(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/160858 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056128

(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 9 日(09.03.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-116536 2011 年 5 月 25 日(25.05.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産自動車株式会社 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町２番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡邉 学 (WATANABE, Manabu). 吉田 雅夫 (YOSHIDA, Masao). 田中 修(TANAKA, Osamu).

(74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目２番８号 虎ノ門琴平タワー 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

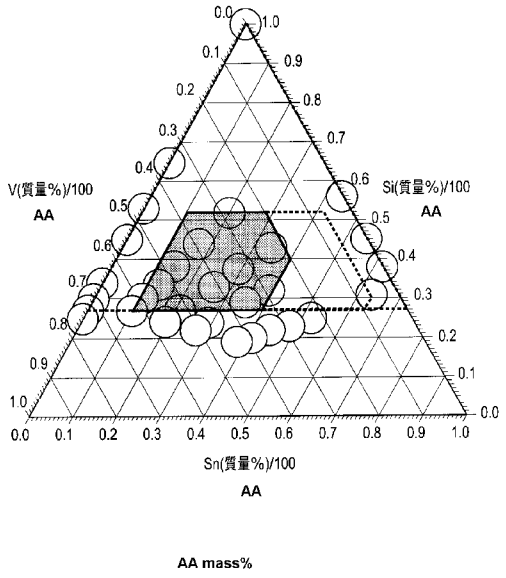
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) **Title**: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR ELECTRICAL DEVICES

(54) 発明の名称 : 電気デバイス用負極活物質

[図4]



AA mass%

(57) **Abstract**: This negative electrode active material for electrical devices comprises an alloy containing at least 27 mass% but less than 100 mass% of Si, more than 0 mass% but not more than 73 mass% of Sn, and more than 0 mass% but not more than 73 mass% of V, with the remainder consisting of unavoidable impurities. The negative electrode active material can be obtained by using a multidimensional DC magnetron sputtering apparatus with Si, Sn and V as targets, for example. Electrical devices that use this negative electrode active material exhibit an improvement in cycle life, and outstanding capacity and cycle durability.

(57) 要約: 本発明の電気デバイス用負極活物質は、２７質量%以上１００質量%未満のＳｉと、０質量%超７３質量%以下のＳｎと、０質量%超７３質量%以下のＶを含有し、残部が不可避不純物である合金を有する。当該負極活物質は、例えば、Ｓｉ、Ｓｎ及びＶをターゲットとして、多元ＤＣマグネトロンスパッタ装置を用いることにより得ることができる。そして、本発明の負極活物質を適用した電気デバイスは、サイクル寿命が向上し、容量及びサイクル耐久性に優れている。

WO 2012/160858 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 補正された請求の範囲（条約第 19 条(1)）

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 ： 電気デバイス用負極活物質

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、電気自動車（ＥＶ）やハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ）などのモータ駆動用電源に好適に用いられる二次電池や、キャパシタ等に代表される電気デバイス用の負極活物質に関する。また、これを用いた負極、電気デバイス、さらにはリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、大気汚染や地球温暖化への対策として、CO_2排出量の低減に向けた種々の取り組みがなされている。特に自動車業界においては、電気自動車やハイブリッド電気自動車の導入によるCO_2排出量の削減が期待されている。そして、これら車両のモータ駆動用電源として、高性能な二次電池の開発が進んでいる。上記したようなモータ駆動用の二次電池としては、特に高容量であることやサイクル特性に優れていることが求められる。このため、各種二次電池の中でも、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されている。

[0003] このようなリチウムイオン二次電池におけるエネルギー密度を高めるためには、正極と負極の単位質量当たりに蓄えられる電気量を高める必要がある。そして、このような要求を満たすためには、それぞれの活物質の選定が極めて重要なものとなる。

[0004] 体積当たりの放電容量が大きく、しかも充放電サイクル特性の優れたリチウムイオン二次電池用電極材料の製造方法として、例えば、特許文献１に次のような製造方法が提案されている。すなわち、Ｓｉを主成分とする粉末を湿式メディアミルで粉砕して得られた所定の平均粒径と比表面積を有するＳｉ微粒子を準備する。そして、これにＳｎ、ＡｌなどＳ所定の元素を含む金属粉末と、炭素粉末加え、ボールミルで乾式粉砕する。このようにして、所定の平均粒径と比表面積の複合粒子とする電極材料の製造方法が提案されてい

る。さらに、このようにして得られた電極をリチウムイオン二次電池の負極として用いることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００６－２１６２７７号公報

発明の概要

[0006] しかしながら、特許文献１に記載の負極材料を用いたリチウムイオン二次電池においては、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する。その結果、大きな体積変化が生じ、電極のサイクル寿命が低下するという問題があった。また、このようなＳｉ系活物質の場合、容量とサイクル耐久性とはトレードオフの関係にあり、高容量を保持しつつ耐久性を向上させることが課題となっていた。

[0007] そこで、本発明は、アモルファス－結晶の相転移を抑えてサイクル寿命を向上させることができ、しかも高容量を有するリチウムイオン二次電池など、電気デバイス用の負極活物質を提供することを目的としている。また、このような負極活物質を適用した負極、さらにはこれらを用いた電気デバイス、例えばリチウムイオン二次電池を提供することを目的としている。

[0008] 本発明の態様に係る電気デバイス用負極活物質は、２７質量％以上１００質量％未満のＳｉ（ケイ素）と、０質量％超７３質量％以下のＳｎ（錫）と、０質量％超７３質量％以下のＶ（バナジウム）を含有し、残部が不可避不純物である合金を有する。また、本発明の電気デバイス用負極は、本発明の負極活物質を集電体の表面に備えることを特徴としている。さらに、本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明の負極を備えることを特徴としている。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は、本発明の実施形態に係る電気デバイス用負極活物質を構成するＳｉ－Ｓｎ－Ｖ系合金の組成範囲と共に、実施例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2]図２は、本発明の実施形態に係る電気デバイス用負極活物質を構成するＳｉ－Ｓｎ－Ｖ系合金の好適組成範囲を示す３元組成図である。

[図3]図３は、本発明の実施形態に係る電気デバイス用負極活物質を構成するＳｉ－Ｓｎ－Ｖ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4]図４は、本発明の実施形態に係る電気デバイス用負極活物質を構成するＳｉ－Ｓｎ－Ｖ系合金のさらなる好適組成範囲を示す３元組成図である。

[図5]図５は、本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明の電気デバイス用負極活物質について、これを用いたリチウムイオン二次電池用負極やリチウムイオン二次電池を例として、詳細に説明する。なお、本明細書において、「％」は特記しない限り質量百分率を表すものとする。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。

[0011] ［電気デバイス用負極活物質］

本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極活物質について詳細に説明する。

[0012] 本発明の電気デバイス用負極活物質は、上記したように、２７質量％以上１００質量％未満のＳｉと、０質量％超７３質量％以下のＳｎと、０質量％超７３質量％以下のＶを含有し、残部が不可避不純物である合金を有する。なお、この数値範囲は、図１の網掛け部分で示す範囲に相当する。

[0013] このような負極活物質は、電気デバイス、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。そして上記負極活物質は、充電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第１添加元素Ｓｎと、第２添加元素Ｖを適量含有する。このような添加元素の選択によ

って、従来の負極活物質、具体的には炭素系負極活物質よりも高い容量を発現する。そして、第１及び第２添加元素であるＳｎとＶの組成範囲を最適化することにより、本発明のＳｉ－Ｓｎ－Ｖ系合金負極活物質は、高容量を発現するのみならず、５０サイクル後、１００サイクル後も高い放電容量を維持する。すなわち、良好なサイクル寿命を備えたＳｉ－Ｓｎ－Ｖ系合金負極活物質となる。

