

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6028811号
(P6028811)

(45) 発行日 平成28年11月24日(2016.11.24)

(24) 登録日 平成28年10月28日(2016.10.28)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/134	(2010.01) HO 1 M 4/134
HO 1 M 4/38	(2006.01) HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/62	(2006.01) HO 1 M 4/62 Z
C 22 C 13/00	(2006.01) C 22 C 13/00
C 22 C 18/00	(2006.01) C 22 C 18/00

請求項の数 14 (全 48 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-548570 (P2014-548570)
 (86) (22) 出願日 平成25年11月19日 (2013.11.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/081132
 (87) 国際公開番号 WO2014/080892
 (87) 国際公開日 平成26年5月30日 (2014.5.30)
 審査請求日 平成27年5月27日 (2015.5.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-256871 (P2012-256871)
 (32) 優先日 平成24年11月22日 (2012.11.22)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003997
 日産自動車株式会社
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
 (74) 代理人 110000671
 八田国際特許業務法人
 (72) 発明者 山本 健介
 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
 (72) 発明者 渡邊 学
 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
 (72) 発明者 三木 文博
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウムイオン二次電池用負極、及びこれを用いたリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電体と、前記集電体の表面に配置された負極活物質、導電助剤、およびバインダを含む電極層と、を有するリチウムイオン二次電池用負極であって、

前記負極活物質が、質量比で、Siが33質量%以上50質量%以下、Znが0質量%超46質量%以下、Vが21質量%以上67質量%以下の領域内の成分を含有し、残部が0質量%以上0.5質量%未満の不可避不純物であり、Si、Zn、Vおよび不可避不純物の合計が100質量%である合金を含み、

前記バインダが、2.10GPa以上7.00GPa以下のE弾性率(JIS K 7163に規定される引張試験方法に準じて測定)を有する樹脂を含む、リチウムイオン二次電池用負極。

10

【請求項 2】

前記負極活物質が、
 質量比で、Siが33質量%以上47質量%以下、Znが11質量%以上27質量%以下、Vが33質量%以上56質量%以下の領域内の成分を含有し、残部が不可避不純物である合金を含む、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項 3】

集電体と、前記集電体の表面に配置された負極活物質、導電助剤、およびバインダを含む電極層と、を有するリチウムイオン二次電池用負極であって、

前記負極活物質が、質量比で、Siが23質量%超64質量%未満、Znが0質量%超

20

6.5 質量%未満、Snが4質量%以上3.4質量%未満の領域内の成分を含有し、残部が0質量%以上0.5質量%未満の不可避不純物であり、Si、Zn、Snおよび不可避不純物の合計が100質量%である合金を含み、

前記バインダが、2.10GPa以上7.00GPa以下のE弾性率(JIS K 7163に規定される引張試験方法に準じて測定)を有する樹脂を含む、リチウムイオン二次電池用負極。

【請求項4】

前記Znの含有量が2.7質量%超6.1質量%未満である、請求項3に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項5】

前記Znの含有量が3.8質量%超であり、前記Snの含有量が2.4質量%未満である、請求項4に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項6】

前記Siの含有量が2.4質量%以上3.8質量%未満である、請求項4に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項7】

集電体と、前記集電体の表面に配置された負極活性物質、導電助剤、およびバインダを含む電極層と、を有するリチウムイオン二次電池用負極であって、

前記負極活性物質が、質量比で、Siが2.3質量%超4.4質量%未満、Znが0質量%超6.5質量%未満、Snが3.4質量%以上5.8質量%以下の領域内の成分を含有し、残部が0質量%以上0.5質量%未満の不可避不純物であり、Si、Zn、Snおよび不可避不純物の合計が100質量%である合金を含み、

前記バインダが、2.10GPa以上7.00GPa以下のE弾性率(JIS K 7163に規定される引張試験方法に準じて測定)を有する樹脂を含む、リチウムイオン二次電池用負極。

【請求項8】

前記Siの含有量が3.4質量%未満である、請求項7に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項9】

前記Siの含有量が3.8質量%未満であり、前記Znの含有量が2.7質量%超であり、前記Snの含有量が4.0質量%未満である、請求項7に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項10】

前記Siの含有量が2.9質量%未満であり、前記Snの含有量が4.0質量%以上である、請求項7に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項11】

前記樹脂のE弾性率が2.10GPa以上7.00GPa以下である、請求項1~10のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項12】

前記樹脂のE弾性率が3.30GPa以上3.73GPa以下である、請求項11に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項13】

前記樹脂が、ポリイミド、ポリアミドイミドおよびポリアミドからなる群から選択される1種または2種以上である、請求項1~12のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項14】

請求項1~13のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極を含む、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、電気デバイス用負極、及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及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、燃料電池車及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。10

【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、及び高いエネルギーを有することが求められている。従って、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しており、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性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性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。20

【0005】

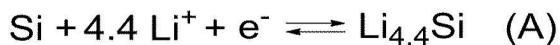
従来、リチウムイオン二次電池の負極には充放電サイクルの寿命やコスト面で有利な炭素・黒鉛系材料が用いられてきた。しかし、炭素・黒鉛系の負極材料ではリチウムイオンの黒鉛結晶中の吸蔵・放出により充放電がなされるため、最大リチウム導入化合物であるLiC₆から得られる理論容量372mA h / g以上の充放電容量が得られないという欠点がある。このため、炭素・黒鉛系負極材料で車両用途の実用化レベルを満足する容量、エネルギー密度を得るのは困難である。

【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(1)のように1molあたり4.4molのリチウムイオンを吸蔵放出し、Li_{2.2}Si₅(=Li_{4.4}Si)においては理論容量2100mA h / gである。さらに、Si重量当たりで算出した場合、3200mA h / g(参考例Cのサンプル42参照)もの初期容量を有する。30

【0007】

【化1】



【0008】

しかしながら、負極にLiと合金化する材料を用いたリチウムイオン二次電池は、充放電時の負極での膨張収縮が大きい。例えば、Liイオンを吸蔵した場合の体積膨張は、黒鉛材料では約1.2倍であるのに対し、Si材料ではSiとLiが合金化する際、アモルファス状態から結晶状態へ転移し大きな体積変化(約4倍)を起こすため、電極のサイクル寿命を低下させる問題があった。また、Si負極活性物質の場合、容量とサイクル耐久性はトレードオフの関係であり、高容量を示しつつ高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。40

【0009】

こうした問題を解決すべく、式；Si_xM_yAl_zを有するアモルファス合金を含む、リチウムイオン二次電池用の負極活性物質が提案されている(例えば、特許文献1参照)。ここで、式中x、y、zは原子パーセント値を表し、x+y+z=100、x=55、y<22、z>0、Mは、Mn、Mo、Nb、W、Ta、Fe、Cu、Ti、V、Cr、N50

i、Co、Zr、及びYの少なくとも1種からなる金属である。かかる特許文献1に記載の発明では、段落「0018」に金属Mの含有量を最小限にすることで、高容量の他に、良好なサイクル寿命を示すことが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特表2009-517850号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、上記特許文献1に記載の式； $Si_xM_yAl_z$ を有するアモルファス合金を有する負極を用いたリチウムイオン二次電池の場合、良好なサイクル特性を示すことができるとされているものの、初期容量が十分とはいえなかった。またサイクル特性も十分なものとはいえなかった。

【0012】

そこで、本発明の目的は、高いサイクル特性を維持しつつ、かつ、初期容量も高くバランスよい特性を示すリチウムイオン二次電池等の電気デバイス用負極を提供することにある。

【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、所定の3元系Si合金と、所定範囲のE弾性率を有する樹脂をバインダとして用いることによって、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0014】

すなわち、本発明は、集電体と、前記集電体の表面に配置された負極活物質、導電助剤、およびバインダを含む電極層と、を有する電気デバイス用負極に関する。この際、負極活物質が、下記式(1)：

【0015】

【化2】



【0016】

(上記式(1)において、

Mは、V、Sn、Al、Cおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの金属であり、

Aは、不可避不純物であり、

x、y、z、およびaは、質量%の値を表し、この際、 $0 < x < 100$ 、 $0 < y < 100$ 、 $0 < z < 100$ 、および $0 < a < 0.5$ であり、 $x + y + z + a = 100$ である。)で表される合金を含む点に特徴がある。また、バインダが、1.00GPa超7.40GPa未満のE弾性率を有する樹脂を含む点にも特徴がある。

【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】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3】本発明の電気デバイス用負極が有する負極活物質を構成するSi-Zn-V系合金の組成範囲と共に、参考例Aで成膜した合金成分をプロットして示す3元組成図である。

【図4】本発明の電気デバイス用負極が有する負極活物質を構成するSi-Zn-V系合金の好適な組成範囲を示す3元組成図である。

【図5】本発明の電気デバイス用負極が有する負極活物質を構成するSi-Zn-Sn系

10

20

30

40

50

合金の組成範囲と共に、参考例Bで成膜した合金成分をプロットして示す3元組成図である。

【図6】本発明の電気デバイス用負極が有する負極活物質を構成するSi-Zn-Sn系合金の好適な組成範囲を示す3元組成図である。

【図7】本発明の電気デバイス用負極が有する負極活物質を構成するSi-Zn-Sn系合金のより好適な組成範囲を示す3元組成図である。

【図8】本発明の電気デバイス用負極が有する負極活物質を構成するSi-Zn-Sn系合金のさらに好適な組成範囲を示す3元組成図である。

【図9】本発明の参考例Bで得られた電池の初期放電容量に及ぼす負極活物質合金組成の影響を示す図面である。
10

【図10】本発明の参考例Bで得られた電池の50サイクル目の放電容量維持率と負極活物質合金組成との関係を示す図面である。

【図11】本発明の参考例Bで得られた電池の100サイクル目の放電容量維持率と負極活物質合金組成との関係を示す図である。

【図12】本発明の参考例Cで行った各サンプル（サンプル番号1～48）を用いた電池の1サイクル目の放電容量（mA h g）を、容量の大きさにより色分けして（濃淡を付して）プロットしたSi-Zn-Al系の3元系合金の組成図である。

【図13】本発明の参考例Cで行った各サンプル（サンプル番号1～48）を用いた電池の50サイクル目での放電容量維持率（%）を、放電容量維持率の大きさにより色分けして（濃淡を付して）プロットしたSi-Zn-Al系の3元系合金の組成図である。
20

【図14】図12のSi-Zn-Al系の3元系合金の組成図に参考例CのSi-Zn-Al合金サンプルの組成範囲を色分けして（濃淡をつけて）囲った図面である。図中、0.21 Si (wt% / 100) < 1.00 であり、0 < Zn (wt% / 100) < 0.79 であり、0 < Al (wt% / 100) < 0.79 である。

【図15】図13のSi-Zn-Al系の3元系合金の組成図に参考例CのSi-Zn-Al合金サンプルのうち、好ましい組成範囲を色分けして（濃淡をつけて）囲った図面である。図中、0.26 Si (wt% / 100) 0.78 であり、0.16 Zn (wt% / 100) 0.69 であり、0 < Al (wt% / 100) 0.51 である。

【図16】図13のSi-Zn-Al系の3元系合金の組成図に参考例CのSi-Zn-Al合金サンプルのうち、より好ましい組成範囲を色分けして（濃淡をつけて）囲った図面である。図中、0.26 Si (wt% / 100) 0.66 であり、0.16 Zn (wt% / 100) 0.69 であり、0.02 Al (wt% / 100) 0.51 である。
30

【図17】図13のSi-Zn-Al系の3元系合金の組成図に参考例CのSi-Zn-Al合金サンプルのうち、特に好ましい組成範囲を色分けして（濃淡をつけて）囲った図面である。図中、0.26 Si (wt% / 100) 0.47 であり、0.18 Zn (wt% / 100) 0.44 であり、0.22 Al (wt% / 100) 0.46 である。

【図18】本発明の参考例Cで行った、pure Si（サンプル42）、Si-Zn-Al系の3元系合金（サンプル14）の各サンプルを用いた電池での1サイクル目（初期サイクル）の放電過程でのdQ/dV曲線を表す図面である。
40

【図19】本発明の参考例Cで行った、Si-Zn-Al系の3元系合金（サンプル14）の評価用電極を用いた評価用セル（CR2032型コインセル）での50サイクル目までの充電過程での各充電曲線と、放電過程での各放電曲線との充放電曲線を表す図面である。図中の「初期」から「末期」への矢印は、1サイクル（初期）から50サイクル（末期）へ充放電サイクル曲線が移り変わる方向を示すものである。

【図20】本発明の電気デバイス用負極が有する負極活物質を構成するSi-Zn-C系合金の組成範囲と共に、参考例Dで成膜した合金成分をプロットして示す3元組成図である。

【図21】本発明の電気デバイス用負極が有する負極活物質を構成するSi-Zn-C系
50

合金の好適な組成範囲を示す三元組成図である。

【図22】電極層に含まれるバインダのE弾性率と電池の放電容量との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

上述のように、本発明は、所定の3元系Si合金（3元系のSi-Zn-M系の合金）を負極活物質として用い、所定範囲のE弾性率を有する樹脂をバインダとして用いて電気デバイス用負極を構成する点に特徴を有する。

【0019】

本発明によれば、3元系のSi-Zn-Mの合金を適用し、かつ、電極層（負極活物質層）に用いるバインダ材料として所定範囲の弾性率を有する樹脂を適用することで、SiとLiとが合金化する際のアモルファス-結晶の相転移を抑制してサイクル寿命を向上させるという作用が得られる。さらに、バインダ材料として用いられる樹脂が所定範囲の弾性率を有することで、充放電による負極活物質の膨張・収縮による体積変化に対してバインダ材料が追随することで、電極全体の体積変化を抑制することができる。また、バインダ材料の有する高い弾性率（機械的強度）により、充放電に伴う負極活物質へのリチウムイオンの反応が十分に進行しうる。こうした複合的な作用の結果として、本発明に係る負極は、初期容量も高く、高容量・高サイクル耐久性を有するという有用な効果が得られるのである。

【0020】

以下、図面を参照しながら、本発明の電気デバイス用の負極及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。

【0021】

以下、本発明の電気デバイス用の負極が適用され得る電気デバイスの基本的な構成を、図面を用いて説明する。本実施形態では、電気デバイスとしてリチウムイオン二次電池を例示して説明する。なお、本発明において「電極層」とは、負極活物質、導電助剤、およびバインダを含む合剤層を意味するが、本明細書の説明では「負極活物質層」とも称することがある。同様に、正極側の電極層を「正極活物質層」とも称する。

【0022】

まず、本発明に係る電気デバイス用負極の代表的な一実施形態であるリチウムイオン二次電池用の負極およびこれを用いてなるリチウムイオン二次電池では、セル（単電池層）の電圧が大きく、高エネルギー密度、高出力密度が達成できる。そのため本実施形態のリチウムイオン二次電池用の負極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。

【0023】

すなわち、本実施形態の対象となるリチウムイオン二次電池は、以下に説明する本実施形態のリチウムイオン二次電池用の負極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。

【0024】

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。

【0025】

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

10

20

30

40

50

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。

【0026】

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、更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。

【0027】

10

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

【0028】

<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。

【0029】

20

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

【0030】

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13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。

30

【0031】

正極集電体11および負極集電体12は、各電極（正極および負極）と導通される正極集電板25および負極集電板27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25および負極集電板27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11および負極集電体12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。

40

【0032】

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。

【0033】

<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。

50

【0034】

[正極活物質層]

正極活物質層13は、正極活物質を含む。

【0035】

(正極活物質)

正極活物質としては、例えば、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、固溶体系、3元系、NiMn系、NiCo系、スピネルMn系などが挙げられる。

【0036】

リチウム-遷移金属複合酸化物としては、例えば、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 及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が挙げられる。10

【0037】

固溶体系としては、 $x\text{LiMO}_2 + (1-x)\text{Li}_2\text{NO}_3$ ($0 < x < 1$ 、Mは平均酸化状態が3+、Nは平均酸化状態が4+である1種類以上の遷移金属)、 $\text{LiRO}_2 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$ ($R = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$ 等の遷移金属元素)等が挙げられる。

【0038】

3元系としては、ニッケル・コバルト・マンガン系(複合)正極材等が挙げられる。

【0039】

NiMn系としては、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。20

【0040】

NiCo系としては、 $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$ 等が挙げられる。

【0041】

スピネルMn系としては LiMn_2O_4 等が挙げられる。

【0042】

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。活物質それぞれの固有の効果を発現する上で最適な粒子径が異なる場合には、それぞれの固有の効果を発現する上で最適な粒子径同士をブレンドして用いればよく、全ての活物質の粒子径を必ずしも均一化させる必要はない。30

