(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/098209 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 10/0585* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/083475

(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). 渡邉 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). 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). 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). 谷村 誠(TANIMURA, Makoto); 〒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１１番地９ ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

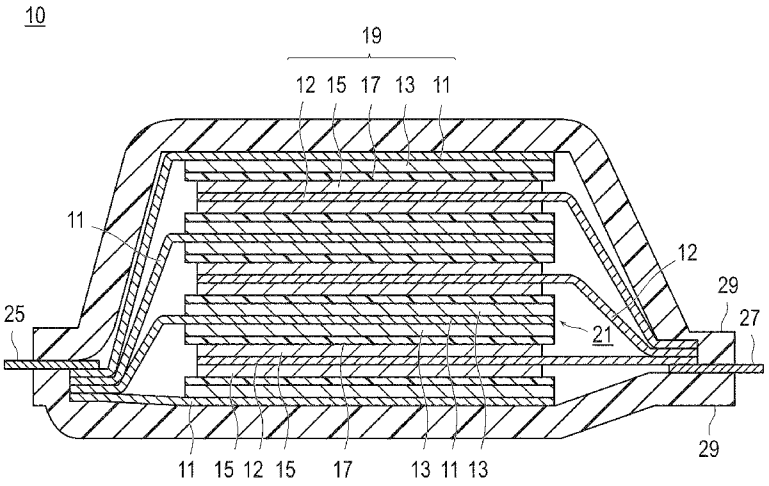
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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

[続葉有]

(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 of an electrical device such as a lithium-ion secondary cell. [Solution] A negative electrode active material that comprises a silicon-containing alloy having a composition represented by chemical formula (I): $Si_xSn_yM_zA_a$ (where A represents unavoidable impurities, M represents one or more transition metal elements, and x, y, z, and a represent values in mol%, such that $0 < x < 100$, $0 < y < 100$, $0 < z < 100$, $0 \leq a < 0.5$, and $x + y + z + a = 100$), and that has a size of 10 nm or less, which size is obtained by performing a Fourier transform process from a lattice image of the silicon-containing alloy obtained using a transmission electron microscope, to obtain a diffraction pattern, performing an inverse Fourier transform process of a diffraction ring section present in a width of 0.7-1.0 within the diffraction pattern, where the distance between Si regular tetrahedrons in the diffraction image is assigned a value of 1.0, and from the Fourier image so obtained, taking the average value of the long-axis diameters of areas at five points of maximum long-axis diameter among areas having a periodic array, is used in an electrical device.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/098209 A1

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)）

【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うる手段を提供する。【解決手段】化学式（Ｉ）：$Si_xSn_yM_zA_a$（式中、Ａは不可避不純物、Ｍは１又は２以上の遷移金属元素、ｘ、ｙ、ｚ及びａは質量%の値を表し、この際、０＜ｘ＜１００、０＜ｙ＜１００、０＜ｚ＜１００及び０≦ａ＜０．５、かつｘ＋ｙ＋ｚ＋ａ＝１００である）で表される組成を有するケイ素含有合金からなり、該ケイ素含有合金の透過電子顕微鏡により得られた格子像からフーリエ変換処理を行い、回折図形を得、該回折図形の中で、Ｓｉ正四面体間距離を１．０とした場合の、０．７～１．０の幅に存在する回折リング部分を逆フーリエ変換を行い、得られたフーリエ画像から周期配列を有する領域の長軸径が最大５点のものの長軸径の平均値により得られたサイズが１０ｎｍ以下である負極活物質を電気デバイスに用いる。

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３７２ｍＡｈ／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１ｍｏｌあたり３．７５ｍｏｌのリチウムイオンを吸蔵放出し、$Li_{15}Si_4$（＝$Li_{3.75}Si$）においては理論容量３６００ｍＡｈ／ｇである。

[0007] [化1]

$$Si + 3.75Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li_{3.75}Si \quad (A)$$

[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、特許文献１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、湿式粉砕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。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：国際公開第２００６／１２９４１５号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明者らの検討によれば、上記特許文献１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。

[0012] 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うる手段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

[0013] 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、特許文献１では、ケイ素含有合金（Ｓｉ合金）を使用する場合、ケイ素（Ｓｉ）を非晶質（アモルファス）化することによって、耐久性が向上することが示されている。通常、アモルファス化の状態は、Ｘ線回折（ＸＲＤ）におけるＳｉ（１１１）回折線の半値幅等で定義されている。しかしながら、高い耐久性能を有するＳｉ合金を得るためには、Ｓｉ（１１１）面の回折線が確認される様なＳｉ合金（特許文献１のケイ素含有合金が該当）では不十分であることを見出した。こうした知見に基づき更に検討した結果、Ｓｉ合金の透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）により得られた格子像からフーリエ変換処理を行い、回折図形を得、この回折図形の中で、Ｓｉ（２２０）面の回折リング部分が確認されることが重要であることを見出した。さらに該回折リング部分を逆フーリエ変換を行い、得られたフーリエ画像から周期配列領域のサイズ（Ｓｉアモルファス中に分散して存在する結晶性領域サイズ）が一定の値以下であれば、上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0014] すなわち、本発明の目的は、負極活物質が、下記化学式（Ｉ）で表される組成を有するケイ素含有合金からなる；

[0015] [化2]

$$Si_xSn_yM_zA_a \quad (I)$$

[0016] 上記式（１）中、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＜ｙ＜１００、０＜ｚ＜１００、および０≦ａ＜０．５であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ａ＝１００である。更に、上記ケイ素含有合金の透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）により得られた格子像から、フーリエ変換処理を行い、回折図形を得る。この回折図形の中で、Ｓｉ正四面体間距離を１．０とした場合の、０．７～１．０の幅に存在する回折リング部分を逆フーリエ変換を行い、得られたフーリエ画像から周期配列に注目する。そいて周期配列を有する領域の長軸径が最大５点のものの長軸径の平均値により得られたサイズ（周期配列領域またはＭＲＯ（Medium range order）のサイズともいう）が１０ｎｍ以下であることを特徴とする電気デバイス用負極活物質により達成される。

図面の簡単な説明

[0017] [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]図２（Ａ）は、本実施形態のケイ素含有合金（詳しくは、実施例３で作製したもの）の透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）により得られた格子像を拡大した図面である。図２（Ｂ）は、観察像である格子像（ＴＥＭ像）を高速フーリエ変換して取得した回折図形である。図２（Ｂ）は、図２（Ａ）に示す観察像、即ち被観察試料としてケイ素含有合金（詳しくは、実施例３で作製したもの）を用い、そのケイ素含有合金（負極活物質）粒子をＴＥＭにより観察したときの格子像（ＴＥＭ像）の赤枠で囲った部分をフーリエ変換して取得した回折図形を示している。図２（Ｃ）は、図２（Ｂ）のＳｉ（２２０）面

に対応した回折リング部分のデータが抽出された抽出図形を逆高速フーリエ変換を行い、得られたフーリエ画像を示す図面である。

[図3]「周期配列を有する領域の長軸径」を模式的に表した図面である。

[図4]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リ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5]図５（Ａ）～（Ｃ）は、実施例１～３で得られたフーリエ画像を示す図面である。

[図6]実施例１～６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）につき、ＴＥＭ像を用いた画像解析等により得られたフーリエ画像から周期配列領域のサイズを測定（算出）した結果を表す図面である。

発明を実施するための形態

[0018] 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。

[0019] 本発明の電気デバイス用負極活物質の実施形態（第１実施形態）は、負極活物質が、下記化学式（Ｉ）で表される組成を有するケイ素含有合金からなるものである。

[0020] [化3]

$$Si_xSn_yM_zA_a \quad (I)$$

[0021] 上記式（１）中、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＜ｙ＜１００、０＜ｚ＜１００、および０≦ａ＜０．５であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ａ＝１００である。更に本形態では、上記ケイ素含有合金の透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）により得られた格子像から、フーリエ変換処理を

行い、回折図形を得る。この回折図形の中で、Ｓｉ正四面体間距離を１．０とした場合の、０．７～１．０の幅に存在する回折リング部分を逆フーリエ変換を行い、得られたフーリエ画像から、周期配列に注目し、周期配列領域（ＭＲＯ）のサイズが１０ｎｍ以下であることを特徴とする。また本形態の電気デバイス用負極は、本形態の電気デバイス用負極活物質を用いてなることを特徴とする。さらに本形態の電気デバイスは、本形態の電気デバイス用負極を用いてなることを特徴とする。本形態負極活物質及びこれを用いた負極及び電気デバイスによれば、ＭＲＯ（Ｓｉ母相のアモルファス中に散在する結晶性領域）のサイズを１０ｎｍ以下まで小さくすることで、Ｓｉ合金活物質中のＳｉ（母相）を十分にアモルファス化させることができる。これにより、充放電時のＳｉ粒子の膨張を緩和することができる。その結果、本形態の負極活物質を用いた負極及び電気デバイスの耐久性を大幅に向上することができる。

[0022] 以下、本形態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。

[0023] 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。

[0024] すなわち、本実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。

[0025] 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。

[0026] また、リチウムイオン二次電池内の電気的な接続形態（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。

[0027] 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。

[0028] したがって、以下の説明では、本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。

[0029] ＜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。

[0030] 図１に示すように、本形態の積層型電池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。

[0031] 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、電気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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] ＜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。

[0035] ［正極活物質層］

正極活物質層１５は、正極活物質を含む。

[0036] （正極活物質）

正極活物質としては、例えば、$LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、Li（Ni－Mn－Co）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Li（Ni－Mn－Co）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ン酸化物の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。

[0037] 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。

[0038] 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（１）：$Li_aNi_bMn_cCo_dM_xO_2$（但し、式中、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｘは、０．９≦ａ≦１．２、０＜ｂ＜１、０＜ｃ≦０．５、０＜ｄ≦０．５、０≦ｘ≦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、一般式（１）において、０．４≦ｂ≦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。

[0039] 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、特に一般式（１）において０＜ｘ≦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。

[0040] より好ましい実施形態としては、一般式（１）において、ｂ、ｃおよびｄが、０．４４≦ｂ≦０．５１、０．２７≦ｃ≦０．３１、０．１９≦ｄ≦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、$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$は、一般的な民生電池で実績のある$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$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$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}O_2$がより有利であるが、寿命特性に難がある。これに対し、$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$は$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$並みに優れた寿命特性を有しているのである。

[0041] 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。

[0042] 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０．０１～２０μｍ、より好ましくは１～５μｍ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。

[0043] 正極活物質層１５は、バインダを含みうる。

[0044] （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（ＰＦＡ

）、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体（ＥＴＦＥ）、ポリクロロトリフルオロエチレン（ＰＣＴＦＥ）、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体（ＥＣＴＦＥ）、ポリフッ化ビニル（ＰＶＦ）等のフッ素樹脂、ビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＨＦＰ系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＨＦＰ－ＴＦＥ系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド－ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＰＦＰ系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド－ペンタフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＰＦＰ－ＴＦＥ系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド－パーフルオロメチルビニルエーテル－テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＰＦＭＶＥ－ＴＦＥ系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド－クロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＣＴＦＥ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種以上併用してもよい。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] ［負極活物質層］

負極活物質層１３は、負極活物質を含む。

[0048] （負極活物質）

本形態において、負極活物質は、下記化学式（Ｉ）で表される組成を有するケイ素含有合金からなるものである。

[0049] [化4]

$$Si_xSn_yM_zA_a \quad (I)$$

[0050] 上記式（１）中、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＜ｙ＜１００、０＜ｚ＜１００、および０≦ａ＜０．５であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ａ＝１００である。

[0051] 上記化学式（Ｉ）から明らかなように、本形態において、ケイ素含有合金は、Ｓｉ、ＳｎおよびＭ（遷移金属）の三元系である。このように、Ｓｉ、ＳｎおよびＭの三元系であることにより、優れたサイクル耐久性が発揮されうる。また、理由は定かではないが、Ｓｉ、ＳｎおよびＭの三元系とすることにより、アスペクト比が３以上であるシリサイド相が形成されやすくなるものと考えらえる。また、本明細書において「不可避不純物」とは、Ｓｉ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、Ｓｉ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。

[0052] 本形態において、上記式（Ｉ）中のＭは、１または２以上の遷移金属元素であればよく、遷移金属の種類について特に制限はない。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$TiSi_2$は、非常に優れた電子伝導性を示すため、好ましい。すなわち、本形態において、特に、負極活物質（ケイ素含

有合金）への添加元素（上記式（Ｉ）中のＭ）としてＴｉを選択し、さらに第２添加元素としてＳｎを添加することで、Ｌｉ合金化の際に、より一層アモルファス－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（Ｉ）で表される組成において、Ｍがチタン（Ｔｉ）であることが好ましい。

[0053] ここでＬｉ合金化の際、アモルファス－結晶の相転移を抑制するのは、Ｓｉ材料ではＳｉとＬｉ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－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Ｓｉ合金負極活物質を提供できる。

