



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104854735 B

(45)授权公告日 2018.05.08

(21)申请号 201380061226.6

(22)申请日 2013.11.19

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104854735 A

(43)申请公布日 2015.08.19

(30)优先权数据
2012-256941 2012.11.22 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.05.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/081129 2013.11.19

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/080891 JA 2014.05.30

(73)专利权人 日产自动车株式会社
地址 日本神奈川县

(72)发明人 渡边学 三木文博 真田贵志
千叶启贵

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
H01M 4/134(2006.01)
H01M 4/133(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/38(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 4/64(2006.01)

(56)对比文件
JP 特开2007-305424 A,2007.11.22,说明书第0008、0043-0047段.

US 2011/0052985 A1,2011.03.03,说明书第0015、0075、0080、0166段.

JP 特开2007-149604 A,2007.06.14,明书第0006-0014、0034、0040段.

CN 102598369 A,2012.07.18,说明书第0014-0017、0030、0061、0094-0105段.

审查员 司莉敏

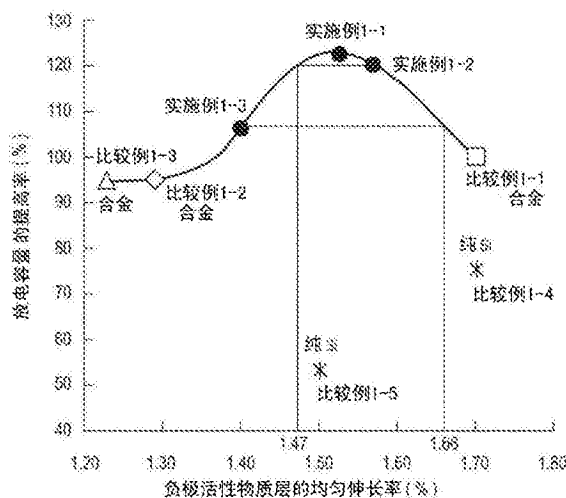
权利要求书2页 说明书48页 附图17页

(54)发明名称

电气设备用负极、及使用其的电气设备

(57)摘要

提供维持高循环特性、且初始容量也高、表现出平衡良好的特性的Li离子二次电池等电气设备用负极。一种电气设备用负极,其特征在于,其具有集电体、以及配置于前述集电体的表面的包含负极活性物质、导电助剂和粘结剂的电极层,前述负极活性物质包含下述式(1): $Si_xTi_yM_zA_a$ (上述式(1)中,M为选自Ge、Sn、Zn、以及它们的组合组成的组中的至少1种金属,前述A为不可避免的杂质,x、y、z和a表示质量%的值,此时, $0 < x < 100, 0 < y < 100, 0 < z < 100$,并且 $0 \leq a < 0.5, x+y+z+a=100$ 。)所示的合金,并且电极层的伸长率(δ)为 $1.29\% < \delta < 1.70\%$ 。



1. 一种锂离子二次电池用负极,其特征在于,其具有集电体、以及配置于所述集电体的表面的包含负极活性物质、导电助剂和粘结剂的电极层,

所述负极活性物质包含下述式(1)所示的合金,



上述式(1)中,

M为Ge,

所述A为不可避免的杂质,

x、y、z和a表示质量%的值,此时,x为17以上且77以下,y为20以上且低于83,z为3以上且63以下,并且 $0 \leq a < 0.5$, $x+y+z+a=100$,

并且,具有链状或纤维状的导电助剂,电极层的伸长率(δ)为 $1.29\% < \delta < 1.70\%$,

所述电极层的伸长率(δ)为根据JIS K 7163(1994年)的拉伸试验方法测定得到的值。

2. 一种锂离子二次电池用负极,其特征在于,其具有集电体、以及配置于所述集电体的表面的包含负极活性物质、导电助剂和粘结剂的电极层,

所述负极活性物质包含下述式(1)所示的合金,



上述式(1)中,

M为Sn,

所述A为不可避免的杂质,

x、y、z和a表示质量%的值,此时,x、y和z满足下述数学式(1)或(2), $x+y+z+a=100$,

$$35 \leq x \leq 78, 0 < y \leq 37, 7 \leq z \leq 24 \quad (1)$$

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

并且,具有链状或纤维状的导电助剂,电极层的伸长率(δ)为 $1.29\% < \delta < 1.70\%$,

所述电极层的伸长率(δ)为根据JIS K 7163(1994年)的拉伸试验方法测定得到的值。

3. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极,其特征在于,所述电极层的伸长率(δ)为 $1.40\% \leq \delta < 1.70\%$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极,其特征在于,所述电极层的伸长率(δ)为 $1.40\% \leq \delta \leq 1.66\%$ 。

5. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极,其特征在于,所述电极层的伸长率(δ)为 $1.40\% \leq \delta \leq 1.57\%$ 。

6. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极,其特征在于,所述电极层的伸长率(δ)为 $1.47\% \leq \delta \leq 1.57\%$ 。

7. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极,其特征在于,所述电极层的伸长率(δ)为 $1.53\% \leq \delta \leq 1.57\%$ 。

8. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极,其特征在于,所述粘结剂包含具有大于1.00GPa且低于7.40GPa的E弹性模量的树脂,

所述E弹性模量的值为根据JIS K 7163(1994年)的拉伸试验方法测定得到的值。

9. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极,其特征在于,所述集电体的弹性伸长率为1.30%以上,

所述集电体的弹性伸长率(%)为根据JIS K 6251(2010年)的拉伸试验方法在25℃下

测定得到的值。

10. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极,其特征在于,所述负极活性物质是所述式(1)所示的合金与碳系材料混合而成的。

11. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池用负极,其中,所述y为68以下。

12. 根据权利要求11所述的锂离子二次电池用负极,其中,所述x为50以下。

13. 根据权利要求12所述的锂离子二次电池用负极,其中,所述x为46以下,所述y为51以上,所述z为32以下。

14. 根据权利要求2所述的锂离子二次电池用负极,其中,所述M为Sn,

所述x、y和z满足下述数学式(3)或(4):

$$35 \leq x \leq 78, 7 \leq y \leq 37, 7 \leq z \leq 24 \quad (3)$$

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

15. 根据权利要求14所述的锂离子二次电池用负极,其中,所述M为Sn,

所述x、y和z满足下述数学式(5)或(6):

$$35 \leq x \leq 68, 18 \leq y \leq 37, 7 \leq z \leq 24 \quad (5)$$

$$39 \leq x \leq 52, 7 \leq y \leq 20, 35 \leq z \leq 51 \quad (6)。$$

16. 根据权利要求15所述的锂离子二次电池用负极,其中,所述M为Sn,

所述x、y和z满足下述数学式(7):

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

17. 一种锂离子二次电池,其包含权利要求1~16中任一项所述的锂离子二次电池用负极。

电气设备用负极、及使用其的电气设备

技术领域

[0001] 本发明涉及电气设备用负极、及使用其的电气设备。本发明的电气设备用负极及使用其的电气设备例如可以作为二次电池、电容器等用于电动汽车、燃料电池车及混合动力电动汽车等车辆的发动机等的驱动用电源、辅助电源。

背景技术

[0002] 近年来,为了应对大气污染、全球变暖,迫切期望二氧化碳量的降低。汽车行业中,电动汽车(EV)、混合动力电动汽车(HEV)的引入所带来的二氧化碳排出量的降低备受期待,掌握它们的实用化的关键的发动机驱动用二次电池等电气设备的开发正在积极进行。

[0003] 作为发动机驱动用二次电池,与移动电话、笔记本电脑等所使用的民用锂离子二次电池相比,要求极具有高的功率特性、以及高能量。因此,在所有电池中具有最高的理论能量的锂离子二次电池备受关注,现在正迅速地进行开发。

[0004] 锂离子二次电池通常具有如下的构成:使用粘结剂将正极活性物质等涂布于正极集电体的两面而成的正极与使用粘结剂将负极活性物质等涂布于负极集电体的两面而成的负极隔着电解质层而被连接,并容纳于电池外壳中。

[0005] 一直以来,锂离子二次电池的负极使用在充放电循环的寿命、成本方面有利的碳/石墨系材料。但是,碳/石墨系的负极材料由于通过锂离子在石墨晶体中的吸藏/释放而进行充放电,因此存在得不到由最大锂导入化合物即 LiC_6 得到的理论容量 372mAh/g 以上的充放电容量这样的缺点。因此,难以利用碳/石墨系负极材料得到满足车辆用途的实用化水平的容量、能量密度。

[0006] 另一方面,负极使用了与Li进行合金化的材料的电池与现有的碳/石墨系负极材料相比,能量密度提高,因此作为车辆用途的负极材料受到期待。例如,Si材料在充放电中像下述的反应式(1)这样每 1mol 中吸藏释放 4.4mol 的锂离子,对于 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5(=\text{Li}_{4.4}\text{Si})$,理论容量为 2100mAh/g 。进而,以每单位重量Si计而算出时,具有 3200mAh/g (参见参考例C的比较参考例34)的初始容量。



[0008] 然而,负极使用了与Li进行合金化的材料的锂离子二次电池在充放电时在负极的膨胀收缩大。例如,关于吸藏Li离子时的体积膨胀,石墨材料的情况下约为1.2倍,而Si材料的情况下,Si与Li进行合金化时,自非晶状态向晶体状态转变,发生较大的体积变化(约4倍),因此,存在降低电极的循环寿命的问题。另外,Si负极活性物质的情况下,容量与循环耐久性为折衷的关系,存在难以表现出高容量且使高循环耐久性提高这样的问题。

[0009] 为了解决这种问题,提出了包含具有式: $\text{Si}_x\text{M}_y\text{Al}_z$ 的非晶合金的锂离子二次电池用的负极活性物质(例如,参见专利文献1)。此处,式中 x 、 y 、 z 表示原子百分比值, $x+y+z=100$, $x \geq 55$, $y < 22$, $z > 0$,M为包含Mn、Mo、Nb、W、Ta、Fe、Cu、Ti、V、Cr、Ni、Co、Zr和Y中至少1种的金属。上述专利文献1中记载的发明中,段落“0018”中记载了通过使金属M的含量为最小限,从而除了高容量之外还表现出良好的循环寿命。

- [0010] 现有技术文献
[0011] 专利文献
[0012] 专利文献1:日本特表2009-517850号公报

发明内容

[0013] 发明要解决的问题

[0014] 然而,使用上述专利文献1中记载的具有式: $\text{Si}_x\text{M}_y\text{Al}_z$ 的非晶合金的负极的锂离子二次电池的情况下,虽然能够表现出良好的循环特性,但是初始容量并不能称之为充分。另外,循环特性也不能称为充分。

[0015] 所以,本发明的目的在于提供维持高循环特性、且初始容量也高、表现出平衡良好的特性的Li离子二次电池等的电气设备用负极。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人等发现,通过应用3元系的Si-Ti-M系的合金作为负极活性物质材料,并且将电极层(负极活性物质层)的伸长率设定为规定范围,从而能够解决上述问题,并基于该见解完成了本发明。

附图说明

[0018] 图1为示意性地表示本发明的电气设备的代表性的一个实施方式即层叠型的扁平的非双极型锂离子二次电池的概要的截面示意图。

[0019] 图2为示意性地表示本发明的电气设备的代表性的实施方式即层叠型的扁平的锂离子二次电池的外观的立体图。

[0020] 图3为将构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Ti-Ge系合金的组成范围、以及参考例A中成膜的合金成分作图并示出的3元组成图。

[0021] 图4为示出构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Ti-Ge系合金的适宜的组成范围的3元组成图。

[0022] 图5为示出构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Ti-Ge系合金的更适宜的组成范围的3元组成图。

[0023] 图6为示出构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Ti-Ge系合金的进一步适宜的组成范围的3元组成图。

[0024] 图7为示出构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Ti-Ge系合金的更进一步适宜的组成范围的3元组成图。

[0025] 图8为将构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Ti-Sn系合金的组成范围、以及参考例B中成膜的合金成分作图并示出的3元组成图。

[0026] 图9为示出构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Ti-Sn系合金的适宜的组成范围的3元组成图。

[0027] 图10为示出构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Ti-Sn系合金的更适宜的组成范围的3元组成图。

[0028] 图11为示出构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Ti-Sn系合金的进一步适宜的组成范围的3元组成图。

[0029] 图12为示出参考例B中参考例19~44和比较参考例14~27得到的电池的负极活性物质合金组成对初始放电容量造成的影响的图。

[0030] 图13为示出参考例B中参考例19~44和比较参考例14~27得到的电池的负极活性物质合金组成对第50个循环的放电容量维持率造成的影响的图。

[0031] 图14为示出参考例B中参考例19~44和比较参考例14~27得到的电池的负极活性物质合金组成对第100个循环的放电容量维持率造成的影响的图。

[0032] 图15为将使用参考例C中参考例45~56和参考比较例28~40的负极的电池的第1个循环的放电容量 (mAhg) 根据容量的大小标记颜色 (标记深浅) 而作图得到的Si-Ti-Zn系的3元系合金的组成图。

[0033] 图16为将使用参考例C中参考例45~56和参考比较例28~40的负极的电池的第50个循环的放电容量维持率 (%) 根据放电容量维持率的大小标记颜色 (标记深浅) 而作图得到的Si-Ti-Zn系的3元系合金的组成图。

[0034] 图17为参考例C中在图15的Si-Ti-Zn系的3元系合金的组成图中将参考例45~56和参考比较例28~40的Si-Ti-Zn合金样品的组成范围标记颜色 (标记深浅) 而围起来的附图。图中, $0.38 \leq \text{Si (wt\%/100)} < 1.00, 0 < \text{Ti (wt\%/100)} < 0.62, 0 < \text{Zn (wt\%/100)} < 0.62$ 。

[0035] 图18为参考例C中在图15的Si-Ti-Zn系的3元系合金的组成图中将参考例45~56和参考比较例28~40的Si-Ti-Zn合金样品当中优选的组成范围标记颜色 (标记深浅) 而围起来的附图。图中, $0.38 \leq \text{Si (wt\%/100)} < 1.00, 0 < \text{Ti (wt\%/100)} \leq 0.42, 0 < \text{Zn (wt\%/100)} \leq 0.39$ 。

[0036] 图19为参考例C中在图16的Si-Ti-Zn系的3元系合金的组成图中将参考例45~56和参考比较例28~40的Si-Ti-Zn合金样品当中更优选的组成范围标记颜色 (标记深浅) 而围起来的附图。图中, $0.38 \leq \text{Si (wt\%/100)} \leq 0.72, 0.08 \leq \text{Ti (wt\%/100)} \leq 0.42, 0.12 \leq \text{Zn (wt\%/100)} \leq 0.39$ 。

[0037] 图20为参考例C中在图16的Si-Ti-Zn系的3元系合金的组成图中将参考例45~56和参考比较例28~40的Si-Ti-Zn合金样品当中特别优选的组成范围标记颜色 (标记深浅) 而围起来的附图。图中, $0.38 \leq \text{Si (wt\%/100)} \leq 0.61, 0.19 \leq \text{Ti (wt\%/100)} \leq 0.42, 0.12 \leq \text{Zn (wt\%/100)} \leq 0.35$ 。

[0038] 图21为参考例C中在图16的Si-Ti-Zn系的3元系合金的组成图中将参考例45~56和参考比较例28~40的Si-Ti-Zn合金样品当中尤其优选的组成范围标记颜色 (标记深浅) 地围起来的附图。图中, $0.47 \leq \text{Si (wt\%/100)} \leq 0.53, 0.19 \leq \text{Ti (wt\%/100)} \leq 0.21, 0.26 \leq \text{Zn (wt\%/100)} \leq 0.35$ 。

[0039] 图22为表示参考例C中进行的、使用纯Si、Si-Ti系的2元系合金、Si-Ti-Zn系的3元系合金的各样品的电池的第1个循环 (初始循环) 的放电过程中的dQ/dV曲线的附图。

[0040] 图23为表示实施例电极层的伸长率与放电容量提高率的关系的附图。

[0041] 图24为表示实施例电极层中所含的粘结剂的E弹性模量与电池的放电容量提高率的关系的附图。

[0042] 图25为示出实施例中负极集电体的弹性伸长率与电池的放电容量提高率的关系的曲线。

[0043] 图26为示出实施例中的Si合金的含有率与能量密度或放电容量维持率的关系的

附图。

具体实施方式

[0044] 以下边参照附图边说明本发明的电气设备用负极及使用其而成的电气设备的实施方式。但是,本发明的保护范围应当根据权利要求书的记载而定,不仅限于以下的形态。需要说明的是,附图的说明中对同一元件标记同一符号,省略重复的说明。另外,附图的尺寸比率有时为了便于说明而进行了夸张,与实际的比率不同。

[0045] 本发明的电气设备用负极具有集电体、以及配置于前述集电体的表面的包含负极活性物质、导电助剂和粘结剂的电极层。进而,前述负极活性物质的特征在于,其包含下述式(1)所示的合金(以下也简称为“合金”或“Si合金”),并且电极层的伸长率(δ)为 $1.29\% < \delta < 1.70\%$ 的范围。

[0046] $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{M}_z\text{A}_a$ (1)

[0047] 上述式(1)中,M为选自由Ge、Sn、Zn、以及它们的组合组成的组中的至少1种金属。前述A为不可避免的杂质。前述x、y、z和a表示质量%的值,此时, $0 < x < 100$, $0 < y < 100$, $0 < z < 100$,并且 $0 \leq a < 0.5$, $x+y+z+a=100$ 。

[0048] 根据本发明,Si与Li进行合金化时,应用3元系的Si-Ti-M系的合金,从而可得到抑制非晶-晶体的相变并提高循环寿命这样的作用。进而,将电极层的伸长率设定为规定范围。此处,通过使电极层的伸长率大于规定范围的下限,从而对于由充放电造成的负极活性物质的膨胀/收缩所引起的体积变化,活性物质以外的电极构成要素能够追随,能够抑制电极整体的体积变化。另外,通过使电极层的伸长率小于规定范围的上限,从而能够抑制电极层的伸长率阻碍伴随充放电的锂离子向负极活性物质的反应(嵌入/脱嵌)。作为这种复合作用的结果,本发明的负极可得到初始容量也高、具有高容量/高循环耐久性、尤其是高放电容量提高率这样的有用的效果。

[0049] 以下,使用附图说明可应用本发明的电气设备用的负极的电气设备的基本构成。本实施方式中,作为电气设备以锂离子二次电池为例进行说明。需要说明的是,本发明中,“电极层”是指,包含负极活性物质、导电助剂和粘结剂的合剂层,本说明书的说明中有时也称为“负极活性物质层”。同样地,有时也将正极侧的电极层称为“正极活性物质层”。

[0050] 首先,对于本发明的电气设备用负极的代表性的一个实施方式即锂离子二次电池用的负极以及使用其而成的锂离子二次电池,电池单元(单电池层)的电压大,能够达成高能量密度、高功率密度。因此,使用本实施方式的锂离子二次电池用的负极而成的锂离子二次电池作为车辆的驱动电源用、辅助电源用是优异的。其结果,可以适宜地作为车辆的驱动电源用等的锂离子二次电池而利用。除此之外,还可以充分用于移动电话等移动设备用的锂离子二次电池。

[0051] 即,作为本实施方式的对象锂离子二次电池只要使用以下说明的本实施方式的锂离子二次电池用的负极而成即可,关于其它的技术特征,并没有特别限制。

[0052] 例如,以形态/结构区别上述锂离子二次电池时,可以应用于层叠型(扁平型)电池、卷绕型(圆筒型)电池等现有公知的任意形态/结构。通过采用层叠型(扁平型)电池结构,从而能够利用简单的热压接等密封技术确保长期可靠性,在成本方面、操作性的方面是有利的。

[0053] 另外,以锂离子二次电池内的电连接形态(电极结构)来看时,可以应用于非双极型(内部并联型)电池和双极型(内部串联型)电池中的任一种。

[0054] 以锂离子二次电池内的电解质层的种类区别时,可以应用于电解质层使用非水系的电解液等溶液电解质的溶液电解质型电池、电解质层使用高分子电解质的聚合物电池等现有公知的任意电解质层的类型。该聚合物电池进一步分为:使用高分子凝胶电解质(也简称为凝胶电解质)的凝胶电解质型电池、使用高分子固体电解质(也简称为聚合物电解质)的固体高分子(全固体)型电池。

[0055] 因此,以下的说明中,对于使用本实施方式的锂离子二次电池用的负极而成的非双极型(内部并联型)锂离子二次电池,使用附图进行简单说明。但是,本实施方式的锂离子二次电池的保护范围并不受这些的限制。

[0056] <电池的整体结构>

[0057] 图1为示意性地表示本发明的电气设备的代表性的一个实施方式即扁平型(层叠型)的锂离子二次电池(以下也简称为“层叠型电池”)的整体结构的截面示意图。

[0058] 如图1所示,本实施方式的层叠型电池10具有如下的结构:实际上进行充放电反应的大致为矩形的发电元件21被密封在作为外壳体的层压片29的内部。此处,发电元件21具有:将在正极集电体11的两面配置有正极活性物质层13的正极、电解质层17、以及在负极集电体12的两面配置有负极活性物质层15的负极层叠而成的构成。具体而言,使1个正极活性物质层13和与其邻接的负极活性物质层15夹着电解质层17对置,依次层叠负极、电解质层和正极。

[0059] 由此,邻接的正极、电解质层、以及负极构成1个单电池层19。因此,可以说图1中示出的层叠型电池10具有通过层叠多个单电池层19来进行电并联而形成的构成。需要说明的是,位于发电元件21的两最外层的最外层的正极集电体均仅在单面配置有正极活性物质层13,但也可以在两面设置有活性物质层。即,也可以不制造仅在单面设有活性物质层的最外层专用的集电体,而是将在两面具有活性物质层的集电体直接用作最外层的集电体。另外,也可以通过将正极和负极的配置与图1颠倒,从而使最外层的负极集电体位于发电元件21的两最外层,在该最外层的负极集电体的单面或两面配置有负极活性物质层。

[0060] 正极集电体11和负极集电体12具有如下的结构:分别安装与各电极(正极和负极)导通的正极集电板25和负极集电板27,使其夹在层压片29的端部,向层压片29的外部导出。正极集电板25和负极集电板27也可以分别根据需要而借助正极引线和负极引线(未图示)通过超声波焊接、电阻焊接等安装于各电极的正极集电体11和负极集电体12。

[0061] 上述说明的锂离子二次电池在负极具有特征,所述负极包含3元系的Si-Ti-M系的合金作为负极活性物质,进而负极活性物质层的伸长率(δ)为 $1.29\% < \delta < 1.70\%$ 的范围。以下对包括该负极的、电池的主要构成构件进行说明。

[0062] <活性物质层>

[0063] 活性物质层13或15包含活性物质,根据需要进一步包含其它添加剂。

[0064] [正极活性物质层]

[0065] 正极活性物质层13包含正极活性物质。

[0066] (正极活性物质)

[0067] 作为正极活性物质,例如可列举出锂-过渡金属复合氧化物、锂-过渡金属磷酸化

合物、锂-过渡金属硫酸化合物、固溶体系、3元系、NiMn系、NiCo系、尖晶石Mn系等。

[0068] 作为锂-过渡金属复合氧化物,例如可列举出 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 及它们的过渡金属的一部分被其它元素置换而成的物质等。

[0069] 作为固溶体系,可列举出 $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{NO}_3$ ($0 < x < 1$, M是平均氧化状态为3+的1种以上的过渡金属, N是平均氧化状态为4+的1种以上的过渡金属)、 $\text{LiRO}_2\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ (R=Ni、Mn、Co、Fe等过渡金属元素)等。

[0070] 作为3元系,可列举出镍·钴·锰系(复合)正极材料等。

[0071] 作为NiMn系,可列举出 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等。

[0072] 作为NiCo系,可列举出 $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$ 等。

[0073] 作为尖晶石Mn系,可列举出 LiMn_2O_4 等。

[0074] 根据情况,也可以组合使用2种以上的正极活性物质。优选的是,从容量、功率特性的观点出发,使用锂-过渡金属复合氧化物作为正极活性物质。此外,当然也可以使用上述以外的正极活性物质。在体现活性物质各自的固有效果上最佳的粒径不同时,将在体现各自的固有效果上最佳的粒径彼此共混来使用即可,不必使所有活性物质的粒径均匀化。

[0075] 对正极活性物质层13中所含的正极活性物质的平均粒径没有特别限制,从高功率化的观点出发优选为 $1\sim 30\mu\text{m}$ 、更优选为 $5\sim 20\mu\text{m}$ 。需要说明的是,本说明书中,“粒径”是指,使用扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)等观察手段观察到的活性物质颗粒(观察面)的轮廓线上的任意2点间的距离中最大的距离。另外,本说明书中,“平均粒径”的值采用使用扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)等观察手段,以几个~几十个视场中观察到的颗粒的粒径的平均值的形式算出的值。其它构成成分的粒径、平均粒径也可以同样定义。

[0076] (正极用粘结剂)

[0077] 正极活性物质层包含粘结剂。作为正极活性物质层中使用的粘结剂,没有特别限定,例如可列举出以下的材料。可列举出聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚醚腈(PEN)、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、纤维素、羧甲基纤维素(CMC)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯、苯乙烯·丁二烯橡胶(SBR)、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯·丙烯橡胶、乙烯·丙烯·二烯共聚物、苯乙烯·丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物及其氢化物、苯乙烯·异戊二烯·苯乙烯嵌段共聚物及其氢化物等热塑性高分子、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯·六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯·全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、乙烯·四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)、乙烯·三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)、聚氟乙烯(PVF)等氟树脂、偏二氟乙烯-六氟丙烯系氟橡胶(VDF-HFP系氟橡胶)、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯系氟橡胶(VDF-HFP-TFE系氟橡胶)、偏二氟乙烯-五氟丙烯系氟橡胶(VDF-PFP系氟橡胶)、偏二氟乙烯-五氟丙烯-四氟乙烯系氟橡胶(VDF-PFP-TFE系氟橡胶)、偏二氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯系氟橡胶(VDF-PFMVE-TFE系氟橡胶)、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯系氟橡胶(VDF-CTFE系氟橡胶)等偏二氟乙烯系氟橡胶、环氧树脂等。其中,更优选为聚偏二氟乙烯、聚酰亚胺、苯乙烯·丁二烯橡胶、羧甲基纤维素、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺。这些适宜的粘结剂的耐热性优异,而且电势窗非常宽,在正极电位、负极电位两者下稳定,可以用于活性物质层。这些粘结剂可

以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0078] 正极活性物质层中所含的粘结剂的含量只要是能够将正极活性物质粘结的量就没有特别限定,相对于正极活性物质层,优选为0.5~15质量%、更优选为1~10质量%。

[0079] 作为正极活性物质层中可以包含的其它添加剂,例如可列举出导电助剂、电解质盐(锂盐)、离子传导性聚合物等。

[0080] (正极用导电助剂)

[0081] 正极活性物质层包含导电助剂。此处所说的正极用导电助剂是指,为了提高正极活性物质层的导电性而配混的添加物。作为该导电助剂,可列举出短链状炭黑(短链状乙炔黑等)、长链状炭黑(长链状乙炔黑)、科琴黑(炉法炭黑)、槽法炭黑、热裂炭黑等炭黑、天然石墨、人造石墨等石墨(graphite)等碳粉末;气相法碳纤维或液相法碳纤维(碳纳米管(CNT)、石墨纤维等)、碳纳米纤维等碳纤维(carbon fibre);VULCAN、BLACK-PEARL、碳纳米角、碳纳米空心球、硬碳、富勒烯、膨胀石墨等碳材料,但并不限于这些这是不言而喻的。需要说明的是,上述碳纤维为CNT、碳纤维(石墨状、硬碳状等(根据合成时的燃烧温度而变化)),但它们可以通过液相法合成也可以通过气相法合成。通过使正极活性物质层包含导电助剂,从而有效地形成正极活性物质层的内部的3维的电子(导电性)网络,可以有助于电池的功率特性的提高。