[0014] なお、Ｓｉ－Ｓｎ－Ｖ系合金からなる本発明の負極活物質においては、Ｓｎ及びＶの少なくとも一方の含有量が７３％を超えると、Ｓｉ含有量が２７％に満たなくなるため、初期放電容量が低下する傾向がある。また、ＳｎやＶを含有しない場合、良好なサイクル寿命を示さなくなる傾向がある。

[0015] 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は、Ｓｉ含有量については２７～８４％、Ｓｎ含有量が１０～７３％、Ｖ含有量が６～７３％の範囲であることが好ましい。また、更に好ましくは、図２の網掛け部分で示すように、Ｓｉ含有量については２７～８４％、Ｓｎ含有量が１０～６３％、Ｖ含有量が６～６３の範囲である。そして、図３の網掛け部分で示すように、より好ましくは、さらにＳｉ含有量が２７～５２％の範囲とする。図４の網掛け部分からわかるように、さらにＳｎ含有量が１０～５２％、Ｖ含有量が２０～６３％の範囲とすればより好ましく、最も好ましくはＳｎ含有量が１０～４０質量％の範囲とする。

[0016] なお、本発明の負極活物質は、上記３成分の他に、原料や製法に由来する不純物の含有を避けることができない。このような不可避不純物の含有量としては、０．５質量％未満であることが好ましく、０．１質量％未満であることがより好ましい。

[0017] ここで、本実施形態の負極活物質に含まれる合金は、上述のように２７質量％以上１００質量％未満のＳｉと、０質量％を超え７３質量％未満のＳｎと、０質量％を超え７３質量％未満のＶとを含有し、残部が不可避不純物である合金である。そのため、言い換えれば、上記合金は、２７質量％以上１００質量％未満のＳｉと、０質量％を超え７３質量％未満のＳｎと、０質量

％を超え７３質量％未満のＶと、不可避不純物のみからなるものである。

[0018] 本発明の負極活物質、すなわち上記組成のＳｉ－Ｓｎ－Ｖ系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。つまり、作製方法による合金状態や特性の違いはほとんどないことから、従来公知の作製方法をいずれも支障なく適用することができる。

[0019] 具体的には、例えば、多元ＰＶＤ法（スパッタ法、抵抗加熱法、レーザーアブレーション法）、多元ＣＶＤ法（化学気相成長法）等を利用することによって、上記組成を有する薄膜形態の合金を得ることができる。多元ＰＶＤ法としては、スパッタ法、抵抗加熱法、レーザーアブレーション法を採用できる。多元ＣＶＤ法としては、化学気相成長法を採用できる。このような合金薄膜は、集電体上に直接形成（成膜）することによって負極電極とすることができる。そのため、工程の簡略化・簡素化が図れる点で優れている。さらには、合金以外のバインダや導電助剤など、他の負極活物質層を構成する成分を用いる必要がなく、負極活物質としての合金薄膜をそのまま負極とすることができる。そのため、車両用途の実用化レベルを満足する高容量及び高エネルギー密度化が図れる点で優れている。また、活物質の電気化学特性を調べる場合にも適している。

[0020] 上記した合金薄膜の製造に際しては、多元ＤＣマグネトロンスパッタ装置を用いることができ、例えば、独立制御の３元ＤＣマグネトロンスパッタ装置が採用される。これによって、基板（集電体）表面に種々の合金組成及び厚さのＳｉ－Ｓｎ－Ｖ系合金薄膜を自在に形成することができる。例えば、３元ＤＣマグネトロンスパッタ装置において、ターゲット１（Ｓｉ）、ターゲット２（Ｓｎ）、ターゲット３（Ｖ）を使用する。そして、スパッタ時間を固定し、例えば、ＤＣ電源のパワーをそれぞれＳｉ：１８５Ｗ、Ｓｎ：０～５０Ｗ、Ｖ：０～１５０Ｗのようにそれぞれ変化させる。これによって、種々の組成式を有する３元系の合金サンプルを得ることができる。ただし、スパッタ条件はスパッタ装置ごとに違うため、スパッタ装置ごとに適宜、予

備実験などを通じて好適な範囲を把握しておくことが望ましい。

[0021] ここで、上述のように、本実施形態の負極活物質層は、上記Ｓｉ－Ｓｎ－Ｖ系合金の薄膜を使用することができる。しかし、負極活物質層は、上記Ｓｉ－Ｓｎ－Ｖ系合金の粒子を主成分として含有する層とすることもできる。このような粒子形態の、上記した組成を有する合金の製造方法としては、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。このような粒子形態の合金を負極活物質として使用する場合には、まず、当該合金粒子にバインダ、導電助剤、粘度調整溶剤などを加えたスラリーを調整する。その後、このスラリーを用いて集電体上に負極活物質層を形成することによって負極を得ることができる。したがって、量産化し易く、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。

[0022] なお、負極活物質として、粒子形態の合金を用いる場合には、その平均粒子径は、従来の負極活物質と同程度であれば、特に制限されることはない。ただし、高出力化の観点から、１～２０μｍの範囲であることが好ましい。もちろん、上記した作用効果が有効に発現できるものであれば、このような範囲に何ら制限されるものではなく、上記範囲を外れていてもよい。

[0023] なお、本明細中において、「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。「平均粒子径」の値としては、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。

[0024] ［電気デバイス用負極及び電気デバイス］

本発明の電気デバイス用負極は、上記Ｓｉ－Ｓｎ－Ｖ系合金から成る負極活物質を用いたものである。そして、電気デバイスとして代表的なリチウムイオン二次電池は、上記負極活物質を含む負極活物質層を集電体表面に備えた負極を電解質層及び正極と共に備えた少なくとも１つの単電池を有するも

のである。以下に、上記したリチウムイオン二次電池の構成やその材料などについてそれぞれ説明する。

[0025] （リチウムイオン二次電池の構成）

図５に、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池を例示する。図５に示すように、本実施形態のリチウムイオン二次電池１は、正極タブ２１及び負極タブ２２が取り付けられた電池要素１０が外装体３０の内部に封入された構成を有している。そして、本実施形態においては、正極タブ２１及び負極タブ２２が、外装体３０の内部から外部に向かって、それぞれ反対の方向に導出されている。なお、図示しないが、正極タブ及び負極タブが、外装体の内部から外部に向かって、同一方向に導出される構成としてもよい。また、このような正極タブ及び負極タブは、例えば超音波溶接や抵抗溶接などにより後述する正極集電体及び負極集電体に取り付けることができる。

[0026] （正極タブ及び負極タブ）

上記正極タブ２１及び負極タブ２２は、例えば、アルミニウム（Ａｌ）や銅（Ｃｕ）、チタン（Ｔｉ）、ニッケル（Ｎｉ）、ステンレス鋼（ＳＵＳ）、これらの合金などの材料により構成される。しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用のタブとして用いることができる従来公知の材料を用いることができる。なお、正極タブ及び負極タブは、同一材質のものを用いてもよく、異なる材質のものを用いてもよい。また、本実施形態のように、別途準備したタブを後述する正極集電体及び負極集電体に接続してもよいし、後述する各正極集電体及び各負極集電体が箔状である場合は、それぞれを延長することによってタブを形成してもよい。

[0027] （外装体）

上記外装体３０は、例えば、小型化、軽量化の観点から、フィルム状の外装材で形成されたものであることが好ましい。ただし、これに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の外装体に使用可能な従来公知の材料で形成されたものを用いることができる。なお、自動車に適用する場合、自動車の熱源から効率よく熱を伝え、電池内部を迅速に電池動作温度まで加

