

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6561461号  
(P6561461)

(45) 発行日 令和1年8月21日(2019.8.21)

(24) 登録日 令和1年8月2日(2019.8.2)

(51) Int. Cl.		F I	
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
HO 1 G 11/50 (2013.01)		HO 1 G 11/50	

請求項の数 13 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2014-255648 (P2014-255648)	(73) 特許権者	000003997
(22) 出願日	平成26年12月17日 (2014.12.17)		日産自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2016-115632 (P2016-115632A)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(43) 公開日	平成28年6月23日 (2016.6.23)	(74) 代理人	110000671
審査請求日	平成29年10月30日 (2017.10.30)		八田国際特許業務法人
前置審査		(72) 発明者	吉岡 洋一
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
		(72) 発明者	山本 健介
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
		(72) 発明者	渡邊 学
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気デバイス用負極、およびこれを用いた電気デバイス

(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負極活物質層と、を有する電気デバイス用負極であって、

前記負極活物質が、非晶質または低結晶性のケイ素を主成分とする母相中に、遷移金属のケイ化物を含むシリサイド相が分散されてなる構造を有し、下記化学式(1)：

【化1】



(上記化学式(1)において、

Aは、不可避不純物であり、

Mは、1または2以上の遷移金属元素であり、

x、y、z、およびaは、質量%の値を表し、この際、 $0 < x < 100$ 、 $0 < y < 100$ 、 $0 < z < 100$ 、および $0 < a < 0.5$ であり、 $x + y + z + a = 100$ である。)で表される組成を有するケイ素含有合金からなり、

前記ケイ素含有合金のCuK<sub>1</sub>線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 24 \sim 33^\circ$ の範囲におけるSiの(111)面の回折ピーク強度Aに対する、 $2\theta = 37 \sim 45^\circ$ の範囲における遷移金属のケイ化物の回折ピーク強度Bの比の値(B/A)が0.41以上であり、

前記バインダが、4.3 GPa以上5.0 GPa以下のヤング率を有する樹脂を含む、電子デバイス用負極。

## 【請求項 2】

前記バインダが、 $4.3 \text{ GPa}$ 以上 $4.9 \text{ GPa}$ 以下のヤング率を有する樹脂を含む、請求項 1 に記載の電子デバイス用負極。

## 【請求項 3】

前記化学式 ( 1 ) において、 $x$  は、 $59 < x < 100$  である、請求項 2 に記載の電子デバイス用負極。

## 【請求項 4】

前記樹脂の破断伸びが  $10\%$  以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス用負極。

## 【請求項 5】

前記樹脂の破断伸びが  $25\%$  以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス用負極。

10

## 【請求項 6】

前記  $B/A$  が  $0.89$  以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電気デバイス用負極。

## 【請求項 7】

前記  $B/A$  が  $2.55$  以上である、請求項 6 に記載の電気デバイス用負極。

## 【請求項 8】

前記  $B/A$  が  $7.07$  以上である、請求項 7 に記載の電気デバイス用負極。

## 【請求項 9】

前記母相は、前記シリサイド相よりもアモルファス化している、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電気デバイス用負極。

20

## 【請求項 10】

前記シリサイド相のサイズが  $50 \text{ nm}$  以下である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電気デバイス用負極。

## 【請求項 11】

前記化学式 ( 1 ) において、 $M$  はチタン (  $Ti$  ) である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の電気デバイス用負極。

## 【請求項 12】

前記化学式 ( 1 ) において、 $7 < z < 100$  である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の電気デバイス用負極。

30

## 【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の電気デバイス用負極を用いてなる、電気デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電気デバイス用負極、およびこれを用いた電気デバイスに関する。本発明の電気デバイス用負極およびこれを用いた電気デバイスは、例えば、二次電池やキャパシタ等として電気自動車、燃料電池車およびハイブリッド電気自動車等の車両のモータ等の駆動用電源や補助電源に用いられる。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、大気汚染や地球温暖化に対処するため、二酸化炭素量の低減が切に望まれている。自動車業界では、電気自動車 (  $EV$  ) やハイブリッド電気自動車 (  $HEV$  ) の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、これらの実用化の鍵を握るモータ駆動用二次電池などの電気デバイスの開発が盛んに行われている。

## 【0003】

モータ駆動用二次電池としては、携帯電話やノートパソコン等に使用される民生用リチウムイオン二次電池と比較して極めて高い出力特性、および高いエネルギーを有すること

50

が求められている。したがって、全ての電池の中で最も高い理論エネルギーを有するリチウムイオン二次電池が注目を集めており、現在急速に開発が進められている。

【0004】

リチウムイオン二次電池は、一般に、バインダを用いて正極活物質等を正極集電体の両面に塗布した正極と、バインダを用いて負極活物質等を負極集電体の両面に塗布した負極とが、電解質層を介して接続され、電池ケースに収納される構成を有している。

【0005】

従来、リチウムイオン二次電池の負極には充放電サイクルの寿命やコスト面で有利な炭素・黒鉛系材料が用いられてきた。しかし、炭素・黒鉛系の負極材料ではリチウムイオンの黒鉛結晶中への吸蔵・放出により充放電がなされるため、最大リチウム導入化合物である  $\text{LiC}_6$  から得られる理論容量  $372 \text{ mAh/g}$  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。

10

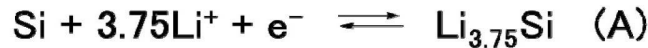
【0006】

これに対し、負極に  $\text{Li}$  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、 $\text{Si}$  材料は、充放電において下記の反応式 (A) のように  $1 \text{ mol}$  あたり  $3.75 \text{ mol}$  のリチウムイオンを吸蔵放出し、 $\text{Li}_{1.5}\text{Si}_4 (= \text{Li}_{3.75}\text{Si})$  においては理論容量  $3600 \text{ mAh/g}$  である。

【0007】

【化1】

20



【0008】

しかしながら、負極に  $\text{Li}$  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、 $\text{Li}$  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、 $\text{Si}$  材料では  $\text{Si}$  と  $\text{Li}$  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、 $\text{Si}$  負極活物質の場合、容量とサイクル耐久性とはトレードオフの関係であり、高容量を示しつつサイクル耐久性を向上させることが困難であるといった問題があった。

30

【0009】

ここで、特許文献1では、高容量で、かつサイクル寿命に優れた負極ペレットを有する非水電解質二次電池を提供することを課題とした発明が開示されている。具体的には、ケイ素粉末とチタン粉末とをメカニカルアロイング法により混合し、湿式粉碎して得られるケイ素含有合金であって、ケイ素を主体とする第1相とチタンのケイ化物 ( $\text{TiSi}_2$  など) を含む第2相とを含むものを負極活物質として用いることが開示されている。この際、これらの2つの相の少なくとも一方を非晶質または低結晶性とすることも開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】国際公開第2006/129415号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明者らの検討によれば、上記特許文献1に記載の負極ペレットを用いたリチウムイオン二次電池等の電気デバイスでは、良好なサイクル耐久性を示すことができるとされているにもかかわらず、サイクル耐久性が十分ではない場合があることが判明した。

【0012】

40

50

そこで本発明は、リチウムイオン二次電池等の電気デバイスのサイクル耐久性を向上させる手段を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意研究を行った。その結果、所定の構造および組成を有するケイ素含有合金からなる負極活物質と、所定のヤング率を有するバインダとを用いることによって、上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0014】

すなわち、本発明は、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負極活物質層と、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、非晶質または低結晶性のケイ素を主成分とする母相中に、遷移金属のケイ化物を含むシリサイド相が分散されてなる構造を有し、下記化学式(1)：

【0015】

【化2】



【0016】

(上記化学式(1)において、

Aは、不可避不純物であり、

Mは、1または2以上の遷移金属元素であり、

x、y、z、およびaは、質量%の値を表し、この際、 $0 < x < 100$ 、 $0 < y < 100$ 、 $0 < z < 100$ 、および $0 < a < 0.5$ であり、 $x + y + z + a = 100$ である。)で表される組成を有するケイ素含有合金からなるものである。そして、前記負極活物質は、前記ケイ素含有合金のCuK $\alpha$ 1線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 24 \sim 33^\circ$ の範囲におけるSiの(111)面の回折ピーク強度Aに対する、 $2\theta = 37 \sim 45^\circ$ の範囲における遷移金属のケイ化物の回折ピーク強度Bの比の値(B/A)が0.41以上である点に特徴を有する。また、バインダが、3.3GPa以上のヤング率を有する樹脂を含む点にも特徴がある。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、B/Aの値が上述した範囲内の値であることで、SiとLiとが合金化する際のアモルファス-結晶の相転移(Li $_{15}$ Si $_4$ への結晶化)が抑制される。これにより、電気デバイスの充放電過程における負極活物質を構成するケイ素含有合金の膨張収縮が抑制される。その結果、負極活物質が用いられる電気デバイスのサイクル耐久性が向上しうる。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ヤング率を有することで、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従することで、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、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。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【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3A】参考例1で得られたケイ素含有合金(負極活物質)粉末についてのX線回折分析により得られた回折スペクトルである。