[0054] 上記化学式（Ｉ）の組成において、遷移金属Ｍ（特にＴｉ）の組成比ｚは、７＜ｚ＜１００が好ましく、１０＜ｚ＜１００がより好ましく、１５＜ｚ＜１００がさらに好ましく、２０≦ｚ＜１００が特に好ましい。遷移金属Ｍ（特にＴｉ）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。

[0055] より好ましくは、化学式（Ｉ）における、前記ｘ、ｙ、およびｚは、下記数式（１）または（２）を満たすことが好ましい。

[0056] [数1]

$$35 \leqq x \leqq 78,\ 7 \leqq y \leqq 30,\ 0 < z \leqq 37 \quad (1)$$
$$35 \leqq x \leqq 52,\ 30 \leqq y \leqq 51,\ 0 < z \leqq 35 \quad (2)$$

[0057] 各成分含有量が上記範囲内にあると、１０００Ａｈ／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。

[0058] 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）の含有量は７質量％超の範囲とすることが望ましい。すなわち、前記ｘ、ｙ、およびｚが、下記数式（３）または（４）を満たすことが好ましい。

[0059] [数2]

$$35 \leqq x \leqq 78、7 \leqq y \leqq 30、7 < z \leqq 37 \quad (3)$$
$$35 \leqq x \leqq 52、30 \leqq y \leqq 51、7 < z \leqq 35 \quad (4)$$

[0060] 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。

[0061] 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）を満たすことが好ましい。

[0062] [数3]

$$35 \leqq x \leqq 68、7 \leqq y \leqq 30、18 \leqq z \leqq 37 \quad (5)$$
$$39 \leqq x \leqq 52、30 \leqq y \leqq 51、7 < z \leqq 20 \quad (6)$$

[0063] そして、初期放電容量およびサイクル耐久性の観点から、本形態の負極活物質では、前記ｘ、ｙ、およびｚが、下記数式（７）を満たすことが好ましい。

[0064] [数4]

$$46 \leqq x \leqq 58、7 \leqq y \leqq 21、24 \leqq z \leqq 37 \quad (7)$$

[0065] 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≦ａ＜０．５であり、０≦ａ＜０．１であることが好ましい。

[0066] なお、負極活物質（ケイ素含有合金）が上記化学式（Ｉ）の組成を有するか否かは、蛍光Ｘ線分析（ＸＲＦ）による定性分析、および誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析法による定量分析により確認することが可能である。

[0067] 本形態では、上記ケイ素含有合金の透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）により得られた格子像から、フーリエ変換処理を行い、回折図形を得る。この回折図形の中で、Ｓｉ正四面体間距離を１．０とした場合の、０．７～１．０の幅に存在する回折リング部分を逆フーリエ変換を行い、得られたフーリエ画像か

ら、周期配列に注目し、周期配列領域（ＭＲＯ）のサイズが３０ｎｍ以下であることを特徴とする。以下、かかる要件につき説明する。

[0068] （ケイ素含有合金のＴＥＭにより得られた格子像）

ケイ素含有合金の透過電子顕微鏡（ＴＥＭ；観察手段）を用いて観察されるケイ素含有合金（負極活物質）粒子（観察面）の格子像を得る。ケイ素含有合金の透過電子顕微鏡（ＴＥＭ；観察手段）の観察（測定）は以下により行うことができるが、かかる方法に制限されるものではない。

[0069] 初めに、被観察試料であるケイ素含有合金（負極活物質）粒子を観察して観察像を取得するための電子顕微鏡システムについて説明する。この電子顕微鏡システムは、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）により被観察試料を観察することで、観察像すなわち電子顕微鏡像を取得する。

[0070] 以下では、透過電子顕微鏡を用いたものについて説明する。しかし、電子顕微鏡法としては、透過電子顕微鏡に限定されず、走査型透過電子顕微鏡、高角散乱環状暗視野走査型透過電子顕微鏡（ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ）など各種の透過電子顕微鏡を用いることができる。

[0071] 透過電子顕微鏡を用いた観察では、通常、ＴＥＭおよびコンピュータを用いて行うことができる。ＴＥＭによる観察は、電子線を被観察試料にあて、被観察試料を透過してきた電子が作り出す格子像（干渉像）を拡大してコンピュータで観察（モニタ）する手法などが利用できる。透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）によれば、原子レベルまで拡大された高分解能の観察像であって、高いコントラストを有するものを取得することができる。図２は、本実施形態のケイ素含有合金（詳しくは、実施例３で作製したもの）の透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）により得られた格子像を拡大した図面である。

[0072] （回折図形）

次に、ＴＥＭにより得られた格子像から、フーリエ変換処理を行い、回折図形を得る。フーリエ変換処理は、例えば、Ｇａｔａｎ社製のソフトウエア「デジタルマイクログラフ（ＤｉｇｉｔａｌＭｉｃｒｏｇｒａｐｈ） Ｖｅｒ．３．６．０」にて実施することができる。なお、ＴＥＭにより得られた

格子像からのフーリエ変換処理には、当業者であれば容易に再現（実施）できる汎用性のある他のソフトウエアを用いてもよい。

[0073] 次に、本形態の回折図形を得るための解析方法について説明する。

[0074] 以下では、回折図形を得るための被観察試料の観察像として、被観察試料であるケイ素含有合金（負極活物質）を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）により観察して得られた格子像（電子顕微鏡像）を用いた回折図形を得るための解析方法について説明する。

[0075] まず、ケイ素含有合金（負極活物質）の格子像（観察像）を取得する（図２（Ａ）参照）。

[0076] 図２（Ａ）は、被観察試料のＴＥＭによる格子像（観察像）である。図２（Ａ）は、被観察試料として実施例３で作製したケイ素含有合金（負極活物質）を用い、そのケイ素含有合金（負極活物質）粒子をＴＥＭにより観察したときのＴＥＭ像（格子像；観察像）を示している。

[0077] 図２（Ａ）に示すＴＥＭ像では、明るい部分と暗い部分とを有している。明るい部分は、原子列が存在する部分に対応し、暗い部分は、原子列と原子列との間の部分に対応している。

[0078] 次いで、図２（Ａ）に示す格子像（ＴＥＭ像）の４０ｎｍ四方の部分（破線枠で囲った部分）につき、フーリエ変換を行う。ここでは取得した格子像（ＴＥＭ像）の破線枠で囲った範囲に対してフーリエ変換（Ｆｏｕｒｉｅｒ Ｔｒａｎｓｆｏｒｍ：ＦＴ）を行うことで、複数の原子面に対応した複数の回折スポットを含む回折図形（回折データ）を取得する。このフーリエ変換処理は、例えば、Ｇａｔａｎ社製のソフトウエア「デジタルマイクログラフ（ＤｉｇｉｔａｌＭｉｃｒｏｇｒａｐｈ） Ｖｅｒ．３．６．０」にて実施することができる。なお、このフーリエ変換処理には、当業者であれば容易に再現（実施）できる汎用性のある他のソフトウエアを用いてもよい。

[0079] 図２（Ｂ）は、観察像である格子像（ＴＥＭ像）を高速フーリエ変換して取得した回折図形である。図２（Ｂ）は、図２（Ａ）に示す観察像、即ち被観察試料としてケイ素含有合金（実施例３で作製したもの）を用い、そのケ

イ素含有合金粒子をＴＥＭにより観察したときの格子像（ＴＥＭ像）の赤枠で囲った部分をフーリエ変換して取得した回折図形を示している。

[0080] 図２（Ｂ）に示すに示す回折図形では、絶対値を示す強度としては中心部に見える最も明るいスポットを中心として、リング状（環状）に、複数の回折リング部分（回折スポット）が観察される。

[0081] 図２（Ｂ）に示す回折図形の中で、Ｓｉ正四面体間距離を１．０とした場合の、０．７～１．０の幅に存在する回折リング部分を決定する。ここで、Ｓｉ正四面体間距離とは、Ｓｉ正四面体構造の中心Ｓｉ原子と近接するＳｉ正四面体構造の中心Ｓｉ原子との距離（単に、Ｓｉ－Ｓｉ間距離とも略記する）に相当する。ちなみに、この距離は、Ｓｉダイヤモンド構造におけるＳｉ（２２０）面の面間隔に相当する。このことから、このステップＳ１３では、複数の回折リング部分（回折スポット）のうち、Ｓｉ（２２０）面に対応した回折リング部分を帰属し、その回折リング部分を、Ｓｉ正四面体間距離を１．０とした場合の、０．７～１．０の幅に存在する回折リング部分とする。回折リング部分（回折線）の帰属は、例えば、公知の文献（公報や学術書など）やインターネット上に公開されている各種のシリコンの電子回折線に関する文献を用いることができる。例えば、インターネット上に公開されている名古屋大学工学研究科・工学部「技法」，Ｖｏｌ．９，２００７年３月，Ｉ．技術部技術研修会　８．透過電子顕微鏡による電子回折図形観察に関わる技術修得，齋藤徳之、荒井重勇，工学研究科・工学部技術部　物質・分析技術系（ｈｔｔｐ：／／ｅｔｅｃｈ．ｅｎｇｇ．ｎａｇｏｙａ－ｕ．ａｃ．ｊｐ／ｇｉｈｏｕ／ｖ９／０４７．ｐｄｆ）等のシリコンの電子回折線に関する文献を参考にして行うことができる。

[0082] （フーリエ画像）

次いで、回折図形の上記Ｓｉ正四面体間距離を１．０とした場合の、０．７～１．０の幅に存在する回折リング部分、即ち、Ｓｉ（２２０）面に対応した回折リング部分につき、逆フーリエ変換を行う。このＳｉ（２２０）面に対応した回折リング部分（のデータが抽出された抽出図形・抽出データ）

につき逆フーリエ変換を行うことで、フーリエ画像（逆フーリエ変換データ）を取得する。逆フーリエ変換処理は、例えば、Ｇａｔａｎ社製のソフトウエア「デジタルマイクログラフ（ＤｉｇｉｔａｌＭｉｃｒｏｇｒａｐｈ）Ｖｅｒ．３．６．０」にて実施することができる。なお、この逆フーリエ変換処理には、当業者であれば容易に再現（実施）できる汎用性のある他のソフトウエアを用いてもよい。

[0083] 図２（Ｃ）は、図２（Ｂ）のＳｉ（２２０）面に対応した回折リング部分のデータが抽出された抽出図形を逆高速フーリエ変換を行い、得られたフーリエ画像を示す図面である。図２（Ｃ）に示すように、得られたフーリエ画像では、複数の明るい部分（明部）と、複数の暗い部分（暗部）とからなる明暗模様が観察される。明部および暗部の大部分は、周期配列することなく、不規則に配置されている非晶質領域（Ｓｉアモルファス領域）である。ただし、図２（Ｃ）に示すように、明部が周期的に配列された、いわゆる「周期配列を有する領域」（図中、破線で囲った楕円内に存在する周期配列部分）が散点（散在）している。

[0084] 即ち、図２（Ｃ）に示すフーリエ画像のうち、破線で囲った楕円内に存在する周期配列部分以外の非晶質領域では、明部と暗部とは、途中で曲がるなどして直線状に延伸しておらず、規則的にも並んでいない。また、明部と暗部との間で明るさのコントラストが弱くなって部分もある。このような破線で囲った楕円内に存在する周期配列部分以外の非晶質領域における明部と暗部とからなる明暗模様の構造は、被観察試料が、当該非晶質領域において、アモルファスないし微結晶（ＭＲＯの前駆体）構造を有することを示している。つまり、フーリエ画像を取得することで、非晶質領域（アモルファス領域）中に破線で囲った楕円内に存在する周期配列を有する領域（結晶化領域ないし結晶構造領域）を有するか否かを、容易に解析することができる。

[0085] 本形態において、「周期配列を有する領域」とは、少なくとも明部が３点以上連続してほぼ直線状に配置したものが２列以上規則的に並んで配置されている領域をいう。この周期配列を有する領域では、被観察試料が結晶構造

を有することを示している。即ち、「周期配列を有する領域」は、フーリエ画像中の大部分を占めるＳｉアモルファス領域中に散点（散在）する結晶化（結晶構造）領域を示している。