【0043】

正極活物質層13に含まれる正極活物質の平均粒子径は特に制限されないが、高出力化の観点からは、好ましくは $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。なお、本明細書において、「粒子径」とは、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型電子顕微鏡(TEM)などの観察手段を用いて観察される活物質粒子(観察面)の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の距離を意味する。また、本明細書において、「平均粒子径」の値は、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型電子顕微鏡(TEM)などの観察手段を用い、数~数十視野中に観察される粒子の粒子径の平均値として算出される値を採用するものとする。他の構成成分の粒子径や平均粒子径も同様に定義することができる。40

【0044】

正極活物質層13は、バインダを含みうる。

【0045】

(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)50

、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) ）、イソブレンゴム、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・イソブレン・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 (FEFP) 、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 (PCCTFE) 、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 - 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種併用してもよい。

【0046】

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 ~ 1.5 質量% であり、より好ましくは 1 ~ 10 質量% である。

【0047】

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。

【0048】

〔負極活物質層〕

負極活物質層 15 は、負極活物質を含む。

【0049】

〔負極活物質〕

負極活物質は、所定の合金を必須に含む。

【0050】

合金

本実施形態において、前記合金は、下記化学式 (1) で表される。

【0051】

【化3】



【0052】

上記式 (1) において、M は、V、Sn、Al、C およびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの金属である。前記 A は、不可避不純物である。前記 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。また、本明細書において、前記「不可避不純物」とは、Si 合金において、原料中に存在したり、

10

20

30

40

50

製造工程において不可避的に混入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。

【0053】

本実施形態では、負極活物質として、第1添加元素であるZnと、第2添加元素であるM(V、Sn、Al、Cおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの金属)を選択したことによって、Li合金化の際に、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。

【0054】

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。かかる第1及び第2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。

【0055】

上述のように、Mは、V、Sn、Al、Cおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの金属である。よって、以下、 $Si_x Zn_y V_z A_a$ 、 $Si_x Zn_y Sn_z A_a$ 、 $Si_x Zn_y Al_z A_a$ および $Si_x Zn_y C_z A_a$ のSi合金について、それぞれ説明する。

【0056】

($Si_x Zn_y V_z A_a$ で表されるSi合金)

上記 $Si_x Zn_y V_z A_a$ は、上述のように、第1添加元素であるZnと、第2添加元素であるVを選択したことによって、Li合金化の際に、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。

【0057】

上記合金の組成において、xが33~50以上であり、yが0を超え46以下であり、zが21~67であることが好ましい。なお、この数値範囲は、図3の符号Aで示す範囲に相当する。そして、このSi合金負極活物質は、電気デバイスの負極、例えばリチウムイオン二次電池の負極に用いられる。この場合、上記負極活物質に含有される合金は、電池の充電の際にリチウムイオンを吸収し、放電の際にリチウムイオンを放出する。

【0058】

より詳細に説明すると、上記負極活物質はSi合金負極活物質であるが、その中に第1添加元素である亜鉛(Zn)と、第2添加元素であるバナジウム(V)とを添加したものである。そして、第1添加元素であるZnと、第2添加元素であるVを適切に選択することによって、リチウムと合金化する際に、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、炭素系負極活物質よりも高容量にすることができる。そして、第1及び第2添加元素であるZn及びVの組成範囲をそれぞれ最適化することにより、50サイクル後にも良好なサイクル寿命を備えたSi(Si-Zn-V系)合金の負極活物質を得ることができる。

【0059】

このとき、Si-Zn-V系合金から成る上記負極活物質において、前記xが33以上であり、前記yが0を超え、前記zが67以下である場合には、初期容量を十分に確保することができる。また、前記xが50以下であり、前記yが46以下であり、前記zが21以上である場合には、良好なサイクル寿命を奏することができる。

【0060】

なお、当該負極活物質の上記特性をさらに良好なものとする観点から、前記xが33~

10

20

30

40

50

47の範囲、yが11~27の範囲、zが33~56の範囲とすることがさらに望ましい。なお、この数値範囲は、図4の符号Bで示す範囲に相当する。

【0061】

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。

【0062】

（ $\text{Si}_x \text{Zn}_y \text{Sn}_z \text{A}_a$ で表されるSi合金）

上記 $\text{Si}_x \text{Zn}_y \text{Sn}_z \text{A}_a$ は、上述のように、第1添加元素であるZnと、第2添加元素であるSnを選択したことによって、Li合金化の際に、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。

10

【0063】

上記合金の組成において、xが23を超える64未満であり、yが0を超える65未満であり、zが4以上58以下であることが好ましい。なお、この数値範囲は、図5の符号Xで示す範囲に相当する。そして、このSi合金負極活物質は、電気デバイスの負極、例えばリチウムイオン二次電池の負極に用いられる。この場合、上記負極活物質に含有される合金は、電池の充電の際にリチウムイオンを吸収し、放電の際にリチウムイオンを放出する。

【0064】

より詳細に説明すると、上記負極活物質はSi合金負極活物質であるが、その中に第1添加元素である亜鉛（Zn）と、第2添加元素である錫（Sn）とを添加したものである。そして、第1添加元素であるZnと、第2添加元素であるSnを適切に選択することによって、リチウムと合金化する際に、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、炭素系負極活物質よりも高容量にすることができる。

20

【0065】

そして、第1及び第2添加元素であるZn及びSnの組成範囲をそれぞれ最適化することにより、50サイクル後、100サイクル後にも良好なサイクル寿命を備えたSi（Si-Zn-Sn系）合金の負極活物質を得ることができる。

【0066】

このとき、Si-Zn-Sn系合金から成る上記負極活物質において、前記xが23を超える場合は1サイクル目の放電容量を十分に確保することができる。また、zが4以上の場合は、50サイクル目における良好な放電容量維持率を十分に確保することができる。前記x、y、zが上記組成の範囲内であれば、サイクル耐久性が向上し、100サイクル目における良好な放電容量維持率（例えば、50%以上）を十分に確保することができる。

30

【0067】

なお、当該Si合金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、上記合金の組成において、 $2.3 < x < 6.4$ 、 $2 < y < 6.5$ 、 $4 < z < 3.4$ で示される図6の符号Aで示す範囲とすることが望ましい。さらに、 $2.3 < x < 4.4$ 、 $0 < y < 4.3$ 、 $3.4 < z < 5.8$ を満たす図6の符号Bで示す範囲とすることが望ましい。これによって、表2に示すように、50サイクルでは92%以上、100サイクルでは55%を超える放電容量維持率を得ることができる。そして、より良好なサイクル特性を確保する観点からは、 $2.3 < x < 6.4$ 、 $2.7 < y < 6.1$ 、 $4 < z < 3.4$ を満たす図7の符号Cで示す範囲とすることが望ましい。また、 $3 < x < 3.4$ 、 $8 < y < 4.3$ 、 $3.4 < z < 5.8$ を満たす図7の符号Dで示す範囲とすることが望ましい。これによってサイクル面、耐久性が向上し、表2に示すように、100サイクルで65%を超える放電容量維持率を得ることができる。

40

【0068】

さらには、 $2.3 < x < 5.8$ 、 $3.8 < y < 6.1$ 、 $4 < z < 2.4$ を満たす図8の符号Eで示す範囲、 $2.3 < x < 3.8$ 、 $2.7 < y < 5.3$ 、 $2.4 < z < 3.5$ を満たす図8の符号Fで示す

50

範囲、 $23 < x < 38$ 、 $27 < y < 44$ 、 $35 < z < 40$ を満たす図8の符号Gで示す範囲、又は $23 < x < 29$ 、 $13 < y < 37$ 、 $40 < z < 58$ を満たす図8の符号Hで示す範囲とすることが望ましい。これによってサイクル耐久性が向上し、表2に示すように、100サイクルで75%を超える放電容量維持率を得ることができる。

【0069】

なお、前記aは、 $0 < a < 0.5$ であり、 $0 < a < 0.1$ であることがより好ましい。

【0070】

($\text{Si}_x \text{Zn}_y \text{Al}_z \text{A}_a$ で表されるSi合金)

上記 $\text{Si}_x \text{Zn}_y \text{Al}_z \text{A}_a$ は、上述のように、第1添加元素であるZnと、第2添加元素であるAlを選択したことによって、Li合金化の際に、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。10

【0071】

上記合金の組成において、前記x、y、およびzが、 $21 < x < 100$ であり、 $0 < y < 79$ であり、 $0 < z < 79$ が好ましい。当該合金の組成範囲を有する本実施形態では、Li合金化の際、アモルファス・結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる第1添加元素Znと、該第1添加元素濃度が増加しても電極としての容量が減少しない第2添加元素種Alを選定し、これら添加元素種と高容量元素Siを適切な組成比としてなるものである。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。かかる第1及び第2添加元素を選定し、これら添加元素種と高容量元素Siを適切な組成比とすることにより、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。具体的にはSi-Zn-Al合金の組成比が上記範囲内であれば、図14の太い実線で囲われた範囲内(三角形の内側)の場合には、既存のカーボン系負極活物質では実現不可能な格段に高い高容量化を実現できる。同様に既存のSn系合金負極活物質と比較してもより高い高容量化(初期容量824mAh/g以上)を実現できる。更に高容量化とトレードオフの関係にあるサイクル耐久性についても、高容量であるがサイクル耐久性の悪いSn系負極活物質や特許文献1に記載の多元系合金負極活物質と比較した場合には格段に優れたサイクル耐久性を実現できる。特に50サイクル目での高い放電容量維持率を実現できる。これにより、優れたSi合金負極活物質を提供できる。20

【0072】

一実施形態として、好ましくは、前記x、y、およびzが、 $26 < x < 78$ であり、 $16 < y < 69$ であり、 $0 < z < 51$ であることを特徴とする。このように第1添加元素であるZnと第2添加元素のAl、更に高容量元素Siの組成比が上記に規定する適切な範囲である場合に、良好な特性を有するSi合金負極活物質を提供できる。具体的にはSi-Zn-Al合金の組成比が図15の太い実線で囲われた範囲内(図15の6角形の内側)の場合にも、既存のカーボン系負極活物質では実現不可能な格段に高い高容量化を実現できる。同様に既存のSn系合金負極活物質と比較してもより高い高容量化(初期容量824mAh/g以上)を実現できる。更に高容量化とトレードオフの関係にあるサイクル耐久性についても、高容量であるがサイクル耐久性の悪いSn系負極活物質や特許文献1に記載の多元系合金負極活物質と比較した場合には格段に優れた高サイクル耐久性を実現できる。即ち、この場合には、参考例Cのサンプル1~35で具体的に高容量化を実現できた組成範囲の中から、Sn系負極活物質や特許文献1に記載の多元系合金負極活物質と比較しても格段に優れたサイクル耐久性を実現できた組成範囲を選択したものである。具体的には、50サイクル目での高い放電容量維持率85%以上を実現できた組成範囲を選択した(図15の太い実線で囲われた6角形とした)ものであり、高容量化とサイクル耐久性のバランスの良い優れたSi合金負極活物質を提供できる(表3及び図15参照)。4050

【0073】

一実施形態として、より好ましくは、前記x、y、およびzが、26 x 66であり、16 y 69であり、2 z 51であることを特徴とする。本実施形態では、第1添加元素であるZnと第2添加元素のAl、更に高容量元素Siの組成比が上記に規定する適切な範囲である場合に、非常に良好な特性を有するSi合金負極活物質を提供できる。具体的にはSi-Zn-Al合金の組成比が図16の太い実線で囲われた範囲内（小さい六角形の内側）の場合にも、既存のカーボン系負極活物質では実現不可能な格段に高い高容量化を実現できる。同様に既存のSn系合金負極活物質と比較してもより高い高容量化（初期容量1072mA h / g以上）を実現できる。更に高容量化とトレードオフの関係にあるサイクル耐久性についても、高容量であるがサイクル耐久性の悪いSn系負極活物質や特許文献1に記載の多元系合金負極活物質と比較した場合には格段に優れた高サイクル耐久性を実現できる。具体的には、50サイクル目での高い放電容量維持率90%以上を実現できる。即ち、この場合には、参考例Cのサンプル1～35の中から具体的に高容量化と高サイクル耐久性を非常にバランスよく実現できた組成範囲のみ選択した（図16の太い実線で囲われた六角形とした）ものである。これにより、高性能なSi合金負極活物質を提供できる（表3及び図16参照）。

【0074】

一実施形態として、特に好ましくは、前記x、y、およびzが、26 x 47であり、18 y 44であり、22 z 46であることを特徴とする。本実施形態では、第1添加元素であるZnと第2添加元素のAl、更に高容量元素Siの組成比が上記に規定する適切な範囲である場合に、最も良好な特性を有するSi合金負極活物質を提供できる。具体的にはSi-Zn-Al合金の組成比が図17の太い実線で囲われた範囲内（最も小さい六角形の内側）の場合にも、既存のカーボン系負極活物質では実現不可能な格段に高い高容量化を実現できる。同様に既存のSn系合金負極活物質と比較してもより高い高容量化（初期容量1072mA h / g以上）を実現できる。更に高容量化とトレードオフの関係にあるサイクル耐久性についても、高容量であるがサイクル耐久性の悪いSn系負極活物質や特許文献1に記載の多元系合金負極活物質と比較した場合には格段に優れた高サイクル耐久性を実現できる。具体的には、50サイクル目での高い放電容量維持率95%以上を実現できる。即ち、この場合には参考例Cのサンプル1～35のうち、高容量化と高いサイクル耐久性を最もバランスよく実現できた組成範囲（ベストモード）のみ選択した（=図17の太い実線で囲われた最も小さな六角形とした）ものである。これにより、極めて高性能なSi合金負極活物質を提供できる（表3及び図17参照）。一方、 $Si_x Zn_y Al_z A_a$ で表される3元系合金でのSiへの添加金属元素のいずれか一方を含まない2元系合金（y = 0のSi-Zn合金やz = 0のSi-Zn系合金）やSi単体では、高いサイクル特性、特に50サイクル目の高い放電容量維持率の維持が困難である。そのため、サイクル特性が低下（劣化）するため、上記した高容量化と高いサイクル耐久性を最もバランスよく実現することはできていない。

【0075】

詳しくは、上記Si-Zn-Al系のSi合金負極活物質は、製造された状態（未充電状態）において、上記した適切な組成比を有する組成式 $Si_x Zn_y Al_z A_a$ で表される3元系のアモルファス合金である。そして、上記Si-Zn-Al系のSi合金負極活物質を用いたリチウムイオン二次電池では、充放電により、SiとLiが合金化する際にも、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を起すのを抑制し得る顕著な特性を有するものである。また特許文献1の $Si_x M_y Al_z$ で表される他の3元系や4元系の合金でも、やはり高いサイクル特性、特に50サイクル目の高放電容量維持率の維持が困難であるため、サイクル特性が急激に低下（劣化）するという大きな問題が生じる。即ち、特許文献1の3元系や4元系の合金では、初期容量（1サイクル目の放電容量）は、既存のカーボン系負極活物質（理論容量372mA h / g）に比して格段に高容量であり、Sn系負極活物質（理論容量600～700mA h / g程度）と比較しても高容量となっている。しかしながら、サイクル特性が、600～700mA h / g程度と高容量

