

(21)申請案號：100143334

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 25 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/38 (2006.01)**H01M4/134 (2010.01)**H01M10/0525(2010.01)*

(30)優先權：2010/11/26 日本

2010-264123

(71)申請人：日產自動車股份有限公司 (日本) NISSAN MOTOR CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：渡邊學 WATANABE, MANABU (JP) ; 田中修 TANAKA, OSAMU (JP) ; 吉田雅夫 YOSHIDA, MASAO (JP)

(74)代理人：林志剛

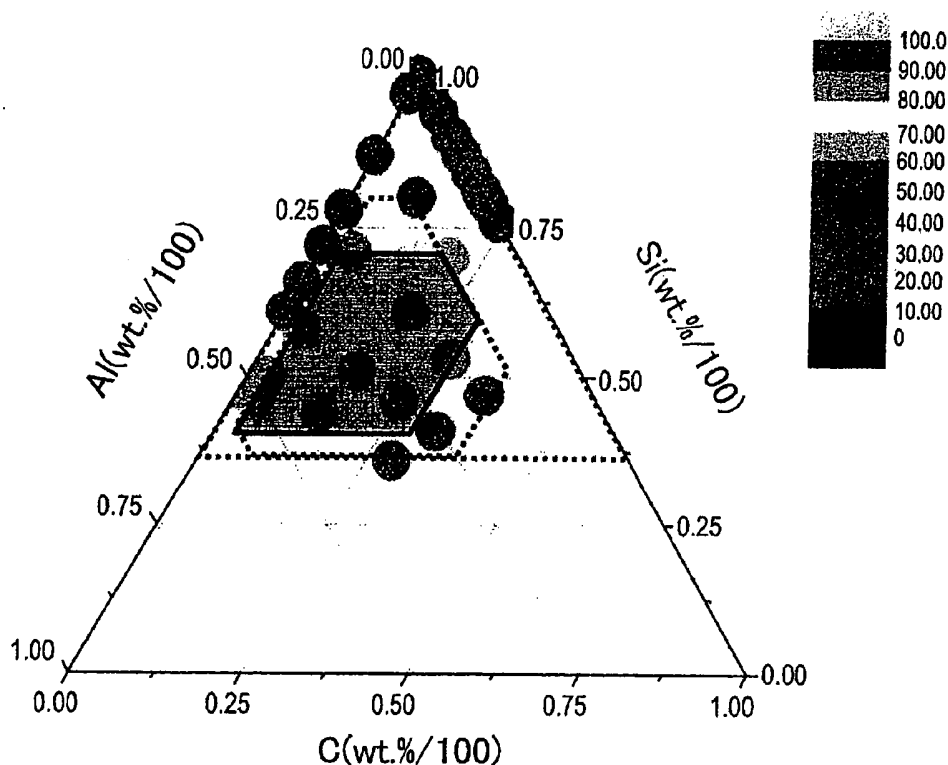
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：10 共 76 頁

(54)名稱

電氣裝置用矽合金負極活性物質

(57)摘要

揭示了包含具有組成式為 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 的合金之電氣裝置用的負極活性物質。此處，於前述組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ ，式中之 x 、 y 及 z 顯示質量百分比值，且 $x+y+z=100$ ， $36 \leq x < 100$ ， $0 < y < 64$ ， $0 < z < 64$ 。提供了維持高的循環特性，且初期電容量高的顯示高容量且初期充放電效率也高之平衡性佳之特性之電氣裝置用負極活性物質。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201222952 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：100143334

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 25 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/38 (2006.01)**
H01M10/0525(2010.01)

H01M4/134 (2010.01)

(30)優先權：2010/11/26 日本

2010-264123

(71)申請人：日產自動車股份有限公司 (日本) NISSAN MOTOR CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：渡邊學 WATANABE, MANABU (JP) ; 田中修 TANAKA, OSAMU (JP) ; 吉田雅夫 YOSHIDA, MASAO (JP)

(74)代理人：林志剛

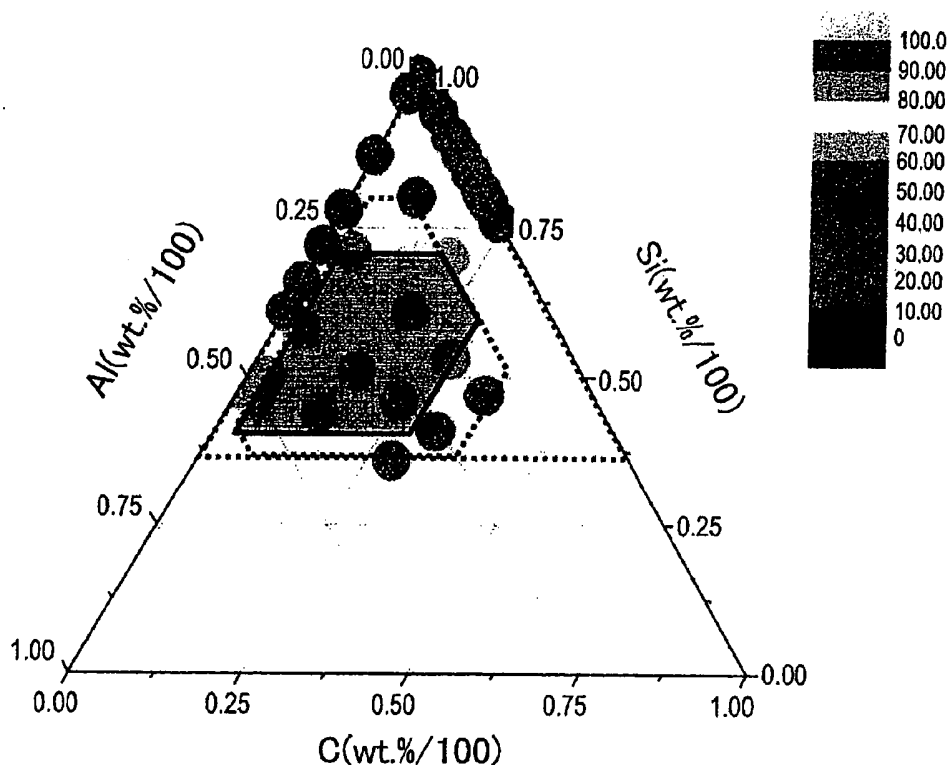
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：10 共 76 頁

(54)名稱

電氣裝置用矽合金負極活性物質

(57)摘要

揭示了包含具有組成式為 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 的合金之電氣裝置用的負極活性物質。此處，於前述組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ ，式中之 x 、 y 及 z 顯示質量百分比值，且 $x+y+z=100$ ， $36 \leq x < 100$ ， $0 < y < 64$ ， $0 < z < 64$ 。提供了維持高的循環特性，且初期電容量高的顯示高容量且初期充放電效率也高之平衡性佳之特性之電氣裝置用負極活性物質。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電氣裝置用矽合金負極活性物質、及使用該電氣裝置用矽合金負極活性物質之電氣裝置。本發明之電氣裝置用矽合金負極活性物質及使用彼之電氣裝置，例如以二次電池或電容器的方式使用於電動汽車、燃料電池車及複合電動汽車等之車輛的馬達等的驅動用電源或輔助電源。

【先前技術】

近年來，爲了對付大氣汙染或地球暖化，而深刻地期望著二氧化碳的減量。在汽車製造業界，新技術的期待聚焦於藉由電動汽車（EV）或複合電動汽車（HEV）的導入之二氧化碳減排，而握有此實用化的關鍵技術之馬達驅動用二次電池等電氣裝置的開發活動極爲盛行。

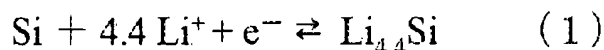
作爲馬達驅動用二次電池，與行動電話或筆記型電腦等所使用的民生用鋰離子二次電池相比，被要求具有極高的輸出特性，以及高能量。亦即，在所有的電池之中具有最高的理論能量的鋰離子二次電池受到矚目，現在正急速地進行著開發工作。

鋰離子二次電池，一般而言，具有：使用黏結劑將正極活性物質等塗佈於正極集電體的兩面之正極，及使用黏結劑將負極活性物質等塗佈於正極集電體的兩面之負極，中介著電解質層而連接，被收容於電池外殼的構成。

從前，於鋰離子二次電池之負極，使用在充放電循環的壽命或成本面上較為有利的碳/石墨系材料。但是，碳/石墨系之負極材料，是藉由鋰離子往石墨結晶中之吸附/放出而進行充放電，所以缺點是無法得到比最大鋰導入化合物之 LiC_6 所得到的理論電容量 372mAh/g 更大的充放電容量。因此，使用碳/石墨系負極材料而要得到車輛用途的實用化等級的容量、能量密度，是困難的。

對此，於負極使用與鋰進行合金化的材料之電池，與從前的碳/石墨系負極材料相比提高了能量密度，所以被期待作為車輛用途之負極材料。例如，矽材料，於充放電過程如下列反應式（1）所示每 1 莫耳吸藏放出 4.4 莫耳之鋰離子，於 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ($=\text{Li}_{4.4}\text{Si}$) 理論電容量為 2100Ah/g 。進而，以每單位矽重量計算的場合，也有 3200mAh/g 的初期電容量。

[化學式 1]



然而，於負極使用與鋰進行合金化的材料之鋰離子二次電池，充放電時在負極之膨脹收縮很大。例如，吸藏鋰離子的場合之體積膨脹，相對於在石墨材料為約 1.2 倍，在矽材料的場合矽與鋰合金化之際，由非結晶狀態往結晶狀態轉移會引起很大的體積變化（約 4 倍），所以會有電池的循環壽命降低的問題。此外，矽負極活性物質的場合，電容量與循環耐久性有互斥（擇一）之關係，而有要呈

現高電容量而且要提高循環耐久性是很困難的之問題。

爲了解決這樣的問題，到現在爲止，作爲提升作爲負極活性物質的矽之循環壽命之方法，可以舉出在矽添加種種金屬元素之「合金化」。然而，一般而言，關於「合金化」提案出來的事例（發明等），多爲顯示矽與其他金屬元素混合之「複合體」的場合，其電容量也多比矽的電容量更大幅減少。此外，伴隨著副相含量的增加，初期充放電效率也大幅降低。另一方面，於使進行「合金化」的矽負極活性物質，也會伴隨著添加的金屬不純物濃度的增加，而降低初期充放電效率係屬已知。例如，被提議了包含具有化學式 $\text{Si}_x\text{M}_y\text{Al}_z$ 之非晶質合金的鋰離子二次電池用之負極活性物質（例如，參照專利文獻 1）。此處，式中的 x 、 y 、 z 表示原子百分比值， $x+y+z=100$ ， $x \geq 55$ ， $y < 22$ ， $z > 0$ ； M 爲由 Mn 、 Mo 、 Nb 、 W 、 Ta 、 Fe 、 Cu 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Ni 、 Co 、 Zr 及 Y 之至少 1 種所構成的金屬。在相關的專利文獻 1 記載之發明，於段落[0018]記載著藉由使金屬 M 的含量爲最小限度，而除了高電容量以外，還呈現出良好的循環壽命。

然而，即使是使用記載於前述專利文獻 1 的具有化學式 $\text{Si}_x\text{M}_y\text{Al}_z$ 之非晶質合金的負極之鋰離子二次電池的場合，雖可以呈現出良好的循環特性，但初期電容量並不能夠說是充分大。此外，循環特性也不能夠說是充分。

如以上所述，於專利文獻 1 等記載的使用使「合金化」之矽負極活性物質之電極，以及電池，雖然提高了循環

耐久性，但是會友由於低初期充放電效率而使得作為「電池」之實效電容量降低的問題。此外，與正極側之特性平衡的差異變大，實際製作電池的場合，必須進行非常困難的調整。雖然作為對負極活性物質之要求性能，舉出了「充放電容量」、「循環耐久性」等，但在考慮到實際的「電池」的場合，「初期充放電效率」也是極為重要的參數，市面上並沒有平衡了這些電化學特性的負極活性物質。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特表 2009-517850 號公報

【發明內容】

本發明之目的在於提供可以保持高的循環耐久性，同時初期充放電效率也很高之顯示平衡性佳的特性之鋰離子電池等之電氣裝置用的負極活性物質（以下，亦簡稱為負極活性物質）。

本案發明人等，發現了作為負極活性物質材料，對於與矽具有互補關係的 2 個以上之添加元素之組合進行了大量的嘗試錯誤，而且加上多種多樣的金屬元素與非金屬元素之大量組合而透過大量的實驗而得以選定一大致的組合。亦即，於矽活性物質添加第 1 添加元素碳與第 2 添加元素鋁之具有互補關係的組合而成 3 元系之 Si-C-Al 系合金之中，藉由適用 Si-C-Al 之組成比包含於特定的組成範圍

的合金而得以解決前述課題。從而根據相關的知識以至於完成本發明。

亦即，本發明之目的，可以藉由包含具有組成式為 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 的合金之電氣裝置用的負極活性物質而達成。此處，於前述組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ ，式中之 x 、 y 及 z 顯示質量百分比值，且

$$x+y+z=100$$

$$36 \leq x < 100$$

$$0 < y < 64$$

$$0 < z < 64$$

。

根據本發明之電氣裝置用之負極活性物質，矽與鋰合金化時，藉由使具有前述組成式的合金在前述範圍內包含第 1 添加元素 C，可得到抑制非晶質-結晶之相轉移而提高循環壽命的作用。進而，在矽與鋰合金化時，藉由使具有前述組成式的合金在前述範圍內包含第 2 添加元素鋁，而可以得到即使前述第 1 添加元素的濃度增加也不會減少作為電極之電容量的作用。作為這樣的複合作用的結果，在包含具有前述組成式的合金之負極活性物質，可以得到初期電容量很高之高容量，且初期充放電效率也高，進而循環耐久性也高之平衡性佳的特性之有用效果。

【實施方式】

以下，參照圖面，說明本發明之電氣裝置用負極活性

物質及使用彼之電氣裝置的實施型態。但是，本發明之技術範圍，應根據申請專利範圍之記載而定，不限於以下之型態。又，於圖面之說明，對同一要素賦予同一符號，省略重複的說明。此外，圖面之尺寸比率，在說明的方便上有較為誇張之處，會有與實際比率不同的情形。

以下，使用圖面說明本發明之電氣裝置用之負極活性物質可以被適用之電氣裝置的基本構成。在本實施型態，作為電氣裝置例示說明鋰離子電池。

首先，在相關於本發明的電氣裝置用的負極活性物質之代表性的一實施型態之鋰離子電池用的負極活性物質及使用彼而構成的負極以及鋰離子電池，可以達成大的電池（單電池層）的電壓很大，及高能量密度、高輸出密度。因此在使用本實施型態之鋰離子電池用的負極活性物質而成的負極以及鋰離子電池，作為車輛的驅動電源用或輔助電源用途表現很優異。結果，適切利用為車輛的驅動電源用等之鋰離子二次電池。除此以外，對於行動電話等可攜機器用途之鋰離子二次電池也可以充份適用。

亦即，成為本實施型態的對象之鋰離子電池，只要是使用以下說明的本實施型態之鋰離子電池用的負極活性物質而成者即可，關於其他的構成要件，沒有特別限制。

例如，作為鋰離子電池之使用型態，使用鋰離子一次電池及鋰離子二次電池之任一均可。較好的作法是從高循環耐久性很優異的觀點來看，作為鋰離子二次電池利用於車輛的驅動電源用等用途或行動電話等可攜機器等用途是

較佳的。

此外，以型態/構造區別前述鋰離子電池的場合，可以適用於層積型（扁平型）電池、卷繞型（圓筒型）電池等，從前習知任一種型態/構造。以採用層積型（扁平型）電池構造可藉由簡單的熱壓接等密封技術而確保長期可信賴性，在成本的角度或作業性等方面是有利的。

此外，以鋰離子電池內的電氣接續型態（電極構造）來看的場合，可以適用於非雙極型（內部並聯連接型式）電池以及雙極型（內部串聯連接型式）電池之任一種。

以鋰離子電池內的電解質層的種類來區別的場合，對於在電解質層使用非水系電解液等溶液電解質的溶液電解質型電池、於電解質層使用高分子電解質的高分子電池等從前習知的任一種電解質層的型式都可以適用。該高分子電池，進而可分為使用高分子凝膠電解質（亦簡稱為凝膠電解質）的凝膠電解質電池，即使用高分子固體電解質（亦簡稱為高分子電解質）之固體高分子（全固體）型電池。

