

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014年5月30日(30.05.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/080893 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/133 (2010.01) C22C 28/00 (2006.01)  
C22C 13/00 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01)  
C22C 14/00 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)  
C22C 18/00 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/081144
- (22) 国際出願日: 2013年11月19日(19.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-256893 2012年11月22日(22.11.2012) JP
- (71) 出願人: 日産自動車株式会社(NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2208623 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 渡邊 学(WATANABE, Manabu); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 三木 文博(MIKI, Fumihiro); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 真田 貴志(SANADA, Takashi); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 千葉 啓貴(CHIBA, Nobutaka);

〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町1-1 番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

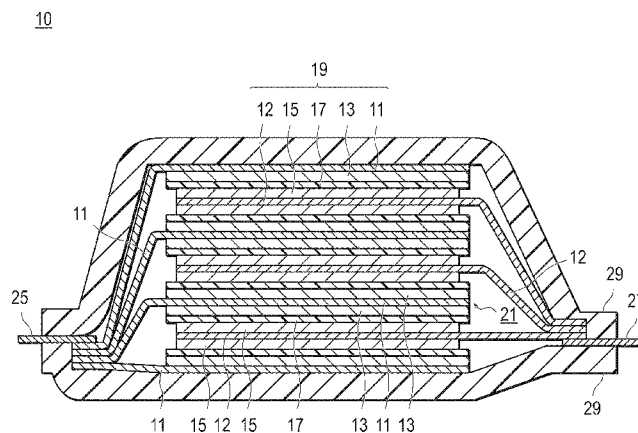
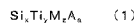
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR ELECTRICAL DEVICE AND ELECTRICAL DEVICE PROVIDED WITH SAME

(54) 発明の名称: 電気デバイス用負極、及びこれを用いた電気デバイス



(57) Abstract: [Problem] To provide a negative electrode for an electrical device such as a lithium ion secondary battery that maintains high cycle characteristics, that has a high initial capacity, and that exhibits well-balanced characteristics. [Solution] A negative electrode for an electrical device comprising a current collector and an electrode layer that includes a negative electrode active material that is arranged on the surface of the current collector, a conductive auxiliary agent, and a binder. The negative electrode active material is produced by mixing an alloy represented by formula (1) (in formula (1), M is at least one metal selected from the group consisting of Ge, Sn, Zn, and combinations thereof, A is unavoidable impurities, x, y, z, and a represent mass% values, and on this occasion, 0 < x < 100, 0 < y < 100, 0 < z < 100, 0 ≤ a ≤ 0.5, and x + y + z + a = 100) with a carbon-based material.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/080893 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:  
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

---

【課題】高いサイクル特性を維持しつつ、かつ、初期容量も高くバランスよい特性を示すリイオン二次電池等の電気デバイス用負極を提供する。【解決手段】集電体と、前記集電体の表面に配置された負極活物質、導電助剤、およびバインダを含む電極層と、を有する電気デバイス用負極であって、前記負極活物質が、下記式(1)：(上記式(1)において、Mは、Ge、Sn、Zn、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの金属であり、Aは、不可避不純物であり、x、y、z、およびaは、質量%の値を表し、この際、 $0 < x < 100$ 、 $0 < y < 100$ 、 $0 < z < 100$ 、および $0 \leq a < 0.5$ であり、 $x + y + z + a = 100$ である。)で表される合金と、炭素系材料とが混合されてなる、電気デバイス用負極。

## 明 細 書

発明の名称：

電気デバイス用負極、及びこれを用いた電気デバイス

### 技術分野

[0001] 本発明は、電気デバイス用負極、及びこれを用いた電気デバイスに関する。本発明の電気デバイス用負極及びこれを用いた電気デバイスは、例えば、二次電池やキャパシタ等として電気自動車、燃料電池車及びハイブリッド電気自動車等の車両のモータ等の駆動用電源や補助電源に用いられる。

### 背景技術

[0002] 近年、大気汚染や地球温暖化に対処するため、二酸化炭素量の低減が切に望まれている。自動車業界では、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、これらの実用化の鍵を握るモータ駆動用二次電池などの電気デバイスの開発が盛んに行われている。

[0003] モータ駆動用二次電池としては、携帯電話やノートパソコン等に使用される民生用リチウムイオン二次電池と比較して極めて高い出力特性、及び高いエネルギーを有することが求められている。従って、全ての電池の中で最も高い理論エネルギーを有するリチウムイオン二次電池が注目を集めており、現在急速に開発が進められている。

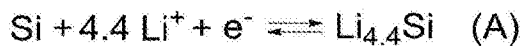
[0004] リチウムイオン二次電池は、一般に、バインダを用いて正極活物質等を正極集電体の両面に塗布した正極と、バインダを用いて負極活物質等を負極集電体の両面に塗布した負極とが、電解質層を介して接続され、電池ケースに収納される構成を有している。

[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 $LiC_6$ から得られる理論容量37

2 mA h / g 以上の充放電容量が得られないという欠点がある。このため、炭素・黒鉛系負極材料で車両用途の実用化レベルを満足する容量、エネルギー密度を得るのは困難である。

[0006] これに対し、負極にLiと合金化する材料を用いた電池は、従来の炭素・黒鉛系負極材料と比較しエネルギー密度が向上するため、車両用途における負極材料として期待されている。例えば、Si材料は、充放電において下記の反応式(A)のように1 molあたり4.4 molのリチウムイオンを吸蔵放出し、 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5 (= \text{Li}_{4.4}\text{Si})$  においては理論容量2100 mA h / gである。さらに、Si重量当りで算出した場合、3200 mA h / g (参考例Cの比較参考例34参照)もの初期容量を有する。

[0007] [化1]



[0008] しかしながら、負極にLiと合金化する材料を用いたリチウムイオン二次電池は、充放電時の負極での膨張収縮が大きい。例えば、Liイオンを吸蔵した場合の体積膨張は、黒鉛材料では約1.2倍であるのに対し、Si材料ではSiとLiが合金化する際、アモルファス状態から結晶状態へ転移し大きな体積変化(約4倍)を起こすため、電極のサイクル寿命を低下させる問題があった。また、Si負極活物質の場合、容量とサイクル耐久性はトレードオフの関係であり、高容量を示しつつ高サイクル耐久性を向上させることが困難であるといった問題があった。

