

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年9月17日(17.09.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/137338 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) C22C 27/06 (2006.01)
B22F 9/08 (2006.01) H01G 11/50 (2013.01)
B22F 9/10 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01)
C22C 13/00 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
C22C 14/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/057011
- (22) 国際出願日: 2015年3月10日(10.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-050624 2014年3月13日(13.03.2014) JP
- (71) 出願人: 山陽特殊製鋼株式会社(SANYO SPECIAL STEEL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6728677 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 澤田 俊之(SAWADA Toshiyuki); 〒6728677 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地 山陽特殊製鋼株式会社内 Hyogo (JP).
廣野 友紀(HIRONO Tomoki); 〒6728677 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地 山陽特殊製鋼株式会社内 Hyogo (JP).
久世 哲嗣(KUSE Tetsuji); 〒6728677 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地 山陽特殊製鋼株式会社内

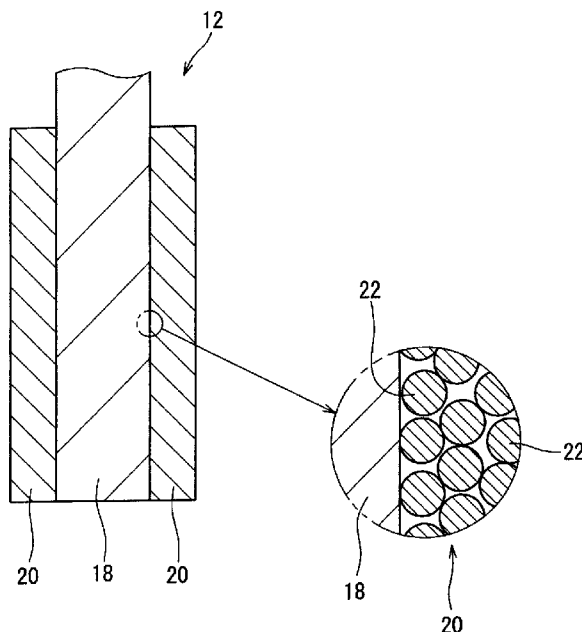
Hyogo (JP). 仮屋 哲朗(KARIYA Tetsuro); 〒6728677 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地 山陽特殊製鋼株式会社内 Hyogo (JP).

- (74) 代理人: 勝沼 宏仁, 外(KATSUNUMA Hirohito et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目6番6号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (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),

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE-ELECTRODE MATERIAL FOR ELECTRICITY-STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 蓄電デバイスの負極材料



(57) Abstract: This negative electrode (12) for an electricity-storage device comprises a collector (18) and a large number of particles (22) anchored to surfaces of said collector (18). Said particles (22) comprise a silicon-based alloy. The alloy contains two or more elements selected from the group consisting of chromium, aluminum, tin, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, molybdenum, tungsten, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, carbon, boron, phosphorus, silver, zinc, indium, gallium, germanium, lead, bismuth, sulfur, and selenium, with the remainder consisting of silicon and unavoidable impurities. The alloy contains chromium, and the ratio $\text{Cr}\% / (\text{Cr}\% + \text{Ti}\% + \text{Al}\% + \text{Sn}\% + \text{TCF}\% + \text{TNF}\%)$ is greater than or equal to 0.05. The alloy contains aluminum and/or tin, and the ratio $(\text{Al}\% + \text{Sn}\%) / (\text{Cr}\% + \text{Ti}\% + \text{Al}\% + \text{Sn}\% + \text{TCF}\% + \text{TNF}\%)$ is between 0.002 and 0.400, inclusive.

(57) 要約: 蓄電デバイスの負極12は、集電体18と、この集電体18の表面に固着した多数の粒子22とを備えている。この粒子22は、Si系合金からなる。この合金は、Cr、Al、Sn、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、C、B、P、Ag、Zn、In、Ga、Ge、Pb、Bi、S及びSeからなる群から選択される2種以上の元素を含んでおり、残部がSi及び不可避免的不純物である。この合金は、

Crを含む。比 $(\text{Cr}\% / (\text{Cr}\% + \text{Ti}\% + \text{Al}\% + \text{Sn}\% + \text{TCF}\% + \text{TNF}\%))$ は、0.05以上である。この合金は、Al及び/又はSnを含む。比 $((\text{Al}\% + \text{Sn}\%) / (\text{Cr}\% + \text{Ti}\% + \text{Al}\% + \text{Sn}\% + \text{TCF}\% + \text{TNF}\%))$ は、0.002以上0.400以下である。

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))

明 細 書

発明の名称：蓄電デバイスの負極材料

関連出願の相互参照

[0001] この出願は、2014年3月13日に出願された日本国特許出願2014-050624号に基づく優先権を主張するものであり、これらの全体の開示内容が参照により本明細書に組み込まれる。

技術分野

[0002] 本発明は、リチウムイオン二次電池、全固体リチウムイオン二次電池、ハイブリットキャパシタ等の蓄電デバイスの負極に適した材料に関する。

背景技術

[0003] リチウム二次電池の負極活物質には従来より炭素材料からなる粉末が用いられているが、炭素材料は理論容量が 372mAh/g と低く、更なる高容量化には限界がある。これに対し、近年では Sn 、 Al および Si などの炭素材料よりも理論容量の高い金属材料の適用が検討、実用化されている。特に、 Si は 4000mAh/g を超える理論容量があり、有望な材料である。しかし、これら炭素に代わる金属材料をリチウムイオン二次電池の負極活物質として適用する際には、高容量は得られるものの、サイクル寿命が短いという課題がある。

[0004] この課題に対し、 Si に種々の元素を添加し、純 Si 粉末ではなく Si 系合金粉末とし、微細組織を得ることで改善する方法が多く提案されている。特許文献1では、共晶となる量、もしくはそれ以上の過共晶となる量の Co などの元素を添加し、これを 100°C/s 以上の冷却速度で凝固させることによって、 Si 相の短軸粒径が $5\mu\text{m}$ 以下となる合金粉末を得ている。このような微細 Si 相を有する Si 系合金粉末を用いることでサイクル寿命を改善している。すなわち、 Li を吸蔵、放出しない珪化物を生成させることにより、微細な Si 相の Li 吸蔵、放出時の体積変化を抑制する効果を得ている。

[0005] さらに、このようなS i系合金の適用によるサイクル寿命改善技術を発展させ、より微細な組織が得られ、より優れたサイクル寿命を有する合金として、発明者は、特許文献2において、所定量のC r、T i、A lおよびS nを添加することで、S i相とC r S i₂相の微細共晶組織が得られることを提案している。この特許文献2は、S iへの添加元素として、特にC rが優れることを見出したものである。

[0006] 一方、リチウムイオン二次電池の負極に用いるS i系合金粉末は、多くの場合、ボールミルなどにより数μm以下に粉砕加工されたり、結晶性を低下させて使用する。さらに、特許文献4～6のように、ボールミルによる加工の際に、炭素材料、導電性金属粉末、酸化物粉末を導入し、これらとS i系合金粉末を複合化することにより、一段と優れた充放電特性を実現する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2001-297757公報
特許文献2：特開2012-150910公報
特許文献3：特開2013-84549公報
特許文献4：特開2012-178344公報
特許文献5：特開2012-113945公報
特許文献6：特開2013-191529公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：第54回電池討論会、講演要旨集、（2013）P138

発明の概要

- [0009] 本発明は、特許文献2の技術をベースとし、さらに充放電特性を改善させる技術を確立したものである。また、その背景には、以下に記述するような、本発明の周辺技術の変化がある。すなわち、近年、リチウムイオン電池のS i系負極用材料を取り巻く環境は大きく変化しており、負極中の導電材や

バインダー、また、電解液や電解質、セパレーター、さらには正極材料の改良など、S i系負極材料の最大の欠点である低いサイクル寿命特性を補う電池構成全体の改良が盛んに検討されている（一例として特許文献3などが挙げられる）。このような状況において、同じS i系合金を負極活物質として用いても、サイクル寿命が向上するケースが増えてきた。特許文献2において、C r、T i、A lおよびS nの合計添加量が21%を超えると、サイクル寿命が低下することを記述したが、上述のような電池構成全体の改良によって、これら添加元素の添加量は更に高い水準でも利用可能な場合が出てきた。しかしながら、これら添加元素の添加量を上げた場合、他の問題も発生する。すなわち、これら添加元素の添加量が増えると、残部であるS i量が減り、例えば非特許文献1に示されるような、初期クーロン効率の低下が顕著となる。

[0010] 同様の問題は、リチウムイオン二次電池以外の蓄電デバイスにおいても生じている。

[0011] 本発明の目的は、放電容量、サイクル寿命、初回クーロン効率及び負極膨張率に優れる蓄電デバイス用負極が得られうる材料の提供にある。

[0012] 本発明者らは特許文献2の発明よりもC r、T i、A lおよびS nなどから選択される元素の添加量を高くするとともに、A l及び／又はS nを必須元素として含有させることにより、上記のような初期クーロン効率の低下を抑制できることを見出し、本発明に至った。さらに、全添加元素の合計量を高くすることで、充放電にともなう負極の厚さ増大を著しく抑制できる効果も得られるため、特許文献2の発明よりも総合特性に優れたS i系合金粉末が提供される。