化し得る S n 系負極活物質の 50 サイクル目の放電容量維持率（60%程度）と比較した場合に非常に悪く十分なものとはいえなかった。即ち、トレードオフの関係にある高容量化とサイクル耐久性とのバランスが悪く実用化し得ないものであった。具体的には、特許文献 1 の実施例 1 の S i_{6.2} A l_{1.8} F e_{1.6} Z r₄ の 4 元系合金では、特許文献 1 の図 2 から初期容量は 1150 mAh / g 程度と高容量であるが、僅か 5 ~ 6 サイクル後の循環容量で既に 1090 mAh / g 程度しかないことが図示されている。即ち、特許文献 1 の実施例 1 では、5 ~ 6 サイクル目の放電容量維持率が既に 95% 程度まで大幅に低下しており、1 サイクルごとに放電容量維持率が概ね 1%ずつ低下していることが図示されている。このことから 50 サイクル目では、放電容量維持率がほぼ 50% 低下する（= 放電容量維持率がほぼ 50%まで低下してしまう）ことが推測される。同様に特許文献 1 の実施例 2 の S i_{5.5} A l_{2.9} .₃ F e_{1.5} .₇ の 3 元系合金では、特許文献 1 の図 4 から初期容量が 1430 mAh / g 程度と高容量であるが、僅か 5 ~ 6 サイクル後の循環容量が既に 1300 mAh / g 程度にまで大きく低下していることが図示されている。即ち、特許文献 1 の実施例 2 では、5 ~ 6 サイクル目の放電容量維持率が既に 90% 程度まで急激に低下しており、1 サイクルごとに放電容量維持率が概ね 2%ずつ低下していることが図示されている。このことから 50 サイクル目では、放電容量維持率がほぼ 100% 低下する（= 放電容量維持率がほぼ 0%まで低下してしまう）ことが推測される。特許文献 1 の実施例 3 の S i_{6.0} A l_{2.0} F e_{1.2} T i₈ の 4 元系合金及び特許文献 1 の実施例 4 の S i_{6.2} A l_{1.6} F e_{1.4} T i₈ の 4 元系合金では、初期容量の記載はないが、特許文献 1 の表 2 から僅か 5 ~ 6 サイクル後の循環容量で既に 700 ~ 1200 mAh / g の低い値になっていることが示されている。特許文献 1 の実施例 3 の 5 ~ 6 サイクル目の放電容量維持率は実施例 1 ~ 2 と同程度以下であり、50 サイクル目の放電容量維持率も概ね 50% ~ 100% 低下する（= 放電容量維持率がほぼ 50% ~ 0%まで低下してしまう）ことが推測される）。なお、特許文献 1 の合金組成は原子比で記載されているため、本実施形態と同様に、質量比に換算すると、特許文献 1 の実施例では F e が 20 質量% 程度入っており、第一添加元素となっている合金組成が開示されていると言える。

【0076】

そのためこれら既存の特許文献 1 記載の 3 元系や 4 元系合金を用いた電池では、車両用途のようにサイクル耐久性が強く求められる分野では実用化レベルを満足するサイクル特性が十分に得られない等、その信頼性・安全性に課題があり、実用化が困難である。一方、上記した適切な組成比を有する組成式 S i_x Z n_y A l_z A_a で表される 3 元系合金を用いた負極活物質では、高いサイクル特性として 50 サイクル目の高い放電容量維持率を有する（図 13 参照）。さらに初期容量（1 サイクル目の放電容量）も既存のカーボン系負極活物質より格段に高く、また既存の S n 系負極活物質と比べても高く（図 12 参照）、バランスよい特性を示す負極活物質を提供できる。即ち、既存のカーボン系や S n 系の負極活物質や特許文献 1 記載の 3 元系や 4 元系合金ではトレードオフの関係にあり実現できていなかった高容量化とサイクル耐久性の両特性を高次元でバランスよく成立し得る合金を用いた負極活物質を見出したものである。詳しくは、非常に多種多様な組合せが存在する 1 又は 2 以上の添加元素種よりなる群から、Z n、A l の 2 種を選択し、更にこれら添加元素種と高容量元素 S i を特定の組成比（組成範囲）を選択することで、所期の目的が達成し得ることを見出したものである。その結果、高容量でサイクル耐久性がよいリチウムイオン二次電池を提供できる点で優れている。

【0077】

以下、上記 S i - Z n - A l 系の合金負極活物質について詳しく述べる。

【0078】

（1）上記合金の合計の質量 % 値について

上記 S i - Z n - A l 系の合金は、組成式 S i_x Z n_y A l_z A_a で表される合金である。ここで、A は、不可避不純物である。また式中、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 である。そして上記組成式 S i_x Z n_y A l_z A_a を有する合金の合計の質量

10

20

30

40

50

% 値である、式中の $x + y + z + a = 100$ である。即ち、Si-Zn-Al 系の 3 元系の合金からなるものでなければならない。言い換えれば、2 元系の合金、他の組成の 3 元系の合金、或いは別の金属を添加した 4 元系以上の合金は含まれないものと言える。但し、上記したように不可避不純物である、式中の A を $0 < a < 0.5$ の範囲で含み得る。なお、本実施形態の負極活物質層 15 には、少なくとも 1 種の組成式 $Si_xZn_yAl_zA_a$ を有する合金が含まれていればよく、2 種以上の組成の異なる当該合金を併用して用いてもよい。また本発明の作用効果を損なわない範囲内であれば、炭素系材料等の他の負極活物質と併用してもよい。

【0079】

(2) 上記合金中の Si の質量 % 値について

10

上記組成式 $Si_xZn_yAl_zA_a$ を有する合金中の Si の質量 % 値である、式中の x の範囲としては、好ましくは $21 < x < 100$ 、より好ましくは $26 < x < 78$ であり、さらに好ましくは $26 < x < 66$ であり、特に好ましくは $26 < x < 47$ である（表 3、図 14～図 17 参照）。これは、合金中の高容量元素 Si の質量 % 値（x 値）の数値が高いほど高容量化でき、好ましい範囲である $21 < x < 100$ であれば、既存のカーボン系負極活物質では実現不可能な格段に高い高容量（ 824 mAh/g 以上）を実現できるためである。同様に、Sn 系負極活物質と比較してもより高い高容量の合金を得ることができるためである（図 14 参照）。さらに $21 < x < 100$ の範囲であれば、50 サイクル目の放電容量維持率（サイクル耐久性）にも優れるためである。

【0080】

20

合金中の高容量元素 Si の質量 % 値（x 値）として、より好ましくは高いサイクル特性（特に、50 サイクル目の高い放電容量維持率）を維持しつつ、初期容量も高い特性をバランスよく示す負極活物質を提供する観点からは、 $26 < x < 78$ の範囲がより望ましい。加えて後述する第 1 添加元素である Zn と第 2 添加元素の Al の組成比が適切である場合に、良好な特性（既存の合金系負極活物質ではトレードオフの関係にあった高容量化とサイクル耐久性の双方に優れた特性）を有する Si 合金負極活物質を実現できる。即ち、合金中の高容量元素 Si の質量 % 値（x 値）の数値が高いほど高容量化できる反面、サイクル耐久性が低下する傾向にあるが、 $26 < x < 78$ の範囲内であれば、高容量化（ 1072 mAh/g 以上）と共に高い放電容量維持率（85% 以上）を維持できる点でより好ましい（表 3 及び図 15 参照）。

30

【0081】

合金中の高容量元素 Si の質量 % 値（x 値）として、さらに好ましくは、より高いサイクル特性（より高い放電容量維持率）を維持しつつ、初期容量も高い特性をバランスよく示す負極活物質を提供する観点からは、 $26 < x < 66$ の範囲がさらに望ましいと言える。加えて後述する第 1 添加元素である Zn と第 2 添加元素の Al の組成比がより適切である場合に、より良好な特性を有する Si 合金負極活物質を提供することができる（表 3 及び図 16 の太い実線で囲われた内部参照）。即ち、さらに好ましい範囲の $26 < x < 66$ であれば、高容量化（ 1072 mAh/g 以上）と共に、50 サイクル目のより高い放電容量維持率（90% 以上）を維持できる点でより優れている（表 3 及び図 16 の太い実線で囲われた内部参照）。

40

【0082】

合金中の高容量元素 Si の質量 % 値（x 値）として、特に好ましくは、特に高いサイクル特性（特に高い放電容量維持率）を維持しつつ、初期容量も高い特性をバランスよく示す負極活物質を提供する観点からは、 $26 < x < 47$ の範囲が特に望ましいと言える。加えて後述する第 1 添加元素である Zn と第 2 添加元素の Al の組成比がより適切である場合に、最も良好な特性を有する高性能な Si 合金負極活物質を提供することができる（表 3 及び図 17 の太い実線で囲われた内部参照）。即ち、特に好ましい範囲の $26 < x < 47$ であれば、高容量化（ 1072 mAh/g 以上）と共に、50 サイクル目の特に高い放電容量維持率（95% 以上）を維持できる点で特に優れている（表 3 及び図 17 の太い実線で囲われた内部参照）。一方、組成式 $Si_xZn_yAl_zA_a$ で表される 3 元系の合金

50

に比して S i への添加金属元素 (Z n、A l) のいずれか一方を含まない 2 元系の合金 ($y = 0$ の S i - A l 合金や $z = 0$ の S i - Z n 系合金) では、高いサイクル特性を維持することができない。特に、50 サイクル目での高い放電容量維持率を十分に維持することができず、サイクル特性が低下 (劣化) する。そのため、上記した高容量化と共に、50 サイクル目の特に高い放電容量維持率を最もバランスよく実現することはできていない。また、 $x = 100$ の場合 (S i への添加金属元素 Z n、A l を全く含まない pure S i (純 S i) の場合)、容量とサイクル耐久性はトレードオフの関係であり、高容量を示しつつ高サイクル耐久性を向上させることが極めて困難である。即ち、高容量元素である S i のみであるため、最も高容量である反面、充放電に伴い S i の膨脹収縮現象により、負極活物質としての劣化が顕著であり、最も悪く格段に低い放電容量維持率しか得られていない。そのため、上記した高容量化と共に、50 サイクル目の特に高い放電容量維持率を最もバランスよく実現することはできていない。
10

【 0 0 8 3 】

ここで、 $x = 26$ の場合には、3200 mAh / g もの初期容量を有する S i 材料と第 1 添加元素である Z n と第 2 添加元素の A l の含有比率 (バランス) が最適な範囲 (図 15 ~ 図 17 の太い実線で囲われた範囲参照) となり得る。そのため、最も良好な特性を発現することができ、車両用途レベルでの高容量化を長期間にわたって安定且つ安全に維持することができる点で優れている。一方、 $x = 78$ 、特に $x = 66$ 、中でも $x = 47$ の場合には、3200 mAh / g もの初期容量を有する高容量 S i 材料と第 1 添加元素である Z n と第 2 添加元素の A l の含有比率 (バランス) が最適な範囲 (図 15 ~ 図 17 の太い実線で囲われた範囲参照) となり得る。そのため、S i と L i との合金化の際、アモルファス - 結晶の相転移を格段に抑制し、サイクル寿命を大幅に向上させることができる。即ち、50 サイクル目の放電容量維持率が 85 % 以上、特に 90 % 以上、中でも 95 % 以上を実現できる。但し、 x が上記の最適な範囲 ($26 \leq x \leq 78$ 、特に $26 \leq x \leq 66$ 、中でも $26 \leq x \leq 47$) を外れる場合であっても、上記した本実施形態の作用効果を有効に発現することができる範囲であれば、本発明の技術範囲 (権利範囲) に含まれることはいうまでもない。
20

【 0 0 8 4 】

また、上記した特許文献 1 の実施例では、僅か 5 ~ 6 サイクル程度で既にかなりの容量低下によるサイクル特性の劣化現象を示すことが開示されている。即ち、特許文献 1 の実施例では 5 ~ 6 サイクル目の放電容量維持率で既に 90 ~ 95 % にまで低下しており、50 サイクル目の放電容量維持率はほぼ 50 ~ 0 % にまで低下することになる。一方、上記 S i 系合金では高容量 S i 材料への第 1 添加元素 Z n と第 2 添加元素 A l という相互補完関係にある組合せを、いわば幾多の試行錯誤、加えて多種多様な添加 (金属ないし非金属) 元素の組み合わせによる過度の実験を通じて (一通りの組み合わせのみを) 選定し得たものである。そして、その組み合わせにおいて、更に高容量 S i 材料の含有量を上記に示す最適な範囲とすると、高容量化と共に、50 サイクル目の放電容量維持率の減少を大幅に低減できる点でも優れている。即ち、S i と L i が合金化する際、第 1 添加元素 Z n と、この Z n と相互補完関係にある第 2 添加元素 A l との最適範囲による格別顕著な相乗作用 (効果) により、アモルファス状態から結晶状態へ転移を抑制し、大きな体積変化を防止できる。さらに、高容量を示しつつ電極の高いサイクル耐久性を向上させることができることでも優れている (表 3 及び図 15 ~ 図 17 参照)。
30
40

【 0 0 8 5 】

(3) 上記合金中の Z n の質量 % 値について

上記組成式 $S i_x Z n_y A l_z A_a$ を有する合金中の Z n の質量 % 値である、式中の y の範囲としては、好ましくは $0 < y < 79$ であり、より好ましくは $16 \leq y \leq 69$ であり、特に好ましくは $18 \leq y \leq 44$ である。これは、合金中の第 1 添加元素 Z n の質量 % 値 (y 値) の数値が、好ましい範囲である $0 < y < 79$ であれば、Z n の持つ特性 (更に A l との相乗特性により、高容量 S i 材料のアモルファス - 結晶の相転移を効果的に抑制することができる。その結果、サイクル寿命 (サイクル耐久性)、特に 50 サイクル目での
50

高い放電容量維持率（85%以上、特に90%以上、中でも95%以上）に優れた効果を発現することができる（図15～図17参照）。また、高容量Si材料の含有量×yの数値を一定以上（ $21 \times < 100$ ）に保持し得ることができ、既存のカーボン系負極活物質では実現不可能な格段に高い高容量化を実現できる。同様に既存のSn系合金負極活物質と比較してもより高い高容量（初期容量824mAh/g以上、特に1072mAh/g以上）の合金を得ることができる（表3及び図15～図17参照）。

【0086】

合金中の第1添加元素Znの質量%値（y値）として、より好ましくは、高いサイクル特性（特に、50サイクル目の高い放電容量維持率）を維持しつつ、初期容量も高い特性をバランスよく示す負極活物質を提供する観点からは、16y69の範囲がより望ましい。Li合金化の際、アモルファス・結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる作用効果を有する第1添加元素Znの含有比率が適切である場合に、良好な特性を有するSi合金負極活物質を提供することができる（表3及び図15、図16の太い実線で囲まれた組成範囲参照）。即ち、合金中の第1添加元素Znの質量%値（y値）の数値が、より好ましい範囲の16y69であれば、合金化する際、アモルファス・結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる作用効果を有効に発現させることができ、50サイクル目での高い放電容量維持率（85%以上、特に90%以上）を維持できる点でより好ましい（表3及び図15及び図16参照）。この場合には、参考例Cのサンプル1～35で具体的に高容量化を実現できた組成範囲（特にZn含有量に関しては16y69）を選択した（図15及び図16の太い実線で囲われた六角形とした）ものである。上記組成範囲、特にZn含有量に関しては16y69を選択することで、既存のSn系負極活物質や特許文献1記載の多元系合金負極活物質と比較しても格段に優れたサイクル耐久性（放電容量維持率85%以上、特に90%以上）を実現したSi合金負極活物質を提供できる（表3及び図15及び図16参照）。

【0087】

合金中の第1添加元素Znの質量%値（y値）として特に好ましくは、より高いサイクル特性（50サイクル目の高い放電容量維持率）を維持しつつ、初期容量も高い特性を最もバランスよく示す負極活物質を提供する観点から18y44の範囲が望ましい。Li合金化の際、アモルファス・結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる作用効果を有する第1添加元素Znの含有比率が最も適切である場合に、最も良好な特性を有するSi合金負極活物質を提供することができる（表3及び図17参照）。即ち、特に好ましい範囲の18y44であれば、合金化する際、アモルファス・結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる効果をより有効に発現させることができ、50サイクル目での高い放電容量維持率95%以上を維持できる（表3及び図17参照）。特にこの場合には、参考例Cのサンプル1～35のなかでも、より一層の高容量化及び50サイクル目での高い放電容量維持率95%以上を実現できた組成範囲（特にZn含有量に関しては18y44）を選択した（図17の太い実線で囲われた最も小さな六角形とした）ものである。上記組成範囲、特にZn含有量に関しては18y44を選択することで高容量化と共にSn系負極活物質や特許文献1記載の多元系合金負極活物質と比較しても格段に優れたサイクル耐久性（より高い放電容量維持率）を実現したSi合金負極活物質を提供できる。

一方、組成式 $S_i_x Z_n_y A_1_z A_a$ で表される3元系の合金のSiへの添加金属元素（Zn、A1）のいずれか一方を含まない2元系の合金（特に、y=0のSi-A1合金）では、高いサイクル特性を維持することができない。特に、50サイクル目の高い放電容量維持率を十分に維持することができず、サイクル特性が低下（劣化）する。そのため、上記した高容量化と共に、優れたサイクル耐久性（50サイクル目の特に高い放電容量維持率）を最もバランス良いSi合金負極活物質を提供することはできていない。