【図3B】参考例2で得られたケイ素含有合金(負極活物質)粉末についてのX線回折分析により得られた回折スペクトルである。

10

20

30

40

50

【図3C】参考例3で得られたケイ素含有合金（負極活物質）粉末についてのX線回折分析により得られた回折スペクトルである。

【図3D】参考例4で得られたケイ素含有合金（負極活物質）粉末についてのX線回折分析により得られた回折スペクトルである。

【図3E】比較参考例1で得られたケイ素含有合金（負極活物質）粉末についてのX線回折分析により得られた回折スペクトルである。

【図4】各実施例および比較例で得られた負極におけるバインダのヤング率と電池の放電容量維持率との関係を表すグラフである。

【図5】各実施例および比較例で得られた負極におけるバインダの破断伸びと電池の放電容量維持率との関係を表すグラフである。

10

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、図面を参照しながら、本発明の電気デバイス用負極活物質およびこれを用いてなる電気デバイスの実施形態を説明する。但し、本発明の技術的範囲は、特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきであり、以下の形態のみには制限されない。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

【0020】

以下、本発明の電気デバイス用負極が適用されうる電気デバイスの基本的な構成を、図面を用いて説明する。本実施形態では、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。

20

【0021】

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。

【0022】

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。

30

【0023】

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。

【0024】

また、リチウムイオン二次電池内の電氣的な接続形態（電極構造）で見た場合、非双極型（内部並列接続タイプ）電池および双極型（内部直列接続タイプ）電池のいずれにも適用し得るものである。

40

【0025】

リチウムイオン二次電池内の電解質層の種類で区別した場合には、電解質層に非水系の電解液等の溶液電解質を用いた溶液電解質型電池、電解質層に高分子電解質を用いたポリマー電池など従来公知のいずれの電解質層のタイプにも適用し得るものである。該ポリマー電池は、さらに高分子ゲル電解質（単にゲル電解質ともいう）を用いたゲル電解質型電池、高分子固体電解質（単にポリマー電解質ともいう）を用いた固体高分子（全固体）型電池に分けられる。

【0026】

50

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活物質を用いてなる非双極型（内部並列接続タイプ）リチウムイオン二次電池につき図面を用いてごく簡単に説明する。但し、本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。

【0027】

<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。

【0028】

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12の両面に正極活物質層15が配置された正極と、電解質層17と、負極集電体11の両面に負極活物質層13が配置された負極とを積層した構成を有している。具体的には、1つの正極活物質層15とこれに隣接する負極活物質層13とが、電解質層17を介して対向するようにして、負極、電解質層および正極がこの順に積層されている。

【0029】

これにより、隣接する正極、電解質層、および負極は、1つの単電池層19を構成する。したがって、図1に示す積層型電池10は、単電池層19が複数積層されることで、電気的に並列接続されてなる構成を有するともいえる。なお、発電要素21の両最外層に位置する最外層の正極集電体には、いずれも片面のみに正極活物質層15が配置されているが、両面に活物質層が設けられてもよい。すなわち、片面にのみ活物質層を設けた最外層専用の集電体とするのではなく、両面に活物質層がある集電体をそのまま最外層の集電体として用いてもよい。また、図1とは正極および負極の配置を逆にすることで、発電要素21の両最外層に最外層の負極集電体が位置するようにし、該最外層の負極集電体の片面または両面に負極活物質層が配置されているようにしてもよい。

【0030】

正極集電体12および負極集電体11は、各電極（正極および負極）と導通される正極集電板27および負極集電板25がそれぞれ取り付けられ、ラミネートシート29の端部に挟まれるようにしてラミネートシート29の外部に導出される構造を有している。正極集電板27および負極集電板25は、それぞれ必要に応じて正極リードおよび負極リード（図示せず）を介して、各電極の正極集電体12および負極集電体11に超音波溶接や抵抗溶接等により取り付けられていてもよい。

【0031】

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。

【0032】

<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。

【0033】

[正極活物質層]

正極活物質層15は、正極活物質を含む。

【0034】

(正極活物質)

正極活物質としては、例えば、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co})\text{O}_2$  およびこれらの遷移金属の一部が他の元素により置換されたもの等のリチウム-遷移金属複合酸化物、リチウム-遷移金属リン酸化合物、リチウム-遷移金属硫酸化合物などが挙げられる。場合によっては、2種以上の正極活物質が併用されてもよい。好ましくは、容量、出力特性の観点から、リチウム-遷移金属複合酸化物が、正

10

20

30

40

50

極活物質として用いられる。より好ましくはリチウムとニッケルとを含有する複合酸化物が用いられ、さらに好ましくはLi(Ni-Mn-Co)O<sub>2</sub>およびこれらの遷移金属の一部が他の元素により置換されたもの(以下、単に「NMC複合酸化物」とも称する)が用いられる。NMC複合酸化物は、リチウム原子層と遷移金属(Mn、NiおよびCoが秩序正しく配置)原子層とが酸素原子層を介して交互に積み重なった層状結晶構造を持ち、遷移金属Mの1原子あたり1個のLi原子が含まれ、取り出せるLi量が、スピネル系リチウムマンガン酸化物の2倍、つまり供給能力が2倍になり、高い容量を持つことができる。

#### 【0035】

NMC複合酸化物は、上述したように、遷移金属元素の一部が他の金属元素により置換されている複合酸化物も含む。その場合の他の元素としては、Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Sr、Cr、Fe、B、Ga、In、Si、Mo、Y、Sn、V、Cu、Ag、Znなどが挙げられ、好ましくは、Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Sr、Crであり、より好ましくは、Ti、Zr、P、Al、Mg、Crであり、サイクル特性向上の観点から、さらに好ましくは、Ti、Zr、Al、Mg、Crである。

10

#### 【0036】

NMC複合酸化物は、理論放電容量が高いことから、好ましくは、一般式(1): Li<sub>a</sub>Ni<sub>b</sub>Mn<sub>c</sub>Co<sub>d</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>(但し、式中、a、b、c、d、xは、0.9 ≤ a ≤ 1.2、0 < b < 1、0 < c ≤ 0.5、0 < d ≤ 0.5、0 ≤ x ≤ 0.3、b + c + d = 1を満たす。MはTi、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Sr、Crから選ばれる元素で少なくとも1種類である)で表される組成を有する。ここで、aは、Liの原子比を表し、bは、Niの原子比を表し、cは、Mnの原子比を表し、dは、Coの原子比を表し、xは、Mの原子比を表す。サイクル特性の観点からは、一般式(1)において、0.4 ≤ b ≤ 0.6であることが好ましい。なお、各元素の組成は、例えば、誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法により測定できる。

20

#### 【0037】

一般に、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)およびマンガン(Mn)は、材料の純度向上および電子伝導性向上という観点から、容量および出力特性に寄与することが知られている。Ti等は、結晶格子中の遷移金属を一部置換するものである。サイクル特性の観点からは、遷移元素の一部が他の金属元素により置換されていることが好ましく、特に一般式(1)において0 < x ≤ 0.3であることが好ましい。Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、SrおよびCrからなる群から選ばれる少なくとも1種が固溶することにより結晶構造が安定化されるため、その結果、充放電を繰り返しても電池の容量低下が防止でき、優れたサイクル特性が実現し得ると考えられる。

30

#### 【0038】

より好ましい実施形態としては、一般式(1)において、b、cおよびdが、0.44 ≤ b ≤ 0.51、0.27 ≤ c ≤ 0.31、0.19 ≤ d ≤ 0.26であることが、容量と寿命特性とのバランスを向上させるという観点からは好ましい。例えば、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>は、一般的な民生電池で実績のあるLiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>などと比較して、単位重量あたりの容量が大きく、エネルギー密度の向上が可能となることでコンパクトかつ高容量の電池を製作できるという利点を有しており、航続距離の観点からも好ましい。なお、より容量が大きいという点ではLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>がより有利であるが、寿命特性に難がある。これに対し、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>はLiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>並みに優れた寿命特性を有しているのである。