亦即，在以下之說明，使用圖式簡單地說明使用本實施型態之鋰離子電池用的負極活性物質而成的非雙極型（內部並聯連接型式）鋰離子二次電池。但是，本實施型態之鋰離子電池之技術範圍，並不以此為限。

<電池的全體構造>

圖 1 係模式顯示相關於本發明之電氣裝置之代表性的

一實施型態之扁平型（層積型）之鋰離子二次電池（以下亦簡稱為「層積型電池」）之全體構造之剖面概略圖。

如圖 1 所示，本實施型態之層積型電池 10，實際進行充放電反應的約略矩形的發電要素 21，具有被密封於外裝體的層積片 29 的內部之構造。此處，發電要素 21，具有層積了於正極集電體 11 的兩面被配置正極活性物質層 13 的正極、電解質層 17、以及於負極集電體 12 的兩面被配置負極活性物質層 15 的負極的構成。具體而言，1 個正極活性物質層 13 及與此鄰接的負極活性物質層 15，以中介著電解質層 17 而對向的方式，依序被層積負極、電解質層及正極。

藉此，鄰接的正極、電解質層及負極，構成 1 個單電池層 19。亦即，圖 1 所示的層積型電池 10，可說是具有藉由層積複數單電池層 19 而電氣上被並聯連接的構成。又，在位於發電要素 21 的兩最外層的最外層之正極集電體，均僅有單面被配置正極活性物質層 13，但亦可雙面都設置活性物質層。亦即，不僅使用僅於單面設置活性物質層的最外層專用的集電體，亦可把雙面都有活性物質層的集電體直接作為最外層的集電體使用。此外，藉由使正極與負極的配置成為與圖 1 相反，而使最外層之負極集電體位於發電要素 21 的兩最外層，而於該最外層的負極集電體的單面或者雙面配置負極活性物質層亦可。

正極集電體 11 及負極集電體 12，分別被安裝與各電極（正極及負極）導通的正極集電板 25 及負極集電板 27

，具有使被挾持於層積片 29 的端部而被導出至層積片 29 的外部的構造。正極集電板 25 及負極集電板 27，分別應需要而中介著正極導線及負極導線（未圖示），藉由超音波熔接或電阻熔接等而被安裝於各電極的正極集電體 11 及負極集電體 12 亦可。

前述說明的鋰離子二次電池，於負極活性物質的組成具有特徵。以下，說明包含該負極活性物質的電池的主要地構成構件。

（活性物質層）

活性物質層 13 或 15 包含活性物質，而因應需要進而包含其他添加劑。

（正極活性物質層）

正極活性物質層 13 包含正極活性物質。

〔正極活性物質〕

作為正極活性物質，例如可以舉出鋰-過渡金屬複合氧化物、鋰-過渡金屬磷酸化合物、鋰-過渡金屬硫酸化合物、固溶體系、3 元系、NiMn 系、NiCo 系、尖晶石（spinel）Mn 系等。作為鋰-過渡金屬複合氧化物，例如可以舉出 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 及這些之過渡金屬的一部分藉由其他元素置換者等等。作為固溶體系，可以舉出

LiMO_2 與 Li_2NO_3 之固溶體、 $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{NO}_3$ 、 LiRO_2 - LiMn_2O_4 等。此處， x 為 $0 < x < 1$ ， M 為平均氧化狀態為 $3+$ ， N 為平均氧化狀態為 $4+$ 之 1 種以上的金屬元素， R 為 Ni 、 Mn 、 Co 、 Fe 等過渡金屬元素。作為 3 元系，可以舉出鎳/鈷/錳系（複合）正極材料等。作為尖晶石錳系可以舉出 LiMn_2O_4 等。作為鎳錳系可以舉出 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等。作為鎳鈷系可以舉出 $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$ 等。隨著情況不同，並用 2 種以上的正極活性物質亦可。較佳者，從容量、輸出特性的觀點來看，以鋰-過渡金屬複合氧化物、固溶體系為較佳，更佳者為固溶體系。可作為正極活性物質使用。又，使用前述以外之正極活性物質當然也可以。活性物質呈現個別的固有效果而且最佳粒徑不同的場合，只要攪拌呈現個別的固有效果而且最佳的粒徑之成分而使用即可，沒有必要使所有的活性物質的粒徑都均一化。

包含於正極活性物質層 13 的正極活性物質的平均粒徑沒有特別限制，但由高輸出化的觀點來看，最好是 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 。又，本說明書中，所謂「粒徑」係意味著使用掃描型電子顯微鏡（SEM）或透過型電子顯微鏡（TEM）等之觀察手段觀察的活性物質粒子（觀察面）之輪廓線上的任意 2 點間的距離之中的最大距離。作為「平均粒徑」之值，使用掃描掃描型電子顯微鏡（SEM）或透過型電子顯微鏡（TEM）等之觀察手段，採用在數個~數十個視野中所觀察到的粒子之作為粒徑的平均值所算出來的值。其

他的構成成分之粒徑或平均粒徑也可以同樣地定義。

正極（正極活性物質），除了塗布（塗覆）通常的泥漿的方法以外，亦可藉由混練法、濺鍍法、蒸鍍法、CVD法、PVD法、離子布植法以及熔射法等之任一方法來形成。

（負極活性物質層）

負極活性物質層 15，係具有包含本實施型態的組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 的合金之負極活性物質者。藉由使用本實施型態的負極活性物質，成為具有高電容量/高循環耐久性/高初期充放電效率的良好的鋰離子二次電池用負極。此外，藉由使用用了本實施型態的負極活性物質而成的鋰離子二次電池用負極，而成為具有高電容量而循環耐久性優異的具有良好的電池特性之鋰離子二次電池。

〔負極活性物質〕

在本實施型態，作為負極活性物質，特徵為包含具有組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 的合金。此處，於前述組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ ，式中之 x 、 y 及 z 顯示質量百分比值，且

$$x+y+z=100$$

$$36 \leq x < 100$$

$$0 < y < 64$$

$$0 < z < 64$$

。在本實施型態，鋰合金化時，選定抑制非晶質-結

晶之項轉移而提高循環壽命的第 1 添加元素碳，與即使該第 1 添加元素濃度增加也不會減少電極的電容量之第 2 添加元素鋁，使這些添加元素種與高容量元素矽成為適切的組成比。此處在鋰合金化時，抑制非晶質-結晶的相轉移的，是因為在矽材料中矽與鋰進行合金化時，由非晶質狀態往結晶狀態轉移引起很大的體積變化（約 4 倍），所以粒子自身會毀壞而喪失作為活性物質的功能的緣故。因此，藉由抑制非晶質-結晶之相轉移，可以抑制粒子自身的崩毀而保持作為活性物質的功能（初期容量高且高電容量而且高初期充放電效率），也可以提高循環壽命。相關的第 1 及第 2 添加元素之選定，藉由使這些添加元素種與高容量元素矽成為適切的組成比，可以提供初期容量高且為高電容量，而初期充放電效率也很高，進而循環耐久性也高之具有平衡性很好的特性之矽合金負極活性物質。具體而言，Si-C-Al 合金的組成比在圖 5 的粗實線所包圍的範圍內（三角形的內側）的場合，可以實現在既有的碳系負極活性物質所不可能實現的特別高的高容量化。同樣地與既有的錫系合金負極活性物質相比也可以實現初期電容量更高（初期電容量 1113mAh/g 以上）之高容量化，且可以實現高的初期充放電效率（94%以上）。進而，對於在與高容量化之間成為取捨關係的循環耐久性，也可以提供在與高容量之循環耐久性差的錫系負極活性物質或是記載於專利文獻 1 的多元系合金負極活性物質相比的場合可實現優異的循環耐久性之優異的矽合金負極活性物質。

作為本實施型態的負極活性物質，較佳者係組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ ，其中

$$x+y+z=100$$

$$36 \leq x \leq 80$$

$$3 \leq y \leq 37$$

$$10 \leq z \leq 56$$

。如此，第 1 添加元素之碳與第 2 添加元素之鋁，進而高容量元素矽之組成比在規定於前述的適切範圍內的場合，可以提供具有良好的特性之矽合金負極活性物質。具體而言，Si-C-Al 合金的組成比在圖 6 的粗實線所包圍的範圍內（圖 6 的六角形的內側）的場合，也可以實現在既有的碳系負極活性物質所不可能實現的特別高的高容量化。同樣地與既有的錫系合金負極活性物質相比也可以實現初期電容量更高（初期電容量 1113mAh/g 以上）之高容量化，且可以實現高的初期充放電效率（94%以上）。特別是，在此場合，在實施例 1 的樣本 1~18 係選擇可以達成具體的初期容量很高之高容量化，且實現高的初期充放電效率之組成範圍（=圖 6 之以粗的實線包圍的六角形）者。進而，對於在與高容量化之間成為取捨關係的循環耐久性，也可以提供在與高容量之循環耐久性差的錫系負極活性物質或是記載於專利文獻 1 的多元系合金負極活性物質相比的場合可實現優異的循環耐久性之優異的矽合金負極活性物質。

作為本實施型態的負極活性物質，更佳者係組成式

$\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ ，其中

$$x+y+z=100$$

$$41 \leq x \leq 71$$

$$3 \leq y \leq 29$$

$$10 \leq z \leq 56$$

。在本實施型態，第 1 添加元素之碳與第 2 添加元素之鋁，進而高容量元素矽之組成比在規定於前述的適切範圍內的場合，可以提供具有更為良好的特性之矽合金負極活性物質。具體而言，Si-C-Al 合金的組成比在圖 7 的粗實線所包圍的範圍內（六角形的內側）的場合，也可以實現在既有的碳系負極活性物質所不可能實現的特別高的高容量化。同樣地與既有的錫系合金負極活性物質相比也可以實現初期電容量更高（初期電容量 1133mAh/g 以上）之高容量化，且可以實現高的初期充放電效率（94%以上）。進而，對於在與高容量化之間成為取捨關係的循環耐久性，也在與高容量之循環耐久性差的錫系負極活性物質或是記載於專利文獻 1 的多元系合金負極活性物質相比的場合可實現非常優異的循環耐久性。具體而言，在第 50 循環還可以實現高的放電容量維持率達 64%以上。特別是，在此場合，係實施例 1 的樣本 1~18 之中具體而言僅選擇平衡良好地達成初期容量很高之高容量化，初期充放電效率高，進而循環耐久性高之組成範圍（=圖 7 之以粗的實線包圍的六角形）者。藉此，可以提供高性能的矽合金負極活性物質（參照表 1 及圖 3、4、7）。

作為本實施型態的負極活性物質，特佳者係組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ ，其中

$$x+y+z=100$$

$$41 \leq x \leq 71$$

$$3 \leq y \leq 29$$

$$15 \leq z \leq 56$$

。在本實施型態，第 1 添加元素之碳與第 2 添加元素之鋁，進而高容量元素矽之組成比在規定於前述的適切範圍內的場合，可以提供具有特別良好的特性之矽合金負極活性物質。具體而言，Si-C-Al 合金的組成比在圖 8 的粗實線所包圍的範圍內（小的六角形的內側）的場合，也可以實現在既有的碳系負極活性物質所不可能實現的特別高的高容量化。同樣地與既有的錫系合金負極活性物質相比也可以實現初期電容量更高（初期電容量 1133mAh/g 以上）之高容量化，且可以實現高的初期充放電效率（94% 以上）。進而，對於在與高容量化之間成為取捨關係的循環耐久性，也在與高容量之循環耐久性差的錫系負極活性物質或是記載於專利文獻 1 的多元系合金負極活性物質相比的場合可實現非常優異的高循環耐久性。具體而言，在第 50 循環還可以實現更高的放電容量維持率達 74% 以上。亦即是，在此場合，係實施例 1 的樣本 1~18 之中選擇非常良好地平衡初期容量很高之高容量化，初期充放電效率高，進而循環耐久性又更高之組成範圍（=圖 8 之以粗的實線包圍的小的六角形）者。藉此，可以提供更高性能

的矽合金負極活性物質（參照表 1 及圖 3、4、8）。

作為本實施型態的負極活性物質，其中較佳者係組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ ，其中

$$x+y+z=100$$

$$43 \leq x \leq 61$$

$$3 \leq y \leq 29$$

$$20 \leq z \leq 54$$

。在本實施型態，第 1 添加元素之碳與第 2 添加元素之鋁，進而高容量元素矽之組成比在規定於前述的適切範圍內的場合，可以提供具有最為良好的特性之矽合金負極活性物質。具體而言，Si-C-Al 合金的組成比在圖 9 的粗實線所包圍的範圍內（最小的六角形的內側）的場合，可以實現在既有的碳系負極活性物質所不可能實現的特別高的高容量化。同樣地與既有的錫系合金負極活性物質相比也可以實現初期電容量更高（初期電容量 1192mAh/g 以上）之高容量化，且可以實現高的初期充放電效率（97% 以上）。進而，對於在與高容量化之間成為取捨關係的循環耐久性，也在與高容量之循環耐久性差的錫系負極活性物質或是記載於專利文獻 1 的多元系合金負極活性物質相比的場合可實現非常優異的高循環耐久性。具體而言，在第 50 循環還可以實現更進一層高的放電容量維持率達 81% 以上。亦即是，在此場合，係實施例 1 的樣本 1~18 之中僅選擇最為良好地平衡初期容量更高之高容量化，初期充放電效率高，進而循環耐久性又更高之組成範圍（最

佳模式) (=圖 9 之以粗的實線包圍的最小的六角形) 者。藉此，可以提供極為高性能的矽合金負極活性物質(參照表 1 及圖 3、4、9)。另一方面，不含有在以組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 表示的 3 元系合金之往矽添加的金屬元素之任何一方之 2 元系合金($y=0$ 之 Si-Al 合金或是 $z=0$ 之 Si-Zn 系合金)或者矽單體，要實現高的初期充放電效率，與高的循環特性是困難的。因此，因為初期充放電效率並不充分，且循環特性很低(劣化)所以無法如前所述的最為平衡地實現可以使初期容量更高的高容量化、初期充放電效率高，與更進一步高的循環耐久性。

詳言之，負極活性物質，於製造的狀態(未充電狀態)，係以具有前述之適切的組成比的組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 所表示之 3 元系的非晶質合金。接著，在使用本實施型態的負極活性物質之鋰離子二次電池，隨著充放電而矽與鋁進行合金化時，也具有可以抑制由非晶質狀態往結晶狀態轉移而引起大的體積變化發生之顯著的特性。此外即使是以專利文獻 1 之 $\text{Si}_x\text{M}_y\text{Al}_z$ 表示的其他的 3 元系或 4 元系的合金，要實現高循環特性，特別是要實現第 50 次循環的高放電容量維持率是困難的，所以會產生循環特性急遽降低(劣化)的大問題。亦即，在專利文獻 1 之 3 元系或 4 元系的合金，初期電容量(第 1 次循環的放電容量)，與既存的碳系負極活性物質(理論電容量 372mAh/g)相比為相當高的容量，與錫系負極活性物質(理論電容量 $600\sim700\text{mAh/g}$ 程度)相比也是高容量。然而，循環特性