【0088】

ここで、y16、特にy18の場合には、3200mAh/gもの初期容量を有する高容量Si材料と第1添加元素Zn（更には残る第2添加元素A1）との含有比率（バランス）が最適な範囲（図15～図17の太い実線で囲われた範囲参照）となり得る。そ

10

20

30

40

50

のため、Znの持つ特性（更にはAlとの相乗特性）である、Si材料のアモルファス-結晶の相転移を効果的に抑制し、サイクル寿命（特に放電容量維持率）を格段に向上させることができる。即ち、50サイクル目の放電容量維持率85%以上、特に90%以上、中でも95%以上を実現することができる。その結果、負極活物質（負極）としても、最も良好な特性を発現することができ、車両用途レベルでの高容量化を長期間にわたって安定且つ安全に維持することができる点で優れている。一方、y=69、特にy=44の場合には、3200mAh/gもの初期容量を有する高容量Si材料と第1添加元素であるZn（更には第2添加元素のAl）との含有比率（バランス）が最適な範囲（図15～図17の太い実線で囲まれた範囲参照）となり得る。そのため、SiとLiとの合金化の際、アモルファス-結晶の相転移を格段に抑制し、サイクル寿命を大幅に向上させることができる。即ち、50サイクル目の放電容量維持率85%以上、特に90%以上、中でも95%以上を実現することができる。但し、yが上記の最適な範囲（16<y<69、特に18<y<44）を外れる場合であっても、上記した本実施形態の作用効果を有効に発現することができる範囲であれば、本発明の技術範囲（権利範囲）に含まれることはいうまでもない。
10

【0089】

また、上記した特許文献1の実施例では、僅か5～6サイクル程度で既にかなりの容量低下によるサイクル特性の劣化現象を示すことが開示されている。即ち、特許文献1の実施例では5～6サイクル目の放電容量維持率で既に90～95%にまで低下しており、50サイクル目の放電容量維持率はほぼ50～0%にまで低下することになる。一方、上記Si系合金では高容量Si材料への第1添加元素のZn（更には第2添加元素のAlという相互補完関係にある組合せ）を、いわば幾多の試行錯誤、加えて多種多様な添加（金属ないし非金属）元素の組み合わせによる過度の実験を通じて（一通りの組み合わせのみを）選定し得たものである。そして、その組み合わせにおいて、更にZnの含有量を上記に示す最適な範囲とすると、50サイクル目の放電容量維持率の減少を大幅に低減できる点でも優れている。即ち、SiとLiが合金化する際、第1添加元素Zn（更にはZnと相互補完関係にある第2添加元素Al）の最適範囲による格別顕著な相乗作用（効果）により、アモルファス状態から結晶状態へ転移を抑制し、大きな体積変化を防止できる。さらに、高容量を示しつつ電極の高いサイクル耐久性を向上させることができるとても優れている（表3及び図15～図17参照）。
20
30

【0090】

（4）上記合金中のAlの質量%値について

上記組成式 $Si_xZn_yAl_zA_a$ を有する合金中のAlの質量%値である、式中のzの範囲としては、好ましくは $0 < z < 79$ であり、より好ましくは $0 < z < 51$ であり、さらに好ましくは $2 < z < 51$ であり、特に好ましくは $22 < z < 46$ である。これは、合金中の第1添加元素濃度が増加しても電極としての容量が減少しない第2添加元素種Alの質量%値（z値）の数値が、好ましい範囲である $0 < z < 79$ であれば、Znの持つ特性とAlとの相乗特性により、高容量Si材料のアモルファス-結晶の相転移を効果的に抑制することができる。その結果、サイクル寿命（サイクル耐久性）、特に50サイクル目での高い放電容量維持率（85%以上、特に90%以上、中でも95%以上）に優れた効果を発現することができる（表3、図15～図17参照）。また、高容量Si材料の含有量×値の数値を一定以上（ $21 < x < 100$ ）に保持し得ることができ、既存のカーボン系負極活物質では実現不可能な格段に高い高容量化を実現できる。同様に既存のSn系合金負極活物質と比較しても同様以上の高容量（初期容量824mAh/g以上、特に1072mAh/g以上）の合金を得ることができる（表3及び図14～17参照）。
40

【0091】

合金中の第2添加元素Alの質量%値（z値）として、より好ましくは、高いサイクル特性（特に、50サイクル目の高い放電容量維持率）を維持しつつ、初期容量も高い特性をバランスよく示す負極活物質を提供する観点からは、 $0 < z < 51$ の範囲が望ましい。Li合金化の際、アモルファス-結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる第1添
50

加元素 Zn と、その第 1 添加元素濃度が増加しても負極活物質（負極）としての容量が減少しない第 2 添加元素 Al の選定が本実施形態においては極めて重要かつ有用である。かかる第 1 及び第 2 添加元素により、特許文献 1 等の従来公知の 3 元系合金や 4 元系以上の合金、更に Si - Zn 系合金や Si - Al 系合金等の 2 元系合金との顕著な作用効果の差異が見られることがわかったものである。かかる第 2 添加元素 Al（更には Al と相互補完関係にある第 1 添加元素 Zn）の含有比率が適切である場合に、良好な特性を有する Si 合金負極活物質となる（表 3 及び図 15 の太い実線で囲まれた組成範囲参照）。即ち、合金中の第 2 添加元素 Al の質量 % 値（z 値）の数値が、より好ましい範囲の $0 < z \leq 5$ であれば、第 1 添加元素 Zn との相乗効果（相互補完特性）により、合金化する際、アモルファス - 結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる効果を有効に発現できる。
10 その結果、50 サイクル目での高い放電容量維持率（85%以上）を維持できる（表 3 及び図 15 参照）。この場合には、参考例 C のサンプル 1 ~ 35 で具体的に高容量化を実現できた組成範囲（特に Zn 含有量に関しては $0 < z \leq 5$ ）を選択した（図 15 の太い実線で囲われた六角形とした）ものである。上記組成範囲、特に Zn 含有量に関しては $0 < z \leq 5$ を選択することで、第 1 添加元素 Zn との相乗効果（相互補完特性）により、既存の高容量の Sn 系負極活物質や特許文献 1 記載の多元系合金負極活物質と比較しても格段に優れたサイクル耐久性を実現できる。その結果、50 サイクル目での放電容量維持率 85%以上を実現した Si 合金負極活物質を提供できる（表 3 及び図 15 の太い実線で囲まれた組成範囲参照）。

【0092】

20

合金中の第 2 添加元素 Al の質量 % 値（z 値）としてさらに好ましくは、より高いサイクル特性（50 サイクル目での高い放電容量維持率）を維持しつつ、初期容量も高い特性を非常にバランスよく示す負極活物質を提供する観点から $2 \leq z \leq 5$ の範囲が望ましい。Li 合金化の際、Zn との相乗効果（相互補完特性）によりアモルファス - 結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる効果を奏し得る第 2 添加元素 Al の含有比率がより適切である場合にさらに良好な特性を有する Si 合金負極活物質を提供できるためである。即ち、さらに好ましい範囲の $2 \leq z \leq 5$ であれば、Zn との相乗効果（相互補完特性）により、合金化する際、アモルファス - 結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる効果をより有効に発現させることができる。その結果、50 サイクル目でのより高い放電容量維持率 90%以上を維持できる（表 3 及び図 16 参照）。特にこの場合には、参考例 C のサンプル 1 ~ 35 のなかでも、高容量化及び 50 サイクル目での高い放電容量維持率 90%以上を実現できた組成範囲（特に Al 含有量に関しては $2 \leq z \leq 5$ ）を選択した（図 16 の太い実線で囲われた小さな六角形とした）ものである。上記組成範囲、特に Al 含有量に関し $2 \leq z \leq 5$ を選択することで、Zn との相乗特性により高容量化と共に、既存の高容量の Sn 系負極活物質や特許文献 1 記載の多元系合金負極活物質と比較しても格段に優れたサイクル耐久性を実現したバランスの良い Si 合金負極活物質を提供できる。

30

【0093】

40

合金中の第 2 添加元素 Al の質量 % 値（z 値）として、特に好ましくは、より高いサイクル特性（50 サイクル目での高い放電容量維持率）を維持しつつ、初期容量も高い特性を最もバランスよく示す負極活物質を提供する観点から $2.2 \leq z \leq 4.6$ の範囲が望ましい。Li 合金化の際、Zn との相乗効果（相互補完特性）によりアモルファス - 結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる効果を奏し得る第 2 添加元素 Al の含有比率が最も適切である場合に最も良好な特性を有する Si 合金負極活物質を提供できるためである。即ち、特に好ましい範囲の $2.2 \leq z \leq 4.6$ であれば、Zn との相乗効果（相互補完特性）により、合金化する際、アモルファス - 結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる効果をより有効に発現させることができる。その結果、50 サイクル目でのより一層高い放電容量維持率 95%以上を維持できる（表 3 及び図 17 参照）。特にこの場合には、参考例 C のサンプル 1 ~ 35 のなかでも、より一層の高容量化及び 50 サイクル目での高い放電容量維持率 95%以上を実現できた組成範囲（特に Al 含有量に関しては $2.2 \leq z \leq 4.6$ ）を選択した（図 17 の太い実線で囲われた六角形とした）ものである。上記組成範囲、特に Al 含有量に関し $2.2 \leq z \leq 4.6$ を選択することで、Zn との相乗特性により高容量化と共に、既存の高容量の Sn 系負極活物質や特許文献 1 記載の多元系合金負極活物質と比較しても格段に優れたサイクル耐久性を実現したバランスの良い Si 合金負極活物質を提供できる。

50

46)を選択した(図17の太い実線で囲われた最も小さい六角形とした)ものである。上記組成範囲、特にAl含有量に関し22z46を選択することで、Znとの相乗特性により高容量化と共に、既存の高容量のSn系負極活物質や特許文献1記載の多元系合金負極活物質と比較しても格段に優れたサイクル耐久性を実現した最もバランスの良いSi合金負極活物質を提供できる。一方、組成式 $Si_xZnyAl_zA_a$ で表される3元系の合金のSiへの添加金属元素(Zn、Al)のいずれか一方を含まない2元系の合金(特に、z=0のSi-Zn合金)では、高いサイクル特性を維持することができない。特に、50サイクル目の高い放電容量維持率を維持することができず、サイクル特性が低下(劣化)する。そのため、上記した高容量化と共に、優れたサイクル耐久性(50サイクル目の特に高い放電容量維持率)を最もバランス良いSi合金負極活物質を提供することはできていない。10

【0094】

ここで、z2、特にz22の場合には、3200mAh/gの初期容量を有する高容量Si材料及び第1添加元素Znと、更なる第2添加元素Alとの含有比率(バランス)が最適な範囲(図16～図17の太い実線で囲われた範囲参照)となり得る。そのため、Alの持つ特性である、アモルファス-結晶の相転移を抑制し得るZn濃度が増加しても負極活物質(負極)としての容量の減少を効果的に抑制し、サイクル寿命(特に放電容量維持率)を格段に向上させることができる。即ち、50サイクル目の放電容量維持率90%以上、特に95%以上を実現できる。その結果、負極活物質(負極)としても、最も良好な特性を発現することができ、車両用途レベルでの高容量化を長期間にわたって安定且つ安全に維持することができる点で優れている。一方、z51、特にz46の場合には、3200mAh/gの初期容量を有する高容量Si材料及び第1添加元素Znと、第2添加元素Alとの含有比率(バランス)が最適な範囲(図15～図17の太い実線で囲われた範囲参照)となり得る。そのため、SiとLiとの合金化の際、アモルファス-結晶の相転移を格段に抑制し、更にサイクル寿命(特に50サイクル目の放電容量維持率)を大幅に向上させることができる。即ち、50サイクル目の放電容量維持率が85%以上、特に90%以上、中でも95%以上を実現できる。但し、zが上記の最適な範囲(2z51、特に22z46)を外れる場合であっても、上記した本実施形態の作用効果を有效地に発現することができる範囲であれば、本発明の技術範囲(権利範囲)に含まれることはいうまでもない。20

【0095】

また、上記した特許文献1の実施例では、僅か5～6サイクル程度で既にかなりの容量低下によるサイクル特性の劣化現象を示すことが開示されている。即ち、特許文献1の実施例では5～6サイクル目の放電容量維持率で既に90～95%にまで低下しており、50サイクル目の放電容量維持率はほぼ50～0%にまで低下することになる。一方、上記Si系合金では高容量Si材料への第1添加元素Znと第2添加元素Alという相互補完関係にある組み合わせを、いわば幾多の試行錯誤、加えて多種多様な添加(金属ないし非金属)元素種の組み合わせによる過度の実験を通じて(一通りの組み合わせのみを)選定し得たものである。そして、その組み合わせにおいて、更にAlの含有量を上記に示す最適な範囲とすると、50サイクル目の放電容量維持率の減少を大幅に低減できる点でも優れている。即ち、SiとLiが合金化する際、第2添加元素Al(更にはAlと相互補完関係にある第1添加元素Zn)の最適範囲による格別顕著な相乗作用(効果)により、アモルファス状態から結晶状態へ転移を抑制し、大きな体積変化を防止できる。さらに、高容量を示しつつ電極の高いサイクル耐久性を向上させることができる点でも優れている。30

【0096】

(5)合金中のA(不可避不純物)の質量%値について
上記組成式 $Si_xZnyM_zA_a$ を有する合金中のAの質量%値である、式中のaの範囲は、0a<0.5であり、好ましくは0a<0.1である。Aは、上述のように、Si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するものであ40

り、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、合金中に含有されることが許容される。

【0097】

($Si_xZn_yC_zA_a$ で表されるSi合金)

上記 $Si_xZn_yC_zA_a$ は、上述のように、第1添加元素であるZnと、第2添加元素であるCを選択したことによって、Li合金化の際に、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。

【0098】

上記合金の組成において、前記xが2.5を超える5.4未満であり、前記yが1.3を超える6.9未満であり、前記zが1を超える4.7未満であることが好ましい。なお、この数値範囲は、図20の符号Aで示す範囲に相当する。そして、このSi合金負極活物質は、電気デバイスの負極、例えばリチウムイオン二次電池の負極に用いられる。この場合、上記負極活物質に含有される合金は、電池の充電の際にリチウムイオンを吸収し、放電の際にリチウムイオンを放出する。10

【0099】

より詳細に説明すると、上記負極活物質はSi合金負極活物質であるが、その中に第1添加元素である亜鉛(Zn)と、第2添加元素である炭素g(C)とを添加したものである。そして、第1添加元素であるZnと、第2添加元素であるCを適切に選択することによって、リチウムと合金化する際に、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、炭素系負極活物質よりも高容量にすることができる。そして、第1及び第2添加元素であるZn及びCの組成範囲をそれぞれ最適化することにより、50サイクル後にも良好なサイクル寿命を備えたSi(Si-Zn-C系)合金の負極活物質を得ることができる。さらに、Si(Si-Zn-C系)合金の負極活物質では、高容量で、高サイクル耐久性を発揮することができ、さらに初期において高い充放電効率を発揮することができる。20

【0100】

このとき、Si-Zn-C系合金から成る上記負極活物質において、前記xが2.5を超える場合は1サイクル目の放電容量を十分に確保することができる。逆に、前記xが5.4未満の場合には従来の純Siの場合に比して優れたサイクル特性を発現することができる。また前記yが1.3を超える場合には、従来の純Siの場合に比して優れたサイクル特性を発現することができる。逆に、前記yが6.9未満の場合にはSiの含有量の低下を抑制することができ、初期容量が既存の純Si負極活物質と比べて低下するのを効果的に防止でき、初期において高容量で、高い充放電効率を発揮することができる。また、前記zが1を超える場合は、従来の純Siの場合に比して優れたサイクル特性を発現することができる。逆に前記zが4.7未満ではSiの含有量の低下を抑制することができ、初期容量が既存の純Si負極活物質と比べて低下するのを効果的に防止でき、初期において高容量で、高い充放電効率を発揮することができる。30

【0101】

なお、図21の符号Bに示すように、当該Si合金負極活物質の上記特性をさらに良好なものとする観点から、前記zが1を超える3.4未満の範囲にすることが望ましい。さらに、前記yが1.7を超える6.9未満の範囲にすることが望ましい。40