40

#### 【0039】

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。

50

## 【 0 0 4 0 】

正極活物質層 15 に含まれる正極活物質の平均粒子径は特に制限されないが、高出力化の観点からは、好ましくは 1 ~ 30  $\mu\text{m}$  であり、より好ましくは 5 ~ 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。

## 【 0 0 4 1 】

正極活物質層 15 は、バインダを含みうる。

## 【 0 0 4 2 】

(バインダ)

バインダは、活物質同士または活物質と集電体とを結着させて電極構造を維持する目的で添加される。正極活物質層に用いられるバインダとしては、特に限定されないが、例えば、以下の材料が挙げられる。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエーテルニトリル (PEN)、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、セルロース、カルボキシメチルセルロース (CMC)、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、スチレン・ブタジエンゴム (SBR)、イソprene 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prene・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物などの熱可塑性高分子、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)、ポリフッ化ビニル (PVF) 等のフッ素樹脂、ビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム (VDF - HFP 系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム (VDF - HFP - TFE 系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド - ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム (VDF - PFP 系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド - ペンタフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム (VDF - PFP - TFE 系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド - パーフルオロメチルビニルエーテル - テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム (VDF - PFMVE - TFE 系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド - クロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム (VDF - CTFE 系フッ素ゴム) 等のビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、エポキシ樹脂等が挙げられる。中でも、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、スチレン・ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリアミドイミドであることがより好ましい。これらの好適なバインダは、耐熱性に優れ、さらに電位窓が非常に広く正極電位、負極電位双方に安定であり活物質層に使用が可能となる。これらのバインダは、1 種単独で用いてもよいし、2 種併用してもよい。

## 【 0 0 4 3 】

正極活物質層中に含まれるバインダ量は、活物質を結着することができる量であれば特に限定されるものではないが、好ましくは活物質層に対して、0.5 ~ 15 質量% であり、より好ましくは 1 ~ 10 質量% である。

## 【 0 0 4 4 】

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。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 5 】

## [ 負極活物質層 ]

負極活物質層 1 3 は、負極活物質を含む。

## 【 0 0 4 6 】

## ( 負極活物質 )

本実施形態において、負極活物質は、非晶質または低結晶性のケイ素を主成分とする母相中に、遷移金属のケイ化物を含むシリサイド相が分散されてなる構造を有し、所定の組成を有するケイ素含有合金からなるものである。

## 【 0 0 4 7 】

上述したように、本実施形態における負極活物質を構成するケイ素含有合金は、まず、非晶質（アモルファス）または低結晶性のケイ素を主成分とする母相を備えている。このように、母相を構成するケイ素が非晶質または低結晶性であると、高容量でかつサイクル耐久性に優れた電気デバイスが提供されうる。

10

## 【 0 0 4 8 】

ケイ素含有合金を構成する母相は、ケイ素を主成分として含有する相であり、好ましくは Si 単相（Si のみからなる相）である。この母相（Si を主成分とする相）は、本実施形態の電気デバイス（リチウムイオン二次電池）の作動時にリチウムイオンの吸蔵・放出に参与する相であり、電気化学的に Li と反応可能な相である。Si 単相である場合、重量あたりおよび体積あたりに多量の Li を吸蔵・放出することが可能である。ただし、Si は電子伝導性に乏しいことから、母相にはリンやホウ素などの微量の添加元素や遷移金属などが含まれていてもよい。なお、この母相（Si を主成分とする相）は、後述するシリサイド相よりもアモルファス化していることが好ましい。かような構成とすることにより、負極活物質（ケイ素含有合金）をより高容量なものとすることができる。なお、母相がシリサイド相よりもアモルファス化しているか否かは、電子線回折分析により確認することができる。具体的には、電子線回折分析によると、単結晶相については二次元点配列のネットパターン（格子状のスポット）が得られ、多結晶相についてはデバイシェーリング（回折環）が得られ、アモルファス相についてはハローパターンが得られる。これを利用することで、上記の確認が可能となるのである。

20

## 【 0 0 4 9 】

一方、本実施形態における負極活物質を構成するケイ素含有合金は、上記母相に加えて、当該母相中に分散されてなる遷移金属のケイ化物（シリサイドとも称する）を含むシリサイド相をも含んでいる。このシリサイド相は、遷移金属のケイ化物（例えば  $TiSi_2$ ）を含むことで母相との親和性に優れ、特に充電時の体積膨張における結晶界面での割れを抑制することができる。さらに、シリサイド相は母相と比較して電子伝導性および硬度の観点で優れている。このため、シリサイド相は母相の低い電子伝導性を改善し、かつ膨張時の応力に対して活物質の形状を維持する役割をも担っている。

30

## 【 0 0 5 0 】

シリサイド相には複数の相が存在していてもよく、例えば遷移金属元素 M と Si との組成比が異なる 2 相以上（例えば、 $MSi_2$  および  $MSi$ ）が存在していてもよい。また、異なる遷移金属元素とのケイ化物を含むことにより、2 相以上が存在していてもよい。ここで、シリサイド相に含まれる遷移金属の種類について特に制限はないが、好ましくは Ti、Zr、Ni、Cu、および Fe からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であり、より好ましくは Ti または Zr であり、特に好ましくは Ti である。これらの元素は、ケイ化物を形成した際に他の元素のケイ化物よりも高い電子伝導度を示し、かつ高い強度を有するものである。特に遷移金属元素が Ti である場合のシリサイドである  $TiSi_2$  は、非常に優れた電子伝導性を示すため、好ましい。

40

## 【 0 0 5 1 】

特に、遷移金属元素 M が Si であり、シリサイド相に組成比が異なる 2 相以上（例えば、 $TiSi_2$  および  $TiSi$ ）が存在する場合は、シリサイド相の 50 質量%以上、好ましくは 80 質量%以上、さらに好ましくは 90 質量%以上、特に好ましくは 95 質量%以

50

上、最も好ましくは100質量%がTiSi<sub>2</sub>相である。

【0052】

上記シリサイド相のサイズについて特に制限はないが、好ましい実施形態において、シリサイド相のサイズは50nm以下である。かような構成とすることにより、負極活物質(ケイ素含有合金)をより高容量なものとすることができる。

【0053】

本発明において、負極活物質を構成するケイ素含有合金は、下記化学式(1)で表される組成を有するものである。

【0054】

【化3】



【0055】

上記化学式(1)において、Aは、不可避不純物であり、Mは、1または2以上の遷移金属元素であり、x、y、z、およびaは、質量%の値を表し、この際、 $0 < x < 100$ 、 $0 < y < 100$ 、 $0 < z < 100$ 、および $0 < a < 0.5$ であり、 $x + y + z + a = 100$ である。

【0056】

上記化学式(1)から明らかなように、本発明の好ましい実施形態に係るケイ素含有合金(Si<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>M<sub>z</sub>A<sub>a</sub>の組成を有するもの)は、SiおよびM(遷移金属)の二元系であるか(y=0の場合)、Si、SnおよびM(遷移金属)の三元系である(y>0の場合)。なかでも、Si、SnおよびM(遷移金属)の三元系であることが、サイクル耐久性の観点からはより好ましい。また、本明細書において「不可避不純物」とは、Si含有合金において、原料中に存在したり、製造工程において不可避免的に混入したりするものを意味する。当該不可避不純物は、本来は不要なものであるが、微量であり、ケイ素含有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。

【0057】

本実施形態において特に好ましくは、負極活物質(ケイ素含有合金)への添加元素(M; 遷移金属)としてTiを選択し、さらに必要に応じて第2添加元素としてSnを添加することで、Li合金化の際に、アモルファス-結晶の相転移を抑制してサイクル寿命を向上させることができる。また、これによって、従来の負極活物質(例えば、炭素系負極活物質)よりも高容量のものとなる。したがって、本発明の好ましい実施形態によると、上記化学式(1)で表される組成において、Mがチタン(Ti)であることが好ましく、Mとしてチタンを含むSi-Sn-Tiの三元系であることがより好ましい。

【0058】

ここでLi合金化の際、アモルファス-結晶の相転移を抑制するのは、Si材料ではSiとLiとが合金化する際、アモルファス状態から結晶状態へ転移し大きな体積変化(約4倍)を起こすため、粒子自体が壊れてしまい活物質としての機能が失われるためである。そのためアモルファス-結晶の相転移を抑制することで、粒子自体の崩壊を抑制し活物質としての機能(高容量)を保持することができ、サイクル寿命も向上させることができるものである。かかる添加元素を選定することにより、高容量で高サイクル耐久性を有するケイ素含有合金負極活物質を提供できる。