[0086] また、図３は、「周期配列を有する領域の長軸径」を模式的に表した図面である。図３では、周期配列を有する領域の暗部Ａ（図２（Ｃ）の明部）を便宜上、黒丸●で表記し、周期配列を有する領域に隣接する不規則に配置されている領域（Ｓｉアモルファス領域）の暗部Ｂ（図２（Ｃ）の明部）を便宜上、白丸○で表記している。また図３では、「周期配列を有する領域」として、暗部（図２（Ｃ）の明部）が３点連続して直線状に配置したものが２列隣接して並行に配置されている領域を用いて説明している。本形態において、「周期配列を有する領域の長軸径」は、以下のように求めることができる。まず、図３に示すように「周期配列を有する領域」の暗部Ａ（●）と、これらに隣接する不規則に配置されている領域の暗部Ｂ（○）とを結ぶ最短ルートの中間点Ｃをとる。これらの中間点Ｃを結んで作図した一点破線の枠（楕円方程式に合致していなくてもよい）から長軸方向と短軸方向の４点$Ｄ_1$～$Ｄ_4$を選定し、これらのうち少なくとも長軸方向の２点（好ましくは４点全て）を用いて、楕円方程式により作図した楕円（図２（Ｃ）中、破線で囲った楕円；画像上に作図可能な楕円の作図ソフトを使用できる）の長軸径（Ｌ）を求めることができる。例えば、図３に示すように「周期配列を有する領域」の長軸方向の最長となる両端の暗部$Ａ_1$（●）の長さを、２点間の距離を計測可能な画像解析ソフト（例えば、楕円の作図ソフトによる長軸径のデータ）を用いて計測する。次に、「周期配列を有する領域」の長軸方向の両端の暗部$Ａ_1$（●）に隣接する不規則に配置されている領域の暗部$Ｂ_1$（○）の長さを同様に計測する。これらから、「周期配列を有する領域」の長軸方向の両端の暗部$Ａ_1$（●）と、これらに隣接する不規則に配置されている領域の暗部$Ｂ_1$（○）とを結ぶ両端の中間点$Ｃ_1$の長さを求め、この長さを長軸径（Ｌ）とすることができる。なお、図２（Ｃ）中、破線で囲った楕円は、図３に示すように長軸方向の２点を長軸径とし、短軸方向の２点を短軸径として

、周期配列を有する領域がすべて含まれるように、楕円方程式により楕円を作図（画像上に作図可能な楕円の作図ソフトを使用）したものである。

[0087] また、本形態において、「最大５点のものの長軸径の平均値により得られたサイズ」とは、フーリエ画像中の「周期配列を有する領域」を特定し、得られた複数の「周期配列を有する領域」につき、その長軸径を上記「周期配列を有する領域の長軸径」の定義により作図した楕円から求める。得られた複数の長軸径の中から、長軸径の値が大きい方から５点を求め、その平均値を算出し、その平均値の大きさ（サイズ）をいう。なお、「最大５点のもの」としたのは、フーリエ画像（４０×４０ｎｍの視野中；図２（Ｃ）参照）から得られた「周期配列を有する領域の長軸径」が５点に満たない場合（４点以下）もあるためである。この場合には、フーリエ画像から得られた「周期配列を有する領域」の全ての長軸径の平均値を算出し、その平均値の大きさ（サイズ）とする。なお、本形態では、フーリエ画像（４０×４０ｎｍの視野）中の「周期配列を有する領域」は複数（２か所以上）存在すればよいが、好ましく３か所以上、より好ましくは４か所以上、更に好ましくは５か所以上である。また、フーリエ画像（４０×４０ｎｍの視野）中の「周期配列を有する領域」の上限は、Ｓｉアモルファスの特性（作用効果）が損なわれない範囲であればよく、１０箇所以下が好ましい。

[0088] また、得られたフーリエ画像から、周期配列を有する領域の長軸径が最大５点のものの長軸径の平均値により得られたサイズを、単に「周期配列領域のサイズ」とも称する。

[0089] （周期配列領域のサイズ）

本形態では、周期配列領域のサイズが１０ｎｍ以下であることを特徴とする。好ましくは５ｎｍ以下、より好ましくは２．５ｎｍ以下である。周期配列領域（ＭＲＯ）のサイズが上記範囲（要件）を満足することで、Ｓｉが十分にアモルファス化された状態となり、充放電時のＳｉ粒子の膨張を緩和することができ、耐久性を大幅に向上することができるＳｉ合金活物質を提供することができる。即ち、Ｓｉが十分にアモルファス化された状態となるこ

とにより、高い耐久性能を有するＳｉ合金を得るために必要とされるＳｉ（２２０）面の回折リング部分を発現（確認）できる。加えて、Ｓｉ（２２０）面の回折リング部分のフーリエ画像から、アモルファス中に規則性があるＭＲＯ（Ｓｉ結晶化領域）が形成され、このＭＲＯのサイズをより小さくすることで、アモルファス化度が進み、活物質として用いた際に、不可逆的なＬｉ－Ｓｉ合金結晶相を形成し難くなる。さらに、アモルファス化度が進むことで、充放電時のＳｉ粒子の膨張を緩和することができ、耐久性を大幅に向上することができる。特に周期配列領域のサイズが１０ｎｍ以下であれば、５０サイクル後の容量維持率を４０％以上とすることができる。また周期配列領域のサイズが５ｎｍ以下であれば、５０サイクル後の容量維持率を６０％以上とすることができる。また周期配列領域のサイズが２．５ｎｍ以下であれば、５０サイクル後の容量維持率を７０％以上（実施例では最大９６％）とすることができる点で優れている。なお、周期配列領域のサイズの下限は、特に制限されるものではないが、理論的観点から１ｎｍ以上であればよい。

[0090] （回折ピークの強度比）

本形態のケイ素含有合金は、ＣｕＫα１線を用いたＸ線回折測定において、２θ＝２４～３３°の範囲におけるＳｉの（１１１）面の回折ピーク強度Ａに対する、２θ＝３７～４５°の範囲における遷移金属のケイ化物の回折ピーク強度Ｂの比の値（Ｂ／Ａ）が０．４１以上であるのが好ましい。この比の値（Ｂ／Ａ）は、好ましくは０．８９以上であり、さらに好ましくは２．５５以上であり、特に好ましくは７．０７以上である。なお、上記回折ピークの強度比を算出するためのＸ線回折分析（測定法）に用いた装置および条件は以下の通りである。

[0091] 装置名：リガク社製、Ｘ線回折装置（ＳｍａｒｔＬａｂ９ｋＷ）

電圧・電流：４５ｋＶ・２００ｍＡ

Ｘ線波長：ＣｕＫα１。

[0092] ここで、２θ＝２４～３３°の範囲におけるＳｉの（１１１）面の回折ピ

ーク強度Ａは、以下のようにして求めることができる。

[0093] まず、Ｘ線回折分析により得られた回折スペクトルにおいて、２θ＝２４°における垂線と回折スペクトルとが交わる点をａとする。同様に、２θ＝３３°における垂線とＸ線路回折スペクトルとが交わる点をｂとする。ここで、線分ａｂをベースラインとし、Ｓｉの（１１１）面の回折ピーク（２θ＝約２８．５°）における垂線と当該ベースラインとが交わる点をｃとする。そして、Ｓｉの（１１１）面の回折ピーク（２θ＝約２８．５°）の頂点ｄと点ｃとを結ぶ線分ｃｄの長さとして、Ｓｉの（１１１）面の回折ピーク強度Ａを求めることができる。

[0094] 同様に、２θ＝３７～４５°の範囲における遷移金属のケイ化物の回折ピーク強度Ｂは、以下のようにして求めることができる。以下では、遷移金属のケイ化物が$TiSi_2$である場合を例に挙げて説明する。

[0095] まず、Ｘ線回折分析により得られた回折スペクトルにおいて、２θ＝３７°における垂線と回折スペクトルとが交わる点をｅとする。同様に、２θ＝４５°における垂線とＸ線路回折スペクトルとが交わる点をｆとする。ここで、線分ｅｆをベースラインとし、$TiSi_2$の回折ピーク（２θ＝約３９°）における垂線と当該ベースラインとが交わる点をｇとする。そして、$TiSi_2$の回折ピーク（２θ＝約３９°）の頂点ｈと点ｇとを結ぶ線分ｇｈの長さとして、$TiSi_2$の回折ピーク強度Ｂを求めることができる。

[0096] ここで、Ｓｉの（１１１）面の回折ピーク強度Ａおよび遷移金属のケイ化物の回折ピーク強度Ｂそれぞれの具体的な値については特に制限はないが、Ｓｉの（１１１）面の回折ピーク強度Ａは、好ましくは６０００～２５０００（ｃｐｓ）であり、より好ましくは６０００～１５０００（ｃｐｓ）である。また、遷移金属のケイ化物の回折ピーク強度Ｂは、好ましくは９０００～４６０００（ｃｐｓ）であり、より好ましくは２５０００～４６０００（ｃｐｓ）である。ＡおよびＢをこれらの範囲内の値に制御することによって、上述した回折ピークの強度比（Ｂ／Ａ）を確実に達成しやすくなるという利点がある。

[0097] （ケイ素含有合金の平均粒子径）

本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０．１～２０μｍであり、より好ましくは０．２～１０μｍである。

[0098] 本形態において、負極活物質は、更に母相をなすケイ素を主体とする第一の相と、前記第一の相に隣接する遷移金属とケイ素を含有する第二の相を有する合金を含むものが好ましい。言い換えれば、本形態の負極活物質は、非晶質または低結晶性のケイ素を主成分とする母相（第一の相）中に、遷移金属のケイ化物を含むシリサイド相（第二の相）が分散されてなる構造を有し、所定の組成を有するケイ素含有合金からなるものが好ましい。

[0099] 上述したように、本形態における負極活物質を構成するケイ素含有合金は、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。なお、上記周期配列領域のサイズは、いわば上記母相（第一の相）の大部分を占めるアモルファス相中に散在（散点）する周期配列領域（ＭＲＯ）に関する規定である。

[0100] 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ればよく、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。

[0101] 一方、本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$TiSi_2$）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。

[0102] 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、MSi_2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$TiSi_2$は、非常に優れた電子伝導性を示すため、好ましい。

[0103] 特に、遷移金属元素MがＴｉであり、シリサイド相に組成比が異なる２相以上（例えば、$TiSi_2$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$TiSi_2$相である。

[0104] 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。

[0105] 負極活物質を構成する上記母相（第一の相）とシリサイド相（第二の相）を有する構造のケイ素含有合金であるか否かを判定するには、以下の測定装置および条件による電子回折測定を行うことで、シリサイド相の結晶性を示す回折スポットの有無を確認すればよい。かようなスポットの存在はシリサイド相の存在を裏付ける。また、母相が非晶質または低結晶性であるか否かの判定には、同様の電子回折測定において回折像が幅広く明確でない、いわゆる「ハローパターン」の有無を確認することが有効であり、ハローパターンの存在は母相が非晶質または低結晶性であることを裏付ける。

[0106] （電子回折測定）

１）装置：電界放出型電子顕微鏡（ＪＥＯＬ製ＪＥＭ２１００Ｆ）

画像取得：Ｄｉｇｉｔａｌ　Ｍｉｃｒｏｇｒａｐｈ

２）測定条件：加速電圧＝２００ｋＶ

ビーム径＝１．０ｎｍφ程度。

[0107] （ケイ素含有合金のアスペクト比）

本形態では、負極活物質を構成するケイ素含有合金において、アスペクト比が３以上である（一定の異方形状を有する）シリサイド相が、合金中に含まれるシリサイド相の総数に対し、２％以上の割合で存在することが望ましい。当該アスペクト比が３以上である（異方形状を有する）シリサイド相は、７％以上の割合で存在することがより好ましく、９．１％以上の割合で存在することがさらに好ましい。なお、当該アスペクト比が３以上であるシリサイド相の存在割合の上限は、特に制限されないが、合金化処理時間の増加に伴う生産性低下を考慮すると、５０％以下とすることが好ましく、３０％以下とすることがより好ましい。上述のように、シリサイド相は、電子伝導性（導電性）に優れるため、アスペクト比が３以上であるシリサイド相が特

定の割合以上存在することにより、ケイ素含有合金内の導電ネットワークが良好に形成されうる。これにより、電気デバイスの充放電過程においてケイ素含有合金が膨張収縮した場合であっても、導電ネットワークが維持され、リチウムイオンの吸蔵・放出に関与する部分が減少するのを防ぐことができる。その結果、電気デバイスのサイクル耐久性を向上させることが可能となるのである。なお、ケイ素含有合金中における、シリサイド相のアスペクト比およびアスペクト比が３以上であるシリサイド相の存在割合は、ＥＤＸ分析（エネルギー分散型Ｘ線分析；Ｅｎｅｒｇｙ　ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ　Ｘ－ｒａｙ　ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ）またはＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ（高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法；Ｈｉｇｈ－Ａｎｇｌｅ　Ａｎｎｕｌａｒ　Ｄａｒｋ　Ｆｉｅｌｄ　Ｓｃａｎｎｉｎｇ　ＴＥＭ）等の手法によって得られる合金断面の画像を解析することによって、求めることができる。

[0108] また、電気デバイスのサイクル耐久性をより一層向上させる観点から、本形態において負極活物質を構成するケイ素含有合金におけるシリサイド相の体積分率は、３０％以上が好ましい。より好ましくは４０％以上であり、４３．５％以上がさらに好ましく、５０％以上が特に好ましく、６７．３％以上が最も好ましい。なお、当該体積分率の上限は、特に制限されないが、ケイ素含有合金の重量あたりおよび体積あたりのＬｉ吸蔵・放出能を考慮すると、９０％以下とすることが好ましく、８０％以下とすることがより好ましい。このように、ケイ素含有合金におけるシリサイド相の体積分率を所定の割合とすることにより、ケイ素含有合金内の導電ネットワークがより一層良好に形成され、電気デバイスにおいてより高いレベルのサイクル特性を図ることができる。なお、ケイ素含有合金におけるシリサイド相の体積分率は、ＥＤＸ分析またはＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ等の手法によって得られる合金断面の画像を解析することによって、求めることができる。