[0009] こうした問題を解決すべく、式 $\text{Si}_x\text{M}_y\text{Al}_z$ を有するアモルファス合金を含む、リチウムイオン二次電池用の負極活物質が提案されている(例えば、特許文献1参照)。ここで、式中x、y、zは原子パーセント値を表し、 $x + y + z = 100$ 、 $x \geq 55$ 、 $y < 22$ 、 $z > 0$ 、Mは、Mn、Mo、Nb、W、Ta、Fe、Cu、Ti、V、Cr、Ni、Co、Zr、及びYの少なくとも1種からなる金属である。かかる特許文献1に記載の発明では、段落「0018」に金属Mの含有量を最小限にすることで、高容量の他に、良好なサイクル寿命を示すことが記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0010] 特許文献1：特表2009-517850号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、上記特許文献1に記載の式； $Si_xM_yAl_z$ を有するアモルファス合金を有する負極を用いたリチウムイオン二次電池の場合、良好なサイクル特性を示すことができるとされているものの、初期容量が十分とはいえなかった。またサイクル特性も十分なものとはいえなかった。

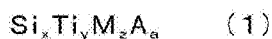
[0012] そこで、本発明の目的は、高いサイクル特性を維持しつつ、かつ、初期容量も高くバランスよい特性を示すLiイオン二次電池等の電気デバイス用負極を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意研究を行った。その結果、所定の3元系Si合金と、炭素系材料とを混合されてなる負極活物質を使用した負極を使用することによって、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電極層と、を有する電気デバイス用負極に関する。この際、負極活物質が、下記式(1)：

[0015] [化2]



[0016] で表される合金（以下、単に「合金」または「Si合金」とも称する）と、炭素系材料とが混合されてなることを特徴とする。この際、上記式(1)において、Mは、Ge、Sn、Zn、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの金属である。また、Aは、不可避不純物である。さらに、x、y、z、およびaは、質量%の値を表し、この際、 $0 < x$

$x < 100$ 、 $0 < y < 100$ 、 $0 < z < 100$ 、および $0 \leq a < 0.5$ であり、 $x + y + z + a = 100$ である。

### 図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明に係る電気デバイスの代表的な一実施形態である積層型の扁平な非双極型リチウムイオン二次電池の概要を模式的に表した断面概略図である。

[図2]本発明に係る電気デバイスの代表的な実施形態である積層型の扁平なりチウムイオン二次電池の外観を模式的に表した斜視図である。

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

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

[図5]本発明の電気デバイス用負極が有する負極活物質を構成するSi-Ti-Ge系合金のより好適な組成範囲を示す3元組成図である。

[図6]本発明の電気デバイス用負極が有する負極活物質を構成するSi-Ti-Ge系合金のさらに好適な組成範囲を示す3元組成図である。

[図7]本発明の電気デバイス用負極が有する負極活物質を構成するSi-Ti-Ge系合金のさらに一層好適な組成範囲を示す3元組成図である。

[図8]本発明の電気デバイス用負極が有する負極活物質を構成するSi-Ti-Sn系合金の組成範囲と共に、参考例Bで成膜した合金成分をプロットして示す3元組成図である。

[図9]本発明の電気デバイス用負極が有する負極活物質を構成するSi-Ti-Sn系合金の好適な組成範囲を示す3元組成図である。

[図10]本発明の電気デバイス用負極が有する負極活物質を構成するSi-Ti-Sn系合金のより好適な組成範囲を示す3元組成図である。

[図11]本発明の電気デバイス用負極が有する負極活物質を構成するSi-Ti-Sn系合金のさらに好適な組成範囲を示す3元組成図である。

[図12]参考例Bにおいて、参考例19～44及び比較参考例14～27で得られた電池の初期放電容量に及ぼす負極活物質合金組成の影響を示す図である。

[図13]参考例Bにおいて、参考例19～44及び比較参考例14～27で得られた電池の50サイクル目の放電容量維持率に及ぼす負極活物質合金組成の影響を示す図である。

[図14]参考例Bにおいて、参考例19～44及び比較参考例14～27で得られた電池の100サイクル目の放電容量維持率に及ぼす負極活物質合金組成の影響を示す図である。

[図15]参考例Cにおいて、参考例45～56および参考比較例28～40における負極を用いた電池の1サイクル目の放電容量 (mAh/g) を、容量の大きさにより色分けして (濃淡をつけて) プロットしたSi-Ti-Zn系の3元系合金の組成図である。

[図16]参考例Cにおいて、参考例45～56および参考比較例28～40における負極を用いた電池の50サイクル目での放電容量維持率 (%) を、放電容量維持率の大きさにより色分けして (濃淡をつけて) プロットしたSi-Ti-Zn系の3元系合金の組成図である。

[図17]参考例Cにおいて、図15のSi-Ti-Zn系の3元系合金の組成図に参考例45～56および参考比較例28～40のSi-Ti-Zn合金サンプルの組成範囲を色分けして (濃淡をつけて) 囲った図面である。図中、 $0.38 \leq \text{Si} (\text{wt}\% / 100) < 1.00$  であり、 $0 < \text{Ti} (\text{wt}\% / 100) < 0.62$  であり、 $0 < \text{Zn} (\text{wt}\% / 100) < 0.62$  である。

[図18]参考例Cにおいて、図15のSi-Ti-Zn系の3元系合金の組成図に参考例45～56および参考比較例28～40のSi-Ti-Zn合金サンプルのうち、好ましい組成範囲を色分けして (濃淡をつけて) 囲った図面である。図中、 $0.38 \leq \text{Si} (\text{wt}\% / 100) < 1.00$  であり、 $0 < \text{Ti} (\text{wt}\% / 100) \leq 0.42$  であり、 $0 < \text{Zn} (\text{wt}\% / 100)$

$\leq 0.39$ である。

[図19]参考例Cにおいて、図16のSi-Ti-Zn系の3元系合金の組成図に参考例45～56および参考比較例28～40のSi-Ti-Zn合金サンプルのうち、より好ましい組成範囲を色分けして（濃淡をつけて）囲った図面である。図中、 $0.38 \leq \text{Si} (\text{wt}\% / 100) \leq 0.72$ であり、 $0.08 \leq \text{Ti} (\text{wt}\% / 100) \leq 0.42$ であり、 $0.12 \leq \text{Zn} (\text{wt}\% / 100) \leq 0.39$ である。