【0059】

上記化学式(1)の組成において、遷移金属M(特にTi)の組成比zは、 $7 < z < 100$ であることが好ましく、 $10 < z < 100$ であることがより好ましく、 $15 < z < 100$ であることがさらに好ましく、 $20 < z < 100$ であることが特に好ましい。遷移金属M(特にTi)の組成比zをこのような範囲とすることにより、サイクル特性をより一層向上させることができる。

【0060】

より好ましくは、化学式(1)における前記x、y、およびzは、下記数式(1)または(2)：

10

20

30

40

50

【0061】

【数1】

$$35 \leq x \leq 78, 7 \leq y \leq 30, 0 < z \leq 37 \quad (1)$$

$$35 \leq x \leq 52, 30 \leq y \leq 51, 0 < z \leq 35 \quad (2)$$

【0062】

を満たすことが好ましい。各成分含有量が上記範囲内にあると、1000Ah/gを超える初期放電容量を得ることができ、サイクル寿命についても90%(50サイクル)を超えうる。

【0063】

なお、当該負極活物質の上記特性のさらなる向上を図る観点からは、遷移金属M(特にTi)の含有量は7質量%超の範囲とすることが望ましい。すなわち、前記x、y、およびzが、下記数式(3)または(4)：

10

【0064】

【数2】

$$35 \leq x \leq 78, 7 \leq y \leq 30, 7 < z \leq 37 \quad (3)$$

$$35 \leq x \leq 52, 30 \leq y \leq 51, 7 < z \leq 35 \quad (4)$$

【0065】

を満たすことが好ましい。これにより、サイクル特性をよりいっそう向上させることが可能となる。

【0066】

20

そして、より良好なサイクル耐久性を確保する観点から、前記x、y、およびzが、下記数式(5)または(6)：

【0067】

【数3】

$$35 \leq x \leq 68, 7 \leq y \leq 30, 18 \leq z \leq 37 \quad (5)$$

$$39 \leq x \leq 52, 30 \leq y \leq 51, 7 < z \leq 20 \quad (6)$$

【0068】

を満たすことが好ましい。

【0069】

そして、初期放電容量およびサイクル耐久性の観点から、本実施形態の負極活物質では、前記x、y、およびzが、下記数式(7)：

30

【0070】

【数4】

$$46 \leq x \leq 58, 7 \leq y \leq 21, 24 \leq z \leq 37 \quad (7)$$

【0071】

を満たすことが好ましい。

【0072】

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。

【0073】

40

本実施形態における負極活物質を構成するケイ素含有合金は、CuK $\alpha$ 1線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 24 \sim 33^\circ$ の範囲におけるSiの(111)面の回折ピーク強度Aに対する、 $2\theta = 37 \sim 45^\circ$ の範囲における遷移金属のケイ化物の回折ピーク強度Bの比の値(B/A)が0.41以上である点に特徴を有している。この比の値(B/A)は、好ましくは0.89以上であり、さらに好ましくは2.55以上であり、特に好ましくは7.07以上である。なお、本願において、上記回折ピークの強度比を算出するためのX線回折分析は、後述する実施例の欄に記載の手法を用いて行うものとする。

【0074】

ここで、 $2\theta = 24 \sim 33^\circ$ の範囲におけるSiの(111)面の回折ピーク強度Aは、以下のようにして求めることができる(後述する参考例1の結果に対応する図3Aを参

50

照)。

【0075】

まず、X線回折分析により得られた回折スペクトルにおいて、 $2\theta = 24^\circ$ における垂線と回折スペクトルとが交わる点をaとする。同様に、 $2\theta = 33^\circ$ における垂線とX線回折スペクトルとが交わる点をbとする。ここで、線分abをベースラインとし、Siの(111)面の回折ピーク( $2\theta = \text{約}28.5^\circ$ )における垂線と当該ベースラインとが交わる点をcとする。そして、Siの(111)面の回折ピーク( $2\theta = \text{約}28.5^\circ$ )の頂点dと点cとを結ぶ線分cdの長さとして、Siの(111)面の回折ピーク強度Aを求めることができる。

【0076】

同様に、 $2\theta = 37 \sim 45^\circ$ の範囲における遷移金属のケイ化物の回折ピーク強度Bは、以下のようにして求めることができる。以下では、遷移金属のケイ化物がTiSi<sub>2</sub>である場合を例に挙げて説明する。

【0077】

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

【0078】

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

【0079】

本実施形態における負極活物質を構成するケイ素含有合金の粒子径は特に制限されないが、平均粒子径として、好ましくは0.1~20μmであり、より好ましくは0.2~10μmである。

【0080】

(負極活物質の製造方法)

電気デバイス用負極活物質の製造方法について特に制限はなく、従来公知の知見が適宜参照されうるが、本願では、X線回折分析による回折ピークの強度比B/Aの値を上述したような範囲内のものとするための製造方法の一例として、以下のような工程を有する製造方法が提供される。

【0081】

まず、ケイ素含有合金の原料を混合して混合粉末を得る工程を行う。この工程では、得られる負極活物質(ケイ素含有合金)の組成を考慮して、当該合金の原料を混合する。当該合金の原料としては、負極活物質として必要な元素の比率を実現できれば、その形態などは特に限定されない。例えば、負極活物質を構成する元素単体を、目的とする比率に混合したものや、目的とする元素比率を有する合金、固溶体、または金属間化合物を用いることができる。また、通常は粉末状態の原料を混合する。これにより、原料からなる混合粉末が得られる。なお、原料中のケイ素(Si)とチタン(Ti)との組成比を調節することにより、上記回折ピークの強度比(B/A)を制御可能である。例えば、Siに対するTiの組成比を大きくすると、強度比(B/A)を大きくすることができる。

【0082】

続いて、上記で得られた混合粉末に対して合金化処理を行う。これにより、電気デバイ

10

20

30

40

50

ス用負極活物質として用いることが可能なケイ素含有合金が得られる。

【0083】

合金化処理の手法としては、固相法、液相法、気相法があるが、例えば、メカニカルアロイ法やアークプラズマ溶融法、鑄造法、ガスアトマイズ法、液体急冷法、イオンビームスパッタリング法、真空蒸着法、メッキ法、気相化学反応法などが挙げられる。なかでも、メカニカルアロイ法を用いて合金化処理を行うことが好ましい。メカニカルアロイ法により合金化処理を行うことで、相の状態の制御を容易に行うことができるため、好ましい。また、合金化処理を行う前に、原材料を溶融する工程や前記溶融した溶融物を急冷して凝固させる工程が含まれてもよい。

【0084】

本形態に係る製造方法では、上述した合金化処理を行う。これにより、上述したような母相/シリサイド相からなる構造とすることができる。特に、合金化処理の時間が12時間以上であれば、所望のサイクル耐久性を発揮させる負極活物質(ケイ素含有合金)を得ることができる。なお、合金化処理の時間は、好ましくは24時間以上であり、より30時間以上であり、さらに好ましくは36時間以上であり、さらにより好ましくは42時間以上であり、特に好ましくは48時間以上である。このように、合金化処理に要する時間を長くすることによっても、回折ピークの強度比(B/A)を大きくすることができる。なお、合金化処理のための時間の上限値は特に設定されないが、通常は72時間以下であればよい。

【0085】

上述した手法による合金化処理は、通常乾式雰囲気下で行われるが、合金化処理後の粒度分布は大小の幅が非常に大きい場合がある。このため、粒度を整えるための粉碎処理および/または分級処理を行うことが好ましい。

【0086】

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、もしくはSiO<sub>2</sub>、SiO、SnO<sub>2</sub>などの金属酸化物、Li<sub>4/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>O<sub>4</sub>もしくはLi<sub>7</sub>MnNなどのリチウムと遷移金属との複合酸化物(複合窒化物)、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。

【0087】

続いて、負極活物質層13は、バインダを含む。

【0088】

(バインダ)

バインダは、3.3GPa以上のヤング率を有する樹脂を必須に含む。

【0089】

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、3.3GPa以上のヤング率を有する樹脂を必須に含む。これは、バインダのヤング率が3.3GPa未満であると、充放電による負極活物質の膨張・収縮による電極の体積変化を抑制することができず、十分な放電容量を達成することができない虞があるためである。すなわち、バインダは、ケイ素含有合金を接着する機能を有するが、バインダのヤング率が3.3GPa未満であると、