熱するために、例えば、熱伝導性に優れた高分子ー金属複合ラミネートシートを用いることが好適である。

[0028]（電池要素）

図５に示すように、本実施形態のリチウムイオン二次電池１における電池要素１０は、正極１１と、電解質層１３と、負極１２とからなる単電池層１４を複数積層した構成を有している。正極１１は、正極集電体１１Ａの両方の主面上に正極活物質層１１Ｂが形成された構成を有している。また、負極１２は、負極集電体１２Ａの両方の主面上に負極活物質層１２Ｂが形成された構成を有している。

[0029] このとき、一の正極１１における正極集電体１１Ａの片方の主面上に形成された正極活物質層１１Ｂと、その正極１１に隣接する負極１２における負極集電体１２Ａの片方の主面上に形成された負極活物質層１２Ｂとが電解質層１３を介して対向する。このようにして、正極、電解質層、負極が、この順に複数積層されており、隣接する正極活物質層１１Ｂ、電解質層１３及び負極活物質層１２Ｂは、１つの単電池層１４を構成する。すなわち、本実施形態のリチウムイオン二次電池１は、単電池層１４が複数積層されることにより、電気的に並列接続された構成を有するものとなる。なお、電池要素１０の最外層に位置する負極集電体１２Ａには、片面のみに、負極活物質層１２Ｂが形成されている。

[0030] また、単電池層１４の外周には、隣接する正極集電体１１Ａや負極集電体１２Ａの間を絶縁するために、図示しない絶縁層が設けられていてもよい。このような絶縁層としては、電解質層などに含まれる電解質を保持し電解質の液漏れを防止できる材料により、単電池層の外周に形成されることが好ましい。具体的には、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリウレタン（ＰＵＲ）、ポリアミド系樹脂（ＰＡ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、ポリスチレン（ＰＳ）などの汎用プラスチックを使用することができる。また、熱可塑オレフィンゴムやシリコーンゴムなどを使用することもできる。

[0031]（正極集電体及び負極集電体）

正極集電体１１Ａ及び負極集電体１２Ａは、例えば、箔状又はメッシュ状のアルミニウム、銅、ステンレス（ＳＵＳ）などの導電性の材料により構成される。しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の集電体として使用可能な従来公知の材料を用いることができる。また、集電体の大きさは、電池の使用用途に応じて決定することができる。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。集電体の厚さについても特に制限はない。集電体の厚さは、通常は１～１００μｍ程度である。集電体の形状についても特に制限されない。図５に示す電池要素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。なお、スパッタ法等により、負極活物質たる薄膜合金を負極集電体１２Ａ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。

[0032] 集電体を構成する材料に特に制限はない。例えば、金属や、導電性高分子材料又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を採用することができる。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、チタン及び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、又はこれらの金属の組み合わせのめっき材などを用いることが好ましい。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。中でも、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、銅及びニッケルが好ましい。

[0033] また、導電性高分子材料としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアクリロニトリル、ポリオキサジアゾールなどが挙げられる。この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、製造工程の容易化又は集電体の軽量化の点において有利である。

[0034] 非導電性高分子材料としては、例えば、ポリエチレン（ＰＥ；高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）など）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエーテルニトリル（ＰＥＮ）、ポリイミド（ＰＩ）、ポリアミドイミド（ＰＡＩ）、ポリアミド（ＰＡ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、スチレンーブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、ポリメチルアクリレート（ＰＭＡ）、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、ポリスチレン（ＰＳ）などが挙げられる。このような非導電性高分子材料は、優れた耐電位性又は耐溶媒性を有する。

[0035] 上記の導電性高分子材料又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を添加することができる。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導電性フィラーが必須となる。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、耐電位性又はリチウムイオン遮断性に優れた材料として、金属、導電性カーボンなどが挙げられる。金属としては、特に制限はないが、Ｎｉ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃｕ、Ｐｔ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｓｂ及びＫからなる群から選ばれる少なくとも１種の金属若しくはこれらの金属を含む合金又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が、好ましくはアセチレンブラック、バルカン（登録商標）、ブラックパール（登録商標）、カーボンナノファイバー、ケッチェンブラック（登録商標）、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノバルーン及びフラーレンからなる群より選ばれる少なくとも１種を含むものである。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、一般的には集電体全体の５～３５質量％程度である。

[0036] しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の集電体として用いられている従来公知の材料を用いることができる。

[0037] （正極）

リチウムイオン二次電池において、正極１１は、アルミニウム箔、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔などの導電性材料からなる正極集電体１１Ａの片面又は両面に、正極活物質層１１Ｂが形成されて構成される。なお、正極集電体の厚さとしては、前述したように特に限定されず、一般には１～３０μｍ程度であることが好ましい。

[0038] 正極活物質層１１Ｂは、正極活物質として、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な正極材料のいずれか１種又は２種以上を含んでおり、必要に応じて導電助剤やバインダを含んでいてもよい。なお、正極活物質層中におけるこれら正極活物質、導電助剤、バインダの配合比としては、特に限定されない。

[0039] 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。

[0040] リチウム－遷移金属複合酸化物としては、例えば、$LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、Ｌｉ（Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｏ）O_2、Ｌｉ（Ｌｉ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｏ）O_2、$LiFePO_4$などを挙げることができる。また、これら複合酸化物の遷移金属の一部が他の元素により置換されたもの等も採用できる。固溶体系としては、ｘＬｉＭO_2・（１－ｘ）Li_2NO_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）、ＬｉRO_2－$LiMn_2O_4$（Ｒ＝Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｆｅ等の遷移金属元素）等が挙げられる。

[0041] 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。スピネルＭｎ系としては$LiMn_2O_4$等が挙げられる。また、ＮｉＭｎ系としては、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$等が挙げられる。ＮｉＣｏ系としては、Ｌｉ（ＮｉＣｏ）O_2等が挙げられる。場合によっては、２種以上の正極活物質が併用されてもよい。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、正極活物質として好適に用いられる。

[0042] なお、上記正極活物質の粒径としては、特に限定するものではないが、一般には細かいほど望ましい。また、作業能率や取り扱いの容易さなどを考慮すると、平均粒径で、１～３０μｍ程度であればよく、より好ましくは５～２０μｍ程度である。また、もちろん上記以外の正極活物質も採用できる。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径同士をブレンドして用いればよい。つまり、全ての活物質の粒径を必ずしも均一化させる必要はない。

[0043] バインダは、活物質同士又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。このようなバインダとしては、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）、ポリ酢酸ビニル、ポリイミド（ＰＩ）、ポリアミド（ＰＡ）、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）、ポリメチルアクリレート（ＰＭＡ）、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）、ポリエーテルニトリル（ＰＥＮ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）およびポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、およびユリア樹脂などの熱硬化性樹脂、ならびにスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）などのゴム系材料を用いることができる。

[0044] 導電助剤は、単に導電剤とも言い、導電性を向上させるために配合される導電性の添加物をいう。本発明に使用する導電助剤としては、特に制限されず、従来公知のものを利用することができる。例えば、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、炭素繊維などの炭素材料を挙げることができる。導電助剤を含有させることによって、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、電解液の保液性の向上による信頼性向上に寄与する。

[0045]（負極）

一方、負極１２は、正極と同様に、上記したような導電性材料からなる負極集電体１２Ａの片面又は両面に、負極活物質層１２Ｂが形成されて構成される。

[0046] 負極活物質層１２Ｂは、負極活物質として、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な負極材料のいずれか１種又は２種以上を含んでおり、必要に応じて、上記した正極活物質の場合と同様の導電助剤やバインダを含んでいてもよい。なお、負極活物質層中におけるこれら負極活物質、導電助剤、バインダの配合比としては、特に限定されない。