[図20]参考例Cにおいて、図16のSi-Ti-Zn系の3元系合金の組成図に参考例45～56および参考比較例28～40のSi-Ti-Zn合金サンプルのうち、特に好ましい組成範囲を色分けして（濃淡をつけて）囲った図面である。図中、 $0.38 \leq \text{Si} (\text{wt}\% / 100) \leq 0.61$ であり、 $0.19 \leq \text{Ti} (\text{wt}\% / 100) \leq 0.42$ であり、 $0.12 \leq \text{Zn} (\text{wt}\% / 100) \leq 0.35$ である。

[図21]参考例Cにおいて、図16のSi-Ti-Zn系の3元系合金の組成図に参考例45～56および参考比較例28～40のSi-Ti-Zn合金サンプルのうち、とりわけ好ましい組成範囲を色分けして（濃淡をつけて）囲った図面である。図中、 $0.47 \leq \text{Si} (\text{wt}\% / 100) \leq 0.53$ であり、 $0.19 \leq \text{Ti} (\text{wt}\% / 100) \leq 0.21$ であり、 $0.26 \leq \text{Zn} (\text{wt}\% / 100) \leq 0.35$ である。

[図22]参考例Cで行った、pure Si、Si-Ti系の2元系合金、Si-Ti-Zn系の3元系合金の各サンプルを用いた電池での1サイクル目（初期サイクル）の放電過程でのdQ/dV曲線を表す図面である。

[図23]実施例におけるSi合金の含有率と、エネルギー密度または放電容量維持率と、の関係を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0018] 上述のように、本発明は、所定の3元系Si合金（3元系のSi-Ti-M系の合金）と、炭素系材料とが混合されてなる負極活物質を使用した負極を使用する点に特徴を有する。

[0019] 本発明によれば、SiとLiとが合金化する際、3元系のSi-Ti-M系の合金を適用することで、アモルファス-結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させるという作用が得られる。さらに、上記合金と黒鉛材料とを混合することで、電極層（負極活物質層）内のSi合金のLiイオンとの反応の不均一性の発生を防止しサイクル耐久性を向上させるという作用が得られる。こうした複合的な作用の結果として、本発明に係る電気デバイス用負極は、初期容量も高く、高容量・高サイクル耐久性を有するという有用な効果が得られる。

[0020] 以下、図面を参照しながら、本発明の電気デバイス用の負極及びこれを用いてなる電気デバイスの実施形態を説明する。但し、本発明の技術的範囲は、特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきであり、以下の形態のみには制限されない。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。なお、本発明において「電極層」とは、負極活物質、導電助剤、およびバインダを含む合剤層を意味するが、本明細書の説明では「負極活物質層」とも称することがある。同様に、正極側の電極層を「正極活物質層」とも称する。

[0021] 以下、本発明の電気デバイス用の負極が適用され得る電気デバイスの基本的な構成を、図面を用いて説明する。本実施形態では、電気デバイスとしてリチウムイオン二次電池を例示して説明する。

[0022] まず、本発明に係る電気デバイス用負極の代表的な一実施形態であるリチウムイオン二次電池用の負極およびこれを用いてなるリチウムイオン二次電池では、セル（単電池層）の電圧が大きく、高エネルギー密度、高出力密度が達成できる。そのため本実施形態のリチウムイオン二次電池用の負極を用いてなるリチウムイオン二次電池では、車両の駆動電源用や補助電源用として優れている。その結果、車両の駆動電源用等のリチウムイオン二次電池として好適に利用できる。このほかにも、携帯電話などの携帯機器向けのリチウムイオン二次電池にも十分に適用可能である。

[0023] すなわち、本実施形態の対象となるリチウムイオン二次電池は、以下に説明する本実施形態のリチウムイオン二次電池用の負極を用いてなるものであればよく、他の構成要件に関しては、特に制限されるべきものではない。

[0024] 例えば、上記リチウムイオン二次電池を形態・構造で区別した場合には、積層型（扁平型）電池、巻回型（円筒型）電池など、従来公知のいずれの形態・構造にも適用し得るものである。積層型（扁平型）電池構造を採用することで簡単な熱圧着などのシール技術により長期信頼性を確保でき、コスト面や作業性の点では有利である。

[0025] また、リチウムイオン二次電池内の電氣的な接続形態（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。

[0026] リチウムイオン二次電池内の電解質層の種類で区別した場合には、電解質層に非水系の電解液等の溶液電解質を用いた溶液電解質型電池、電解質層に高分子電解質を用いたポリマー電池など従来公知のいずれの電解質層のタイプにも適用し得るものである。該ポリマー電池は、更に高分子ゲル電解質（単にゲル電解質ともいう）を用いたゲル電解質型電池、高分子固体電解質（単にポリマー電解質ともいう）を用いた固体高分子（全固体）型電池に分けられる。

[0027] したがって、以下の説明では、本実施形態のリチウムイオン二次電池用の負極を用いてなる非双極型（内部並列接続タイプ）リチウムイオン二次電池につき図面を用いてごく簡単に説明する。但し、本実施形態のリチウムイオン二次電池の技術的範囲が、これらに制限されるべきものではない。

[0028] <電池の全体構造>

図1は、本発明の電気デバイスの代表的な一実施形態である、扁平型（積層型）のリチウムイオン二次電池（以下、単に「積層型電池」ともいう）の全体構造を模式的に表した断面概略図である。

[0029] 図1に示すように、本実施形態の積層型電池10は、実際に充放電反応が進行する略矩形の発電要素21が、外装体であるラミネートシート29の内

部に封止された構造を有する。ここで、発電要素 21 は、正極集電体 11 の両面に正極活物質層 13 が配置された正極と、電解質層 17 と、負極集電体 12 の両面に負極活物質層 15 が配置された負極とを積層した構成を有している。具体的には、1つの正極活物質層 13 とこれに隣接する負極活物質層 15 とが、電解質層 17 を介して対向するようにして、負極、電解質層および正極がこの順に積層されている。