10

20

30

40

50

バインダが柔らかいため、ケイ素含有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。そのため、バインダ自体が壊れてしまう。また、バインダ材料の有する弾性率（機械的強度）が十分に高くないことから、充放電に伴う負極活物質へのリチウムイオンの反応が安定して進行しにくくなる場合がある。好ましくは、バインダのヤング率は、4.3 GPa以上である。一方、バインダのヤング率の上限は、特に制限されないが、例えば、10 GPa以下であると、バインダが固いことによってLiイオンの挿脱時におけるケイ素含有合金の膨張が過剰に抑制され、十分なLiイオンをケイ素含有合金に導入できなくなることを防ぐことができる。ここで、上記所定の範囲のヤング率を有する樹脂は、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、ヤング率の値は、JIS K 7163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。具体的には、実施例に記載される方法で測定することができる。また、複数のバインダが使用される場合には、上記所定のヤング率を有する樹脂が少なくとも1つ含まれていればよい。

10

**【0090】**

ここで、バインダのヤング率の値は、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。また、バインダの分子量または結晶性に依存し、分子量または結晶性が大きくなると、バインダのヤング率が大きくなる。本実施形態では、これらを調整することにより、バインダのヤング率を上述した所望の範囲に調節することができる。

20

**【0091】**

ここで、上記所定のヤング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ヤング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。

**【0092】**

前記バインダは、破断伸びが10%以上であることが好ましく、25%であることがより好ましい。ケイ素含有合金の膨張に伴って、負極活物質層において空孔部分も拡大する。破断伸びが10%以上であるバインダを使用することによって、バインダが膨張に追従することができ、負極活物質どうしの接着を保持することができる。バインダの破断伸びの上限は、特に制限されないが、実質的に400%以下である。400%以下であれば、破断伸びの大きさに応じた膨張抑制効果が得られうる。なお、破断伸びの値は、JIS K 7163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。具体的には、実施例に記載される方法で測定することができる。

30

**【0093】**

ここで、バインダの破断伸びの値は、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、バインダの破断伸びを上述した所望の範囲に調節することができる。

40

**【0094】**

上述のように、バインダのヤング率を所定の値に制御することで、バインダが十分に硬く負極活物質の膨張を抑制できるようになり、破断伸びを制御することで、膨張に追従できる柔軟性が与えられうる。そのため、ヤング率と破断伸びとの両方を所定の範囲に制御することで、所定のケイ素含有合金を用いることによる優れたサイクル耐久性をさらに向上させることができる。

**【0095】**

前記バインダの分子量は特に制限されず、バインダの材質にもよるが、重量平均分子量が10000～40000であることが好ましい。また、前記バインダの数平均分子量が5000～20000であることが好ましい。上記範囲であれば、所望のヤング率に制御

50

することが容易である。

【0096】

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、好ましくは負極活物質層に対して、0.5～20質量%であり、より好ましくは1～15質量%である。

【0097】

(正極および負極活物質層15、13に共通する要件)

以下に、正極および負極活物質層15、13に共通する要件につき、説明する。

【0098】

正極活物質層15および負極活物質層13は、必要に応じて、導電助剤、電解質塩(リチウム塩)、イオン伝導性ポリマー等を含む。特に、負極活物質層13は、導電助剤をも必須に含む。

10

【0099】

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。

【0100】

活物質層へ混入されてなる導電助剤の含有量は、活物質層の総量に対して、1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上の範囲である。また、活物質層へ混入されてなる導電助剤の含有量は、活物質層の総量に対して、15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは7質量%以下の範囲である。活物質自体の電子導電性は低く導電助剤の量によって電極抵抗を低減できる活物質層での導電助剤の配合比(含有量)を上記範囲内に規定することで以下の効果が発現される。即ち、電極反応を阻害することなく、電子導電性を十分に担保することができ、電極密度の低下によるエネルギー密度の低下を抑制でき、ひいては電極密度の向上によるエネルギー密度の向上を図ることができる。

20

【0101】

また、上記導電助剤とバインダの機能を併せ持つ導電性結着剤をこれら導電助剤とバインダに代えて用いてもよいし、あるいはこれら導電助剤とバインダの一方ないし双方と併用してもよい。導電性結着剤としては、既に市販のTAB-2(宝泉株式会社製)を用いることができる。

30

【0102】

電解質塩(リチウム塩)

電解質塩(リチウム塩)としては、 $Li(C_2F_5SO_2)_2N$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 等が挙げられる。

【0103】

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。

40

【0104】

正極活物質層および負極活物質層中に含まれる成分の配合比は、特に限定されない。配合比は、非水溶媒二次電池についての公知の知見を適宜参照することにより、調整されうる。

【0105】

各活物質層(集電体片面の活物質層)の厚さについても特に制限はなく、電池についての従来公知の知見が適宜参照されうる。一例を挙げると、各活物質層の厚さは、電池の使用目的(出力重視、エネルギー重視など)、イオン伝導性を考慮し、通常1～500 $\mu$ m

50

程度、好ましくは2 ~ 100 μmである。

【0106】

<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。

【0107】

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 ~ 100 μm程度である。

【0108】

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。

【0109】

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。

【0110】

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。

【0111】

具体的には、金属としては、アルミニウム、ニッケル、鉄、ステンレス、チタン、銅などが挙げられる。これらのほか、ニッケルとアルミニウムとのクラッド材、銅とアルミニウムとのクラッド材、またはこれらの金属の組み合わせのめっき材などが好ましく用いられうる。また、金属表面にアルミニウムが被覆されてなる箔であってもよい。なかでも、電子伝導性や電池作動電位、集電体へのスパッタリングによる負極活物質の密着性等の観点からは、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケルが好ましい。

【0112】

また、導電性高分子材料としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアクリロニトリル、およびポリオキサジアゾールなどが挙げられる。かような導電性高分子材料は、導電性フィラーを添加しなくても十分な導電性を有するため、製造工程の容易化または集電体の軽量化の点において有利である。

【0113】

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-ブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルアクリレート（PMA）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、またはポリスチレン（PS）などが挙げられる。かような非導電性高分子材料は、優れた耐電位性または耐溶媒性を有しうる。

【0114】

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。

【0115】

導電性フィラーは、導電性を有する物質であれば特に制限なく用いることができる。例えば、導電性、耐電位性、またはリチウムイオン遮断性に優れた材料として、金属および導電性カーボンなどが挙げられる。金属としては、特に制限はないが、Ni、Ti、Al、Cu、Pt、Fe、Cr、Sn、Zn、In、Sb、およびKからなる群から選択され

10

20

30

40

50

る少なくとも1種の金属もしくはこれらの金属を含む合金または金属酸化物を含むことが好ましい。また、導電性カーボンとしては、特に制限はない。好ましくは、アセチレンブラック、バルカン、ブラックパール、カーボンナノファイバー、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノバルーン、およびフラーレンからなる群より選択される少なくとも1種を含むものである。

【0116】

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。

【0117】

<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。

【0118】

液体電解質は、有機溶媒にリチウム塩（電解質塩）が溶解した形態を有する。有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）等のカーボネート類が例示される。

【0119】

また、リチウム塩としては、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 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。

【0120】

一方、ポリマー電解質は、電解液を含むゲル電解質と、電解液を含まない真性ポリマー電解質とに分類される。

【0121】

ゲル電解質は、イオン伝導性ポリマーからなるマトリックスポリマーに、上記の液体電解質（電解液）が注入されてなる構成を有する。電解質としてゲルポリマー電解質を用いることで電解質の流動性がなくなり、各層間のイオン伝導を遮断することが容易になる点で優れている。

【0122】

マトリックスポリマーとして用いられるイオン伝導性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、およびこれらの共重合体等が挙げられる。かようなポリアルキレンオキシド系ポリマーには、リチウム塩などの電解質塩がよく溶解しうる。

【0123】

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。

【0124】

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。

【0125】

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。

10

20

30

40

50

## 【0126】

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。

## 【0127】

<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氣的に接続され、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。

## 【0128】

集電板を構成する材料は、特に制限されず、リチウムイオン二次電池用の集電板として従来用いられている公知の高導電性材料が用いられうる。集電板の構成材料としては、例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（SUS）、これらの合金等の金属材料が好ましく、より好ましくは軽量、耐食性、高導電性の観点からアルミニウム、銅などが好ましい。なお、正極集電板と負極集電板とでは、同一の材質が用いられてもよいし、異なる材質が用いられてもよい。

## 【0129】

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。

## 【0130】

<電池外装材>

電池外装材29としては、公知の金属缶ケースを用いることができるほか、発電要素を覆うことができる、アルミニウムを含むラミネートフィルムを用いた袋状のケースが用いられうる。該ラミネートフィルムには、例えば、PP、アルミニウム、ナイロンをこの順に積層してなる3層構造のラミネートフィルム等を用いることができるが、これらに何ら制限されるものではない。高出力化や冷却性能に優れ、EV、HEV用の大型機器用電池に好適に利用することができるという観点から、ラミネートフィルムが望ましい。