[0082] 向正极活性物质层中混入的导电助剂的含量相对于正极活性物质层的总量为1质量%以上、更优选为3质量%以上、进一步优选为5质量%以上的范围。另外,向正极活性物质层中混入的导电助剂的含量相对于正极活性物质层的总量为15质量%以下、更优选为10质量%以下、进一步优选为7质量%以下的范围。活性物质自身的电子导电性低,利用导电助剂的量将能够降低电极电阻的正极活性物质层中的导电助剂的配混比(含量)规定为上述范围内,从而表现出以下的效果。即,不阻碍电极反应,能够充分保障电子导电性,能够抑制由电极密度的降低造成的能量密度的降低,乃至能够实现由电极密度的提高带来的能量密度的提高。

[0083] 另外,也可以使用兼具上述导电助剂和粘结剂的功能的导电性粘结剂来代替这些导电助剂和粘结剂,或者也可以与这些导电助剂和粘结剂中一者乃至两者组合使用。作为导电性粘结剂,可以使用已市售的TAB-2(宝泉株式会社制造)。

[0084] (正极活性物质层的制法)

[0085] 正极(正极活性物质层)除了通常的涂布(coating)浆料的方法之外也可以通过混炼法、溅射法、蒸镀法、CVD法、PVD法、离子镀法和喷镀法中的任意方法来形成。

[0086] [负极活性物质层]

[0087] 负极活性物质层15的特征在于,作为负极活性物质包含3元系的Si-Ti-M系的合金,进而负极活性物质层的伸长率(δ)为 $1.29\% < \delta < 1.70\%$ 的范围。通过应用本实施方式的负极活性物质层,从而成为具有高容量/高循环耐久性的良好的锂离子二次电池用负极。另外,通过使用具有本实施方式的负极活性物质层的负极,从而成为高容量且循环耐久性、尤其是放电容量提高率优异的具有良好的电池特性的锂离子二次电池。

[0088] (负极活性物质)

[0089] 本实施方式中,用作负极活性物质的3元系的Si-Ti-M系的合金由下述化学式(1)表示。

[0090] $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{M}_z\text{A}_a$ (1)

[0091] 上述式(1)中,M为选自由Ge、Sn、Zn、以及它们的组合组成的组中的至少1种金属。另外,A为不可避免的杂质。进而,x、y、z和a表示质量%的值,此时, $0 < x < 100$, $0 < y < 100$, $0 < z < 100$,并且 $0 \leq a < 0.5$, $x+y+z+a=100$ 。另外,本说明书中,前述“不可避免的杂质”是指,对于Si合金,存在于原料中、或者在制造工序中不可避免地混入的物质。该不可避免的杂质原本是不需要的,但是,由于其为微量,对Si合金的特性不造成影响,因此是可允许的杂质。

[0092] 本实施方式中,作为负极活性物质,选择作为第1添加元素的Ti和作为第2添加元素的M(选自由Ge、Sn、Zn、以及它们的组合组成的组中的至少1种金属),从而能够在Li合金化时抑制非晶-晶体的相变,提高循环寿命。另外,由此,与现有的负极活性物质、例如碳系负极活性物质相比,成为高容量的负极活性物质。

[0093] 此处,在Li合金化时抑制非晶-晶体的相变是因为,Si材料中Si与Li进行合金化时,自非晶状态向晶体状态转变,发生较大的体积变化(约4倍),因此颗粒自身崩坏,失去作为活性物质的功能。因此,通过抑制非晶-晶体的相变,能够抑制颗粒自身的崩坏,保持作为活性物质的功能(高容量),还能够提高循环寿命。通过选择上述第1添加元素和第2添加元素,能够提供高容量且具有高循环耐久性的Si合金负极活性物质。

[0094] 如上所述,M为选自由Ge、Sn、Zn、以及它们的组合组成的组中的至少1种金属。因此,以下分别说明 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Ge}_z\text{A}_a$ 、 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Sn}_z\text{A}_a$ 、以及 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z\text{A}_a$ 的Si合金。

[0095] ($\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Ge}_z\text{A}_a$ 所示的Si合金)

[0096] 上述 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Ge}_z\text{A}_a$ 如上所述通过选择作为第1添加元素的Ti和作为第2添加元素的Ge,从而能够在Li合金化时抑制非晶-晶体的相变,提高循环寿命。另外,由此,与现有的负极活性物质、例如碳系负极活性物质相比,成为高容量的负极活性物质。

[0097] 上述合金的组成中,优选的是:前述x为17以上且低于90,前述y大于10且低于83,z大于0且低于73。前述x为17以上时,可得到高初始放电容量。另外,上述y大于10时表现出良好的循环寿命。

[0098] 需要说明的是,从实现该负极活性物质的上述特性的进一步提高的观点出发,优选如图4的阴影部分所示那样,将前述x设为17~77、将前述y设为20~80、将前述z设为3~63的范围。另外,如图5的阴影部分所示,更优选的是,进一步将y设为68以下的范围。此外,如图6的阴影部分所示,进一步优选的是,进一步将前述x设为50以下的范围。另外,如图7的阴影部分所示,最优选的是,进一步将前述y设为51以上的范围。

[0099] 需要说明的是,A如上所述为源自原料、制法的上述3成分以外的杂质(不可避免的杂质)。前述a为 $0 \leq a < 0.5$ 、优选为 $0 \leq a < 0.1$ 。

[0100] ($\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Sn}_z\text{A}_a$ 所示的Si合金)

[0101] 上述 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Sn}_z\text{A}_a$ 如上所述通过选择作为第1添加元素的Ti和作为第2添加元素的Sn,从而能够在Li合金化时抑制非晶-晶体的相变,提高循环寿命。另外,由此,与现有的负极活性物质、例如碳系负极活性物质相比,成为高容量的负极活性物质。

[0102] 上述合金的组成中,前述x、y和z优选满足下述数学式(1)或(2):

$$[0103] \quad 35 \leq x \leq 78, 0 < y \leq 37, 7 \leq z \leq 30 \quad (1)$$

$$[0104] \quad 35 \leq x \leq 52, 0 < y \leq 35, 30 \leq z \leq 51 \quad (2)。$$

[0105] 各成分含量处于上述范围内时,能够得到大于1000mAh/g的初始放电容量,循环寿

命也可以超过90% (50循环)。

[0106] 需要说明的是,从实现该负极活性物质的上述特性的进一步提高的观点出发,理想的是钛的含量设为7质量%以上的范围。换言之,优选如图9的符号C所示,第1区域为包含35质量%以上且78质量%以下的硅(Si)、7质量%以上且30质量%以下的锡(Sn)、7质量%以上且37质量%以下的钛(Ti)的区域。另外,优选如图9的符号D所示,第2区域为包含35质量%以上且52质量%以下的Si、30质量%以上且51质量%以下的Sn、7质量%以上且35质量%以下的Ti的区域。即,前述x、y和z优选满足下述数学式(3)或(4):

$$[0107] \quad 35 \leq x \leq 78, 7 \leq y \leq 37, 7 \leq z \leq 30 \quad (3)$$

$$[0108] \quad 35 \leq x \leq 52, 7 \leq y \leq 35, 30 \leq z \leq 51 \quad (4)。$$

[0109] 由此,如后述参考例所示,能够使50个循环后的放电容量维持率为45%以上。

[0110] 此外,从确保更良好的循环特性的观点出发,优选如图10的符号E所示,第1区域为包含35质量%以上且68质量%以下的Si、7质量%以上且30质量%以下的Sn、18质量%以上且37质量%以下的Ti的区域。另外,理想的是如图10的符号F所示,第2区域为包含39质量%以上且52质量%以下的Si、30质量%以上且51质量%以下的Sn、7质量%以上且20质量%以下的Ti的区域。即,前述x、y和z优选满足下述数学式(5)或(6):

$$[0111] \quad 35 \leq x \leq 68, 18 \leq y \leq 37, 7 \leq z \leq 30 \quad (5)$$

$$[0112] \quad 39 \leq x \leq 52, 7 \leq y \leq 20, 30 \leq z \leq 51 \quad (6)。$$

[0113] 此外,从初始放电容量和循环特性的观点出发,本实施方式的负极活性物质特别优选具有含有图11的符号G所示的区域的成分且剩余部分为不可避免的杂质的合金。需要说明的是,符号G所示的区域为含有46质量%以上且58质量%以下的Si、7质量%以上且21质量%以下的Sn、24质量%以上且37质量%以下的Ti的区域。即,前述x、y和z优选满足下述数学式(7):

$$[0114] \quad 46 \leq x \leq 58, 24 \leq y \leq 37, 7 \leq z \leq 21 \quad (7)。$$

[0115] 需要说明的是,前述a为 $0 \leq a < 0.5$ 、优选为 $0 \leq a < 0.1$ 。

[0116] ($\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z\text{A}_a$ 所示的Si合金)

[0117] 上述 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z\text{A}_a$ 如上所述通过选择作为第1添加元素的Ti和作为第2添加元素的Zn,从而能够在Li合金化时抑制非晶-晶体的相变,提高循环寿命。另外,由此,与现有的负极活性物质、例如碳系负极活性物质相比,成为高容量的负极活性物质。

[0118] 一个实施方式中,前述x、y和z优选满足下述数学式(8):

$$[0119] \quad 38 \leq x < 100, 0 < y < 62, 0 < z < 62 \quad (8) \quad (\text{参见图17})。$$

[0120] 具体而言,Si-Ti-Zn合金的组成比位于图17的粗实线所围成的范围内(三角形的内侧)时,能够实现对于现有的碳系负极活性物质而言不可能实现的显著高的高容量化。同样地,即使与现有的Sn系合金负极活性物质相比,也能够实现同样以上的高容量(初始容量690mAh/g以上)。进而,关于与高容量化处于折衷关系的循环耐久性也是,与高容量但循环耐久性差的Sn系负极活性物质、专利文献1中记载的多元系合金负极活性物质相比时能够实现显著优异的循环耐久性(特别是第50个循环的高放电容量维持率87%以上)(参见表3和图15、16、17)。

[0121] 一个实施方式中,前述x、y和z更优选满足下述数学式(9):

$$[0122] \quad 38 \leq x < 100, 0 < y \leq 42, 0 < z \leq 39 \quad (9)。$$

[0123] 本实施方式中,作为第1添加元素的Ti与第2添加元素的Zn、进而高容量元素Si的组成比为上述规定的适当的范围时,能够提供具有良好的特性的Si合金负极活性物质。具体而言,Si-Ti-Zn合金的组成比为图18的粗实线所围成的范围内(图18的5边形的内侧=将图17的三角形的底部的2个顶点的角去掉而得到的形状的内侧)时,也能够实现对于现有的碳系负极活性物质而言不可能实现的显著高的高容量化。同样地,即使与现有的Sn系合金负极活性物质相比,也能够实现同样以上的高容量(初始容量690mAh/g以上)。特别是此时,参考例C的参考例45~56中具体地选择了能够实现高容量化的组成范围(=设为图18的粗实线所围成的5边形)。进而,关于与高容量化处于折衷关系的循环耐久性也是,与高容量但循环耐久性差的Sn系负极活性物质、专利文献1中记载的多元系合金负极活性物质相比时能够实现显著优异的循环耐久性。具体而言,能够实现第50个循环的高放电容量维持率87%以上。由此能够提供优异的Si合金负极活性物质(参见表3和图15、16、18)。

[0124] 一个实施方式中,前述x、y和z进一步优选满足下述数学式(10):

$$[0125] \quad 38 \leq x \leq 72, 8 \leq y \leq 42, 12 \leq z \leq 39 \quad (10)$$

[0126] 本实施方式中,作为第1添加元素的Ti与第2添加元素的Zn、进而高容量元素Si的组成比为上述规定的适当的范围时,能够提供具有更良好的特性的Si合金负极活性物质。具体而言,Si-Ti-Zn合金的组成比为图19的粗实线所围成的范围内(六边形的内侧)时,能够实现对于现有的碳系负极活性物质而言不可能实现的显著高的高容量化。同样地,即使与现有的Sn系合金负极活性物质相比,也能够实现同样以上的高容量(初始容量690mAh/g以上)。进而,关于与高容量化处于折衷关系的循环耐久性也是,与高容量但循环耐久性差的Sn系负极活性物质、专利文献1中记载的多元系合金负极活性物质相比时能够实现显著优异的循环耐久性。具体而言,能够实现第50个循环的高放电容量维持率87%以上。特别是此时,参考例C的参考例45~56中仅具体地选择了能够平衡良好地实现高容量化和高循环耐久性的组成范围(=设为图19的粗实线所围成的六边形)。由此,能够提供更优异的Si合金负极活性物质(参见表3和图15、16、19)。

[0127] 一个实施方式中,前述x、y和z特别优选满足下述数学式(11):

$$[0128] \quad 38 \leq x \leq 61, 19 \leq y \leq 42, 12 \leq z \leq 35 \quad (11)$$

[0129] 本实施方式中,作为第1添加元素的Ti与第2添加元素的Zn、进而高容量元素Si的组成比为上述规定的适当的范围时,能够提供具有特别良好的特性的Si合金负极活性物质。具体而言,Si-Ti-Zn合金的组成比为图20的粗实线所围成的范围内(较小的六边形的内侧)时,也能够实现对于现有的碳系负极活性物质而言不可能实现的显著高的高容量化。同样地,即使与现有的Sn系合金负极活性物质相比,也能够实现同样以上的高容量(初始容量690mAh/g以上)。进而,关于与高容量化处于折衷关系的循环耐久性也是,与高容量但循环耐久性差的Sn系负极活性物质、专利文献1中记载的多元系合金负极活性物质相比时能够实现显著优异的高循环耐久性。具体而言,能够实现第50个循环的更高的放电容量维持率90%以上。即,此时,选择了参考例C的参考例45~56当中能够平衡非常良好地实现高容量化和更加高的循环耐久性的组成范围(=设为图20的粗实线所围成的较小的六边形)。由此,能够提供高性能的Si合金负极活性物质(参见表3和图15、16、20)。

[0130] 一个实施方式中,前述x、y和z最优选为下述数学式(12):

$$[0131] \quad 47 \leq x \leq 53, 19 \leq y \leq 21, 26 \leq z \leq 35 \quad (12)。$$

[0132] 本实施方式中,作为第1添加元素的Ti与第2添加元素的Zn、进而高容量元素Si的组成比为上述规定的适当的范围时,能够提供具有最良好的特性的Si合金负极活性物质。具体而言,Si-Ti-Zn合金的组成比为图21的粗实线所围成的范围内(较小的四边形的内侧)时,能够实现对于现有的碳系负极活性物质而言不可能实现的显著高的高容量化。同样地,即使与现有的Sn系合金负极活性物质相比,也可以实现较高的高容量(初始容量1129mAh/g以上)。进而,关于与高容量化处于折衷关系的循环耐久性也是,与高容量但循环耐久性差的Sn系负极活性物质、专利文献1中记载的多元系合金负极活性物质相比时能够实现显著优异的高循环耐久性。具体而言,能够实现第50个循环的更加高的放电容量维持率96%以上。即,此时,仅选择了参考例C的参考例45~56当中能够平衡最良好地实现更加高容量化和更加高的循环耐久性的组成范围(最佳方式)(=设为图21的粗实线所围成的较小的四边形)。由此,能够提供极高性能的Si合金负极活性物质(参见表3和图15、16、21)。

[0133] 详细而言,本方案的负极活性物质在所制造的状态(未充电状态)下为具有上述适当的组成比的 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z$ (Aa)所示的3元系的非晶合金。此外,使用本实施方式的负极活性物质的锂离子二次电池具有即使在由于充放电而Si与Li进行合金化时也可抑制自非晶状态向晶体状态转化而发生较大的体积变化的显著的特性。对此,不含有 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z$ 所示的3元系合金中向Si中的添加金属元素中任一者的2元系合金($y=0$ 的Si-Zn合金、 $z=0$ 的Si-Ti系合金)难以维持高循环特性、特别是难以维持第50个循环的高放电容量维持率。因此,产生循环特性急剧降低(劣化)这样的大问题(对比参见参考例C的参考例45~56与比较参考例28~40)。另外,专利文献1的 $\text{Si}_x\text{M}_y\text{Al}_z$ 所示的其它的3元系、4元系的合金也仍然难以维持高循环特性、特别是难以维持第50个循环的高放电容量维持率,因此产生循环特性急剧降低(劣化)这样的大问题。即,对于专利文献1的3元系、4元系的合金,初始容量(第1个循环的放电容量)与现有的碳系负极活性物质(理论容量372mAh/g)相比明显为高容量,与Sn系负极活性物质(理论容量600~700mAh/g左右)相比也成为高容量。然而,循环特性与可高容量化至600~700mAh/g左右的Sn系负极活性物质的第50个循环的放电容量维持率(60%左右)相比时非常差,不能称之为足够。即,处于折衷关系的高容量化与循环耐久性的平衡差,无法实用化。具体而言,对于专利文献1的实施例1的 $\text{Si}_{62}\text{Al}_{18}\text{Fe}_{16}\text{Zr}_4$ 的4元系合金,由图2图示了:虽然初始容量为1150mAh/g左右的高容量,但仅仅5~6个循环后的循环容量已经只有1090mAh/g左右。即,对于专利文献1的实施例1,图示了:第5~6个循环的放电容量维持率已经大幅降低至95%左右,在每1个循环中放电容量维持率逐一降低了约1%。由此可推测,第50个循环时,放电容量维持率约降低50%(=放电容量维持率降低至约50%)。同样地对于实施例2的 $\text{Si}_{55}\text{Al}_{29.3}\text{Fe}_{15.7}$ 的3元系合金,由图4图示了:虽然初始容量为1430mAh/g左右的高容量,但仅仅5~6个循环后的循环容量已经大幅降低至1300mAh/g左右。即,对于专利文献1的实施例2,图示了:第5~6个循环的放电容量维持率已经急剧降低至90%左右,在每1个循环中放电容量维持率逐一降低了约2%。由此可推测,第50个循环时,放电容量维持率降低约100%(=放电容量维持率降低至约0%)。对于实施例3的 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{20}\text{Fe}_{12}\text{Ti}_8$ 的4元系合金和实施例4的 $\text{Si}_{62}\text{Al}_{16}\text{Fe}_{14}\text{Ti}_8$ 的4元系合金,没有记载初始容量,但是由表2示出了仅仅5~6个循环后的循环容量已经成为700~1200mAh/g的低值。推测专利文献1的实施例3的第5~6个循环的放电容量维持率为与实施例1~2同等水平以下,第50个循环的放电容量维持率也降低约50%~100%(=放电容量维持率降低至约50%~0%)。需要说明的是,专利文献1的合

金组成以原子比记载,因此,与本实施方式同样地换算为质量比时,可以说实施例中公开了Fe被加入20质量%左右、成为第一添加元素的合金组成。

[0134] 因此,使用这些2元系合金、专利文献1中记载的3元系、4元系合金的电池无法充分得到在像车辆用途那样强烈要求循环耐久性的领域中满足实用化水平的循环特性等,其可靠性/安全性存在问题,实用化困难。另一方面,对于使用本实施方式的 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z(\text{A}_a)$ 所示的3元系合金的负极活性物质,作为高循环特性,具有第50个循环的高放电容量维持率(参见图16)。进而,初始容量(第1个循环的放电容量)也显著高于现有的碳系负极活性物质,而且与现有的Sn系负极活性物质相比也高达同等以上(参见图15),能够提供表现出平衡良好的特性的负极活性物质。即,发现了使用可以使对于现有的碳系、Sn系负极活性物质、专利文献1记载的3元系、4元系合金而言处于折衷关系的无法实现的高容量化和循环耐久性这两个特性以高维度平衡良好地成立的合金的负极活性物质。详细而言,发现了通过从存在非常多种多样的组合的由1种或2种以上的添加元素种类构成的组中选择Ti、Zn这两种,能够达成期望的目的。其结果,在能够提供高容量且循环耐久性良好的锂离子二次电池的方面是优选的。

[0135] 以下,更详细地说明负极活性物质 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z\text{A}_a$ 。

[0136] (1) 关于合金的总计的质量%值

[0137] 具有上述组成式 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z\text{A}_a$ 的合金的总计的质量%值、即式中(1)的 $x+y+z+a=100$ (此处, x 、 y 、 z 和 a 表示质量%值)。即,必须由Si-Ti-Zn系的3元系的合金构成。换言之,可以说包括2元系的合金、其它组成的3元系的合金、或添加有其它金属的4元系以上的合金。但是,可以包含上述不可避免的杂质A。需要说明的是,本实施方式的负极活性物质层15中包含至少1种具有组成式 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z\text{A}_a$ 的合金即可,也可以组合使用2种以上组成不同的该合金来使用。

[0138] (2) 关于合金中的Si的质量%值

[0139] 具有上述组成式 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z\text{A}_a$ 的合金中的Si的质量%值、即式中(2)的 x 的范围优选为 $38 \leq x < 100$ 、更优选为 $38 \leq x \leq 72$ 、进一步优选为 $38 \leq x \leq 61$ 、特别优选为 $47 \leq x \leq 53$ (参见表3、图17~图21)。这是因为,合金中的高容量元素Si的质量百分比值(x 值)的数值越高,越能够高容量化,为 $38 \leq x < 100$ 的范围时,能够实现对于现有的碳系负极活性物质而言不可能实现的显著高的高容量(690mAh/g以上)。同样地是因为,能够得到与现有的Sn系负极活性物质同等以上的高容量的合金(参见图17和18)。进而是因为,为 $38 \leq x < 100$ 的范围时,第50个循环的放电容量维持率(循环耐久性)也优异(参见表3、图16~18)。另一方面,与组成式 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z$ 所示的3元系的合金相比,不包含向高容量元素Si中的添加金属元素(Ti、Zn)中任一者的2元系的合金($y=0$ 的Si-Zn合金、 $z=0$ 的Si-Ti系合金)无法维持高循环特性。特别是无法充分维持第50个循环的高放电容量维持率(参见表3的参考例28~36和图16),产生循环特性急剧降低(劣化)这样的大问题。另外可知, $x=100$ 的情况下(完全不包含向Si中的添加金属元素Ti、Zn的纯Si的情况下),高容量化与循环耐久性为折衷的关系,无法表现出高容量并提高高循环耐久性。即,可知,由于仅为高容量元素即Si,因此在最高容量的另一方面,伴随充放电由于Si的膨胀收缩现象,作为负极活性物质的劣化明显,最差时仅能得到显著低的放电容量维持率(仅47%)(参见表3的参考例34和图16)。

[0140] 作为合金中的高容量元素Si的质量%值(x 值),优选的是,从提供平衡良好地表现

出维持高循环特性(特别是第50个循环的高放电容量维持率)、且初始容量也高的特性的负极活性物质的观点出发, $38 \leq x \leq 72$ 的范围是理想的。在此基础上, 后述作为第1添加元素的Ti与第2添加元素的Zn的组成比适当时, 能够提供具有良好的特性(对于现有的合金系负极活性物质而言处于折衷关系的高容量化与循环耐久性两者优异的特性)的Si合金负极活性物质(参见表3和图19的参考例C的参考例45~56)。即, 合金中的高容量元素Si的质量%值(x值)的数值越高, 越能够高容量化, 而另一方面, 循环耐久性存在降低的倾向, 为 $38 \leq x \leq 72$ 的范围内时, 在能够在高容量化(690mAh/g以上)的同时维持高放电容量维持率(87%以上)的方面优选(参见表3的参考例C的参考例45~56和图19)。

[0141] 作为合金中的高容量元素Si的质量%值(x值), 更优选的是, 从提供平衡良好地表现出维持更高的循环特性(更高的放电容量维持率)、且初始容量也高的特性的负极活性物质的观点出发, $38 \leq x \leq 61$ 的范围可以说是更理想的。在此基础上, 后述作为第1添加元素的Ti与第2添加元素的Zn的比更适当时, 能够提供具有更良好的特性的Si合金负极活性物质(参见表3和图20的粗实线所围成的内部)。即, 为更优选的范围的 $38 \leq x \leq 61$ 时, 在能够在高容量化(690mAh/g以上)的同时维持第50个循环的更高的放电容量维持率(90%以上)的方面更优异(参见表3和图20的粗实线所围成的内部)。

[0142] 作为合金中的高容量元素Si的质量%值(x值), 特别优选的是, 从提供平衡良好地表现出维持特别高的循环特性(特别是高放电容量维持率)、且初始容量也高的特性的负极活性物质的观点出发, $47 \leq x \leq 53$ 的范围可以说是特别理想的。在此基础上, 后述作为第1添加元素的Ti与第2添加元素的Zn的比更适当时, 能够提供具有最良好的特性的高性能的Si合金负极活性物质(参见表3和图21的粗实线所围成的内部)。即, 为特别优选的范围的 $47 \leq x \leq 53$ 时, 在能够在高容量化(1129mAh/g以上)的同时维持第50个循环的特别高的放电容量维持率(95%以上)的方面特别优异(参见表3和图21的粗实线所围成的内部)。

[0143] 此处, $x \geq 38$ 、特别是 $x \geq 47$ 时, 具有3200mAh/g的初始容量的Si材料(x值)与第1添加元素Ti(y值)与第2添加元素Zn(z值)的含有比率(平衡)可以成为最佳的范围(参见图17~图21的粗实线所围成的范围)。因此, 在能够表现出最良好的特性、能够长期稳定且安全地维持车辆用途水平的高容量化的方面优异。另一方面, $x \leq 72$ 、特别是 $x \leq 61$ 、尤其是 $x \leq 53$ 时, 具有3200mAh/g的初始容量的高容量Si材料与作为第1添加元素的Ti与第2添加元素的Zn的含有比率(平衡)可以成为最佳的范围(参见图17~图21的粗实线所围成的范围)。因此, Si与Li的合金化时, 能够显著抑制非晶-晶体的相变, 大幅提高循环寿命。即, 能够实现第50个循环的放电容量维持率87%以上、特别是90%以上、尤其是96%以上。但是, 即使在x偏离上述最佳的范围($38 \leq x \leq 72$ 、特别是 $38 \leq x \leq 61$ 、尤其是 $47 \leq x \leq 53$)时, 只要是能够有效地表现出上述本实施方式的作用效果的范围, 则也包括在本发明的技术范围(权利范围)内, 这是不言而喻的。

[0144] 另外, 上述专利文献1的实施例中公开了, 表现出仅5~6个循环左右就已经有相当大的容量降低所造成的循环特性的劣化现象。即, 专利文献1的实施例中, 第5~6个循环的放电容量维持率已经降低至90~95%, 第50个循环的放电容量维持率降低至约50~0%。另一方面, 本实施方式中, 对高容量Si材料的第1添加元素Ti和第2添加元素Zn这样处于互补关系的组合可以说是可通过许多反复试验、以及基于多种多样的添加(金属乃至非金属)元素的组合的过度的实验而选定的。此外, 该组合中, 通过进一步将高容量Si材料的含量设为

上述所示的最佳的范围,从而在能够在高容量化的同时大幅降低第50个循环的放电容量维持率的减少的方面也优异。即,Si与Li进行合金化时,通过由第1添加元素Ti和与该Ti处于互补关系的第2添加元素Zn的最佳范围获得的特别显著的协同作用(效果),能够抑制自非晶状态向晶体状态转化,防止较大的体积变化。进而,在表现出高容量且提高电极的高循环耐久性的方面也优异(参见表3和图17~图21)。

[0145] (3)关于合金中的Ti的质量%值

[0146] 具有上述组成式 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z\text{A}_a$ 的合金中的Ti的质量%值、即式中(3)的y的范围优选为 $0 < y < 62$ 、更优选为 $0 < y \leq 42$ 、进一步优选为 $8 \leq y \leq 42$ 、特别优选为 $19 \leq y \leq 42$ 、尤其优选为 $19 \leq y \leq 21$ 。对此,合金中的第1添加元素Ti的质量百分比值(y值)的数值为 $0 < y < 62$ 的范围时,由于Ti所具有的特性(进而与Zn的协同特性),能够有效地抑制高容量Si材料的非晶-晶体的相变。其结果,能够表现出循环寿命(循环耐久性)、特别是第50个循环的高放电容量维持率(87%以上)优异的效果(参见表3、图17)。另外,能够将高容量Si材料的含量x值的数值保持在一定以上($38 \leq x < 100$),能够实现对于现有的碳系负极活性物质而言不可能实现的显著高的高容量化。同样地,即使与现有的Sn系合金负极活性物质相比,也能够得到同样以上的高容量(初始容量690mAh/g以上)的合金(参见表3和图17)。另一方面,相对于组成式 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z$ (Aa)所示的3元系的合金,不包含向高容量元素Si中的添加金属元素(Ti、Zn)中任一者的2元系的合金(特别是 $y=0$ 的Si-Zn合金)与本实施方式相比无法维持高循环特性。特别是无法充分维持第50个循环的高放电容量维持率(参见表3的比较参考例28~40和图16),产生循环特性急剧降低(劣化)这样的大问题。另外, $y < 62$ 时,能够充分地表现出作为负极活性物质的特性,因此可以对高容量和循环耐久性的体现做出贡献。

