(Si-Si))$ の値が $0.06 \sim 0.40$ である、電気デバイス用負極活物質。

[請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載の電気デバイス用負極活物質であって、

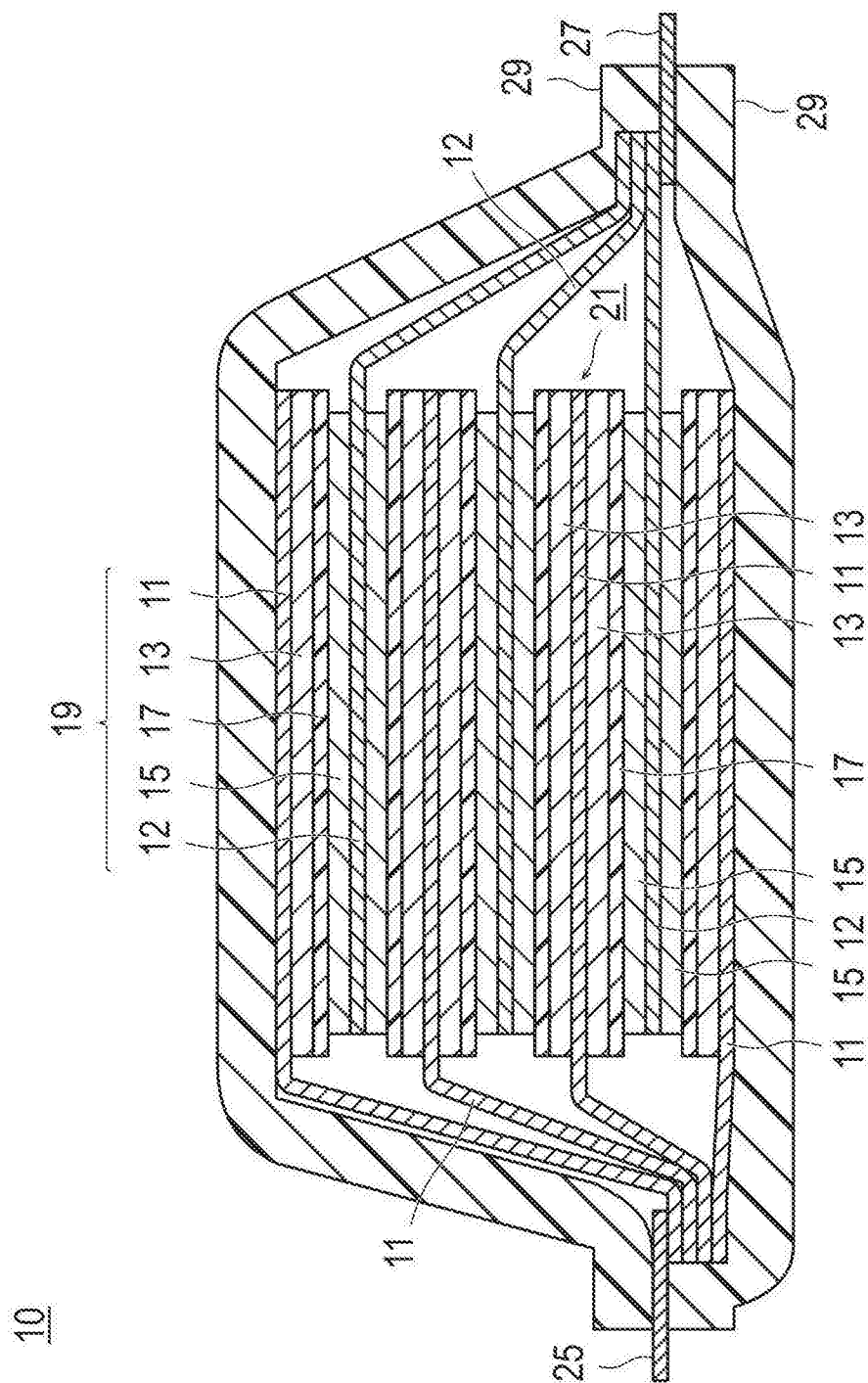
前記ケイ素含有合金に含有される酸素が $Si-O$ 結合を形成しており、

前記ケイ素含有合金について、充放電サイクルを3回繰り返した後の完全放電状態で測定したラマンスペクトルにおける $Si-O$ 結合によるピークのピーク面積を $S_3(Si-O)$ とし、 $Si-Si$ 結合によるピーク面積を $S_4(Si-Si)$ としたときに、 $S_3(Si-O) / (S_3(Si-O) + S_4(Si-Si))$ の値が $0.52 \sim 0.69$ である、電気デバイス用負極活物質。