[0109] さらに、電気デバイスのサイクル耐久性をより一層向上させる観点から、本形態におけるケイ素含有合金は、隣接するシリサイド相間の最近接距離が５ｎｍ以下が好ましく、３ｎｍ以下がより好ましく、１ｎｍ以下がさらに好

ましい。当該最近接距離の下限値は特に制限されない。シリサイド相間の最近接距離が上記範囲内であると、シリサイド相間においてトンネル電流が流れやすくなるため、合金内の導電ネットワークが確保されやすくなる。その結果、電気デバイスにおいてより高いレベルのサイクル特性が達成されうる。ここで、本明細書において、「隣接するシリサイド相間の最近接距離」とは、合金の断面における隣接するシリサイド相間の距離（最短距離）を意味する。本発明においては、最近接距離が上記範囲内となる隣接するシリサイド相の組み合わせが１つでも存在すればよいものとする。好ましい実施形態として隣接するシリサイド相の組み合わせのうち、好ましくは１０％以上、より好ましくは３０％以上、更に好ましくは５０％以上、一層好ましくは７０％以上、特に好ましくは９０％以上、最も好ましくは１００％が上記数値範囲を満たすとよい。なお、ケイ素含有合金における隣接するシリサイド相間の最近接距離は、ＥＤＸ分析またはＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ等の手法によって得られる合金断面の画像を解析することによって、求めることができる。

[0110] 本形態における負極活物質を構成するケイ素含有合金の組織構造は、ＥＤＸ分析またはＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ等の手法を用いて分析することができる。

[0111] ここで、ＥＤＸ分析とは、電子線やＸ線などの一次線を物体に照射した際に発生する特性Ｘ線もしくは蛍光Ｘ線を半導体検出器などのようなエネルギー分散型検出器にて検出し、そのエネルギーと強度から、物体を構成する元素と濃度を調べる元素分析手法である。

[0112] また、「ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ」とは、細く絞った電子線を試料に走査させながら当て、透過電子のうち高角に散乱したものを環状の検出器で検出することにより試料の像を得る手法である。本明細書では、以下の条件によりＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ像を得るものとする。

[0113] （試料調製）

・ＦＩＢ（集束イオンビーム）法：マイクロサンプリングシステム（日立製ＦＢ－２０００Ａ）

・ＡＩグリッドを使用

（測定装置および条件）

１）装置：原子分解能分析電子顕微鏡（ＪＥＯＬ製ＪＥＭ－ＡＲＭ２００Ｆ）

ＪＥＯＬ製ＪＥＤ－２３００（１００ｍｍ^{2}シリコンドリフト（ＳＤＤ）型）

システム：Ａｎａｌｙｓｉｓ　Ｓｔａｔｉｏｎ

画像取得：Ｄｉｇｉｔａｌ　Ｍｉｃｒｏｇｒａｐｈ

２）測定条件：加速電圧＝２００ｋＶ

ビーム径＝約０．２ｍｍφ

エネルギー分解能＝約０．５ｅＶ　ＦＷＨＭ。

[0114] 本形態では、上述のＥＤＸ分析またはＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ等の手法によって得られた合金断面の組織構造の画像を、画像処理することにより、母相中およびシリサイド相の分散状態を観察することができる。

[0115] （負極活物質の製造方法）

本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。本形態では、ケイ素含有合金のＴＥＭ像を用いた画像解析等により求めた周期配列領域のサイズ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。

[0116] 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。原料中のケイ素（Ｓｉ）とスズ（Ｓｎ）と遷移金属元

素（例えば、チタン（Ｔｉ）等）との組成比を調節することにより、上記化学式（Ｉ）で表される組成を有するケイ素含有合金とすることができる。この他にも回折ピークの強度比（Ｂ／Ａ）を制御可能である。例えば、Ｓｉに対するＴｉの組成比を大きくすると、強度比（Ｂ／Ａ）を大きくすることができる。なお、ケイ素含有合金のＴＥＭ像を用いた画像解析等により求めた周期配列領域のサイズを上述したような範囲内のものとするためには、組成比の調節だけでは十分ではなく、以下の合金化処理（工程）が重要となる（実施例参照）。

[0117] 続いて、上記で得られた混合粉末に対して合金化処理（工程）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。

[0118] 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。また、合金化処理（工程）として、冷却急冷凝固法により、原材料を溶融した溶融物を急冷して凝固させる工程を行ってもよい（実施例５参照）。さらに、合金化処理として、まず冷却急冷凝固法により、原材料を溶融した溶融物を急冷して凝固させる工程により合金化処理（１）を行い、更に上記したメカニカルアロイ法などを用いて合金化処理（２）を行ってもよい（実施例４参照）。この場合、冷却急冷凝固法による合金化処理（１）により上記周期配列領域のサイズが１０ｎｍ以下の合金を作製し、メカニカルアロイ法等による合金化処理（２）により母相のアモルファス化を促進させることで、電池の耐久性を向上させることができる。ちなみに合金化処理（１）のみの実施例５と、合金化処理（１）＋合金

化処理（２）の実施例４から分かるように、上記周期配列領域のサイズは、ほとんど変化しない。このことから、合金化処理（１）後の合金化処理（２）では、上記周期配列領域のサイズ（結晶化領域の大きさ）は変化しないが、合金化と同時に母相のアモルファス化が進むことでＳｉ－Ｓｉ間の距離が伸びるため、Ｓｉ－Ｓｉ間へのＬｉの挿入、脱離がし易くなる。そのため、電池耐久性特性（充放電特性）を向上させることができる（実施例４、５の容量維持率を対比参照）。

[0119] 本形態に係る製造方法では、上述した合金化処理を行う。これにより、ケイ素含有合金のＴＥＭ像を用いた画像解析等により求めた周期配列領域のサイズを上述したような範囲内のものとすることができる。この他にも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、（好ましくはメカニカルアロイ法による）合金化処理の時間が１０時間以上であれば、所望のサイクル耐久性を発揮させうる負極活物質（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１２時間以上、より好ましくは２０時間以上、さらに好ましくは２４時間以上、特に好ましくは３０時間以上、とりわけ好ましくは３６時間以上、なかでも好ましくは４２時間以上、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り、ケイ素含有合金のＴＥＭ像を用いた画像解析等により求めた周期配列領域のサイズを小さくする（好適な範囲にする）ことができる。この他にも回折ピークの強度比（Ｂ／Ａ）を大きくすることができる。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。

[0120] また、メカニカルアロイ法により合金化処理を行う場合、実施例で用いたようなボールミル装置を用いて、粉砕ポットに粉砕ボールおよび合金の原料粉末を投入し、回転数を高くして高エネルギーを付与することで、合金化を図ることができる。合金化処理は、回転数を高くして原料粉末に高エネルギーを付与することで合金化させることができる。即ち、高エネルギー付与により熱をもつので原料粉末が合金化して母相のアモルファス化と共にシリサ

イド相を形成する。合金化処理で用いる装置の回転数（付与エネルギー）を高くする（実施例で用いた装置の場合、５００ｒｐｍ以上、好ましくは６００ｒｐｍ以上）ことにより、上記周期配列領域のサイズを小さくする（好適な範囲にする）ことができる。なお、合金の原料粉末には、ケイ素含有合金の組成比に応じて、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｍ元素（Ｔｉ等）の金属粉末を使用すればよい。なお、本形態では、上記合金化処理の時間の他にも、使用する装置の回転数や粉砕ボール数、試料（合金の原料粉末）充填量などによっても、ケイ素含有合金に与えられるエネルギーが変化するため、上記周期配列領域のサイズの変化がみられる。そのため、使用する装置の回転数や粉砕ボール数、試料（合金の原料粉末）充填量等を調節することによっても、上記周期配列領域のサイズを小さくする（好適な範囲にする）ように調節することが可能である。

[0121] 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砕処理および／または分級処理を行うことが好ましい。

[0122] 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、$Ｌｉ_{4/3}Ｔｉ_{5/3}Ｏ_4$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、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。

[0123] 続いて、負極活物質層１３は、バインダを含む。

[0124] （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。

[0125] ただし、負極活物質層においては、水系バインダを含むことが好ましい。水系バインダは、結着力が高いためである。また、原料としての水の調達が容易であることに加え、乾燥時に発生するのは水蒸気であるため、製造ラインへの設備投資が大幅に抑制でき、環境負荷の低減を図ることができるという利点がある。

[0126] 水系バインダとは水を溶媒もしくは分散媒体とするバインダをいい、具体的には熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー、水溶性高分子など、またはこれらの混合物が該当する。ここで、水を分散媒体とするバインダとは、ラテックスまたはエマルジョンと表現される全てを含み、水と乳化または水に懸濁したポリマーを指し、例えば自己乳化するような系で乳化重合したポリマーラテックス類が挙げられる。

[0127] 水系バインダとしては、具体的にはスチレン系高分子（スチレン－ブタジエンゴム、スチレン－酢酸ビニル共重合体、スチレン－アクリル共重合体等）、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル-ブタジエンゴム、（メタ）アクリル系高分子（ポリエチルアクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリプロピルアクリレート、ポリメチルメタクリレート（メタクリル酸メチルゴム）、ポリプロピルメタクリレート、ポリイソプロピルアクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリヘキシルアクリレート、ポリヘキシルメタクリレート、ポリエチルヘキシルアクリレート、ポリエチルヘキシルメタクリレート、ポリラウリルアクリレート、ポリラウリルメタクリレート等）、

ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体、ポリブタジエン、ブチルゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体、ポリビニルピリジン、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂；ポリビニルアルコール（平均重合度は、好適には２００～４０００、より好適には、１０００～３０００、ケン化度は好適には８０モル％以上、より好適には９０モル％以上）およびその変性体（エチレン／酢酸ビニル＝２／９８～３０／７０モル比の共重合体の酢酸ビニル単位のうちの１～８０モル％ケン化物、ポリビニルアルコールの１～５０モル％部分アセタール化物等）、デンプンおよびその変性体（酸化デンプン、リン酸エステル化デンプン、カチオン化デンプン等）、セルロース誘導体（カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、およびこれらの塩等）、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸（塩）、ポリエチレングリコール、（メタ）アクリルアミドおよび／または（メタ）アクリル酸塩の共重合体［（メタ）アクリルアミド重合体、（メタ）アクリルアミド－（メタ）アクリル酸塩共重合体、（メタ）アクリル酸アルキル（炭素数１～４）エステル－（メタ）アクリル酸塩共重合体など］、スチレン－マレイン酸塩共重合体、ポリアクリルアミドのマンニッヒ変性体、ホルマリン縮合型樹脂（尿素－ホルマリン樹脂、メラミン－ホルマリン樹脂等）、ポリアミドポリアミンもしくはジアルキルアミン－エピクロルヒドリン共重合体、ポリエチレンイミン、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白、ならびにマンナンガラクタン誘導体等の水溶性高分子などが挙げられる。これらの水系バインダは１種単独で用いてもよいし、２種以上併用して用いてもよい。

[0128] 上記水系バインダは、結着性の観点から、スチレン－ブタジエンゴム、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル－ブタジエンゴム、およびメタクリル酸メチルゴムからなる群から選択される少なくとも１つの

ゴム系バインダを含むことが好ましい。さらに、結着性が良好であることから、水系バインダはスチレン－ブタジエンゴムを含むことが好ましい。

[0129] 水系バインダとしてスチレン－ブタジエンゴムを用いる場合、塗工性向上の観点から、上記水溶性高分子を併用することが好ましい。スチレン－ブタジエンゴムと併用することが好適な水溶性高分子としては、ポリビニルアルコールおよびその変性体、デンプンおよびその変性体、セルロース誘導体（カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、およびこれらの塩等）、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸（塩）、またはポリエチレングリコールが挙げられる。中でも、バインダとして、スチレン－ブタジエンゴムと、カルボキシメチルセルロース（塩）とを組み合わせることが好ましい。スチレン－ブタジエンゴムと、水溶性高分子との含有質量比は、特に制限されるものではないが、スチレン－ブタジエンゴム：水溶性高分子＝１：０．１～１０であることが好ましく、１：０．５～２であることがより好ましい。

[0130] 負極活物質層に用いられるバインダのうち、水系バインダの含有量は８０～１００質量％であることが好ましく、９０～１００質量％であることが好ましく、１００質量％であることが好ましい。

[0131] 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。

[0132] （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。

[0133] 正極活物質層１５および負極活物質層１３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１３は、導電助剤をも必須に含む。

[0134] （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ブラック、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。

[0135] 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、１５質量％以下、より好ましくは１０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。

[0136] 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。

[0137] （電解質塩（リチウム塩））

電解質塩（リチウム塩）としては、Ｌｉ（$C_2F_5SO_2$）$_2$Ｎ、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$等が挙げられる。

[0138] （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。

[0139] 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。

[0140] 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１～５００μｍ程度、好ましくは２～１００μｍである。

[0141] ＜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が用いられる。

[0142] 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１～１００μｍ程度である。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] 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。

[0146] 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。

[0147] 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。

[0148] 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。

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] 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。