[0147] 作为合金中的第1添加元素Ti的质量%值(y值),优选的是,从提供平衡良好地表现出维持高循环特性(特别是第50个循环的高放电容量维持率)、且初始容量也高的特性的负极活性物质的观点出发, $0 < y \leq 42$ 的范围是理想的。具有在Li合金化时抑制非晶-晶体的相变而提高循环寿命的作用效果的第1添加元素Ti的含有比率适当时,能够提供具有良好的特性的Si合金负极活性物质(参见表3和图18的粗实线所围成的组成范围)。即,合金中的第1添加元素Ti的质量%值(y值)的数值为优选范围的 $0 < y \leq 42$ 时,在能够有效地表现出在合金化时抑制非晶-晶体的相变而提高循环寿命的作用效果、能够维持第50个循环的高放电容量维持率(87%以上)的方面优选(参见表3和图18)。此时,选择了参考例C的参考例45~56中能够具体实现高容量化的组成范围(特别是关于Ti含量为 $0 < y \leq 42$) (设为图18的粗实线所围成的五边形)。通过选择上述组成范围、特别是关于Ti含量选择 $0 < y \leq 42$,能够提供实现了与Sn系负极活性物质、专利文献1记载的多元系合金负极活性物质相比也显著优异的循环耐久性(放电容量维持率87%以上)的Si合金负极活性物质(参见表3和图18)。

[0148] 作为合金中的第1添加元素Ti的质量%值(y值),更优选的是,从提供平衡良好地表现出维持高循环特性(第50个循环的高放电容量维持率)、且初始容量也高的特性的负极活性物质的观点出发, $8 \leq y \leq 42$ 的范围可以说是理想的。具有在Li合金化时抑制非晶-晶体的相变而提高循环寿命的作用效果的第1添加元素Ti的含有比率适当时,能够提供具有良好的特性的Si合金负极活性物质(参见表3和图19)。即,为更优选的范围的 $8 \leq y \leq 42$ 时,能够有效地表现出在合金化时抑制非晶-晶体的相变而提高循环寿命的效果,能够维持第50个循环的高放电容量维持率87%以上(参见表3和图19)。特别是此时,选择了参考例C的参

考例45~56中能够具体实现高容量化和第50个循环的高放电容量维持率87%以上的组成范围(特别是关于Ti含量为 $8 \leq y \leq 42$) (设为图19的粗实线所围成的六边形)。通过选择上述组成范围、特别是关于Ti含量选择 $8 \leq y \leq 42$,能够提供在高容量化的同时实现了与Sn系负极活性物质、专利文献1记载的多元系合金负极活性物质相比也显著优异的循环耐久性(高放电容量维持率)的Si合金负极活性物质。

[0149] 作为合金中的第1添加元素Ti的质量%值(y值),特别优选的是,从提供平衡非常良好地表现出维持更高循环特性(第50个循环的高放电容量维持率)、且初始容量也高的特性的负极活性物质的观点出发, $19 \leq y \leq 42$ 的范围是理想的。具有在Li合金化时抑制非晶-晶体的相变而提高循环寿命的作用效果的第1添加元素Ti的含有比率更加适当时,能够提高具有进一步良好的特性的Si合金负极活性物质(参见表3和图20)。即,为特别优选的范围的 $19 \leq y \leq 42$ 时,能够有效地表现出在合金化时抑制非晶-晶体的相变而提高循环寿命的效果,能够维持第50个循环的高放电容量维持率90%以上(参见表3和图20)。特别是此时,选择了参考例C的参考例45~56当中能够实现高容量化和第50个循环的高放电容量维持率90%以上的组成范围(特别是关于Ti含量为 $19 \leq y \leq 42$) (设为图20的粗实线所围成的较小的六边形)。通过选择上述组成范围、特别是关于Ti含量选择 $19 \leq y \leq 42$,能够提供在高容量化的同时实现了与Sn系负极活性物质、专利文献1记载的多元系合金负极活性物质相比也显著优异的循环耐久性(更高的放电容量维持率)的Si合金负极活性物质。

[0150] 作为合金中的第1添加元素Ti的质量%值(y值),尤其优选的是,从提供平衡最良好地表现出维持更高循环特性(第50个循环的高放电容量维持率)、且初始容量也高的特性的负极活性物质的观点出发, $19 \leq y \leq 21$ 的范围是理想的。具有在Li合金化时抑制非晶-晶体的相变而提高循环寿命的作用效果的第1添加元素Ti的含有比率最适当时,能够提供具有最良好的特性的Si合金负极活性物质(参见表3和图21)。即,为特别优选的范围的 $19 \leq y \leq 21$ 时,能够更有效地表现出在合金化时抑制非晶-晶体的相变而提高循环寿命的效果,能够维持第50个循环的高放电容量维持率96%以上(参见表3和图21)。特别是此时,选择了参考例C的参考例45~56当中能够实现更加高容量化和第50个循环的高放电容量维持率96%以上的组成范围(特别是关于Ti含量为 $19 \leq y \leq 21$) (设为图21的粗实线所围成的较小的四边形)。通过选择上述组成范围、特别是关于Ti含量选择 $19 \leq y \leq 21$,能够提供在高容量化的同时实现了与Sn系负极活性物质、专利文献1记载的多元系合金负极活性物质相比也显著优异的循环耐久性(更高的放电容量维持率)的Si合金负极活性物质。

[0151] 此处, $y \geq 8$ 、特别是 $y \geq 19$ 时,具有3200mAh/g的初始容量的高容量Si材料和第1添加元素Ti(进而剩余的第2添加元素Zn)的含有比率(平衡)可以成为最佳的范围(参见图19~图21的粗实线所围成的范围)。因此,作为Ti所具有的特性(进而与Zn的协同特性),能够有效地抑制Si材料的非晶-晶体的相变,显著提高循环寿命(特别是放电容量维持率)。即,能够实现第50个循环的放电容量维持率87%以上、特别是90%以上、尤其是96%以上。其结果,作为负极活性物质(负极),也在能够表现出最良好的特性、能够长期稳定且安全地维持车辆用途水平的高容量化的方面优异。另一方面, $y \leq 42$ 、特别是 $y \leq 21$ 时,具有3200mAh/g左右的初始容量的高容量Si材料和作为第1添加元素的Ti(进而第2添加元素的Zn)的含有比率(平衡)成为最佳的范围(参见图18~图21的粗实线所围成的范围)。因此,Si与Li的合金化时,能够显著抑制非晶-晶体的相变,大幅提高循环寿命。即,能够实现第50个循环的放电

容量维持率87%以上、特别是90%以上、尤其是96%以上。但是,即使在y偏离上述最佳的范围($8 \leq y \leq 42$ 、特别是 $19 \leq y \leq 42$ 、尤其是 $19 \leq y \leq 21$)时,只要是能够有效地表现出上述本实施方式的作用效果的范围,则也包括在本发明的技术范围(权利范围)内,这是不言而喻的。

[0152] 另外,上述专利文献1的实施例中公开了,表现出仅5~6个循环左右就已经有相当大的容量降低所造成的循环特性的劣化现象。即,专利文献1的实施例中第5~6个循环的放电容量维持率已经降低至90~95%,第50个循环的放电容量维持率降低至约50~0%。另一方面,本实施方式中对大容量Si材料的第1添加元素的Ti(进而第2添加元素的Zn这样处于互补关系的组合)可以说可通过许多反复试验、以及基于多种多样的添加(金属乃至非金属)元素的组合的过度的实验而选定(仅大概的组合)。此外,在该组合中,通过进一步将Ti的含量设为上述所示的最佳的范围,从而在能够大幅降低第50个循环的放电容量维持率的减少的方面也优异。即,Si与Li进行合金化时,通过第1添加元素Ti(进而与Ti处于互补关系的第2添加元素Zn)的最佳范围所带来的特别显著的协同作用(效果),能够抑制自非晶状态向晶体状态转化,防止较大的体积变化。进而,在能够表现出大容量且提高电极的高循环耐久性的方面也优异(参见表3和图17~图21)。

[0153] (4) 关于合金中的Zn的质量%值

[0154] 具有上述组成式 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z\text{Aa}$ 的合金中的Zn的质量%值、即式中(4)的z的范围优选为 $0 < z < 62$ 、更优选为 $0 < z \leq 39$ 、进一步优选为 $12 \leq z \leq 39$ 、特别优选为 $12 \leq z \leq 35$ 、尤其优选为 $26 \leq z \leq 35$ 。对此,即使合金中的第1添加元素浓度增加、作为电极的容量也不会减少的第2添加元素种类Zn的质量%值(z值)的数值为 $0 < z < 62$ 的范围时,由于Ti所具有的特性与Zn的协同特性,能够有效地抑制大容量Si材料的非晶-晶体的相变。其结果,能够表现出循环寿命(循环耐久性)、特别是第50个循环的高放电容量维持率(87%以上)优异的效果(参见表3、图17)。另外,能够将大容量Si材料的含量x值的数值保持在一定以上($38 \leq x < 100$),与现有的碳系负极活性物质相比能够显著高容量化,能够得到与Sn系负极活性物质同等以上的高容量的合金(参见图17)。另一方面,不包含组成式 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z(\text{Aa})$ 所示的3元系的合金的向Si中的添加金属元素(Ti、Zn)中任一者的2元系的合金(特别是 $z=0$ 的Si-Ti合金)无法维持比本实施方式高的循环特性。特别是无法充分维持第50个循环的高放电容量维持率(参见表3的比较参考例28~40和图16),产生循环特性急剧降低(劣化)这样的大问题。另外, $z < 62$ 时,能够充分表现出作为负极活性物质的特性,因此可以对大容量和循环耐久性的体现做出贡献。

[0155] 作为合金中的第2添加元素Zn的质量%值(z值),优选的是,从提供平衡良好地表现出维持高循环特性(特别是第50个循环的高放电容量维持率)、且初始容量也高的特性的负极活性物质的观点出发, $0 < z \leq 39$ 的范围是理想的。在Li合金化时抑制非晶-晶体的相变而提高循环寿命的第1添加元素Ti和即使该第1添加元素浓度增加、作为负极活性物质(负极)的容量也不会减少的第2添加元素Zn的选择在本实施方式中极为重要且有用。可知,利用上述第1和第2添加元素,可观察到与专利文献1等的现有公知的3元系合金、4元系以上的合金、进而Si-Ti系合金、Si-Zn系合金等2元系合金的显著的作用效果的差异。上述第2添加元素Zn(进而与Zn处于互补关系的第1添加元素Ti)的含有比率适当时,成为具有良好的特性的Si合金负极活性物质(参见表3和图18的粗实线所围成的组成范围)。即,合金中的第2添加元素Zn的质量%值(z值)的数值为优选的范围的 $0 < z \leq 39$ 时,通过与第1添加元素Ti的

协同作用(互补特性),能够有效地表现出在合金化时抑制非晶-晶体的相变而提高循环寿命的效果。其结果,能够维持第50个循环的高放电容量维持率(87%以上)(参见表3和图18)。此时,选择了参考例C的参考例45~56中能够具体实现高容量化的组成范围(特别是关于Zn含量为 $0 < z \leq 39$) (设为图18的粗实线所围成的五边形)。通过选择上述组成范围、特别是关于Zn含量选择 $0 < z \leq 39$,通过与第1添加元素Ti的协同作用(互补特性),能够实现与Sn系负极活性物质、专利文献1记载的多元系合金负极活性物质相比也显著优异的循环耐久性。其结果,能够提供实现了第50个循环的放电容量维持率87%以上的Si合金负极活性物质(参见表3和图18的粗实线所围成的组成范围)。

[0156] 作为合金中的第2添加元素Zn的质量%值(z值),更优选的是,从提供平衡良好地表现出通过与第1添加元素Ti的协同作用(互补特性)而维持更高的循环特性、且初始容量也高的特性的负极活性物质的观点出发, $12 \leq z \leq 39$ 的范围是理想的。这是因为,可以起到在Li合金化时通过与Ti的协同作用(互补特性)抑制非晶-晶体的相变而提高循环寿命的效果的第2添加元素Zn的含有比率适当时,能够提供具有良好的特性的Si合金负极活性物质。即,为更优选的范围的 $12 \leq z \leq 39$ 时,通过与第1添加元素的协同作用(互补特性),能够有效地表现出在合金化时抑制非晶-晶体的相变而提高循环寿命的效果。其结果,能够维持第50个循环的高放电容量维持率87%以上(参见表3和图19)。特别是此时,选择了参考例C的参考例45~56中能够具体实现高容量化和第50个循环的高放电容量维持率87%以上的组成范围(特别是关于Zn含量为 $12 \leq z \leq 39$) (设为图19的粗实线所围成的六边形)。通过选择上述组成范围、特别是关于Zn含量选择 $12 \leq z \leq 39$,能够提供通过与Ti的协同特性而在高容量化的同时实现了与Sn系负极活性物质、专利文献1记载的多元系合金负极活性物质相比也显著优异的循环耐久性的Si合金负极活性物质。

[0157] 作为合金中的第2添加元素Zn的质量%值(z值),特别优选的是,从提供平衡非常良好地表现出维持更高循环特性(第50个循环的高放电容量维持率)、且初始容量也高的特性的负极活性物质的观点出发, $12 \leq z \leq 35$ 的范围是理想的。这是因为,可以起到在Li合金化时通过与Ti的协同作用(互补特性)抑制非晶-晶体的相变而提高循环寿命的效果的第2添加元素Zn的含有比率更适当时,能够提供具有进一步良好的特性的Si合金负极活性物质。即,为特别优选的范围的 $12 \leq z \leq 35$ 时,能够更有效地表现出通过与Ti的协同作用(互补特性)在合金化时抑制非晶-晶体的相变而提高循环寿命的效果。其结果,能够维持第50个循环的更高的放电容量维持率90%以上(参见表3和图20)。特别是此时,选择了参考例C的参考例45~56当中能够实现高容量化和第50个循环的高放电容量维持率90%以上的组成范围(特别是关于Zn含量为 $12 \leq z \leq 35$) (设为图20的粗实线所围成的较小的六边形)。通过选择上述组成范围、特别是关于Zn含量选择 $12 \leq z \leq 35$,从而能够提供通过与Ti的协同特性而在高容量化的同时实现了与Sn系负极活性物质、专利文献1记载的多元系合金负极活性物质相比也显著优异的循环耐久性的Si合金负极活性物质。

[0158] 作为合金中的第2添加元素Zn的质量%值(z值),尤其优选的是,从提供平衡良好地表现出维持更高循环特性(第50个循环的高放电容量维持率)、且初始容量也高的特性的负极活性物质的观点出发, $26 \leq z \leq 35$ 的范围是理想的。这是因为,可以起到在Li合金化时利用与Ti的协同作用(互补特性)抑制非晶-晶体的相变而提高循环寿命的效果的第2添加元素Zn的含有比率最适当时,能够提供具有最良好的特性的Si合金负极活性物质。即,为

特别优选的范围的 $26 \leq z \leq 35$ 时,通过与Ti的协同作用(互补特性),能够更有效地表现出在合金化时抑制非晶-晶体的相变而提高循环寿命的效果。其结果,能够维持第50个循环的更加高的放电容量维持率96%以上(参见表3和图21)。特别是此时,选择了参考例C的参考例45~56当中能够实现更加高容量化和第50个循环的高放电容量维持率96%以上的组成范围(特别是关于Zn含量为 $26 \leq z \leq 35$) (设为图21的粗实线所围成的四边形)。通过选择上述组成范围、特别是关于Zn含量选择 $26 \leq z \leq 35$,能够提供通过与Ti的协同特性而在高容量化的同时实现了与Sn系负极活性物质、专利文献1记载的多元系合金负极活性物质相比也显著优异的循环耐久性的Si合金负极活性物质。

[0159] 此处, $z \geq 12$ 、特别是 $z \geq 26$ 时,具有3200mAh/g的初始容量的高容量Si材料和第1添加元素Ti与进一步的第2添加元素Zn的含有比率(平衡)可以成为最佳的范围(参见图19~图21的粗实线所围成的范围)。因此,作为Zn所具有的特性(与Ti的协同作用;互补特性),即使可抑制非晶-晶体的相变的Ti浓度增加也会有效地抑制作为负极活性物质(负极)的容量的减少,能够显著提高循环寿命(特别是放电容量维持率)。即,能够实现第50个循环的放电容量维持率87%以上、特别是90%以上、尤其是96%以上。其结果,作为负极活性物质(负极),也在能够表现出最良好的特性、能够长期稳定且安全地维持车辆用途水平的高容量化方面优异。另一方面, $z \leq 39$ 、特别是 $z \leq 35$ 时,具有3200mAh/g的初始容量的高容量Si材料和第1添加元素Ti与第2添加元素Zn的含有比率(平衡)可以成为最佳的范围(参见图18~图21的粗实线所围成的范围)。因此,在Si与Li的合金化时,能够显著抑制非晶-晶体的相变,进而大幅提高循环寿命(特别是第50个循环的放电容量维持率)。即,第50个循环的放电容量维持率能够实现87%以上、特别是90%以上、尤其是96%以上。但是,即使在 z 偏离上述最佳的范围($12 \leq z \leq 39$ 、特别是 $12 \leq z \leq 35$ 、尤其是 $26 \leq z \leq 35$)时,只要是能够有效地表现出上述本实施方式的作用效果的范围,则也包括在本发明的技术范围(权利范围)内,这是不言而喻的。

[0160] 另外,上述专利文献1的实施例中公开了,表现出仅5~6个循环左右已经有相当大的容量降低所造成的循环特性的劣化现象。即,专利文献1的实施例中第5~6个循环的放电容量维持率已经降低至90~95%,第50个循环的放电容量维持率降低至约50~0%。另一方面,本实施方式中对高容量Si材料的第1添加元素Ti和第2添加元素Zn这样具有互补关系的组合可以说是通过许多反复试验、以及基于多种多样的添加(金属乃至非金属)元素种类的组合的过度的实验而选定(仅大概的组合)。此外,在该组合中,通过进一步将Zn的含量设为上述所示的最佳的范围,从而在能够大幅降低第50个循环的放电容量维持率的减少的方面也优异。即,Si与Li进行合金化时,通过第2添加元素Zn(进而与Zn处于互补关系的第1添加元素Ti)的最佳范围所带来的特别显著的协同作用(效果),能够抑制自非晶状态向晶体状态的转化,防止较大的体积变化。进而,在能够表现出高容量且提高电极的高循环耐久性的方面也优异。

[0161] (5) 关于合金中的A的质量%值

[0162] 具有上述组成式 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z\text{A}_a$ 的合金中的A的质量%值、即式中(5)的a的范围为 $0 \leq a < 0.5$ 、优选为 $0 < x < 0.1$ 。A如上所述,对于Si合金存在于原料中或者在制造工序中不可避免地混入,原本是不需要的,但是由于其为微量,对Si合金的特性不造成影响,因此可允许包含在合金中。

[0163] (Si合金的平均粒径)

[0164] 上述Si合金的平均粒径与现有的负极活性物质层15中所含的负极活性物质的平均粒径为同等水平即可,没有特别限制。从高功率化的观点出发,优选为1~20 μm 的范围即可。但是,并不限定于上述范围,只要能够有效地体现本实施方式的作用效果,则也可以偏离上述范围,这是毋庸置疑的。需要说明的是,作为Si合金的形状,没有特别限制,可以为球状、椭圆状、圆柱状、多棱柱状、鳞片状、不规则形状等。

[0165] (合金的制造方法)

[0166] 作为本方案的具有组成式 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{M}_z\text{A}_a$ 的合金的制造方法,没有特别限制,可以利用现有公知的各种制造方法来制造。即,由制作方法造成的合金状态/特性的差异几乎不存在,因此所有制作方法均可应用。

[0167] 具体而言,例如,作为具有组成式 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{M}_z\text{A}_a$ 的合金的颗粒形态的制造方法,例如可以利用机械合金化法、电弧等离子体熔融法等。

[0168] 制造成上述颗粒的形态的方法中,可以在该颗粒中加入粘结剂、导电助剂、粘度调节溶剂而制备浆料,使用该浆料形成浆料电极。因此,在容易量产化(大量生产)、容易作为实际的电池用电极实用化的方面是优异的。

[0169] 以上,对负极活性物质层中必须包含的规定的Si合金进行了说明,但负极活性物质层也可以包含其它负极活性物质。作为上述规定的合金以外的负极活性物质,可列举出天然石墨、人造石墨、炭黑、活性炭、碳纤维、焦炭、软炭、或硬碳等碳系材料;Si、Sn等纯金属;偏离上述规定的组成比的合金系活性物质;或者 TiO 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 、或 SiO_2 、 SiO 、 SnO_2 等金属氧化物; $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 或 Li_7MnN 等锂与过渡金属的复合氧化物;Li-Pb系合金、Li-Al系合金、Li等。但是,从充分发挥通过使用上述规定的Si合金作为负极活性物质而起到的作用效果的观点出发,负极活性物质的总量100质量%中所占的上述规定的Si合金的含量优选为50~100质量%、更优选为80~100质量%、进一步优选为90~100质量%、特别优选为95~100质量%、最优选为100质量%。

[0170] 以下,作为本实施方式的一个方案,对与上述Si合金的组合中适宜的碳系材料进行说明。

[0171] (碳系材料)

[0172] 作为本实施方式的一个方案,作为负极活性物质,除了上述3元系的Si-Ti-M系的Si合金之外,进一步包含碳系材料。

[0173] 对本实施方式中使用的碳系材料没有特别限制,可列举出天然石墨、人造石墨等作为高结晶性碳的石墨(graphite);软炭、硬碳等低结晶性碳;科琴黑、乙炔黑、槽法炭黑、灯黑、油料炉黑(oil furnace black)、热裂炭黑等炭黑;富勒烯、碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米角、碳原纤维等碳材料。这些当中,优选使用石墨。

[0174] 本实施方式中,负极活性物质是将碳系材料与上述Si合金一起混合而成的,由此能够维持更高的循环特性,且初始容量也高,表现出平衡良好的特性。

[0175] 通过将上述Si合金与碳系材料混合,从而能够在负极活性物质层内更均匀地配置Si合金。其结果,负极活性物质层内的Si合金均表现出同等的反应性,能够实现循环特性的进一步提高。

[0176] 需要说明的是,作为混合碳系材料的结果,负极活性物质层内的Si合金的含量降

低,从而初始容量可以降低。然而,碳系材料自身具有与Li离子的反应性,因此,初始容量降低的程度变得相对较小。即,组合使用Si合金和碳系材料时,与初始容量降低作用相比,循环特性的提高效果大。

[0177] 另外,碳系材料与Si合金相比,与Li离子反应时的体积变化不易发生。因此,组合使用上述Si合金和碳系材料时,即使在Si合金的体积变化大的情况下,若将负极活性物质视为整体,则也能够使伴随Li反应的负极活性物质的体积变化的影响相对较轻微。需要说明的是,关于这种组合使用Si合金和碳系材料的情况下的效果,由碳系材料的含有率越大(Si合金的含有率越小)则循环特性越高的实施例的结果也可以理解(参见表7和图26)。

[0178] 另外,通过组合使用上述Si合金和碳系材料,能够提高消耗电量(Wh)。更详细而言,碳系材料与Si合金相比电位相对较低。其结果,组合使用上述Si合金和碳系材料时,能够降低Si合金所具有的相对较高的电位。这样一来,负极整体的电位降低,因此能够提高消耗电量(Wh)。这种组合使用Si合金和碳系材料的情况下的作用、效果在用于电气设备当中、例如车辆的用途时特别有利。

[0179] 作为碳系材料的形状,没有特别限制,可以为球状、椭圆状、圆柱状、多棱柱状、鳞片状、不规则形状等。

[0180] (碳系材料的平均粒径)

[0181] 另外,作为碳系材料的平均粒径,没有特别限制,优选为 $5\sim 25\mu\text{m}$ 、更优选为 $5\sim 10\mu\text{m}$ 。此时,关于与上述Si合金的平均粒径的对比,碳系材料的平均粒径可以与Si合金的平均粒径相同,也可以不同,优选为不同。尤其更优选前述合金的平均粒径小于前述碳系材料的平均粒径。碳系材料的平均粒径大于合金的平均粒径时,具有碳系材料的颗粒配置均匀、在该碳系材料的颗粒间配置有Si合金的构成,因此Si合金可以均匀地配置在负极活性物质层内。

[0182] 组合使用上述Si合金和碳系材料时,碳系材料的平均粒径与Si合金的平均粒径的粒径比(Si合金的平均粒径/碳系材料的平均粒径)优选为 $1/250\sim$ 低于1、更优选为 $1/100\sim 1/4$ 。

[0183] 对组合使用负极活性物质的Si合金和碳系材料时的混合比没有特别限制,可以根据期望的用途等适当选择。其中,组合使用Si合金和碳系材料时的前述负极活性物质中的Si合金的含有率优选为 $3\sim 70$ 质量%。一个实施方式中,组合使用Si合金和碳系材料时的前述负极活性物质中的Si合金的含有率更优选为 $30\sim 50$ 质量%。另外,另一个实施方式中,组合使用Si合金和碳系材料时的前述负极活性物质中的Si合金的含有率更优选为 $50\sim 70$ 质量%。

[0184] 组合使用Si合金和碳系材料时的前述负极活性物质中的前述Si合金的含有率为3质量%以上时,从可得到高初始容量的方面出发是优选的。另一方面,前述Si合金的含量为70质量%以下时,从可得到高循环特性的方面出发是优选的。

[0185] (负极活性物质的制造方法)

[0186] 对负极活性物质没有特别限制,可以通过公知的方法来制造。通常,负极活性物质层可以使用上述Si合金的制造方法。具体而言,可以如下操作:利用机械合金化法、电弧等离子体熔融法等,制造颗粒形态的Si合金后,加入碳系材料(组合使用Si合金和碳系材料的情况)、粘结剂、导电助剂和粘液调节剂而制备浆料,使用该浆料形成浆料电极。此时,组合

使用Si合金和碳系材料时,适当变更颗粒形态的Si合金的量和碳系材料的量,从而能够制造Si合金为期望的含量的负极活性物质。

[0187] (负极活性物质层的伸长率)

[0188] 本实施方式的特征在于,作为负极活性物质包含上述3元系的Si-Ti-M系的合金,并且负极活性物质层的伸长率(δ)为 $1.29\% < \delta < 1.70\%$ 的范围。在应用上述3元系的Si-Ti-M系的合金的基础上使负极活性物质层的伸长率(δ)大于 1.29% ,从而对于由充放电造成的负极活性物质的膨胀/收缩所引起的体积变化,活性物质以外的电极(负极活性物质层)的构成要素能够追随。其结果,能够抑制电极(负极活性物质层)整体的体积变化,能够大幅提高放电容量的提高率。另外,在应用上述3元系的Si-Ti-M系的合金的基础上使负极活性物质层的伸长率(δ)低于 1.70% ,从而能够抑制负极活性物质层的伸长率阻碍伴随充放电的锂离子向负极活性物质的反应(嵌入/脱嵌)。其结果,成为具有高容量/高循环耐久性的良好的锂离子二次电池用负极。另外,通过采用使用本实施方式的负极活性物质层而成的锂离子二次电池用负极,成为高容量且循环耐久性、尤其是放电容量提高率优异的具有良好的电池特性的锂离子二次电池。即,在应用上述3元系的Si-Ti-M系的合金的基础上使负极活性物质层的伸长率(δ)为 1.29% 以下和 1.70% 以上时,如图23所示,放电容量的提高率变得不充分。另外,应用高容量(3200mAh/g)的纯Si来代替3元系的Si-Ti-M系的合金时,即使将负极活性物质层的伸长率(δ)调整至上述范围内,由于纯Si所具有的较大的体积变化(约4倍),放电容量的提高率也明显降低(参见图23的比较例1-4、1-5)。