【0102】

なお、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。

【0103】

Si合金の平均粒子径

上記Si合金の平均粒子径は、既存の負極活物質層15に含まれる負極活物質の平均粒子径と同程度であればよく、特に制限されない。高出力化の観点からは、好ましくは1~20 μm の範囲であればよい。ただし、上記範囲に何ら制限されるものではなく、本実施形態の作用効果を有效地に発現できるものであれば、上記範囲を外れていてもよいことは言50

うまでもない。なお、 $Si_xZn_yM_zA_a$ 合金の形状としては、特に制限はなく、球状、橍円状、円柱状、多角柱状、鱗片状、不定形などありうる。

【0104】

合金の製造方法

本形態に係る組成式 $Si_xZn_yM_zA_a$ を有する合金の製造方法としては、特に制限されるものではなく、従来公知の各種の製造を利用して製造することができる。即ち、作製方法による合金状態・特性の違いはほとんどないので、ありとあらゆる作製方法が適用できる。

【0105】

具体的には、例えば、組成式 $Si_xZn_yM_zA_a$ を有する合金の粒子形態の製造方法としては固相法、液相法、気相法があるが、例えば、メカニカルアロイ法、アークプラズマ溶融法等を利用することができる。10

【0106】

上記の粒子の形態に製造する方法では、該粒子にバインダ、導電助剤、粘度調整溶剤を加えてスラリーを調整し、該スラリーを用いてスラリー電極を形成することができる。そのため、量産化（大量生産）し易く、実際の電池用電極として実用化しやすい点で優れている。

【0107】

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_nM_nN 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。2030

【0108】

続いて、負極活物質層15は、バインダを含む。

【0109】

(バインダ)

バインダは、1.00GPa超7.40GPa未満のE弾性率を有する樹脂を必須に含む。

【0110】

上述したように、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る。ただし、負極活物質層に用いられるバインダは、1.00GPa超7.40GPa未満のE弾性率を有する樹脂を必須に含む。これは、バインダのE弾性率が1.00GPa以下であっても7.40以上であっても、 Si 合金の体積変化にバインダが追随することができず、十分な放電容量を達成することができない虞があるのである。すなわち、バインダは、 Si 合金を接着する機能を有するが、バインダのE弾性率が1.00GPa以下であると、バインダが柔らかいため、 Si 合金の膨張時にバインダに対して印加される圧力に耐えることができない。一方、バインダのE弾性率が7.40GPa以上であると、バインダが固いため、 Li イオンの挿脱時における Si 合金の膨張が抑制され、十分な Li イオンを Si 合金に導入できない。ここで、上記所定の範囲のE弾性率を有する樹脂は、ポリイミド、ポリアミドイミド、およびポリアミドからなる群から選択される1種4050

または2種以上であることが好ましく、ポリイミドであることが特に好ましい。なお、E弾性率の値は、J I S K 7 1 6 3に規定される引張試験方法に準じて測定した値を採用するものとする。また、複数のバインダが使用される場合には、上記所定のE弾性率を有する樹脂が少なくとも1つ含まれていればよい。

【0111】

ここで、バインダのE弾性率の値は、バインダの材質、スラリーの濃度（固液比）、架橋の程度、ならびに乾燥温度、乾燥速度および乾燥時間などの熱履歴に依存する。本実施形態では、これらを調整することにより、バインダのE弾性率を上述した所望の範囲に調節することができる。

【0112】

ここで、上記所定のE弾性率を有する樹脂をバインダ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、バインダの全量100質量%に占める上記所定のE弾性率を有する樹脂の含有量は、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。

【0113】

なお、負極活物質層中に含まれるバインダ量は、活物質を結着することができる量であれば特に限定されるものではないが、好ましくは活物質層に対して、0.5～1.5質量%であり、より好ましくは1～1.0質量%である。

【0114】

（正極及び負極活物質層13、15に共通する要件）以下に、正極及び負極活物質層13、15に共通する要件につき、説明する。

【0115】

正極活物質層13および負極活物質層15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15は、導電助剤をも必須に含む。

【0116】

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。

【0117】

活物質層へ混入されてなる導電助剤の含有量は、活物質層の総量に対して、1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上の範囲である。また、活物質層へ混入されてなる導電助剤の含有量は、活物質層の総量に対して、1.5質量%以下、より好ましくは1.0質量%以下、さらに好ましくは7質量%以下の範囲である。活物質自体の電子導電性は低く導電助剤の量によって電極抵抗を低減できる活物質層での導電助剤の配合比（含有量）を上記範囲内に規定することで以下の効果が発現される。即ち、電極反応を阻害することなく、電子導電性を十分に担保することができ、電極密度の低下によるエネルギー密度の低下を抑制でき、ひいては電極密度の向上によるエネルギー密度の向上を図ることができる。

【0118】

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T A B - 2（宝泉株式会社製）を用いることができる。

【0119】

電解質塩（リチウム塩）

10

20

30

40

50

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

【0120】

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。

【0121】

正極活物質層および上記（5）（i i）の粒子の形態の合金を用いる場合の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考することにより、調整されうる。

10

【0122】

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考されうる。一例を挙げると、各活物質層の厚さは、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮し、通常 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

【0123】

<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。

20

【0124】

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

【0125】

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。

【0126】

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。

【0127】

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。

30

【0128】

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。

【0129】

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、ポリチオフエン、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。

40

【0130】

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（P

50

T F E)、スチレン - プタジエンゴム (S B R)、ポリアクリロニトリル (P A N)、ポリメチルアクリレート (P M A)、ポリメチルメタクリレート (P M M A)、ポリ塩化ビニル (P V C)、ポリフッ化ビニリデン (P V d F)、またはポリスチレン (P S)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。

【 0 1 3 1 】

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。

【 0 1 3 2 】

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、N i、T i、A l、C u、P t、F e、C r、S n、Z n、I n、S b、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、ケッテンブラック、カーボンナチューブ、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。

【 0 1 3 3 】

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。

【 0 1 3 4 】

< 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る。

【 0 1 3 5 】

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(E C)、プロピレンカーボネート(P C)、ブチレンカーボネート(B C)、ビニレンカーボネート(V C)、ジメチルカーボネート(D M C)、ジエチルカーボネート(D E C)、エチルメチルカーボネート(E M C)、メチルプロピルカーボネート(M P C)等のカーボネート類が例示される。

【 0 1 3 6 】

また、リチウム塩としては、L i (C F ₃ S O ₂) ₂ N、L i (C ₂ F ₅ S O ₂) ₂ N、L i P F ₆、L i B F ₄、L i A s F ₆、L i T a F ₆、L i C l O ₄、L i C F ₃ S O 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。

【 0 1 3 7 】

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に分類される。

【 0 1 3 8 】

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ピリマーに、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。

【 0 1 3 9 】

マトリックスピ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(P E O)、ポリプロピレンオキシド(P P O)、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。

【 0 1 4 0 】

10

20

30

40

50

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

【0141】

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。

【0142】

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。

【0143】

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。

【0144】

<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。

【0145】

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てもよいし、異なる材質が用いられてもよい。

【0146】

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。

【0147】

<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。

【0148】

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。

【0149】

<リチウムイオン二次電池の外観構成>

図2は、積層型の扁平なりチウムイオン二次電池の外観を表した斜視図である。

10

20

30

40

50

【0150】

図2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58、負極集電板59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58および負極集電板59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。

【0151】

10

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。

【0152】

20

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

【0153】

30

上記したように、本実施形態のリチウムイオン二次電池用の負極活物質を用いてなる負極並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。

【0154】

なお、上記実施形態では、電気デバイスとして、リチウムイオン電池を例示したが、これに制限されるわけではなく、他のタイプの二次電池、さらには一次電池にも適用できる。また電池だけではなくキャパシタにも適用できる。

【実施例】

【0155】

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。

【0156】

40

はじめに、参考例として、本発明に係る電気デバイス用負極を構成する化学式(1)で表されるSi合金についての性能評価を行った。

【0157】

(参考例A) : $S_i_x Zn_y V_z A_a$ についての性能評価

[1] 負極の作製

スパッタ装置として、独立制御方式の3元DCマグネットロンスパッタ装置(大和機器工業株式会社製、コンビナトリアルスパッタコーティング装置、ガン-サンプル間距離:約100mm)を使用した。この装置を用い、厚さ20μmのニッケル箔から成る基板(集電体)上に、下記のターゲット及び成膜条件のもとで、各組成を有する負極活物質合金の薄膜をそれぞれ成膜した。その結果、表1に示す組成を有する負極活物質合金の薄膜を備

50

えた、都合 31 種の負極サンプルを得た（参考例 1～9 および参考比較例 1～27）。

【0158】

（1）ターゲット（株式会社高純度化学研究所製、純度：4N）

Si : 50.8 mm 径、3 mm 厚さ（厚さ 2 mm の無酸素銅製バッキングプレート付）

Zn : 50.8 mm 径、5 mm 厚さ

V : 50.8 mm 径、5 mm 厚さ。

【0159】

（2）成膜条件

ベース圧力： $\sim 7 \times 10^{-6}$ Pa

スパッタガス種：Ar (99.9999% 以上)

10

スパッタガス導入量：10 sccm

スパッタ圧力：30 mTorr

DC 電源：Si (185W)、Zn (0～50W)、V (0～150W)

プレスパッタ時間：1 min.

スパッタ時間：10 min.

基板温度：室温 (25°)。

【0160】

すなわち、上記のような Si ターゲット、Zn ターゲット及び V ターゲットを使用し、スパッタ時間を 10 分に固定し、DC 電源のパワーを上記の範囲でそれぞれ変化させた。このようにして、Ni 基板上にアモルファス状態の合金薄膜を成膜し、種々の組成の合金薄膜を備えた負極サンプルを得た。

20

【0161】

ここで、サンプル作製条件の数例を示すと、サンプル No. 22 (参考例) では、DC 電源 1 (Si ターゲット) を 185W、DC 電源 2 (Zn ターゲット) を 40W、DC 電源 3 (V ターゲット) を 75W とした。また、サンプル No. 30 (比較参考例) では、DC 電源 1 (Si ターゲット) を 185W、DC 電源 2 (Zn ターゲット) を 0W、DC 電源 3 (V ターゲット) を 80W とした。さらに、サンプル No. 35 (比較参考例) では、DC 電源 1 (Si ターゲット) を 185W、DC 電源 2 (Zn ターゲット) を 42W、DC 電源 3 (V ターゲット) を 0W とした。

30

【0162】

これら合金薄膜の成分組成を表 1 及び図 3 に示す。なお、得られた合金薄膜の分析は、下記の分析法、分析装置によった。

【0163】

（3）分析方法

組成分析：SEM - EDX 分析（日本電子株式会社製）、EPMA 分析（日本電子株式会社製）

膜厚測定（スパッタレート算出のため）：膜厚計（株式会社東京インスツルメンツ製）

膜状態分析：ラマン分光測定（ブルカー社製）。

【0164】

[2] 電池の作製

40

上記により得られた各負極サンプルとリチウム箔から成る対極（正極）とをセパレータを介して対向させたのち、電解液を注入することによって、IEC 60086 に規定された CR2032 型コインセルをそれぞれ作製した。

【0165】

なお、対極のリチウム箔は、本城金属株式会社製リチウムフォイルを使用し、直径 15 mm、厚さ 200 μm に打ち抜いたものを使用した。また、セパレータは、セルガード社製セルガード 2400 を使用した。また、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) を 1:1 の容積比で混合した混合非水溶媒中に、LiPF₆ (六フッ化リン酸リチウム) を 1M の濃度となるように溶解させたものを用いた。なお、対極には、正極スラリー電極（例えば、LiCoO₂、LiNiO₂、Li

50

Mn_2O_4 、 $Li(Ni, Mn, Co)O_2$ 、 $Li(Li, Ni, Mn, Co)O_2$ 、 $LiRO_2 - LiMn_2O_4$ ($R = Ni, Mn, Co$ 等の遷移金属元素) でも可能である。

【0166】

[3] 電池の充放電試験

上記により得られたそれぞれの電池に対して下記の充放電試験を実施した。

【0167】

すなわち、充放電試験機を使用し、300K(27)の温度に設定された恒温槽中にて、充電及び放電を行った。なお、充放電試験機としては北斗電工株式会社製HJ0501SM8Aを使用し、恒温槽としては、エスペック株式会社製PFU-3Kを使用した。

【0168】

そして、充電過程、つまり評価対象である負極へのLi挿入過程では、定電流・定電圧モードとして、0.1mAにて2Vから10mVまで充電した。その後、放電過程、つまり上記負極からのLi脱離過程では、定電流モードとし、0.1mA、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、これを50回繰り返した。

10

【0169】

そして、1サイクル目及び50サイクル目の放電容量を求めた。この結果を表1に併せて示す。なお、表1における「50サイクル目の放電容量維持率(%)」とは、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((50サイクル目の放電容量)/(1サイクル目の放電容量) × 100)を示す。また、充放電容量は、合金重量当りで算出した値を示している。

20

【0170】

なお、本明細書中において、「放電容量(mAh/g)」は、pure Si(純Si)又は合金重量当りのものであり、Si-Zn-M($M = V, Sn, Al, C$)合金(Si-M合金、pure Si(純Si)またはSi-Zn合金)へLiが反応する時の容量を示す。なお、本明細書中で「初期容量」と表記しているものが、初期サイクル(1サイクル目)の「放電容量(mAh/g)」に相当するものである。

【0171】

【表1】

No.	組成(質量%)			1サイクル目	50サイクル目		区分
	Si	Zn	V	放電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	放電容量 維持率 (%)	
1	41	8	51	1075	986	89	参考例 A1
2	31	5	64	697	648	90	比較参考例 A1
3	59	20	21	1662	1378	82	比較参考例 A2
4	39	13	48	1019	962	91	参考例 A2
5	29	10	61	676	658	93	比較参考例 A3
6	54	27	19	1467	1311	87	比較参考例 A4
7	37	18	45	989	952	93	参考例 A3
8	28	14	59	687	691	95	比較参考例 A5
9	49	33	18	1405	1252	87	比較参考例 A6
10	34	23	43	912	885	93	参考例 A4
11	27	17	56	632	653	96	比較参考例 A7
12	46	37	17	1261	1112	84	比較参考例 A8
13	33	27	40	862	836	93	参考例 A5
14	51	9	40	1413	1178	81	比較参考例 A9
15	35	6	59	841	815	93	参考例 A6
16	27	5	68	570	542	90	比較参考例 A10
17	47	16	37	1245	1148	90	参考例 A7
18	33	11	56	821	782	93	参考例 A8
19	26	9	65	532	541	95	比較参考例 A11
20	31	16	53	746	765	94	比較参考例 A12
21	25	12	63	566	576	94	比較参考例 A13
22	41	27	32	1079	1045	93	参考例 A9
23	30	20	50	699	718	94	比較参考例 A14
24	24	16	60	530	567	97	比較参考例 A15
25	22	22	56	481	492	93	比較参考例 A16
26	100	0	0	3232	1529	47	比較参考例 A17
27	65	0	35	1451	1241	85	比較参考例 A18
28	53	0	47	1182	1005	85	比較参考例 A19
29	45	0	55	986	824	83	比較参考例 A20
30	34	0	66	645	589	90	比較参考例 A21
31	30	0	70	564	510	88	比較参考例 A22
32	27	0	73	459	422	86	比較参考例 A23
33	25	0	75	366	345	86	比較参考例 A24
34	75	25	0	2294	1742	76	比較参考例 A25
35	58	42	0	1625	1142	70	比較参考例 A26
36	47	53	0	1302	961	74	比較参考例 A27

【0172】

以上の結果、各成分が特定範囲内にある Si - Zn - V 系合金を負極活物質として用いた電池においては、初期容量とサイクル特性のバランスに優れていることが確認された。とりわけ、x が 33 ~ 50 で、y が 0 を超え 46 以下で、z が 21 ~ 67 の範囲の合金組

10

20

30

40

50

成を有する S i - Z n - V 系合金を負極活物質として用いた電池が初期容量とサイクル特性のバランスに特に優れていることが確認できた。詳しくは上記範囲の組成を有する S i 合金負極活物質を用いた電池に相当する N o . 1、4、7、10、13、15、17、18 および 22 (参考例 A 1 ~ A 9) の電池は、800 mAh / g を超える初期容量及び 89 % 以上の放電容量維持率を示すことがわかった。このことから参考例 A 1 ~ A 9 の電池では、初期容量とサイクル特性のバランスに特に優れていることが確認できた。