[0030] これにより、隣接する正極、電解質層、および負極は、1つの単電池層 19 を構成する。したがって、図 1 に示す積層型電池 10 は、単電池層 19 が複数積層されることで、電氣的に並列接続されてなる構成を有するともいえる。なお、発電要素 21 の両最外層に位置する最外層の正極集電体には、いずれも片面のみに正極活物質層 13 が配置されているが、両面に活物質層が設けられてもよい。すなわち、片面にのみ活物質層を設けた最外層専用の集電体とするのではなく、両面に活物質層がある集電体をそのまま最外層の集電体として用いてもよい。また、図 1 とは正極および負極の配置を逆にすることで、発電要素 21 の両最外層に最外層の負極集電体が位置するようにし、該最外層の負極集電体の片面または両面に負極活物質層が配置されているようにしてもよい。

[0031] 正極集電体 11 および負極集電体 12 は、各電極（正極および負極）と導通される正極集電板 25 および負極集電板 27 がそれぞれ取り付けられ、ラミネートシート 29 の端部に挟まれるようにしてラミネートシート 29 の外部に導出される構造を有している。正極集電板 25 および負極集電板 27 は、それぞれ必要に応じて正極リードおよび負極リード（図示せず）を介して、各電極の正極集電体 11 および負極集電体 12 に超音波溶接や抵抗溶接等により取り付けられていてもよい。

[0032] 上記で説明したリチウムイオン二次電池は、負極に特徴を有する。以下、当該負極を含めた電池の主要な構成部材について説明する。

[0033] <活物質層>

活物質層 13 または 15 は活物質を含み、必要に応じてその他の添加剤を

さらに含む。

[0034] [正極活物質層]

正極活物質層 13 は、正極活物質を含む。

[0035] (正極活物質)

正極活物質としては、例えば、リチウム-遷移金属複合酸化物、リチウム-遷移金属リン酸化合物、リチウム-遷移金属硫酸化合物、固溶体系、3元系、NiMn系、NiCo系、スピネルMn系などが挙げられる。

[0036] リチウム-遷移金属複合酸化物としては、例えば、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$  及びこれらの遷移金属の一部が他の元素により置換されたもの等が挙げられる。

[0037] 固溶体系としては、 $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{NO}_3$  ( $0 < x < 1$ 、M は平均酸化状態が 3+、N は平均酸化状態が 4+ である 1 種類以上の遷移金属)、 $\text{LiRO}_2 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$  (R = Ni、Mn、Co、Fe 等の遷移金属元素) 等が挙げられる。

[0038] 3元系としては、ニッケル・コバルト・マンガン系(複合)正極材等が挙げられる。

[0039] NiMn系としては、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  等が挙げられる。

[0040] NiCo系としては、 $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$  等が挙げられる。

[0041] スピネルMn系としては $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等が挙げられる。

[0042] 場合によっては、2種以上の正極活物質が併用されてもよい。好ましくは、容量、出力特性の観点から、リチウム-遷移金属複合酸化物が、正極活物質として用いられる。なお、上記以外の正極活物質が用いられてもよいことは勿論である。活物質それぞれの固有の効果を発現する上で最適な粒子径が異なる場合には、それぞれの固有の効果を発現する上で最適な粒子径同士をブレンドして用いればよく、全ての活物質の粒子径を必ずしも均一化させる必要はない。

[0043] 正極活物質層 13 に含まれる正極活物質の平均粒子径は特に制限されない

が、高出力化の観点からは、好ましくは1～30 μmであり、より好ましくは5～20 μm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。

[0044] 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。

[0045] [負極活物質層]

負極活物質層15は、負極活物質を含む。

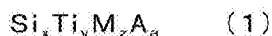
[0046] （負極活物質）

負極活物質は、所定の合金と炭素系材料が混合されてなる。

[0047] 合金

本実施形態において、前記合金は、下記化学式（1）で表される。

[0048] [化3]



[0049] 上記式（1）において、Mは、Ge、Sn、Zn、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの金属である。また、Aは、不可避不純物である。さらに、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 $0 \leq a < 0.5$ であり、 $x + y + z + a = 100$ である。また、本明細書において、前記「不可避不純物」とは、Si合金において、原料中に存在したり、製造工程において不可避免的に混入するものを意味する。当該不可避不純物は

、本来は不要なものであるが、微量であり、S i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。

[0050] 本実施形態では、負極活物質として、第1添加元素であるT iと、第2添加元素であるM (G e、S n、Z n、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの金属)を選択したことによって、L i合金化の際に、アモルファスー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。

[0051] ここでL i合金化の際、アモルファスー結晶の相転移を抑制するのは、S i材料ではS iとL i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ー結晶の相転移を抑制することで、粒子自体の崩壊を抑制し活物質としての機能(高容量)を保持することができ、サイクル寿命も向上させることができるものである。かかる第1及び第2添加元素を選定することにより、高容量で高サイクル耐久性を有するS i合金負極活物質を提供できる。

[0052] 上述のように、Mは、G e、S n、Z n、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの金属である。よって、以下、 $S i_x T i_y G e_z A_a$ 、 $S i_x T i_y S n_z A_a$ 、および $S i_x T i_y Z n_z A_a$ のS i合金について、それぞれ説明する。

[0053]  $S i_x T i_y G e_z A_a$

上記 $S i_x T i_y G e_z A_a$ は、上述のように、第1添加元素であるT iと、第2添加元素であるG eを選択したことによって、L i合金化の際に、アモルファスー結晶の相転移を抑制してサイクル寿命を向上させることができる。また、これによって、従来の負極活物質、例えば炭素系負極活物質よりも高容量のものとなる。

[0054] 上記合金の組成において、前記xが17以上90未満であり、前記yが10超83未満であり、zが0超73未満であることが好ましい。前記xが1

7以上であると、高い初期放電容量が得られる。また、上記yが10超であると良好なサイクル寿命を示す。

[0055] 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、図4の網掛け部分に示すように、前記xを17~77、前記yを20~80、前記zを3~63の範囲とすることが好ましい。また、図5の網掛け部分に示すように、より好ましくは、さらにyを68以下の範囲とする。そして、図6の網掛け部分に示すように、さらに好ましくは、さらに前記xを50以下の範囲とする。また、図7の網掛け部分に示すように、最も好ましくは、さらに前記yを51%の以上の範囲とする。

[0056] 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、 $0 \leq a < 0.5$ であり、 $0 \leq a < 0.1$ であることが好ましい。