[0189] 在应用上述3元系的Si-Ti-M系的合金的基础上负极活性物质层的伸长率(δ)优选为 $1.40\% \leq \delta < 1.70\%$ 、更优选为 $1.40\% \leq \delta \leq 1.66\%$ 、进一步优选为 $1.40\% \leq \delta \leq 1.57\%$ 、特别优选为 $1.47\% \leq \delta \leq 1.57\%$ 、尤其优选为 $1.53\% \leq \delta \leq 1.57\%$ 的范围。越将负极活性物质层的伸长率(δ)调整至上述更适宜的范围,在能够达成更高的放电容量的提高率的方面越优异(参见图23)。

[0190] 负极活性物质层的伸长率(δ)可以利用根据JIS K 7163(1994年)的拉伸试验方法测定得到的值来测定。

[0191] 作为将负极活性物质层的伸长率(δ)调整至上述范围内的手段,没有特别限制,可以适当地调整负极活性物质层中的成分当中可有助于负极活性物质层的伸长率(δ)的导电助剂、粘结剂等的种类、含量。其中,关于负极活性物质层中的各成分的配混比率范围,存在大致被视为最佳的范围,改变(变动)导电助剂、粘结剂等的配混比(含量)以至于改变该最佳范围时,存在损害电池性能的担心。因此,理想的是,在保持负极活性物质层中的各成分的配混比的最佳范围不变的状态下通过改变导电助剂、粘结剂等的种类(导电助剂与粘结剂的组合)来进行调整。需要说明的是,对于粘结剂等,通过改变其种类,从而其粘结力等发生变化,因此更优选在使用最佳的粘结剂的基础上不影响导电性能地对可调整负极活性物质层的伸长率(δ)的导电助剂的种类(种类)进行适当调整是理想的。详细而言,作为用作导电助剂的碳材料,使用具有规定的体积密度(体积)乃至规定的长度的短链状、纤维状的碳材料是理想的。这是因为,通过使用这种短链状、纤维状的导电助剂,从而在由于充放电而3元系的Si-Ti-M系的合金活性物质发生了规定范围的体积变化(膨胀收缩)时,短链状、纤维状的导电助剂能够追随合金活性物质的规定范围的体积变化而确保导电性。详细而言,在合金活性物质发生了体积收缩的状态下,上述短链状、纤维状的导电助剂以缠绕于多个合

金活性物质颗粒的状态发生接触,在与拉伸为直线状的状态相比具有充分的伸长余量的状态下形成了3维的电子(导电性)网络。另一方面,在合金活性物质在规定的范围内发生了体积膨胀的状态下,上述短链状、纤维状的导电助剂保持缠绕于多个发生了体积膨胀的合金活性物质颗粒的状态,并且能够某种程度地维持拉伸至直线状的状态(能够追随体积变化)。因此,可以说,即使在合金活性物质发生了体积膨胀时,也能够充分地保持3维的电子(导电性)网络。可以说这是使用高容量且具有规定的范围内的体积变化的上述3元系的Si-Ti-M系的合金活性物质时可实现的作用效果(机理)。反之,不具有规定的体积密度乃至规定的长度的空心球状(科琴黑、富勒烯等)、鳞片状(石墨等)的导电助剂使负极活性物质层的伸长率(δ)变得小于上述范围(参见比较例1-2、1-3)。这种情况下,由于充放电而3元系的Si-Ti-M系的合金活性物质发生了规定范围的体积变化(膨胀收缩)时,空心球状、鳞片状的导电助剂变得难以追随合金活性物质的规定范围的体积变化,变得难以确保导电性。详细而言,在合金活性物质收缩的状态下,上述空心球状、鳞片状的导电助剂以覆盖多个合金活性物质颗粒表面的方式与其接触。然而,在发生了体积膨胀的状态下,合金活性物质颗粒的表面积增大,在合金活性物质颗粒表面上的导电助剂颗粒间产生间隙,使导电助剂颗粒以分散于发生了体积膨胀的合金活性物质颗粒表面上的状态被负载。其结果,无法保持由空心球状、鳞片状的导电助剂形成的3维的电子(导电性)网络,可以说会导致放电容量提高率的大幅降低(参见图23的比较例1-2、1-3)。另一方面,不具有规定的体积密度乃至规定的长度的长链状的导电助剂(长链状乙炔黑等)使负极活性物质层的伸长率(δ)变得大于上述范围(参见比较例1-1)。这种情况下,在合金活性物质收缩的状态下,上述长链状的导电助剂处于缠绕于多个合金活性物质颗粒的状态。因此,在充电时由于缠绕于合金活性物质颗粒的导电助剂(进而粘结剂的粘结力等)而阻碍合金活性物质颗粒发生体积膨胀。其结果,伴随充放电的锂离子向负极活性物质的反应(嵌入/脱嵌)受到阻碍,可以说会导致放电容量提高率的大幅降低(参见图23的比较例1-1)。另外,一部分长链状的导电助剂无法追随合金活性物质颗粒的体积膨胀,这些导电助剂无法保持缠绕于多个发生了体积膨胀的合金活性物质颗粒的状态。因此,与一部分长链状的导电助剂接触的合金活性物质颗粒间所形成的3维的电子(导电性)网络在各处被中断,可以说也会发生导致放电容量提高率的大幅降低的情况(参见图23的比较例1-1)。进而,关于在高容量的另一方面伴有非常大的体积变化(4倍)的纯Si,在负极活性物质层内上述短链状、纤维状的导电助剂处于缠绕于多个发生了体积膨胀的纯Si活性物质颗粒的状态。这与使用长链状的导电助剂的情况也同样。因此,在充电时由于缠绕于纯Si活性物质颗粒的导电助剂(进而粘结剂的粘结力等)而阻碍纯Si发生体积膨胀。其结果,伴随充放电的锂离子向负极活性物质的反应(嵌入/脱嵌)受到阻碍,可以说会导致放电容量提高率的大幅降低(参见图23的比较例1-4、1-5)。另外,一部分短链状、纤维状的导电助剂无法追随纯Si活性物质颗粒的体积膨胀,这些导电助剂无法保持缠绕于多个发生了体积膨胀的纯Si活性物质颗粒的状态。因此,在与一部分短链状、纤维状的导电助剂接触的纯Si活性物质颗粒间形成的3维的电子(导电性)网络在各处被中断,可以说也会发生导致放电容量提高率的大幅降低的情况(参见图23的比较例1-4、1-5)。

[0192] 从上述导电助剂能够追随合金活性物质的体积变化而确保导电性的作用机制(机理)来说,关于粘结剂,也可以说使用能够追随合金活性物质的规定范围的体积变化而确保其粘结力的粘结剂是理想的。即,作为适宜的粘结剂,可以说具有可追随合金活性物质的规

定范围的体积变化的弹性模量(伸缩性)、能够保持其粘结力的粘结剂是理想的。从以上观点出发,对于本实施方式中可利用的导电助剂和粘结剂进行说明。

[0193] (负极用导电助剂)

[0194] 包含上述3元系的Si-Ti-M系的合金活性物质的负极活性物质层包含导电助剂。此处,导电助剂是指,为了提高负极活性物质层的导电性而配混的添加物。对此,在负极活性物质使用可进行Li的嵌入/脱嵌的现有的碳(碳材料)的情况下,不特别需要导电助剂,但在像3元系的Si-Ti-M系的合金活性物质这样不具有充分的导电性的情况下,导电助剂是必要的。作为上述导电助剂,可列举出短链状炭黑(短链状乙炔黑等)、长链状炭黑(长链状乙炔黑)科琴黑(炉法炭黑)、槽法炭黑、热裂炭黑等炭黑、天然石墨、人造石墨等石墨(graphite)等的碳粉末;气相法碳纤维或液相法碳纤维(碳纳米管(CNT)、石墨纤维等)、碳纳米纤维等碳纤维(carbon fibre);VULCAN、BLACK-PEARL、碳纳米角、碳纳米空心球、硬碳、富勒烯、膨胀石墨等碳材料,但并不限于这些,这是不言而喻的。需要说明的是,上述碳纤维为CNT、碳纤维(石墨状、硬碳状等(根据合成时的燃烧温度而变化)),但它们可以通过液相法合成也可以通过气相法合成。通过使包含上述3元系的Si-Ti-M系的合金活性物质的负极活性物质层包含导电助剂,从而有效地形成该负极活性物质层的内部的3维的电子(导电性)网络,可以有助于电池的功率特性的提高。

[0195] 尤其,为了将负极活性物质层的伸长率(δ)调整至上述范围内而使用导电助剂时,特别理想的是使用能够追随3元系的Si-Ti-M系的合金活性物质的规定范围的体积变化而确保导电性的细长形状、纤维形状的导电助剂。从上述观点出发,作为能够为了将负极活性物质层的伸长率(δ)调整至上述范围内而使用的导电助剂,理想的是上述短链状、纤维状的导电助剂。例如,可列举出短链状炭黑(短链状乙炔黑等);气相法碳纤维或液相法碳纤维(碳纳米管(CNT)、石墨纤维等)、碳纳米纤维等碳纤维(carbon fibre)等,但并不限于这些。需要说明的是,关于上述碳纤维,也为CNT、碳纤维(石墨状、硬碳状等(根据合成时的燃烧温度而变化)),但它们可以通过液相法合成也可以通过气相法合成。通过使用这些导电助剂,能够将负极活性物质层的伸长率(δ)调整至上述范围内,能够追随3元系的Si-Ti-M系的合金活性物质的规定范围的体积变化而确保导电性。需要说明的是,本实施方式中,为了将负极活性物质层的伸长率(δ)调整至上述范围内,除了上述导电助剂之外也可以组合粘结剂。这种情况下,即使是上述例示的导电助剂之外,只要是能够使负极活性物质层的伸长率(δ)为上述范围内的物质,就可以利用。作为这种导电助剂与粘结剂的组合,例如,可以说将上述短链状、纤维状的导电助剂与以下说明的具有规定的弹性模量(大于1GPa且低于7.4GPa)的粘结剂组合是理想的。

[0196] 作为向负极活性物质层中混入的导电助剂的含量,使用3元系的Si-Ti-M系的合金活性物质时,理想的是设为与向正极活性物质层中混入的导电助剂的含量同等水平的含量。即,向负极活性物质层中混入的导电助剂的含量理想的也是相对于负极侧的电极构成材料的总量优选设为1~10质量%、更优选设为2~8质量%、特别优选设为3~7质量%的范围。这是因为,由于负极活性物质使用上述3元系的Si-Ti-M系的合金活性物质,因此与正极活性物质同样地电子导电性低,通过配混导电助剂,能够降低电极电阻。需要说明的是,组合使用负极活性物质自身具有优异的电子导电性的石墨(graphite)、软碳、硬碳等碳系材料时,负极活性物质层中的导电助剂的含量只要为上述范围内即可,但是,如果即使偏离上

述范围也能够实现导电助剂的添加目的,则视为包括在本实施方式的范围內。

[0197] 另外,也可以使用兼具上述导电助剂和粘结剂的功能的导电性粘结剂来代替这些导电助剂和粘结剂,或者也可以与这些导电助剂和粘结剂中一者乃至两者组合使用。作为导电性粘结剂,可以使用已市售的TAB-2(宝泉株式会社制造)。

[0198] (负极用粘结剂)

[0199] 负极活性物质层15包含粘结剂。负极用的粘结剂是出于将活性物质彼此或活性物质与集电体粘结而维持电极结构的目的添加的。作为负极活性物质层中使用的粘结剂,没有特别限定,例如可列举出以下的材料。可列举出聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚醚腈(PEN)、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、纤维素、羧甲基纤维素(CMC)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯、苯乙烯·丁二烯橡胶(SBR)、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯·丙烯橡胶、乙烯·丙烯·二烯共聚物、苯乙烯·丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物及其氢化物、苯乙烯·异戊二烯·苯乙烯嵌段共聚物及其氢化物等热塑性高分子、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯·六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯·全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、乙烯·四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)、乙烯·三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)、聚氟乙烯(PVF)等氟树脂、偏二氟乙烯-六氟丙烯系氟橡胶(VDF-HFP系氟橡胶)、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯系氟橡胶(VDF-HFP-TFE系氟橡胶)、偏二氟乙烯-五氟丙烯系氟橡胶(VDF-PFP系氟橡胶)、偏二氟乙烯-五氟丙烯-四氟乙烯系氟橡胶(VDF-PFP-TFE系氟橡胶)、偏二氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯系氟橡胶(VDF-PFMVE-TFE系氟橡胶)、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯系氟橡胶(VDF-CTFE系氟橡胶)等偏二氟乙烯系氟橡胶、环氧树脂等。其中,更优选为聚偏二氟乙烯、聚酰亚胺、苯乙烯·丁二烯橡胶、羧甲基纤维素、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺。这些适宜的粘结剂的耐热性优异,而且电势窗非常宽,在正极电位、负极电位两者下稳定,可以用于负极活性物质层。另外,聚酰胺这样粘结力相对较强的粘结剂可以将Si合金适宜地保持在碳系材料中。进而,作为负极活性物质层中使用的粘结剂,特别理想的是使用如上所述具有可追随3元系的Si-Ti-M系的合金活性物质的规定范围的体积变化的弹性模量(伸缩性)、能够确保其粘结力的粘结剂。在充电时Li进入到Si中,从而合金活性物质发生膨胀。此时,夹在发生了膨胀的活性物质颗粒间而存在的粘结剂被压缩,需要具有能够抵抗该压缩力的弹性模量。反之,在维系发生了膨胀的活性物质颗粒间的位置上存在的粘结剂被拉伸,此时也需要保持弹性。被过度拉伸而变得无法作为弹性体发挥功能时,收缩时被拉伸了的粘结剂无法复原,因此无法作为粘结剂发挥功能。因此,粘结剂的弹性模量大于以下规定的下限侧的1GPa时,对于合金活性物质的膨胀,粘结剂不会被压缩而受到损伤或者被拉伸而损害弹性,能够表现出较高的放电容量的提高率。另外,粘结剂的E弹性模量低于以下规定的上限侧的7.4GPa时,粘结剂不会变得过硬,在充电时Li能够容易地嵌入到Si中。即,粘结剂的弹性模量不过高时,不会阻碍伴随充放电时的Li向负极活性物质中的嵌入/脱嵌,能够进行体积变化(膨胀收缩)直至最佳的范围。其结果,能够抑制阻碍Li离子向负极活性物质(Si)的反应,能够表现出较高的放电容量的提高率。从上述观点出发,优选使用具有上述弹性模量的聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺。这些粘结剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。特别是对于如上所述可追随3元系的Si-Ti-M系的合金活性物质的规定范围的体积变化的粘结剂的E弹性模量(伸缩性),利用以下说明的适宜的方案进行说明。

[0200] 作为本实施方式的其它方案,上述负极用粘结剂包含具有大于1.00GPa且低于7.40GPa的E弹性模量的树脂是理想的。这是因为,无论粘结剂的E弹性模量为1.00GPa以下还是7.40GPa以上,粘结剂均无法追随Si合金的体积变化,存在无法达成充分的放电容量的担心。即,粘结剂具有粘接Si合金的功能,但是粘结剂的E弹性模量为1.00GPa以下时,粘结剂柔软,因此无法耐受Si合金膨胀时对粘结剂施加的压力。另一方面,粘结剂的E弹性模量为7.40GPa以上时,粘结剂坚硬,因此Li离子的嵌入/脱嵌时的Si合金的膨胀受到抑制,无法将充分的Li离子导入到Si合金中。此处,具有上述规定的范围的E弹性模量的树脂优选为选自自由聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺和聚酰胺组成的组中的1种或2种以上,特别优选为聚酰亚胺。需要说明的是,E弹性模量的值采用根据JIS K 7163(1994年)的拉伸试验方法测定得到的值。另外,使用多种粘结剂时,至少包含1种具有上述规定的E弹性模量的树脂即可。

[0201] 此处,粘结剂的E弹性模量的值取决于粘结剂的材质、浆料的浓度(固液比)、交联的程度、以及干燥温度、干燥速度和干燥时间等热历程。本实施方式通过对它们进行调整,从而能够将粘结剂的E弹性模量调节至上述期望的范围。

[0202] 此处,从充分发挥通过使用具有上述规定的E弹性模量的树脂作为粘结剂而起到的作用效果的观点出发,具有上述规定的E弹性模量的树脂在粘结剂的总量100质量%中所占的含量优选为50~100质量%、更优选为80~100质量%、进一步优选为90~100质量%、特别优选为95~100质量%、最优选为100质量%。

[0203] 需要说明的是,负极活性物质层中所含的粘结剂量只要是能够将包含体积变化大的3元系的Si-Ti-M系的合金的负极活性物质粘结的量就没有特别限定,相对于活性物质层,优选为0.5~15质量%、更优选为1~10质量%。

[0204] (正极活性物质层13和负极活性物质层15共通的技术特征)

[0205] 以下,对正极活性物质层13和负极活性物质层15共通的技术特征进行说明。

[0206] 作为正极活性物质层13和负极活性物质层15中可以包含的其它添加剂,例如可列举出电解质盐(锂盐)、离子传导性聚合物等。

[0207] (电解质盐)

[0208] 作为电解质盐(锂盐),可列举出Li(C₂F₅SO₂)₂N、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃等。

[0209] (离子传导性聚合物)

[0210] 作为离子传导性聚合物,例如可列举出聚环氧乙烷(PEO)系和聚环氧丙烷(PPO)系的聚合物。

[0211] (各活性物质层中所含的成分配混比)

[0212] 对正极活性物质层和负极活性物质层中所含的成分的配混比没有特别限定。配混比可以通过适当参照关于非水溶剂系二次电池的公知常识来调整。

[0213] (各活性物质层的厚度)

[0214] 对于各活性物质层(集电体单面的活性物质层)的厚度也没有特别限制,可以适当参照关于电池的现有公知常识。若列举一个例子,则考虑到电池的使用目的(重视功率、重视能量等)、离子传导性,各活性物质层的厚度通常为1~500μm左右、优选为2~100μm。

[0215] [集电体]

[0216] (正极集电体)

[0217] 正极集电体11由导电性材料构成。集电体的尺寸根据电池的使用用途来确定。例如,如果用于要求高能量密度的大型电池,则可使用面积大的集电体。对于集电体的厚度没有特别限制。集电体的厚度通常为1~100 μm 左右。对于集电体的形状也没有特别限制。图1中示出的层叠型电池10中除了集电箔之外可以使用网格形状(拉网板栅(expanded grid)等)等。需要说明的是,将负极活性物质通过溅射法等直接在负极集电体12上形成薄膜合金时,使用集电箔是理想的。

[0218] 对构成集电体的材料没有特别限制。例如,可以采用金属、导电性高分子材料或在非导电性高分子材料中添加有导电性填料的树脂。具体而言,作为金属,可列举出铝、镍、铁、不锈钢、钛、铜等。除此之外,可以优选地使用镍与铝的包层材料、铜与铝的包层材料、或这些金属的组的镀层材料等。另外,也可以为在金属表面上覆盖铝而成的箔。尤其,从电子传导性、电池工作电位、由溅射获得的负极活性物质对集电体的密合性等观点出发,优选铝、不锈钢、铜、镍。

[0219] 另外,作为导电性高分子材料,例如可列举出聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、聚对苯撑、聚苯乙炔、聚丙烯腈和聚噁二唑等。这种导电性高分子材料即使不添加导电性填料也具有充分的导电性,因此在制造工序的容易化或集电体的轻量化的方面是有利的。

[0220] 作为非导电性高分子材料,例如可列举出聚乙烯(PE;高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)等)、聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚醚腈(PEN)、聚酰亚胺(PI)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚酰胺(PA)、聚四氟乙烯(PTFE)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、聚丙烯腈(PAN)、聚丙烯酸甲酯(PMA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、或聚苯乙烯(PS)等。这种非导电性高分子材料可以具有优异的耐电位性或耐溶剂性。

[0221] 上述导电性高分子材料或非导电性高分子材料中可以根据需要添加导电性填料。特别是作为集电体的基材的树脂仅由非导电性高分子组成时,为了对树脂赋予导电性,必然需要导电性填料。导电性填料只要是具有导电性的物质就可以没有特别限制地使用。例如,作为导电性、耐电位性、或锂离子阻隔性优异的材料,可列举出金属和导电性碳等。作为金属,没有特别限制,优选包含选自Ni、Ti、Al、Cu、Pt、Fe、Cr、Sn、Zn、In、Sb和K组成的组中的至少1种金属或者含有这些金属的合金或金属氧化物。另外,作为导电性碳,没有特别限制。优选包含选自乙炔黑、VULCAN、BLACK-PEARL、碳纳米纤维、科琴黑、碳纳米管、碳纳米角、碳纳米空心球和富勒烯组成的组中的至少1种。导电性填料的添加量只要为能够对集电体赋予充分的导电性的量就没有特别限制,通常为5~35质量%左右。

[0222] (负极集电体)

[0223] 负极集电体12由导电性材料构成。集电体的尺寸根据电池的使用用途来确定。例如,如果用于要求高能量密度的大型电池,则可使用面积大的集电体。

[0224] 对于集电体的形状也没有特别限制。图1中示出的层叠型电池10中除了集电箔之外可以使用网格形状(拉网板栅等)等,但本实施方式中使用集电箔是理想的。

[0225] 对构成集电体的材料没有特别限制。例如,可以采用金属、导电性高分子材料或在非导电性高分子材料中添加有导电性填料的树脂。

[0226] 具体而言,作为金属,可列举出铜、铝、镍、铁、不锈钢、钛等、或它们的合金。除了这些之外,可以使用镍与铝的包层材料、铜与铝的包层材料、或这些金属的组的镀层材料

等。另外,也可以为在金属表面覆盖铝而成的箔。从电子传导性、电池工作电位、由溅射获得的负极活性物质对集电体的密合性等的观点出发,可以如后所述地优选使用铜。

[0227] 另外,作为导电性高分子材料,例如可列举出聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、聚对苯撑、聚苯乙炔、聚丙烯腈和聚噁二唑等。这种导电性高分子材料即使不添加导电性填料也具有充分的导电性,因此在制造工序的容易化或集电体的轻量化的方面是有利的。

[0228] 作为非导电性高分子材料,例如可列举出聚乙烯(PE;高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)等)、聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚醚腈(PEN)、聚酰亚胺(PI)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚酰胺(PA)、聚四氟乙烯(PTFE)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、聚丙烯腈(PAN)、聚丙烯酸甲酯(PMA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、或聚苯乙烯(PS)等。这种非导电性高分子材料可以具有优异的耐电位性或耐溶剂性。

[0229] 上述导电性高分子材料或非导电性高分子材料中可以根据需要添加导电性填料。特别是作为集电体的基材的树脂仅由非导电性高分子组成时,为了对树脂赋予导电性,必然需要导电性填料。

[0230] 导电性填料只要是具有导电性的物质就可以没有特别限制地使用。例如,作为导电性、耐电位性、或锂离子阻隔性优异的材料,可列举出金属和导电性碳等。作为金属,没有特别限制,优选包含选自Ni、Ti、Al、Cu、Pt、Fe、Cr、Sn、Zn、In、Sb和K组成的组中的至少1种金属或者含有这些金属的合金或金属氧化物。另外,作为导电性碳,没有特别限制。优选包含选自自由乙炔黑、VULCAN、BLACK-PEARL、碳纳米纤维、科琴黑、碳纳米管、碳纳米角、碳纳米空心球和富勒烯组成的组中的至少1种。

[0231] 导电性填料的添加量只要为能够对集电体赋予充分的导电性的量就没有特别限制,通常为5~35质量%左右。

[0232] 本实施方式的负极的特征在于,集电体在平面方向的弹性伸长率为1.30%以上。此处,集电体的弹性伸长率(%)为在拉伸方向的直至比例极限的弹性伸长的尺寸相对于原始尺寸的比率(%)。

[0233] 本实施方式的负极通过利用特定的三元系Si合金作为负极活性物质,从而得到如下的作用:得到与Si负极同样高的初始放电容量,同时,抑制Si与Li进行合金化时的非晶-晶体的相变,提高循环寿命这样的作用。

[0234] 然而,使用将具有上述特定的三元系Si合金以及粘结剂、导电助剂的负极活性物质层涂布到负极集电体上而成的负极来制作电池时,伴随电池的充放电,会发生负极活性物质的膨胀/收缩。与此相伴地,负极活性物质层发生体积变化,应力作用于与负极活性物质层密合的集电体。此时,集电体无法追随负极活性物质层的体积变化时,集电体发生塑性变形,在集电体上产生褶皱。集电体上产生褶皱时,负极活性物质层变形,与正极的电极间距离变得不均匀,因此可能Li反应性降低、或发生电极集中。进而,也存在以下的可能性:由于集电体的塑性变形而使集电体中产生龟裂、断裂,或者导致负极活性物质层的直接的破坏。其结果,产生电池的放电容量的降低。

[0235] 本实施方式的负极解决这种问题,通过使用弹性伸长率为1.30%以上的负极,从而对于由充放电造成的负极活性物质的膨胀/收缩所引起的负极活性物质层的体积变化,集电体可以弹性地追随。因此,能够抑制通过应力作用于与负极活性物质层密合的集电体

而可能产生的褶皱,因此,能够防止负极活性物质层的变形、负极活性物质层或集电体的断裂。其结果,均匀地保持与正极的电极间距离。进而,副反应也变得不易发生。因此,可以得到高放电容量。进而,即使反复充放电也不易发生集电体的塑性变形,因此循环耐久性也可以提高。

[0236] 另外,若为弹性伸长率为1.30%以上的集电体,即使在假设由于伴随充放电的负极活性物质的膨胀/收缩而失去负极活性物质层的弹性时,集电体也与负极活性物质层密合地发生弹性变形,因此能够将容量、循环耐久性的降低抑制在最低限度。

[0237] 本实施方式的负极所使用的集电体的弹性伸长率优选为1.40%以上。集电体的弹性伸长率为1.40%以上时,考虑到本实施方式中使用的负极活性物质的伴随充放电的体积变化的水平,更容易追随。因此,放电容量的提高率高,循环特性可以得到进一步改善。进而,集电体的弹性伸长率为1.50%以上时,使用本实施方式的负极活性物质时,可得到更高的效果。

[0238] 前述集电体的弹性伸长率越大越能够弹性地追随负极活性物质层的体积变化,因此弹性伸长率的上限值没有特别限定。

[0239] 本实施方式中使用的负极活性物质与石墨等碳材料相比,伴随充放电的体积变化较大,但是通过使用上述那样的集电体,从而能够抑制集电体的塑性变形,能够抑制负极活性物质层的扭曲、以及由此起因的放电容量的降低。然而,使用纯Si作为负极活性物质时,伴随充放电的体积变化更大,因此,即使使用上述那样的集电体,也无法充分地追随负极活性物质层的体积变化,有时难以防止放电容量的降低。本实施方式中使用的三元系Si合金的活性物质的情况下,集电体的弹性伸长率为1.30%以上即可,可得到放电容量和循环特性优异的电池(参见图25)。

[0240] 需要说明的是,本说明书中,集电体的弹性伸长率(%)使用根据JIS K 6251(2010年)的拉伸试验方法测定得到的值。另外,集电体的弹性伸长率(%)为在25℃下测定时的值。

[0241] 本实施方式的集电体的拉伸强度优选为150N/mm²以上。拉伸强度为150N/mm²以上时,防止集电体的断裂的效果高。

[0242] 需要说明的是,本说明书中,集电体的拉伸强度(N/mm²)使用根据JIS K 6251(2010年)的拉伸试验方法测定得到的值。另外,集电体的拉伸强度(N/mm²)为在25℃下测定时的值。

[0243] 本实施方式的集电体只要弹性伸长率为1.30%以上,则如上所述对构成集电体的材料没有特别限制,可以优选地使用铜、铝、镍、铁、不锈钢、钛、钴等金属、或这些金属的合金。

[0244] 上述金属当中,使用铜、镍、不锈钢、或在它们中添加有其它金属的合金的金属箔从机械强度、与活性物质层的密合性、化学稳定性、电池反应进行的电位下的电化学稳定性、导电性、成本等观点出发是优选的。特别是铜或铜的合金从标准氧化还原电位的理由出发特别优选。

[0245] 铜箔可以使用压延铜箔(通过压延法得到的铜箔)或电解铜箔(通过电解法得到的铜箔)。关于铜合金箔,也可以使用电解铜合金箔或压延铜合金箔中的任一者。本实施方式的负极中,从拉伸强度大、弯曲性优异的方面出发,优选使用压延铜箔或压延铜合金箔。