，為 600~700mAh/g 程度與可高容量化的錫系負極活性物質之第 50 循環的放電容量維持率（60%程度）相比的場合是非常的差，不能夠說是特性充足。亦即，處在取捨關係的高容量化與循環耐久性之平衡性很差而無法實用化。具體而言，在專利文獻 1 之實施例 1 的 $\text{Si}_{62}\text{Al}_{18}\text{Fe}_{16}\text{Zr}_4$ 之 4 元系合金，由圖 2 可得初期容量為 1150mAh/g 程度尚屬高容量，但是僅僅在 5~6 循環後之循環容量依照圖示就僅剩下 1090mAh/g 程度而已。亦即，在專利文獻 1 之實施例 1，依照圖示第 5~6 次循環的放電容量維持率已經大幅降低至 95%程度，每 1 次循環放電容量維持率大致會降低 1%。由此情形，在第 50 次循環，推測放電容量維持率大致會降低至 50%（=放電容量維持率降低至大約 50%）。同樣地，在實施例 2 的 $\text{Si}_{55}\text{Al}_{29.3}\text{Fe}_{15.7}$ 之 3 元系合金，由圖 4 可得初期容量為 1430mAh/g 程度尚屬高容量，但是僅僅在 5~6 循環後之循環容量依照圖示就大幅降低至 1300mAh/g 程度。亦即，在專利文獻 1 之實施例 2，依照圖示第 5~6 次循環的放電容量維持率已經急遽降低至 90%程度，每 1 次循環放電容量維持率大致會降低 2%。由此情形，在第 50 次循環，推測放電容量維持率大致會降低至 100%（=放電容量維持率降低至大約 0%）。在實施例 3 之 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{20}\text{Fe}_{12}\text{Ti}_8$ 之 4 元系合金及實施例 4 之 $\text{Si}_{62}\text{Al}_{16}\text{Fe}_{14}\text{Ti}_8$ 之 4 元系合金，雖無初期容量之記載，但由表 2 顯示僅在 5~6 次循環後之循環容量已經降低至 700~1200mAh/g 之很低的值。專利文獻 1 之實施例 3 的第

5~6 次循環的放電容量維持率與實施例 1~2 為相同程度以下，推測在第 50 次循環的放電容量維持率也大致降低 50%~100% (=放電容量維持率降低至大約 50%~0%)。又，專利文獻 1 之合金組成係以原子比之比例來記載，所以與本實施型態同樣，換算為質量比的話，在實施例鐵有 20 質量百分比程度，可說是被揭示了成為第一添加元素之合金組成。

因此，在使用這些既存的專利文獻 1 記載的 3 元系或 4 元系合金之電池，如車輛用途那樣的強烈要求循環耐久性的領域無法得到充分滿足實用化等級的循環特性等，其可信賴性、安全性還有課題待解決，實用化是困難的。另一方面，使用本實施型態之以 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 表示的 3 元系合金的負極活性物質，在高循環特性上具有第 50 次循環的高放電容量維持率（參照圖 7~9）。進而初期容量（第 1 循環的放電容量）也比既有的碳系負極活性物質更高出甚多，此外與既有的錫系負極活性物質相比也較高（參照表 1 及圖 3），進而初期充放電效率也高，可以提供顯示平衡佳的特性之負極活性物質。亦即，發現了使用在已有的碳系或錫系負極活性物質或專利文獻 1 記載的多元系合金除了屬於取捨關係而無法同時實現的高容量化與循環耐久性以外，進而初期充放電效率也在高次元可以平衡性佳地成立之合金的負極活性物質。詳細地說，由非常多種多樣的組合存在的 1 或 2 種以上的添加元素種所構成的群中，選擇碳與鋁之 2 種，進而將這些添加元素種與高容量元素矽

藉由選擇特定的組成比（組成範圍），而發現可以達成所期望的目的。結果，在可以提供平衡性最佳地實現可使初期容量更高之高容量化、初期充放電效率高、更進一步高的循環耐久性而構成之鋰離子二次電池這一點是優異的。

以下針對負極活性物質詳細說明之。

（1）合金之合計的質量百分比值

作為具有前述組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 的合金之合計的質量百分比值，為 $x+y+z=100$ （此處， x 、 y 及 z 代表質量百分比值）。亦即，必須是 Si-C-Al 系之 3 元系的合金所構成者。換句話說，可以說是含有 2 元系的合金、其他組成的 3 元系合金、或者添加其他的金屬之 4 元系以上的合金。但是，在製造上，不可避免地混入的極微量的不純物之金屬元素等（對於本實施型態的作用效果不會造成影響的程度之極微量的金屬元素等），亦可以含有。又，於本實施型態的負極活性物質層 15，只要包含具有至少 1 種的組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 之合金即可，並用 2 種以上組成不同的該合金亦可。

（2）合金中之矽的質量百分比值

具有前述組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 的合金中之矽的質量百分比值之 x 的範圍，為 $36 \leq x < 100$ ，較佳者為 $36 \leq x \leq 80$ ，更佳者為 $41 \leq x \leq 71$ ，特佳者為 $43 \leq x \leq 61$ 。這是因為合金中的高容量元素矽的質量百分比值（ x 值）的數值越高就

越可高容量化，在 $36 \leq x < 100$ 的範圍的話，可以實現既有的碳系負極活性物質所不可能實現的特別高的高容量的緣故。同樣地，與錫系負極活性物質相比可以得到更高的高容量的合金的緣故（參照圖 5）。進而若在 $36 \leq x < 100$ 的範圍，在第 50 循環的放電容量維持率（循環耐久性）也很優異的緣故。

作為合金中的高容量元素矽的質量百分比值（ x 值）較佳者，由提供維持高的循環特性（第 50 次循環之高的放電容量維持率），同時平衡性佳地呈現使初期電容量及充放電效率也高的特性之負極活性物質的觀點來看，以 $36 \leq x \leq 80$ 之範圍為較佳。而且在第 1 添加元素之碳與第 2 添加元素之鋁的組成比為適切的場合，可以實現具有良好的特性（在既有的合金系負極活性物質為取捨關係的高容量化與循環耐久性，進而充放電效率也優異的特性）之矽合金負極活性物質。亦即，合金中的高容量元素矽的質量百分比值（ x 值）的數值越高越可以高容量化，但相反地，會有循環耐久性或充放電效率降低的傾向，但只要在 $36 \leq x \leq 80$ 的範圍內的話，可以在高容量化的同時實現高的充放電效率或高的放電容量維持率這一點是較佳的。

作為合金中的高容量元素矽的質量百分比值（ x 值）更佳者，係由提供維持更高的循環特性（更高的放電容量維持率），同時平衡性佳地呈現使初期電容量及充放電效率也高的特性之負極活性物質的觀點來看，以 $41 \leq x \leq 71$ 之範圍為更佳。而且後述之第 1 添加元素之鋅與第 2 添加

元素之鋁之組成比更爲適切的場合，可以提供具有更爲良好的特性之矽合金負極活性物質（參照表 1 及圖 7、8 之粗實線所包圍的內部）。亦即，若爲更佳的範圍之 $41 \leq x \leq 71$ 的話，可以實現高容量（ 1113mAh/g 以上，特別是 1133mAh/g 以上），同時高充放電效率（ 94% 以上），且第 50 次循環之更高的放電容量維持率（ 64% 以上，特別是 74% 以上）這一點更爲優異（參照表 1、圖 7 及 8 之粗實線所包圍的內部）。

作爲合金中的高容量元素矽的質量百分比值（ x 值）特佳者，係由提供維持特高的循環特性（特高的放電容量維持率），同時也平衡性佳地呈現使初期電容量及充放電效率也高的特性之負極活性物質的觀點來看，以 $43 \leq x \leq 61$ 之範圍爲特佳。而且後述之第 1 添加元素之鋅與第 2 添加元素之鋁之組成比更爲適切的場合，可以提供具有最爲良好的特性之高性能的矽合金負極活性物質（參照表 1 及圖 9 之粗實線所包圍的內部）。亦即，若爲特佳的範圍之 $43 \leq x \leq 61$ 的話，可以實現高容量（ 1192mAh/g 以上），同時高充放電效率（ 97% 以上），且第 50 次循環之特高的放電容量維持率（ 81% 以上）這一點特別優異（參照表 1、圖 9 之粗實線所包圍的內部）。另一方面，與以組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 表示的 3 元系之合金相比在不含有往矽添加的金屬元素（碳、鋁）之任何一方之 2 元系合金（ $y=0$ 之 Si-Al 合金或是 $z=0$ 之 Si-C 系合金），無法實現高的初期充放電效率，或高的循環特性。特別是，無法充分維持高

的初期充放電效率或第 50 次循環的高的放電容量維持率，初期充放電效率不充分，循環特性會降低（劣化）。因此，無法實現最佳平衡的如前所述之高容量，同時高充放電效率，且在第 50 次循環之特別高的放電容量維持率。此外， $x=100$ 的場合（完全不含往矽添加的金屬元素碳、鋁的純矽的場合），電容量與循環耐久性有互斥（擇一）之關係，而要呈現高電容量而且要提高循環耐久性是很困難的。亦即，僅有高容量元素之矽而已，其為最高容量，但相反地伴隨著充放電之矽的膨脹收縮現象，會使得負極活性物質之劣化變得顯著，最差的場合是只能夠得到非常低的放電容量維持率。因此，無法實現最佳平衡如前所述之高容量，同時高充放電效率，且在第 50 次循環之特別高的放電容量維持率。

此處， $x \geq 41$ ，特別是 $x \geq 43$ 的場合，可以成為具有達 3200mAh/g 的初期容量的高容量矽材料與第 1 添加元素之碳與第 2 添加元素之鋁的含有比率（平衡）在最佳的範圍（參照圖 7~圖 9 之粗實線所包圍的範圍）。因此，可以呈現最為良好的特性，可以跨長期間安定地且安全地維持在車輛用途等級之高容量化這一點是優異的。另一方面， $x \leq 71$ ，特別是 $x \leq 61$ 的場合，可以成為具有達 3200mAh/g 的初期容量的高容量矽材料與第 1 添加元素之碳與第 2 添加元素之鋁的含有比率（平衡）在最佳的範圍（參照圖 7~圖 9 之粗實線所包圍的範圍）。因此，在矽與鋰之合金化時，更為抑制非晶質-結晶之相轉移，可以

使循環壽命及充放電效率大幅提高。亦即，可以實現第 50 次循環的放電容量維持率在 64%以上，特別是在 74%以上，其中還有 81%以上。此外，可以實現初期放電效率在 94%以上，特別是在 97%以上。但是，即使 x 不在前述的最佳範圍（ $41 \leq x \leq 71$ ，特別是 $43 \leq x \leq 61$ ）的場合，只要是有效地呈現前述之本實施型態的作用效果的範圍的話，當然亦可包含於本發明的技術範圍（權利範圍）。

此外，在前述之專利文獻 1 的實施例，揭示出僅有 5~6 次循環的程度就已經呈現容量下降得相當低導致之循環特性的劣化現象。亦即，在專利文獻 1 之實施例第 5~6 次循環的放電容量維持率已經降低至 90~95%為止，第 50 次循環之放電容量維持率變成降低至大約 50~0%。另一方面，在本實施型態，使往矽添加之第 1 添加元素碳與第 2 添加元素鋁之具有互補關係的組合，進行了大量的嘗試錯誤，而且加上多種多樣的金屬元素與非金屬元素之大量組合而透過大量的實驗而得以選定（一大致的組合）。接著，於該組合，進而使高容量矽材料之含量在前述所示之最佳範圍，可以高容量化，同時大幅減低第 50 次循環的放電容量維持率或初期充放電效率的減少這一點也是優異的。亦即，在矽與鋰進行合金化時，藉由第 1 添加元素碳，及與此碳為互補關係的第 2 添加元素鋁之最佳範圍導致的特別顯著的加乘作用（效果），抑制由非晶質狀態往結晶狀態轉移，可以防止大的體積變化。進而，顯示高容量及

高充放電效率同時提高電極的高循環耐久性這一點也是優異的。

(3) 合金中之碳的質量百分比值

具有前述組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 的合金中之碳的質量百分比值之 y 的範圍，為 $0 < y < 64$ ，較佳者為 $3 \leq y \leq 37$ ，更佳者為 $3 \leq y \leq 29$ 。這是因為，合金中的第 1 添加元素碳的質量百分比值（ y 值）的數值若在 $0 < y < 64$ 的範圍，藉由碳所具有的特性（進而藉由與鋁之加乘效果），可以有效果地抑制高容量矽材料之非晶質-結晶之相轉移。結果，可以呈現循環壽命（循環耐久性），特別是在第 50 次循環的高的放電容量維持率（64%以上，特別是 74%以上，其中還有 81%以上）之優異的效果（參照圖 7~9）。此外，可以實現初期放電效率（94%以上，特別是在 97%以上）之優異的效果（參照表 1）。此外，可以使高容量矽材料的含量 x 值的數值保持在一定值以上（ $36 \leq x < 100$ ），可以實現既有的碳系負極活性物質所不可能實現的特別高的高容量化。同樣地，與既有的錫系合金負極活性物質相比可以得到更高的高容量（初期容量 1113mAh/g 以上，特別是 1133mAh/g 以上，其中甚至有 1192mAh/g 以上）之合金（參照表 1 及圖 5~8）。

作為合金中的第 1 添加元素碳的質量百分比值（ y 值）較佳者，由提供維持高的循環特性（第 50 次循環之高的放電容量維持率），而平衡性佳地呈現使初期電容量及

初期充放電效率也高的特性之負極活性物質的觀點來看，以 $3 \leq y \leq 37$ 之範圍為較佳。鋰合金化時，抑制非晶質-結晶之相轉移而具有提高循環壽命的作用效果之第 1 添加元素碳的含有比率為適切的場合，可以提供具有良好的特性的矽合金負極活性物質（參照表 1 及圖 6 之粗實線所包圍的組成範圍）。亦即，合金中的第 1 添加元素碳的質量百分比值（ y 值）的數值，若在較佳的範圍之 $3 \leq y \leq 37$ 的話，進行合金化時，可以有效地呈現抑制非晶質-結晶之相轉移而提高循環壽命的作用效果這一點是較佳的。在此場合，在實施例 1 的樣本 1~18 係選擇可以達成具體的高容量化（ 1113mAh/g 以上），且實現高的初期充放電效率（ 94% 以上）之組成範圍（特別是關於碳含量為 $3 \leq y \leq 37$ ）（圖 6 之以粗實線包圍的六角形）者。前述組成範圍，特別是關於碳含量藉由選擇 $3 \leq y \leq 37$ ，與既有的錫系負極活性物質或專利文獻 1 記載的多元系合金負極活性物質比較可以提供實現了高的初期充放電效率或循環耐久性的矽合金負極活性物質。

作為合金中的第 1 添加元素碳的質量百分比值（ y 值）特佳者，由提供維持更高的循環特性（第 50 次循環之高的放電容量維持率），而平衡性最佳地呈現使初期電容量及初期充放電效率也高的特性之負極活性物質的觀點來看，以 $3 \leq y \leq 29$ 之範圍為佳。鋰合金化時，抑制非晶質-結晶之相轉移而具有提高循環壽命的作用效果之第 1 添加元素鋅的含有比率最為適切的場合，可以提供具有最為良

好的特性的矽合金負極活性物質（參照表 1 及圖 7~9）。亦即，只要是在特佳的範圍之 $3 \leq y \leq 29$ 的話，在進行合金化時，可以更爲有效地呈現抑制非晶質-結晶之相轉移，提高初期容量及初期充放電效率以及循環壽命之效果。結果，可以實現高的初期容量達 1133mAh/g 以上、特別是 1192mAh/g 以上，與實現高的初期充放電效率達 94% 以上，特別是 97% 以上。進而可以實現在第 50 次循環的高的放電容量維持率達 64% 以上，特別是 74% 以上，其中還有 81% 以上（參照表 1 及圖 7~9）。特別是在此場合，在樣本 1~18 之中，選擇更進一步高容量化，且實現高的初期充放電效率及第 50 次循環之高的放電容量維持率之組成範圍（特別是關於碳含量爲 $3 \leq y \leq 29$ ）（圖 7~9 之以粗實線包圍的六角形）者。前述組成範圍，特別是關於碳含量藉由選擇 $3 \leq y \leq 29$ ，與錫系負極活性物質或專利文獻 1 記載的多元系合金負極活性物質比較，可以提供平衡性最佳地實現了優異的循環耐久性，同時初期容量及充放電效率也高的特性的矽合金負極活性物質。另一方面，在對以組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 表示的 3 元系之合金不含有往矽添加的金屬元素（碳、鋁）之任何一方之 2 元系合金（特別是 $y=0$ 之 Si-Zn 合金），無法實現高的循環特性或高的充放電效率。特別是，無法充分維持第 50 次循環的高的放電容量維持率或高的初期充放電效率，初期充放電效率會降低，循環特性會降低（劣化）。因此，無法提供平衡性最佳地實現了如前所述的優異的循環耐久性，同時初期容