## 【0131】

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。

## 【0132】

<リチウムイオン二次電池の外観構成>

図2は、積層型の扁平なリチウムイオン二次電池の外観を表した斜視図である。

## 【0133】

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、長方形の扁平な形状を有しており、その両側部からは電力を取り出すための正極集電板59、負極集電板58が引き出されている。発電要素57は、リチウムイオン二次電池50の電池外装材52によって包まれ、その周囲は熱融着されており、発電要素57は、正極集電板59および負極集電板58を外部に引き出した状態で密封されている。ここで、発電要素57は、図1に示すリチウムイオン二次電池（積層型電池）10の発電要素21に相当するものである。発電要素57は、正極（正極活物質層）13、電解質層17および負極（負極活物質層）15で構成される単電池層（単セル）19が複数積層されたものである。

## 【0134】

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

10

20

30

40

50

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。

【0135】

また、図2に示す正極集電板59、負極集電板58の取り出しに関しても、特に制限されるものではない。正極集電板59と負極集電板58を同じ辺から引き出すようにしてもよいし、正極集電板59と負極集電板58をそれぞれ複数に分けて、各辺から取り出すようにしてもよいなど、図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。

10

【0136】

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ならびにリチウムイオン二次電池は、電気自動車やハイブリッド電気自動車や燃料電池車やハイブリッド燃料電池自動車などの大容量電源として、好適に利用することができる。即ち、高体積エネルギー密度、高体積出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に好適に利用することができる。

【0137】

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。

20

【実施例】

【0138】

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。

【0139】

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活物質を構成する上記化学式(1)で表されるケイ素含有合金についての性能評価を行った。

【0140】

(参考例1)

30

[ケイ素含有合金の製造]

ケイ素含有合金( $\text{Si}_{80}\text{Sn}_{10}\text{Ti}_{10}$ ) (単位は質量%、以下同じ)を、メカニカルアロイ法により製造した。具体的には、ドイツフリッチュ社製遊星ボールミル装置P-6を用いて、ジルコニア製粉碎ポットにジルコニア製粉碎ボールおよび合金の原料粉末を投入し、600rpm、24時間かけて合金化させ(合金化処理)、その後400rpmで1時間、粉碎処理を実施した。なお、得られたケイ素含有合金(負極活物質)粉末の平均粒子径は0.3 $\mu\text{m}$ であった。

【0141】

[負極の作製]

負極活物質である上記で製造したケイ素含有合金( $\text{Si}_{80}\text{Sn}_{10}\text{Ti}_{10}$ )80質量部と、導電助剤であるアセチレンブラック5質量部と、バインダであるポリアミドイミド15質量部と、を混合し、N-メチルピロリドン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 $\mu\text{m}$ 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。

40

【0142】

[リチウムイオン二次電池(コインセル)の作製]

上記で作製した負極と対極Liとを対向させ、この間にセパレータ(ポリオレフィン、膜厚20 $\mu\text{m}$ )を配置した。次いで、負極、セパレータ、および対極Liの積層体をコインセル(CR2032、材質:ステンレス鋼(SUS316))の底部側に配置した。さ

50

らに、正極と負極との間の絶縁性を保つためガasketを装着し、下記電解液をシリンジにより注入し、スプリングおよびスペーサを積層し、コインセルの上部側を重ねあわせ、かしめることにより密閉して、リチウムイオン二次電池を得た。

【0143】

なお、上記電解液としては、エチレンカーボネート( EC )とジエチルカーボネート( DEC )とを EC : DEC = 1 : 2 (体積比)の割合で混合した有機溶媒に、リチウム塩である六フッ化リン酸リチウム(  $\text{LiPF}_6$  )を 1 mol / L の濃度で溶解させたものを用いた。

【0144】

(参考例2)

ケイ素含有合金の組成を  $\text{Si}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Ti}_{15}$  へと変更したこと以外は、上述した参考例1と同様の手法により、負極活物質、負極およびリチウムイオン二次電池(コインセル)を作製した。なお、得られたケイ素含有合金(負極活物質)粉末の平均粒子径は  $0.3\ \mu\text{m}$  であった。

10

【0145】

(参考例3)

ケイ素含有合金の組成を  $\text{Si}_{59}\text{Sn}_{22}\text{Ti}_{19}$  へと変更し、ケイ素含有合金を作製する際の合金化処理の時間を 25 時間へと変更したこと以外は、上述した参考例1と同様の手法により、負極活物質、負極およびリチウムイオン二次電池(コインセル)を作製した。なお、得られたケイ素含有合金(負極活物質)粉末の平均粒子径は  $0.3\ \mu\text{m}$  であった。

20

【0146】

(参考例4)

ケイ素含有合金を作製する際の合金化処理の時間を 50 時間へと変更したこと以外は、上述した参考例3と同様の手法により、負極活物質、負極およびリチウムイオン二次電池(コインセル)を作製した。なお、得られたケイ素含有合金(負極活物質)粉末の平均粒子径は  $0.3\ \mu\text{m}$  であった。

【0147】

(比較参考例1)

ケイ素含有合金の組成を  $\text{Si}_{90}\text{Ti}_{10}$  へと変更したこと以外は、上述した参考例1と同様の手法により、負極活物質、負極およびリチウムイオン二次電池(コインセル)を作製した。なお、得られたケイ素含有合金(負極活物質)粉末の平均粒子径は  $0.3\ \mu\text{m}$  であった。

30

【0148】

[負極活物質の組織構造の分析]

参考例1~4および比較参考例1のそれぞれにおいて作製した負極活物質(ケイ素含有合金)の組織構造を電子回折法により分析した結果、参考例1~4および比較参考例1のいずれについてもシリサイド相(  $\text{TiSi}_2$  )の結晶性を示す回折スポットおよびハローパターンが観察され、母相であるアモルファス Si 相中に結晶性のシリサイド相が分散した組織構造を有することが確認された。

40

【0149】

また、参考例1~4および比較参考例1のそれぞれにおいて作製した負極活物質(ケイ素含有合金)の結晶構造を X 線回折測定法により分析した。X 線回折測定法に用いた装置および条件は以下の通りである。

【0150】

装置名：リガク社製、X 線回折装置 (SmartLab9kW)

電圧・電流：45 kV・200 mA

X 線波長：CuK 1

ここで、参考例1~4および比較参考例1のそれぞれの負極活物質(ケイ素含有合金)について取得された X 線回折スペクトルを図 3A~図 3E に示す。また、これらの X 線回

50

折スペクトルから得られる  $2\theta = 24 \sim 33^\circ$  の範囲における  $\text{Si}$  の (111) 面の回折ピーク強度  $A$  の値、および  $2\theta = 37 \sim 45^\circ$  の範囲における  $\text{TiSi}_2$  の回折ピーク強度  $B$  の値、並びにこれらの比の値 ( $B/A$ ) を下記の表 1 に示す。なお、この X 線回折分析により、ケイ素含有合金に含まれる  $\text{Ti}$  はすべてシリサイド ( $\text{TiSi}_2$ ) 相として存在していることも確認された。

【0151】

[ サイクル耐久性の評価 ]

上記で作製した各リチウムイオン二次電池 (コインセル) について以下の充放電試験条件に従ってサイクル耐久性評価を行った。

【0152】

( 充放電試験条件 )

- 1) 充放電試験機 : HJ0501SM8A ( 北斗電工株式会社製 )
- 2) 充放電条件 [ 充電過程 ]  $0.3\text{C}$ 、 $2\text{V} \sim 10\text{mV}$  ( 定電流・定電圧モード )  
[ 放電過程 ]  $0.3\text{C}$ 、 $10\text{mV} \sim 2\text{V}$  ( 定電流モード )
- 3) 恒温槽 : PFU-3K ( エスペック株式会社製 )
- 4) 評価温度 :  $300\text{K}$  (  $27^\circ\text{C}$  )。

【0153】

評価用セルは、充放電試験機を使用して、上記評価温度に設定された恒温槽中にて、充電過程 ( 評価用電極への  $\text{Li}$  挿入過程を言う ) では、定電流・定電圧モードとし、 $0.1\text{mA}$  にて  $2\text{V}$  から  $10\text{mV}$  まで充電した。その後、放電過程 ( 評価用電極からの  $\text{Li}$  脱離過程を言う ) では、定電流モードとし、 $0.3\text{C}$ 、 $10\text{mV}$  から  $2\text{V}$  まで放電した。以上の充放電サイクルを 1 サイクルとして、同じ充放電条件にて、初期サイクル ( 1 サイクル ) ~ 50 サイクルまで充放電試験を行った。そして、1 サイクル目の放電容量に対する 50 サイクル目の放電容量の割合 ( 放電容量維持率 [% ] ) を求めた結果を、下記の表 1 に示す。