[0013] 本発明の一態様によれば、S i系合金からなり、

前記S i系合金が、

C r、A l、S n、T i、Z r、H f、V、N b、T a、M o、W、M n、F e、C o、N i、C u、C、B、P、A g、Z n、I n、G a、G e、P b、B i、S及びS eからなる群から選択される2種以上の元素を含んで

おり、残部がS i 及び不可避免的不純物であり、

T C F (%) が下記数式 (I) で定義され、T N F (%) が下記数式 (II) で定義されるとき、前記S i 系合金が下記数式 (1) から (6) を満たす、蓄電デバイスの負極材料が提供される。

$$(I) \quad T C F \% = Z r \% + H f \% + V \% + N b \% + T a \% + M o \% + W \% + M n \% + F e \% + C o \% + N i \% / 2 + C u \% / 3$$

$$(II) \quad T N F \% = C \% + B \% + P \% + A g \% + Z n \% + I n \% + G a \% + G e \% + P b \% + B i \% + S \% + S e \%$$

$$(1) \quad 25 \% < C r \% + T i \% + A l \% + S n \% + T C F \% + T N F \% \leq 40 \%$$

$$(2) \quad 0.05 \leq C r \% / (C r \% + T i \% + A l \% + S n \% + T C F \% + T N F \%)$$

$$(3) \quad 0.002 \leq (A l \% + S n \%) / (C r \% + T i \% + A l \% + S n \% + T C F \% + T N F \%) \leq 0.400$$

$$(4) \quad 4.8 \times (C r \% + T i \% + T C F \%) + (A l \% + S n \% + T N F \%) \leq 135 \%$$

$$(5) \quad T C F \% < 10 \%$$

$$(6) \quad T N F \% \leq 5 \%$$

[0014] 本発明の他の一態様によれば、

S i 系合金と、

炭素材料、導電性金属粉末、酸化物粉末、及びセラミックス粉末から選択されるいずれか一種以上の粉末と

の複合化材料からなり、

前記S i 系合金が、

C r、A l、S n、T i、Z r、H f、V、N b、T a、M o、W、M n、F e、C o、N i、C u、C、B、P、A g、Z n、I n、G a、G e、P b、B i、S 及びS e からなる群から選択される2種以上の元素を含んでおり、残部がS i 及び不可避免的不純物であり、

T C F (%) が下記数式 (I) で定義され、T N F (%) が下記数式 (II) で定義されるとき、前記 S i 系合金が下記数式 (1) から (6) を満たす、蓄電デバイスの負極材料が提供される。

$$(I) \quad T C F \% = Z r \% + H f \% + V \% + N b \% + T a \% + M o \% + W \% + M n \% + F e \% + C o \% + N i \% / 2 + C u \% / 3$$

$$(II) \quad T N F \% = C \% + B \% + P \% + A g \% + Z n \% + I n \% + G a \% + G e \% + P b \% + B i \% + S \% + S e \%$$

$$(1) \quad 25 \% < C r \% + T i \% + A l \% + S n \% + T C F \% + T N F \% \leq 40 \%$$

$$(2) \quad 0.05 \leq C r \% / (C r \% + T i \% + A l \% + S n \% + T C F \% + T N F \%)$$

$$(3) \quad 0.002 \leq (A l \% + S n \%) / (C r \% + T i \% + A l \% + S n \% + T C F \% + T N F \%) \leq 0.400$$

$$(4) \quad 4.8 \times (C r \% + T i \% + T C F \%) + (A l \% + S n \% + T N F \%) \leq 135 \%$$

$$(5) \quad T C F \% < 10 \%$$

$$(6) \quad T N F \% \leq 5 \%$$

[0015] 好ましい態様によれば、この負極材料は、合金の溶湯を 100℃/s 以上の速度で冷却して凝固することで得られる。

[0016] 好ましい態様によれば、この負極材料は、少なくとも合金の粉末と硬質球とを、容器内で攪拌し、この粉末を粉砕することで得られる。

[0017] 本発明の他の一態様によれば、上記蓄電デバイスの負極材料の製造方法であって、上記 S i 系合金の溶湯を 100℃/s 以上の速度で冷却して凝固させる工程を含む、製造方法が提供される。好ましい態様によれば、上記冷却工程の前に、上記 S i 系合金を溶融させて溶湯を得る工程をさらに含む蓄電デバイスの負極材料の製造方法が提供される。

[0018] 本発明の他の一態様によれば、上記蓄電デバイスの負極材料の製造方法であって、少なくとも上記 S i 系合金の粉末又はリボンと硬質球とを、容器内

で攪拌し、該S i系合金の粉末又はリボンを粉砕する工程を含む、製造方法が提供される。好ましい態様によれば、上記粉砕工程の前に、上記S i系合金の溶湯を100℃/s以上の速度で冷却して凝固させる工程をさらに含む、蓄電デバイスの負極材料の製造方法が提供される。

[0019] 本発明の他の一態様によれば、複合化材料からなる上記蓄電デバイスの負極材料の製造方法であって、上記S i系合金の粉末又はリボンと、硬質球と、炭素材料、導電性金属粉末、酸化物粉末、及びセラミックス粉末から選択されるいずれか一種以上の粉末とを容器内で攪拌し、該S i系合金の粉末又はリボンを前記いずれか一種以上の粉末と複合化する工程を含む、製造方法が提供される。

[0020] 本発明の他の一態様によれば、集電体と、この集電体の表面に固着した多数の粒子とを備えており、

前記粒子が、S i系合金からなり、

前記S i系合金が、Cr、Al、Sn、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、C、B、P、Ag、Zn、In、Ga、Ge、Pb、Bi、S及びSeからなる群から選択される2種以上の元素を含んでおり、残部がS i及び不可避免的不純物であり、

TCF(%)が下記数式(I)で定義され、TNF(%)が下記数式(II)で定義されるとき、前記S i系合金が下記数式(1)から(6)を満たす、蓄電デバイスの負極が提供される。

$$(I) \quad TCF\% = Zr\% + Hf\% + V\% + Nb\% + Ta\% + Mo\% + W\% + Mn\% + Fe\% + Co\% + Ni\% / 2 + Cu\% / 3$$

$$(II) \quad TNF\% = C\% + B\% + P\% + Ag\% + Zn\% + In\% + Ga\% + Ge\% + Pb\% + Bi\% + S\% + Se\%$$

$$(1) \quad 25\% < Cr\% + Ti\% + Al\% + Sn\% + TCF\% + TNF\% \leq 40\%$$

$$(2) \quad 0.05 \leq Cr\% / (Cr\% + Ti\% + Al\% + Sn\% + TCF\% + TNF\%)$$

$$(3) \quad 0.002 \leq (Al\% + Sn\%) / (Cr\% + Ti\% + Al\% + Sn\% + TCF\% + TNF\%) \leq 0.400$$

$$(4) \quad 4.8 \times (Cr\% + Ti\% + TCF\%) + (Al\% + Sn\% + TNF\%) \leq 135\%$$

$$(5) \quad TCF\% < 10\%$$

$$(6) \quad TNF\% \leq 5\%$$

[0021] 本発明のさらに他の態様によれば、正極と負極とを備えており、

前記負極が、集電体と、この集電体の表面に固着した多数の粒子とを備えており、

前記粒子が、Si系合金からなり、

前記Si系合金が、Cr、Al、Sn、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、C、B、P、Ag、Zn、In、Ga、Ge、Pb、Bi、S及びSeからなる群から選択される2種以上の元素を含んでおり、残部がSi及び不可避免的不純物であり、

TCF(%)が下記数式(I)で定義され、TNF(%)が下記数式(II)で定義されるとき、前記Si系合金が下記数式(1)から(6)を満たす、蓄電デバイスが提供される。

$$(I) \quad TCF\% = Zr\% + Hf\% + V\% + Nb\% + Ta\% + Mo\% + W\% + Mn\% + Fe\% + Co\% + Ni\% / 2 + Cu\% / 3$$

$$(II) \quad TNF\% = C\% + B\% + P\% + Ag\% + Zn\% + In\% + Ga\% + Ge\% + Pb\% + Bi\% + S\% + Se\%$$

$$(1) \quad 25\% < Cr\% + Ti\% + Al\% + Sn\% + TCF\% + TNF\% \leq 40\%$$

$$(2) \quad 0.05 \leq Cr\% / (Cr\% + Ti\% + Al\% + Sn\% + TCF\% + TNF\%)$$

$$(3) \quad 0.002 \leq (Al\% + Sn\%) / (Cr\% + Ti\% + Al\% + Sn\% + TCF\% + TNF\%) \leq 0.400$$

$$(4) \quad 4.8 \times (Cr\% + Ti\% + TCF\%) + (Al\% + Sn\% + TNF\%) \leq 135\%$$