[0057]  $S i_x T i_y S n_z A_a$

上記 $S i_x T i_y S n_z A_a$ は、上述のように、第1添加元素であるTiと、第2添加元素であるSnを選択したことによって、Li合金化の際に、アモルファス結晶の相転移を抑制してサイクル寿命を向上させることができる。また、これによって、従来の負極活物質、例えば炭素系負極活物質よりも高容量のものとなる。

[0058] 上記合金の組成において、前記x、y、およびzが、下記数式(1)または(2)：

[0059] [数1]

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

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

[0060] 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、1000mAh/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。

[0061] なお、当該負極活物質の上記特性の更なる向上を図る観点からは、チタンの含有量が7質量%以上の範囲とすることが望ましい。つまり、図9の符号Cで示すように、第1の領域は、35質量%以上78質量%以下のケイ素（

S i)、7質量%以上30質量%以下の錫(S n)、7質量%以上37質量%以下のチタン(T i)を含む領域であることが好ましい。また、図9の符号Dで示すように、第2の領域は、35質量%以上52質量%以下のS i、30質量%以上51質量%以下のS n、7質量%以上35質量%以下のT iを含む領域であることが好ましい。すなわち、前記x、y、およびzが、下記数式(3)または(4)：

[0062] [数2]

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

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

[0063] を満たすことが好ましい。これにより、後述の参考例で示すように、50サイクル後における放電容量維持率を45%以上とすることが可能となる。

[0064] そして、より良好なサイクル特性を確保する観点から、図10の符号Eで示すように、第1の領域は、35質量%以上68質量%以下のS i、7質量%以上30質量%以下のS n、18質量%以上37質量%以下のT iを含む領域であることが好ましい。また、図10の符号Fで示すように、第2の領域は、39質量%以上52質量%以下のS i、30質量%以上51質量%以下のS n、7質量%以上20質量%以下のT iを含む領域であることが望ましい。すなわち、前記x、y、およびzが、下記数式(5)または(6)：

[0065] [数3]

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

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

[0066] を満たすことが好ましい。

[0067] そして、初期放電容量及びサイクル特性の観点から、本実施形態の負極活物質は、図11の符号Gで示す領域の成分を含有し、残部が不可避不純物である合金を有することが特に好ましい。なお、符号Gで示す領域は、46質量%以上58質量%以下のS i、7質量%以上21質量%以下のS n、24質量%以上37質量%以下のT iを含有する領域である。すなわち、前記x、y、およびzが、下記数式(7)：

[0068]

[数4]

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

[0069] を満たすことが好ましい。

[0070] なお、前記 a は、 $0 \leq a < 0.5$  であり、 $0 \leq a < 0.1$  であることが好ましい。

[0071]  $S_i x T_i y Z_n z A_a$

上記  $S_i x T_i y Z_n z A_a$  は、上述のように、第 1 添加元素である  $T_i$  と、第 2 添加元素である  $Z_n$  を選択したことによって、 $Li$  合金化の際に、アモルファス結晶の相転移を抑制してサイクル寿命を向上させることができる。また、これによって、従来の負極活物質、例えば炭素系負極活物質よりも高容量のものとなる。

[0072] 一実施形態において、前記  $x$ 、 $y$ 、および  $z$  が、下記数式 (8) :

[0073] [数5]

$$38 \leq x < 100, 0 < y < 62, 0 < z < 62 \quad (8)$$

[0074] を満たすことが好ましい (図 17 参照)。具体的には  $S_i - T_i - Z_n$  合金の組成比が図 17 の太い実線で囲われた範囲内 (三角形の内側) にあると、既存のカーボン系負極活物質では実現不可能な格段に高い高容量化を実現できる。同様に既存の  $S_n$  系合金負極活物質と比較しても同様以上の高容量 (初期容量  $690 \text{ mAh/g}$  以上) を実現できる。更に高容量化とトレードオフの関係にあるサイクル耐久性についても、高容量であるがサイクル耐久性の悪い  $S_n$  系負極活物質や特許文献 1 に記載の多元系合金負極活物質と比較した場合には格段に優れたサイクル耐久性 (特に、50 サイクル目での高い放電容量維持率 87% 以上) を実現できる (表 3 及び図 15、16、17 参照のこと)。

[0075] 一実施形態において、前記  $x$ 、 $y$ 、および  $z$  が、下記数式 (9) :

[0076] [数6]

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

[0077] を満たすことがより好ましい。本実施形態では、第 1 添加元素である  $T_i$  と

第2添加元素のZn、更に高容量元素Siの組成比が上記に規定する適切な範囲である場合に、良好な特性を有するSi合金負極活物質を提供できる。具体的にはSi-Ti-Zn合金の組成比が図18の太い実線で囲われた範囲内（図18の五角形の内側＝図17の三角形の底部の2つの頂点のカドを落とした形状の内側）の場合にも、既存のカーボン系負極活物質では実現不可能な格段に高い高容量化を実現できる。同様に既存のSn系合金負極活物質と比較しても同様以上の高容量（初期容量690mAh/g以上）を実現できる。特に、この場合には、参考例Cの参考例45～56で具体的に高容量化を実現できた組成範囲を選択した（＝図18の太い実線で囲われた五角形とした）ものである。更に高容量化とトレードオフの関係にあるサイクル耐久性についても、高容量であるがサイクル耐久性の悪いSn系負極活物質や特許文献1に記載の多元系合金負極活物質と比較した場合には格段に優れたサイクル耐久性を実現できる。具体的には、50サイクル目での高い放電容量維持率87%以上を実現できる。これにより優れたSi合金負極活物質を提供できる（表3及び図15、16、18参照のこと）。

[0078] 一実施形態において、前記x、y、およびzが、下記数式(10)：

[0079] [数7]

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

[0080] を満たすことがさらに好ましい。本実施形態では、第1添加元素であるTiと第2添加元素のZn、更に高容量元素Siの組成比が上記に規定する適切な範囲である場合に、より良好な特性を有するSi合金負極活物質を提供できる。具体的にはSi-Ti-Zn合金の組成比が図19の太い実線で囲われた範囲内（六角形の内側）の場合にも、既存のカーボン系負極活物質では実現不可能な格段に高い高容量化を実現できる。同様に既存のSn系合金負極活物質と比較しても同様以上の高容量（初期容量690mAh/g以上）を実現できる。更に高容量化とトレードオフの関係にあるサイクル耐久性についても、高容量であるがサイクル耐久性の悪いSn系負極活物質や特許文献1に記載の多元系合金負極活物質と比較した場合には格段に優れたサイク