[0246] 作为铜的合金,可以优选地使用在铜中添加有例如Zr、Cr、Zn、Sn等元素的合金。这种合金与纯铜相比,弹性模量高,容易追随负极活性物质层的体积变化,不易产生塑性变形。因此,不易发生集电体的褶皱、断裂。另外,在铜中添加有Zr、Cr、Zn、Sn等元素的合金与纯铜相比,耐热性提高。尤其,如果是软化点高于在负极的制造工序中将包含负极活性物质的浆料涂布到集电体上并干燥时的热处理温度(约300℃)的合金,则在热处理后也可维持弹性,故而优选。其中,添加有Cr、Zn、Sn的合金出于热处理后的弹性维持的理由而优选。这些合金元素可以包含1种、也可以包含2种以上。这些合金元素的含量总计例如为0.01~0.9质量%、优选为0.03~0.9质量%、进一步优选为0.3~0.9质量%。合金元素的含量为0.03质量%以上时,出于热处理后的弹性维持的理由而适宜。

[0247] 对获得弹性伸长率为1.30%以上的集电体的方法没有特别限制。本实施方式的集电体由金属箔构成时,可以通过加热、冷却、压力、杂质元素添加来改变机械特性。此外,也可以使用具有上述伸长率的市售的金属箔。

[0248] 对于负极的集电体的厚度也没有特别限定,本实施方式的负极中优选为5~15 μm 、更优选为5~10 μm 。负极的集电体的厚度为5 μm 以上时,可得到充分的机械强度,故而优选。另外,负极的集电体的厚度为15 μm 以下时,在电池的薄型化的方面优选。

[0249] 需要说明的是,关于双极型电极用的集电体,也使用与负极集电体同样的集电体即可。尤其,使用具有针对正极电位和负极电位的耐性的集电体是理想的。

[0250] [电解质层]

[0251] 作为构成电解质层17的电解质,可以使用液体电解质或聚合物电解质。

[0252] 液体电解质具有作为支持盐的锂盐溶解在作为增塑剂的有机溶剂中的形态。作为可用作增塑剂的有机溶剂,例如可例示出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)等碳酸酯类。另外,作为支持盐(锂盐),可以同样地采用LiBETI等可添加到电极的活性物质层中的化合物。

[0253] 另一方面,聚合物电解质被分类为包含电解液的凝胶电解质、不包含电解液的本征聚合物电解质。

[0254] 凝胶电解质具有在由离子传导性聚合物构成的基质聚合物中注入上述液体电解质(电解液)而成的结构。关于用作基质聚合物的离子传导性聚合物,例如可列举出聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧丙烷(PPO)、以及它们的共聚物等。在这种聚环氧烷系聚合物中,锂盐等电解质盐可以良好地溶解。

[0255] 作为凝胶电解质中的上述液体电解质(电解液)的比率,并没有特别限制,从离子传导率等观点出发,设为几质量%~98质量%左右是理想的。本实施方式中,对于电解液的比率为70质量%以上的、电解液多的凝胶电解质,特别有效果。

[0256] 需要说明的是,电解质层由液体电解质、凝胶电解质、本征聚合物电解质构成时,也可以在电解质层中使用隔离体。作为隔离体(包括无纺布)的具体的形态,例如可列举出由聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃形成的微多孔膜、多孔的平板、进而无无纺布。

[0257] 本征聚合物电解质具有支持盐(锂盐)溶解在上述基质聚合物中而成的构成,不包含作为增塑剂的有机溶剂。因此,电解质层由本征聚合物电解质构成时,不存在自电池漏液的担心,电池的可靠性可以提高。

[0258] 凝胶电解质、本征聚合物电解质的基质聚合物可以通过形成交联结构而表现出优

异的机械强度。为了形成交联结构,使用适当的聚合引发剂,对高分子电解质形成用的聚合性聚合物(例如,PEO、PPO)实施热聚合、紫外线聚合、放射线聚合、电子束聚合等聚合处理即可。

[0259] [集电板和引线]

[0260] 出于向电池外部取出电流的目的,也可以使用集电板。集电板与集电体、引线电连接,被取出到作为电池外壳材料的层压片的外部。

[0261] 对构成集电板的材料没有特别限制,可以使用一直以来用作锂离子二次电池用的集电板的公知的高导电性材料。作为集电板的构成材料,例如优选铝、铜、钛、镍、不锈钢(SUS)、它们的合金等金属材料,从轻量、耐腐蚀性、高导电性的观点出发更优选铝、铜等。需要说明的是,正极集电板与负极集电板可以使用同一材质,也可以使用不同的材质。

[0262] 关于正极端子引线和负极端子引线,也根据需要来使用。正极端子引线和负极端子引线的材料可以使用公知的锂离子二次电池中使用的端子引线。需要说明的是,为了不与外围装置、布线等接触而漏电或者对产品(例如,汽车部件、尤其是电子设备等)造成影响,自电池外壳材料29取出的部分优选利用耐热绝缘性的热收缩管等覆盖。

[0263] [电池外壳材料]

[0264] 作为电池外壳材料29,除了可以使用公知的金属罐外壳之外,可以使用能够覆盖发电元件的、使用了包含铝的层压薄膜的袋状的外壳。该层压薄膜例如可以使用将PP、铝、尼龙依次层叠而成的3层结构的层压薄膜等,但并不限定于这些。从高功率化、冷却性能优异,能够适宜地用于EV、HEV用的大型设备用电池这样的观点出发,层压薄膜是理想的。

[0265] 需要说明的是,上述锂离子二次电池可以通过现有公知的制造方法来制造。

[0266] <锂离子二次电池的外观结构>

[0267] 图2为表示层叠型的扁平的锂离子二次电池的外观的立体图。

[0268] 如图2所示,层叠型的扁平的锂离子二次电池50具有长方形状的扁平的形状,自其两侧部引出了用于取出电的正极集电板58、负极集电板59。发电元件57被锂离子二次电池50的电池外壳材料52包裹,其周围被热熔接,发电元件57在将正极集电板58和负极集电板59引出到外部的状态下被密封。此处,发电元件57相当于图1中示出的锂离子二次电池(层叠型电池)10的发电元件21。发电元件57是将多个由正极(正极活性物质层)13、电解质层17和负极(负极活性物质层)15构成的单电池层(单元电池)19层叠而成的。

[0269] 需要说明的是,上述锂离子二次电池并不限定于层叠型的扁平的形状的电池(层压电池)。对于卷绕型的锂离子二次电池,可以为圆筒型形状的电池(硬币型电池)、棱柱型形状的电池(棱柱形电池)、使这样的圆筒型形状的电池变形为长方形状的扁平的形状那样的电池、进而圆柱状电池等,没有特别限制。关于上述圆筒型、棱柱型的形状的电池,其外壳材料可以使用层压薄膜,也可以使用现有的圆筒罐(金属罐)等,没有特别限制。优选的是,发电元件利用铝层压薄膜作为外壳。通过该方案,可以达成轻量化。

[0270] 另外,关于图2中示出的正极集电板58、负极集电板59的取出,也没有特别限制。可以使正极集电板58与负极集电板59从同一边引出,也可以将正极集电板58和负极集电板59分别分为多个并从各边取出等,不限定于图2中示出的方式。另外,卷绕型的锂离子二次电池中,代替集电板,例如利用圆筒罐(金属罐)形成端子即可。

[0271] 如上所述,使用本实施方式的锂离子二次电池用的负极活性物质而成的负极以及

锂离子二次电池可以作为电动汽车、混合动力电动汽车、燃料电池车、混合动力燃料电池汽车等的大容量电源而适宜地利用。即,可以适宜地用于要求高体积能量密度、高体积功率密度的车辆驱动用电源、辅助电源。

[0272] 需要说明的是,上述实施方式中,作为电气设备,例示了锂离子电池,但并不限定于此,也可以用于其它类型的二次电池、进而一次电池。另外,不仅可以用于电池,还可以用于电容器。

[0273] 实施例

[0274] 使用以下的实施例进一步详细说明本发明。但是,本发明的保护范围并不仅限于以下的实施例。

[0275] 首先,作为参考例,进行针对构成本发明的电气设备用负极的化学式(1)所示的Si合金的性能评价。

[0276] (参考例A):针对 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Ge}_z\text{A}_a$ 的性能评价

[0277] [1] 负极的制作

[0278] 作为溅射装置,使用独立控制方式的3元DC磁控溅射装置(大和机器工业株式会社制造、组合溅射涂布装置、枪-样品间距离:约100mm),在由厚度 $20\mu\text{m}$ 的镍箔构成的基板(集电体)上、在下述条件下使具有各组成的负极活性物质合金的薄膜分别成膜,从而得到共计31种负极样品(参考例1~18和参考比较例1~13)。

[0279] (1) 靶(株式会社高纯度化学研究所制造、纯度:4N)

[0280] Si:50.8mm直径、3mm厚度(带有厚度2mm的无氧铜制垫板)

[0281] Ti:50.8mm直径、5mm厚度

[0282] Ge:50.8mm直径、3mm厚度(带有厚度2mm的无氧铜制垫板)。

[0283] (2) 成膜条件

[0284] 基础压力: $\sim 7 \times 10^{-6}\text{Pa}$

[0285] 溅射气体种类:Ar(99.9999%以上)

[0286] 溅射气体导入量:10sccm

[0287] 溅射压力:30mTorr

[0288] DC电源:Si(185W)、Ti(0~150W)、Ge(0~120W)

[0289] 预溅射时间:1min.

[0290] 溅射时间:10min.

[0291] 基板温度:室温(25℃)。

[0292] 即,使用上述那样的Si靶、Ge靶和Ti靶,将溅射时间固定在10分钟,使DC电源的功率在上述范围内分别变化,从而在Ni基板上使非晶状态的合金薄膜成膜,得到具备各种组成的合金薄膜的负极样品。

[0293] 此处,若示出样品制作的几个例子,则参考例14中设为DC电源1(Si靶):185W、DC电源2(Ge靶):100W、DC电源3(Ti靶):130W。另外,比较参考例2中设为DC电源1(Si靶):185W、DC电源2(Ge靶):100W、DC电源3(Ti靶):0W。进而,比较例9中设为DC电源1(Si靶):185W、DC电源2(Ge靶):0W、DC电源3(Ti靶):40W。

[0294] 将这些合金薄膜的成分组成示于表1和图3~7。需要说明的是,所得到的合金薄膜的分析采用下述分析法、分析装置。

[0295] (3) 分析方法

[0296] 组成分析:SEM/EDX分析(JEOL LTD.)、EPMA分析(JEOL LTD.)

[0297] 膜厚测定(用于算出溅射速率):膜厚计(Tokyo Instruments, Inc.)

[0298] 膜状态分析:拉曼光谱测定(Bruker公司)。

[0299] [2] 电池的制作

[0300] 将由上述得到的各负极样品与由锂箔(本城金属株式会社制造、直径15mm、厚度200 μ m)构成的对电极夹着隔离体(Celgard公司制造的Celgard2400)对置后,注入电解液,从而分别制作CR2032型硬币型电池。

[0301] 需要说明的是,作为上述电解液,使用在将碳酸亚乙酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)以1:1的体积比混合而成的混合非水溶剂中以1M的浓度溶解LiPF₆(六氟磷酸锂)而得到的电解液。

[0302] [3] 电池的充放电试验

[0303] 对由上述得到的各电池分别实施下述充放电试验。

[0304] 即,使用充放电试验机(北斗电工株式会社制造的HJ0501SM8A),在设定为300K(27 $^{\circ}$ C)的温度的恒温槽(ESPEC株式会社制造的PFU-3K)中,充电过程(Li向作为评价对象的负极中嵌入的过程中,设为恒电流/恒电压模式,以0.1mA自2V充电至10mV。然后,放电过程(Li自上述负极脱嵌的过程中,设为恒电流模式,以0.1mA自10mV放电至2V。将以上的充放电循环作为1个循环,将其反复进行100次。

[0305] 然后,求出第50个循环和第100个循环的放电容量,算出相对于第1个循环的放电容量的维持率。将其结果一并示于表1。此时,放电容量表示以合金每单位重量计而算出的值。需要说明的是,“放电容量(mAh/g)”为纯Si或合金的每单位重量的值,表示Li向Si-Ti-M合金(Si-M合金、纯Si或Si-Ti合金)反应时的容量。需要说明的是,本说明书中,记为“初始容量”的值相当于初始循环(第1个循环)的“放电容量(mAh/g)”。

[0306] 另外,第50个循环或第100个循环的“放电容量维持率(%)”表示“自初始容量维持了多少容量”的指标。放电容量维持率(%)的计算式如下所述。

[0307] 放电容量维持率(%) = 第50个循环或第100个循环的放电容量/第1个循环的放电容量 \times 100

[0308] [表1-1]

[0309]

	组成			第1个循环	第50个循环	第100个循环
	Si (质量%)	Ti (质量%)	Ge (质量%)	放电容量 (mAh/g)	放电容量维持率 (%)	放电容量维持率 (%)
参考例1	50	47	3	1700	88	80
参考例2	31	28	40	1228	87	40
参考例3	21	25	54	932	83	40
参考例4	19	31	60	858	93	42
参考例5	17	20	63	749	90	44
参考例6	27	38	35	1197	84	45
参考例7	24	44	32	1068	96	50
参考例8	50	34	16	2143	84	42
参考例9	46	39	15	2016	88	47
参考例10	39	48	13	1726	83	48
参考例11	37	51	12	1507	93	54
参考例12	34	55	11	1428	91	51
参考例13	33	57	10	1314	93	53
参考例14	30	60	10	1248	94	53
参考例15	29	62	9	1189	93	55
参考例16	27	64	8	1088	94	53
参考例17	25	67	8	982	95	50
参考例18	24	68	8	878	93	53

[0310] [表1-2]

[0311]

	组成			第1个循环	第50个循环	第100个循环
	Si (质量%)	Ti (质量%)	Ge (质量%)	放电容量 (mAh/g)	放电容量维持率 (%)	放电容量维持率 (%)
比较参考例1	100	0	0	3232	47	16
比较参考例2	93	0	7	3827	60	38
比较参考例3	48	0	52	2092	41	25
比较参考例4	39	0	61	1732	34	22
比较参考例5	33	0	67	1469	28	18
比较参考例6	29	0	72	1277	30	18
比较参考例7	0	0	100	1348	80	37
比较参考例8	88	10	0	3218	82	38
比较参考例9	77	23	0	2885	82	39
比较参考例10	68	32	0	2398	82	39
比较参考例11	56	40	0	2041	83	37
比较参考例12	54	48	0	1784	83	32
比较参考例13	49	51	0	1703	75	34

[0312] 由表1可知,具备具有包含17%以上且低于90%的Si、大于10%且低于83%的Ti、以及大于0%且低于73%的Ge的合金的负极活性物质的参考例的电池具有749mAh/g以上的初始容量。此外可知,这些参考例的电池在第50个循环表现出83%以上的高放电容量维持率、在第100个循环也表现出40%以上的高放电容量维持率。进而,判明了,从使容量和循环耐久性更优异的观点出发,负极活性物质由包含17%以上且低于90%的Si、大于10%且低于83%的Ti、以及大于0%且低于73%的Ge的合金构成是优选的。另一方面判明了,比较参考例的电池与实施例的电池相比,即使第1个循环的放电容量大,放电容量维持率的降低也明显。由此确认到,具备参考例的负极活性物质的电池的容量和循环耐久性优异。

[0313] (参考例B):针对Si_xTi_ySn_zAa的性能评价

[0314] [1] 负极的制作

[0315] 将参考例A的(1)中的靶的“Ge:50.8mm直径、3mm厚度(带有厚度2mm的无氧铜制垫板)”变更为“Sn:50.8mm直径、5mm厚度”,将(2)中的DC电源的“Ge(0~120W)”变更为“Sn(0~40W)”,除此之外通过与参考例A同样的方法制作总计40种负极样品(参考例19~44和参考比较例14~27)。

[0316] 需要说明的是,关于前述(2),若示出样品制作的几个例子,则参考例35中设为DC电源1(Si靶):185W、DC电源2(Sn靶):30W、DC电源3(Ti靶):150W。另外,比较参考例15中设为DC电源1(Si靶):185W、DC电源2(Sn靶):22W、DC电源3(Ti靶):0W。进而,比较参考例20中设为DC电源1(Si靶):185W、DC电源2(Sn靶):0W、DC电源3(Ti靶):30W。

[0317] 将这些合金薄膜的成分组成为示于表2和图8。需要说明的是,所得到的合金薄膜的分析利用与参考例A同样的分析法、分析装置。

[0318] [2]电池的制作

[0319] 通过与参考例A同样的方法制作CR2032型硬币型电池。

[0320] [3]电池的充放电试验

[0321] 通过与参考例A同样的方法进行电池的充放电试验。将该结果一并示于表2。另外,图12中示出第1个循环的放电容量与合金组成的关系。进而,图13和14中分别示出第50个循环和第100个循环的放电容量维持率与合金组成的关系。需要说明的是,放电容量表示以合金每单位重量计而算出的值。

[0322] [表2-1]

[0323]

	组成			第1个循环 放电容量 (mAh/g)	第50个循环 放电容量维持率 (%)	第100个循环 放电容量维持率 (%)
	Si (质量%)	Ti (质量%)	Sn (质量%)			
参考例19	52	7	41	1784	94	51
参考例20	49	12	39	1835	95	53
参考例21	45	20	35	1375	94	53
参考例22	42	7	51	1319	98	52
参考例23	42	8	50	1307	94	52
参考例24	40	12	48	1217	94	51
参考例25	39	14	47	1175	94	51
参考例26	38	17	45	1108	94	49
参考例27	37	18	45	1089	94	48
参考例28	38	21	41	1050	93	47
参考例29	35	23	42	1008	93	47
参考例30	84	12	34	2277	93	46
参考例31	82	15	33	2173	94	47
参考例32	80	18	22	1978	94	50
参考例33	55	24	21	1818	97	55
参考例34	52	25	19	1651	96	58
参考例35	49	32	19	1538	96	59
参考例36	48	37	17	1371	96	58
参考例37	78	12	10	2669	91	43
参考例38	75	16	9	2531	91	43
参考例39	70	21	9	2294	94	49
参考例40	88	23	9	2194	94	50
参考例41	88	28	8	2073	95	51
参考例42	82	30	8	1878	95	53
参考例43	58	35	7	1775	95	58
参考例44	58	37	7	1622	96	55

[0324] [表2-2]

[0325]

	组成			第1个循环	第50个循环	第100个循环
	Si (质量%)	Ti (质量%)	Zn (质量%)	放电容量 (mAh/g)	放电容量维持率 (%)	放电容量维持率 (%)
比较参考例14	100	0	0	3232	47	22
比较参考例15	83	0	11	3149	78	38
比较参考例16	77	0	23	2922	84	38
比较参考例17	56	0	44	1817	91	42
比较参考例18	43	0	55	1492	91	42
比较参考例19	38	0	62	1325	91	42
比较参考例20	90	10	0	3218	82	36
比较参考例21	77	23	0	2685	82	39
比较参考例22	68	32	0	2388	82	38
比较参考例23	60	40	0	2041	83	37
比较参考例24	54	46	0	1784	83	32
比较参考例25	49	51	0	1703	75	24
比较参考例26	34	24	42	377	90	38
比较参考例27	33	27	40	370	82	23

[0326] 由以上的结果确认到,表2-1的参考例的电池具有至少大于1000mAh/g的初始容量,在50个循环后表现出91%以上的放电容量维持率、在100个循环后也表现出43%以上的放电容量维持率。

[0327] (参考例C):针对 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z\text{A}_a$ 的性能评价

[0328] [1]负极的制作

[0329] 如下所述地变更参考例A的(1)和(2)的DC电源的条件,除此之外通过与参考例A同样的方法制作总计40种负极样品(参考例45~56和参考比较例28~40)。

[0330] (1)靶(株式会社高纯度化学研究所制造)

[0331] Si(纯度:4N):直径2英寸、厚度3mm(带有厚度2mm的无氧铜制垫板)

[0332] Ti(纯度:5N):直径2英寸、厚度5mm

[0333] Zn(纯度:4N):直径2英寸、厚度5mm。

[0334] (2)成膜条件(关于DC电源)

[0335] DC电源:Si(185W)、Ti(50~200W)、Zn(30~90W)。

[0336] 此处,若示出样品制作的1个例子,则参考例49中设为DC电源2(Si靶):185W、DC电源1(Ti靶):150W、DC电源3(Zn靶):60W。

[0337] [2]电池的制作

[0338] 通过与参考例A同样的方法制作CR2032型硬币型电池。

[0339] [3]电池的充放电试验

[0340] 利用下述数学式算出第50个循环的放电容量维持率,除此之外通过与参考例1同样的方法进行电池的充放电试验。将其结果一并示于表3。

[0341] 放电容量维持率(%) = 第50个循环的放电容量/最大放电容量 × 100

[0342] 需要说明的是,在初始循环~10个循环之间、通常在5~10个循环之间表现出最大放电容量。

[0343] [表3-1]

[0344]

	组成			第1个循环	第50个循环	
	Si (质量%)	Ti (质量%)	Zn (质量%)	放电容量 (mAh/g)	放电容量 (mAh/g)	放电容量维持率 (%)
参考例45	72	11	18	1800	1564	87
参考例46	61	9	30	1692	1491	88
参考例47	53	8	39	1426	1257	88
参考例48	61	24	15	1372	1284	94
参考例49	53	21	26	1216	1177	97
参考例50	47	19	35	1129	1084	96
参考例51	53	34	13	1095	1025	94
参考例52	47	30	23	963	907	94
参考例53	42	27	31	934	843	90
参考例54	47	42	12	987	919	93
参考例55	42	37	21	782	711	91
参考例56	38	34	28	690	635	92

[0345] [表3-2]

[0346]

	组成			第1个循环	第50个循环	
	Si (质量%)	Ti (质量%)	Zn (质量%)	放电容量 (mAh/g)	放电容量 (mAh/g)	放电容量维持率 (%)
比较参考例28	87	0	13	2427	2088	86
比较参考例29	80	0	20	2243	1871	83
比较参考例30	74	0	26	2078	1484	70
比较参考例31	69	0	31	1935	1404	73
比较参考例32	65	0	35	1811	1304	72
比较参考例33	61	0	39	1701	1181	69
比较参考例34	100	0	0	3232	1529	47
比较参考例35	90	10	0	3218	2628	82
比较参考例36	77	23	0	2685	2199	82
比较参考例37	68	32	0	2398	1963	82
比较参考例38	60	40	0	2041	1694	83
比较参考例39	54	46	0	1784	1485	83
比较参考例40	49	51	0	1703	1272	75

[0347] 由表3的结果确认到,参考例45~56的电池中,初始容量(第1个循环的放电容量)能够实现对于现有的碳系负极活性物质(碳/石墨系负极材料)而言不可能实现的显著高的高容量化。同样地确认到,与现有的Sn系合金负极活性物质相比也能够实现同样的以上的高容量(初始容量690mAh/g以上)。进而,关于与高容量化处于折衷关系的循环耐久性也确认到,与虽然高容量但循环耐久性差的现有的Sn系负极活性物质、专利文献1记载的多元系合金负极活性物质相比也能够实现显著优异的循环耐久性。

[0348] 具体而言,确认到,能够实现第50个循环的高放电容量维持率87%以上、优选为90%以上、更优选为96%以上这样显著优异的循环耐久性。由此可知,参考例45~56的电池与比较参考例28~40的电池相比第50个循环的放电容量维持率高,能够抑制高初始容量的降低,效率更好地维持高容量。

[0349] [4]电池的初始循环

[0350] 对于使用参考例48和参考比较例34、37的评价用电极的评价用电池单元(CR2032型硬币型电池),在与[3]同样的充放电条件下实施初始循环。将初始循环的放电过程中的相对于电压(V)的dQ/dV曲线示于图22。

[0351] 由图22确认到,作为dQ/dV的解释,低电位(0.4V以下)的区域中的向下凸的峰个数减少,曲线变得平滑,因此通过在Si以外添加元素(Ti、Zn)而抑制了Li-Si合金的晶体化。此

处, Q 表示电池容量(放电容量)。

[0352] 详细而言,比较参考例34(纯Si的金属薄膜)的0.4V附近的向下凸的陡峭的峰表示由电解液的分解造成的变化。此外,在0.35V、0.2V和0.05V附近的向下凸的平缓的峰分别表示自非晶状态向晶体化状态发生了变化。

[0353] 另一方面,关于在Si以外还添加有元素(Ti、Zn)的参考例48(Si-Ti-Zn的3元系合金薄膜)和比较参考例37(Si-Ti的2元系合金薄膜),分别在2.5V和5V附近可确认到表示由电解液的分解造成的变化的向下凸的陡峭的峰。但是可确认到,除此之外不存在表示自非晶状态向晶体化状态发生了变化那样的、向下凸的平缓的峰,抑制了Li-Si合金的晶体化。特别是由上述样品20可确认到,作为Si以外的添加元素,即使仅为Ti,也抑制了Li-Si合金的晶体化。但是,由上述表3也可确认到,上述比较参考例37的Si-Ti的2元系合金薄膜无法抑制50个循环后的放电容量维持率(%)的降低(劣化)。

[0354] 根据以上的实验结果,对于本实施例的3元系合金维持高循环特性、特别是第50个循环的高放电容量维持率,并且第1个循环的放电容量也高,表现出平衡良好的特性的机理(作用机制),可以如下推测(推论)。

[0355] 1.如[4]也提到那样,观察三元系合金的 dQ/dV 曲线时,低电位区域($\sim 0.6V$)中的峰与非合金的纯Si相比更少,更平滑。可认为这意味着,会抑制电解液的分解,进而会抑制Li-Si合金向晶相的相变(参见图22)。

[0356] 2.关于电解液的分解可知,由于该分解,随着循环数推进,所有的参考例45~56中均发生放电容量的减少(参见表3)。然而,对放电容量维持率进行比较时可知,三元系合金的放电容量维持率与比较参考例34的非合金的纯Si相比实现了显著高的放电容量维持率。进而可知,与现有的高容量的Sn系负极活性物质、专利文献1记载的多元系合金负极活性物质、进而参照用的二元系合金负极活性物质相比也实现了高放电容量维持率。其结果,可知,通过实现放电容量维持率高的状态,从而存在循环特性提高的倾向(参见表3的第50个循环的放电容量维持率)。

[0357] 3.关于Li-Si合金向晶相的相变,该相变发生时,活性物质的体积变化变大。由于这些,活性物质自身的破坏、电极的破坏呈链式开始。观察[4]的图22的 dQ/dV 曲线时可以判断,本实施方式的样品4中起因于相变的峰少,平滑,因此能够抑制相变。

[0358] 如上所述,由参考例的结果可知,在Li合金化时,第1添加元素Ti和第2添加元素种类M的选择极为有用且有效。通过上述第1和第2添加元素的选择,从而在Li合金化时抑制非晶-晶体的相变,由此能够提供具有高容量/高循环耐久性的Si合金系负极活性物质。其结果,可知能够提供高容量且循环耐久性良好的锂离子二次电池。

[0359] 需要说明的是,例如参考例3中可知,比较参考例28~40的参照电池能够实现高容量化,但是关于与该高容量化处于折衷关系的循环耐久性,放电容量维持率为47~85%,并不充分。由此可知,参照电池无法充分抑制循环耐久性的降低(劣化)。即,确认到对于Si金属或2元系合金,无法平衡良好地表现出处于折衷关系的高容量化和循环耐久性。

[0360] 接着,以下的实施例1中,对于使用上述Si合金当中的 $Si_{42}Ti_7Sn_{51}$ (相当于参考例22)作为负极活性物质并改变了负极活性物质层的伸长率(详细而言,具有改变了导电助剂等的种类的负极活性物质层)的电气设备用负极进行性能评价。

[0361] 需要说明的是,对于前述 $Si_{42}Ti_7Sn_{51}$ 以外的其它的本发明中使用的合金

($\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Ge}_z\text{A}_a$ 、 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z\text{A}_a$ 、和 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Sn}_z\text{A}_a$ 当中、 $\text{Si}_{42}\text{Ti}_7\text{Sn}_{51}$ 以外的合金),也可得到与使用 $\text{Si}_{42}\text{Ti}_7\text{Sn}_{51}$ 的以下的实施例1~4相同或类似的结果。其理由是因为如参考例A~C所示,前述其它的本发明中使用的合金具有与 $\text{Si}_{42}\text{Ti}_7\text{Sn}_{51}$ 同样的特性。即,使用具有同样的特性的合金时,即使变更合金的种类,也可得到同样的结果。