$F\% \leq 135\%$

(5) $TCF\% < 10\%$

(6) $TNF\% \leq 5\%$

[0022] 本発明に係る負極材料を含む負極は、放電容量、サイクル寿命、初回クーロン効率及び負極膨張率に優れる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は、本発明の一態様に係る、蓄電デバイスとしてのリチウムイオン二次電池を示す概念図である。

[図2]図2は、図1の電池の負極の一部を示す拡大断面図である。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明による蓄電デバイスの負極材料は、Si系合金からなり (comprising)、好ましくはSi系合金から実質的になり (consisting essentially of)、より好ましくはSi系合金のみからなる (consisting of)。また、本発明の他の態様による蓄電デバイスの負極材料は、複合化材料からなり (comprising)、好ましくは複合化材料から実質的になり (consisting essentially of)、より好ましくは複合化材料のみからなる (consisting of)。以下、適宜図面を参照しつつ、好ましい実施形態に基づいて本発明を詳細に説明する。

[0025] 図1に概念的に示されたリチウムイオン二次電池2は、槽4、電解液6、セパレータ8、正極10及び負極12を備えている。電解液6は、槽4に蓄えられている。この電解液6は、リチウムイオンを含んでいる。セパレータ8は、槽4を、正極室14及び負極室16に区画している。セパレータ8により、正極10と負極12との当接が防止される。このセパレータ8は、多数の孔(図示されず)を備えている。リチウムイオンは、この孔を通過する。正極10は、正極室14において、電解液6に浸漬されている。負極12は、負極室16において、電解液6に浸漬されている。

[0026] 図2には、負極12の一部が示されている。この負極12は、集電体18と、活物質層20とを備えている。活物質層20は、多数の粒子22(粉末

）を含んでいる。それぞれの粒子 22 は、この粒子 22 に当接する他の粒子 22 と固着している。集電体 18 に当接する粒子 22 は、この集電体 18 に固着している。活物質層 20 は、多孔質である。

[0027] 粒子 22 の材質（負極材料）は、Si 系合金である。この合金は、Si 相と化合物相とを有している。Si 相の主成分は、Si である。この Si 相は、Diamond 構造を有する。Si 相に Si 以外の元素が固溶していてもよい。前述の通り、Si はリチウムイオンと反応する。Si 相は Si を主成分としているので、この Si 相を含む負極 12 は、大量のリチウムイオンを吸蔵しうる。Si 相は、負極 12 の蓄電容量を高めうる。

[0028] この合金は、Cr を含有する。Cr は、化合物相において、Si-Cr 化合物を形成する。化合物の具体例は、 CrSi_2 である。 CrSi_2 は、Si 相と共晶反応を起こしうる。換言すれば、粒子 22 は、Si-Cr Si_2 共晶合金から形成されうる。この共晶合金では、Si 相は極めて微細であり、Cr Si_2 相も極めて微細である。この化合物相は、充電時の膨張及び放電時の収縮によって生じる応力を緩和する。

[0029] Cr Si_2 相は、Hexagonal 構造を有する。Cr Si_2 相の空間群は、 $P6_222$ に属する。この相は、充放電時の Si 相の体積変化を抑制しうる。この化合物では、Ti 等の元素が置換しうる。

[0030] 化合物相が、Cr と共に、Ti を含有していてもよい。この化合物相では、Si-Cr Si_2 共晶合金の Cr の一部が、Ti で置換される。換言すれば、化合物相は、Si-Cr-Ti 化合物を含む。Ti は、結晶の格子定数を増加させると推測される。格子定数の大きな化合物相を有する粒子 22 では、珪化物中を、リチウムイオンが円滑に通過すると推測される。さらに、(Cr, Ti) Si_2 等の化合物は、粒子 22 の電気伝導性を向上させると推測される。

[0031] この合金は、Al 及び Sn のいずれか一方又は両方を含む。これら両元素は、上述のように初期クーロン効率の低下を抑制する。このクーロン効率低下の抑制について、詳細は不明であるが以下のことが推測される。Al およ

びS_nはC_r、T_iおよびTCFに属する元素と異なり、S_iと化合した珪化物を生成しにくい。したがって、X線回折やEDX分析を行なうと、AlおよびS_nは合金中でS_iに固溶しているか、もしくは単独で存在しうることがわかる。AlおよびS_nはいずれもS_iや珪化物と比較すると電気伝導性が高く、負極活物質内や導電材との電気伝導性を改善すると考えられる。

[0032] さらに、従来、S_i相の体積膨張を抑制しサイクル寿命を改善するために各種の化合物が適用されてきたが、多くの場合、これら化合物は硬質であり、S_i相の膨張・収縮を強制的に抑え込み制限する作用を有すると考えられる。このような強制的な抑え込みの方法は、S_iの体積変化に対する物理的な抵抗となり、結果として、S_i相が本来持つLi吸蔵キャパシティーまでLiを吸蔵させる場合には、内部抵抗として現れる。同様に、一旦膨張したS_i相がLiを放出する際には、やはり化合物の変形がS_i相の収縮に追従できず、S_i相は元の体積まで戻るのに大きな物理的抵抗を受け、結果として、吸蔵したLiを放出しきれないことがある。そして、放出しきれなかったこのLiが、特に初回のクーロン効率（放電量／充電量×100（%））を低下させる原因となると考えられる。実際に、非特許文献1に示されたように、S_i相の体積変化を強制的に抑え込むS_i相以外の相が増え、S_i相が減るとともに初回クーロン効率が低下している。これに対し、本発明で添加されたAlおよび／もしくはS_nは、S_iや珪化物と比較し、著しく軟質であるとともに延性も高い。したがって、特にLiを放出する際のS_i相の体積収縮の抵抗になりにくいと考えられ、本発明では特許文献2の発明よりもC_rやT_iなどの合計添加量が高く設定され、S_i相の生成量が少ないにも関わらず、初回クーロン効率の低下が小さいと考えられる。このような、電気伝導性の改善とS_i相の体積収縮の抵抗になりにくい特長が、本発明におけるAlおよび／もしくはS_n添加による、初回クーロン効率の低下抑制の要因であると推測される。

[0033] また、Cu系珪化物やS_nCu系化合物のように比較的軟質な化合物を利用する提案もあるが、これらの化合物と比較しても、AlやS_nは格段に硬

度が低い。さらに、AlとSnはSiほどではないが、これ自身もLiを吸蔵出来ることからわかるとおり、Liが相の内部を移動する際の抵抗が、上述の化合物などと比較しても格段に低く、これもスムーズな充放電を可能とする要因であり、本発明合金の初回クーロン効率の改善に寄与すると考えられる。

[0034] またさらに、AlとSnは延性にも優れることから、Li吸蔵・放出にともなう負極活物質の崩壊を抑制する働きもあると考えられ、優れたサイクル寿命の要因となっているものと推測される。

[0035] 合金が、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni又はCuを含有してもよい。合金が、これらの元素の2種以上を含有してもよい。これらの元素は、CrSi₂相のCrと置換しうる。この置換により、CrSi₂相が微細化されると推測される。微細化されたCrSi₂相は、充電時の膨張及び放電時の収縮によって生じる応力を緩和する。この電池2は、サイクル寿命に優れる。

[0036] Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni及びCuは、TCFに属する元素である。これらの元素は、合金において珪化物を形成する。これらの元素は、充放電の繰り返しによる負極の膨張を抑制する。TCFの合計含有率は、下記の数式(1)によって得られる。

$$\text{TCF}\% = \text{Zr}\% + \text{Hf}\% + \text{V}\% + \text{Nb}\% + \text{Ta}\% + \text{Mo}\% + \text{W}\% + \text{Mn}\% + \text{Fe}\% + \text{Co}\% + \text{Ni}\% / 2 + \text{Cu}\% / 3 \quad (1)$$

Niは、負極の膨張を抑制する能力が他の元素の1/2程度である。従って、上記数式(1)において、Ni%が2で除されている。Cuは、負極の膨張を抑制する能力が他の元素の1/3程度である。従って、上記数式(1)において、Cu%が3で除されている。本明細書において、「%」は、特に言及が無い限り、原子組成百分率(at.%)を表す。

[0037] TCFの合計含有率は、10%未満である。この合計含有率が10%未満である合金を有する負極は、サイクル寿命に優れる。この観点から、この合計含有率は5%未満が好ましく、2%未満が特に好ましい。この合計含有率

がゼロでもよい。

[0038] 合金が、C、B、P、Ag、Zn、In、Ga、Ge、Pb、Bi、S又はSeを含有してもよい。合金が、これらの元素の2種以上を含有してもよい。これらの元素を過剰に含む合金は、充放電特性に劣る。充放電特性に大幅な悪影響を与えない範囲で、これらの元素が添加される。