【 0 1 7 3 】

(参考例 B) : S i_x Z n_y S n_z A_a についての性能評価

[1] 負極の作製

参考例 A の (1) におけるターゲットの「Z n : 50.8 mm 径、5 mm 厚さ」を「Z n : 50.8 mm 径、3 mm 厚さ」に、「V : 50.8 mm 径、5 mm 厚さ」を「S n : 50.8 mm 径、5 mm 厚さ」に変更した。さらに (2) における DC 電源の「Z n (0 ~ 50 W)、V (0 ~ 150 W)」を「Z n (0 ~ 150 W)、S n (0 ~ 40 W)」に変更した、上記変更を除いては、参考例 A と同様の方法で、都合 44 種の負極サンプルを作製した (参考例 B 1 ~ B 32 および参考比較例 B 1 ~ B 14)。
10

【 0 1 7 4 】

すなわち、上記のような S i ターゲット、Z n ターゲット及び S n ターゲットを使用しスパッタ時間を 10 分に固定し、DC 電源のパワーを上記の範囲でそれぞれ変化させた。このようにして、N i 基板上にアモルファス状態の合金薄膜を成膜し、種々の組成の合金薄膜を備えた負極サンプルを得た。
20

【 0 1 7 5 】

なお、前記 (2) における DC 電源について、サンプル作製条件の数例を示せば、参考例 B 4 では、DC 電源 1 (S i ターゲット) を 185 W、DC 電源 2 (S n ターゲット) を 22 W、DC 電源 3 (Z n ターゲット) を 100 W とした。また、比較参考例 B 2 では、DC 電源 1 (S i ターゲット) を 185 W、DC 電源 2 (S n ターゲット) を 30 W、DC 電源 3 (Z n ターゲット) を 0 W とした。さらに、比較参考例 B 5 では、DC 電源 1 (S i ターゲット) を 185 W、DC 電源 2 (S n ターゲット) を 0 W、DC 電源 3 (Z n ターゲット) を 25 W とした。

【 0 1 7 6 】

これら合金薄膜の成分組成を表 2 - 1、表 2 - 2 に示す。なお、得られた合金薄膜の分析は、参考例 A と同様の分析法、分析装置によった。
30

【 0 1 7 7 】

[2] 電池の作製

参考例 A と同様の方法で CR 2032 型コインセルを作製した。

【 0 1 7 8 】

[3] 電池の充放電試験

参考例 A と同様の方法で電池の充放電試験を行った。ただし、参考例 A では、充放電サイクルを 50 回繰り返したのに対し、本参考例 B では充放電サイクルを 100 回繰り返した。

【 0 1 7 9 】

そして、1 サイクル目、50 サイクル及び 100 サイクル目の放電容量を求めた。1 サイクル目の放電容量に対する 50 サイクル目と 100 サイクル目の放電容量維持率 (%) をそれぞれ算出した。この結果を表 2 - 1、表 2 - 2 に併せて示すと共に、それぞれ図 9 ~ 11 に図示した。表 2 - 1 及び表 2 - 2 中の 50 サイクル目と 100 サイクル目の放電容量維持率 (%) については、例えば、50 サイクル目の放電容量維持率 (%) は、((50 サイクル目の放電容量) / (1 サイクル目の放電容量)) × 100 として算出した。
40

【 0 1 8 0 】

【表 2 - 1】

参考例 B	組成 (質量%)			1サイクル目の放電容量 (mAh/g)	放電容量維持率(%)	
	Si	Sn	Zn		50サイクル目	100サイクル目
1	57	7	36	2457	94	69
2	53	7	40	2357	100	89
3	47	6	47	2200	100	98
4	42	5	53	2121	100	100
5	37	5	58	1857	96	93
6	35	4	61	1813	93	61
7	53	20	27	2022	92	64
8	49	18	33	1897	93	72
9	45	17	38	1712	94	72
10	42	16	42	1659	100	80
11	40	15	45	1522	100	84
12	37	14	49	1473	100	92
13	51	40	9	2031	92	53
14	44	34	22	1803	92	58
15	41	32	27	1652	93	60
16	38	30	32	1547	94	70
17	36	28	36	1448	100	82
18	32	25	43	1253	100	84
19	42	50	8	1626	92	61
20	39	48	13	1603	92	65
21	37	44	19	1501	92	68
22	35	42	23	1431	93	69
23	33	40	27	1325	92	70
24	30	36	34	1248	100	83
25	36	58	6	1522	92	58
26	34	54	12	1453	95	67
27	32	52	16	1362	96	72
28	29	47	24	1249	76	74
29	27	43	30	1149	94	82
30	25	41	34	1094	93	87
31	27	55	18	1191	92	78
32	26	53	21	1142	92	77

【0 1 8 1】

10

20

30

【表 2 - 2】

比較 参考例 B	組成 (質量%)			1 サイクル目の放電容量 (mAh/g)	放電容量維持率(%)	
	Si	Sn	Zn		50 サイクル目	100 サイクル目
1	100	0	0	3232	47	22
2	56	44	0	1817	91	42
3	45	55	0	1492	91	42
4	38	62	0	1325	91	42
5	90	0	10	3218	82	36
6	77	0	23	2685	82	39
7	68	0	32	2398	82	39
8	60	0	40	2041	83	37
9	54	0	46	1784	83	32
10	49	0	51	1703	75	24
11	31	4	65	1603	91	40
12	64	24	12	2478	91	37
13	23	47	30	996	72	42
14	21	44	35	912	66	31

【0182】

以上の結果、各成分が特定範囲内、すなわち図5で示される範囲X内にあるSi-Zn-Sn系合金を負極活物質として用いた参考例B（表2-1参照）の電池においては、図9で示すように少なくとも1000mAh/gを超える初期容量を備えている。そして、図10及び図11で示すように、図5の範囲X内にあるSi-Zn-Sn系合金の負極活物質は、50サイクル後では92%以上、100サイクル後でも50%を超える放電容量維持率を示すことが確認された（表2-1の参考例B1～B32参照）。

【0183】

（参考例C）：Si_xZn_yAl_zA_aについての性能評価

[1] 負極の作製

参考例Aの(1)におけるターゲットの「V（純度：4N）：50.8mm径、5mm厚さ」を「Al（純度：5N）：50.8mm径（直径2インチ）、5mm厚さ」に変更した。さらに(2)におけるDC電源の「Zn（0～50W）、V（0～150W）」を「Zn（30～90W）、Al（30～180W）」に変更した。上記変更を除いては、参考例Aと同様の方法で、都合48種の負極サンプルを作製した（参考例Cのサンプル1

~ 4 8)。

【 0 1 8 4 】

すなわち、上記のような S i ターゲット、 Z n ターゲット及び A l ターゲットを使用しスパッタ時間を 10 分に固定し、 D C 電源のパワーを上記の範囲でそれぞれ変化させた。このようにして、 N i 基板上にアモルファス状態の合金薄膜を成膜し、種々の組成の合金薄膜を備えた負極サンプルを得た。

【 0 1 8 5 】

なお、前記(2)における D C 電源について、サンプル作製条件の 1 例を示せば、参考例 C のサンプル 6 では、 D C 電源 2 (S i ターゲット) : 185 W、 D C 電源 1 (Z n ターゲット) : 70 W、 D C 電源 3 (A l ターゲット) : 50 W とした。

10

【 0 1 8 6 】

これら合金薄膜の成分組成を下記表 3 - 1、表 3 - 2 に示す。なお、得られた合金薄膜の分析は、参考例 A と同様の分析法、分析装置によった。

【 0 1 8 7 】

[2] 電池の作製

参考例 A と同様の方法で C R 2 0 3 2 型コインセルを作製した。

【 0 1 8 8 】

[3] 電池の充放電試験

参考例 A と同様の方法で電池の充放電試験を行った。

【 0 1 8 9 】

20

長期サイクルの場合、電解液の劣化モードもサイクル特性に含まれる（逆に、高性能電解液を用いるとサイクル特性が良くなる）ことから、合金由来の成分特性が顕著な 50 サイクル目のデータを用いた。

【 0 1 9 0 】

そして、1サイクル目及び 50 サイクルの放電容量を求めた。また 50 サイクル目の放電容量の維持率（%）をそれぞれ算出した。この結果を表 3 - 1、表 3 - 2 に併せて示す。ここで、「放電容量維持率（%）」は、「初期容量からどれだけ容量を維持しているか」の指標を表す。すなわち、50 サイクル目の放電容量維持率（%）は、((50 サイクル目の放電容量) / (最大放電容量)) × 100 として算出した。なお、初期サイクル(1サイクル) ~ 10 サイクル、通常は 5 ~ 10 サイクルの間で最大放電容量を示す。

30

【 0 1 9 1 】

【表3-1】

サンプル番号	組成(質量%)			1サイクル目	50サイクル目	
	Si	Zn	Al	放電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	放電容量維持率(%)
1	73	25	2	2532	2252	89
2	60	20	20	2120	1898	90
3	50	17	32	1837	1654	90
4	43	56	1	1605	1372	85
5	38	49	13	1689	1523	90
6	30	69	1	1306	1162	89
7	28	63	9	1190	1079	91
8	26	58	16	1129	1054	93
9	44	15	41	1627	1517	93
10	39	13	48	1369	148	11
11	34	12	54	1268	71	6
12	31	40	29	1268	1223	96
13	28	37	35	1166	1104	95
14	26	34	40	1099	1055	96
15	24	54	22	896	616	69
16	22	50	28	824	297	36
17	21	47	32	871	306	35
18	34	44	22	1072	1016	95
19	78	19	2	2714	2414	89
20	53	13	34	1778	253	14
21	66	33	2	2458	2308	94
22	55	27	18	2436	2198	90
23	56	42	2	2432	2177	90
24	48	36	16	2065	1872	91
25	42	31	27	1910	1806	95
26	46	11	43	1695	221	13
27	40	10	50	1419	154	11
28	36	9	56	1309	74	6
29	36	18	46	1509	1430	95
30	33	16	51	1389	1298	93
31	37	28	35	1404	1262	90
32	33	25	42	1244	1150	92
33	30	23	47	1274	1179	93
34	47	23	30	1479	1401	95
35	41	20	39	1335	1290	97

【0192】

【表3-2】

サンプル番号	組成(質量%)			1サイクル目	50サイクル目	
	Si	Zn	Al	放電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	放電容量維持率(%)
36	61	0	39	1747	1504	86
37	66	0	34	1901	1664	88
38	72	0	28	2119	1396	66
39	78	0	22	2471	1158	47
40	87	0	13	2805	797	28
41	97	0	3	3031	1046	35
42	100	0	0	3232	1529	47
43	90	10	0	3218	2628	82
44	77	23	0	2685	2199	82
45	68	32	0	2398	1963	82
46	60	40	0	2041	1694	83
47	54	46	0	1784	1485	83
48	49	51	0	1703	1272	75

【0193】

本参考例Cのサンプル1～35の電池、なかでも図15～図17の太い実線で囲った組成範囲のサンプルでは、1サイクル目の放電容量が、既存のカーボン系負極活物質（炭素・黒鉛系負極材料）では実現不可能な格段に高い高容量を実現できることがわかった。同様に既存の高容量のSn系合金負極活物質と比較してもより高い高容量（初期容量1072mAh/g以上）を実現できることができた。更に高容量化とトレードオフの関係にあるサイクル耐久性についても、高容量であるがサイクル耐久性に劣る既存のSn系負極活物質や特許文献1に記載の多元系合金負極活物質と比較しても格段に優れたサイクル耐久性を実現できることが確認できた。具体的には、50サイクル目での高い放電容量維持率が85%以上、好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上という格段に優れたサイクル耐久性を実現できることができた。このことからサンプル1～35の電池のうち図15～17の太い実線で囲った組成範囲のサンプルでは、他のサンプルの電池に比して放電容量維持が大きいことから、高い初期容量の低下を抑えて高容量をより効率良く維持できていることがわかった（表3-1参照）。

【0194】

参考例Cの結果からLi合金化の際、アモルファス-結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる第1添加元素Znと、その第1添加元素濃度が増加しても電極としての容量が減少しない第2添加元素種Alの選定が極めて有用かつ有効であることがわかった。かかる第1及び第2添加元素の選定により、高容量・高サイクル耐久性を有するSi合金系負極活物質を提供できる。その結果、高容量でサイクル耐久性がよいリチウムイオン二次電池を提供できることがわかった。また、本参考例Cのサンプル36～48（表3-2参照）の金属Si又は2元系合金では、トレードオフの関係にある高容量化と高いサイクル耐久性の両特性をバランスよく備えた電池は得られなかった。

【0195】

参考例Cのサンプル14、42（表3-1、3-2参照）の評価用電極を用いた評価用セル（CR2032型コインセル）につき、実施例1と同様の充放電条件で初期サイクルを実施した。初期サイクルの放電過程での電圧(V)に対するdQ/dV曲線を図18に示す。

【0196】

図18のサンプル14からdQ/dVの解釈として、低電位(0.4V以下)の領域での下に凸のピーク本数が減少し、曲線が滑らかになっていることから、Si以外に元素(Zn、Al)を添加することでLi-Si合金の結晶化を抑制していることが確認できた

10

20

30

40

50

。また、電解液の分解（約0.4V付近）が抑制されていることも確認できた。ここで、Qは電池容量（放電容量）を示す。

【0197】

詳しくは、本参考例Cのサンプル42（pure Siの金属薄膜）の0.4V近傍での下に凸の急峻なピークが電解液の分解による変化を示している。そして、0.35V、0.2V及び0.05V近傍での下に凸の緩やかなピークが、それぞれアモルファス状態から結晶化状態に変化していることを示している。

【0198】

一方、Si以外に元素（Zn、Al）を添加した本参考例Cのサンプル14（Si-Zn-Alの3元系合金薄膜）では、下に凸の急峻なピークがないことから電解液の分解（約0.4V付近）が抑制されていることも確認できた。また、本参考例Cのサンプル14のdQ/dV曲線では、曲線が滑らかになっており、アモルファス状態から結晶化状態に変化していることを示すような、下に凸の緩やかなピークも見られず、Li-Si合金の結晶化を抑制できていることが確認できた。

【0199】

本参考例Cのサンプル14の評価用電極を用いた評価用セル（CR2032型コインセル）につき、上記と同様の充放電条件で初期サイクル～50サイクルまでを実施した。初期サイクル～50サイクル目まで充放電曲線を図19に示す。図中の充電過程は、サンプル14の評価用電極におけるLi反応（Lithiation）による各サイクルごとの充電曲線の様子を示すものである。放電過程はLi脱離（Delithiation）による各サイクルごとの放電曲線の様子を示すものである。

【0200】

図19より、各サイクルでの曲線が密なのは、サイクル劣化が少ないことを示している。また、充放電曲線でのキンク（ねじれ、よじれ）が小さいのは、アモルファス状態を維持できていることを示している。さらに、充電と放電の容量差が少ないので、充放電効率がよいことを示している。

【0201】

以上の実験結果から、本参考例Cのサンプル1～35の3元系合金、なかでも図15～図17の太い実線で囲った組成範囲のサンプルの3元系合金が高いサイクル特性（特に、50サイクル目の高い放電容量維持率）を維持しつつ、かつ1サイクル目の放電容量も高くバランスよい特性を示すメカニズム（作用機序）につき以下のように推測（推定）することができる。

【0202】

1. 図18に示すように、三元系合金（サンプル14）のdQ/dV曲線を見ると、低電位領域（～0.6V）でのピークが合金でないpure-Siのもの（サンプル42）と比べて少なく、滑らかである。これは、電解液の分解を抑制し、さらにLi-Si合金の結晶相への相転移を抑制することを意味していると思われる（図18参照）。

【0203】

2. 電解液の分解については、この分解によってサイクル数が進むにつれて、全てのサンプル1～48で放電容量の減少がおきることがわかる（表3-1、表3-2参照）。しかしながら、放電容量維持率で比較した場合、三元系合金の放電容量維持率は、サンプル42の合金でないpure-Siと比べて格段に高い維持率を実現できることがわかる。更に既存の高容量のSn系負極活物質や特許文献1記載の多元系合金負極活物質、更には参照用の二元系合金負極活物質と比べても高い放電容量維持率を実現できていることがわかる。その結果、放電容量維持率が高い状態を実現することで、サイクル特性が向上する傾向があることがわかる（表3-1、表3-2の50サイクル目の放電容量維持率を参照のこと）。