量及充放電效率也高的特性之矽合金負極活性物質。

此處， $y \geq 3$ （碳含量為 3 質量百分比以上）的場合，可以成為具有達 3200mAh/g 的初期容量的矽材料與第 1 添加元素之碳（進而其餘為第 2 添加元素鋁）的含有比率（平衡）在最佳的範圍（參照圖 7~圖 9 之粗實線所包圍的範圍）。因此，可有效效果地抑制碳具有的特性（進而與鋁之加乘效果）之矽材料的非晶質-結晶的相轉移，高容量化的同時，更為提高循環壽命（特別是放電容量維持率）或充放電效率。結果，作為負極活性物質（負極），也可以呈現更為良好的特性，可以跨長期間安定地且安全地維持在車輛用途等級之高容量化這一點是優異的。另一方面， $y \leq 29$ （碳含量為 29 質量百分比以下）的場合，可以成為具有達 3200mAh/g 程度的初期容量（理論容量）的高容量矽材料與第 1 添加元素之碳（進而其餘為第 2 添加元素之鋁）的含有比率（平衡）在最佳的範圍（參照圖 7~圖 9 之粗實線所包圍的範圍）。因此，在矽與鋰之合金化時，更為抑制非晶質-結晶之相轉移，可以使循環壽命大幅提高。亦即，可以實現高的初期容量達 1133mAh/g 以上、特別是 1192mAh/g 以上，與實現高的初期充放電效率達 94% 以上，特別是 97% 以上。進而，也可以實現第 50 次循環的高的放電容量維持率在 64% 以上，特別是在 74% 以上，其中還有 81% 以上的。但是，即使 y 不在前述的最佳範圍（ $3 \leq y \leq 29$ ）的場合，只要是可以有效地呈現前述之本實施型態的作用效果的範圍的話，當然亦可包含

於本發明的技術範圍（權利範圍）。

此外，在前述之專利文獻 1 的實施例，揭示出僅有 5~6 次循環的程度就已經呈現容量下降得相當低導致之循環特性的劣化現象。亦即，在專利文獻 1 之實施例第 5~6 次循環的放電容量維持率已經降低至 90~95% 為止，第 50 次循環之放電容量維持率變成降低至大約 50~0%。另一方面，在本實施型態，使往高容量矽材料添加之第 1 添加元素碳（進而與第 2 添加元素鋁之具有互補關係的組合），進行了大量的嘗試錯誤，而且加上多種多樣的添加元素之組合而透過大量的實驗而得以選定（僅一大致的組合）。接著，於該組合，進而使碳含量在前述所示之最佳範圍，可以高容量化，同時大幅減低第 50 次循環的放電容量維持率及初期充放電效率的減少這一點也是優異的。亦即，在矽與鋰進行合金化時，藉由第 1 添加元素碳（進而與此碳為互補關係的第 2 添加元素鋁）之最佳範圍導致的特別顯著的加乘作用（效果），抑制由非晶質狀態往結晶狀態轉移，可以防止大的體積變化。進而，顯示高容量同時可以提高電極的循環耐久性及初期充放電效率這一點也是優異的（參照表 1 及圖 7~圖 9）。

（4）合金中之鋁的質量百分比值

具有前述組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 的合金中之鋁的質量百分比值之 z 的範圍，為 $0 < z < 64$ ，較佳者為 $10 \leq z \leq 56$ ，更佳者為 $15 \leq z \leq 56$ ，特佳者為 $20 \leq z \leq 54$ 。這是因為，合金中

的第 1 添加元素濃度增加也不會減少作為電極之電容的第 2 添加元素種鋁的質量百分比值（ z 值）的數值若在 $0 < z < 64$ 的範圍，藉由碳所具有的特性與鋁之加乘效果，可以有效果地抑制高容量矽材料之非晶質-結晶之相轉移。結果，可以於初期容量高可高容量化，初期充放電效率高，循環壽命（循環耐久性）呈現優異的效果。具體而言，可以實現高的初期容量達 1113mAh/g 以上、特別是 1133mAh/g 以上，其中還可達 1192mAh/g 以上，與實現高的初期充放電效率達 94% 以上，特別是 97% 以上之優異的效果。進而可以呈現在第 50 次循環的高的放電容量維持率達 64% 以上，特別是 74% 以上，其中還有 81% 以上之優異的效果（參照表 1 及圖 7~9）。此外，可以使高容量矽材料的含量 x 值的數值保持在一定值以上（ $36 \leq x < 100$ ），可以實現既有的碳系負極活性物質所不可能實現的特別高的高容量化。同樣地，與既有的錫系合金負極活性物質相比可以得到更高的高容量的合金。

作為合金中的第 2 添加元素鋁的質量百分比值（ z 值）較佳者，由提供維持高的循環特性，同時平衡性佳地呈現初期容量及初期充放電效率也高的特性之負極活性物質的觀點來看，以 $10 \leq z \leq 56$ 之範圍為較佳。在鋰合金化時，選定抑制非晶質-結晶之項轉移而提高循環壽命的第 1 添加元素碳，與即使該第 1 添加元素濃度增加也不會減少負極活性物質（負極）的電容量之第 2 添加元素鋁之選定，對本實施型態極為重要且有用。藉由相關的第 1 及第 2

添加元素，可以明白專利文獻 1 等之從前習知的 3 元系合金或 4 元系以上的合金，甚至矽-碳系合金或矽-鋁矽合金等之 2 元系合金之顯著的作用效果的差異。相關的第 2 添加元素鋁（進而與鋁具有互補關係的第 1 添加元素碳）之含有比率為適切的場合，成為具有良好的特性的矽合金負極活性物質（參照表 1、圖 7 之粗實線所包圍的組成範圍）。亦即，合金中的第 2 添加元素鋁的質量百分比值（ z 值）的數值，若在較佳的範圍之 $10 \leq z \leq 56$ 的話，藉由與第 1 添加元素碳之加乘效果（互補特性），在進行合金化時，可以更有效果地抑制非晶質-結晶之相轉移。結果，可以於初期容量高可高容量化，初期充放電效率高，循環壽命（循環耐久性）呈現優異的效果。具體而言，可以實現高的初期容量達 1113mAh/g 以上、特別是 1133mAh/g 以上，與實現高的初期充放電效率達 94% 以上之優異的效果。進而可以呈現在第 50 次循環的高的放電容量維持率達 64% 以上之優異的效果（參照表 1 及圖 7）。在此場合，在實施例 1 的樣本 1~18 之中，選擇可以達成高容量化，且實現高的初期充放電效率及循環壽命（循環耐久性）之組成範圍（特別是關於碳含量為 $10 \leq z \leq 56$ ）（圖 7 之以粗實線包圍的六角形）者。前述組成範圍，特別是關於碳含量藉由選擇 $10 \leq z \leq 56$ ，藉由與第 1 添加元素鋅之加乘效果（互補特性），而可以實現即使與既有的高容量之錫系負極活性物質或專利文獻 1 所記載的多元系合金負極活性物質相比也可以實現非常優異的循環耐久性。結果，

可以提供實現在第 50 次循環之放電容量維持率 64% 以上之矽合金負極活性物質（參照表 1 及圖 7 之粗實線所包圍的組成範圍）。

作為合金中的第 2 添加元素鋁的質量百分比值（ z 值）特佳者，由提供維持更高的循環特性，同時平衡性佳地呈現初期容量及初期充放電效率也高的特性之負極活性物質的觀點來看，以 $15 \leq z \leq 56$ 之範圍為較佳。這是在鋰合金化時，藉由與碳之加乘效果（互補特性）而抑制非晶質-結晶之相轉移可得提高循環壽命的效果的。第 2 添加元素鋁的含有率為更適切的場合可以提供具有更為良好的特性之矽合金負極活性物質的緣故。亦即，若為特別佳的範圍之 $2 \leq z \leq 51$ 的話，藉由與鋅之加乘效果（互補特性），在進行合金化時，可以有效地抑制非晶質-結晶之相轉移。結果，可以於初期容量高可高容量化，初期充放電效率高，循環壽命（循環耐久性）呈現優異的效果。具體而言，可以呈現高的初期容量達 1133 mAh/g 以上、與呈現高的初期充放電效率達 94% 之優異的效果。進而可以呈現在第 50 次循環的高的放電容量維持率達 74% 以上之優異的效果（參照表 1 及圖 8）。特別是在此場合，在實施例 1 的樣本 1~18 之中，也是選擇可以達成更高容量化，且實現高的初期充放電效率及更優異的循環壽命（循環耐久性）之組成範圍（特別是關於鋁含量為 $15 \leq z \leq 56$ ）者。亦即，在圖 8 之粗實線所包圍的小六角形的內部之組成範圍。前述組成範圍，特別是關於鋁含量藉由選擇 $15 \leq z \leq$

56，可以提供藉由與碳之加乘效果而高容量化，同時即使與既有的高容量之錫系負極活性物質或專利文獻 1 所記載的多元系合金負極活性物質相比也非常優異的循環耐久性，及初期充放電效率之平衡良好的矽合金負極活性物質。

作為合金中的第 2 添加元素鋁的質量百分比值（ z 值）之中的較佳者，由提供維持更高的循環特性，同時平衡性最佳地呈現初期容量及初期充放電效率也高的特性之負極活性物質的觀點來看，以 $20 \leq z \leq 54$ 之範圍為較佳。這是在鋰合金化時，藉由與碳之加乘效果（互補特性）而抑制非晶質-結晶之相轉移可得提高循環壽命的效果的。第 2 添加元素鋁的含有率為最適切的場合可以提供具有最為良好的特性之矽合金負極活性物質的緣故。亦即，若為特別佳的範圍之 $20 \leq z \leq 54$ 的話，藉由與碳之加乘效果（互補特性），在進行合金化時，可以更為有效地抑制非晶質-結晶之相轉移。結果，可以於初期容量高可高容量化，初期充放電效率高，循環壽命（循環耐久性）呈現優異的效果。具體而言，可以呈現高的初期容量達 1192mAh/g 以上、與呈現高的初期充放電效率達 97% 之優異的效果。進而可以呈現在第 50 次循環的高的放電容量維持率達 81% 以上之優異的效果（參照表 1 及圖 9）。特別是在此場合，在實施例 1 的樣本 1~18 之中，也是選擇可以達成更高容量化，且實現高的初期充放電效率及更優異的循環壽命（循環耐久性）之組成範圍（特別是關於鋁含量為 $20 \leq z \leq 54$ ）者。亦即，在圖 9 之粗實線所包圍的最小的六角形

的內側之組成範圍。前述組成範圍，特別是關於鋁含量藉由選擇 $20 \leq z \leq 54$ ，可以提供藉由與碳之加乘效果而高容量化，同時即使與既有的高容量之錫系負極活性物質或專利文獻 1 所記載的多元系合金負極活性物質相比也非常優異的循環耐久性及初期充放電效率之平衡良好的矽合金負極活性物質。另一方面，在不含有往以組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 表示的 3 元系之合金的矽添加的金屬元素（碳、鋁）之任何一方之 2 元系合金（特別是 $z=0$ 之 Si-C 合金），無法維持高的循環特性或充放電效率。特別是，無法維持第 50 次循環的高的放電容量維持率或高的初期充放電效率，初期充放電效率會降低，循環特性會降低（劣化）。因此，無法提供平衡性最佳地實現了如前所述的優異的循環耐久性，同時初期容量及充放電效率也高的特性之矽合金負極活性物質。

此處， $z \geq 10$ ，特別是 $z \geq 15$ ，其中尤以 $z \geq 20$ 的場合，可以成為具有達 3200mAh/g 的初期容量的高容量矽材料及第 1 添加元素之碳，進而與第 2 添加元素之鋁的含有比率（平衡）在最佳的範圍（參照圖 7~圖 9 之粗實線所包圍的範圍）。因此，即使鋁具有的特性之可有效地抑制非晶質-結晶的相轉移的碳濃度增加，也可以有效地抑制作為負極活性物質（負極）之容量的減少，在高容量化的同時，更是非常地提高循環壽命（特別是放電容量維持率）或充放電效率。結果，作為負極活性物質（負極），也可以呈現最為良好的特性，可以跨長期間安定地且安全

地維持在車輛用途等級之高容量化這一點是優異的。另一方面， $z \leq 56$ ，特別是 $z \leq 54$ 的場合，可以成為具有達 3200mAh/g 的初期容量的高容量矽材料與第 1 添加元素碳與第 2 添加元素鋁的含有比率（平衡）在最佳的範圍（參照圖 7~圖 9 之粗實線所包圍的範圍）。因此，在矽與鋰之合金化時，更為抑制非晶質-結晶之相轉移，可以高容量化，同時使循環壽命（特別是放電容量維持率）及充放電效率大幅提高。亦即，可以實現高的初期容量達 1133mAh/g 以上、特別是 1192mAh/g 以上，與實現高的初期充放電效率達 94% 以上，特別是 97% 以上。進而，也可以實現第 50 次循環的高的放電容量維持率在 64% 以上，特別是在 74% 以上，其中還有 81% 以上的。但是，即使 z 不在前述的最佳範圍（ $10 \leq z \leq 56$ ，特別是 $15 \leq z \leq 56$ ，其中尤以 $20 \leq z \leq 54$ ）的場合，只要是有效地呈現前述之本實施型態的作用效果的範圍的話，當然亦可包含於本發明的技術範圍（權利範圍）。

此外，在前述之專利文獻 1 的實施例，揭示出僅有 5~6 次循環的程度就已經呈現容量下降得相當低導致之循環特性的劣化現象。亦即，在專利文獻 1 之實施例第 5~6 次循環的放電容量維持率已經降低至 90~95% 為止，第 50 次循環之放電容量維持率變成降低至大約 50~0%。另一方面，在本實施型態，使往高容量矽材料添加之第 1 添加元素碳與第 2 添加元素鋁之具有互補關係的組合，進行了大量的嘗試錯誤，而且加上多種多樣的金屬元素，進而包括

非金屬元素之大量組合而透過大量的實驗而得以選定（一大致的組合）。接著，於該組合，進而使鋁含量在前述所示之最佳範圍，可以高容量化，同時大幅減低第 50 次循環的放電容量維持率及初期充放電效率的減少這一點也是優異的。亦即，在矽與鋰進行合金化時，藉由第 2 添加元素鋁（進而與鋁為互補關係的第 1 添加元素碳）之最佳範圍導致的特別顯著的加乘作用（效果），抑制由非晶質狀態往結晶狀態轉移，可以防止大的體積變化。進而，顯示高容量及高充放電效率同時提高電極的高循環耐久性這一點也是優異的。

（5）具有組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 的合金的製造方法

作為具有前述組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 的合金之製造方法，沒有特別的限制，可以利用從前習知的各種製造方法來製造。亦即，不會因為製作方法而使合金狀態/特性有所不同，所以可以適用各種製作方法。

具體而言，（i）作為具有組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 的合金的薄膜型態之製造方法，例如，可以利用多元 PVD 法（濺鍍法（在實施例採用的方法）、電阻加熱法、雷射侵蝕法）、多元 CVD 法（化學氣相成長法）等。

此外，（ii）作為具有組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 的合金的粒子型態之製造方法，例如可以利用機械合金法、電弧電漿熔融法等。

前述（i）之合金薄膜的製造方法，可以在集電體上

直接形成前述合金薄膜（成膜）作為負極（電極）。因此，在謀求工程的簡略化/簡要化這一點是優異的。進而，沒有必要使用合金（負極活性物質）以外的黏結劑或導電助劑等其他的構成負極活性物質層（負極）的成分，僅有合金（負極活性物質）亦即薄膜電極即可。因此，在謀求滿足車輛用途的實用化等級之高容量及高能量密度化這一點式優異的。此外，適於調查活性物質的電氣化學特性。