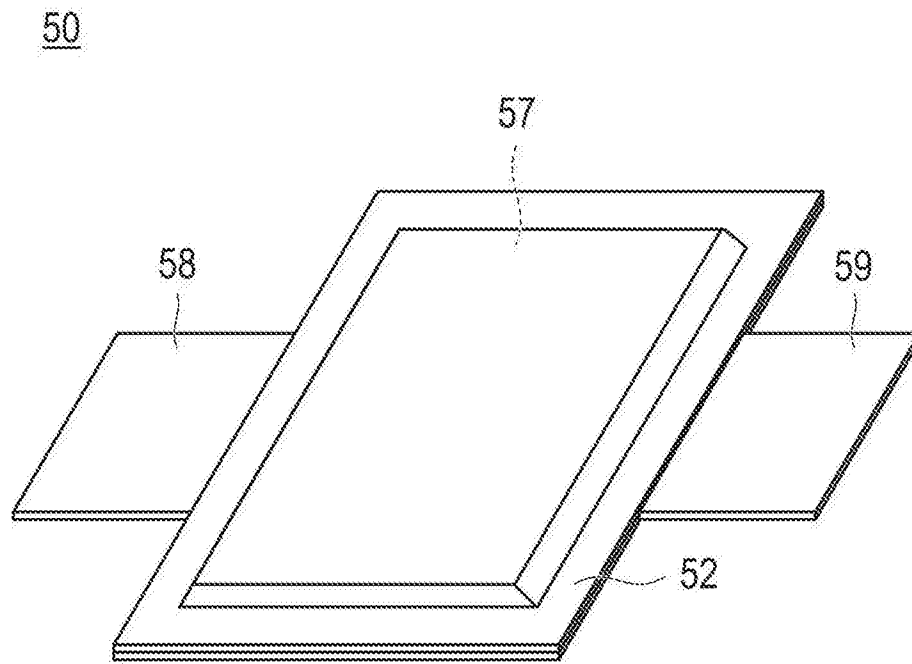
[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の電気デバイス用負極活物質を用いてなる、電気デバイス用負極。

[請求項9] 請求項8に記載の電気デバイス用負極を用いてなる、電気デバイス。

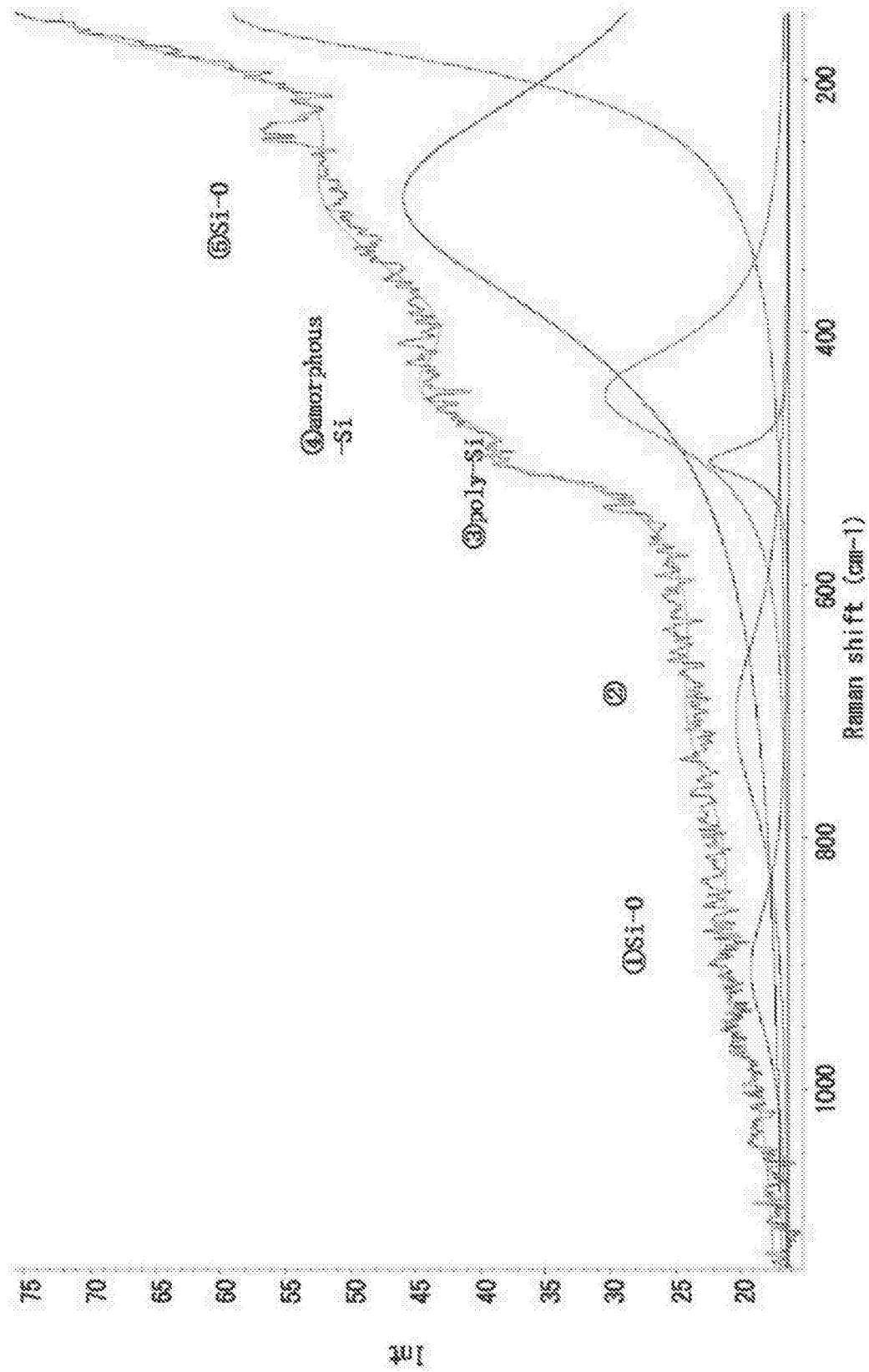
[図1]