[0362] (实施例1-1)

[0363] [Si合金的制造]

[0364] Si合金通过机械合金化法(或电弧等离子体熔融法)来制造。具体而言,使用德国FRITSCH公司制造的行星式球磨机装置P-6,在氧化锆制粉碎锅中投入氧化锆制粉碎球和各合金的各原料粉末,以600rpm经48h使其合金化。

[0365] [负极的制作]

[0366] 将负极活性物质90质量份、导电助剂5质量份和粘结剂5质量份混合,分散于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),得到负极浆料。此处,负极活性物质使用上述制造的Si合金($\text{Si}_{42}\text{Ti}_7\text{Sn}_{51}$ 、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)。另外,导电助剂使用作为短链状炭黑的短链状乙炔黑,粘结剂使用聚酰亚胺(E弹性模量 2.1GPa)。接着,将所得到的负极浆料分别以使负极活性物质层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 的方式均匀地涂布到厚度 $10\mu\text{m}$ 的由铜箔(弹性伸长率 1.4%)形成的负极集电体的两面,在真空中干燥24小时,得到负极。

[0367] [正极的制作]

[0368] 将正极活性物质90质量份、导电助剂5质量份和粘结剂5质量份混合,分散于NMP,得到正极浆料。此处,对于正极活性物质,通过日本特开2012-185913号公报的实施例1(第0046段)中记载的方法制作 $\text{Li}_{1.85}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.87}\text{O}_3$ 。另外,导电助剂使用乙炔黑,粘结剂使用聚偏二氟乙烯(PVdF)。接着,将所得到的正极浆料分别以使正极活性物质层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 的方式均匀地涂布到厚度 $20\mu\text{m}$ 的由铝箔形成的正极集电体的两面,使其干燥,得到正极。

[0369] [电池的制作]

[0370] 将上述制作的正极与负极对置,在其间配置隔离体(聚丙烯制的微多孔膜、膜厚 $20\mu\text{m}$)。接着,将负极、隔离体和正极的层叠体配置于硬币型电池(CR2032、材质:不锈钢(SUS316))的底部侧。然后,为了保障正极与负极之间的绝缘性而安装垫片,利用注射器注入下述电解液,将弹簧和间隔物层叠,重叠于硬币型电池的上部侧并嵌紧,由此密闭,得到锂离子二次电池。

[0371] 需要说明的是,作为上述电解液,使使用在将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以EC:DEC=1:2(体积比)的比率混合而成的有机溶剂中以浓度为 1mol/L 的方式溶解作为支持盐的六氟磷酸锂(LiPF_6)而得到的电解液。

[0372] (实施例1-2)

[0373] 将负极的导电助剂变更为属于液相法碳纤维的碳纳米管,除此之外,通过与实施例1-1同样的方法制作负极和电池。

[0374] (实施例1-3)

[0375] 将负极的导电助剂变更为属于气相法碳纤维的石墨纤维,除此之外,通过与实施例1-1同样的方法制作负极和电池。

[0376] (比较例1-1)

[0377] 将负极的导电助剂变更为属于长链状炭黑的长链状乙炔黑,除此之外,通过与实

实施例1-1同样的方法制作负极和电池。

[0378] (比较例1-2)

[0379] 将负极的导电助剂变更为人造石墨,除此之外,通过与实施例1-1同样的方法制作负极和电池。

[0380] (比较例1-3)

[0381] 将负极的导电助剂变更为科琴黑,除此之外,通过与实施例1-1同样的方法制作负极和电池。

[0382] (比较例1-4)

[0383] 将负极的导电助剂变更为属于气相法碳纤维的石墨纤维,将负极活性物质变更为纯Si(纯度99.999%),除此之外,通过与实施例1-1同样的方法制作负极和电池。

[0384] (比较例1-5)

[0385] 将负极活性物质变更为纯Si(纯度99.999%),将负极的粘结剂变更为PVdF,除此之外,通过与实施例1-1同样的方法制作负极和电池。

[0386] [负极活性物质层的伸长率(%)的测定]

[0387] 对于上述制作的各锂离子二次电池,通过以下的方法进行负极活性物质层的伸长率(%)的测定。详细而言,通过根据JIS K 7163(1994年)的拉伸试验方法测定得到的值,测定负极活性物质层的伸长率(%)。需要说明的是,对于以下的实施例和比较例中制作的各锂离子二次电池,也与上述同样操作,进行负极活性物质层的伸长率(%)的测定。

[0388] <性能评价>

[0389] [循环特性的评价]

[0390] 对于上述制作的各锂离子二次电池,通过以下的方法进行循环特性评价。对于各电池,在30℃的气氛下以恒电流方式(CC、电流:0.1C)充电至2.0V,停止10分钟后,以恒电流(CC、电流:0.1C)放电至0.01V,放电后停止10分钟。将该充放电过程作为1个循环,进行100个循环的充放电试验,求出第100个循环的放电容量相对于第1个循环的放电容量的比率(放电容量维持率[%])。将比较例1-1的放电容量维持率设为100,将其它实施例和比较例的放电容量维持率的比率作为放电容量提高率(%)。将所得到的结果示于下述表4和图23。

[0391] [表4]

[0392]

	负极活性物质种类	负极粘结剂种类	负极导电助剂种类	负极活性物质层的伸长率(%)	放电容量提高率(%) (将比较例1-1设为100)
实施例1-1	Si合金	聚酰亚胺	短链状炭黑	1.53	123
实施例1-2	Si合金	聚酰亚胺	液相法碳纤维	1.57	120
实施例1-3	Si合金	聚酰亚胺	气相法碳纤维	1.48	108
比较例1-1	Si合金	聚酰亚胺	长链状炭黑	1.70	100
比较例1-2	Si合金	聚酰亚胺	人造石墨	1.29	95
比较例1-3	Si合金	聚酰亚胺	科琴黑	1.23	95
比较例1-4	纯Si	聚酰亚胺	气相法碳纤维	1.70	75
比较例1-5	纯Si	PVdF	短链状炭黑	1.50	53

[0393] 由上述表4和图23的结果可知,将3元系的Si-Ti-M系的合金应用于负极活性物质,进而组合适当的粘结剂种类和导电助剂种类,从而可以将负极活性物质层的伸长率设定为

规定范围。可知,通过负极活性物质层的伸长率(δ)设为 $1.29\% < \delta < 1.70\%$ 的范围,从而能够实现放电容量提高率的改善。通过将伸长率(δ)设为 $1.40\% \leq \delta < 1.70\%$ 、优选设为 $1.40\% \leq \delta \leq 1.66\%$ 、更优选设为 $1.40\% \leq \delta \leq 1.57\%$ 、进一步优选设为 $1.47\% \leq \delta \leq 1.57\%$ 、特别优选设为 $1.53\% \leq \delta \leq 1.57\%$ 的范围,从而能够进一步改善放电容量提高率。(对比参见实施例1-1~1-3与比较例1-1~1-3)。

[0394] 特别是也确认到,通过使用3元系的Si-Ti-M系的合金作为负极活性物质来代替纯Si,从而能够显著实现放电容量提高率的改善。(对比参见图23的实施例1-1~1-3和比较例1-1~1-3的图表与比较例1-4~1-5的数据偏离的方面)。

[0395] 接着,在以下的实施例2中,使用上述Si合金当中的 $\text{Si}_{42}\text{Ti}_7\text{Sn}_{51}$ (相当于参考例22)作为负极活性物质并具有与各种粘结剂一起包含其的负极活性物质层的电气设备用负极进行性能评价。

[0396] (实施例2-1)

[0397] [Si合金的制造]

[0398] Si合金通过机械合金化法(或电弧等离子体熔融法)制造。具体而言,使用德国FRITSCH公司制造的行星式球磨机装置P-6,在氧化锆制粉碎锅中投入氧化锆制粉碎球和各合金的各原料粉末,以600rpm经48h使其合金化。

[0399] [负极的制作]

[0400] 将负极活性物质80质量份、导电助剂5质量份和粘结剂15质量份混合,分散于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),得到负极浆料。此处,负极活性物质使用上述制造的Si合金($\text{Si}_{42}\text{Ti}_7\text{Sn}_{51}$ 、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)。另外,导电助剂使用作为短链状炭黑的短链状乙炔黑,粘结剂使用聚酰胺酰亚胺(E弹性模量 2.00GPa)。接着,将所得到的负极浆料分别以使负极活性物质层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 的方式均匀地涂布到 $10\mu\text{m}$ 的由铜箔(弹性伸长率 1.4%)形成的负极集电体的两面,在真空中干燥24小时,得到负极。

[0401] [正极的制作]

[0402] 将正极活性物质90质量份、导电助剂5质量份和粘结剂5质量份混合,分散于NMP,得到正极浆料。此处,对于正极活性物质,通过日本特开2012-185913号公报的实施例1(第0046段)中记载的方法制作 $\text{Li}_{1.85}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.87}\text{O}_3$ 。另外,导电助剂使用乙炔黑,粘结剂使用聚偏二氟乙烯(PVdF)。接着,将所得到的正极浆料分别以使正极活性物质层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 的方式均匀地涂布到厚度 $20\mu\text{m}$ 的由铝箔形成的正极集电体的两面,使其干燥,得到正极。

[0403] [电池的制作]

[0404] 将上述制作的正极与负极对置,在其间配置隔离体(聚丙烯制的微多孔膜、膜厚 $20\mu\text{m}$)。接着,将负极、隔离体和正极的层叠体配置于硬币型电池(CR2032、材质:不锈钢(SUS316))的底部侧。然后,为了保障正极与负极之间的绝缘性而安装垫片,利用注射器注入下述电解液,将弹簧和间隔物层叠,重叠于硬币型电池的上部侧并嵌紧,由此密闭,得到锂离子二次电池。

[0405] 需要说明的是,作为上述电解液,使用在将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以 $\text{EC}:\text{DEC}=1:2$ (体积比)的比率混合而成的有机溶剂中以浓度为 1mol/L 的方式溶解作为支持盐的六氟磷酸锂(LiPF_6)而得到的电解液。

[0406] (实施例2-2)

[0407] 作为粘结剂使用聚酰亚胺 (E弹性模量2.10GPa) 来代替聚酰胺酰亚胺 (E弹性模量2.00GPa), 除此之外通过与实施例2-1同样的方法制作负极和电池。

[0408] (实施例2-3)

[0409] 作为粘结剂使用聚酰亚胺 (E弹性模量3.30GPa) 来代替聚酰胺酰亚胺 (E弹性模量2.00GPa), 除此之外通过与实施例2-1同样的方法制作负极和电池。

[0410] (实施例2-4)

[0411] 作为粘结剂使用聚酰亚胺 (E弹性模量3.73GPa) 来代替聚酰胺酰亚胺 (E弹性模量2.00GPa), 除此之外通过与实施例2-1同样的方法制作负极和电池。

[0412] (实施例2-5)

[0413] 作为粘结剂使用聚酰亚胺 (E弹性模量7.00GPa) 来代替聚酰胺酰亚胺 (E弹性模量2.00GPa), 除此之外通过与实施例2-1同样的方法制作负极和电池。

[0414] (比较例2-1)

[0415] 作为粘结剂使用聚偏二氟乙烯 (PVdF) (E弹性模量1.00GPa) 来代替聚酰胺酰亚胺 (E弹性模量2.00GPa), 除此之外通过与实施例2-1同样的方法制作负极和电池。

[0416] (比较例2-2)

[0417] 作为粘结剂使用聚酰亚胺 (E弹性模量7.40GPa) 来代替聚酰胺酰亚胺 (E弹性模量2.00GPa), 除此之外通过与实施例2-1同样的方法制作负极和电池。

[0418] (比较例2-3)

[0419] 作为负极活性物质使用纯Si来代替Si合金, 除此之外通过与实施例2-4同样的方法制作负极和电池。

[0420] (比较例2-4)

[0421] 作为负极活性物质使用纯Si来代替Si合金, 除此之外通过与比较例2-1同样的方法制作负极和电池。

[0422] <性能评价>

[0423] [放电容量的评价]

[0424] 对于上述制作的各锂离子二次电池, 通过以下的方法进行循环特性评价。对于各电池, 在30℃的气氛下以恒电流方式 (CC、电流:0.1C) 充电至2.0V, 停止10分钟后, 以恒电流 (CC、电流:0.1C) 放电至0.01V, 放电后停止10分钟。将该充放电过程设为1个循环, 进行50个循环的充放电试验, 求出第50个循环的放电容量相对于第1个循环的放电容量的比率 (放电容量维持率 [%])。对于所得到的放电容量维持率的结果, 以将比较例2-1的放电容量维持率设为100时的相对值 (放电容量维持率的提高率) 的形式示于下述表5和图24。

[0425] [表5]

[0426]

	活性物质	粘结剂的种类	粘结剂的 E弹性模量 (GPa)	放电容量维持率的 提高率
实施例2-1	Si合金	聚酰胺酰亚胺	2.00	114
实施例2-2	Si合金	聚酰亚胺	2.10	149
实施例2-3	Si合金	聚酰亚胺	3.30	172
实施例2-4	Si合金	聚酰亚胺	3.73	167
实施例2-5	Si合金	聚酰亚胺	7.00	152
比较例2-1	Si合金	PVdF	1.00	100
比较例2-2	Si合金	聚酰亚胺	7.40	75
比较例2-3	纯Si	聚酰亚胺	3.73	75
比较例2-4	纯Si	PVdF	1.00	89

[0427] 由上述表5和图24的结果可以理解,包含具有规定范围的E弹性模量的粘结剂的实施例2-1~2-5的电池表现出高循环特性。

[0428] 接着,在以下的实施例3中,对使用上述Si合金当中的 $\text{Si}_{42}\text{Ti}_7\text{Sn}_{51}$ (相当于参考例22)作为负极活性物并改变了集电体的种类(弹性伸长率)的电气设备用负极进行性能评价。

[0429] (实施例3-1)

[0430] [Si合金的制造]

[0431] 上述Si合金通过机械合金化法(或电弧等离子体熔融法)制造。具体而言,使用德国FRITSCH公司制造的行星式球磨机装置P-6,在氧化锆制粉碎锅中投入氧化锆制粉碎球和各合金的各原料粉末,以600rpm经48h使其合金化。

[0432] [负极的制作]

[0433] 将负极活性物质80质量份、导电助剂5质量份和粘结剂材料15质量份在作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中混合,制备负极活性物质浆料。此处,负极活性物质使用上述制造的Si合金粉末($\text{Si}_{42}\text{Ti}_7\text{Sn}_{51}$ 、一次颗粒的平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)。另外,导电助剂使用作为短链状炭黑的短链状乙炔黑,粘结剂使用聚酰亚胺(E弹性模量 2.1GPa)。

[0434] 准备弹性伸长率 1.43% 、拉伸强度 $580\text{N}/\text{mm}^2$ 的厚度 $10\mu\text{m}$ 的铜合金箔(铜合金1:分别添加有约 0.3 质量%Cr、Sn、Zn的Cu)。

[0435] 本实施例中,集电体的弹性伸长率(%)和拉伸强度(N/mm^2)使用INSTRON公司制造的数字材料试验机5565型,以试验速度 $10\text{mm}/\text{min}$ 、卡盘间 50mm 进行测定。样品使用成型为总长度 70mm 、平行部宽度 5mm 的楔形的集电箔。

[0436] 将所得到的负极活性物质浆料以使干燥后的厚度分别为 $50\mu\text{m}$ 的方式涂布到上述铜合金箔(铜合金1)的两面,在真空中干燥24小时,得到负极。

[0437] (实施例3-2)

[0438] 作为负极集电体,使用弹性伸长率 1.53% 、拉伸强度 $450\text{N}/\text{mm}^2$ 的厚度 $10\mu\text{m}$ 的铜合金箔(铜合金2:添加有约 0.3 质量%Zr的Cu),除此之外通过实施例3-1同样的方法制作负极。

[0439] (实施例3-3)

[0440] 作为负极集电体,使用弹性伸长率 1.39% 、拉伸强度 $420\text{N}/\text{mm}^2$ 的厚度 $10\mu\text{m}$ 的铜合金箔(铜合金3:添加有约 0.1 质量%Zr的Cu),除此之外通过实施例3-1同样的方法制作负

极。

[0441] (比较例3-1)

[0442] 作为负极集电体,使用弹性伸长率1.28%、拉伸强度139N/mm²的厚度10μm的铜箔(韧铜:Cu的纯度为99.9质量%以上),除此之外通过实施例3-1同样的方法制作负极。

[0443] (比较例3-2)

[0444] 作为负极活性物质使用硅(纯Si)粉末(纯度:99.999质量%、一次颗粒的平均粒径45μm)80质量份,除此之外通过与比较例3-1同样的方法制作负极。

[0445] (比较例3-3)

[0446] 作为粘结剂材料使用聚偏二氟乙烯(PVdF),除此之外通过与比较例3-2同样的方法制作负极。

[0447] [正极的制作]

[0448] 通过日本特开2012-185913号公报的实施例1(第0046段)中记载的方法制作作为正极活性物质的Li_{1.85}Ni_{0.18}Co_{0.10}Mn_{0.87}O₃。然后,将该正极活性物质90质量份、作为导电助剂的乙炔黑5质量份和作为粘结剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)5质量份混合,分散于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),得到正极浆料。接着,将所得到的正极浆料分别以使正极活性物质层的厚度为30μm的方式均匀地涂布到厚度20μm的由铝箔形成的正极集电体的两面,使其干燥,得到正极。

[0449] [电池的制作]

[0450] 将上述制作的正极与负极对置,在其间配置隔离体(聚丙烯制的微多孔膜、膜厚20μm)。接着,将负极、隔离体和正极的层叠体配置于硬币型电池(CR2032、材质:不锈钢(SUS316))的底部侧。然后,为了保障正极与负极之间的绝缘性而安装垫片,利用注射器注入下述电解液,将弹簧和间隔物层叠,重叠于硬币型电池的上部侧并嵌紧,由此密闭,得到锂离子二次电池。

[0451] 需要说明的是,作为上述电解液,使用在将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以EC:DEC=1:2(体积比)的比率混合而成的有机溶剂中以浓度为1mol/L的方式溶解作为支持盐的六氟磷酸锂(LiPF₆)而得到的电解液。

[0452] [电池的充放电试验]

[0453] 通过与参考例A同样的方法进行电池的充放电试验。

[0454] 即,使用充放电试验机(北斗电工株式会社制造的HJ0501SM8A),在设定为300K(27℃)的温度的恒温槽(ESPEC株式会社制造的PFU-3K)中,充电过程(Li向作为评价对象的负极中嵌入的过程中),设为恒电流/恒电压模式,以0.1mA自2V充电至10mV。然后,放电过程(Li自上述负极脱嵌的过程中),设为恒电流模式,以0.1mA自10mV放电至2V。将以上的充放电循环作为1个循环,将其反复进行50次。

[0455] 然后,求出第50个循环的放电容量,算出相对于第1个循环的放电容量的放电容量维持率(%)。第50个循环的“放电容量维持率(%)”表示“自初始容量维持了多少容量”的指标。放电容量维持率(%)的计算式如下所述。

[0456] 放电容量维持率(%) = 第50个循环的放电容量 / 第1个循环的放电容量 × 100

[0457] 进而,对于所得到的放电容量维持率(%)的结果,以将比较例3-1的放电容量维持率设为100时的比率(放电容量维持率的提高率(%))的形式示于下述表6和图25。

[0458] [表6]

	活性物质	导电助剂	粘剂	集电体	集电体的弹性伸长率 (%)	集电体的拉伸强度 (N/mm ²)	放电容量保持率的提高率 (%)
实施例3-1	Si合金	短链状炭黑	聚酰亚胺	铜合金(1)	1.43	560	124
实施例3-2	Si合金	短链状炭黑	聚酰亚胺	铜合金(2)	1.53	450	122
实施例3-3	Si合金	短链状炭黑	聚酰亚胺	铜合金(3)	1.39	420	108
比较例3-1	Si合金	短链状炭黑	聚酰亚胺	铜	1.28	139	100
比较例3-2	纯Si	短链状炭黑	聚酰亚胺	铜	1.28	139	84
比较例3-3	纯Si	短链状炭黑	PVdF	铜	1.28	139	63

[0459]

[0460] 由表6和图25的结果确认到,使用弹性伸长率为1.30%以上的集电体的实施例3-1

~3-3的电池与比较例3-1~3-3的电池相比能够实现较高的放电容量维持率。认为这是因为,实施例3-1~3-3中使用的集电体弹性地追随伴随电池的充放电的包含Si合金的负极活性物质层的体积变化,从而抑制了电极层的变形。特别是集电体的弹性伸长率为1.40%以上、或1.50%以上的实施例3-1、3-2中,得到了更高的放电容量维持率。

[0461] 另一方面,可以认为,使用弹性伸长率为规定值以下的集电体的比较例3-1的电池中,随着伴随电池的充放电的负极活性物质层的体积变化,集电体容易发生塑性变形,其结果,负极活性物质层变形,变得难以在负极的平面方向上维持与正极的均匀的电极间距离,得不到高放电容量维持率。

[0462] 另外,作为负极活性物质使用纯Si的比较例3-2的电池中,伴随电池的充放电的负极活性物质的膨胀/收缩所造成的体积变化大于Si合金的情况。因此可以认为,由于负极活性物质层的体积变化更大,因此起因于集电体无法追随负极活性物质层的体积变化的容量降低变得更大。

[0463] 进而,作为负极活性物质层的粘结剂使用PVdF的比较例3-3的电池的放电容量维持率变得更低。认为这是因为,比较例3-3中使用的粘结剂即PVdF的弹性模量(1.0GPa)小于实施例3-1~3-3、比较例3-1、3-2中使用的聚酰亚胺的弹性模量(3.73GPa),因此粘结剂无法追随伴随充放电的活性物质的膨胀/收缩,负极活性物质层的体积变化变大。可以认为,其结果,由于集电体无法追随负极活性物质层的体积变化而造成的容量的降低进一步变大。

[0464] 接着,以下的实施例4中,对包含使用上述Si合金当中的 $\text{Si}_{42}\text{Ti}_7\text{Sn}_{51}$ (相当于参考例22)并与石墨混合而成的负极活性物质的电气设备用负极进行性能评价。

[0465] (实施例4-1)

[0466] [Si合金的制造]

[0467] Si合金通过机械合金化法(或电弧等离子体熔融法)制造。具体而言,使用德国FRITSCH公司制造的行星式球磨机装置P-6,在氧化锆制粉碎锅中投入氧化锆制粉碎球和各合金的各原料粉末,以600rpm经48h使其合金化。

[0468] [负极的制作]

[0469] 将作为负极活性物质的上述制造的Si合金($\text{Si}_{42}\text{Ti}_7\text{Sn}_{51}$ 、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)2.76质量份和石墨(天然石墨;平均粒径 $22\mu\text{m}$)89.24质量份、以及作为导电助剂的短链状乙炔黑4质量份、作为粘结剂的聚酰亚胺(E弹性模量2.1GPa)4质量份混合,分散于N-甲基吡咯烷酮,得到负极浆料。接着,将所得到的负极浆料分别以使负极活性物质层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 的方式均匀地涂布到厚度 $10\mu\text{m}$ 的由铜箔(弹性伸长率1.4%)形成的负极集电体的两面,在真空中干燥24小时,得到负极。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为3%。

[0470] [正极的制作]

[0471] 通过日本特开2012-185913号公报的实施例1(第0046段)中记载的方法制作作为正极活性物质的 $\text{Li}_{1.85}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.87}\text{O}_3$ 。然后,将该正极活性物质90质量份、作为导电助剂的乙炔黑5质量份和作为粘结剂的聚偏二氟乙烯5质量份混合,分散于N-甲基吡咯烷酮,得到正极浆料。接着,将所得到的正极浆料分别以使正极活性物质层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 的方式均匀地涂布到厚度 $20\mu\text{m}$ 的由铝箔形成的正极集电体的两面,使其干燥,得到正极。

[0472] [电池的制作]

[0473] 将上述制作的正极与负极对置,在其间配置隔离体(聚丙烯制的微多孔膜、膜厚20 μm)。接着,将负极、隔离体和正极的层叠体配置于硬币型电池(CR2032、材质:不锈钢(SUS316))的底部侧。然后,为了保障正极与负极之间的绝缘性而安装垫片,利用注射器注入下述电解液,将弹簧和间隔物层叠,重叠于硬币型电池的上部侧并嵌紧,由此密闭,得到锂离子二次电池。

[0474] 需要说明的是,作为上述电解液,使用在将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以EC:DEC=1:2(体积比)的比率混合而成的有机溶剂中以浓度为1mol/L的方式溶解作为支持盐的六氟磷酸锂(LiPF₆)而得到的电解液。

[0475] (实施例4-2)

[0476] 将Si合金变更为4.6质量份,将石墨变更为87.4质量份,除此之外通过与实施例4-1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为5%。

[0477] (实施例4-3)

[0478] 将Si合金变更为6.4质量份,将石墨变更为85.5质量份,除此之外通过与实施例4-1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为7%。

[0479] (实施例4-4)

[0480] 将Si合金变更为9.2质量份,将石墨变更为82.8质量份,除此之外通过与实施例4-1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为10%。

[0481] (实施例4-5)

[0482] 将Si合金变更为11.0质量份,将石墨变更为80.96质量份,除此之外通过与实施例4-1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为12%。

[0483] (实施例4-6)

[0484] 将Si合金变更为13.8质量份,将石墨变更为78.2质量份,除此之外通过与实施例4-1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为15%。

[0485] (实施例4-7)

[0486] 将Si合金变更为18.4质量份,将石墨变更为73.6质量份,除此之外通过与实施例4-1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为20%。

[0487] (实施例4-8)

[0488] 将Si合金变更为23.0质量份,将石墨变更为69.0质量份,除此之外通过与实施例4-1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为25%。

[0489] (实施例4-9)

[0490] 将Si合金变更为27.6质量份,将石墨变更为64.4质量份,除此之外通过与实施例4-1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为30%。

[0491] (实施例4-10)

[0492] 将Si合金变更为36.8质量份,将石墨变更为55.2质量份,除此之外通过与实施例

4-1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为40%。

[0493] (实施例4-11)

[0494] 将Si合金变更为46.0质量份,将石墨变更为46.0质量份,除此之外通过与实施例4-1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为50%。

[0495] (实施例4-12)

[0496] 将Si合金变更为55.2质量份,将石墨变更为36.8质量份,除此之外通过与实施例4-1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为60%。

[0497] (实施例4-13)

[0498] 将Si合金变更为64.4质量份,将石墨变更为27.6质量份,除此之外通过与实施例4-1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为70%。

[0499] <性能评价>

[0500] [循环特性的评价]

[0501] 对于上述制作的各锂离子二次电池,通过以下的方法进行循环特性评价。对于各电池,在30℃的气氛下以恒电流方式(CC、电流:0.1C)充电至2.0V,停止10分钟后,以恒电流(CC、电流:0.1C)放电至0.01V,放电后停止10分钟。将该充放电过程设为1个循环,进行100个循环的充放电试验,求出第100个循环的放电容量相对于第1个循环的放电容量的比率(放电容量维持率[%])。将所得到的结果示于下述表7和图26。

[0502] [能量密度的评价]

[0503] 对于上述制作的各锂离子二次电池,通过以下的方法进行循环特性评价。对于各电池,首先,作为初始充放电,以相对于正极的理论容量相当于0.2C的电流进行恒电流充电后,进行总计10小时的4.2V的恒电压充电,其后,以0.2C的放电电流进行恒电流放电直至2.7V。由此时的充放电曲线算出电池的能量,除以电池质量,算出电池的能量密度。将所得到的结果示于下述表7和图26。

[0504] [表7]

[0505]

	Si合金的含有率 (%)	放电容量维持率 (%)	能量密度 (mAh/g)
实施例4-1	3	98	397
实施例4-2	5	98	420
实施例4-3	7	97	443
实施例4-4	10	97	477
实施例4-5	12	96	499
实施例4-6	15	96	534
实施例4-7	20	93	590
实施例4-8	25	91	647
实施例4-9	30	89	704
实施例4-10	40	85	818
实施例4-11	50	80	932
实施例4-12	60	70	1045
实施例4-13	70	45	1159