[0047] 本発明の電気デバイスであるリチウムイオン二次電池においては、上記した組成を備えたＳｉ－Ｓｎ－Ｖ系合金を必須成分として含有する負極活物質を備えている。そして、上述したように、本実施形態に係る負極活物質層１２Ｂは、上記Ｓｉ－Ｓｎ－Ｖ系合金からなる薄膜であってもよい。この場合、負極活物質層１２Ｂは、上記Ｓｉ－Ｓｎ－Ｖ系合金のみから形成されていてもよく、また後述するリチウムを可逆的に吸蔵及び放出できる従来公知の負極活物質を併用することに支障はない。

[0048] また、上述のように、負極活物質層１２Ｂは、上記Ｓｉ－Ｓｎ－Ｖ系合金の粒子を主成分として含有する層であってもよい。この場合には、必要に応じて、負極活物質層１２Ｂに、正極活物質層１１Ｂに含有することができる上記導電助剤やバインダを含有させてもよい。なお、本明細書において、「主成分」とは負極活物質層１２Ｂ中の含有量が５０質量％以上の成分のことをいう。

[0049] 上記併用される負極活物質としては、例えば、高結晶性カーボンであるグラファイト（天然グラファイト、人造グラファイト等），低結晶性カーボン（ソフトカーボン，ハードカーボン），カーボンブラック（ケッチェンブラック，アセチレンブラック，チャンネルブラック，ランプブラック，オイルファーネスブラック，サーマルブラック等），フラーレン，カーボンナノチューブ，カーボンナノファイバー，カーボンナノホーン，カーボンフィブリルなどの炭素材料を挙げることができる。また、負極活物質として、Ｓｉ，Ｇｅ，Ｓｎ，Ｐｂ，Ａｌ，Ｉｎ，Ｚｎ，Ｈ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａ，Ｒｕ，Ｒｈ，Ｉｒ，Ｐｄ，Ｐｔ，Ａｇ，Ａｕ，Ｃｄ，Ｈｇ，Ｇａ，Ｔｌ，Ｃ，Ｎ，Ｓｂ，Ｂｉ，Ｏ，Ｓ，Ｓｅ，Ｔｅ，ＣｌⅠ等のリチウムと合金化する元素の単体、

これらの元素を含む酸化物及び炭化物等も挙げることができる。このような酸化物としては、一酸化ケイ素（ＳｉＯ），SiO_x（０＜ｘ＜２），二酸化スズ（SnO_2），SnO_x（０＜ｘ＜２），$SnSiO_3$などを挙げることができ、炭化物としては、炭化ケイ素（ＳｉＣ）などを挙げることができる。さらに、負極活物質としては、リチウム金属等の金属材料、リチウムーチタン複合酸化物（チタン酸リチウム：$Li_4Ti_5O_{12}$）等のリチウムー遷移金属複合酸化物を挙げることができる。なお、これらの負極活物質は、単独で使用することも、２種以上の混合物の形態で使用することも可能である。

[0050] このように、負極としては、負極活物質と共に導電助剤やバインダを含むスラリーを負極集電体の表面に塗布することによって負極活物質層を形成したものであってもよい。また、負極としては、多元ＰＶＤ法やＣＶＤ法等によって負極活物質合金の薄膜を負極集電体表面に直接成膜したものを用いることも可能である。

[0051] なお、上記において、正極活物質層及び負極活物質層をそれぞれの集電体の片面又は両面上に形成するものとして説明したように、１枚の集電体における一方の面に正極活物質層を、他方の面に負極活物質層をそれぞれに形成することもできる。このような電極は、双極型電池に適用することができる。

[0052]（電解質層）

電解質層１３は非水電解質を含む層であり、その非水電解質は充放電時に正負極間を移動するリチウムイオンのキャリアとしての機能を有する。なお、電解質層１３の厚さとしては、内部抵抗を低減させる観点から薄いほどよく、通常１～１００μｍ程度、好ましくは５～５０μｍの範囲とする。

[0053] 電解質層１３に含有される非水電解質としては、リチウムイオンのキャリアとしての機能を発揮できるものであれば特に限定されず、液体電解質又はポリマー電解質を用いることができる。

[0054] 上記液体電解質は、有機溶媒にリチウム塩（電解質塩）が溶解した構成を有する。有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロ

ピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）、ビニレンカーボネート（ＶＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、メチルプロピルカーボネート（ＭＰＣ）等のカーボネート類が挙げられる。また、リチウム塩としては、Ｌｉ（CF_3SO_2）$_2$Ｎ、Ｌｉ（$C_2F_5SO_2$）$_2$Ｎ、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiTaF_6$、$LiClO_4$、$LiCF_3SO_3$等の電極活物質層に添加され得る化合物を使用することができる。

[0055] 上記ポリマー電解質は、電解液を含むゲルポリマー電解質（ゲル電解質）と、電解液を含まない真性ポリマー電解質とに分類される。ゲルポリマー電解質は、好ましくはイオン伝導性ポリマーからなるマトリックスポリマー（ホストポリマー）に、上記液体電解質が注入されて成る構成を有する。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。

[0056] マトリックスポリマー（ホストポリマー）として用いられるイオン伝導性ポリマーとしては、特に限定されず、例えば、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）、ポリプロピレンオキシド（ＰＰＯ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体（ＰＶＤＦ－ＨＦＰ）、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）及びこれらの共重合体等が挙げられる。

[0057] ここで、上記のイオン伝導性ポリマーは、活物質層において電解質として用いられるイオン伝導性ポリマーと同じであってもよく、異なっていてもよいが、同じであることが好ましい。電解液、つまりリチウム塩及び有機溶媒の種類は特に制限されず、上記リチウム塩などの電解質塩及びカーボネート類などの有機溶媒が用いられる。

[0058] 真性ポリマー電解質は、上記マトリックスポリマーにリチウム塩が溶解して成るものであって、有機溶媒を含まない。したがって、電解質として真性ポリマー電解質を用いることによって電池からの液漏れの心配がなくなり、

電池の信頼性が向上する。

[0059] ゲルポリマー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することができる。このような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）に対して重合処理を施せばよい。重合処理としては、熱重合、紫外線重合、放射線重合、電子線重合等を用いることができる。なお、電解質層１３に含まれる非水電解質は、１種のみから成る単独のものでも、２種以上を混合したものであってもよい。

[0060] また、電解質層１３が液体電解質やゲルポリマー電解質から構成される場合には、電解質層１３にセパレータを用いることが好ましい。セパレータ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成る微多孔膜が挙げられる。

[0061]（電池の形状）

リチウムイオン二次電池は、電池素子を缶体やラミネート容器（包装体）などの電池ケースに収容した構造を有している。電池素子（電極構造体）は、正極と負極とが電解質層を介して接続されて構成されている。なお、電池素子が正極、電解質層及び負極を巻回した構造を有する巻回型の電池と、正極、電解質層及び負極を積層した積層型の電池に大別され、上述の双極型電池は積層型の構造を有する。また、電池ケースの形状や構造に応じて、いわゆるコインセル、ボタン電池、ラミネート電池などと称されることもある。

実施例

[0062] 以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。なお、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0063]〔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、ガンーサンプル間距離：約１００ｍｍ）を使用した。そして、厚さ２０μｍ

のニッケル箔からなる集電体基板上に、以下の条件のもとで、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。このようにして、３１種の負極サンプルを得た。