【0204】

3. Li-Si合金の結晶相への相転移については、この相転移が起きると活物質の体積変化が大きくなる。それによって、活物質自身の破壊、電極の破壊と連鎖が始まるこ

10

20

30

40

50

とになる。図18のdQ/dV曲線をみると、図15～図17の太い実線で囲った組成範囲の3元系合金のサンプル14では、相転移に起因したピークが少なく、滑らかになっていることから、相転移を抑制できると判断できる。

【0205】

(参考例D) : Si_xZn_yC_zA_aについての性能評価

[1] 負極の作製

参考例Aの(1)におけるターゲットの「Zn:50.8mm径、5mm厚さ」を「Zn:50.8mm径、3mm厚さ」に、「V:50.8mm径、5mm厚さ」を「C:50.8mm径、3mm厚さ(厚さ2mmの無酸素銅製パッキングプレート付)」に変更した。さらに(2)におけるDC電源の「Zn(0～50W)、V(0～150W)」を「Zn(20～90W)、C(30～90W)」に変更した。上記変更を除いては、参考例Aと同様の方法で、都合29種の負極サンプルを作製した(参考例Dのサンプル1～29)。

【0206】

すなわち、上記のようなSiターゲット、Znターゲット及びCターゲットを使用しスパッタ時間を10分に固定し、DC電源のパワーを上記の範囲でそれぞれ変化させた。このようにして、Ni基板上にアモルファス状態の合金薄膜を成膜し、種々の組成の合金薄膜を備えた負極サンプルを得た。

【0207】

なお、前記(2)におけるDC電源について、サンプル作製条件の数例を示せば、参考例DのサンプルNo.5(参考例)では、DC電源1(Siターゲット)を185W、DC電源2(Cターゲット)を60W、DC電源3(Znターゲット)を30Wとした。また、参考例DのサンプルNo.22(比較参考例)では、DC電源1(Siターゲット)を185W、DC電源2(Cターゲット)を45W、DC電源3(Znターゲット)を0Wとした。さらに、参考例DのサンプルNo.26(比較参考例)では、DC電源1(Siターゲット)を185W、DC電源2(Cターゲット)を0W、DC電源3(Znターゲット)を28Wとした。

【0208】

これら合金薄膜の成分組成を表4及び図20に示す。なお、得られた合金薄膜の分析は、参考例Aと同様の分析法、分析装置によった。

【0209】

[2] 電池の作製

参考例Aと同様の方法でCR2032型コインセルを作製した。

【0210】

[3] 電池の充放電試験

参考例Aと同様の方法で電池の充放電試験を行った。なお、1サイクル目の充電容量、放電容量及び50サイクル目の放電容量を測定し、表4の各項目を算出した。この結果を表4に併せて示す。表4中の50サイクル後の放電容量維持率(%)とは、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((50サイクル目の放電容量)/(1サイクル目の放電容量))×100を示す。また、「充放電効率」とは、充電容量に対する放電容量の割合(放電容量/充電容量×100)を示す。

【0211】

【表4】

No.	組成(質量%)			初期 (1サイクル目) 放電容量 (mAh/g)	50サイクル後 の放電容量 維持率 (%)	初期 (1サイクル目) 充放電効率 (%)	区分
	Si	Zn	C				
1	53.40	44.00	2.60	1819	77	100	参考例 D1
2	42.45	55.48	2.07	1668	74	98	参考例 D2
3	35.22	63.06	1.72	1378	77	97	参考例 D3
4	30.10	68.43	1.47	1221	72	97	参考例 D4
5	51.95	17.68	30.37	1693	75	99	参考例 D5
6	34.59	45.20	20.21	1326	78	98	参考例 D6
7	29.63	53.05	17.32	1215	71	98	参考例 D7
8	25.92	58.93	15.15	1129	74	98	参考例 D8
9	39.85	13.57	46.59	1347	69	99	参考例 D9
10	28.77	37.60	33.63	1103	79	98	参考例 D10
11	25.26	45.21	29.53	1059	72	98	参考例 D11
12	97.73	1.79	0.48	3099	48	89	比較参考例 D1
13	84.44	15.15	0.41	2752	52	90	比較参考例 D2
14	74.33	25.31	0.36	2463	53	89	比較参考例 D3
15	82.56	1.51	15.93	2601	59	90	比較参考例 D4
16	72.87	13.07	14.06	2483	68	90	比較参考例 D5
17	65.22	22.20	12.58	2136	55	90	比較参考例 D6
18	100.00	0.00	0.00	3232	47	91	比較参考例 D7
19	95.36	0.00	4.64	3132	58	92	比較参考例 D8
20	83.69	0.00	16.31	2778	64	91	比較参考例 D9
21	71.96	0.00	28.04	2388	51	91	比較参考例 D10
22	69.52	0.00	30.48	2370	68	91	比較参考例 D11
23	67.24	0.00	32.76	2295	54	91	比較参考例 D12
24	65.11	0.00	34.89	2240	32	87	比較参考例 D13
25	63.11	0.00	36.89	2120	59	91	比較参考例 D14
26	85.15	14.85	0.00	2618	76	88	比較参考例 D15
27	80.83	19.17	0.00	2268	70	87	比較参考例 D16
28	77.15	22.85	0.00	2132	74	87	比較参考例 D17
29	73.97	26.03	0.00	2640	80	89	比較参考例 D18

【0212】

表4より、参考例Dに係るサンプル番号1～11の電池は、初期充放電効率及び放電容量維持率とのバランスが優れていることが分かる。特に、前記xが2.5を超える場合未満、前記yが1.7を超える場合未満、zが1を超える場合未満の範囲内が良好であることが確認された（図21参照）。これに対し、比較参考例Dに係るサンプル番号12～29の電池は、参考例Dの電池に比べ、初期充電容量は大きいものの、初期充放電効率及び/又は放電容量維持率の低下が著しいことが分かる。

【0213】

次に、実施例として、上記Si合金のうちSi_{4.1}Zn_{2.0}Sn_{3.9}を負極活性物質として用い、これを各種のバインダとともに含む負極活性物質層を有する電気デバイス用負極についての性能評価を行った。

【0214】

なお、前記Si_{4.1}Zn_{2.0}Sn_{3.9}以外のその他の本発明に用いられる合金（Si_xZn_yV_zA_a、Si_xZn_ySn_zA_a、Si_xZn_yAl_zA_a、Si_xZn_yC_z

10

20

30

40

50

A_a のうち、Si₄₁Zn₂₀Sn₃₉以外のもの)についてもSi₄₁Zn₂₀Sn₃₉を用いた下記の実施例と同一または類似する結果が得られる。この理由は、参考例に示されるように、前記その他の本発明に用いられる合金は、Si₄₁Zn₂₀Sn₃₉と同様の特性を有するためである。すなわち、同様の特性を有する合金を用いた場合には、合金の種類を変更したとしても同様の結果が得られうる。

【0215】

[Si 合金の製造]

Si 合金は、メカニカルアロイ法(または、アークプラズマ溶融法)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、ジルコニア製粉碎ポットにジルコニア製粉碎ボールと各合金の各原料粉末を投入し、600 rpm、48 hかけて合金化させた。
10

【0216】

[負極の作製]

負極活物質である上記で製造した Si 合金(Si₄₁Zn₂₀Sn₃₉、粒子径0.3 μm)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(E弹性率2.00GPa)15質量部と、を混合し、N-メチルピロリドンに分散させて負極スラリーを得た。次いで、得られた負極スラリーを、銅箔よりなる負極集電体の両面にそれぞれ負極活物質層の厚さが30 μmとなるように均一に塗布し、真空中で24時間乾燥させて、負極を得た。
20

【0217】

[正極の作製]

正極活物質であるLi_{1.85}Ni_{0.18}Co_{0.10}Mn_{0.87}O₃を、特開2012-185913号公報の実施例1(段落0046)に記載の手法により作製した。そして、この正極活物質90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フッ化ビニリデン5質量部と、を混合し、N-メチルピロリドンに分散させて正極スラリーを得た。次いで、得られた正極スラリーを、アルミニウム箔よりなる正極集電体の両面にそれぞれ正極活物質層の厚さが30 μmとなるように均一に塗布し、乾燥させて、正極を得た。
20

【0218】

[電池の作製]

上記で作製した正極と、負極とを対向させ、この間にセパレータ(ポリオレフィン、膜厚20 μm)を配置した。次いで、負極、セパレータ、および正極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グにより注入し、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、かしこめることにより密閉して、リチウマイオン二次電池を得た。
30

【0219】

なお、上記電解液としては、エチレンカーボネート(EC)およびジエチルカーボネット(DEC)を、EC:DC=1:2(体積比)の割合で混合した有機溶媒に、支持塩である六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を、濃度が1mol/Lとなるように溶解させたものを用いた。
40

【0220】

(実施例2)

バインダとして、ポリアミドイミド(E弹性率2.00GPa)に代えてポリイミド(E弹性率2.10GPa)を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で負極および電池を作製した。

【0221】

(実施例3)

バインダとして、ポリアミドイミド(E弹性率2.00GPa)に代えてポリイミド(E弹性率3.30GPa)を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で負極および
50

電池を作製した。

【0222】

(実施例4)

バインダとして、ポリアミドイミド(E 弹性率 2 . 0 0 G P a)に代えてポリイミド(E 弹性率 3 . 7 3 G P a)を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で負極および電池を作製した。

【0223】

(実施例5)

バインダとして、ポリアミドイミド(E 弹性率 2 . 0 0 G P a)に代えてポリイミド(E 弹性率 7 . 0 0 G P a)を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で負極および電池を作製した。 10

【0224】

(比較例1)

バインダとして、ポリアミドイミド(E 弹性率 2 . 0 0 G P a)に代えてポリフッ化ビニリデン(P V d F)(E 弹性率 1 . 0 0 G P a)を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で負極および電池を作製した。

【0225】

(比較例2)

バインダとして、ポリアミドイミド(E 弹性率 2 . 0 0 G P a)に代えてポリイミド(E 弹性率 7 . 4 0 G P a)を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で負極および電池を作製した。 20

【0226】

(比較例3)

負極活物質として、S i 合金に代えて純 S i を用いたことを除いては、実施例4と同様の方法で負極および電池を作製した。

【0227】

(比較例4)

負極活物質として、S i 合金に代えて純 S i を用いたことを除いては、比較例1と同様の方法で負極および電池を作製した。

【0228】

30

<性能評価>

[サイクル特性の評価]

上記で作製した各リチウムイオン二次電池について以下の方法でサイクル特性評価を行った。各電池について、30 の雰囲気下、定電流方式(C C 、電流：0 . 1 C)で 2 . 0 Vまで充電し、10 分間休止させた後、定電流(C C 、電流：0 . 1 C)で 0 . 0 1 Vまで放電し、放電後10 分間休止させた。この充放電過程を1サイクルとし、50 サイクルの充放電試験を行い、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。得られた放電容量維持率の結果を、比較例1の放電容量維持率を100としたときの相対値(放電容量維持率の向上率)として、下記の表5および図22に示す。 40

【0229】

【表 5】

	活物質	バインダの種類	バインダの E 弹性率 (GPa)	放電容量維持率の 向上率
実施例 1	Si 合金	ポリアミドイミド	2.00	114
実施例 2	Si 合金	ポリイミド	2.10	149
実施例 3	Si 合金	ポリイミド	3.30	172
実施例 4	Si 合金	ポリイミド	3.73	167
実施例 5	Si 合金	ポリイミド	7.00	152
比較例 1	Si 合金	PVdF	1.00	100
比較例 2	Si 合金	ポリイミド	7.40	75
比較例 3	純 Si	ポリイミド	3.73	75
比較例 4	純 Si	PVdF	1.00	89

【0230】

上記表 5 および図 22 の結果から、所定範囲の E 弹性率を有するバインダを含む実施例 1 ~ 5 に係る電池は、高いサイクル特性を示すことが理解される。

【0231】

本出願は、2012年11月22日に出願された日本国特許出願第2012-256871号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

【符号の説明】

【0232】

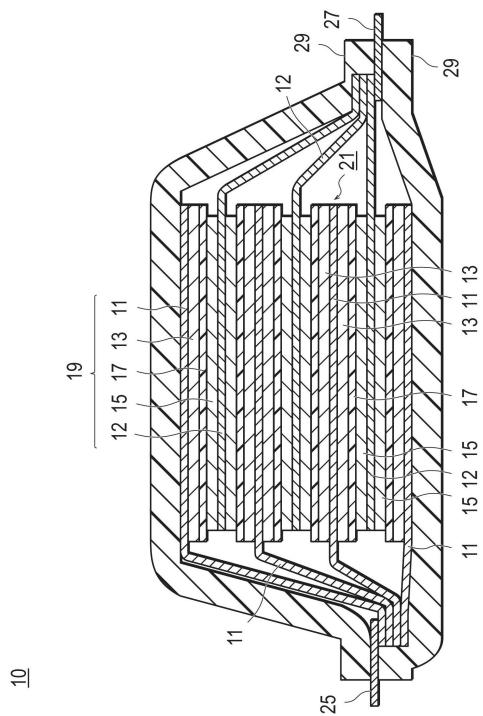
- 10、50 リチウムイオン二次電池（積層型電池）、
- 11 正極集電体、
- 12 負極集電体、
- 13 正極活物質層、
- 15 負極活物質層、
- 17 電解質層、
- 19 単電池層、
- 21、57 発電要素、
- 25、58 正極集電板、
- 27、59 負極集電板、
- 29、52 電池外装材（ラミネートフィルム）。