ル耐久性を実現できる。具体的には、50サイクル目での高い放電容量維持率87%以上を実現できる。特に、この場合には、参考例Cの参考例45～56で具体的に高容量化と高サイクル耐久性をバランスよく実現できた組成範囲のみ選択した(=図19の太い実線で囲われた六角形とした)ものである。これにより、より優れたSi合金負極活物質を提供できる(表3及び図15、16、19参照のこと)。

[0081] 一実施形態において、前記x、y、およびzが、下記数式(11)：

[0082] [数8]

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

[0083] を満たすことが特に好ましい。本実施形態では、第1添加元素であるTiと第2添加元素のZn、更に高容量元素Siの組成比が上記に規定する適切な範囲である場合に、特に良好な特性を有するSi合金負極活物質を提供できる。具体的にはSi-Ti-Zn合金の組成比が図20の太い実線で囲われた範囲内(小さい六角形の内側)の場合にも、既存のカーボン系負極活物質では実現不可能な格段に高い高容量化を実現できる。同様に既存のSn系合金負極活物質と比較しても同様以上の高容量(初期容量690mAh/g以上)を実現できる。更に高容量化とトレードオフの関係にあるサイクル耐久性についても、高容量であるがサイクル耐久性の悪いSn系負極活物質や特許文献1に記載の多元系合金負極活物質と比較した場合には格段に優れた高サイクル耐久性を実現できる。具体的には、50サイクル目でのより高い放電容量維持率90%以上を実現できる。即ち、この場合には、参考例Cの参考例45～56のうち、高容量化とより一層高いサイクル耐久性を非常にバランスよく実現できた組成範囲を選択した(=図20の太い実線で囲われた小さな六角形とした)ものである。これにより、高性能なSi合金負極活物質を提供できる(表3及び図15、16、20参照のこと)。

[0084] 一実施形態において、前記x、y、およびzが、下記数式(12)：

[0085] [数9]

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

[0086] を満たすことが最も好ましい。本実施形態では、第1添加元素であるTiと第2添加元素のZn、更に高容量元素Siの組成比が上記に規定する適切な範囲である場合に、最も良好な特性を有するSi合金負極活物質を提供できる。具体的にはSi-Ti-Zn合金の組成比が図21の太い実線で囲われた範囲内（小さい四角形の内側）の場合には、既存のカーボン系負極活物質では実現不可能な格段に高い高容量化を実現できる。同様に既存のSn系合金負極活物質と比較してもより高い高容量（初期容量1129mAh/g以上）を実現できる。更に高容量化とトレードオフの関係にあるサイクル耐久性についても、高容量であるがサイクル耐久性の悪いSn系負極活物質や特許文献1に記載の多元系合金負極活物質と比較した場合には格段に優れた高サイクル耐久性を実現できる。具体的には、50サイクル目でのより一層高い放電容量維持率96%以上を実現できる。即ち、この場合には、参考例Cの参考例45～56のうち、より一層の高容量化とより一層高いサイクル耐久性を最もバランスよく実現できた組成範囲（ベストモード）のみを選択した（=図21の太い実線で囲われた小さな四角形とした）ものである。これにより極めて高性能なSi合金負極活物質を提供できる（表3及び図15、16、21参照のこと）。

[0087] 詳しくは、本形態に係る負極活物質は、製造された状態（未充電状態）において、上記した適切な組成比を有する $Si_xTi_yZn_z$  ( $A_a$ ) で表される3元系のアモルファス合金である。そして、本実施形態の負極活物質を用いたリチウムイオン二次電池では、充放電により、SiとLiが合金化する際にも、アモルファス状態から結晶状態へ転移し大きな体積変化を起こすのを抑制し得る顕著な特性を有するものである。これは、 $Si_xTi_yZn_z$  で表される3元系合金でのSiへの添加金属元素のいずれか一方を含まない2元系合金（ $y=0$ のSi-Zn合金や $z=0$ のSi-Ti系合金）では、高いサイクル特性、特に50サイクル目の高放電容量維持率の維持が困難である。そのため、サイクル特性が急激に低下（劣化）するという大きな問題が生じる（参考例Cの参考例45～56と比較参考例28～40とを対比参照のこ

と)。また特許文献1の $Si_xM_yAl_z$ で表される他の3元系や4元系の合金でも、やはり高いサイクル特性、特に50サイクル目の高放電容量維持率の維持が困難であるため、サイクル特性が急激に低下(劣化)するという大きな問題が生じる。即ち、特許文献1の3元系や4元系の合金では、初期容量(1サイクル目の放電容量)は、既存のカーボン系負極活物質(理論容量 $372\text{mAh/g}$ )に比して格段に高容量であり、Sn系負極活物質(理論容量 $600\sim 700\text{mAh/g}$ 程度)と比較しても高容量となっている。しかしながら、サイクル特性が、 $600\sim 700\text{mAh/g}$ 程度と高容量化し得るSn系負極活物質の50サイクル目の放電容量維持率(60%程度)と比較した場合に非常に悪く十分なものとはいえなかった。即ち、トレードオフの関係にある高容量化とサイクル耐久性とのバランスが悪く実用化し得ないものであった。具体的には、特許文献1の実施例1の $Si_{62}Al_{18}Fe_{16}Zr_4$ の4元系合金では、図2から初期容量は $1150\text{mAh/g}$ 程度と高容量であるが、僅か5~6サイクル後の循環容量で既に $1090\text{mAh/g}$ 程度しかないことが図示されている。即ち、特許文献1の実施例1では、5~6サイクル目の放電容量維持率が既に95%程度まで大幅に低下しており、1サイクルごとに放電容量維持率が概ね1%ずつ低下していることが図示されている。このことから50サイクル目では、放電容量維持率がほぼ50%低下する(=放電容量維持率がほぼ50%まで低下してしまう)ことが推測される。同様に実施例2の $Si_{55}Al_{29.3}Fe_{15.7}$ の3元系合金では、図4から初期容量が $1430\text{mAh/g}$ 程度と高容量であるが、僅か5~6サイクル後の循環容量が既に $1300\text{mAh/g}$ 程度にまで大きく低下していることが図示されている。即ち、特許文献1の実施例2では、5~6サイクル目の放電容量維持率が既に90%程度まで急激に低下しており、1サイクルごとに放電容量維持率が概ね2%ずつ低下していることが図示されている。このことから50サイクル目では、放電容量維持率がほぼ100%低下する(=放電容量維持率がほぼ0%まで低下してしまう)ことが推測される。実施例3の $Si_{60}Al_{20}Fe_{12}Ti_8$ の4元系合金及び実施例4の $Si_{62}Al_{16}$