[0064] （作製条件）

（１）ターゲット（株式会社高純度化学研究所製、純度：４Ｎ）

Ｓｉ：５０．８ｍｍ径、３ｍｍ厚さ（厚さ２ｍｍの無酸素銅製バッキングプレート付）

Ｓｎ：５０．８ｍｍ径、５ｍｍ厚さ

Ｖ：５０．８ｍｍ径、５ｍｍ厚さ

（２）成膜条件

ベース圧力：～７×１０$^{-6}$

スパッタガス種：Ａｒ（９９．９９９９％以上）

スパッタガス導入量：１０ｓｃｃｍ

スパッタ圧力：３０ｍＴｏｒｒ

ＤＣ電源：Ｓｉ（１８５Ｗ）、Ｓｎ（０～５０Ｗ）、Ｖ（０～１５０Ｗ）

プレスパッタ時間：１ｍｉｎ．

スパッタ時間：１０ｍｉｎ．

基板温度：室温

[0065] すなわち、本実施例では、上記Ｓｉターゲット、Ｓｎターゲット及びＶターゲットを使用し、スパッタ時間は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。これら合金薄膜の成分組成を表１及び図１～４に示す。

[0066] ここで、サンプル作製の数例を示せば、サンプルＮｏ．１４（実施例）では、ＤＣ電源１（Ｓｉターゲット）を１８５Ｗ、ＤＣ電源２（Ｓｎターゲット）を２５Ｗ、ＤＣ電源３（Ｖターゲット）を１４０Ｗとした。また、サンプルＮｏ．２３（比較例）では、ＤＣ電源１（Ｓｉターゲット）を１８５Ｗ、ＤＣ電源２（Ｓｎターゲット）を３０Ｗ、ＤＣ電源３（Ｖターゲット）を

０Ｗとした。さらに、サンプルＮｏ．２９（比較例）では、ＤＣ電源１（Ｓｉターゲット）を１８５Ｗ、ＤＣ電源２（Ｓｎターゲット）を０Ｗ、ＤＣ電源３（Ｖターゲット）を８０Ｗとした。

[0067] 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。

[0068]（分析方法）

組成分析：ＳＥＭ・ＥＤＸ分析（ＪＥＯＬ社）、ＥＰＭＡ分析（ＪＥＯＬ社）

膜厚測定（スパッタレート算出のため）：膜厚計（東京インスツルメンツ）

膜状態分析：ラマン分光測定（ブルカー社）

[0069]〔２〕電池の作製

上述のようにして得られた各負極サンプルとリチウム箔から成る対極とをセパレータを介して対向させた後、電解液を注入することによってＩＥＣ６００８６に規定されたＣＲ２０３２型コインセルをそれぞれ作製した。ここで、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１５ｍｍ、厚さ２００μｍ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。なお、上記電解液としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）を１：１の容積比で混合した混合非水溶媒中に、ＬｉＰＦ$_6$（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。

[0070]〔３〕電池の充放電試験

上記のようにして得られたそれぞれの電池に対して、次の充放電試験を実施した。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を用いた。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１００回繰り返した。そして、１サイクル目に対する放電容量維持率を５０サイクル目及び１００サイクル目について調査した。この結果を表１に併せて示す。なお、放電容量は、合金重量当りで算出した値を示している。また、表１における「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又は１００サイクル目の放電容量の割合を示す。すなわち、（５０サイクル目又は１００サイクル目の放電容量）／（１サイクル目の放電容量）×１００で算出される。

[0071] [表1]

No.	負極活物質（%）			1サイクル目放電容量（mAh／g）	50サイクル目放電容量維持率（%）	100サイクル目放電容量維持率（%）	区分
	Si	Sn	V				
1	43	34	23	1532	93	47	実施例
2	37	29	32	1316	92	46	実施例
3	33	26	41	1087	92	49	実施例
4	27	21	52	832	92	46	実施例
5	25	19	56	749	89	36	比較例
6	32	39	29	1123	92	47	実施例
7	29	35	36	1023	93	48	実施例
8	24	29	47	795	90	38	比較例
9	22	27	51	680	86	28	比較例
10	52	20	28	1682	92	45	実施例
11	44	17	39	1356	92	47	実施例
12	38	14	48	1103	93	48	実施例
13	34	13	53	931	93	50	実施例
14	30	11	59	821	94	51	実施例
15	27	10	63	712	92	44	実施例
16	31	63	6	1135	92	46	実施例
17	25	52	23	872	88	34	比較例
18	23	48	29	809	88	33	比較例
19	22	44	34	733	86	28	比較例
20	20	41	39	685	78	18	比較例
21	19	38	43	563	73	11	比較例
22	100	0	0	3232	47	22	比較例
23	56	44	0	1817	91	42	比較例
24	45	55	0	1492	91	42	比較例
25	38	62	0	1325	91	42	比較例
26	65	0	35	1451	85	40	比較例
27	53	0	47	1182	85	42	比較例
28	45	0	55	986	83	39	比較例
29	34	0	66	645	90	44	比較例
30	30	0	70	564	88	44	比較例
31	27	0	73	495	86	36	比較例
32	25	0	75	366	86	39	比較例

[0072] 表１より、実施例に係るサンプル番号１～４，６～７，１０～１６の電池

は、１サイクル目放電容量、５０サイクル目放電容量維持率及び１００サイクル目放電容量維持率のバランスが優れていることがわかった。すなわち、Ｓｉが２７質量％以上１００質量％未満、Ｓｎが０質量％超７３質量％以下、及びＶが０質量％超７３質量％以下であるとき、上記のバランスが優れていることが判明した。これに対し、比較例に係るサンプル番号５，８～９，１７～３２の電池は、実施例の電池に比べて、１サイクル目の放電容量が大きいことがあっても、放電容量維持率の低下が著しいことがわかった。

[0073] 以上の結果をまとめると、各成分が特定範囲内にあるＳｉ－Ｓｎ－Ｖ系合金を負極活物質として用いた実施例の電池においては次のことが確認された。すなわち、このような電池では、７１２ｍＡｈ／ｇ以上の初期容量と、５０サイクル後では９２％以上、１００サイクル後では４４％以上の放電容量維持率を示すことが確認された。

[0074] 日本国特許出願特願２０１１－１１６５３６号（出願日：２０１１年５月２５日）の全内容は、ここに引用される。

[0075] 以上、実施例に沿って本発明の内容を説明したが、本発明はこれらの記載に限定されるものではなく、種々の変形及び改良が可能であることは、当業者には自明である。

[0076] 即ち、上記実施形態及び実施例においては、電気デバイスとして、リチウムイオン二次電池を例示したが、これに限定されるものではなく、他のタイプの二次電池、更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することができる。つまり、本発明の電気デバイス用負極や電気デバイスは、負極活物質として所定の合金を含むものであればよく、他の構成要件に関しては特に限定されるものではない。

[0077] また、本発明は、上述したラミネート型電池だけでなく、ボタン型電池や缶型電池などにも適用することができる。さらに、本発明は、上述した積層型（扁平型）電池だけでなく、巻回型（円筒型）電池などにも適用することができる。そして、本発明は、リチウムイオン二次電池内の電気的な接続状態で見た場合、上述した内部並列接続タイプの電池だけでなく、双極型電池

のような内部直列接続タイプの電池などにも適用することができる。なお、双極型電池における電池要素は、一般的に、集電体の一方の表面に負極活物質層が形成され、他方の表面に正極活物質層が形成された双極型電極と、電解質層とを複数積層した構成を有している。

産業上の利用可能性

[0078] 本発明によれば、電気デバイス用負極活物質として、上記組成範囲のＳｉとＳｎとＶとを含むケイ素合金を用いた。このような負極活物質を用いることで、例えばリチウムイオン二次電池などの電気デバイスにおけるサイクル寿命を向上させ、容量及びサイクル耐久性に優れたものとすることができる。