[0152] ＜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。

[0153] 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。

[0154] また、リチウム塩としては、$Li(CF_3SO_2)_2N$、$Li(C_2F_5SO_2)_2N$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiTaF_6$、$LiClO_4$、$LiCF_3SO_3$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。

[0155] 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。

[0156] 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。

[0157] 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。

[0158] 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。

[0159] 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。

[0160] 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。

[0161] 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。

[0162] ＜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気的に接続され、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。

[0163] 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。

[0164] 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。

[0165] ＜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。

[0166] 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。

[0167] ＜リチウムイオン二次電池の外観構成＞

図４は、積層型の扁平なリチウムイオン二次電池の外観を表した斜視図である。

[0168] 図４に示すように、積層型の扁平なリチウムイオン二次電池５０では、長方形状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。

[0169] 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状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。

[0170] また、図４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４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。

[0171] 上記したように、本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。

[0172] なお、上記形態では、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。

[0173] （電気デバイス用負極活物質の選別方法）

次に、本発明の電気デバイス用負極活物質の選別方法の実施形態（第２実施形態）は、負極活物質が、ケイ素含有合金からなり、該ケイ素含有合金の

透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）により得られた格子像から、フーリエ変換処理を行い、回折図形を得、該回折図形の中で、Ｓｉ正四面体間距離を１．０とした場合の、０．７～１．０の幅に存在する回折リング部分を逆フーリエ変換を行い、得られたフーリエ画像から、周期配列を有するもの領域の長軸径が最大５点のものの長軸径の平均値により得られたサイズ（以下、周期配列領域またはＭＲＯのサイズ）が１０ｎｍ以下であるか否かで適否を判断することを特徴とする。即ち、上記ＭＲＯのサイズが１０ｎｍ以下であれば、電気デバイス用負極活物質として適しているものとし、１０ｎｍを超える場合には不適として選別（判別）するものである。かかる方法により、ＴＥＭ測定によるＭＲＯサイズの大きさから、耐久性の大幅向上のために必要なアモルファス化の状態を規定することで、電気デバイス用負極活物質としての適否を判断（選別）することができる点で優れている。電気デバイス用負極活物質については、例えば、電気デバイスがリチウムイオン電池の場合、従来、負極活物質に用いるケイ素含有合金については、その物性等を測定しただけでは、電池に組み込んだ際にどのような電池特性を発現できるのか推測する手段がなかった。そのため、ケイ素含有合金の組成や製法（製造条件）を変えて多種多様なるケイ素含有合金を作製し、これらを電池に組み込んで、充放電試験（サイクル耐久性試験）を行うことで、それぞれのケイ素含有合金の特性を判断する必要があった。すなわち、ケイ素含有合金を作製するだけであれば、さほどのコストも時間もかからないが、電池に組み込んで、充放電試験（サイクル耐久性試験；通常５０～５００サイクル程度）を行うには、ケイ素含有合金の作製に要するコストも時間の数十から数百倍程度かかるのが一般的である。そのため、ケイ素含有合金を作製段階で本形態の選別方法を用いてリチウムイオン電池等の電気デバイスに適した負極活物質であることが推測（判別）できれば、大幅なコスト低減及び時間短縮が図れるものである。

[0174] 上記ケイ素含有合金のＴＥＭにより得られた格子像から、フーリエ変換処理を行い、回折図形を得、該回折図形の中で、Ｓｉ正四面体間距離を１．０

とした場合の、０．７～１．０の幅に存在する回折リング部分を逆フーリエ変換を行い、得られたフーリエ画像から、周期配列領域（ＭＲＯ）のサイズが１０ｎｍ以下であるか否かを測定する方法については、第１実施形態で既に説明した通りであるので、ここでの説明は省略する。

[0175] また、本形態の負極活物質は、ケイ素含有合金からなるものであればよく、特に制限されるものではない。

[0176] ケイ素含有合金（Ｓｉを含む合金）としては、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ものであれば、特に制限されるものはない。例えば、$Si_xM_yA_a$（式中、Ａは、不可避不純物であり、Ｍは、金属元素及び炭素元素よりなる群から選ばれてなる少なくとも１種であり、ｘ、ｙおよびａは、質量％の値を表し、この際、０＜ｘ＜１００であり、０＜ｙ＜１００であり、０≦ａ＜０．５であり、ｘ＋ｙ＋ａ＝１００である。）で表される２元系合金を利用することができる。上記$Si_xM_yA_a$合金としては、$Si_xTi_yA_a$合金、$Si_xCu_yA_a$合金、$Si_xSn_yA_a$合金、$Si_xAl_yA_a$、$Si_xV_yA_a$合金、$Si_xC_yA_a$合金、$Si_xGe_yA_a$合金、$Si_xZn_yA_a$合金、$Si_xNb_yA_a$合金等を用いることができる。更に、$Si_xM1_yM2_zA_a$（式中、Ａは、不可避不純物であり、Ｍ１、Ｍ２は、相互に異なる金属元素及び炭素元素よりなる群から選ばれてなる少なくとも１種であり、ｘ、ｙ、ｚ、およびａは、質量％の値を表し、この際、０＜ｘ＜１００であり、０＜ｙ＜１００であり、０＜ｙ＜１００であり、０≦ａ＜０．５であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ａ＝１００である。）で表される３元系合金を利用することができる。$Si_xM1_yM2_zA_a$合金としては、第１実施形態で既に説明した化学式（Ｉ）で表される組成を有するケイ素含有合金等を用いることができる。特に合金がアモルファスになっており、Ｌｉ挿入脱離に伴う構造変化が少なく、電池性能に優れているなど、合金ごとに、エネルギー密度が向上する以外にも優れた特性を有する、以下のような３元系Ｓｉ合金等を用いることもできる。例えば、下記式（１）；

[0177]

[化5]

$$Si_xSn_yAl_zA_a \quad (1)$$

[0178] （式中、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、１２≦ｘ＜１００、好ましくは３１≦ｘ＜１００、より好ましくは３１≦ｘ≦５０であり、０＜ｙ≦４５、好ましくは１５≦ｙ≦４５であり、０＜ｚ≦４３、好ましくは１８≦ｚ≦４３であり、０≦ａ＜０．５であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ａ＝１００である。）で表される合金が挙げられる。また下記式（２）；

[0179] [化6]

$$Si_xSn_yV_zA_a \quad (2)$$

[0180] （式中、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、２７≦ｘ＜１００、好ましくは２７≦ｘ≦８４、より好ましくは２７≦ｘ≦５２であり、０＜ｙ≦７３、好ましくは１０≦ｙ≦７３、より好ましくは１０≦ｙ≦６３、特に好ましくは１０≦ｙ≦４０であり、０＜ｚ≦７３、好ましくは６≦ｚ≦７３、より好ましくは６≦ｚ≦６３、特に好ましくは２０≦ｚ≦６３であり、０≦ａ＜０．５であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ａ＝１００である。）で表される合金が挙げられる。さらに下記式（３）；

[0181] [化7]

$$Si_xSn_yC_zA_a \quad (3)$$

[0182] （式中、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、２９≦ｘ＜１００、好ましくは２９≦ｘ≦６３、より好ましくは２９≦ｘ≦４４、特に好ましくは２９≦ｘ≦４０であり、０＜ｙ＜１００、好ましくは１４≦ｙ≦４８、より好ましくは３４≦ｙ≦４８であり、０＜ｚ＜１００、好ましくは１４≦ｚ≦４８であり、０≦ａ＜０．５であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ａ＝１００である。）で表される合金が挙げられる。さらに下記式（４）；

[0183] [化8]

$$Si_xTi_yGe_zA_a \quad (4)$$

[0184] （式中、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、１７≦ｘ＜９０、好ましくは１７≦ｘ≦７７、より好ましくは１７≦ｘ≦５０、特に好ましくは１７≦ｘ≦４６であり、１０＜ｙ＜８３、好ましくは２０≦ｙ＜８３、より好ましくは２０≦ｙ≦６８、特に好ましくは２０≦ｙ≦５１であり、０＜ｚ＜７３、好ましくは３≦ｚ≦６３、より好ましくは３≦ｚ≦３２であり、０≦ａ＜０．５であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ａ＝１００である。）で表される合金が挙げられる。さらに下記式（５）；

[0185] [化9]

$$Si_xTi_ySn_zA_a \quad (5)$$

[0186] （式中、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、ｘ、ｙ、およびｚが、下記数式（１）または（２）

[0187] [数5]

$$35 \leqq x \leqq 78、0 < y \leqq 37、7 \leqq z \leqq 30 \quad (1)$$
$$35 \leqq x \leqq 52、0 < y \leqq 35、30 \leqq z \leqq 51 \quad (2)$$

[0188] を満たし、好ましくは下記数式（３）または（４）：

[0189] [数6]

$$35 \leqq x \leqq 78、7 \leqq y \leqq 37、7 \leqq z \leqq 30 \quad (3)$$
$$35 \leqq x \leqq 52、7 \leqq y \leqq 35、30 \leqq z \leqq 51 \quad (4)$$

[0190] を満たし、より好ましくは下記数式（５）または（６）：

[0191] [数7]

$$35 \leqq x \leqq 68、18 \leqq y \leqq 37、7 \leqq z \leqq 30 \quad (5)$$
$$39 \leqq x \leqq 52、7 \leqq y \leqq 20、30 \leqq z \leqq 51 \quad (6)$$

[0192] を満たし、さらに好ましくは下記数式（７）：

[0193] [数8]

$$46 \leqq x \leqq 58、24 \leqq y \leqq 37、7 \leqq z \leqq 21 \quad (7)$$

[0194] を満たし、０≦ａ＜０．５であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ａ＝１００である。）で表される合金が挙げられる。さらに下記式（６）

[0195] [化10]

$$Si_xTi_yZn_zA_a \quad (6)$$

[0196] （式中、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、ｘ、ｙ、およびｚが、下記数式（８）：

[0197] [数9]

$$38 \leqq x < 100、0 < y < 62、0 < z < 62 \quad (8)$$

[0198] を満たし、好ましくは下記数式（９）：

[0199] [数10]

$$38 \leqq x < 100、0 < y \leqq 42、0 < z \leqq 39 \quad (9)$$

[0200] を満たし、より好ましくは下記数式（１０）：

[0201] [数11]

$$38 \leqq x \leqq 72、8 \leqq y \leqq 42、12 \leqq z \leqq 39 \quad (10)$$

[0202] を満たし、特に好ましくは下記数式（１１）：

[0203] [数12]

$$38 \leqq x \leqq 61、19 \leqq y \leqq 42、12 \leqq z \leqq 35 \quad (11)$$

[0204] を満たし、なかでも好ましくは下記数式（１２）：

[0205] [数13]

$$47 \leqq x \leqq 53、19 \leqq y \leqq 21、26 \leqq z \leqq 35 \quad (12)$$

[0206] を満たし、０≦ａ＜０．５であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ａ＝１００である。）で表される合金が挙げられる。さらに下記式（７）；

[0207] [化11]

$$Si_xZn_yV_zA_a \quad (7)$$

[0208] （式中、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、３３≦ｘ≦５０、好ましくは３３≦ｘ≦４７であり、０＜ｙ≦４６、好ましくは１１≦ｙ≦２７であり、２１≦ｚ≦６７、好ましくは３３≦ｚ≦５６であり、０≦ａ＜０．５であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ａ＝１００である。）で表される合金が挙げられる。さらに下記式（８）；

[0209] [化12]

$$Si_xZn_ySn_zA_a \quad (8)$$

[0210] （式中、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、ｘが２３を超え６４未満であり、ｙが０を超え６５未満で

あり、ｚが４以上５８以下であり、またｚが３４未満であり、更にｘが４４未満であり、ｚが３４以上であり、またｙが２７を超え６１未満であり、更にｘが３４未満であり、またｙが３８を超え、ｚが２４未満であり、またｘが２４以上３８未満であり、更にｘが３８未満であり、ｙが２７を超え、ｚが４０未満であり、またｘが２９未満であり、ｚが４０以上であり、０≦ａ＜０．５であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ａ＝１００である。）で表される合金が挙げられる。さらに下記式（９）；

[0211] [化13]

$$Si_xZn_yAl_zA_a \quad (9)$$

[0212] （式中、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、ｘ、ｙおよびｚが、２１≦ｘ＜１００であり、０＜ｙ＜７９であり、０＜ｚ＜７９であり、好ましくは２６≦ｘ≦７８であり、１６≦ｙ≦６９であり、０＜ｚ≦５１であり、より好ましくは２６≦ｘ≦６６であり、１６≦ｙ≦６９であり、２≦ｚ≦５１であり、特に好ましくは２６≦ｘ≦４７であり、１８≦ｙ≦４４であり、２２≦ｚ≦４６であり、０≦ａ＜０．５であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ａ＝１００である。）で表される合金が挙げられる。さらに下記式（１０）；