作為前述（i）之合金薄膜的製造方法，例如做為多元 DC 磁控管濺鍍裝置，使用獨立控制的 3 元 DC 磁控管濺鍍裝置，可以於基板（集電體）表面自由地形成種種合金組成及厚度之 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 合金薄膜。例如，靶 1：矽，靶 2：碳，靶 3：鋁，濺鍍時間為固定，分別改變 DC 電源之功率可得種種的合金樣本（具體而言，請參照實施例 1 之樣本 1~33）。例如，藉由使 DC 電源的功率分別以 Si：185W、C：50W、Al：50W 等的方式改變可以得到具有種種組成式的 3 元系之合金樣本。但是，濺鍍條件隨著濺鍍裝置而不同，所以濺鍍條件最好是針對各濺鍍裝置而適當地，透過預備實驗等來把握適切的範圍是較佳的。具體而言，參照實施例所示的濺鍍裝置之濺鍍條件、靶材規格，電極樣本規格。例如，作為實施例所示的濺鍍裝置之濺鍍條件、靶材規格、電極樣本規格使濺鍍時間固定的場合之 DC 電源的功率之適切的範圍如下。亦即，作為 DC 電源的功率之適切的範圍，為 Si：185W、C：50~200W、Al：30~90W 之範圍。只要在相關的範圍，就可以把非晶質狀

態之具有前述組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 的合金製造為薄膜的型態。但是這些值，終究只是根據實施例 1 所示的濺鍍裝置之濺鍍條件、靶材規格、電極樣本規格之適切的範圍（參考值），如前所述會隨著濺鍍裝置不同而改變。因此，濺鍍條件、靶材規格、電極樣本規格等，以針對各濺鍍裝置而適當地，透過預備實驗等來把握適切的範圍是較佳的。

另一方面，在前述（ii）之製造為粒子型態的方法，可以對該粒子加上黏結劑、導電助劑、黏度調整溶劑而調製泥漿，使用該泥漿型成泥漿電極。因此，與前述（i）相比容易量產化（大量生產），作為實際的電池用電極來說容易實用化這一點是優異的。又，黏結劑、導電助劑的影響很大，所以可說是在觀察活性物質的特性時，以前述（i）的方法為適當。

（6）粒子型態的合金之平均粒徑

又，使用前述（5）（ii）之粒子型態的合金的場合，該合金的平均粒徑，只要與既有的負極活性物質層 15 所含有的負極活性物質的平均粒徑為相同程度即可，沒有特別限制。由高輸出化的觀點來看，較佳者為 $1\sim 20\mu\text{m}$ 的範圍。但是，對於前述範圍沒有任何的限制，只要是可以有效呈現本實施型態的作用效果者，即使不在前述範圍當然也是可以的。

（正極及負極活性物質層 13、15 共通的要件）

以下，說明正極及負極活性物質層 13、15 共通的要件。

使用正極活性物質層 13 及前述 (5) (ii) 之粒子型態的合金的場合之負極活性物質層 15，包含黏結劑。

作為使用於活性物質層的黏結劑，沒有特別限制，例如可以舉出以下的材料。聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚醚腈 (PEN)、聚丙烯腈、聚醯亞胺、聚醯胺、纖維素、羧甲基纖維素 (CMC)、乙烯-醋酸乙烯共聚合物、聚氯乙烯、苯乙烯-丁二烯橡膠 (SBR)、異戊二烯橡膠 (isoprene rubber)、丁二烯橡膠、乙烯·丙烯橡膠、乙烯-丙烯-二烯共聚橡膠 (EPDM)、苯乙烯·丁二烯·苯乙烯塊狀共聚合物及其加氫物、苯乙烯·異戊二烯·苯乙烯塊狀共聚合物及其加氫物等之熱塑性高分子，聚偏氟乙烯樹脂 (PVDF)、聚四氟乙烯 (PTFE)、四氟乙烯·六氟丙烯共聚合物 (FEP)、四氟乙烯·全氟代烷基乙烯基醚共聚合體 (PFA)、乙烯·四氟乙烯共聚合物 (ETFE)、聚氯三氟乙烯 (PCTFE)、乙烯·氯三氟乙烯共聚合物 (ECTFE)、聚氟乙烯 (PVF) 等氟樹脂、偏二氟乙烯 (VDF)-六氟丙烯 (hexafluoropropylene) 系氟橡膠 (VDF-HFP 系氟橡膠)、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯系氟橡膠 (VDF-HFP-TFE 系氟橡膠)、偏二氟乙烯-五氟丙烯系氟橡膠 (VDF-PFP 系氟橡膠)、偏二氟乙烯-五氟丙烯-四氟乙烯系氟橡膠 (VDF-PFP-TFE 系氟橡膠)、偏二氟乙烯-三氟甲基三氟乙烯基醚 (PFMVE)-四

氟乙烯系氟橡膠（VDF-PFMVE-TFE 系氟橡膠）、偏二氟乙烯-氯三氟乙烯系氟橡膠（VDF-CTFE 系氟橡膠）等偏二氟乙烯系氟橡膠、環氧樹脂等。其中，以聚偏氟乙烯樹脂（PVDF）、聚醯亞胺、苯乙烯-丁二烯橡膠（SBR）、羧甲基纖維素（CMC）、聚丙烯腈、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚醯胺為較佳。這些之適切的黏結劑，耐熱性優異，進而電位窗非常寬且正極電位、負極電位雙方都安定可使用於活性物質層。這些黏結劑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種。

活性物質層中所含的黏結劑量，只要是可以黏結活性物質的量即可，沒有特別限定，較佳者為對活性物質層為 0.5~15 質量百分比，更佳者為 1~10 質量百分比。

作為活性物質層所含之其他的添加劑，例如可以舉出導電助劑、電解質鹽（鋰鹽）、離子傳導性高分子等。

作為導電助劑，是供提高正極活性物質層或負極活性物質層的導電性之用而被添加之添加物。作為導電助劑，可以舉出乙炔黑（acetylene black）等碳黑、石墨、氣相成長碳纖維等碳材料。活性物質層包含導電助劑的話，有效果地形成活性物質層的內部之網路，對於電池的輸出特性的提高有所貢獻。

此外，將合併具有前述導電助劑與黏結劑的功能的導電性黏結劑替代這些導電助劑與黏結劑使用亦可，或者是與這些導電助劑與黏結劑之一方或雙方併用亦可。作為導電性黏結劑，可以使用市售的 TAB-2（寶泉（股）製造）

。

電解質鹽（鋰鹽），可以舉出 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等。

作為離子傳導性高分子，例如可以舉出聚氧化乙烯（PEO）、及聚氧化丙烯（PPO）系之高分子。

使用正極活性物質層及前述（5）（ii）之粒子型態的合金的場合之負極活性物質層中所包含的成分的配合比例沒有特別限制。配合比例，應該藉由適當參照非水溶媒二次電池之習知知識而調整。

各活性物質層（集電體單面之活性物質層）的厚度也沒有特別限制，應該適當參照電池之從前習知的知識。舉一例來說，各活性物質層的厚度，考慮到電池的使用目的（重視輸出、重視能量等）、離子傳導性，通常為 $1\sim 500\mu\text{m}$ 程度，較佳為 $2\sim 100\mu\text{m}$ 。

（集電體）

集電體 11、12，係由導電性材料構成的。集電體的大小，因應於電池的使用用途而決定。例如，使用於被要求高的能量密度的大型電池的話，使用面積大的集電體。對於集電體的厚度也沒特別限制。集電體的厚度，通常為 $1\sim 100\mu\text{m}$ 程度。對於集電體的形狀也沒特別限制。在圖 1 所示的層積型的電池 10，除集電箔以外，可以使用網目形狀（展開格網，expand grid 等）等。又，把負極活性物質藉由濺鍍法等將薄膜合金直接形成於負極集電體 12

上的場合，以使用集電箔為較佳。

構成集電體的材料沒有特別限定。例如，可以採用金屬、或在導電性高分子材料或非導電性高分子材料添加導電性填充物之樹脂。具體而言，作為金屬可以舉出鋁、鎳、鐵、不銹鋼、鈦、銅等。這些以外，較佳者為使用鎳與鋁之覆層（clad）材、銅與鋁之覆層材、或者這些金屬的組合之電鍍材等。此外，於金屬表面覆蓋鋁而成的箔亦可。其中，由電子傳導性或電池工作電位、往集電體之濺鍍導致的負極活性物質的密接性等觀點來看，以鋁、不銹鋼、銅、鎳為較佳。

此外，作為導電性高分子材料，例如可以舉出聚苯胺、聚吡咯（polypyrrole）、聚噻吩、聚乙炔、聚對苯撐、聚苯撐乙烯撐（Polyphenylene vinylene）、聚丙烯腈、及聚噁二唑（polyoxadiazole）等。這樣的導電性高分子材料，不添加導電性填充物亦具有充分的導電性，所以在製造步驟的容易化或集電體的輕量化的觀點來看是有利的。

作為非導電性高分子材料，例如可以舉出聚乙烯（PE；高密度聚乙烯（HDPE）、低密度（LDPE）等）、聚丙烯（PP）、聚對苯二甲酸乙二酯（PET）、聚醚醯亞胺（PEN）、聚醯亞胺（PI）、聚醯胺醯亞胺（PAI）、聚醯胺（PA）聚四氟乙烯（PTFE）、苯乙烯-丁二烯橡膠（SBR）、聚丙烯腈（PAN）、聚丙烯酸甲酯（polymethyl acrylate）（PMA）、聚甲基丙烯酸甲酯（polymethyl methacrylate）（PMMA）、聚氯乙烯（PVC）、聚偏氟乙

烯（PVDF），或聚苯乙烯（PS）等。這樣的非導電性高分子材料，具有優異的耐電位性或耐溶媒性。

於前述之導電性高分子材料或非導電性高分子材料，因該因應需要而添加導電性填充物。特別是成為集電體的基材之樹脂僅由非導電性高分子構成的場合，為了對樹脂賦予導電性必然地必須要導電性填充物。導電性填充物只要是具有導電性的物質即可，沒有特別的限制。例如，作為導電性、耐電位性、或者鋰離子遮斷性優異的材料，可以舉出金屬及導電性碳等。作為金屬，沒有特別限制，最好含有由 Ni、Ti、Al、Cu、Pt、Fe、Cr、Sn、Zn、In、Sb、及 K 所構成的群選擇之置少 1 種金屬或者包含這些的金屬之合金或者包含金屬氧化物。此外，作為導電性碳，沒有特別限制。較佳者為包含由乙炔黑（acetylene black）、巴爾幹黑、黑珍珠、碳奈米纖維、科琴導電碳黑（Ketjen Black）、奈米碳管、碳奈米鬚（carbon nanohorn）、碳奈米氣球、及富勒烯構成的群所選擇之至少 1 種。導電性填充物的添加量，只要是對集電體可以賦予充分的導電性之量即可，沒有特別限制，一般而言為 5~35 質量 % 程度。

（電解質層）

作為構成電解質層 17 的電解質，使用液體電解質或高分子電解質。

液體電解質，具有在可塑劑之有機溶媒溶解支持鹽之

鋰鹽的型態。作為可塑劑使用的有機溶媒，例如可以例示碳酸乙烯酯（ethylene carbonate）（EC）、碳酸丙二酯（propylene carbonate）（PC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二甲酯（DMC）等碳酸酯類。此外，作為支持鹽（鋰鹽），同樣地應採用應被添加於 LiBETI 等的電極的活性物質層之化合物。

另一方面，高分子電解質，被分類為包含電解液的凝膠電解質，與不含電解液的真性高分子電解質。

凝膠電解質，具有於離子傳導性高分子構成的基材高分子，注入前述液體電解質（電解液）而成的構成。作為基材高分子使用的離子傳導性高分子，例如可以舉出聚氧化乙烯（PEO）、及聚氧化丙烯（PPO）、以及這些的共聚合物等。於這樣的聚亞烷基氧化物系高分子，應該很好溶解鋰鹽等電解質鹽。

凝膠電解質中的前述液體電解質（電解液）之比率，不應該有限制，但從離子傳導度等的觀點來看，最好是有數個質量百分比~98 質量百分比程度。在本實施型態，電解液的比率為 70 質量百分比以上之電解液較多的凝膠電解質，特別有效果。

又，電解質層由液體電解質或凝膠電解質或真性高分子電解質構成的場合，於電解質層使用分隔板亦可。分隔板（包含不織布）之具體的型態，例如可以舉出聚乙烯或聚丙烯等聚烯烴所構成的微多孔膜或多孔質的平板，甚至是不織布。

真性高分子電解質，具有於前述之基材高分子溶解支持鹽（鋰鹽）而成的構成，不含可塑劑之有機溶媒。亦即，在電解質層由真性高分子電解質構成的場合沒有必要擔心由電池漏液，應可提高電池的可信賴性。

凝膠電解質或真性高分子電解質之基材高分子，藉由形成架橋構造，應呈現優異的機械強度。要使形成架橋構造，使用適當的聚合開始劑，對高分子電解質形成用的聚合性高分子（例如 PEO 或 PPO）施以熱聚合、紫外線聚合、放射線聚合、電子線聚合等聚合處理即可。

（集電板及導線）

以把電流取出至電池外部的目的，亦可使用集電板。集電板被導電連接於集電體或導線，被取出至電池外裝材之層積片的外部。

構成集電板的材料，沒有特別限制，應使用鋰離子二次電池用的作為集電板而從前使用的習知之高導電性材料。作為集電板的構成材料，例如以鋁、銅、鈦、鎳、不銹鋼（SUS）、這些的合金等之金屬材料為佳，更好的是由輕量、耐腐蝕、高導電性的觀點來看以鋁、銅等為佳。又，在正極集電板與負極集電板，亦可使用相同材質，亦可使用不同材質。

正極端子導線及負極端子導線，也因應必要而使用。正極端子導線及負極端子導線的材料，可以使用在公知的鋰離子二次電池所使用的端子導線。又，由電池外裝材

29 取出的部分，以不會與周邊機器或配線等接觸而漏電或是對製品（例如，汽車零件，特別是電子機器等）造成影響的方式，藉由耐熱絕緣性之熱縮管等來覆蓋是較佳的。

（電池外裝材）

作為電池外裝材 29，除了可以使用公知的金屬罐外殼以外，應該使用可覆蓋發電要素的，使用含鋁的層積膜之袋狀的外殼。於該層肌膜，例如可以使用 PP、鋁、尼龍等依此順序層積而成的 3 層構造之層肌膜等，但這些也沒有任何的限制。由高輸出化或冷卻性能優異，適於利用在 EV、HEV 用的大型機器用電池的觀點來看，以層積膜為較佳。

又，前述之鋰離子二次電池，可以藉由從前公知的製造方法來製造。

<鋰離子二次電池之外觀構成>

圖 2 係顯示層積型的扁平的鋰離子二次電池的外觀之立體圖。

如圖 2 所示，在層積型的扁平的鋰離子二次電池 50，具有長方形狀的扁平形狀，由其兩側部拉出取出電力之用的正極集電板 58、負極集電板 59。發電要素 57，藉由鋰離子二次電池 50 的電池外裝材 52 而包住，其周圍被熱融接，發電要素 57，係以使正極集電板 58 及負極集電板

59 被拉出至外部的狀態被密封。此處，發電要素 57，相當於圖 1 所示的鋰離子二次電池（層積型電池）10 的發電要素 21。發電要素 57，係以正極（正極活性物質層）13、電解質層 17 及負極（負極活性物質層）15 構成的單電池層（單電池）19 被層積複數個而成的。

又，前述鋰離子二次電池，沒有限制要是層積型之扁平形狀者（層積電池）。在卷繞型鋰電池，亦可為圓筒型形狀者（鈕扣電池），或角柱型形狀（方型電池），使這些圓筒型形狀的電池變形而成為長方形狀之扁平形狀者，進而亦可為圓柱狀電池，沒有特別的形狀限制。在前述圓筒型或角柱型的形狀，於其外裝材，使用層積膜亦可，使用從前的圓筒罐（金屬罐）亦可，沒有特別的限制。較佳者為發電要素以鋁層積膜作為外包裝。該型態應更能達成輕量化。

此外，關於圖 2 所示的集電板 58、59 的取出，也沒有特別限制。亦可由相同邊拉出正極集電板 58 與負極集電板 59，亦可把正極集電板 58 與負極集電板 59 分別分為複數，由各邊取出亦可，不限於途 2 所示的型態。此外，捲繞型的鋰離子電池，例如可改變集電板，而利用圓筒罐（金屬罐）形成端子即可。