符号の説明

[0079] １　リチウムイオン二次電池

１０　電池要素

１１　正極

１１Ａ　正極集電体

１１Ｂ　正極活物質層

１２　負極

１２Ａ　負極集電体

１２Ｂ　負極活物質層

１３　電解質層

１４　単電池層

２１　正極タブ

２２　負極タブ

３０　外装体

請求の範囲

[請求項1] ２７質量％以上１００質量％未満のＳｉと、０質量％超７３質量％以下のＳｎと、０質量％超７３質量％以下のＶを含有し、残部が不可避不純物である合金を有することを特徴とする電気デバイス用負極活物質。

[請求項2] 前記合金が８４質量％以下のＳｉと、１０質量％以上７３質量％以下のＳｎと、６質量％以上７３質量％以下のＶを含有することを特徴とする請求項１に記載の電気デバイス用負極活物質。

[請求項3] 前記合金が、１０質量％以上６３質量％以下のＳｎと、６質量％以上６３質量％以下のＶを含有することを特徴とする請求項２に記載の電気デバイス用負極活物質。

[請求項4] 前記合金が５２質量％以下のＳｉを含有することを特徴とする請求項３に記載の電気デバイス用負極活物質。

[請求項5] 前記合金が４０質量％以下のＳｎと、２０質量％以上のＶを含有することを特徴とする請求項４に記載の電気デバイス用負極活物質。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１つの項に記載の負極活物質を備えることを特徴とする電気デバイス用負極。

[請求項7] 請求項１～５のいずれか１つの項に記載の負極活物質を備えることを特徴とする電気デバイス。

[請求項8] 請求項６に記載の電気デバイス用負極を備えることを特徴とする電気デバイス。

[請求項9] リチウムイオン二次電池であることを特徴とする請求項７又は８に記載の電気デバイス。

補正された請求の範囲
[2012年8月15日(15.08.2012)国際事務局受理]

[請求項１]（補正後）

２７質量%以上１００質量%未満のＳｉと、１０質量%超７３質量%以下のＳｎと、６質量%超７３質量%以下のＶを含有し、残部が不可避不純物である合金を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質。

[請求項２]（補正後）

前記合金が８４質量%以下のＳｉを含有することを特徴とする請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。

[請求項３]（補正後）

前記合金が、１０質量%以上６３質量%以下のＳｎと、６質量%以上６３質量%以下のＶを含有することを特徴とする請求項２に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。

[請求項４]（補正後）

前記合金が５２質量%以下のＳｉを含有することを特徴とする請求項３に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。

[請求項５]（補正後）

前記合金が４０質量%以下のＳｎと、２０質量%以上のＶを含有することを特徴とする請求項４に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。

[請求項６]（補正後）

請求項１～５のいずれか１つの項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極。

[請求項７]（補正後）

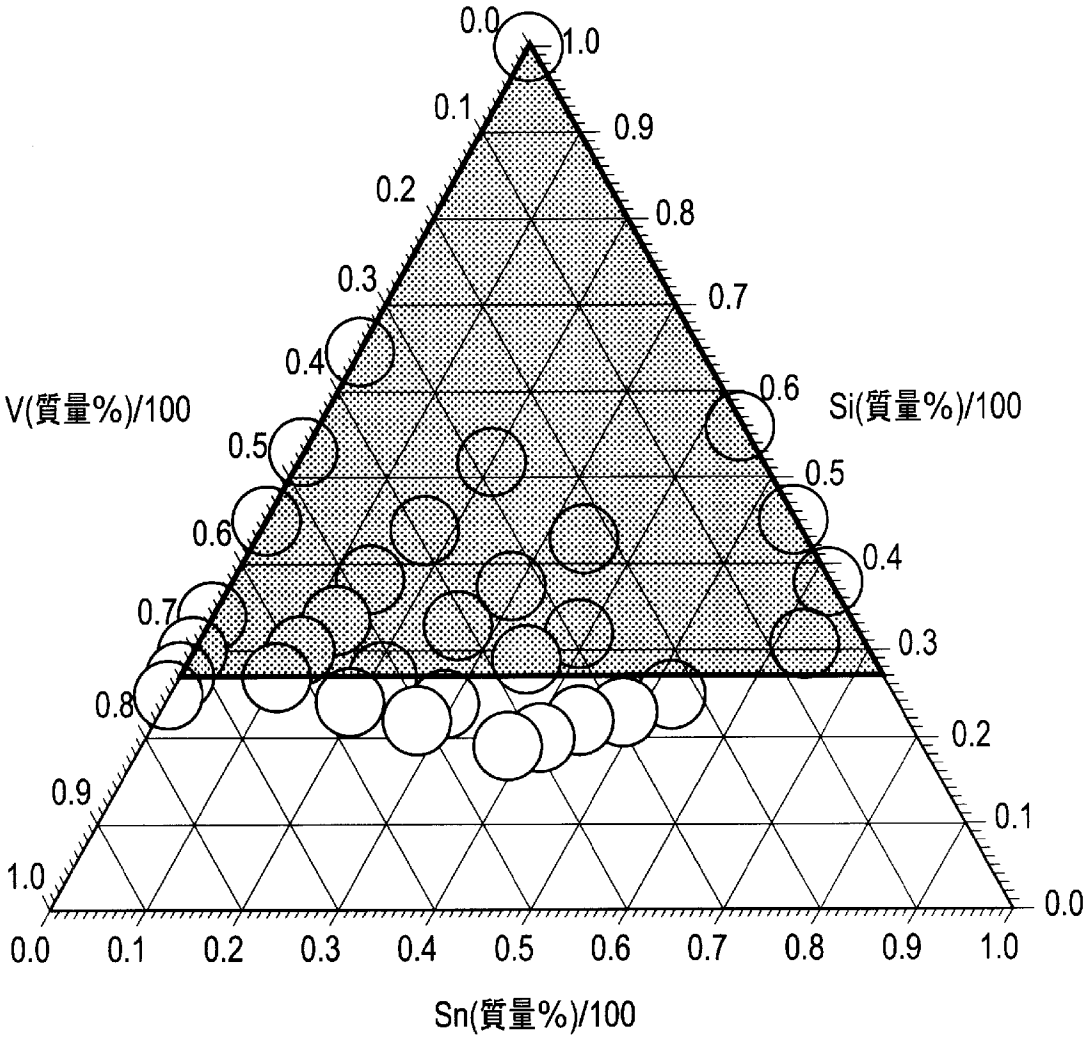
請求項１～５のいずれか１つの項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項８]（補正後）