[0213] [化14]

$$Si_xZn_yC_zA_a \quad (10)$$

[0214] （式中、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、ｘが２５を超え５４未満であり、ｙが１３を超え６９未満であり、ｚが１を超え４７未満であるであり、好ましくはｙが１７を超え、ｚが３４未満であり、０≦ａ＜０．５であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ａ＝１００である。）で表される合金が挙げられる。さらに下記式（１１）；

[0215] [化15]

$$Si_xAl_yC_zA_a \quad (11)$$

[0216] （式中、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、ｘ、ｙおよびｚが、３６≦ｘ＜１００であり、０＜ｙ＜６４であり

、０＜ｚ＜６４であり、好ましくは３６≦ｘ≦８０であり、１０≦ｙ≦５６であり、３≦ｚ≦３７であり、より好ましくは４１≦ｘ≦７１であり、１０≦ｙ≦５６であり、３≦ｚ≦２９であり、特に好ましくはｙが１５以上であり、なかでも好ましくはｘが４３～６１であり、ｙが２０～５４であり、０≦ａ＜０．５であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ａ＝１００である。）で表される合金が挙げられる。さらに下記式（１２）；

[0217] [化16]

$$Si_xAl_yNb_zA_a \quad (12)$$

[0218] （式中、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、ｘ、ｙおよびｚが、２７＜ｘ＜１００であり、０＜ｙ＜７３であり、０＜ｚ＜５８であり、好ましくは４７＜ｘ＜９５であり、２＜ｙ＜４８であり、１＜ｚ＜２３であり、より好ましくは６１＜ｘ＜８４であり、２＜ｙ＜２５であり、２＜ｚ＜２３であり、特に好ましくは４７＜ｘ＜５６であり、３３＜ｙ＜４８であり、１＜ｚ＜１６であり、０≦ａ＜０．５であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ａ＝１００である。）で表される合金などが挙げられる。

[0219] 上記選別方法で適合し得るケイ素含有合金は、その表面を炭素材料で被覆したものを負極活物質として適用することもできる。かような形態によれば、活物質同士間や活物質と導電助剤との間に導電ネットワークが構築され、膨張・収縮の大きい活物質を使用した場合であっても電極内の導電パスを確保することができる。その結果、充放電を繰り返した場合であっても抵抗の上昇を抑制することが可能となる。この場合の炭素材料の被覆量は、ケイ素含有合金の粒子径に応じて、活物質同士または活物質と導電助剤との間の電気的接触が良好となる量を使用すればよい。好ましくは、被覆された活物質の全質量に対して、２～２０質量％程度とする。なお、「被覆」とは、活物質の全面が炭素材料に覆われている形態に加えて、活物質の表面の一部に炭素材料が存在（付着）している形態をも含むものとする。

[0220] 上記炭素材料としては、例えば、グラファイト（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が挙げられる。

[0221] 上記選別方法で適合し得るケイ素含有合金の平均粒子径は、特に制限されないが、電池の高容量化、反応性、サイクル耐久性の観点からは、好ましくは１～１００μｍ、より好ましくは１～２０μｍである。このような範囲であれば、二次電池は、高出力条件下での充放電時における電池の内部抵抗の増大が抑制され、充分な電流を取り出しうる。なお、活物質が２次粒子である場合には該２次粒子を構成する１次粒子の平均粒子径が１０ｎｍ～１μｍの範囲であるのが望ましいといえるが、本形態では、必ずしも上記範囲に制限されるものではない。ただし、製造方法にもよるが、活物質が凝集、塊状などにより２次粒子化したものでなくてもよいことはいうまでもない。かかる活物質の粒径および１次粒子の粒径は、レーザー回折法を用いて得られたメディアン径を使用できる。なお、活物質の形状は、その種類や製造方法等によって取り得る形状が異なり、例えば、球状（粉末状）、板状、針状、柱状、角状などが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、いずれの形状であれ問題なく使用できる。好ましくは、充放電特性などの電池特性を向上し得る最適の形状を適宜選択するのが望ましい。

実施例

[0222] 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。

[0223] （実施例１）

［ケイ素含有合金の製造］

ケイ素含有合金（$Si_{59}Sn_{22}Ti_{19}$）（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、１２．５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。合金の原料粉末には、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｔｉの金属粉末を使用した。なお、得られたケイ素含有合金（負極活物質）粉末の平均粒子径は６μｍ

であった。ここで、合金化処理は、高回転（６００ｒｐｍ）で合金の原料粉末に高エネルギーを付与することで合金化させるものである（高エネルギー付与により熱をもつので合金化して母相のアモルファス化と共にシリサイド相を形成する）。一方、粉砕処理は、低回転（４００ｒｐｍ）で２次粒子をほぐす処理を実施するものである（当該処理では一切、合金化しない）。

[0224] ［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（$Si_{59}Sn_{22}Ti_{19}$）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（ＮＭＰ）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３０μｍ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。

[0225] ［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（ポリオレフィン製のセルガード２４００（セルガード社製）、膜厚２０μｍ）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。

[0226] 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１ｍｏｌ／Ｌの濃度で溶解させたものを用いた。

[0227] （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２５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。なお、得られたケイ素含有合金（負極活物質）粉末の平均粒子径は６μｍであった。

[0228] （実施例３）

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。なお、得られたケイ素含有合金（負極活物質）粉末の平均粒子径は６μｍであった。

[0229] （実施例４）

ケイ素含有合金（$Si_{60}Sn_{20}Ti_{20}$）（単位は質量%、以下同じ）を、冷却急冷凝固法により原材料を熔解（溶融）した熔解（溶融）物を急冷して凝固させる（合金化処理）工程を行った後に、メカニカルアロイ法（合金化処理）により製造した。具体的には、日新技研株式会社製冷却急冷凝固装置を用いて、$Si_{60}Sn_{20}Ti_{20}$の母合金をアルゴンガスで置換した減圧下で熔解させ、噴射圧０．０５ＭＰａにて回転数３５００ｒｐｍの銅ロール上に噴射し、急冷凝固させ（合金化処理）、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、ジルコニア製粉砕ポットにジルコニア製粉砕ボールおよび上記薄片状合金を投入し、６００ｒｐｍ、１２時間かけて更に合金化（特にアモルファス化）させ（合金化処理）、その後４００ｒｐｍで１時間、粉砕処理を実施した。これにより負極活物質であるケイ素含有合金（$Si_{60}Sn_{20}Ti_{20}$）を製造した。それ以降は、上述した実施例１と同様の手法により、当該負極活物質を用いて、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。なお、得られたケイ素含有合金（負極活物質）粉末の平均粒子径は６μｍであった。また、冷却急冷凝固法に用いた母合金とは、シリコン（Ｓｉ）、スズ（Ｓｎ）、チタン（Ｔｉ）の原料（合金組成比となる量）をアーク溶解炉（日新技研株式会社製真空アーク溶解装置）を用いて溶解し、作製した合金インゴットをいう（以下、同じ）。

[0230] （実施例５）

ケイ素含有合金（$Si_{60}Sn_{20}Ti_{20}$）を、冷却急冷凝固法により原材料を熔解（溶融）した熔解（溶融）物を急冷して凝固させる（合金化処理）工程を行って作製した。具体的には、日新技研株式会社製冷却急冷凝固装置を用いて、$Si_{60}Sn_{20}Ti_{20}$の母合金をアルゴンガスで置換した減圧下で熔解させ、噴射圧０．０５ＭＰａにて回転数３５００ｒｐｍの銅ロール上に噴射し、急冷凝固させ（合金化処理）、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、ジルコニア製粉砕ポットにジルコニア製粉砕ボールと上記薄片状合金を投入し、４００ｒｐｍで１時間、粉砕処理を実施した。それ以降は、上述した実施例１と同様の手法により、当該負極活物質を用いて、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。なお、得られたケイ素含有合金（負極活物質）粉末の平均粒子径は６μｍであった。

[0231] （実施例６）

ケイ素含有合金の組成を$Si_{60}Sn_{10}Ti_{30}$へと変更したこと以外は、上述した実施例５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。なお、得られたケイ素含有合金（負極活物質）粉末の平均粒子径は６μｍであった。

[0232] （比較例１）

ケイ素含有合金の組成を$Si_{60}Sn_{30}Ti_{10}$へと変更したこと以外は、上述した実施例５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。なお、得られたケイ素含有合金（負極活物質）粉末の平均粒子径は６μｍであった。

[0233] （比較例２）

ケイ素含有合金の組成を$Si_{70}Ti_{30}$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２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。なお、得られたケイ素含有合金（負極活物質）粉末の平均粒子径は６μｍであった。合金の原料粉末には、Ｓｉ、Ｔｉの

金属粉末を使用した。

[0234] ［負極活物質の周期配列領域（ＭＲＯ）のサイズの測定］

実施例１～６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）につき、既に説明したようにして、ＴＥＭ像を用いた画像解析等により得られたフーリエ画像から周期配列領域のサイズを測定（算出）した結果を下記表１及び図６に示す。また既に説明したように、実施例３の負極活物質（ケイ素含有合金）のＴＥＭ像、このＴＥＭ像をフーリエ変換して取得した回折図形、この回折図形のＳｉ（２２０）面の回折リング部分を逆フーリエ変換して得られたフーリエ画像を図２（Ａ）～（Ｃ）に示す。また、実施例１～３で得られたフーリエ画像を図５（Ａ）～（Ｃ）に示す。図５（Ａ）～（Ｃ）のフーリエ画像中の周期配列領域（ＭＲＯ）を含むように作図した楕円（一点破線で囲った楕円）を示す。

[0235] ［負極活物質の組織構造の分析］

実施例１～６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）の組織構造を電子回折法により分析した結果、実施例１～６のいずれについてもシリサイド相（$TiSi_2$）の結晶性を示す回折スポットおよびハローパターンが観察され、母相（第一の相）であるアモルファスＳｉ相中に結晶性のシリサイド相（第二の相）が分散した組織構造を有することが確認された。即ち、母相をなすケイ素を主体とする第一の相と、前記第一の相に隣接する遷移金属（Ｔｉ）とケイ素を含有する第二の相を有する合金を含むことが確認された。

[0236] ［サイクル耐久性の評価］

実施例１～６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。

[0237] （充放電試験条件）

１）充放電試験機：ＨＪ０５０１ＳＭ８Ａ（北斗電工株式会社製）

２）充放電条件［充電過程］０．３Ｃ、２Ｖ→１０ｍＶ（定電流・定電

圧モード）

［放電過程］０．３Ｃ、１０ｍＶ→２Ｖ（定電流モード）

３）恒温槽：ＰＦＵ－３Ｋ（エスペック株式会社製）

４）評価温度：３００Ｋ（２７℃）。

[0238] 評価用セル（コインセル）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挿入過程を言う）では、定電流・定電圧モードとし、０．１ｍＡにて２Ｖから１０ｍＶまで充電した。その後、放電過程（評価用電極からのＬｉ脱離過程を言う）では、定電流モードとし、０．３Ｃ、１０ｍＶから２Ｖ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の結果と、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及び図６に示す。

[0239]

[表1]

	負極活物質（合金の組成）	合金化処理の工法・処理時間（h）	MRO のサイズ（nm）	初期容量（mAH/g）	50 サイクル後の放電容量維持率（%）
実施例 1	$Si_{59}Sn_{22}Ti_{19}$	MA(P-BM)・12.5h	4.7	1542	63
実施例 2	$Si_{59}Sn_{22}Ti_{19}$	MA(P-BM)・25h	2.2	1519	76
実施例 3	$Si_{59}Sn_{22}Ti_{19}$	MA(P-BM)・50h	1.4	1244	96
実施例 4	$Si_{60}Sn_{20}Ti_{20}$	急冷ロール→MA・12h	10	1708	53
実施例 5	$Si_{60}Sn_{20}Ti_{20}$	急冷ロール	10	1720	40
実施例 6	$Si_{60}Sn_{10}Ti_{30}$	急冷ロール	1.2	1275	84
比較例 1	$Si_{60}Sn_{30}Ti_{10}$	急冷ロール	100	2059	5
比較例 2	$Si_{70}Ti_{30}$	MA(P-BM)・24h	12	2546	37

[0240] 合金化処理の工法・処理時間にある「ＭＡ（Ｐ－ＢＭ）」は、リッチュ社製遊星ボールミル装置Ｐ－６を用いたメカニカルアロイ法により合金化処理を行ったことを示す。また、「急冷ロール→ＭＡ」は、冷却急冷凝固法により原材料を熔解した熔解物を銅ロール上に噴射し、急冷凝固させて合金化処理工程を行った後に、リッチュ社製遊星ボールミル装置Ｐ－６を用いたメカ

ニカルアロイ法により更に合金化処理を行ったことを示す。更に「急冷ロール」は、冷却急冷凝固法により原材料を熔解した熔解物を銅ロール上に噴射し、急冷凝固させて合金化処理工程を行ったことを示す。「急冷ロール」の場合は、合金化処理（急冷凝固による薄片状合金化）時間は、殆どかからない為（通常１分未満）、省略している。