[図2]

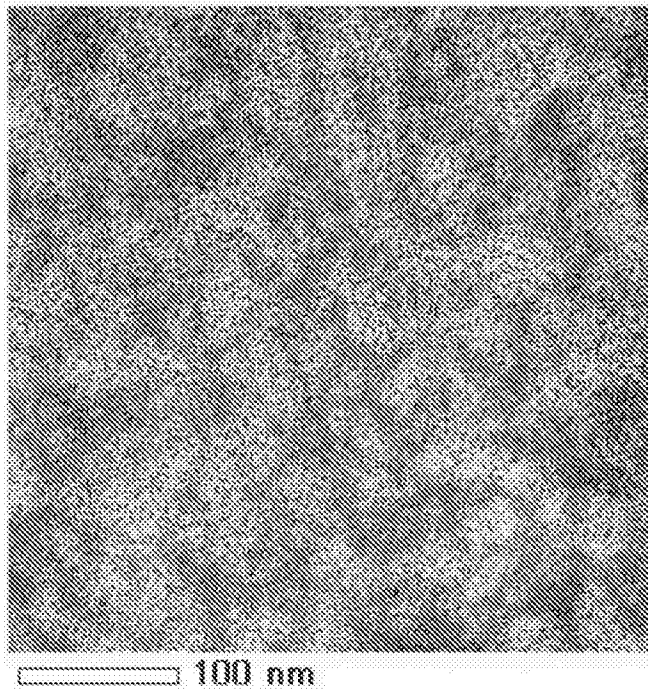


[図3]



[図4]

Red;Ti, Green;O, Blue;Si



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/083474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/38(2006.01)i, 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)

H01M4/38, 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	1996-2015
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 A	JP 2011-249302 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), claims 1, 3 to 5, 7, 10; paragraphs [0001] to [0009]; examples 1 to 6 (Family: none)	1-2, 5, 8-9 3-4, 6-7
X A	WO 2012/063762 A1 (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 18 May 2012 (18.05.2012), claims 1, 8, 49, 52 to 53; paragraphs [0001] to [0010], [0016] to [0034], [0139] to [0197]; fig. 1 to 4, 15 to 47; examples 1-9, 1-10 & JP 2012-101958 A & CN 103201060 A & KR 10-2013-0106402 A & US 2013/0316238 A1	1-2, 5, 8-9 3-4, 6-7

☒ 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
27 March 2015 (27.03.15)

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/083474

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2004/105152 A2 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 December 2004 (02.12.2004), claims 1, 4, 6, 16; description, page 1, line 4 to page 2, line 21; sample no.1 to 95, 104 to 115 & JP 2005-11802 A & KR 10-2006-0010727 A & EP 1638158 A2 & CN 1768438 A & US 2006/0147800 A1	1-2, 5, 8-9 3-4, 6-7
A	WO 2013/099441 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 04 July 2013 (04.07.2013), entire text; all drawings & JP 2013-134905 A & KR 10-2014-0106584 A & EP 2800176 A1 & CN 104170127 A & US 2014/0353546 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/38(2006.01)i, 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（I P C））

Int.Cl. H01M4/38, 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	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 A	JP 2011-249302 A（日立化成工業株式会社）2011. 12. 08, 請求項 1, 3-5, 7, 10, 段落[0001]-[0009], 実施例 1-6 （ファミリーなし）	1-2, 5, 8-9 3-4, 6-7
X A	WO 2012/063762 A1（古河電気工業株式会社）2012. 05. 18, 請求項 1, 8, 49, 52-53, 段落[0001]-[0010], [0016]-[0034], [0139]- [0197], 図 1-4, 15-47, 実施例 1-9, 1-10 等 & JP 2012-101958 A & CN 103201060 A & KR 10-2013-0106402 A & US 2013/0316238 A1	1-2, 5, 8-9 3-4, 6-7

☒ 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

2 7 . 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）

宮田 透

4 X

4 8 6 3

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2004/105152 A2 (松下電器産業株式会社) 2004. 12. 02, 請求項 1, 4, 6, 16, 明細書第 1 頁 4 行-第 2 頁 21 行, サンプル No. 1-95, 104-115 & JP 2005-11802 A & KR 10-2006-0010727 A & EP 1638158 A2 & CN 1768438 A & US 2006/0147800 A1	1-2, 5, 8-9 3-4, 6-7
A	WO 2013/099441 A1 (日産自動車株式会社) 2013. 07. 04, 全文, 全図 & JP 2013-134905 A & KR 10-2014-0106584 A & EP 2800176 A1 & CN 104170127 A & US 2014/0353546 A1	1-9