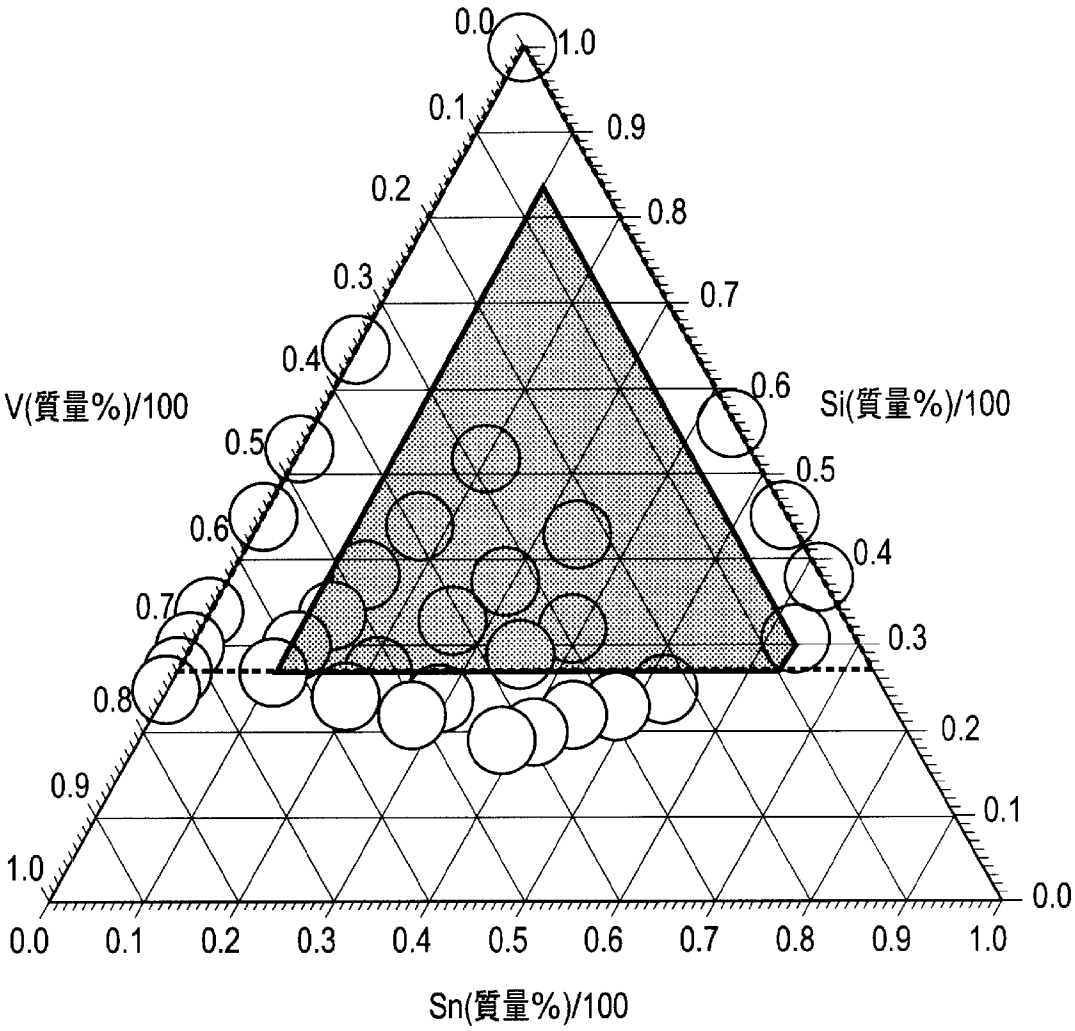
請求項６に記載のリチウムイオン二次電池用負極を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項９]（削除）

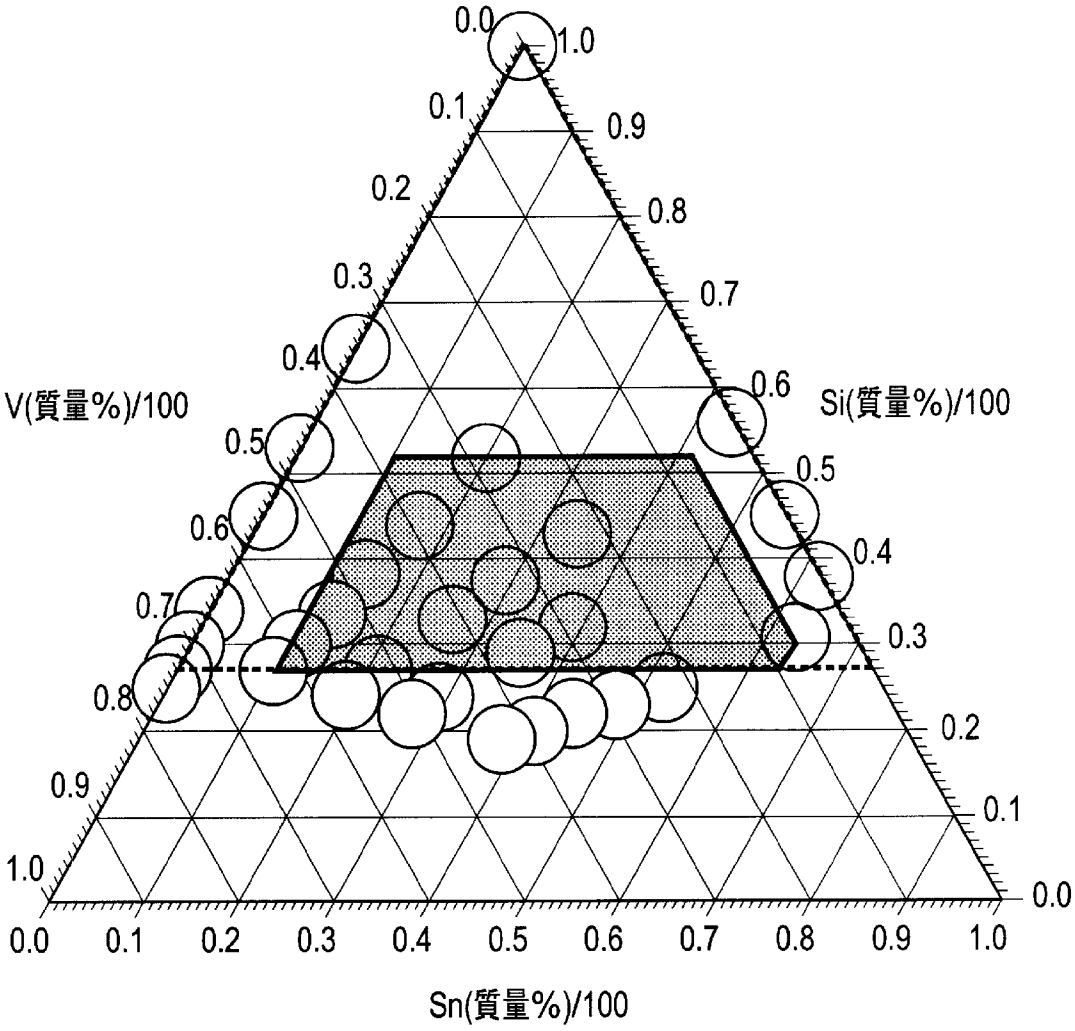
[図1]