[0241] 上記表１及び図６に示す結果から、実施例１～６の負極活物質を用いたリチウムイオン電池は、Ｓｉアモルファス母材中に散在するＭＲＯ（結晶領域）が１０ｎｍ以下と小さい為、５０サイクル後の放電容量維持率が４０％以上と高い値に維持されることがわかる。また実施例１～３、６では、Ｓｉアモルファス母材中に散在するＭＲＯ（結晶領域）が５ｎｍ以下とより小さくなることで、５０サイクル後の放電容量維持率が６３％以上と高い値に維持されることがわかる。更に実施例２～３、６では、Ｓｉアモルファス母材中に散在するＭＲＯ（結晶領域）が２．５ｎｍ以下とさらに小さくなることで、５０サイクル後の放電容量維持率が７６％以上と高い値に維持されることがわかる。このように、本実施例の負極活物質を用いたリチウムイオン電池では、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。

符号の説明

[0242] 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] 負極活物質が、下記化学式（Ｉ）：

[化1]

$$Si_xSn_yM_zA_a \quad (I)$$

（上記化学式（Ｉ）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＜ｙ＜１００、０＜ｚ＜１００、および０≦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ケイ素含有合金からなり、

該ケイ素含有合金の透過電子顕微鏡により得られた格子像から、フーリエ変換処理を行い、回折図形を得、

該回折図形の中で、Ｓｉ正四面体間距離を１．０とした場合の、０．７～１．０の幅に存在する回折リング部分を逆フーリエ変換を行い、得られたフーリエ画像から、周期配列を有する領域の長軸径が最大５点のものの長軸径の平均値により得られたサイズ（以下、周期配列領域のサイズという）が１０ｎｍ以下であることを特徴とする電気デバイス用負極活物質。

[請求項2] 前記周期配列領域のサイズが、５ｎｍ以下であることを特徴とする請求項１に記載の電気デバイス用負極活物質。

[請求項3] 前記周期配列領域のサイズが、２．５ｎｍ以下であることを特徴とする請求項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] 前記化学式（１）において、Ｍはチタン（Ｔｉ）である、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] 前記化学式（１）において、７＜ｚ＜１００である、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] 母相をなすケイ素を主体とする第一の相と、前記第一の相に隣接す

る遷移金属とケイ素を含有する第二の相を有する合金を含むことを特徴とする請求項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。

[請求項7] 請求項１～６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ことを特徴とする電気デバイス用負極。

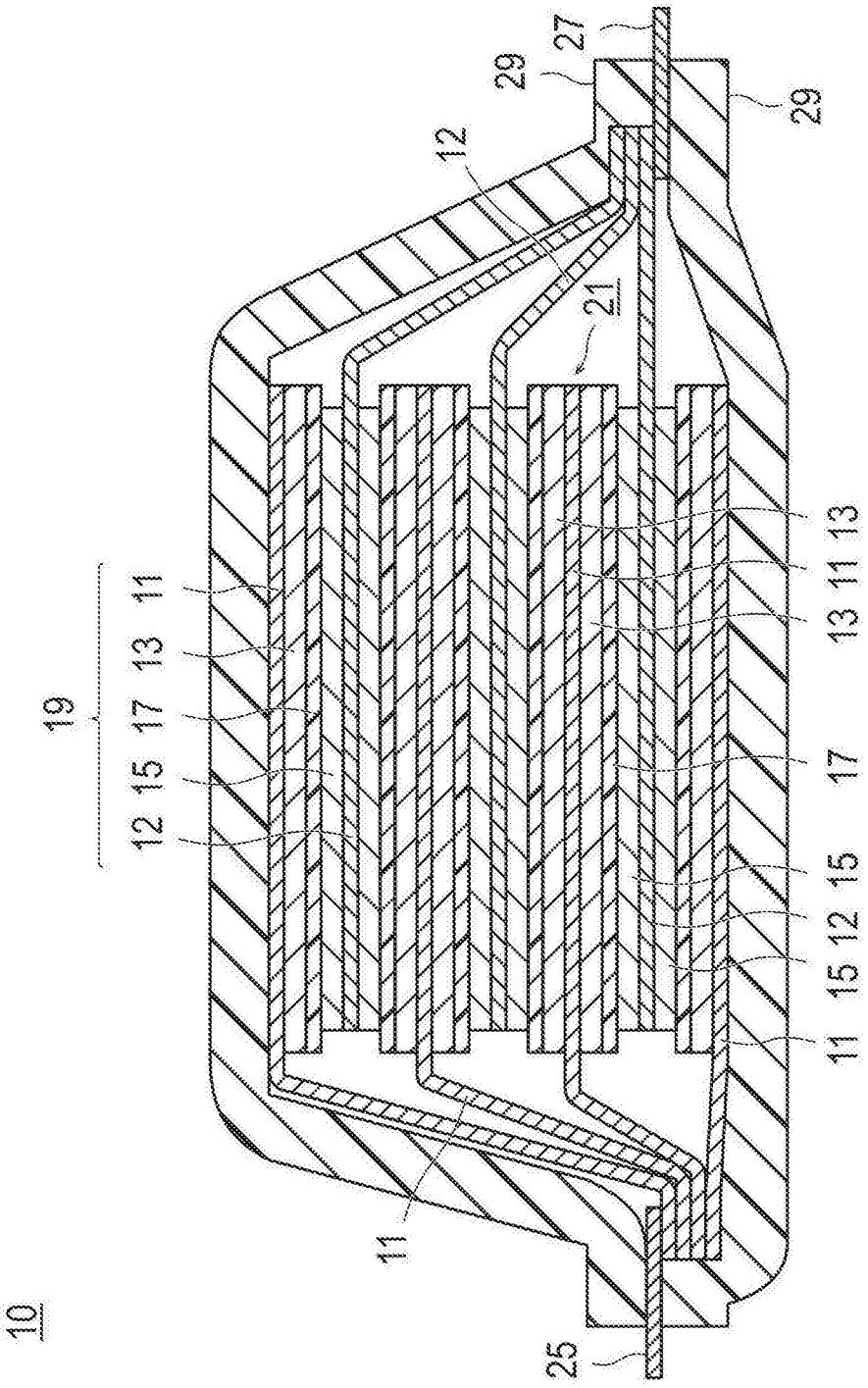
[請求項8] 請求項７に記載の電気デバイス用負極を用いてなることを特徴とする電気デバイス。

[請求項9] 負極活物質が、ケイ素含有合金からなり、

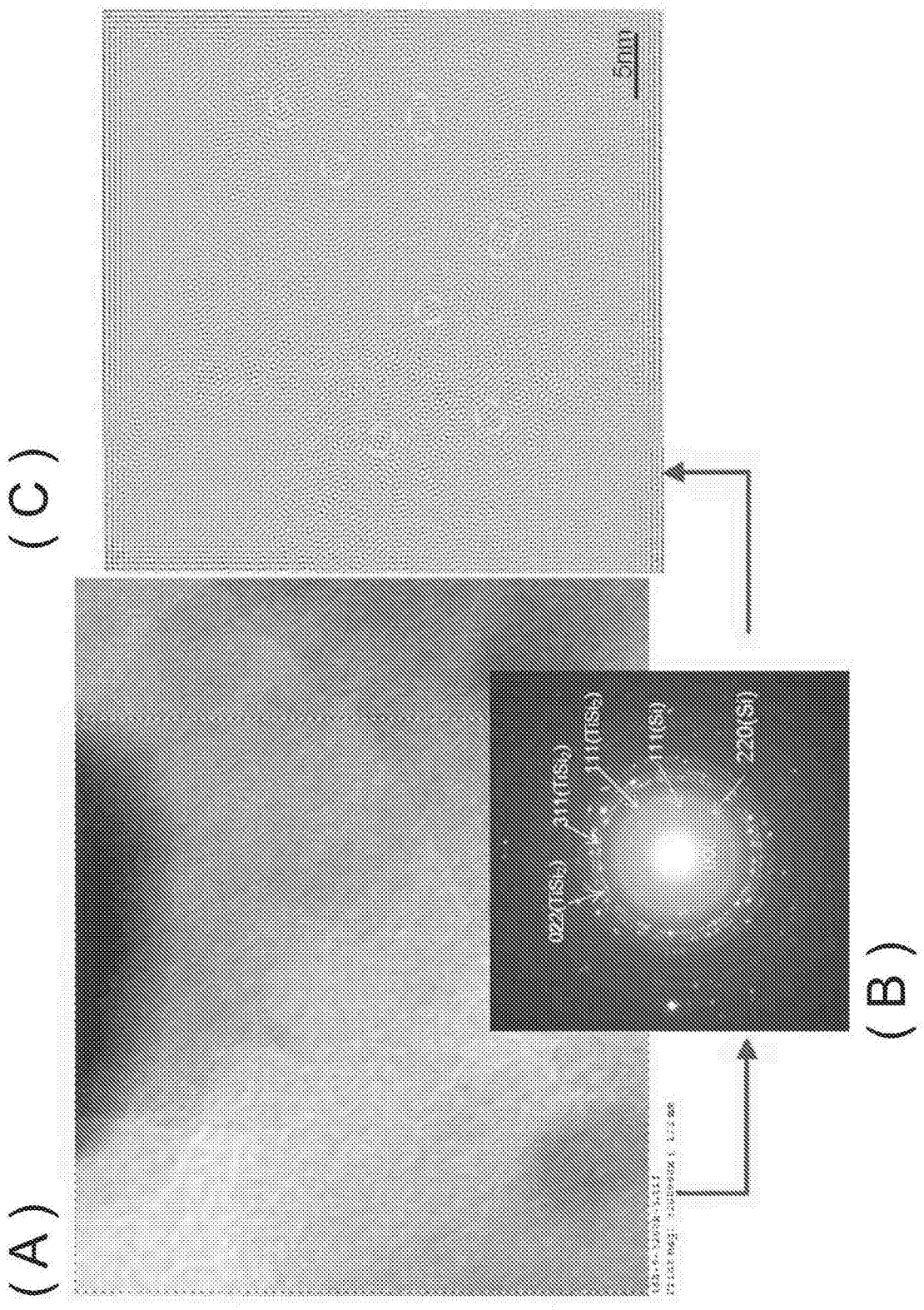
該ケイ素含有合金の透過電子顕微鏡により得られた格子像から、フーリエ変換処理を行い、回折図形を得、

該回折図形の中で、Ｓｉ正四面体間距離を１．０とした場合の、０．７～１．０の幅に存在する回折リング部分を逆フーリエ変換を行い、得られたフーリエ画像から、周期配列を有するもの領域の長軸径が最大５点のものの長軸径の平均値により得られたサイズが１０ｎｍ以下であるか否かで適否を判断することを特徴とする電気デバイス用負極活物質の選別方法。

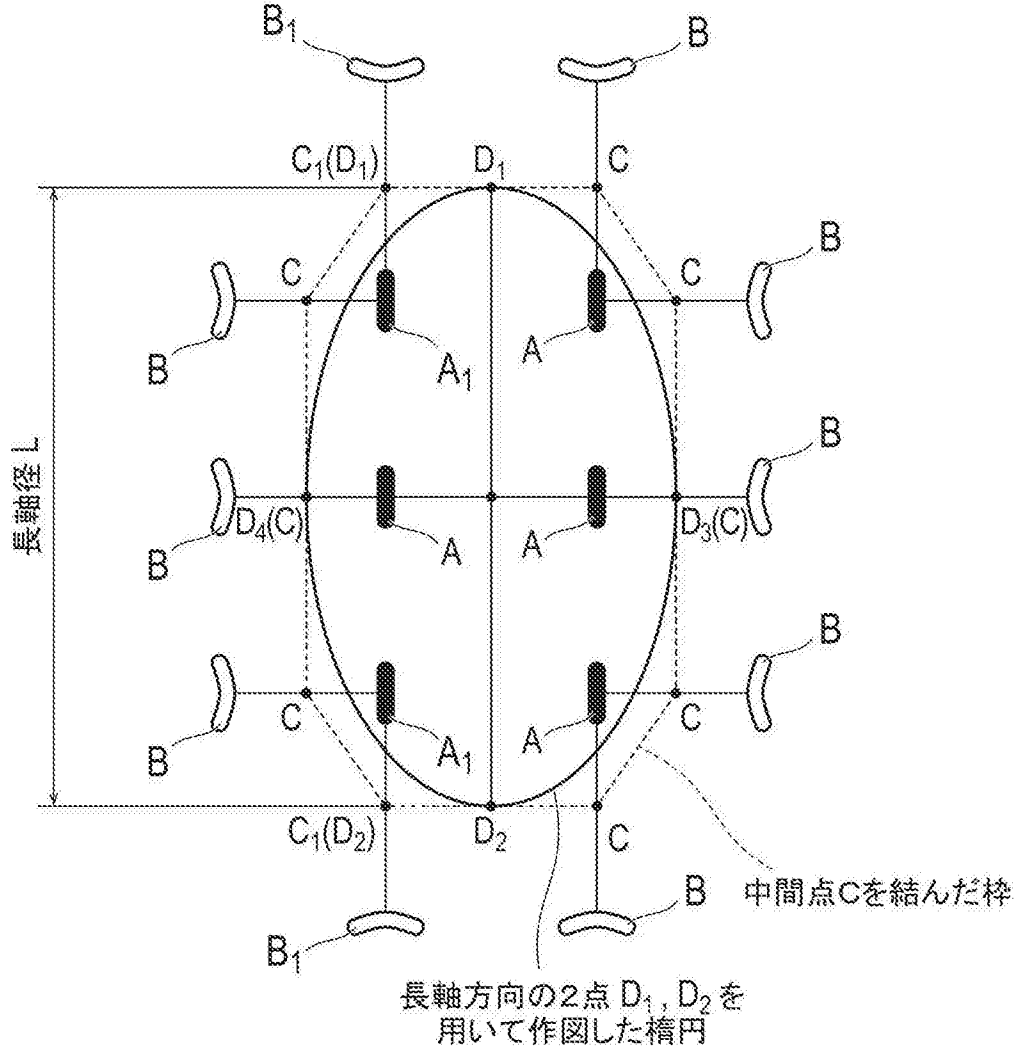
[図1]