[0506] 由上述表7和图26的结果可以理解,实施例4-1~4-13的使用将Si合金和石墨混合而成的负极活性物质的电池维持高循环特性,并且初始容量也高,表现出平衡良好的特性。

[0507] 本申请基于2012年11月22日提出申请的日本特许出愿第2012-256941号,其公开内容全部引入作为参照。

[0508] 附图标记说明

[0509] 10、50 锂离子二次电池(层叠型电池)、

[0510] 11 正极集电体、

[0511] 12 负极集电体、

[0512] 13 正极活性物质层、

[0513] 15 负极活性物质层、

[0514] 17 电解质层、

[0515] 19 单电池层、

[0516] 21、57 发电元件、

[0517] 25、58 正极集电板、

[0518] 27、59 负极集电板、

[0519] 29、52 电池外壳材料(层压薄膜)。

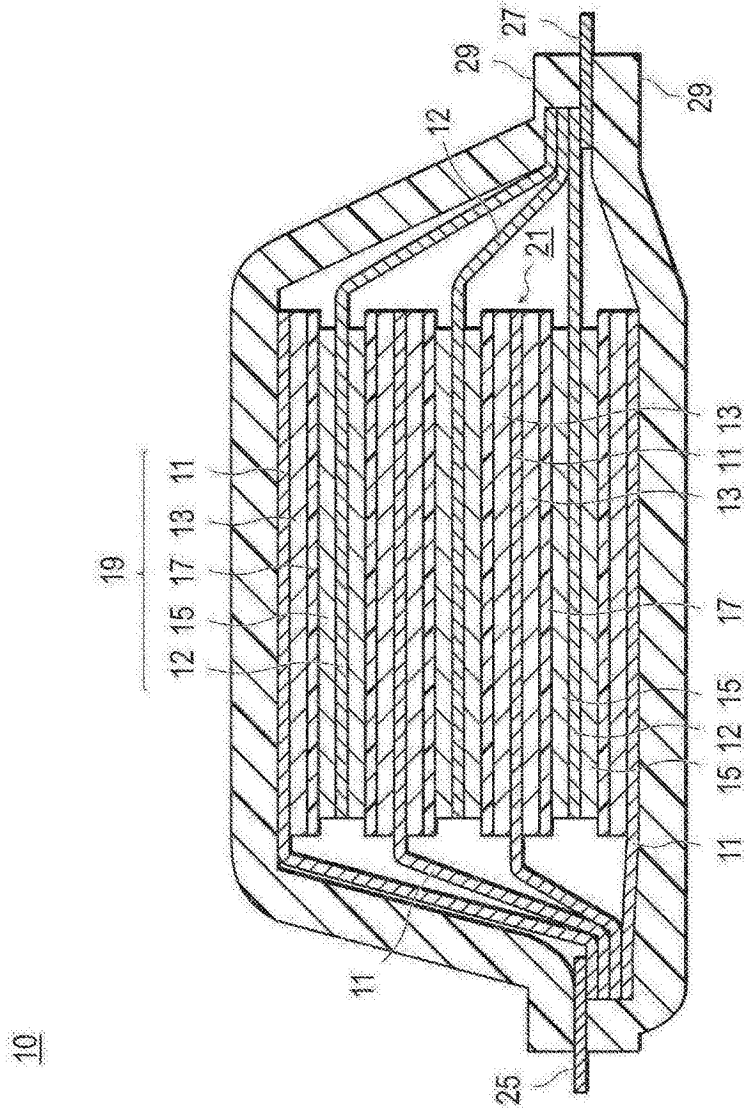


图1

50

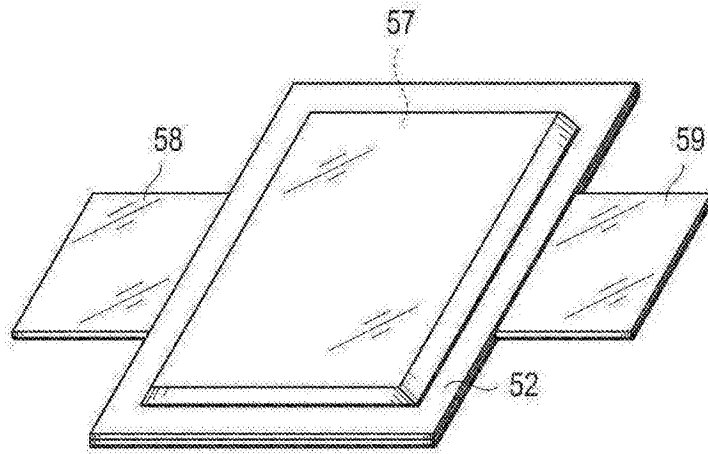


图2

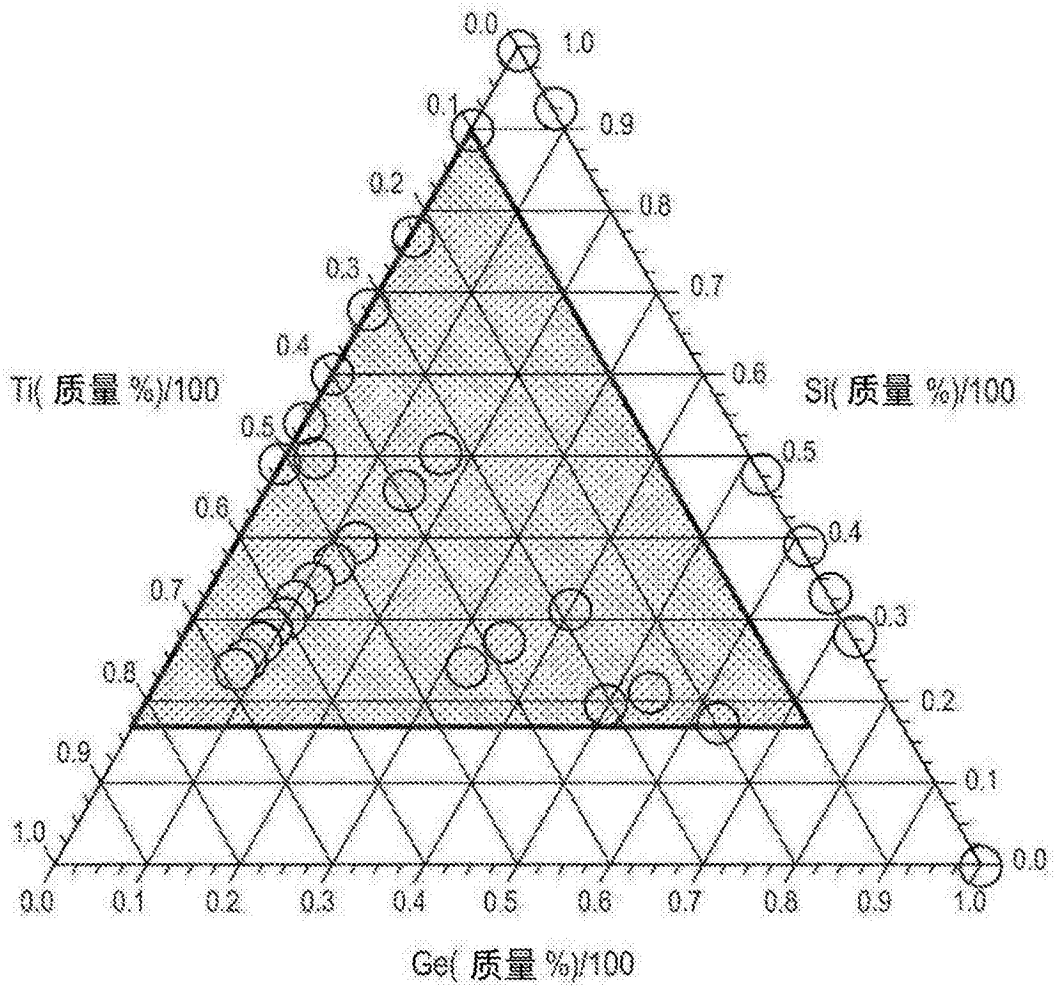


图3

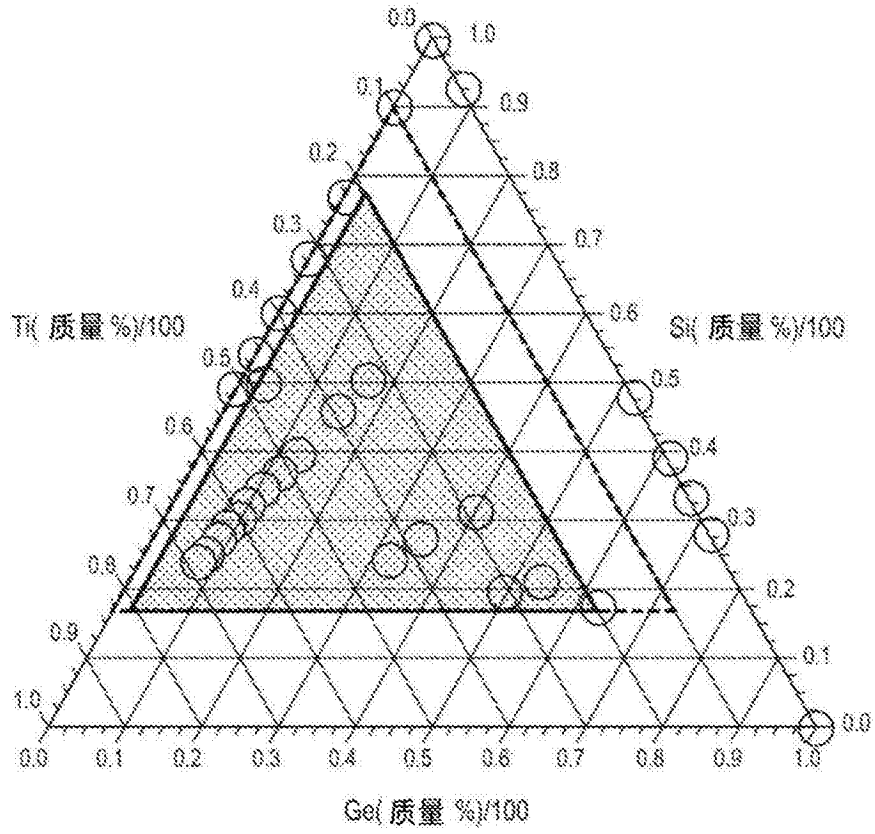


图4

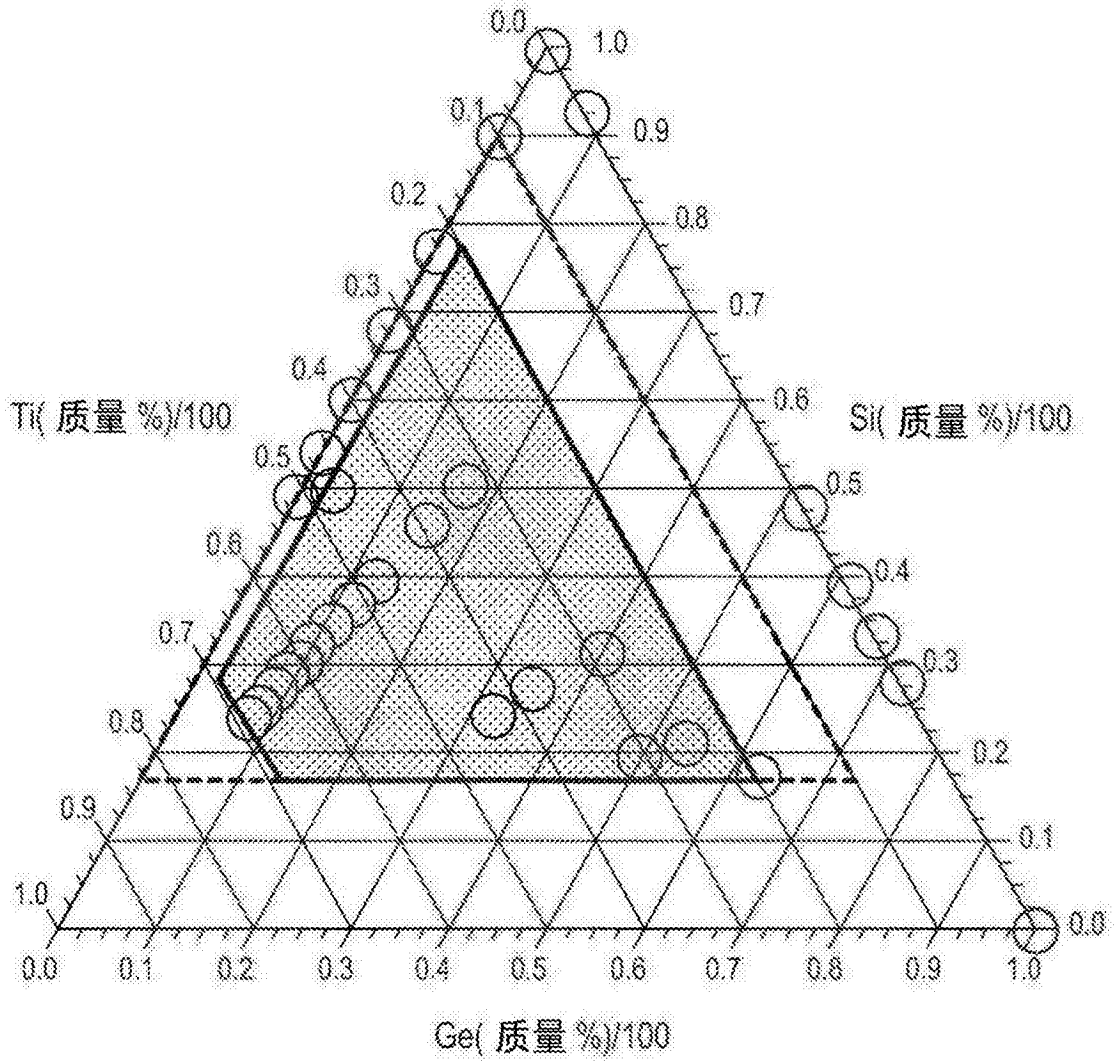


图5

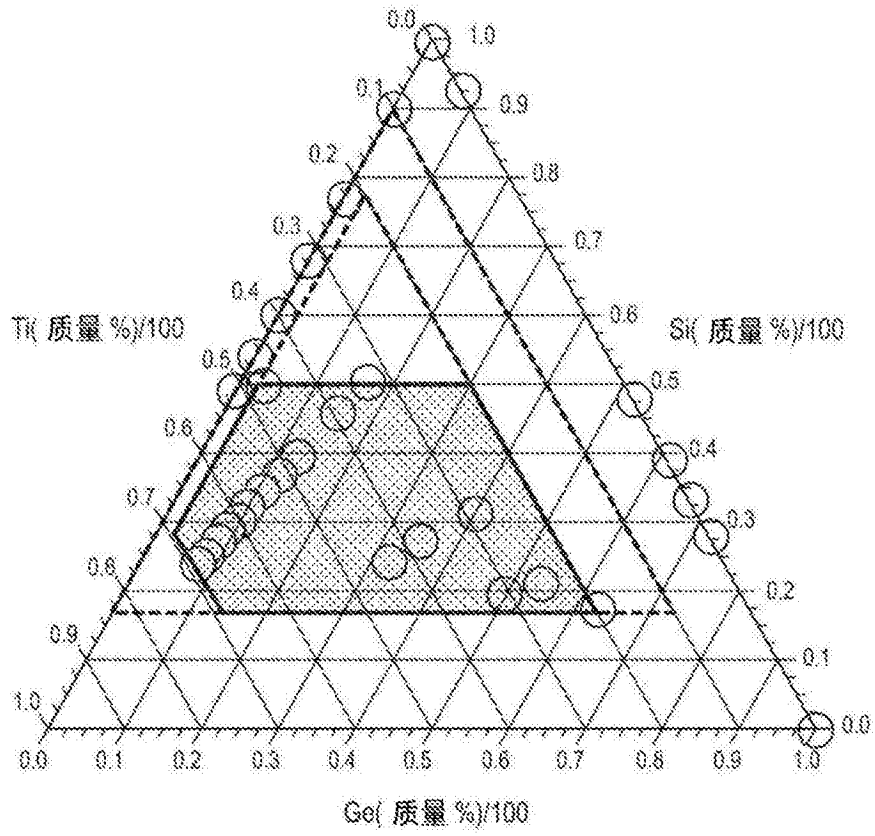


图6

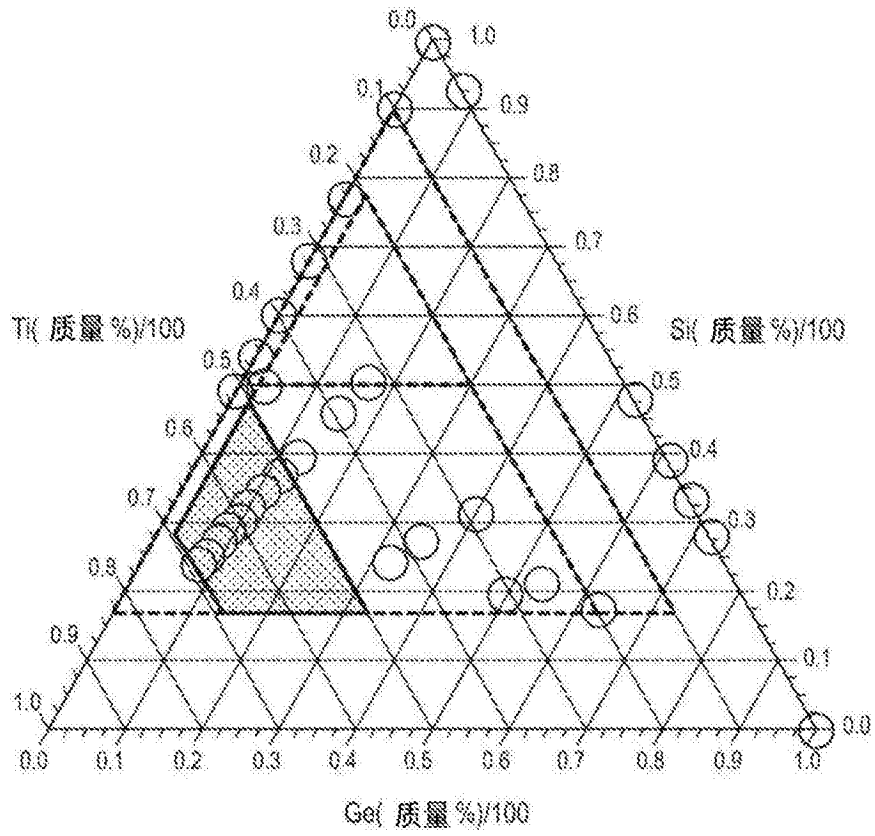


图7

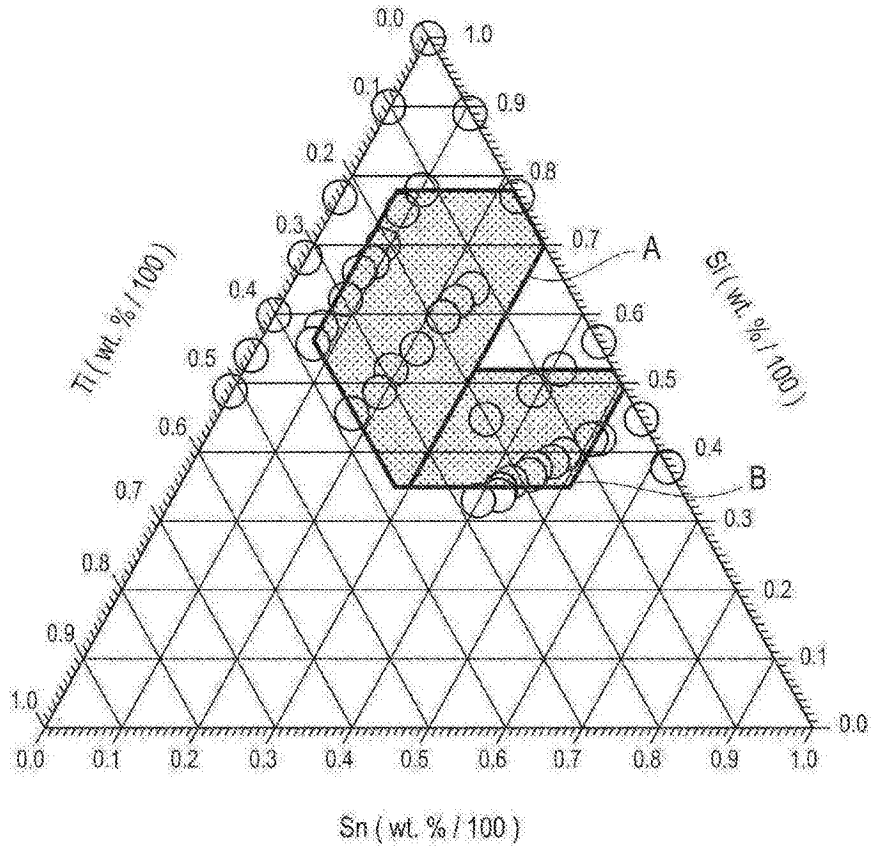


图8

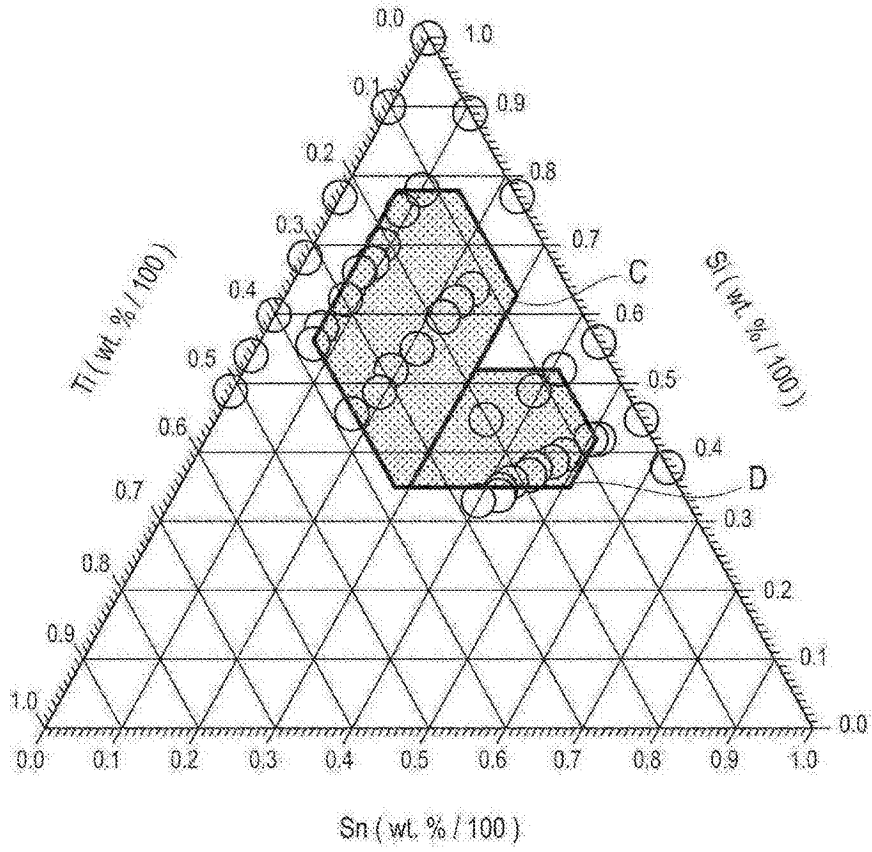