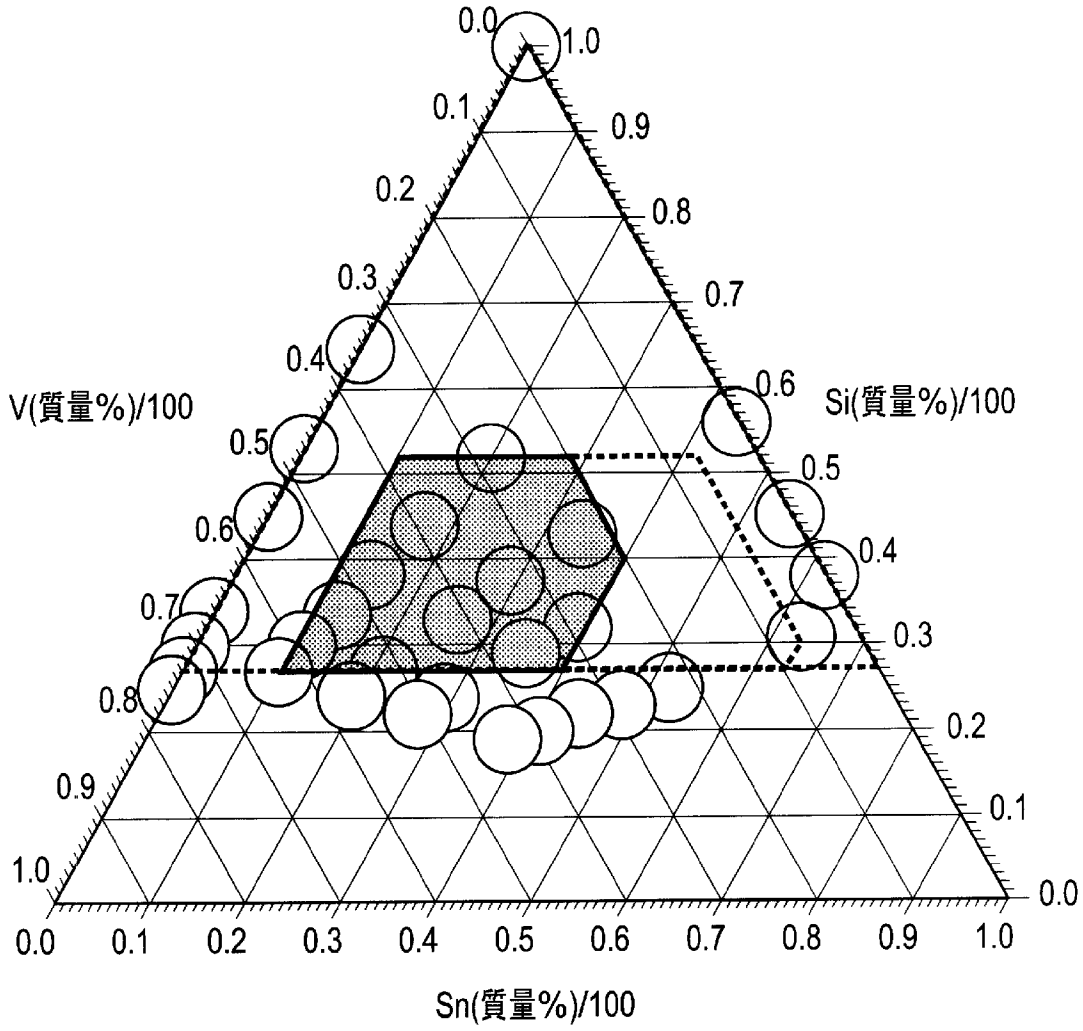
[図2]



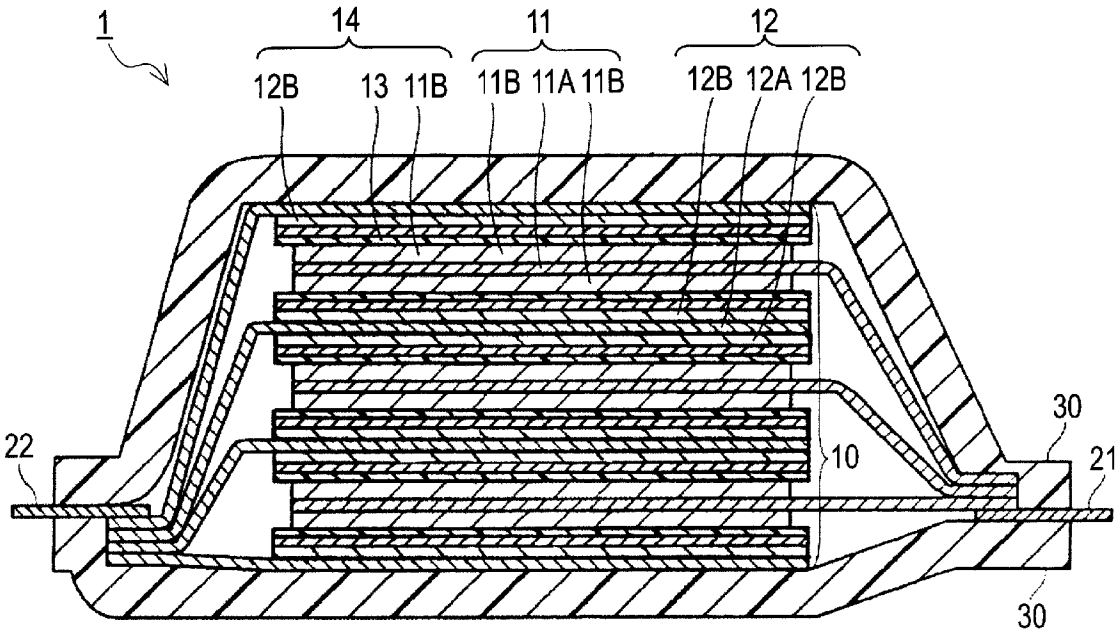
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/056128

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/38(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/015508 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 08 February 2007 (08.02.2007), & US 2007/0048612 A1 & CN 101233632 A & KR 10-2008-0032037 A	1-9
A	JP 2004-185810 A (Canon Inc.), 02 July 2004 (02.07.2004), & US 2003/0157407 A1 & US 2006/0237697 A1 & US 2008/0090152 A1 & US 2010/0323098 A1 & EP 1313158 A2 & TW 567633 B & KR 10-2003-0041816 A & KR 10-2005-0012207 A & CN 1444301 A	1-9

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 May, 2012 (23.05.12)	05 June, 2012 (05.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/056128

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-116390 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 28 April 2005 (28.04.2005), & US 2005/0089755 A1 & US 2009/0101865 A1 & KR 10-2005-0034530 A	1-9
A	JP 2005-78999 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.), 24 March 2005 (24.03.2005), (Family: none)	1-9
A	JP 2005-44672 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 17 February 2005 (17.02.2005), & US 2005/0208379 A1 & US 2006/0051675 A1 & US 2006/0115735 A1 & EP 1566855 A1 & EP 1617497 A1 & WO 2004/051768 A1 & WO 2004/095612 A1 & BR 315457 A & BR 317920 A & KR 10-2005-0069989 A & KR 10-2005-0075449 A & RU 2005118109 A & RU 2005116850 A	1-9
A	JP 2009-32644 A (Daido Steel Co., Ltd.), 12 February 2009 (12.02.2009), (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５６１２８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/38(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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
A	WO 2007/015508 A1 (昭和電工株式会社) 2007.02.08, & US 2007/0048612 A1 & CN 101233632 A & KR 10-2008-0032037 A	1-9
A	JP 2004-185810 A (キヤノン株式会社) 2004.07.02, & US 2003/0157407 A1 & US 2006/0237697 A1 & US 2008/0090152 A1 & US 2010/0323098 A1 & EP 1313158 A2 & TW 567633 B & KR 10-2003-0041816 A & KR 10-2005-0012207 A & CN 1444301 A	1-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２３．０５．２０１２	０５．０６．２０１２

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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３９５１
山下　裕久
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2005-116390 A (三星エスディアイ株式会社) 2005.04.28, & US 2005/0089755 A1 & US 2009/0101865 A1 & KR 10-2005-0034530 A	1-9
A	JP 2005-78999 A (福田金属箔粉工業株式会社) 2005.03.24, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2005-44672 A (三井金属鉱業株式会社) 2005.02.17, & US 2005/0208379 A1 & US 2006/0051675 A1 & US 2006/0115735 A1 & EP 1566855 A1 & EP 1617497 A1 & WO 2004/051768 A1 & WO 2004/095612 A1 & BR 315457 A & BR 317920 A & KR 10-2005-0069989 A & KR 10-2005-0075449 A & RU 2005118109 A & RU 2005116850 A	1-9
A	JP 2009-32644 A (大同特殊鋼株式会社) 2009.02.12, (ファミリーなし)	1-9