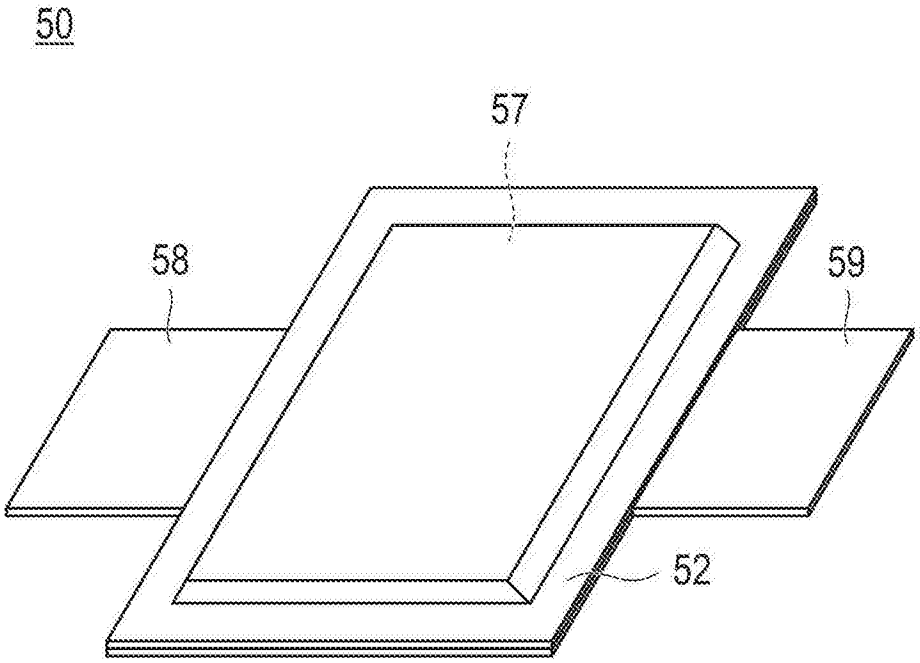
[図2]



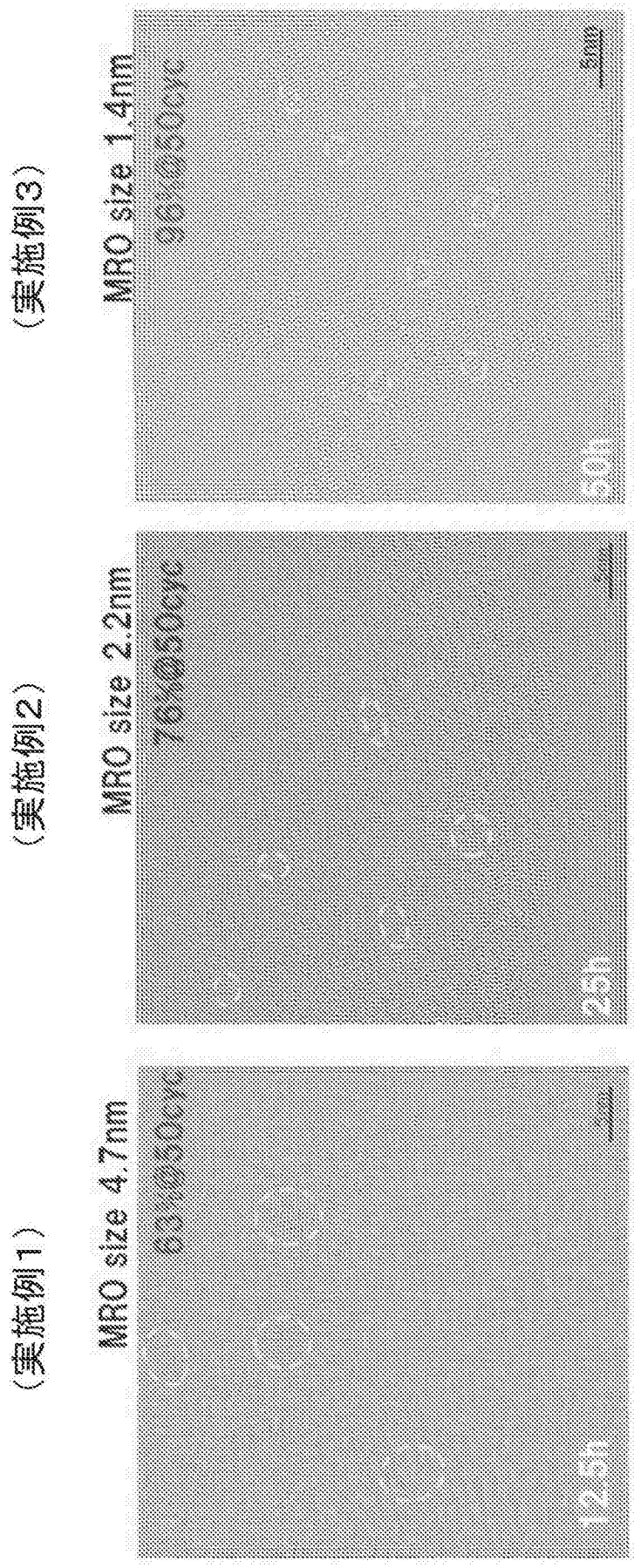
[図3]


B1
B
C1(D1)
D1
C
B
C
C
B
A1
A
B
B
D4(C)
A
A
D3(C)
B
B
C
A1
A
C
B
C1(D2)
D2
C
B
B1
長軸径 L
中間点Cを結んだ枠
長軸方向の2点 D1, D2 を
用いて作図した楕円

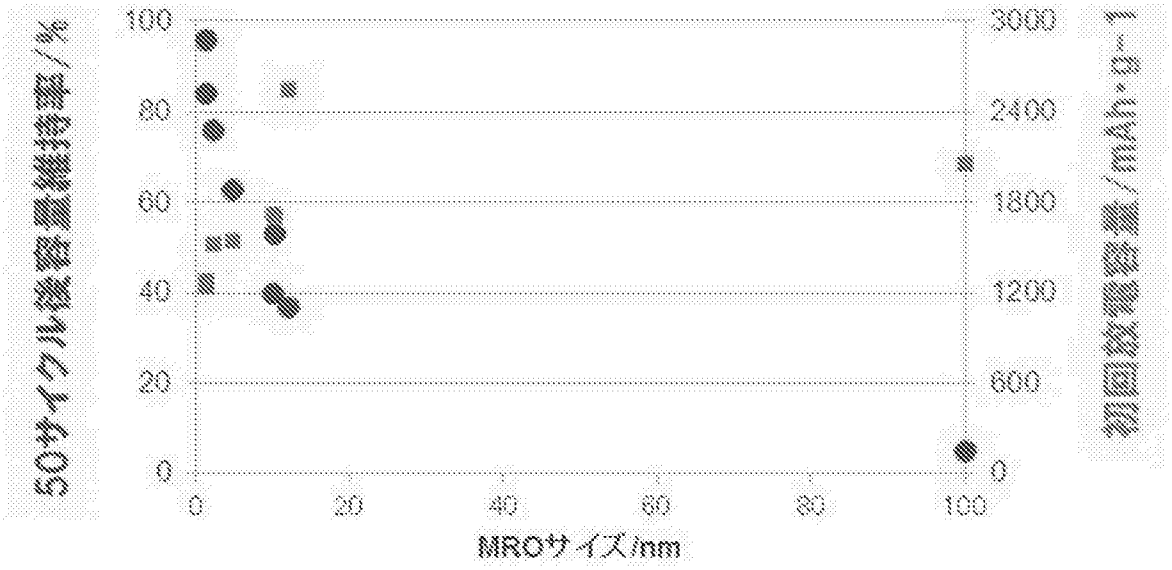
[図4]



[図5]



[図6]


50サイクル後容量維持率/%
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
MROサイズ/nm
3000
2400
1800
1200
600
0
初回放電容量/mAh・g-1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/083475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/36(2006.01)i, *H01M4/02*(2006.01)i, *H01M4/38*(2006.01)i, *H01M10/0585*(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)
H01M4/36, H01M4/02, H01M4/38, H01M10/0585

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	JP 2004-311428 A (Canon Inc.), 04 November 2004 (04.11.2004), claim 1; paragraphs [0023] to [0028], [0044] to [0045], [0096] to [0098], [0100] to [0101], [0111] & US 2004/0248011 A1 & US 2007/0200101 A1 & EP 1463131 A1 & CA 2462168 A & TW 254473 B & KR 10-0582343 B1 & CN 1542997 A & CA 2610487 A & CA 2462168 A1	1-3,5,7-8

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 February 2015 (26.02.15)	10 March 2015 (10.03.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/083475

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-311429 A (Canon Inc.), 04 November 2004 (04.11.2004), paragraphs [0041], [0054] to [0063], [0076] to [0077], [0149] to [0150], [0155] to [0157], [0176] & JP 2010-135336 A & US 2006/0040182 A1 & US 2009/0061322 A1 & EP 1604415 A & EP 2302720 A1 & WO 2004/086539 A1 & WO 2004/086539 B1 & TW 235517 B & KR 10-2005-0114698 A & CN 1765024 A & CN 101179126 A	1-2,4-8
A	JP 2007-165061 A (Canon Inc.), 28 June 2007 (28.06.2007), paragraph [0101] & US 2006/0127773 A1 & US 2010/0021817 A1 & US 2010/0323241 A1	1-9
A	JP 2012-102354 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 31 May 2012 (31.05.2012), paragraphs [0071] to [0105] & US 2013/0316238 A1 & WO 2012/063762 A1 & TW 201230466 A & CN 103201060 A & KR 10-2013-0106402 A	1-9
A	JP 2013-84549 A (Daido Steel Co., Ltd.), 09 May 2013 (09.05.2013), paragraphs [0068] to [0073] & US 2013/0084498 A1 & CN 103035892 A & KR 10-2013-0035930 A & TW 201316596 A	1-9
A	JP 2013-134905 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 08 July 2013 (08.07.2013), entire text; all drawings & EP 2800176 A & WO 2013/099441 A1 & KR 10-2014-0106584 A	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０８３４７５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/36(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M10/0585(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.　H01M4/36, H01M4/02, H01M4/38, H01M10/0585

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2004-311428 A（キヤノン株式会社）2004.11.04, 【請求項1】,【0023】-【0028】,【0044】-【0045】, 【0096】-【0098】,【0100】-【0101】,【0111】 & US 2004/0248011 A1 & US 2007/0200101 A1 & EP 1463131 A1 & CA 2462168 A & TW 254473 B & KR 10-0582343 B1 & CN 1542997 A & CA 2610487 A & CA 2462168 A1	1-3,5,7-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２６．０２．２０１５	１０．０３．２０１５

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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　４１４５
小森　重樹
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2004-311429 A (キヤノン株式会社) 2004.11.04, 【0041】, 【0054】-【0063】, 【0076】-【0077】, 【0149】-【0150】, 【0155】-【0157】, 【0176】 & JP 2010-135336 A & US 2006/0040182 A1 & US 2009/0061322 A1 & EP 1604415 A & EP 2302720 A1 & WO 2004/086539 A1 & WO 2004/086539 B1 & TW 235517 B & KR 10-2005-0114698 A & CN 1765024 A & CN 101179126 A	1-2,4-8
A	JP 2007-165061 A (キヤノン株式会社) 2007.06.28, 【0101】 & US 2006/0127773 A1 & US 2010/0021817 A1 & US 2010/0323241 A1	1-9
A	JP 2012-102354 A (古河電気工業株式会社) 2012.05.31, 【0071】-【0105】 & US 2013/0316238 A1 & WO 2012/063762 A1 & TW 201230466 A & CN 103201060 A & KR 10-2013-0106402 A	1-9
A	JP 2013-84549 A (大同特殊鋼株式会社) 2013.05.09, 【0068】-【0073】 & US 2013/0084498 A1 & CN 103035892 A & KR 10-2013-0035930 A & TW 201316596 A	1-9
A	JP 2013-134905 A (日産自動車株式会社) 2013.07.08, 全文,全図 & EP 2800176 A & WO 2013/099441 A1 & KR 10-2014-0106584 A	1-9