[0039] C、B、P、Ag、Zn、In、Ga、Ge、Pb、Bi、S及びSeは、TNFに属する元素である。これらの元素は、合金において、下記(a)から(c)のいずれかの状態にある。

(a) TNFに属する元素が、Si相に固溶する。

(b) TNFに属する元素が、単体相（その元素の固溶体相）を形成する。

(c) TNFに属する元素が、Si以外の元素と化合物を形成する。

TNFの合計含有率は、下記の数式(II)によって得られる。

$$\text{TNF}\% = \text{C}\% + \text{B}\% + \text{P}\% + \text{Ag}\% + \text{Zn}\% + \text{In}\% + \text{Ga}\% + \text{Ge}\% + \text{Pb}\% + \text{Bi}\% + \text{S}\% + \text{Se}\% \quad (\text{II})$$

[0040] TNFの合計含有率は、5%以下である。この合計含有率が5%以下である合金を有する負極は、サイクル寿命に優れる。この観点から、この合計含有率は3%未満が好ましく、1%未満が特に好ましい。この合計含有率がゼロでもよい。

[0041] 合金は、Cr、Al、Sn、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、C、B、P、Ag、Zn、In、Ga、Ge、Pb、Bi、S及びSeからなる群から選択される2種以上の元素を含む。この合金の残部は、Si及び不可避免的不純物である。

[0042] 本明細書では、下記の数式により、比率P1(%)が算出される。

$$P1 = \text{Cr}\% + \text{Ti}\% + \text{Al}\% + \text{Sn}\% + \text{TCF}\% + \text{TNF}\%$$

比率P1は、25%を超えて40%以下である。比率P1が25%を超えている負極は、充放電の繰り返しに起因する膨張が抑制される。この観点から、比率P1は、27%を超えることが好ましく、30%を超えることが特に

好ましい。比率 P_1 が40%以下である負極12を有する電池2は、初期のクーロン効率に優れる。この観点から、比率 P_1 は38%未満が好ましく、35%未満が特に好ましい。

[0043] 合金における C_r と T_i との合計含有率は、0.05%以上30%以下が好ましい。合計含有率が0.05%以上である合金では、結晶子サイズが小さな S_i 相が得られうる。この観点から、合計含有率は12%以上が特に好ましい。合計含有率が30%以下である合金では、結晶子サイズが小さな化合物相が得られうる。この観点から、合計含有率は25%以下が特に好ましい。

[0044] 本明細書では、下記の数式により、比 R_1 が算出される。

$$R_1 = C_r \% / (C_r \% + T_i \% + A_l \% + S_n \% + TCF \% + TNF \%)$$

比 R_1 は、0.05以上である。比 R_1 が0.05以上である合金では、組織が微細である。この合金からなる負極12は、サイクル寿命が長い。この観点から、比 R_1 は0.10を超えることが好ましく、0.15を超えることが特に好ましい。前述の通り、 C_r の一部が T_i と置換した組織では、結晶の格子定数が大きい。この観点から、比 R_1 は0.90未満が好ましく、0.80未満が特に好ましい。

[0045] 本明細書では、下記の数式により、比 R_2 が算出される。

$$R_2 = (A_l \% + S_n \%) / (C_r \% + T_i \% + A_l \% + S_n \% + TCF \% + TNF \%)$$

比 R_2 は、0.002以上0.400以下である。比 R_2 が0.002以上である負極12を含む電池は、初期のクーロン効率に優れる。この観点から、比 R_2 は0.010を超えることが好ましく、0.100を超えることが特に好ましい。比 R_2 が0.400以下である合金は、微細組織を有しうる。この観点から、比 R_2 は0.350未満が好ましく、0.300未満が特に好ましい。

[0046] 合金における A_l と S_n との合計含有率は、0.05%以上15%以下が

好ましい。合計含有率が0.05%以上である合金を含む電池は、初期のクーロン効率に優れる。この観点から、合計含有率は2%以上が特に好ましい。合計含有率が15%以下である合金は、微細組織を有しうる。この観点から、合計含有率は10%以下が特に好ましい。

[0047] 本明細書では、下記の数式により、比率P2(%)が算出される。

$$P2 = 4.8 \times (Cr\% + Ti\% + TCF\%) + (Al\% + Sn\% + TNF\%)$$

比率P2は、放電容量と相関するパラメータであり、後述する実験結果から、放電容量を予測でき、この式の上限を規定することにより、十分な放電容量を確保できる。比率P2は、135%以下である。比率P2が135%以下である合金を有する負極の放電容量は、大きい。この観点から、比率P2は130未満が好ましく、125未満が特に好ましい。比率P2は、100%以上が好ましい。

[0048] 粒子22(粉末)は、単ロール冷却法、ガスアトマイズ法、ディスクアトマイズ法等によって製作されうる。サイズの小さな粒子22を得るには、溶湯(溶融した原料)の急冷が必要である。冷却速度は、100℃/s以上が好ましい。

[0049] 単ロール冷却法では、底部に細孔を有する石英管の中に、原料が投入される。この原料が、アルゴンガス雰囲気中で、高周波誘導炉によって加熱され、溶融する。細孔から流出する原料が、銅ロールの表面に落ちて冷却され、リボンが得られる。このリボンが、ボール(硬質球)と共にポット(容器)に投入される。ボールの材質として、ジルコニア、SUS304及びSUJ2が例示される。ポットの材質として、ジルコニア、SUS304及びSUJ2が例示される。ポットの中にアルゴンガスが充填され、このポットが密閉される。このリボンがミリングにより粉砕され、粒子22が得られる。ミリングとして、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、アトライタ及び振動ボールミルが例示される。

[0050] ガスアトマイズ法では、底部に細孔を有する耐火物坩堝の中に、原料が投

入される。この原料が、アルゴンガス雰囲気中で、高周波誘導炉によって加熱され、溶融する。アルゴンガス雰囲気において、細孔から流出する原料に、アルゴンガスが噴射される。原料は急冷されて凝固し、粉末が得られる。この粉末が、ボールと共にポットに投入される。ボールの材質として、ジルコニア、SUS304及びSUJ2が例示される。ポットの材質として、ジルコニア、SUS304及びSUJ2が例示される。ポットの中にアルゴンガスが充填され、このポットが密閉される。この粉末がミリングにより粉碎され、粒子22が得られる。ミリングとして、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、アトライタ及び振動ボールミルが例示される。このミリング工程において、組織の微細化や炭素材料、導電性金属粉末、酸化物粉末、その他のセラミックス粉末との複合化も実施されうる。

[0051] ディスクアトマイズ法では、底部に細孔を有する耐火物坩堝の中に、原料が投入される。この原料が、アルゴンガス雰囲気中で、高周波誘導炉によって加熱され、溶融する。アルゴンガス雰囲気において、細孔から流出する原料が、高速で回転するディスクの上に落とされる。回転速度は、40000rpmから60000rpmである。ディスクによって原料は急冷され、凝固して、粉末が得られる。この粉末に、ミリングが施される。ガスアトマイズ法に関して前述されたミリングが、ディスクアトマイズにも採用されうる。

実施例

[0052] 以下、実施例によって本発明の効果が明らかになるが、この実施例の記載に基づいて本発明が限定的に解釈されるべきではない。

[0053] [実験A]

Cr、Ti、Al及びSnの影響を評価する目的で、TCFに属する元素を含まず、かつTNFに属する元素を含まない合金により、実験を行った。この実験には、電池として、二極式コイン型セルが用いられた。

[0054] まず、表1に示された組成の原料を準備した。それぞれの原料から、前述のガスアトマイズ法にて粉末を製作した。この粉末を分級し、粒径が20μ

m以下の粉末を負極用粒子とした。この粒子に、10 mass%の導電材（アセチレンブラック）、15 mass%の結着材（ポリイミド）及び10 mass%の溶媒（N-メチルピロリドン）を乳鉢で混合し、スラリーを得た。このスラリーを、集電体である銅箔の上に塗布し、真空乾燥機で減圧乾燥した。この乾燥によって溶媒を蒸発させ、活物質層を得た。この活物質層及び銅箔を、ハンドプレスにて押圧した。この活物質層及び銅箔をコイン型セルに適した形状に打ち抜き、負極を得た。

[0055] 電解液として、エチレンカーボネートとジメトキシエタンとの混合溶媒を準備した。両者の質量比は、5：5であった。さらに、電解質として、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を準備した。この電解質の濃度は、電解液1リットルに対して1モルである。この電解質を、電解液に溶解させた。

[0056] コイン型セルに適した形状のセパレータ及び正極を、準備した。この正極は、リチウムからなる。減圧下で電解液にセパレータを浸漬し、5時間放置して、セパレータに電解液を十分に浸透させた。

[0057] 槽に、負極、セパレータ及び正極を組み込んだ。槽に電解液を充填し、コイン型セルを得た。

[0058] 下記の表1において、No. 1～11は本発明の実施例に係る負極材料の組成であり、No. 12～27は比較例に係る負極材料の組成である。

[0059]