如前所述，使用本實施型態的鋰離子二次電池用的負極活性物質而成的負極以及鋰離子二次電池，可以適切地利用作為電動汽車或混合能源汽車或燃料電池車、或混合燃料電池車等之大容量電源來利用。亦即，可以適切地利

用於追求高體積能量密度、高體積輸出密度的車輛驅動用電源或輔助電源。

又，在前述實施型態，作為電氣裝置，例示鋰離子電池，但不以此為限，亦可以是用其他形式的二次電池、進而也可適用於一次電池。此外不僅電池，亦可適用於電容器。

[實施例]

以下，使用實施例進而詳細說明本發明。但是，本發明之技術範圍並不僅限於以下的實施例。

（實施例 1；樣本 1~33）

1.評估用電池之製作

（1）評估用電極之製作

於評估用電極使用藉由濺鍍法得到的種種合金組成之薄膜合金。

詳言之，於濺鍍裝置，使用獨立控制的 3 元 DC 磁控管濺鍍裝置（大和機器工業（股）製造，組合的濺鍍塗覆裝置：槍-樣本間距離：約 100mm）。使用該濺鍍裝置以下列顯示的濺鍍條件、靶材規格、電極樣本規格而得到種種的合金組成之薄膜合金（樣本 1~33）。但是，在樣本 19~33，不是 3 元系合金，樣本 19 為矽金屬，樣本 20~27 為矽-碳之 2 元系合金，樣本 28~33 為矽-鋁之 2 元系合金，下列濺鍍條件之中使 DC 電源及靶材規格配合合金組成

而改變。詳細地說，配合合金組成而削減靶材數，也停止削減的靶材之 DC 電源。

(i) 詳細地說，濺鍍條件以下列條件進行。

- 1) 基本壓力： $\sim 7 \times 10^{-6} \text{ Pa}$
- 2) 濺鍍氣體種：Ar (99.9999%以上)
- 3) 濺鍍氣體導入量：10sccm
- 4) 濺鍍壓力：30mTorr
- 5) DC 電源：Si (185W)、C (50~200W)、Al (30~90W)
- 6) 預濺鍍時間：1min
- 7) 濺鍍時間：10min
- 8) 基板加熱：室溫。

(ii) 靶材規格 (製造商：(股)高純度化學研究所) 如下。

- 1) Si 靶 (4N)：直徑 2 吋，厚 3mm+無氧銅塊狀板，厚 2mm
- 2) C 靶 (5N)：直徑 2 吋，厚 5mm
- 3) Al 靶 (4N)：直徑 2 吋，厚 5mm

(iii) 電極樣本規格如下。

- 1) 基板 (集電體)：鎳箔 (厚 $20 \mu\text{m}$)
- 2) 濺鍍膜厚：矽總為 100nm 而添加元素 (C、Al) 的部分隨濺鍍功率而適當改變。詳細地說，伴隨著添加元素 (C、Al) 濃度的增加，以使添加元素濃度的部分變厚的方式分別於各濺鍍功率改變 DC 電源而進行。

3) 合金的組成比 (質量百分比) : 參照下列表 1。

亦即，使用矽靶材、碳靶材及鋁靶材，濺鍍時間為固定，使 DC 電源的功率分別在前述範圍內改變，在鎳基板上形成非晶質狀態的合金薄膜，做為評估用電極而得到種種的合金樣本 1~33。在樣本 19~33，以樣本 19 為矽金屬，樣本 20~27 為矽-碳之 2 元系合金，樣本 28~33 為矽-鋁之 2 元系合金的方式形成合金薄膜。詳細地說，使用矽、碳、鋁之各靶材之中僅使用必要的靶材，濺鍍時間為固定，使使用的靶材的 DC 電源的功率分別在前述範圍內改變，在鎳基板上形成非晶質狀態的矽薄膜或 2 元系合金薄膜。這些作為評估用電極而得到合金樣本 19~33。此處，顯示樣本製作之 1 例，在樣本 8，為 DC 電源 2 (Si 靶) : 185W、DC 電源 1 (C 靶) : 100W、DC 電源 3 (Al 靶) : 120W，而得到下列表 1 所示的合金組成之薄膜合金。

所得到的合金樣本 1~33 的分析，使用下列的分析法、分析裝置來進行。

1) 組成分析 : SEM・EDX 分析 (JEOL 社)、EPMA 分析 (JEOL 社)

2) 膜厚測定 (為算出濺鍍率) : 膜厚計 (東京儀器)

3) 膜狀態分析 : 拉曼分光測定 (Bruker 公司)。

(2) 評估用電池 (CR2032 型鈕扣電池) 的製作

使用以前述 (1) 所得到的評估用電極，以下列之鈕

扣電池規格來製作評估用電池。

(i) 鈕扣電池規格如下。

1) 對極：鋰箔（直徑 15mm、厚 200 μ m，本城金屬（股）製造）

又，於對極，亦可以為正極泥漿電極（例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}、\text{Mn}、\text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}、\text{Ni}、\text{Mn}、\text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{LiRO}_2\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ （ $\text{R}=\text{Ni}、\text{Mn}、\text{Co}$ 等之過渡金屬元素）等。

2) 鈕扣電池：CR2032 型

3) 分隔板：Cell Guard 2400（CellGuard 公司製造）

4) 電解液：1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ （1：1（體積比））

5) 評估用電極：在前述（1）製作的合金樣本 1~33（參照表 1）。

亦即，把評估用電極與鋰箔（對極）、分隔板及電解液組合，構築評估用電極（CR2032 型鈕扣電池）。

2. 充放電試驗條件・評估方法

(1) 充放電試驗條件

(i) 評估用電池的充放電試驗條件如下。

1) 充放電試驗機：HJ0501SM8A（北斗電工（股）製造）

2) 充放電條件〔充電過程〕0.1mA、2V $\rightarrow$ 10mV（定電流・定電壓模式）

〔放電過程〕0.1mA、10mV $\rightarrow$ 2V（定

電流模式)

3) 恆溫槽: PFU-3 K (Espec (股) 製造)

4) 評估溫度: 300 K (27°C)。

評估用電池，使用充放電試驗機，在設定為前述評估溫度的恆溫槽中，在充電過程（往評估用電極插入鋰的過程），為定電流・定電壓模式，以 0.1mA 由 2V 充電至 10mV。其後，在放電過程（由評估用電極脫離鋰的過程），為定電流模式，以 0.1mA，由 10mV 放電至 2V。把以上的充放電循環作為 1 個循環，以同樣的充放電條件，進行初期循環（1 循環）~50 循環之充放電試驗。

(2) 評估方法

充放電容量，以單位合金重量來計算。

長期循環的場合，由於電解液的劣化模式也包含於循環特性（相反地，使用高性能電解液的話循環特性會變好），所以使用了源自合金的成分很顯著的第 50 次循環之資料。把所得到的結果顯示於下列表 1。

[表1]

樣本 編號	活性物質組成(wt%)			第1循環		第50循環
	Si	C	Al	放電容量 (mAh/g)	充放電 效率(%)	放電容量 維持率(%)
1	61	19	20	1836	97	83
2	51	16	33	1490	97	84
3	44	14	42	1277	96	83
4	53	29	18	1659	97	82
5	46	25	29	1401	97	82
6	71	5	24	2173	99	81
7	58	4	38	1763	99	81
8	50	3	47	1484	99	89
9	47	37	16	1532	99	47
10	41	33	26	1301	99	41
11	36	29	35	1113	99	25
12	47	3	50	1280	98	88
13	45	3	52	1243	98	87
14	43	3	54	1192	99	82
15	41	3	56	1133	99	77
16	70	20	10	2408	96	64
17	70	15	15	1930	94	74
18	80	10	10	3037	94	43
19	100	0	0	3332	93	47
20	97	3	0	3059	91	39
21	94	6	0	3075	92	37
22	90	10	0	2994	91	36
23	87	13	0	2889	91	32
24	84	16	0	2866	91	28
25	81	19	0	2775	91	14
26	79	21	0	2708	93	32
27	76	24	0	2563	91	59
28	61	0	39	1747	90	34
29	66	0	34	1901	90	37
30	72	0	28	2119	90	45
31	78	0	22	2471	91	45
32	87	0	13	2805	91	44
33	97	0	3	3031	91	47

(1) 表中的「放電容量 (mAh/g)」係純矽或單位合金重量之值，顯示鋰往 Si-C-Al 合金 (純矽，Si-C 合金或 Si-Al 合金) 進行反應時的容量。又，說明書中標示為「初期容量」者，係相當於初期循環 (第 1 循環) 之「放電容量 (mAh/g)」者。

(2) 表中的「放電容量維持率 (%)」係顯示「由初期容量起算還維持著多少容量」之指標。放電容量維持率 (%) 之計算式如下。

$$[\text{計算式}] \rightarrow \text{第 50 循環之放電容量} / \text{最大放電容量} \times 100$$

又，在初期循環 ~10 循環，通常在 5~10 循環之間呈現最大放電容量。

(3) 表中的「充放電效率 (%)」係顯示第 1 次循環的「在充放電過程之鋰的移動量有多少」的指標。充放電效率 (%) 之計算式如下。

$$[\text{計算式}] \rightarrow \text{放電容量 (Li 脫離時)} / \text{充電容量 (Li 反應時 = Li 插入時)} \times 100$$

由表 1 的結果，在樣本 1~18 之電池，其中在圖 7~9 之以粗實線圍起的組成範圍之樣本，可知其第 1 循環的放電容量，可以實現既有的碳系負極活性物質 (碳/石墨系負極材料) 所不可能實現的非常高的高容量。同樣地，與

既有的高容量之錫系合金負極活性物質相比，確認可以得到更高的高容量（初期容量 1113mAh/g 以上）的合金。此外在樣本 1~18 之電池，與樣本 19~33 之電池相比，確認第 1 循環的充放電效率為 94%以上，較佳者為 97%以上，作為電池之實效容量相當優異。可知在樣本 19~33 之電池，多半由於低初期充放電效率而使作為電池之實效容量降低。進而，對於在與高容量化之間成為取舍關係的循環耐久性，也在與高容量之循環耐久性較劣之既有的錫系負極活性物質或是記載於專利文獻 1 的多元系合金負極活性物質相比的場合確認了可實現非常優異的循環耐久性。具體而言，確認了在第 50 次循環可實現高的放電容量維持率達 64%以上，較佳者達 74%以上，特佳者達 81%以上之特別優異的循環耐久性。由此可知，在樣本 1~18 之電池，其中尤其在圖 7~9 之以粗實線圍起的組成範圍之樣本，與其他樣本之電池相比，放電容量維持率很大，所以有高的初期容量及抑制實效容量的降低而可以更有效率的維持高容量。

由本實施例的結果，可知在鋰合金化時，選定抑制非晶質-結晶之項轉移而提高循環壽命的第 1 添加元素碳，與即使該第 1 添加元素濃度增加也不會減少作為電極的電容量之第 2 添加元素鋁之選定為有用且有效。藉由相關的第 1 及第 2 添加元素的選定，可以提供具有高容量・高循環耐久性・高初期充放電效率的矽合金系負極活性物質。結果，可知可以提供高容量且初期充放電效率、循環耐久

性佳的鋰離子二次電池。此外，在樣本 36~48 之矽金屬或 2 元系合金，無法得到平衡良好地具備高容量且高初期充放電效率與高的循環耐久性之所有特性的電池。

(實施例 2)

於圖 10 顯示在使用樣本 7 之評估用電池的前述充放電實驗之 1~50 循環為止之所有的充放電曲線。

由圖 10 可以確認在樣本 7 的評估用電池，1~50 循環為止可得具有安定的平坦電壓之充放電曲線，直到第 50 次循環為止可維持高容量，不會產生急劇的循環特性、容量特性的劣化（急遽的充放電曲線=容量的陷落等）。

由以上的實驗結果，本實施型態的 3 元系合金維持高的循環特性（特別是在第 50 次循環之高的放電容量維持率），且初期容量及初期充放電效率也呈現平衡良好的特性之機制可以推測如下。

1.使用具有本實施型態的組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 的三元系合金之樣本 1~18 的電池，尤其是在圖 7~9 的粗實線所包圍的組成範圍之樣本，與樣本 19 之純矽或是專利文獻 1 之 3 元系或 4 元系合金，進而與樣本 20~33 之 2 元系合金相比，可以抑制電解液的分解，進而可以抑制鋰-矽合金之往結晶相的相轉移。

2.針對電解液的分解，會隨著此分解而引起外觀上之充放電容量的減少與充放電效率的惡化。結果，在樣本 19 之純矽或專利文獻 1 之 3 元系或 4 元系的合金，進而

在樣本 20~33 之 2 元系合金，都由於充放電效率的惡化而使充放電效率變低。相對於此，使用具有本實施型態的組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 的三元系合金之樣本 1~18 的電池，其中尤其是在圖 7~9 的粗實線所包圍的組成範圍之樣本，可知仍為高容量，可以抑制放電容量維持率的減少或充放電效率的惡化（參照表 1）。

3. 關於鋰-矽合金之往結晶相的相轉移，此相轉移引起的活性物質的體積變化會變大。藉由這些，開始活性物質自身的破壞、電極的破壞與連鎖。使用具有本實施型態的組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 的三元系合金之樣本 1~18 的電池，其中在圖 7~9 的粗實線所包圍的組成範圍之樣本，可以抑制起因於相轉移的活性物質自身的破壞、電極的破壞導致之充放電容量之減少或充放電效率的惡化。因此，可呈現即使第 50 次循環放電容量維持率也高、容量減少率被抑制為很小等安定的性能。由此，可以判斷可抑制相轉移。

【圖式簡單說明】

圖 1 係模式顯示相關於本發明之電氣裝置之代表性的一實施型態之層積型的扁平非雙極性鋰離子二次電池之概要之剖面概略圖。

圖 2 係模式顯示相關於本發明之電氣裝置之代表性的實施型態之層積型的扁平鋰離子二次電池之外觀之立體圖。

圖 3 係在實施例 1 進行的使用各樣本（樣本編號

1~33) 之電池的第 1 次循環的放電容量 (mAhg)，藉由電容量的大小而分色 (分濃淡) 予以繪圖之 Si-C-Al 系之 3 元系合金之組成圖。

圖 4 係在實施例 1 進行的使用各樣本 (樣本編號 1~33) 之電池的第 50 次循環的放電容量維持率 (%)，藉由放電容量維持率的大小而分色 (分濃淡) 予以繪圖之 Si-C-Al 系之 3 元系合金之組成圖。