【0154】

10

20

【表 1】

表 1

	負極活物質	MA 処理時間 (h)	TiSi <sub>2</sub> のピーク強度 B (cps)	Si のピーク強度 A (cps)	ピーク強度比 B/A	50 サイクル後の 放電容量維持率 (%)
参考例 1	Si <sub>80</sub> Sn <sub>10</sub> Ti <sub>10</sub>	24	9750	23550	0.41	57.4
参考例 2	Si <sub>70</sub> Sn <sub>15</sub> Ti <sub>15</sub>	24	14550	16350	0.89	69.8
参考例 3	Si <sub>59</sub> Sn <sub>22</sub> Ti <sub>19</sub>	25	27150	10650	2.55	75.7
参考例 4	Si <sub>59</sub> Sn <sub>22</sub> Ti <sub>19</sub>	50	45600	6450	7.07	96.0
比較参考例 1	Si <sub>90</sub> Ti <sub>10</sub>	24	9000	25200	0.36	43.1

【 0 1 5 5 】

上記表 1 に示す結果から、本発明に係る負極活物質を用いたリチウムイオン電池は、50 サイクル後の放電容量維持率が高い値に維持されており、サイクル耐久性に優れるものであることがわかる。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 5 6 】

(実施例 1)

[ ケイ素含有合金の製造 ]

ケイ素含有合金 ( $\text{Si}_{5.9}\text{Sn}_{2.2}\text{Ti}_{1.9}$ ) (単位は質量%、以下同じ) を、メカニカルアロイ法により製造した。具体的には、ドイツフリッチュ社製遊星ボールミル装置 P-6 を用いて、ジルコニア製粉碎ポットにジルコニア製粉碎ボールおよび合金の原料粉末を投入し、600 rpm、12.5 時間かけて合金化させ (合金化処理)、その後 400 rpm で 1 時間、粉碎処理を実施した。なお、得られたケイ素含有合金 (負極活物質) 粉末の平均粒子径は 0.3  $\mu\text{m}$  であった。

## 【 0 1 5 7 】

[ 負極の作製 ]

負極活物質である上記で製造したケイ素含有合金 ( $\text{Si}_{5.9}\text{Sn}_{2.2}\text{Ti}_{1.9}$ ) 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イミド (ヤング率 3.3 GPa、破断伸び 7.4%) 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。負極スラリーは脱泡混練機 (Thinky AR-100) を用いて作製した。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  $\mu\text{m}$  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。

## 【 0 1 5 8 】

[ リチウムイオン二次電池 (コインセル) の作製 ]

上記で作製した負極と対極 Li とを対向させ、この間にセパレータ (ポリオレフィン、膜厚 20  $\mu\text{m}$ ) を配置した。次いで、負極、セパレータ、および対極 Li の積層体をコインセル (CR2032、材質: ステンレス鋼 (SUS316)) の底部側に配置した。さらに、正極と負極との間の絶縁性を保つためガスケットを装着し、下記電解液をシリンジにより注入し、スプリングおよびスペーサを積層し、コインセルの上部側を重ねあわせ、かしめることにより密閉して、リチウムイオン二次電池を得た。

## 【 0 1 5 9 】

なお、上記電解液としては、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを EC : DEC = 1 : 2 (体積比) の割合で混合した有機溶媒に、リチウム塩である六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を 1 mol/L の濃度で溶解させたものを用いた。

## 【 0 1 6 0 】

(実施例 2)

バインダをポリイミド (ヤング率 5.0 GPa、破断伸び 5.5%) に変更したこと以外は、上述した実施例 1 と同様の手法により、負極およびリチウムイオン二次電池 (コインセル) を作製した。

## 【 0 1 6 1 】

(実施例 3)

バインダをポリイミド (ヤング率 4.4 GPa、破断伸び 12.7%) に変更したこと以外は、上述した実施例 1 と同様の手法により、負極およびリチウムイオン二次電池 (コインセル) を作製した。

## 【 0 1 6 2 】

(実施例 4)

バインダをポリイミド (ヤング率 4.9 GPa、破断伸び 33.8%) に変更したこと以外は、上述した実施例 1 と同様の手法により、負極およびリチウムイオン二次電池 (コインセル) を作製した。

## 【 0 1 6 3 】

(実施例 5)

バインダをポリイミド (ヤング率 4.3 GPa、破断伸び 40.7%) に変更したこと以外は、上述した実施例 1 と同様の手法により、負極およびリチウムイオン二次電池 (コ

10

20

30

40

50

インセル)を作製した。

【0164】

(比較例1)

バインダをポリイミド(ヤング率3.0GPa、破断伸び29.7%)に変更したこと以外は、上述した実施例1と同様の手法により、負極およびリチウムイオン二次電池(コインセル)を作製した。

【0165】

[負極活物質の組織構造の分析]

実施例1で作製した負極活物質(ケイ素含有合金)の組織構造を電子回折法により分析した結果、シリサイド相( $TiSi_2$ )の結晶性を示す回折スポットおよびハローパターンが観察され、母相であるアモルファスSi相中に結晶性のシリサイド相が分散した組織構造を有することが確認された。

10

【0166】

また、実施例1において作製した負極活物質(ケイ素含有合金)の結晶構造をX線回折測定法により分析した。X線回折測定法に用いた装置および条件は以下の通りである。

【0167】

装置名：リガク社製、X線回折装置(SmartLab9kW)

電圧・電流：45kV・200mA

X線波長：CuK $\alpha$ 1

ここで、実施例1の負極活物質(ケイ素含有合金)について取得されたX線回折スペクトルから得られる $2\theta = 24 \sim 33^\circ$ の範囲におけるSiの(111)面の回折ピーク強度Aの値、および $2\theta = 37 \sim 45^\circ$ の範囲における $TiSi_2$ の回折ピーク強度Bの値、並びにこれらの比の値(B/A)を下記の表2に示す。なお、このX線回折分析により、ケイ素含有合金に含まれるTiはすべてシリサイド( $TiSi_2$ )相として存在していることも確認された。

20

【0168】

【表2】

表2

負極活物質	MA 処理時間 (h)	$TiSi_2$ のピーク強度 B(cps)	Siのピーク強度 A(cps)	ピーク強度比 B/A
$Si_{59}Sn_{22}Ti_{19}$	12.5	40556	43610	0.93

30

【0169】

[バインダのヤング率および破断伸びの測定]

各実施例および比較例で用いたバインダをNMP溶媒に溶解させ、ガラス基板上にキャスト成膜することによって、厚さ50 $\mu$ mの薄膜を作製した。作製後、真空中350、10分の焼成処理を行い、評価薄膜とした。

【0170】

この評価薄膜を用いて、JIS K 7163に規定される引張試験方法に準じてバインダのヤング率および破断伸びを測定した。

40

【0171】

引張試験条件は以下の通りとした；

引張試験機：マイクロサーボ疲労試験器 HMT-500-NM-10(島津製作所製)

引張試験片形状：JIS K 7163のダンベル形状

3)測定温度：室温(25)

4)試験速度：1mm/min

5)掴み間距離：20mm。

【0172】

[サイクル耐久性の評価]

50

上記で作製した各リチウムイオン二次電池（コインセル）について以下の充放電試験条件に従ってサイクル耐久性評価を行った。

【0173】

（充放電試験条件）

- 1) 充放電試験機：HJ0501SM8A（北斗電工株式会社製）
- 2) 充放電条件 [ 充電過程 ] 0.3C、2V 10mV（定電流・定電圧モード）  
[ 放電過程 ] 0.3C、10mV 2V（定電流モード）
- 3) 恒温槽：PFU-3K（エスペック株式会社製）
- 4) 評価温度：300K（27℃）。

【0174】

評価用セルは、充放電試験機を使用して、上記評価温度に設定された恒温槽中にて、充電過程（評価用電極へのLi挿入過程をいう）では、定電流・定電圧モードとし、0.1mAにて2Vから10mVまで充電した。その後、放電過程（評価用電極からのLi脱離過程をいう）では、定電流モードとし、0.3C、10mVから2Vまで放電した。以上の充放電サイクルを1サイクルとして、同じ充放電条件にて、初期サイクル（1サイクル）～100サイクルまで充放電試験を行った。そして、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の割合（放電容量維持率 [% ]）を求めた結果を、下記の表3、図4、5に示す。