[表1]

表1 組成 (at. %)																														
No.	Si	Cr	Ti	Al	Sn	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Mo	W	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	C	B	P	Ag	Zn	In	Ga	Ge	Pb	Bi	S	Se	
1	Bal.	12.5	10.1	2.2	1.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	Bal.	23.9	0.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	Bal.	2.2	23.8	3.5	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	Bal.	14.5	10.5	0.0	12.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	Bal.	6.0	19.2	3.6	10.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6	Bal.	25.6	0.0	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7	Bal.	14.3	13.7	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	Bal.	19.8	6.4	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9	Bal.	13.8	14.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	Bal.	12.0	11.9	4.5	3.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
11	Bal.	20.1	4.0	0.0	7.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
12	Bal.	10.5	10.5	2.2	1.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
13	Bal.	5.9	19.1	3.8	11.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
14	Bal.	1.0	23.9	3.5	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	Bal.	13.8	14.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
16	Bal.	20.5	5.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
17	Bal.	6.3	16.5	4.7	11.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
18	Bal.	15.0	11.0	0.0	12.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
19	Bal.	11.1	10.1	3.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
20	Bal.	15.4	9.8	8.8	6.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
21	Bal.	1.0	23.0	4.5	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
22	Bal.	12.5	13.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
23	Bal.	15.1	10.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
24	Bal.	6.0	17.1	9.7	6.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
25	Bal.	9.2	17.0	0.0	11.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
26	Bal.	0.0	24.8	3.5	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
27	Bal.	0.0	26.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

[0060] 上記コイン型セルにて、温度が25℃であり、電流値が1/10Cである

条件で、正極と負極との電位差が0 Vとなるまで充電を行った。その後、電位差が2 Vとなるまで放電を行った。この充電及び放電を、50サイクル繰り返した。初期の放電容量X及び50サイクルの充電及び放電を繰り返した後の放電容量Yを測定した。放電容量Xに対する放電容量Yの比率（維持率）を算出した。放電容量X及び維持率が、下記の表2に示されている。

[0061] 初回の充電容量と初回の放電容量とを測定した。初回の充電容量に対する初回の放電容量の比率（初回クーロン効率）を算出した。この結果が、下記の表2に示されている。

[0062] 初期の負極の活物質層の厚さと、50サイクルの充電及び放電を繰り返した後の負極の活物質層の厚さとを測定した。初期の厚さに対する充放電後の厚さの比率（負極膨張率）を算出した。この結果が、下記の表2に示されている。

[0063]

[表2]

表2 評価結果										
No.	P1 (%)	R1	R2	P2 (%)	TCF (%)	TNF (%)	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)	初回クーロン効率 (%)	負極膨張率 (%)
1	26.6	0.470	0.150	112.5	0.0	0.0	930	93.2	89.2	162
2	27.9	0.857	0.143	118.7	0.0	0.0	980	92.0	86.7	145
3	32.0	0.069	0.188	130.8	0.0	0.0	620	93.4	85.3	135
4	37.0	0.392	0.324	132.0	0.0	0.0	660	92.6	83.7	127
5	39.1	0.153	0.355	134.9	0.0	0.0	590	93.9	81.7	131
6	27.7	0.924	0.076	125.0	0.0	0.0	790	92.7	85.5	151
7	28.1	0.509	0.004	134.5	0.0	0.0	520	96.7	81.8	145
8	26.3	0.753	0.004	125.9	0.0	0.0	730	95.7	85.3	146
9	28.2	0.489	0.007	134.6	0.0	0.0	590	96.7	83.4	135
10	31.5	0.381	0.241	122.3	0.0	0.0	810	92.4	86.7	135
11	32.0	0.628	0.247	123.6	0.0	0.0	820	92.6	86.8	134
12	25.0	0.420	0.160	104.8	0.0	0.0	1200	93.2	90.8	187
13	40.1	0.147	0.377	135.1	0.0	0.0	480	94.9	78.4	128
14	30.9	0.032	0.194	125.5	0.0	0.0	710	88.2	86.7	143
15	28.1	0.491	0.000	134.9	0.0	0.0	510	93.9	79.6	141
16	25.9	0.792	0.000	124.3	0.0	0.0	770	93.6	79.4	151
17	38.8	0.162	0.412	125.4	0.0	0.0	780	89.9	84.1	140
18	38.0	0.395	0.316	136.8	0.0	0.0	440	96.0	82.5	123
19	24.7	0.449	0.142	105.3	0.0	0.0	1300	92.3	91.6	197
20	40.4	0.381	0.376	136.2	0.0	0.0	480	94.0	79.3	133
21	30.0	0.033	0.200	121.2	0.0	0.0	800	87.7	86.5	147
22	26.0	0.481	0.000	124.8	0.0	0.0	680	95.6	79.7	162
23	25.9	0.583	0.000	124.3	0.0	0.0	730	92.7	79.8	159
24	38.8	0.155	0.405	126.6	0.0	0.0	680	89.1	85.5	135
25	37.2	0.247	0.296	136.8	0.0	0.0	440	95.1	83.3	136
26	30.8	0.000	0.195	125.0	0.0	0.0	830	88.1	85.1	133
27	26.5	0.000	0.019	125.3	0.0	0.0	750	88.1	85.0	154

[0064] 比較例 1 2 に係るセルは、比率 P 1 の値が小さいため負極膨張率が多い。比較例 1 3 に係るセルは、比率 P 1 及び比率 P 2 の値が大きいため、放電容量に劣り、かつ初回クーロン効率に劣る。比較例 1 4 に係るセルは、比 R 1 の値が小さいため容量維持率に劣る。比較例 1 5 及び 1 6 に係るセルは、比 R 2 の値が小さいため、初回クーロン効率に劣る。比較例 1 7 に係るセルは、比 R 2 の値が大きいため、容量維持率に劣る。比較例 1 8 に係るセルは、比率 P 2 の値が大きいため、放電容量に劣る。比較例 1 9 に係るセルは、比率 P 1 の値が小さいため、負極膨張率に劣る。比較例 2 0 に係るセルは、

比率P 1 及び比率P 2 の値が大きいため、放電容量に劣り、かつ初回クーロン効率に劣る。比較例 2 1 に係るセルは、比R 1 の値が小さいため、容量維持率に劣る。比較例 2 2 及び 2 3 に係るセルは、比R 2 の値が小さいため、初回クーロン効率に劣る。比較例 2 4 に係るセルは、比R 2 の値が大きいため、容量維持率に劣る。比較例 2 5 に係るセルは、比率P 2 が大きいため、放電容量に劣る。比較例 2 6 及び 2 7 に係るセルは、比R 1 の値が小さいため、容量維持率に劣る。

[0065] [実験B]

T C F に属する元素又はT N F に属する元素を含む合金により、実験を行った。この実験には、実験Aと同様、二極式コイン型セルが用いられた。

[0066] まず、表3及び4に示された組成の原料を準備した。それぞれの原料から、前述のガスアトマイズ法にて粉末を製作した。この粉末を分級し、粒径が $106\mu\text{m}$ 以下の粉末を得た。この粉末を、クロム鋼製の硬質球と共に金属製容器に投入し、遊星ボールミル装置に装着して30時間の攪拌を行った。得られた粉末を負極用粒子とした。この粒子を用い、実験Aと同様の方法にて、コイン型セルを得た。

[0067] 下記の表3及び4において、No. 28～62は本発明の実施例に係る負極材料の組成であり、No 63～72は比較例に係る負極材料の組成である。

[0068]

[表3]

表3 組成 (at.%)

No.	Si	Cr	Ti	Al	Sn	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Mo	W	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	C	B	P	Ag	Zn	In	Ga	Ge	Pb	Bi	S	Se
28	Bal.	4.8	8.5	3.4	2.8	9.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
29	Bal.	6.9	10.0	4.6	0.0	0.0	7.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
30	Bal.	11.0	8.5	2.4	1.0	0.0	0.0	2.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
31	Bal.	9.3	12.0	0.0	7.7	0.0	0.0	0.0	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
32	Bal.	10.2	10.0	6.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
33	Bal.	16.0	3.6	2.0	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
34	Bal.	21.0	0.0	0.1	6.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
35	Bal.	12.5	6.0	4.8	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
36	Bal.	12.0	6.1	4.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
37	Bal.	17.6	0.0	0.1	9.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
38	Bal.	10.0	7.4	4.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	13.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
39	Bal.	2.3	16.9	5.1	3.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
40	Bal.	11.9	5.3	2.4	0.0	0.6	0.0	0.0	1.1	1.4	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0	4.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
41	Bal.	11.0	3.9	8.0	0.5	0.0	1.0	1.3	0.0	0.0	1.0	1.0	0.8	0.0	1.1	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
42	Bal.	11.6	7.5	0.0	0.5	1.8	2.9	0.0	1.2	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
43	Bal.	17.8	9.0	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
44	Bal.	5.2	19.0	1.0	3.9	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
45	Bal.	10.1	12.0	3.5	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
46	Bal.	13.5	14.3	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
47	Bal.	16.2	6.0	1.6	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
48	Bal.	20.3	0.0	7.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
49	Bal.	4.9	15.2	6.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
50	Bal.	7.3	13.6	0.0	8.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