圖 5 係於圖 3 之 Si-C-Al 系之 3 元系合金之組成圖，將實施例 1 之 Si-C-Al 合金樣本的組成範圍分色 (分濃淡) 而包圍之圖面，此處，

$$\text{Si} + \text{C} + \text{Al} \text{ (單位均爲 wt\%/100)} = 1.00$$

$$0.36 \leq \text{Si} \text{ (wt\%/100)} < 1.00$$

$$0 < \text{C} \text{ (wt\%/100)} < 0.64$$

$$0 < \text{Al} \text{ (wt\%/100)} < 0.64。$$

圖 6 係於圖 4 之 Si-C-Al 系之 3 元系合金之組成圖，將實施例 1 之 Si-C-Al 合金樣本之中，較佳的組成範圍予以分色 (分濃淡) 而包圍之圖面，此處，

$$\text{Si} + \text{C} + \text{Al} \text{ (單位均爲 wt\%/100)} = 1.00$$

$$0.36 \leq \text{Si} \text{ (wt\%/100)} \leq 0.80$$

$$0.03 \leq \text{C} \text{ (wt\%/100)} \leq 0.37$$

$$0.10 \leq \text{Al} \text{ (wt\%/100)} \leq 0.56。$$

圖 7 係於圖 4 之 Si-C-Al 系之 3 元系合金之組成圖，將實施例 1 之 Si-C-Al 合金樣本之中，更佳的組成範圍予以分色 (分濃淡) 而包圍之圖面，此處，

$$\text{Si} + \text{C} + \text{Al} \text{ (單位均爲 wt\%/100)} = 1.00$$

$$0.41 \leq \text{Si} \text{ (wt\%/100)} \leq 0.71$$

$$0.03 \leq \text{C} \text{ (wt\%/100)} \leq 0.29$$

$$0.10 \leq \text{Al} \text{ (wt\%/100)} \leq 0.56。$$

圖 8 係於圖 4 之 Si-C-Al 系之 3 元系合金之組成圖，將實施例 1 之 Si-C-Al 合金樣本之中，將特佳的組成範圍予以分色（分濃淡）而包圍之圖面，此處，

$$\text{Si} + \text{C} + \text{Al} \text{ (單位均爲 wt\%/100)} = 1.00$$

$$0.41 \leq \text{Si} \text{ (wt\%/100)} \leq 0.71$$

$$0.03 \leq \text{C} \text{ (wt\%/100)} \leq 0.29$$

$$0.15 \leq \text{Al} \text{ (wt\%/100)} \leq 0.56。$$

圖 9 係於圖 4 之 Si-C-Al 系之 3 元系合金之組成圖，將實施例 1 之 Si-C-Al 合金之中，特別是較佳的組成範圍予以分色（分濃淡）而包圍之圖面，此處，

$$\text{Si} + \text{C} + \text{Al} \text{ (單位均爲 wt\%/100)} = 1.00$$

$$0.43 \leq \text{Si} \text{ (wt\%/100)} \leq 0.61$$

$$0.03 \leq \text{C} \text{ (wt\%/100)} \leq 0.29$$

$$0.20 \leq \text{Al} \text{ (wt\%/100)} \leq 0.54。$$

圖 10 係顯示使用把在實施例 1 之樣本 7 所得到之 Si (58wt%) - C (4wt%) - Al (38wt%) 合金作為負極活性物質的評估用電極之評估用電池（CR2032 型鈕扣電池）之 1~50 循環為止之所有的充放電曲線之圖面。

【主要元件符號說明】

10：層積型電池

11：正極集電體

12：負極集電體

13：正極活性物質層

15：負極活性物質層

17：電解質層

19：單電池層

21：發電要素

25：正極集電板

27：負極集電板

29：層積片

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100143334

※申請日：100.11.25

※IPC 分類：H01M 4/38 (2006.01)
4/34 (2006.01)
1/6525 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

電氣裝置用矽合金負極活性物質

二、中文發明摘要：

揭示了包含具有組成式為 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 的合金之電氣裝置用的負極活性物質。此處，於前述組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ ，式中之 x 、 y 及 z 顯示質量百分比值，且 $x+y+z=100$ ， $36 \leq x < 100$ ， $0 < y < 64$ ， $0 < z < 64$ 。提供了維持高的循環特性，且初期電容量高的顯示高容量且初期充放電效率也高之平衡性佳之特性之電氣裝置用負極活性物質。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種電氣裝置用負極活性物質，其特徵為包含具有組成式 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Al}_z$ 之合金；