图9

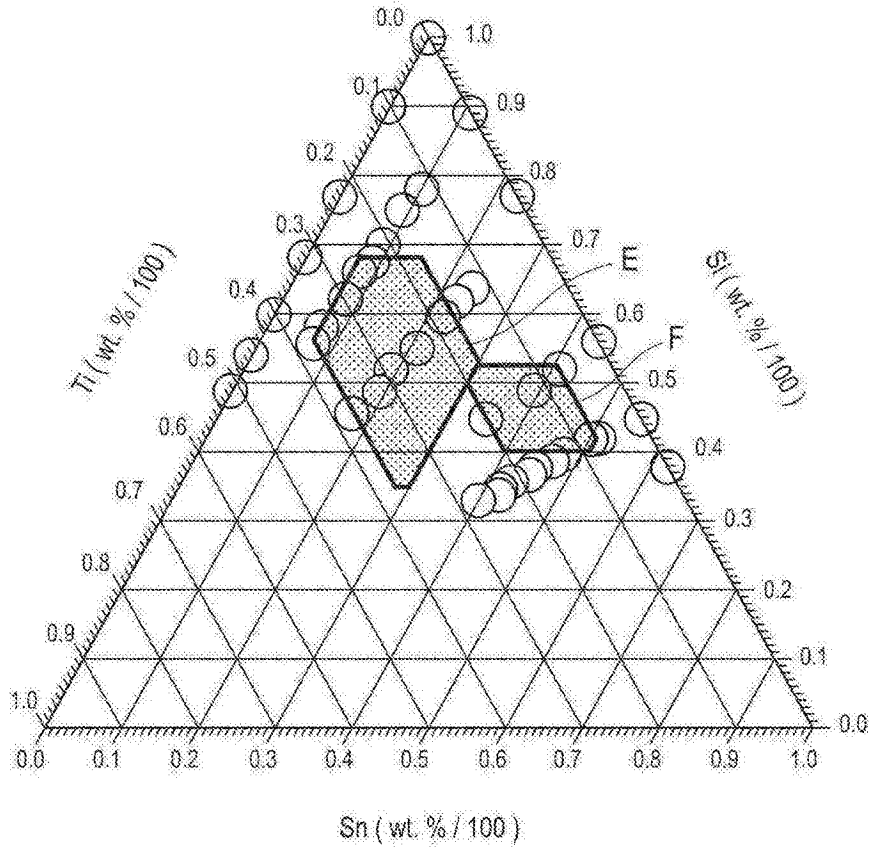


图10

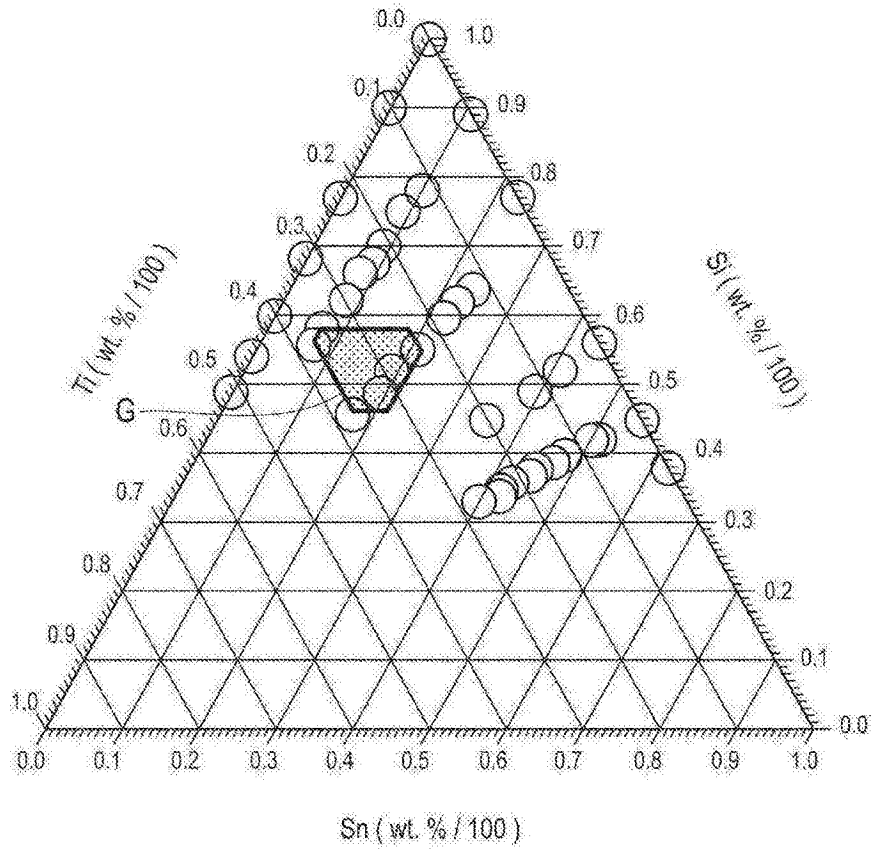


图11

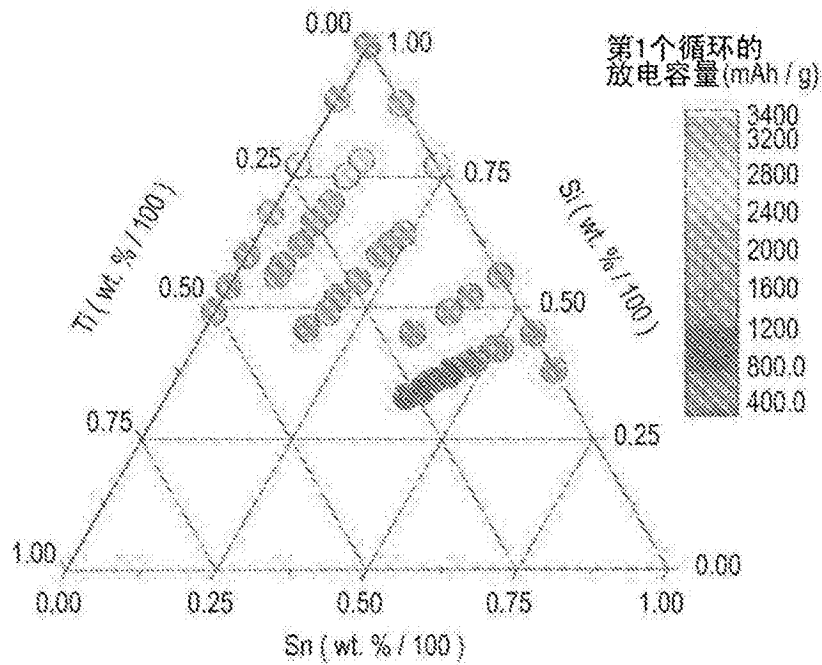


图12

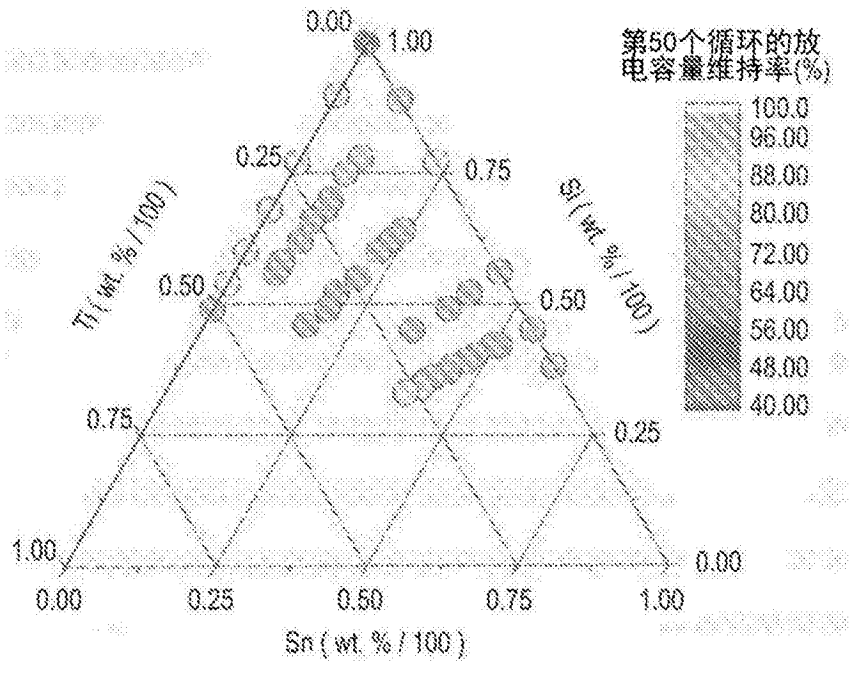


图13

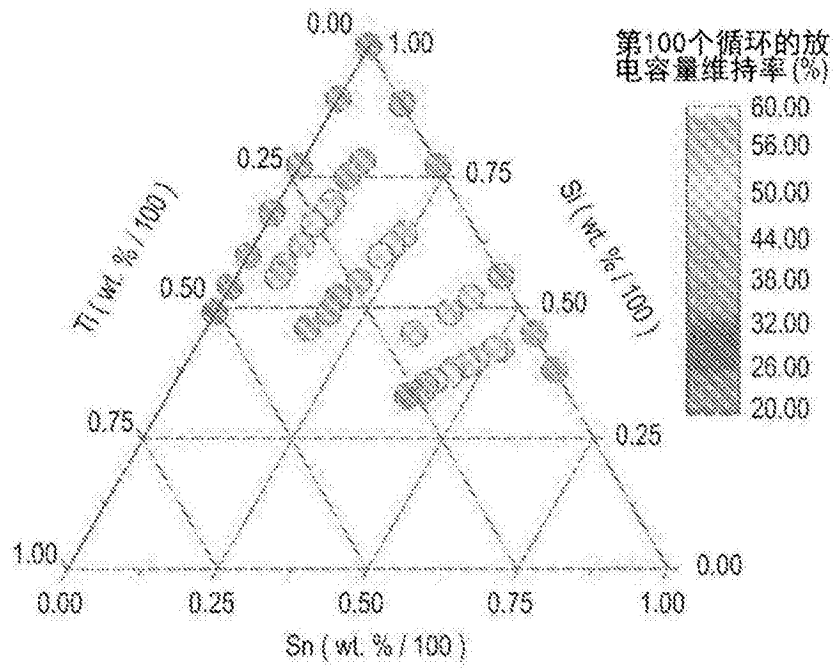


图14

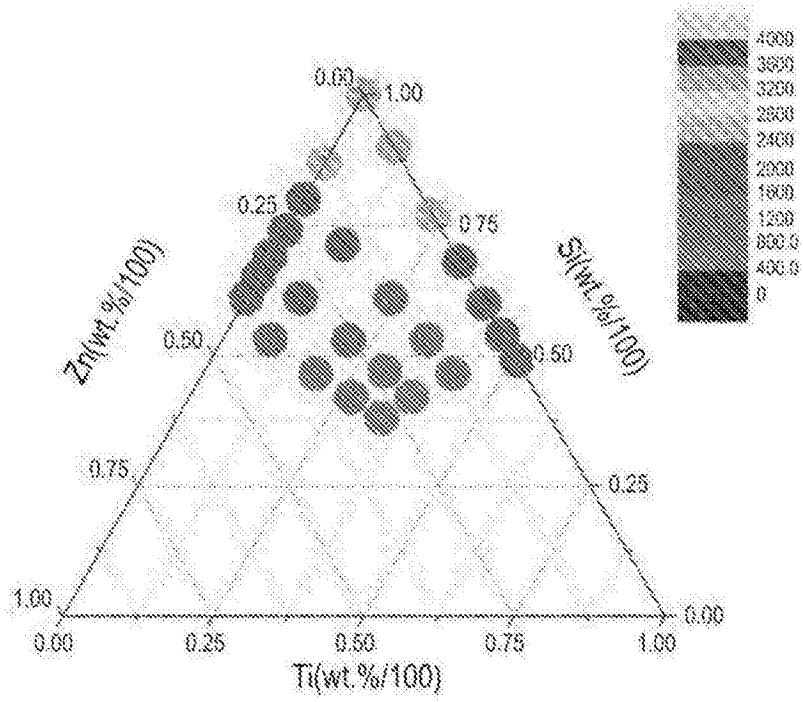


图15

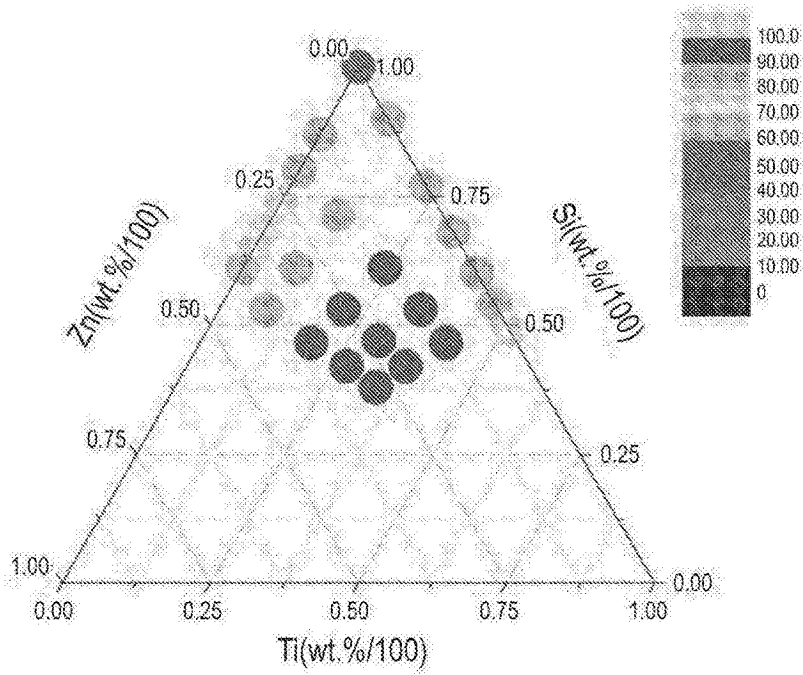


图16

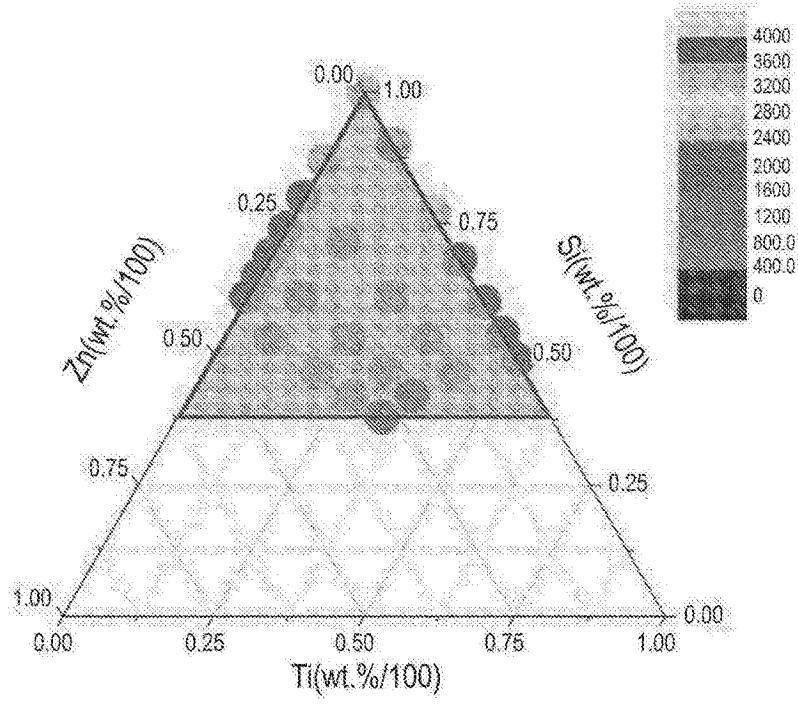


图17

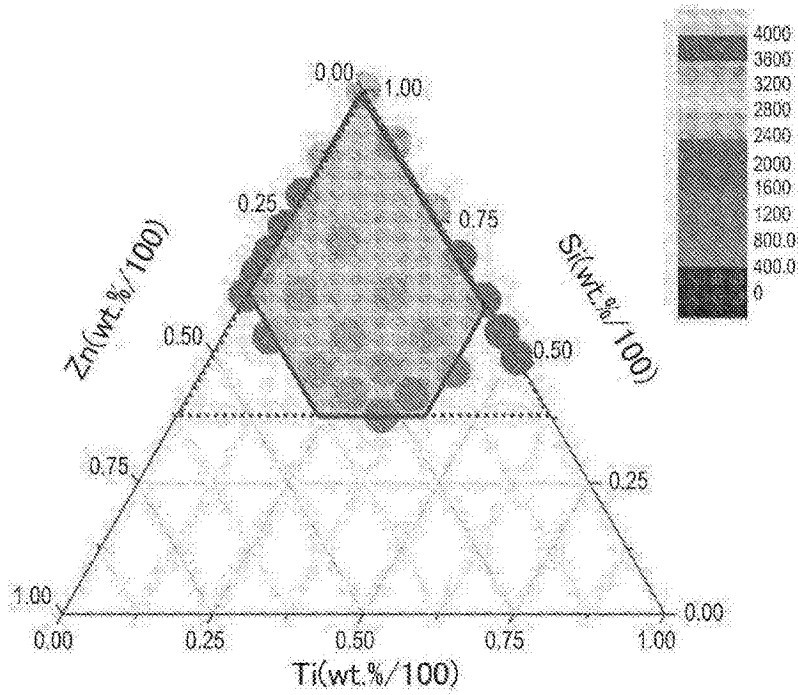


图18

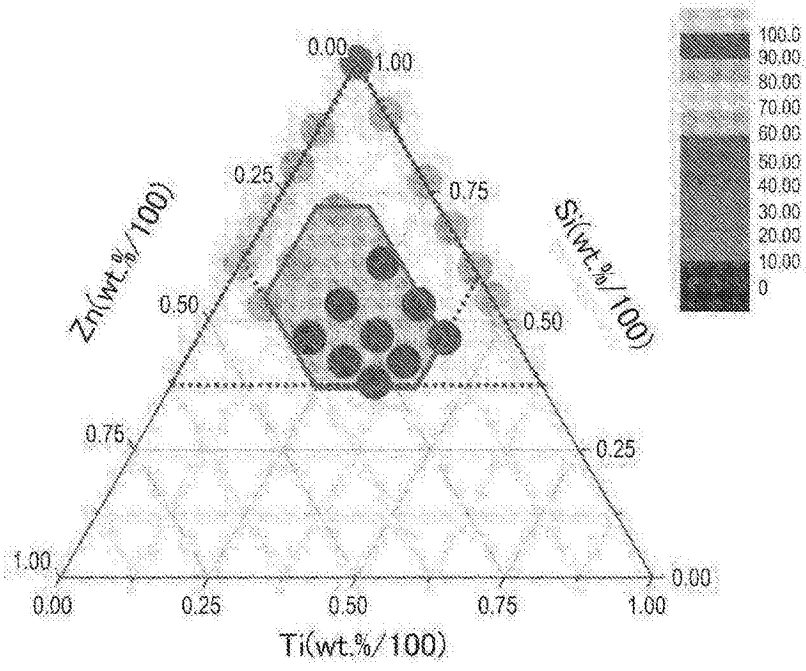


图19

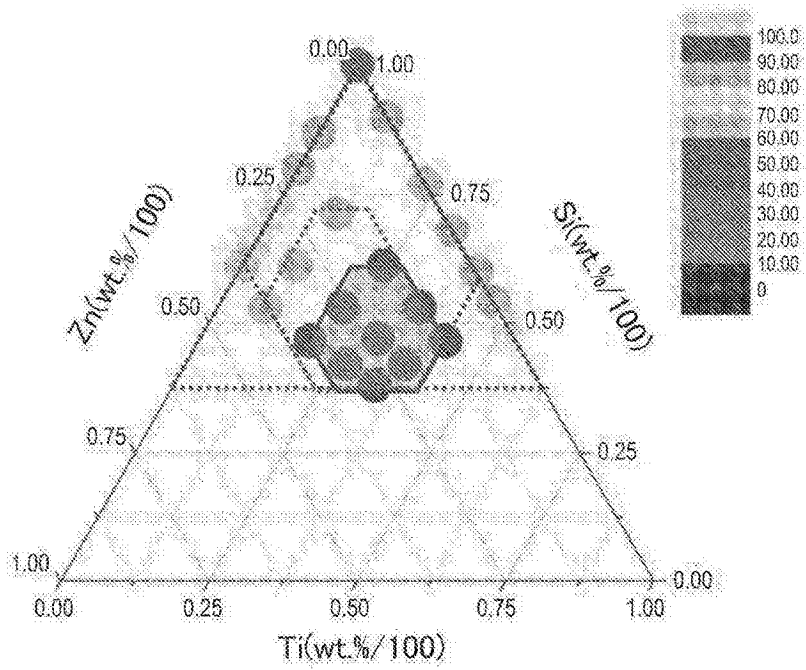


图20

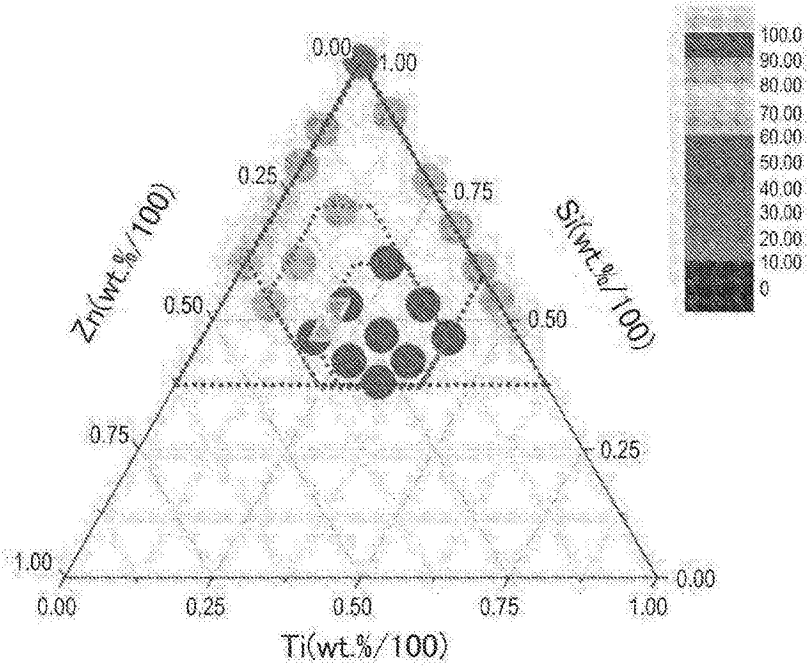


图21

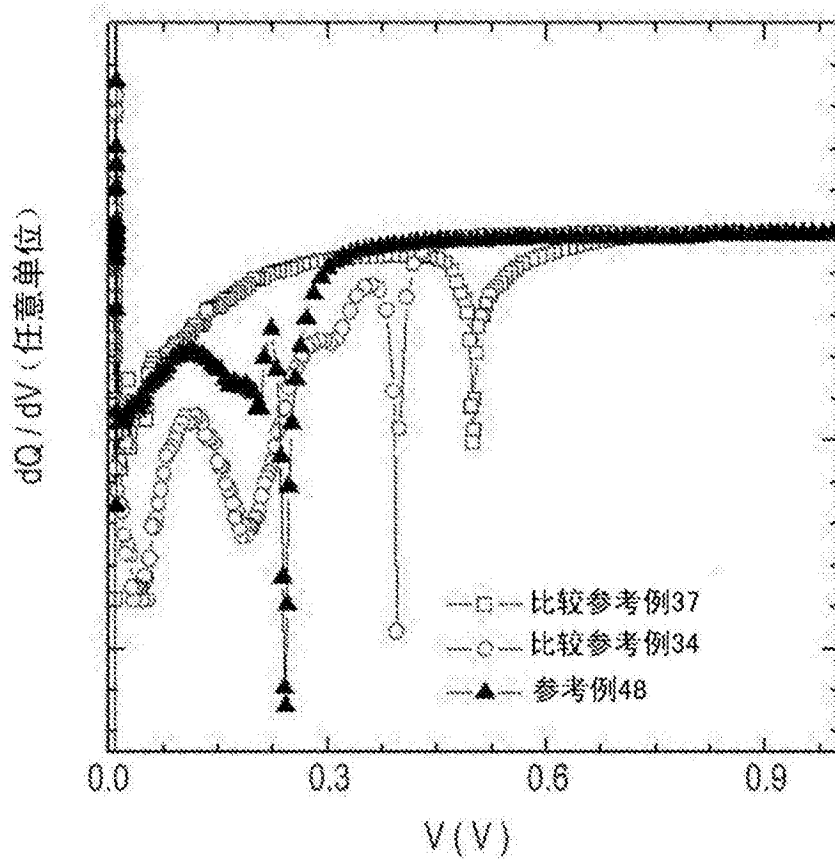


图22

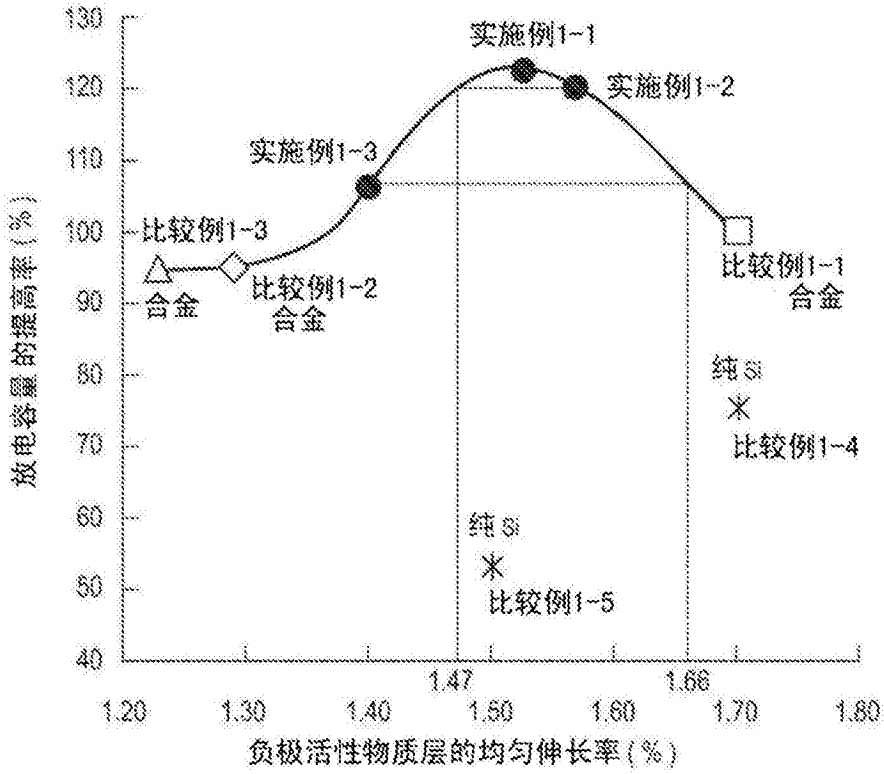


图23

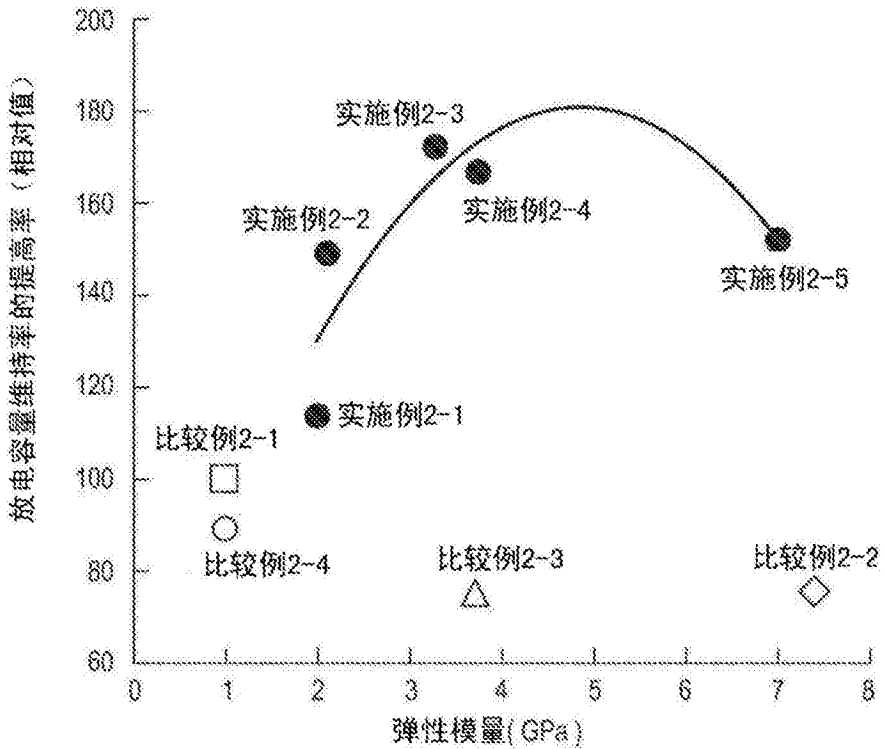


图24

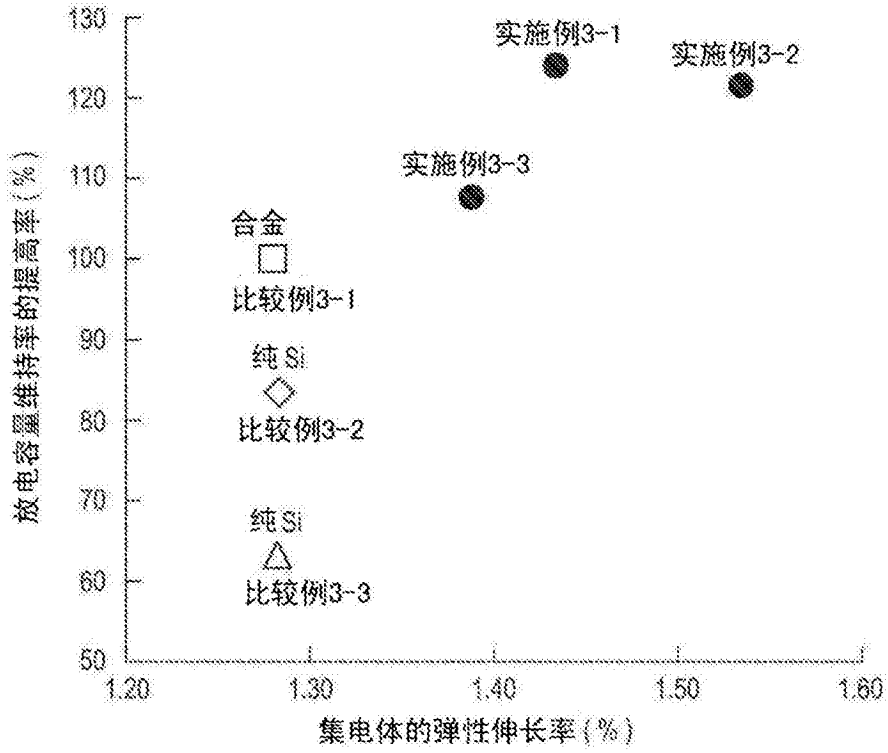


图25

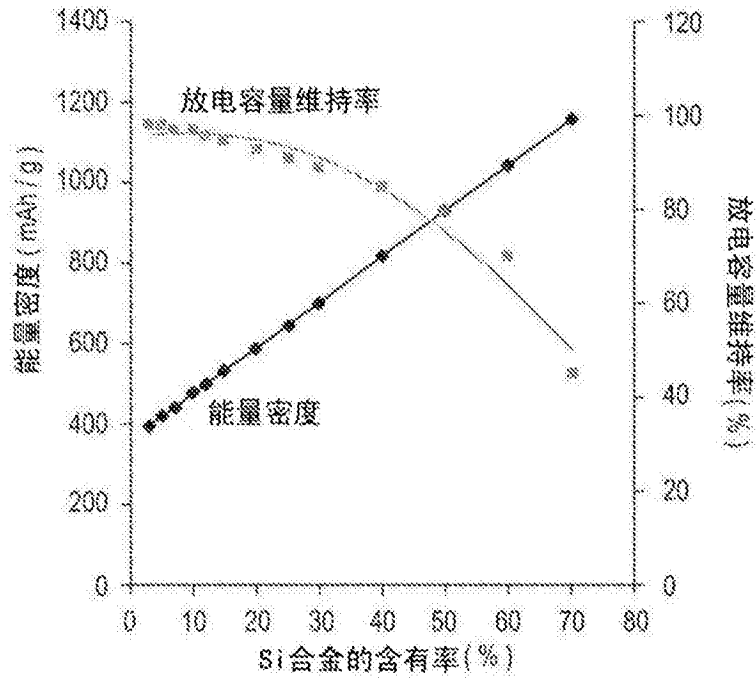


图26