[0069] [表4]

表4 組成 (at. %)

No.	Si	Cr	Ti	Al	Sn	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Mo	W	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	C	B	P	Ag	Zn	In	Ga	Ge	Pb	Bi	S	Se
51	Bal.	16.3	4.3	6.1	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.6	0.0	0.0	0.0	0.0
52	Bal.	20.4	0.0	4.9	2.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.1	0.0	0.0	0.0
53	Bal.	15.0	7.4	4.5	2.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.6	0.0
54	Bal.	16.0	7.6	4.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
55	Bal.	11.5	8.7	0.1	4.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.5
56	Bal.	15.1	8.6	2.1	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0	0.9	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	1.1
57	Bal.	15.2	7.8	2.6	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.4	0.0	0.9	0.1	0.1	0.0	0.3	0.0
58	Bal.	15.3	7.5	2.7	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0	0.3
59	Bal.	11.1	10.3	1.0	0.6	1.6	0.0	0.0	0.0	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
60	Bal.	15.4	9.1	0.0	0.6	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	3.1	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
61	Bal.	13.2	9.9	2.1	1.0	0.0	0.0	0.8	0.1	0.0	0.2	0.0	0.1	0.0	0.0	1.0	0.3	0.0	1.0	0.9	0.0	1.8	0.1	0.3	0.3	0.4	0.0	0.1	0.1
62	Bal.	18.1	0.0	5.1	0.1	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0	2.5	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
63	Bal.	10.0	8.5	2.4	1.0	0.0	0.0	2.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
64	Bal.	2.3	16.9	10.2	3.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
65	Bal.	1.5	16.9	5.1	3.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
66	Bal.	13.5	14.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
67	Bal.	11.0	1.0	12.1	0.5	0.0	1.0	1.3	0.0	0.0	1.0	1.0	0.8	0.0	1.1	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
68	Bal.	14.5	14.3	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
69	Bal.	11.1	5.3	1.0	0.6	6.0	0.0	0.0	0.0	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0	0.0	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
70	Bal.	11.1	5.7	0.0	0.6	0.0	4.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.2	0.0	2.9	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	3.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
71	Bal.	13.2	9.9	2.1	1.0	0.0	0.0	0.8	0.1	0.0	0.2	0.0	0.1	0.0	0.0	1.0	0.3	0.0	1.0	1.4	0.0	1.8	0.1	0.3	0.3	0.4	0.0	0.1	0.1
72	Bal.	18.1	0.0	5.1	0.1	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	0.0	3.1	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

[0070] 上記コイン型セルを用い、実験Aと同様にして、放電容量、容量維持率、初回クーロン効率及び負極膨張率を測定した。この結果が、下記の表5及び6に示されている。

[0071] [表5]

表5 評価結果										
No.	P1 (%)	R1	R2	P2 (%)	TCF (%)	TNF (%)	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)	初回クーロン効率 (%)	負極膨張率 (%)
28	28.6	0.168	0.217	113.7	9.1	0.0	900	92.8	88.0	157
29	28.6	0.241	0.161	119.8	7.1	0.0	960	95.4	88.2	156
30	25.6	0.430	0.133	110.0	2.7	0.0	1090	93.8	89.9	164
31	30.7	0.303	0.251	118.1	1.7	0.0	1000	92.0	86.9	142
32	27.8	0.367	0.245	107.6	0.8	0.0	1250	91.7	89.6	155
33	25.5	0.627	0.137	109.1	2.4	0.0	1220	91.8	91.0	169
34	28.4	0.739	0.218	112.8	1.2	0.0	1080	93.2	90.1	150
35	29.8	0.419	0.245	115.3	4.0	0.0	920	92.5	88.1	141
36	31.5	0.381	0.137	134.9	9.1	0.0	560	97.2	84.2	131
37	33.8	0.521	0.275	126.9	6.9	0.0	680	95.3	85.9	145
38	31.2	0.321	0.224	123.2	6.8	0.0	720	95.8	87.3	135
39	35.0	0.066	0.257	134.0	6.8	0.0	530	94.3	84.0	129
40	25.1	0.474	0.096	111.4	5.5	0.0	1160	92.6	88.2	163
41	30.2	0.365	0.282	112.4	6.8	0.0	1140	91.8	89.3	147
42	28.5	0.407	0.018	134.9	8.9	0.0	590	98.2	83.4	141
43	28.9	0.617	0.035	134.8	1.1	0.0	590	93.9	83.8	145
44	32.7	0.159	0.150	132.4	2.1	1.5	650	97.4	84.0	137
45	30.1	0.336	0.216	114.1	0.0	1.5	1100	92.4	89.7	142
46	29.4	0.459	0.014	135.0	0.0	1.2	500	95.8	83.7	141
47	30.2	0.536	0.185	114.6	0.0	2.4	1080	95.3	88.7	145
48	30.7	0.661	0.244	107.8	0.0	2.9	1250	94.5	90.5	147
49	28.5	0.172	0.228	104.9	0.0	1.9	1260	92.3	90.8	161
50	33.8	0.216	0.249	113.2	0.0	4.5	910	95.1	88.2	158

[0072]

[表6]

表6 評価結果										
No.	P1 (%)	R1	R2	P2 (%)	TCF (%)	TNF (%)	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)	初回クーロン効率 (%)	負極膨張率 (%)
51	33.4	0.488	0.246	111.7	0.0	4.6	940	93.1	89.0	155
52	30.7	0.664	0.235	108.2	0.0	3.1	1240	91.7	89.5	155
53	31.8	0.472	0.214	116.9	0.0	2.6	840	91.8	87.6	143
54	28.6	0.559	0.147	118.3	0.0	0.8	900	92.0	87.7	157
55	28.2	0.408	0.160	105.0	0.0	3.5	1260	91.4	91.7	161
56	30.8	0.490	0.104	120.9	0.0	3.9	930	95.1	87.9	147
57	29.4	0.517	0.129	116.8	0.0	2.6	840	95.5	88.6	158
58	30.5	0.502	0.138	117.1	0.0	3.5	880	92.8	87.1	140
59	31.6	0.351	0.051	132.7	5.2	3.4	520	97.9	83.5	137
60	31.6	0.487	0.019	135.0	2.7	3.8	510	96.8	83.8	131
61	33.0	0.400	0.094	127.6	1.8	5.0	660	94.0	84.0	145
62	29.7	0.609	0.175	108.4	2.6	3.8	1010	91.7	91.2	154
63	24.6	0.407	0.138	105.2	2.7	0.0	1070	93.2	90.3	202
64	40.1	0.057	0.351	139.1	6.8	0.0	460	93.9	78.2	134
65	34.2	0.044	0.263	130.1	6.8	0.0	610	89.1	83.8	136
66	29.0	0.466	0.000	134.6	0.0	1.2	510	96.7	78.5	142
67	31.4	0.351	0.402	102.6	6.8	0.0	1380	88.7	91.4	160
68	30.4	0.477	0.013	139.8	0.0	1.2	420	97.4	82.5	127
69	31.6	0.351	0.051	132.7	10.2	3.4	640	89.9	83.1	127
70	31.5	0.352	0.019	134.5	10.3	3.8	570	89.1	82.2	125
71	33.5	0.394	0.093	128.1	1.8	5.5	620	89.4	84.3	134
72	31.5	0.575	0.165	110.2	2.6	5.6	1140	89.2	89.9	153

[0073] 比較例 6 3 に係るセルは、比率 P 1 の値が小さいため負極膨張率に劣る。比較例 6 4 に係るセルは、比率 P 1 及び比率 P 2 の値が大きいため、放電容量に劣り、かつ初回クーロン効率に劣る。比較例 6 5 に係るセルは、比 R 1 が小さいため、容量維持率に劣る。比較例 6 6 に係るセルは、比 R 2 が小さいため、初回クーロン効率に劣る。比較例 6 7 に係るセルは、比 R 2 の値が大きいため、容量維持率に劣る。比較例 6 8 に係るセルは、比率 P 2 の値が大きいため、放電容量に劣る。比較例 6 9 及び 7 0 に係るセルは、TCF の

合計含有率が大きいため、容量維持率に劣る。比較例 7 1 及び 7 2 に係るセルは、T N F の合計含有率が大きいため、容量維持率が劣る。

[0074] [実験 C]

[実施例 7 3]

実験 B の実施例 6 1 と同様にして、粒径が $106\ \mu\text{m}$ 以下の粉末を得た。この粉末と、天然黒鉛粉末とを金属製容器に投入した。両粉末の質量混合比は、 $97/3$ である。この容器に、さらにクロム鋼製の硬質球を投入し、遊星ボールミル装置に装着して 30 時間の攪拌を行った。得られた粉末を負極用粒子とした。この粒子を用い、実験 A と同様の方法にて、コイン型セルを得た。