此處， x 、 y 及 z 顯示質量百分比值，

$$x+y+z=100，$$

$$36 \leq x < 100，$$

$$0 < y < 64，$$

$$0 < z < 64。$$

2.如申請專利範圍第 1 項之電氣裝置用負極活性物質，其中

$$x+y+z=100，$$

$$36 \leq x \leq 80，$$

$$3 \leq y \leq 37，$$

$$10 \leq z \leq 56。$$

3.如申請專利範圍第 1 項之電氣裝置用負極活性物質，其中

$$x+y+z=100，$$

$$41 \leq x \leq 71，$$

$$3 \leq y \leq 29，$$

$$10 \leq z \leq 56。$$

4.如申請專利範圍第 1 項之電氣裝置用負極活性物質，其中

$$x+y+z=100，$$

$$41 \leq x \leq 71，$$

$$3 \leq y \leq 29 ,$$

$$15 \leq z \leq 56 .$$

5.如申請專利範圍第 1 項之電氣裝置用負極活性物質，其中

$$x+y+z=100 ,$$

$$43 \leq x \leq 61 ,$$

$$3 \leq y \leq 29 ,$$

$$20 \leq z \leq 54 .$$

6.一種電氣裝置用之負極，其特徵為使用如申請專利範圍第 1~5 項之任一項之負極活性物質而構成的。

7.一種電氣裝置，其特徵為使用如申請專利範圍第 1~5 項之任一項之負極活性物質而構成的。

8.如申請專利範圍第 7 項之電氣裝置，其係鋰離子二次電池。

圖1

10

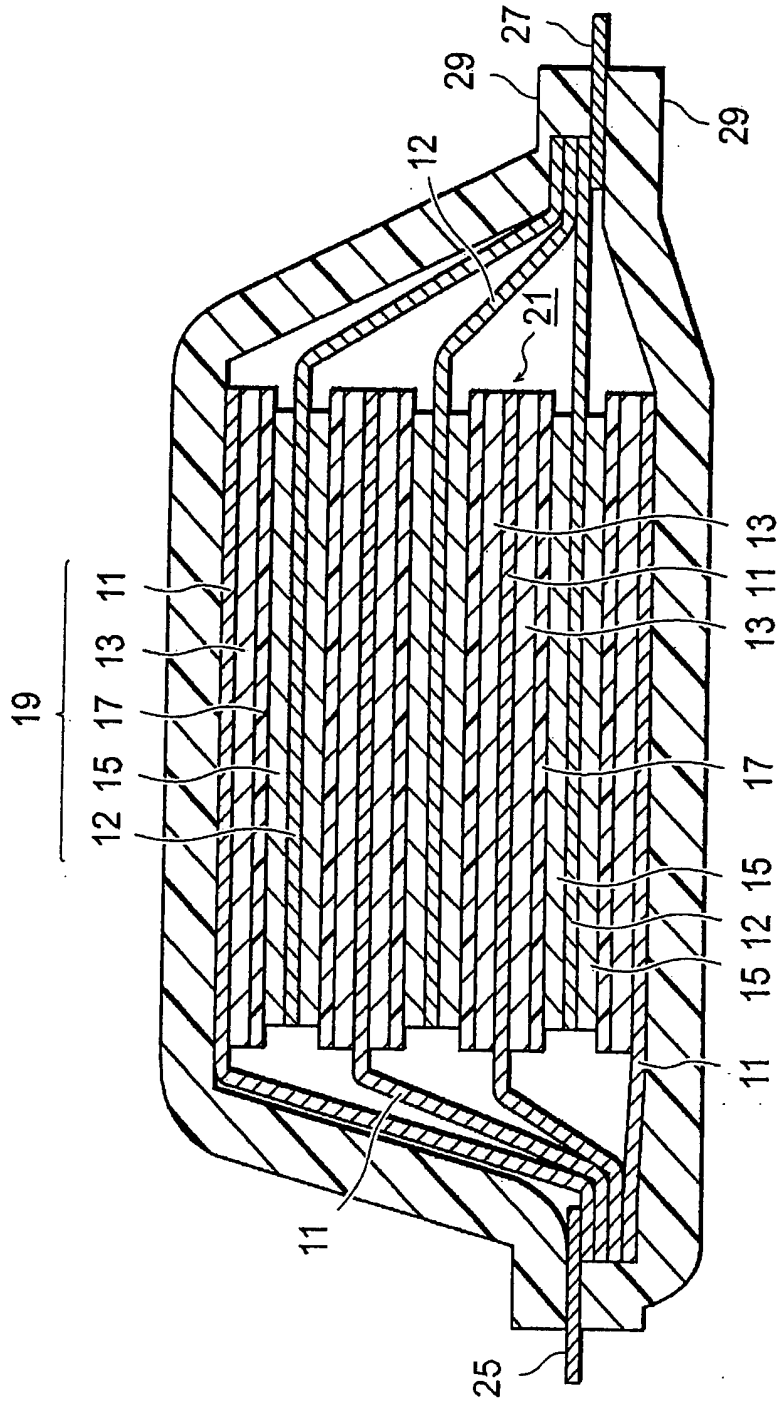


圖 2

50

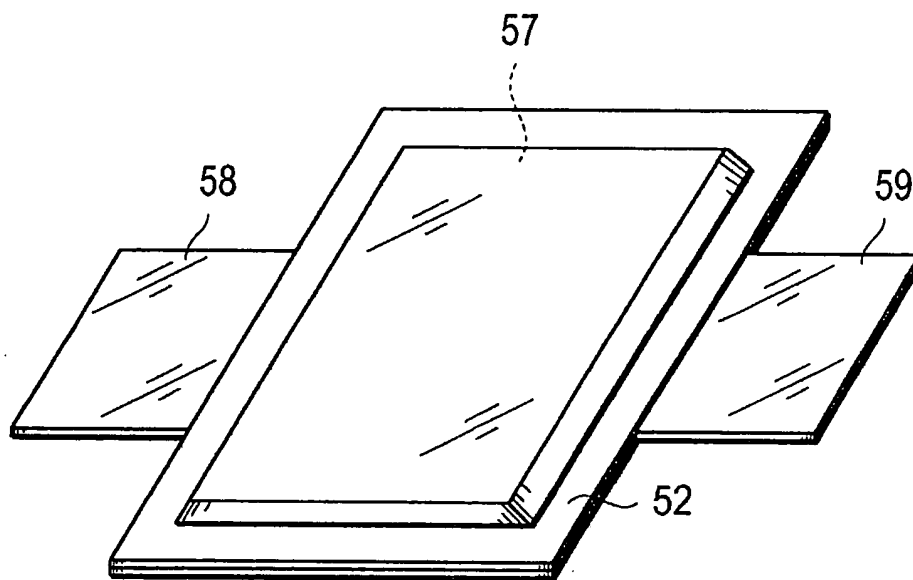


圖 3

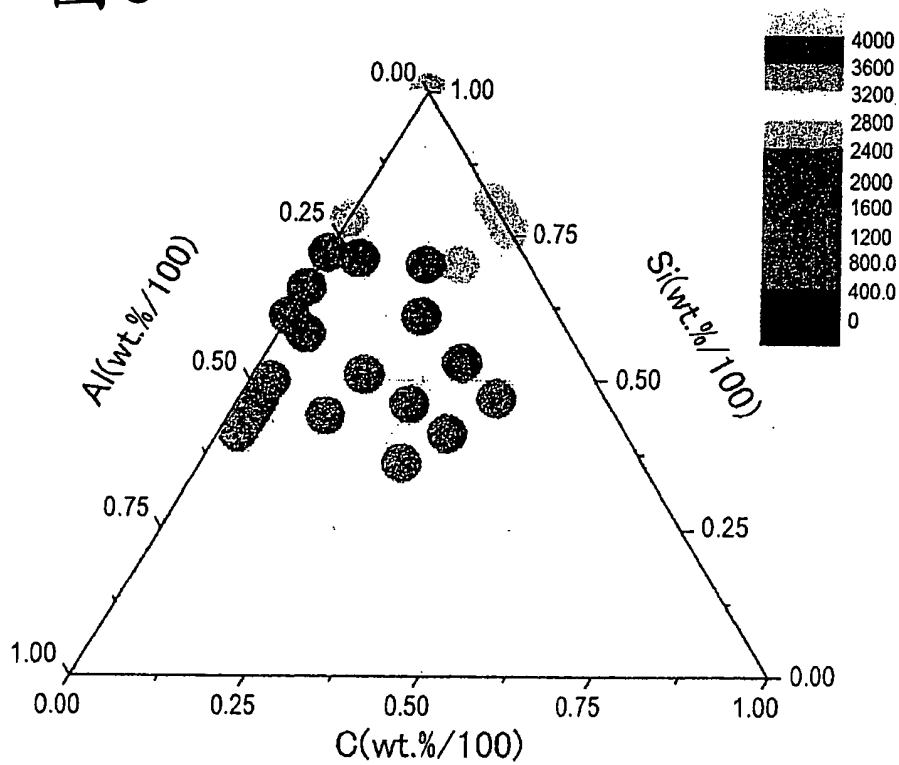


圖 4

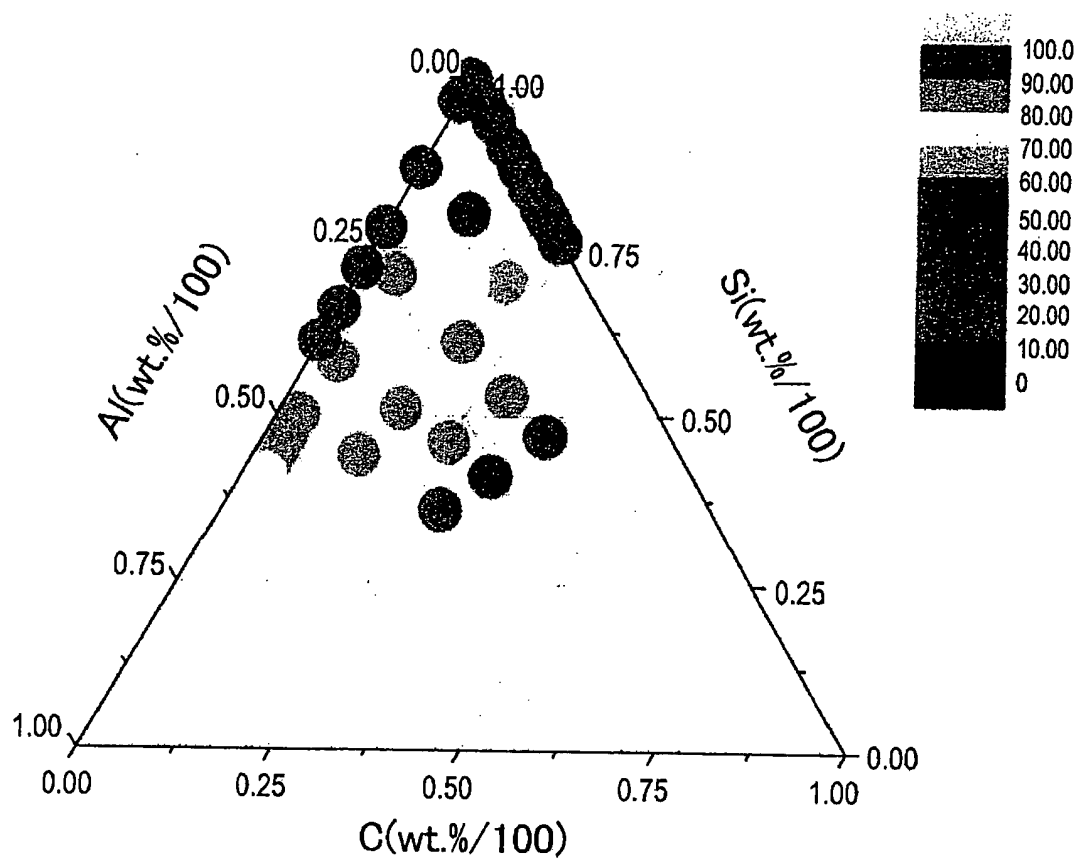


圖5

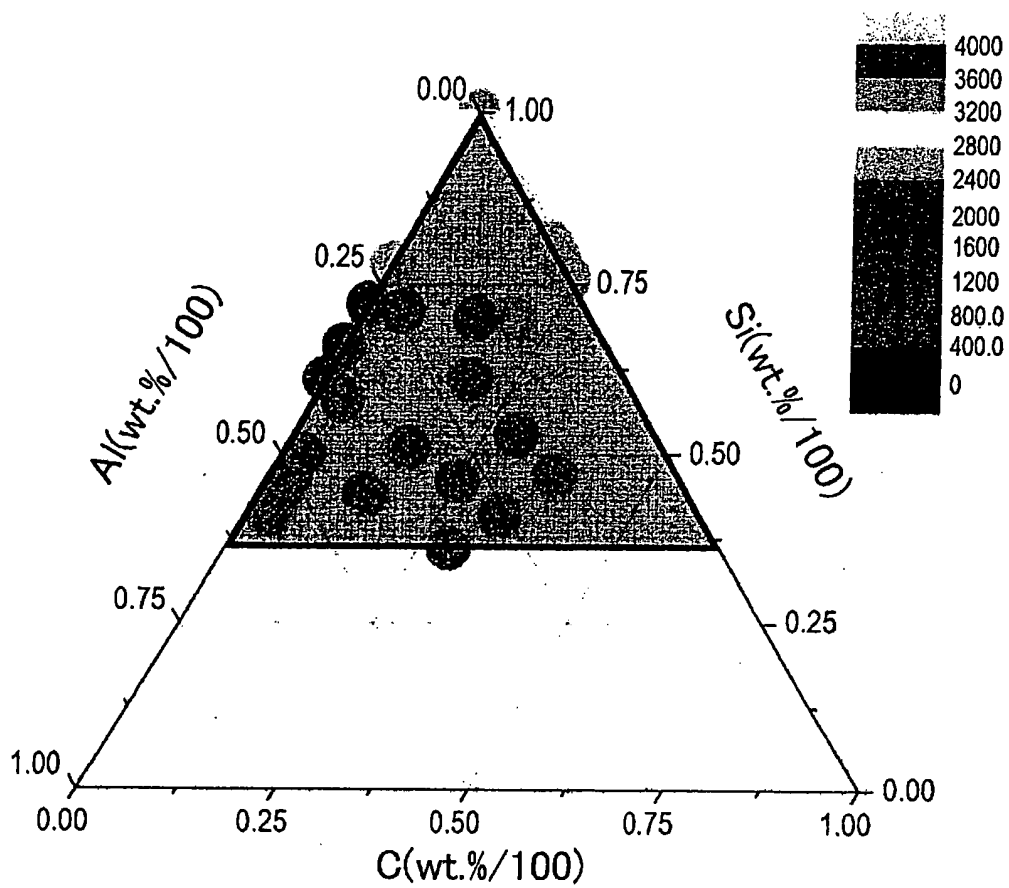


圖 6

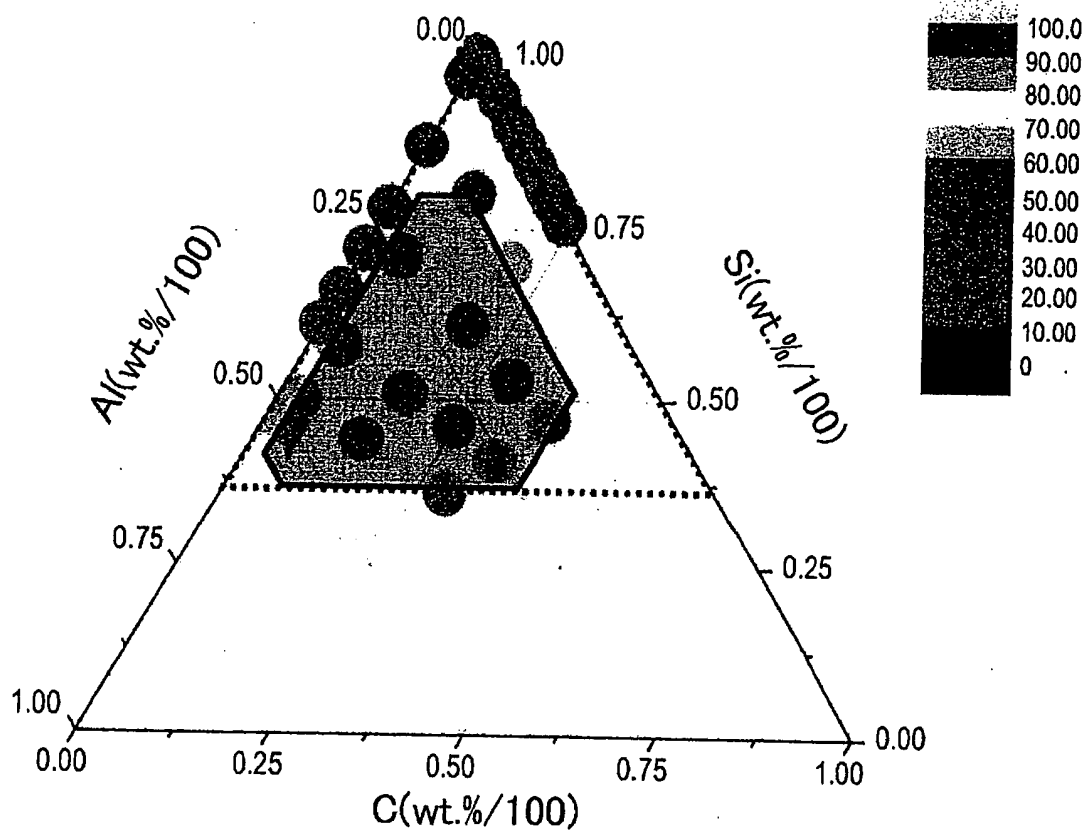


圖 7

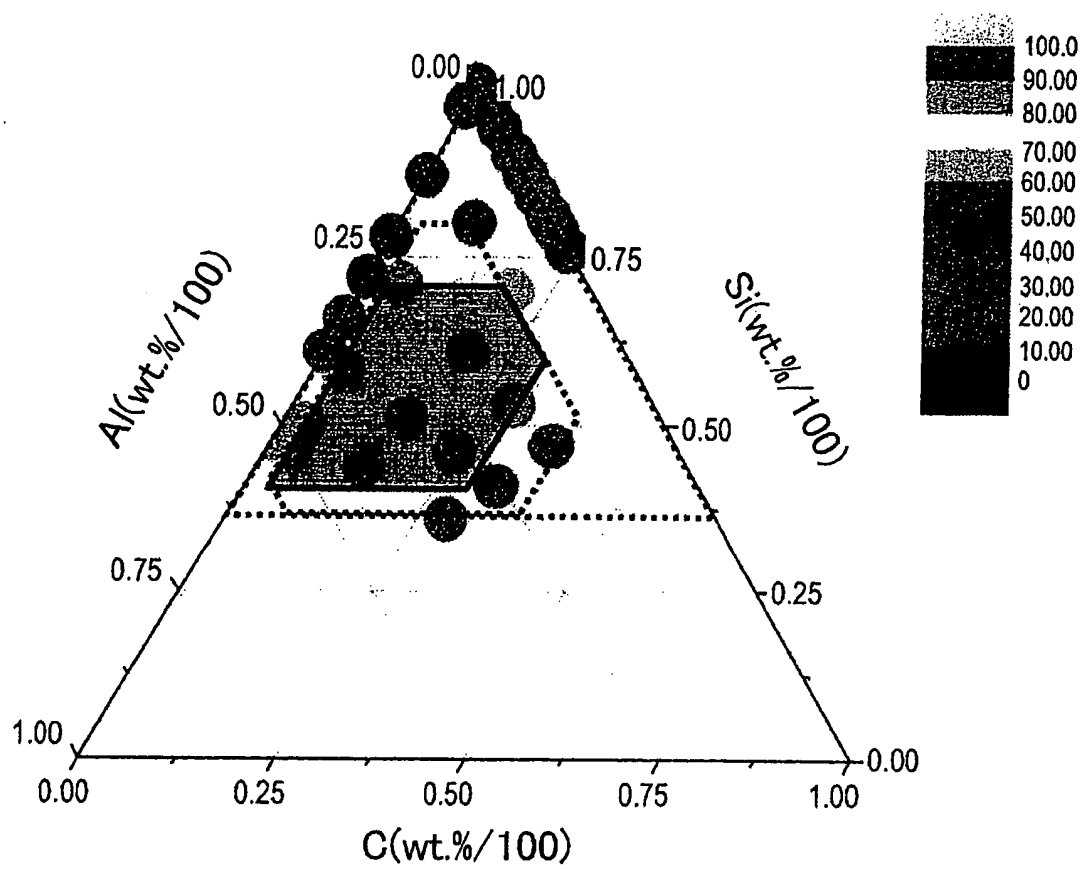


圖 8

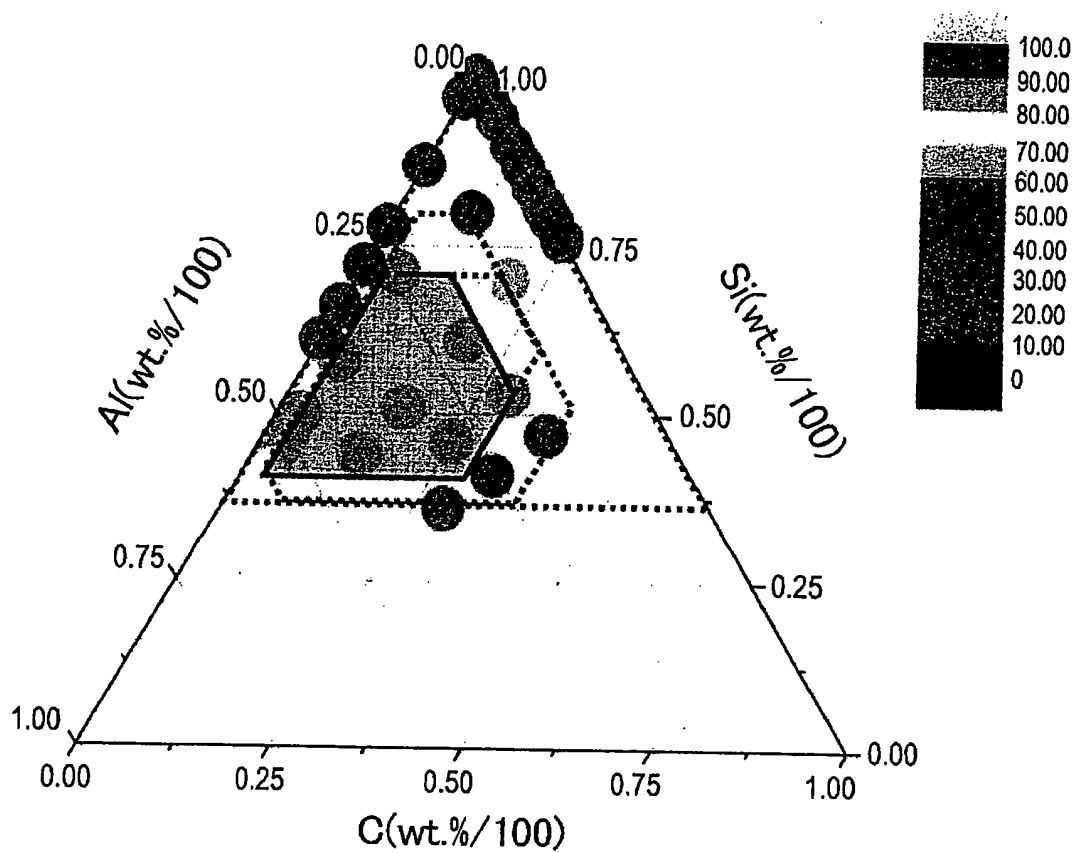


圖 9

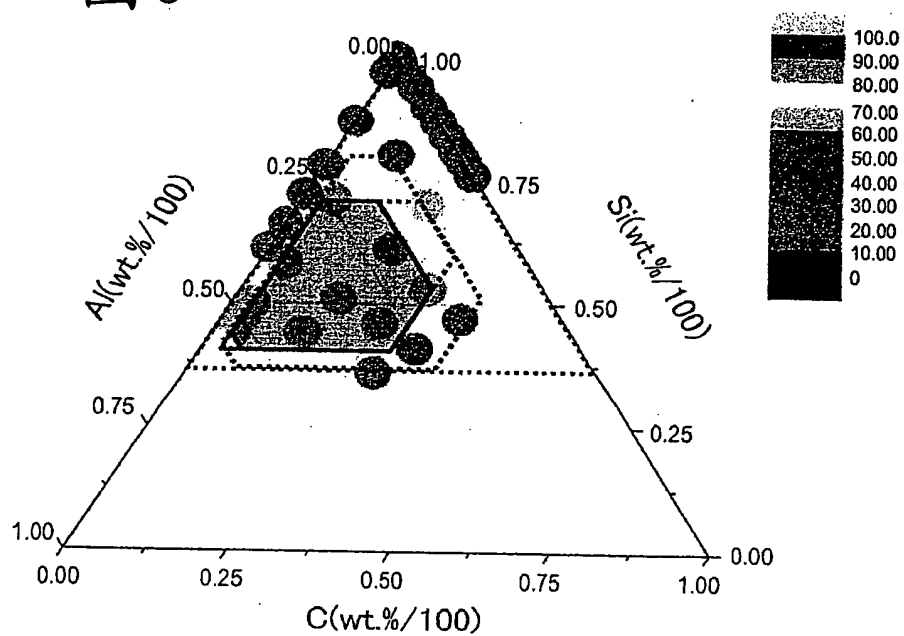
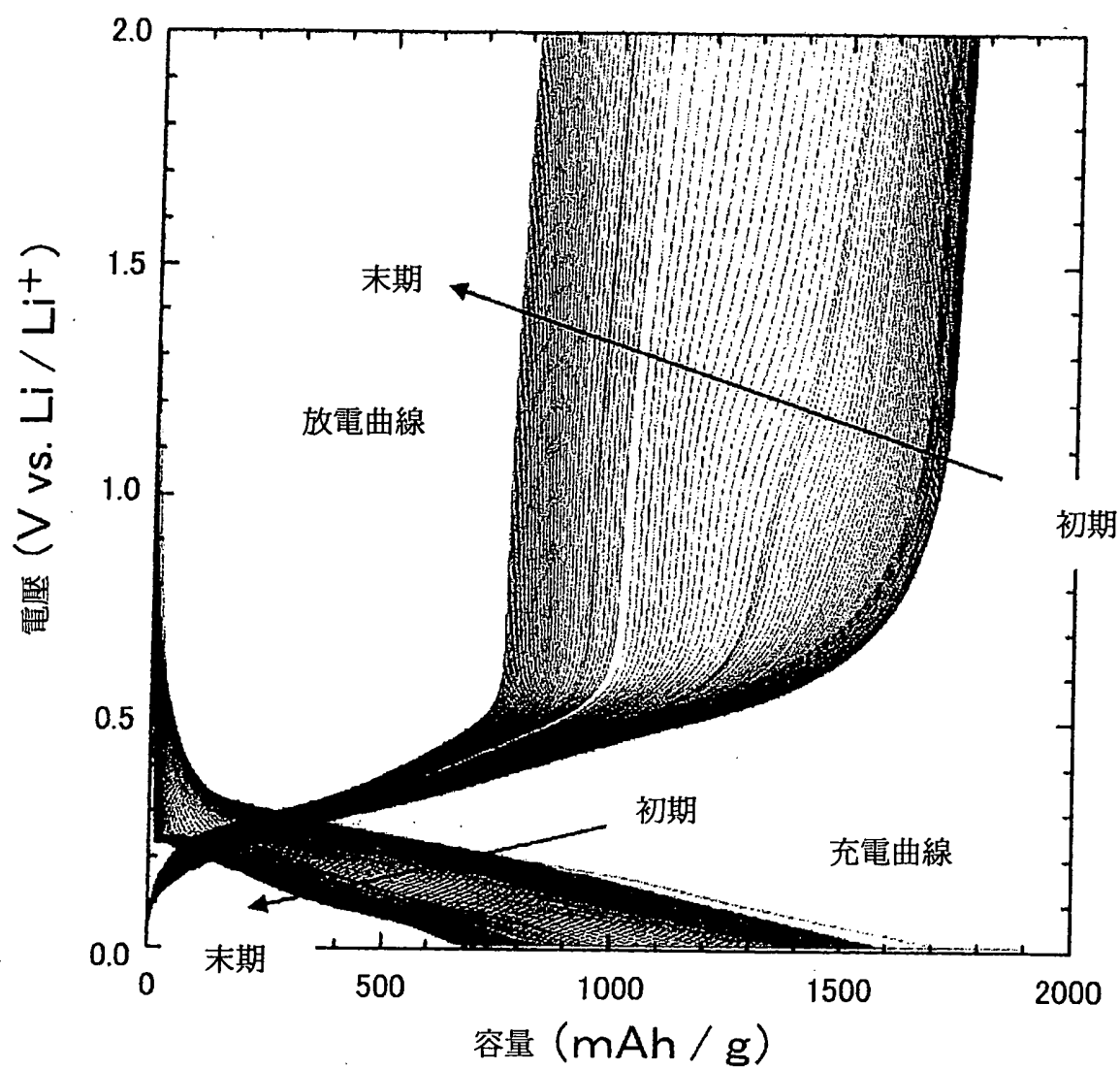


圖10



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(7)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無