$Fe_{14}Ti_8$ の4元系合金では、初期容量の記載はないが、表2から僅か5～6サイクル後の循環容量で既に700～1200mAh/gの低い値になっていることが示されている。特許文献1の実施例3の5～6サイクル目の放電容量維持率は実施例1～2と同程度以下であり、50サイクル目の放電容量維持率も概ね50%～100%低下する（＝放電容量維持率がほぼ50%～0%まで低下してしまう）ことが推測される。なお、特許文献1の合金組成は原子比で記載されているため、本実施形態と同様に、質量比に換算すると、実施例ではFeが20質量%程度入っており、第一添加元素となっている合金組成が開示されていると言える。

[0088] そのため、これら2元系合金や特許文献1記載の3元系や4元系合金を用いた電池では、車両用途のようにサイクル耐久性が強く求められる分野では実用化レベルを満足するサイクル特性が十分に得られない等、その信頼性・安全性に課題があり、実用化が困難である。一方、本実施形態の $Si_xTi_yZn_z(A_a)$ で表される3元系合金を用いた負極活物質では、高いサイクル特性として50サイクル目の高い放電容量維持率を有する（図16参照）。さらに初期容量（1サイクル目の放電容量）も既存のカーボン系負極活物質より格段に高く、また既存のSn系負極活物質と比べても同等以上と高く（図15参照）、バランスよい特性を示す負極活物質を提供できる。即ち、既存のカーボン系やSn系負極活物質や特許文献1記載の3元系や4元系合金ではトレードオフの関係にあり実現できていなかった高容量化とサイクル耐久性の両特性を、高次元でバランスよく成立し得る合金を用いた負極活物質を見出したものである。詳しくは、非常に多種多様な組合せが存在する1又は2以上の添加元素種よりなる群から、Ti、Znの2種を選択することで、所期の目的が達成し得ることを見出したものである。その結果、高容量でサイクル耐久性がよいリチウムイオン二次電池を提供できる点で優れている。

[0089] 以下、負極活物質 $Si_xTi_yZn_zA_a$ についてより詳しく説明する。

[0090] （1）合金の合計の質量%値について

上記組成式  $S i_x T i_y Z n_z A_a$  を有する合金の合計の質量%値である、式中 (1) の  $x + y + z + a = 100$  である (ここで、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、及び  $a$  は質量%値を表す)。即ち、 $S i - T i - Z n$  系の 3 元系の合金からなるものでなければならない。言い換えれば、2 元系の合金、他の組成の 3 元系の合金、あるいは別の金属を添加した 4 元系以上の合金は含まれないものと言える。但し、上述の不可避不純物  $A$  については含まれていてもよい。なお、本実施形態の負極活物質層 15 には、少なくとも 1 種の組成式  $S i_x T i_y Z n_z A_a$  を有する合金が含まれていればよく、2 種以上の組成の異なる当該合金を併用して用いてもよい。

[0091] (2) 合金中の  $S i$  の質量%値について

上記組成式  $S i_x T i_y Z n_z A_a$  を有する合金中の  $S i$  の質量%値である、式中 (2) の  $x$  の範囲は、好ましくは  $38 \leq x < 100$  であり、より好ましくは  $38 \leq x \leq 72$  であり、さらに好ましくは  $38 \leq x \leq 61$  であり、特に好ましくは  $47 \leq x \leq 53$  である (表 3、図 17 ~ 図 21 参照)。これは、合金中の高容量元素  $S i$  の質量パーセント値 ( $x$  値) の数値が高いほど高容量化でき、 $38 \leq x < 100$  の範囲であれば、既存のカーボン系負極活物質では実現不可能な格段に高い高容量 ( $690 \text{ mAh/g}$  以上) を実現できるためである。同様に、既存の  $S n$  系負極活物質と同等以上の高容量の合金を得ることができるためである (図 17 及び 18 参照)。さらに  $38 \leq x < 100$  の範囲であれば、50 サイクル目の放電容量維持率 (サイクル耐久性) にも優れるためである (表 3、図 16 ~ 18 参照)。一方、組成式  $S i_x T i_y Z n_z$  で表される 3 元系の合金に比して高容量元素  $S i$  への添加金属元素 ( $T i$ 、 $Z n$ ) のいずれか一方を含まない 2 元系の合金 ( $y = 0$  の  $S i - Z n$  合金や  $z = 0$  の  $S i - T i$  系合金) では、高いサイクル特性を維持することができない。特に、50 サイクル目の高い放電容量維持率を十分に維持することができず (表 3 の参考例 28 ~ 36 及び図 16 参照)、サイクル特性が急激に低下 (劣化) するという大きな問題が生じる。また、 $x = 100$  の場合 ( $S i$  への添加金属元素  $T i$ 、 $Z n$  を全く含まない  $\text{pure } S i$  の場合

）、高容量化とサイクル耐久性はトレードオフの関係であり、高容量を示しつつ高サイクル耐久性を向上させることはできないことがわかる。即ち、高容量元素である $S_i$ のみであるため、最も高容量である反面、充放電に伴い $S_i$ の膨脹収縮現象により、負極活物質としての劣化が顕著であり、最も悪く格段に低い放電容量維持率（僅か47%）しか得られないことがわかる（表3の参考例34及び図16参照）。

[0092] 合金中の高容量元素 $S_i$ の質量%値（ $x$ 値）として好ましくは、高いサイクル特性（特に、50サイクル目の高い放電容量維持率）を維持しつつ、初期容量も高い特性をバランスよく示す負極活物質を提供する観点からは、 $38 \leq x \leq 72$ の範囲が望ましい。加えて後述する第1添加元素である $T_i$ と第2添加元素の $Z_n$ の組成比が適切である場合に、良好な特性（既存の合金系負極活物質ではトレードオフの関係にあった高容量化とサイクル耐久性の双方に優れた特性）を有する $S_i$ 合金負極活物質を提供ができる（表3及び図19の参考例Cの参考例45～56参照のこと）。即ち、合金中の高容量元素 $S_i$ の質量%値（ $x$ 値）の数値が高いほど高容量化できる反面、サイクル耐久性が低下する傾向にあるが、 $38 \leq x \leq 72$ の範囲内であれば、高容量化（690mAh/g以上）と共に高い放電容量維持率（87%以上）を維持できる点で好ましい（表3の参考例Cの参考例45～56及び図19参照）。