[0075] [実施例 7 4]

天然黒鉛粉末に代えて亜鉛粉末を用い、粉末の質量混合比を $80/20$ とした他は実施例 7 3 と同様にして、実施例 7 4 のコイン型セルを得た。

[0076] [実施例 7 5]

天然黒鉛粉末に代えて SiO_2 の粉末を用い、粉末の質量混合比を $92/8$ とした他は実施例 7 3 と同様にして、実施例 7 5 のコイン型セルを得た。

[0077] 上記コイン型セルを用い、実験 A と同様にして、放電容量、容量維持率、初回クーロン効率及び負極膨張率を測定した。実施例 7 3 に係るセルでは、放電容量は $640\ \text{mAh/g}$ であり、容量維持率は 96.2% であり、初回クーロン効率は 84.2% であり、負極膨張率は 142% であった。実施例 7 4 に係るセルでは、放電容量は $570\ \text{mAh/g}$ であり、容量維持率は 93.0% であり、初回クーロン効率は 85.0% であり、負極膨張率は 150% であった。さらに、実施例 7 5 に係るセルでは、放電容量は $620\ \text{mAh/g}$ であり、容量維持率は 94.5% であり、初回クーロン効率は 81.0% であり、負極部膨張率は 138% であった。実施例 7 3 ～ 7 5 に係るセルは、諸性能に優れている。

[0078] [考察]

実験 A ～ C の結果から、本発明の優位性は明らかである。

産業上の利用可能性

[0079] 以上説明された負極は、リチウムイオン二次電池のみならず、全固体リチウムイオン二次電池、ハイブリットキャパシタ等の蓄電デバイスにも適用されうる。

符号の説明

[0080] 2・・・リチウムイオン二次電池
6・・・電解液
8・・・セパレータ
10・・・正極
12・・・負極
18・・・集電体
20・・・活物質層
22・・・粒子

請求の範囲

[請求項1]

S i 系合金からなり、

前記 S i 系合金が、

C r、A l、S n、T i、Z r、H f、V、N b、T a、M o、W、M n、F e、C o、N i、C u、C、B、P、A g、Z n、I n、G a、G e、P b、B i、S 及び S e からなる群から選択される 2 種以上の元素を含んでおり、残部が S i 及び不可避免的不純物であり、

T C F (%) が下記数式 (I) で定義され、T N F (%) が下記数式 (II) で定義されるとき、前記 S i 系合金が下記数式 (1) から (6) を満たす、蓄電デバイスの負極材料。

$$(I) \quad T C F \% = Z r \% + H f \% + V \% + N b \% + T a \% + M o \% + W \% + M n \% + F e \% + C o \% + N i \% / 2 + C u \% / 3$$

$$(II) \quad T N F \% = C \% + B \% + P \% + A g \% + Z n \% + I n \% + G a \% + G e \% + P b \% + B i \% + S \% + S e \%$$

$$(1) \quad 25 \% < C r \% + T i \% + A l \% + S n \% + T C F \% + T N F \% \leq 40 \%$$

$$(2) \quad 0.05 \leq C r \% / (C r \% + T i \% + A l \% + S n \% + T C F \% + T N F \%)$$

$$(3) \quad 0.002 \leq (A l \% + S n \%) / (C r \% + T i \% + A l \% + S n \% + T C F \% + T N F \%) \leq 0.400$$

$$(4) \quad 4.8 \times (C r \% + T i \% + T C F \%) + (A l \% + S n \% + T N F \%) \leq 135 \%$$

$$(5) \quad T C F \% < 10 \%$$

$$(6) \quad T N F \% \leq 5 \%$$

[請求項2]

S i 系合金と、

炭素材料、導電性金属粉末、酸化物粉末、及びセラミックス粉末から選択されるいずれか一種以上の粉末との複合化材料からなり、

前記S i系合金が、

C r、A l、S n、T i、Z r、H f、V、N b、T a、M o、W、M n、F e、C o、N i、C u、C、B、P、A g、Z n、I n、G a、G e、P b、B i、S及びS eからなる群から選択される2種以上の元素を含んでおり、残部がS i及び不可避免的不純物であり、

T C F (%)が下記数式(Ⅰ)で定義され、T N F (%)が下記数式(Ⅱ)で定義されるとき、前記S i系合金が下記数式(1)から(6)を満たす、蓄電デバイスの負極材料。

$$(Ⅰ) \quad T C F \% = Z r \% + H f \% + V \% + N b \% + T a \% + M o \% + W \% + M n \% + F e \% + C o \% + N i \% / 2 + C u \% / 3$$

$$(Ⅱ) \quad T N F \% = C \% + B \% + P \% + A g \% + Z n \% + I n \% + G a \% + G e \% + P b \% + B i \% + S \% + S e \%$$

$$(1) \quad 25 \% < C r \% + T i \% + A l \% + S n \% + T C F \% + T N F \% \leq 40 \%$$

$$(2) \quad 0.05 \leq C r \% / (C r \% + T i \% + A l \% + S n \% + T C F \% + T N F \%)$$

$$(3) \quad 0.002 \leq (A l \% + S n \%) / (C r \% + T i \% + A l \% + S n \% + T C F \% + T N F \%) \leq 0.400$$

$$(4) \quad 4.8 \times (C r \% + T i \% + T C F \%) + (A l \% + S n \% + T N F \%) \leq 135 \%$$

$$(5) \quad T C F \% < 10 \%$$

$$(6) \quad T N F \% \leq 5 \%$$

[請求項3]

請求項1または2に記載の蓄電デバイスの負極材料の製造方法であって、前記S i系合金の溶湯を、100℃/s以上の速度で冷却して凝固させる工程を含む、製造方法。

[請求項4]

請求項1に記載の蓄電デバイスの負極材料の製造方法であって、少なくとも前記S i系合金の粉末又はリボンと硬質球とを容器内で攪拌し、該S i系合金の粉末又はリボンを粉砕する工程を含む、製造方法

。

[請求項5] 請求項2に記載の蓄電デバイスの負極材料の製造方法であって、前記S i系合金の粉末又はリボンと、硬質球と、炭素材料、導電性金属粉末、酸化物粉末、及びセラミックス粉末から選択されるいずれか一種以上の粉末とを容器内で攪拌し、該S i系合金の粉末又はリボンを前記いずれか一種以上の粉末と複合化する工程を含む、製造方法。

[請求項6] 集電体と、この集電体の表面に固着した多数の粒子とを備えており、

前記粒子が、S i系合金からなり、

前記S i系合金が、C r、A l、S n、T i、Z r、H f、V、N b、T a、M o、W、M n、F e、C o、N i、C u、C、B、P、A g、Z n、I n、G a、G e、P b、B i、S及びS eからなる群から選択される2種以上の元素を含んでおり、残部がS i及び不可避免の不純物であり、

T C F (%)が下記数式(Ⅰ)で定義され、T N F (%)が下記数式(Ⅱ)で定義されるとき、前記S i系合金が下記数式(Ⅰ)から(Ⅵ)を満たす、蓄電デバイスの負極。

$$(Ⅰ) \quad T C F \% = Z r \% + H f \% + V \% + N b \% + T a \% + M o \% + W \% + M n \% + F e \% + C o \% + N i \% / 2 + C u \% / 3$$

$$(Ⅱ) \quad T N F \% = C \% + B \% + P \% + A g \% + Z n \% + I n \% + G a \% + G e \% + P b \% + B i \% + S \% + S e \%$$

$$(Ⅰ) \quad 25 \% < C r \% + T i \% + A l \% + S n \% + T C F \% + T N F \% \leq 40 \%$$

$$(Ⅱ) \quad 0.05 \leq C r \% / (C r \% + T i \% + A l \% + S n \% + T C F \% + T N F \%)$$

$$(Ⅲ) \quad 0.002 \leq (A l \% + S n \%) / (C r \% + T i \% + A l \% + S n \% + T C F \% + T N F \%) \leq 0.400$$

$$(Ⅳ) \quad 4.8 \times (C r \% + T i \% + T C F \%) + (A l \% + S n \%$$

$$+TNF\%) \leq 135\%$$

$$(5) TCF\% < 10\%$$

$$(6) TNF\% \leq 5\%$$

[請求項7]

正極と負極とを備えており、

前記負極が、集電体と、この集電体の表面に固着した多数の粒子とを備えており、

前記粒子が、Si系合金からなり、

前記Si系合金が、Cr、Al、Sn、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、C、B、P、Ag、Zn、In、Ga、Ge、Pb、Bi、S及びSeからなる群から選択される2種以上の元素を含んでおり、残部がSi及び不可避免的不純物であり、