【0175】

【表 3】

表 3

	負極活物質	バイнда				充放電試験			
		重量平均分子量 (Mw)	数平均分子量 (Mn)	ヤング率 (GPa)	破断伸び (%)	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	充放電効率 (%)	放電容量維持率 (%)
実施例 1	Si <sub>59</sub> Sn <sub>22</sub> Ti <sub>19</sub>	24000	13000	3.3	7.4	1149.1	869.5	75.7	71.0
実施例 2	Si <sub>59</sub> Sn <sub>22</sub> Ti <sub>19</sub>	25000	13000	5.0	5.5	1185.0	868.9	73.3	80.5
実施例 3	Si <sub>59</sub> Sn <sub>22</sub> Ti <sub>19</sub>	24000	13000	4.4	12.7	1219.9	917.9	75.2	83.3
実施例 4	Si <sub>59</sub> Sn <sub>22</sub> Ti <sub>19</sub>	15000	8000	4.9	33.8	1223.8	900.8	73.6	88.4
実施例 5	Si <sub>59</sub> Sn <sub>22</sub> Ti <sub>19</sub>	28000	15000	4.3	40.7	1177.1	861.8	73.2	90.2
比較例 1	Si <sub>59</sub> Sn <sub>22</sub> Ti <sub>19</sub>	25000	13000	3.0	29.7	1084.7	820.4	75.6	13.9

【 0 1 7 6 】

上記表 1、2、図 3、4 に示す結果から、特定の構造および組成を有するケイ素含有合金を負極活物質として用い、ヤング率が 3.3 GPa 以上のバイндаを用いた本発明に係る負極を用いたリチウムイオン電池は、100 サイクル後の放電容量維持率が高い値に維

10

20

30

40

50

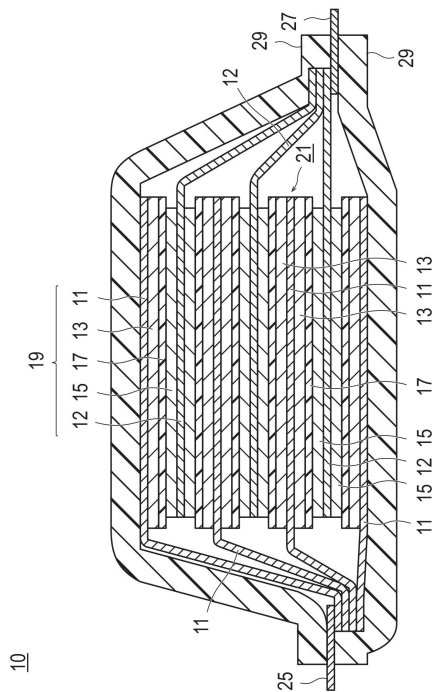
持されており、サイクル耐久性に優れるものであることがわかる。なかでも、バインダの破断伸びが10%以上である実施例3~5では特に良好な放電容量維持率が得られた。

【符号の説明】

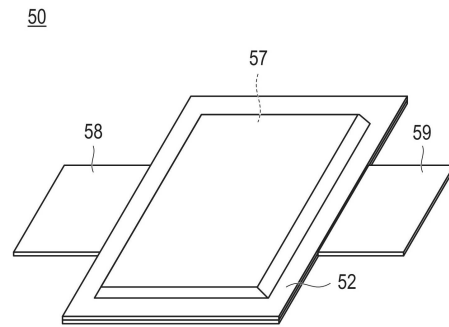
【0177】

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

【図1】

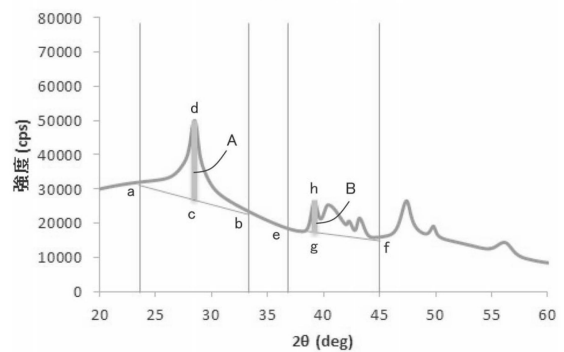


【図2】



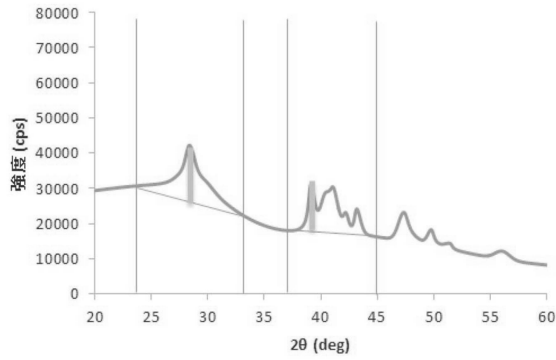
【図3A】

Si80Sn10Ti10\_24h（参考例1）



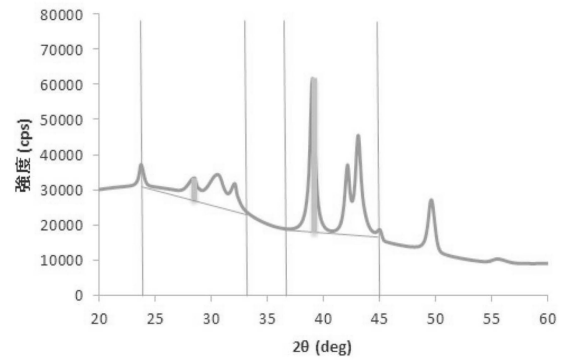
【 図 3 B 】

Si70Sn15Ti15\_24h (参考例 2)



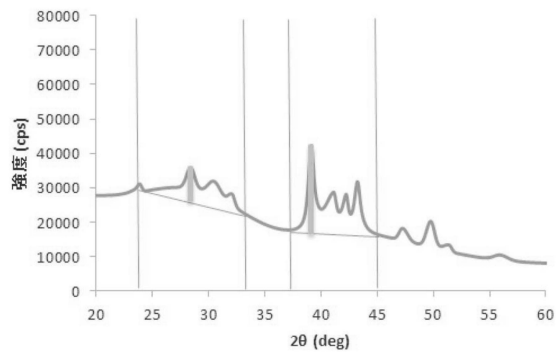
【 図 3 D 】

Si59Sn22Ti19\_50h (参考例 4)



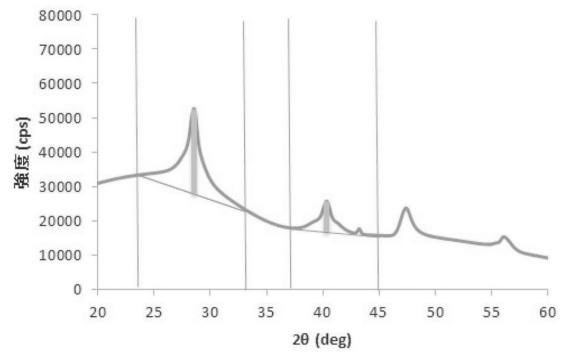
【 図 3 C 】

Si59Sn22Ti19\_25h (参考例 3)

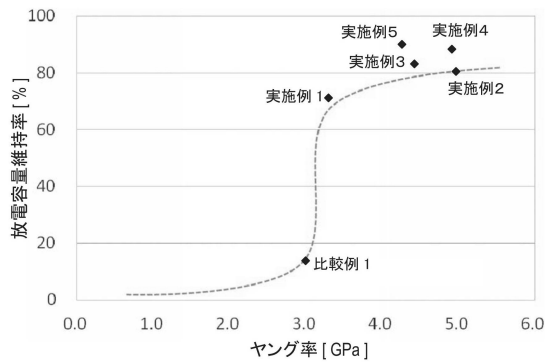


【 図 3 E 】

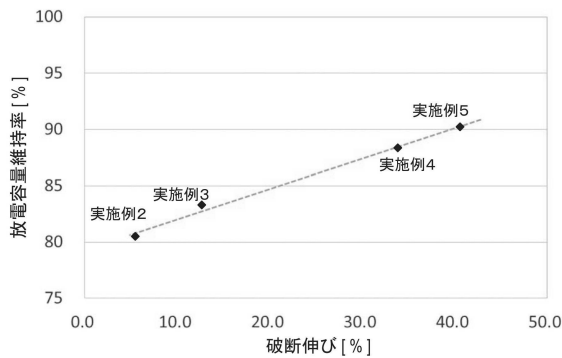
Si90Ti10\_24h (比較参考例 1)



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 千葉 啓貴  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 蕪木 智裕  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 国際公開第2014/080888(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/134

H01G 11/50

H01M 4/38

H01M 4/62