10

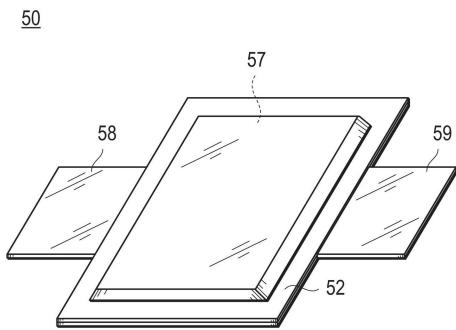
20

30

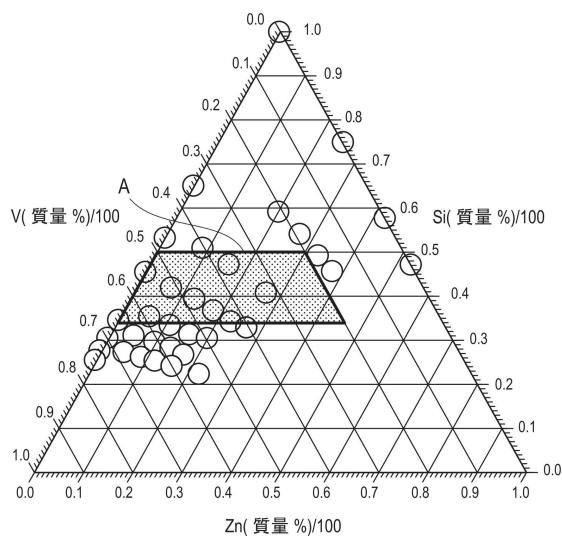
【図1】



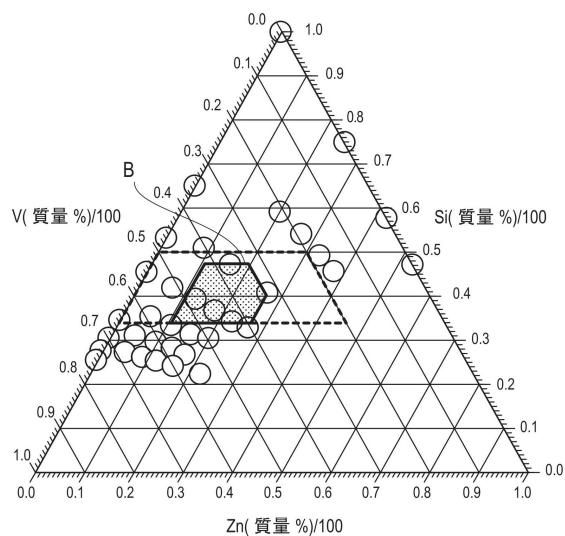
【図2】



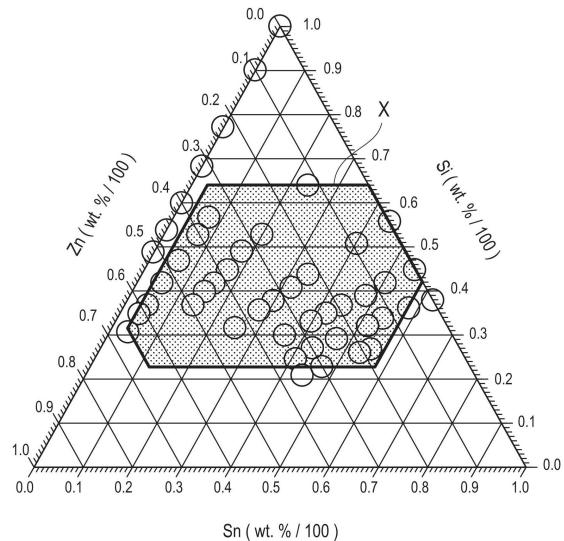
【図3】



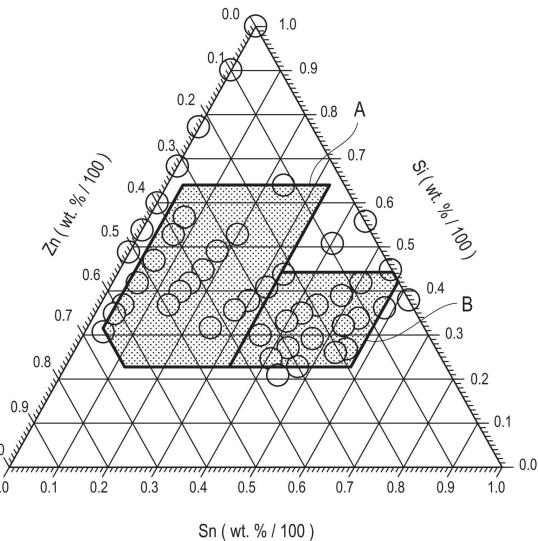
【図4】



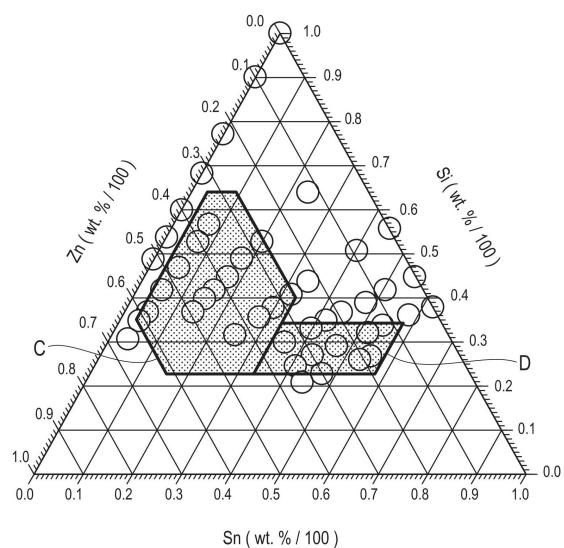
【図5】



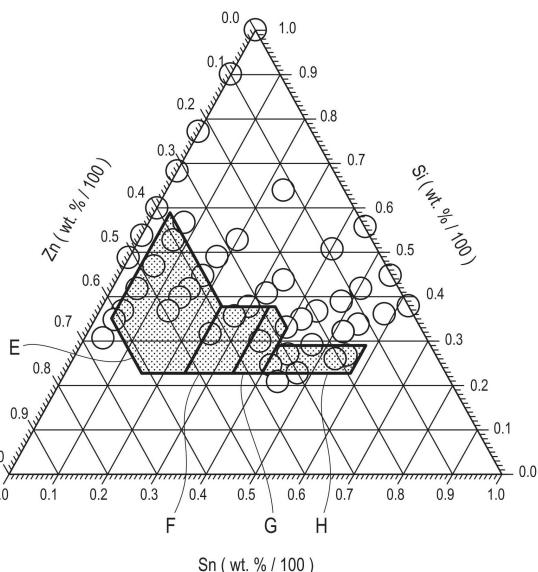
【図6】



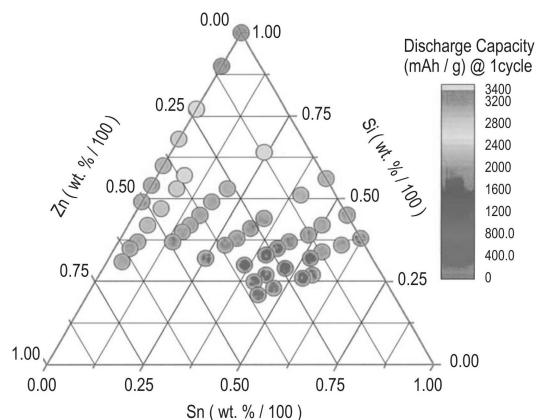
【図7】



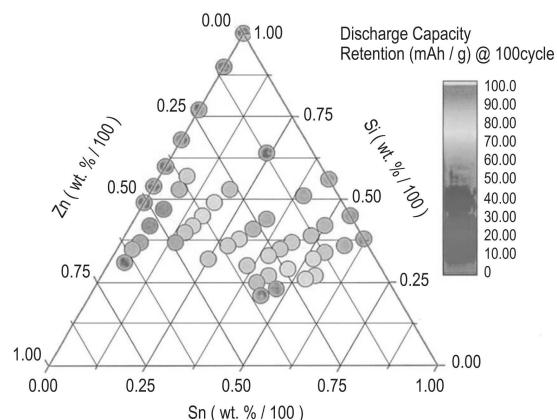
【図8】



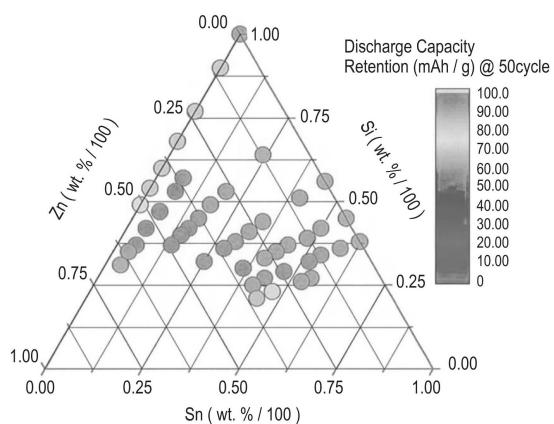
【図9】



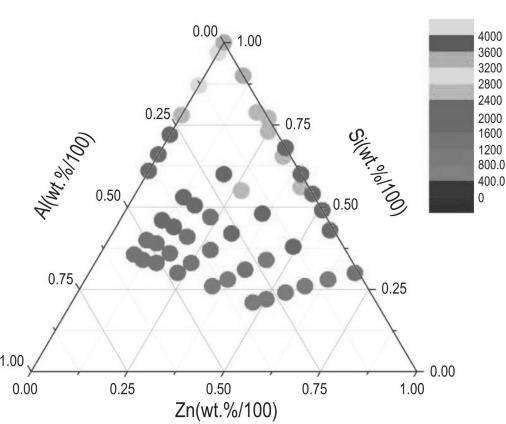
【図11】



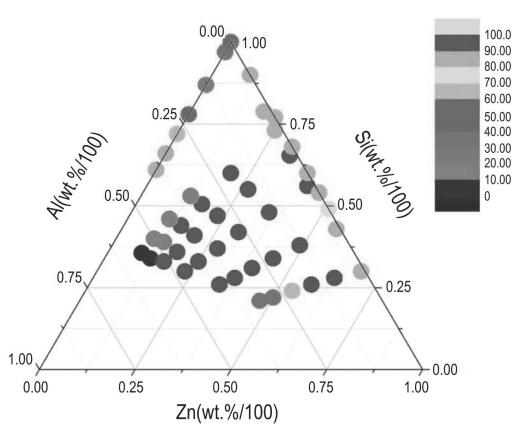
【図10】



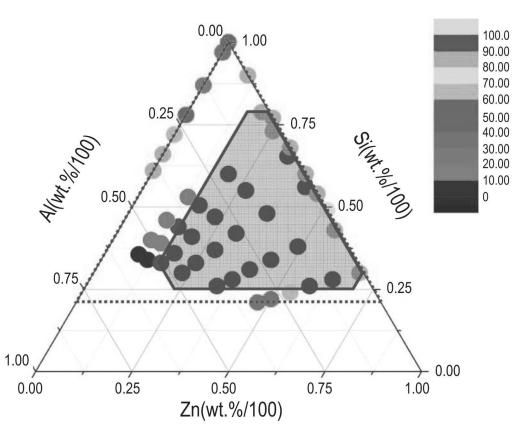
【図12】



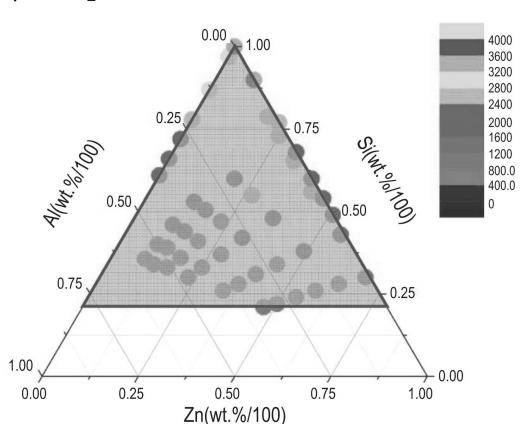
【図13】



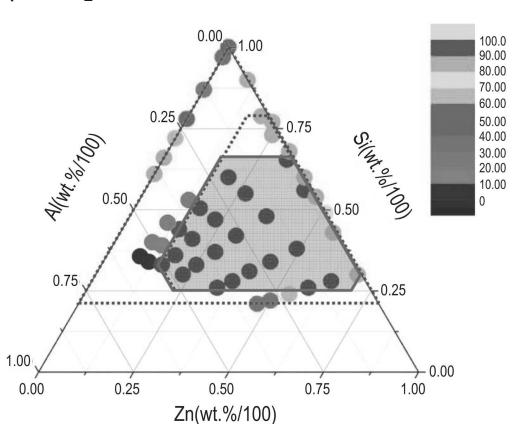
【図15】



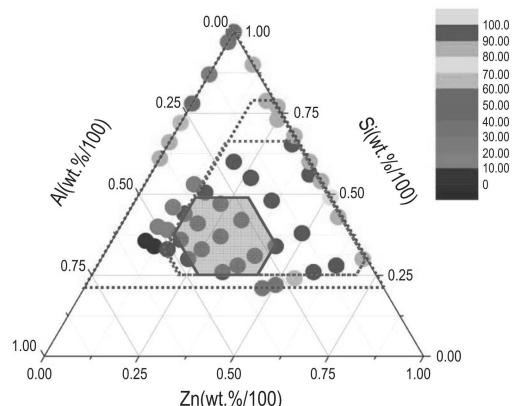
【図14】



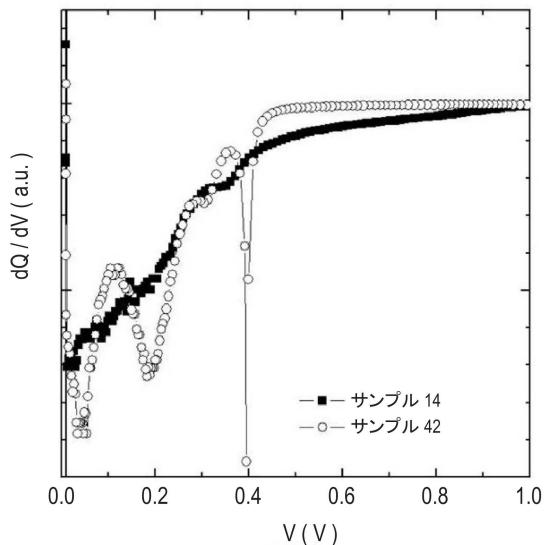
【図16】



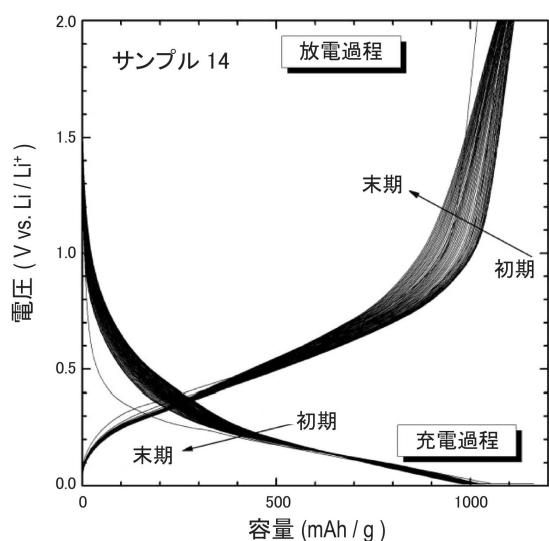
【図17】



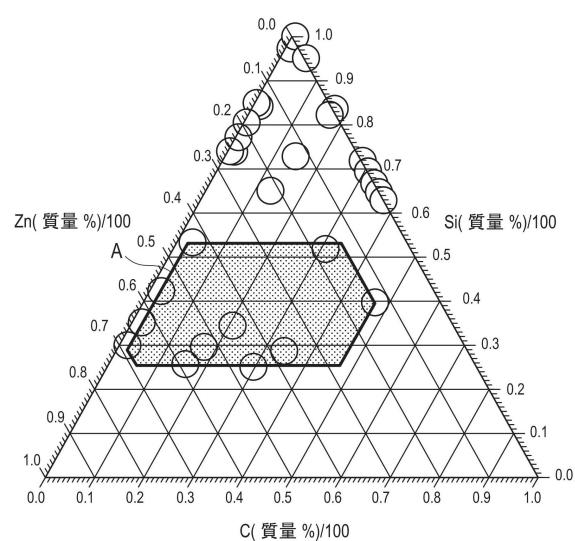
【図18】



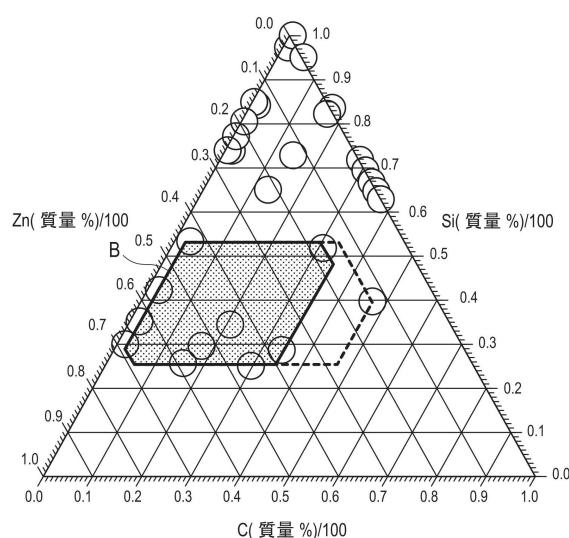
【図19】



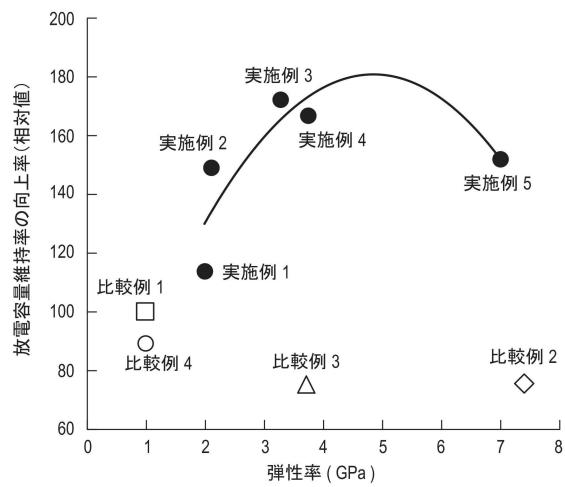
【図20】



【図 2 1】



【図 2 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 22 C 27/02 (2006.01) C 22 C 27/02 101Z

(72)発明者 真田 貴志
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

(72)発明者 千葉 啓貴
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

審査官 神野 将志

(56)参考文献 特開2007-149604 (JP, A)
特開2007-128842 (JP, A)
米国特許出願公開第2009/0269511 (US, A1)
特開2012-174535 (JP, A)
特開2012-185913 (JP, A)
特表2009-517850 (JP, A)
特開2004-311429 (JP, A)
国際公開第2011/065504 (WO, A1)
国際公開第2012/121240 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 M 4/00 - 4/62