TCF(%)が下記数式(I)で定義され、TNF(%)が下記数式(II)で定義されるとき、前記Si系合金が下記数式(1)から(6)を満たす、蓄電デバイス。

$$(I) TCF\% = Zr\% + Hf\% + V\% + Nb\% + Ta\% + Mo\% + W\% + Mn\% + Fe\% + Co\% + Ni\% / 2 + Cu\% / 3$$

$$(II) TNF\% = C\% + B\% + P\% + Ag\% + Zn\% + In\% + Ga\% + Ge\% + Pb\% + Bi\% + S\% + Se\%$$

$$(1) 25\% < Cr\% + Ti\% + Al\% + Sn\% + TCF\% + TNF\% \leq 40\%$$

$$(2) 0.05 \leq Cr\% / (Cr\% + Ti\% + Al\% + Sn\% + TCF\% + TNF\%)$$

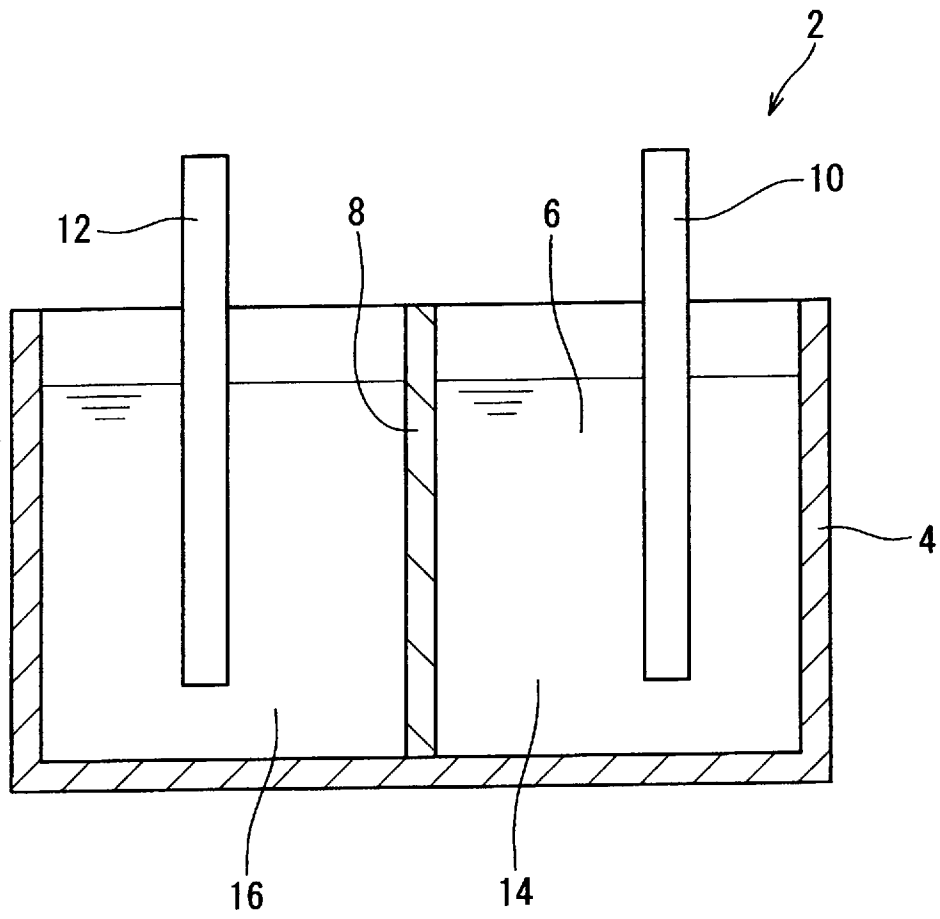
$$(3) 0.002 \leq (Al\% + Sn\%) / (Cr\% + Ti\% + Al\% + Sn\% + TCF\% + TNF\%) \leq 0.400$$

$$(4) 4.8 \times (Cr\% + Ti\% + TCF\%) + (Al\% + Sn\% + TNF\%) \leq 135\%$$

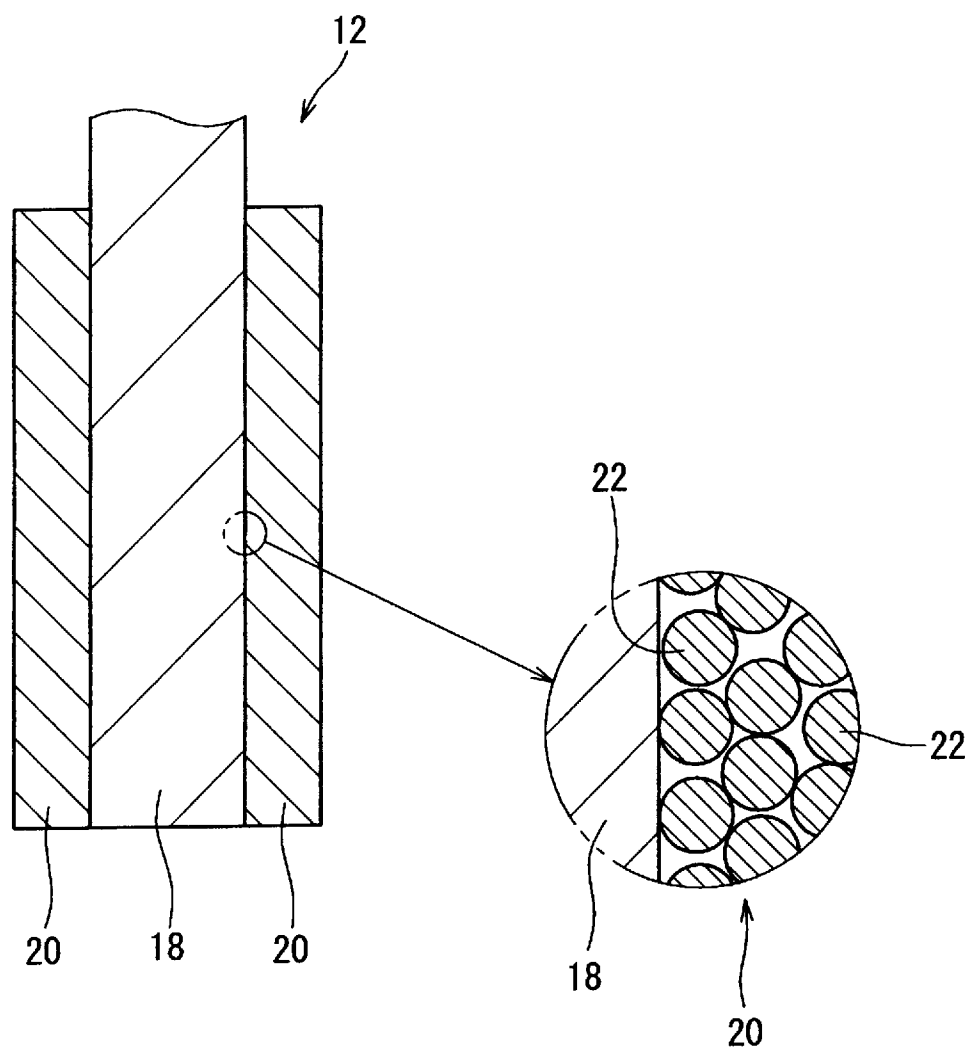
$$(5) TCF\% < 10\%$$

(6) $T N F \% \leq 5 \%$

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/057011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/38(2006.01)i, B22F9/08(2006.01)i, B22F9/10(2006.01)i, C22C13/00(2006.01)i, C22C14/00(2006.01)i, C22C27/06(2006.01)i, H01G11/50(2013.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/38, B22F9/08, B22F9/10, C22C13/00, C22C14/00, C22C27/06, H01G11/50, H01M4/134, H01M4/66

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 <u>Y</u>	JP 2010-108945 A (Ube Industries, Ltd.), 13 May 2010 (13.05.2010), paragraphs [0029] to [0099] & US 6235427 B1	1-7 <u>2, 5</u>
X <u>Y</u>	JP 2012-156028 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 16 August 2012 (16.08.2012), paragraphs [0008] to [0034] (Family: none)	1, 3, 4, 6, 7 <u>2, 5</u>

☐ 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
25 May 2015 (25.05.15)

Date of mailing of the international search report
02 June 2015 (02.06.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/38(2006.01)i, B22F9/08(2006.01)i, B22F9/10(2006.01)i, C22C13/00(2006.01)i, C22C14/00(2006.01)i, C22C27/06(2006.01)i, H01G11/50(2013.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/38, B22F9/08, B22F9/10, C22C13/00, C22C14/00, C22C27/06, H01G11/50, H01M4/134, H01M4/66

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 Y	JP 2010-108945 A（宇部興産株式会社）2010.05.13, 段落【0029】－【0099】 & US 6235427 B1	1-7 2, 5
X Y	JP 2012-156028 A（出光興産株式会社）2012.08.16, 段落【0008】－【0034】（ファミリーなし）	1, 3, 4, 6, 7 2, 5

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 6 . 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）

太田 一平

4 X

3 8 4 1

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