[0093] 合金中の高容量元素 $S_i$ の質量%値（ $x$ 値）としてより好ましくは、より高いサイクル特性（より高い放電容量維持率）を維持しつつ、初期容量も高い特性をバランスよく示す負極活物質を提供する観点からは、 $38 \leq x \leq 61$ の範囲がより望ましいと言える。加えて後述する第1添加元素である $T_i$ と第2添加元素の $Z_n$ の比がより適切である場合に、より良好な特性を有する $S_i$ 合金負極活物質を提供することができる（表3及び図20の太い実線で囲われた内部参照）。即ち、より好ましい範囲の $38 \leq x \leq 61$ であれば、高容量化（690mAh/g以上）と共に、50サイクル目のより高い放電容量維持率（90%以上）を維持できる点でより優れている（表3及び図

20の太い実線で囲われた内部参照)。

[0094] 合金中の高容量元素S<sub>i</sub>の質量%値(x値)として特に好ましくは、特に高いサイクル特性(特に高い放電容量維持率)を維持しつつ、初期容量も高い特性をバランスよく示す負極活物質を提供する観点からは、 $47 \leq x \leq 53$ の範囲が特に望ましいと言える。加えて後述する第1添加元素であるT<sub>i</sub>と第2添加元素のZ<sub>n</sub>の比がより適切である場合に、最も良好な特性を有する高性能なS<sub>i</sub>合金負極活物質を提供することができる(表3及び図21の太い実線で囲われた内部参照)。即ち、特に好ましい範囲の $47 \leq x \leq 53$ であれば、高容量化(1129mAh/g以上)と共に、50サイクル目の特に高い放電容量維持率(95%以上)を維持できる点で特に優れている(表3及び図21の太い実線で囲われた内部参照)。

[0095] ここで、 $x \geq 38$ 、特に $x \geq 47$ の場合には、3200mAh/gもの初期容量を有するS<sub>i</sub>材料(x値)と第1添加元素T<sub>i</sub>(y値)と第2添加元素Z<sub>n</sub>(z値)の含有比率(バランス)が最適な範囲(図17~図21の太い実線で囲われた範囲参照)となり得る。そのため、最も良好な特性を発現することができ、車両用途レベルでの高容量化を長期間にわたって安定且つ安全に維持することができる点で優れている。一方、 $x \leq 72$ 、特に $x \leq 61$ 、中でも $x \leq 53$ の場合には、3200mAh/gもの初期容量を有する高容量S<sub>i</sub>材料と第1添加元素であるT<sub>i</sub>と第2添加元素のZ<sub>n</sub>の含有比率(バランス)が最適な範囲(図17~図21の太い実線で囲われた範囲参照)となり得る。そのため、S<sub>i</sub>とL<sub>i</sub>との合金化の際、アモルファス-結晶の相転移を格段に抑制し、サイクル寿命を大幅に向上させることができる。即ち、50サイクル目の放電容量維持率87%以上、特に90%以上、中でも96%以上を実現できる。但し、xが上記の最適な範囲( $38 \leq x \leq 72$ 、特に $38 \leq x \leq 61$ 、中でも $47 \leq x \leq 53$ )を外れる場合であっても、上記した本実施形態の作用効果を有効に発現することができる範囲であれば、本発明の技術範囲(権利範囲)に含まれることはいうまでもない。

[0096] また、上記した特許文献1の実施例では、僅か5~6サイクル程度で既に

かなりの容量低下によるサイクル特性の劣化現象を示すことが開示されている。即ち、特許文献1の実施例では5～6サイクル目の放電容量維持率で既に90～95%にまで低下しており、50サイクル目の放電容量維持率はほぼ50～0%にまで低下することになる。一方、本実施形態では高容量Si材料への第1添加元素Tiと第2添加元素Znという相互補完関係にある組み合わせを、いわば幾多の試行錯誤、加えて多種多様な添加（金属ないし非金属）元素の組み合わせによる過度の実験を通じて選定し得たものである。そして、その組み合わせにおいて、更に高容量Si材料の含有量を上記に示す最適な範囲とすることで、高容量化と共に、50サイクル目の放電容量維持率の減少を大幅に低減できる点でも優れている。即ち、SiとLiが合金化する際、第1添加元素Tiと、このTiと相互補完関係にある第2添加元素Znとの最適範囲による格別顕著な相乗作用（効果）により、アモルファス状態から結晶状態へ転移を抑制し、大きな体積変化を防止できる。さらに、高容量を示しつつ電極の高いサイクル耐久性を向上させることができる点でも優れている（表3及び図17～図21参照）。

[0097] (3) 合金中のTiの質量%値について

上記組成式 $Si_xTi_yZn_zA_a$ を有する合金中のTiの質量%値である、式中(3)のyの範囲は、好ましくは $0 < y < 62$ であり、より好ましくは $0 < y \leq 42$ であり、さらに好ましくは $8 \leq y \leq 42$ であり、特に好ましくは $19 \leq y \leq 42$ であり、中でも好ましくは $19 \leq y \leq 21$ である。これは、合金中の第1添加元素Tiの質量パーセント値（y値）の数値が $0 < y < 62$ の範囲であれば、Tiの持つ特性（更にZnとの相乗特性）により、高容量Si材料のアモルファスー結晶の相転移を効果的に抑制することができる。その結果、サイクル寿命（サイクル耐久性）、特に50サイクル目での高い放電容量維持率（87%以上）に優れた効果を発現することができる（表3、図17参照）。また、高容量Si材料の含有量x値の数値を一定以上（ $38 \leq x < 100$ ）に保持し得ることができ、既存のカーボン系負極活物質では実現不可能な格段に高い高容量化を実現できる。同様に既存のSn系

合金負極活物質と比較しても同様以上の高容量（初期容量  $690 \text{ mAh/g}$  以上）の合金を得ることができる（表3及び図17参照）。一方、組成式  $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z$  ( $A_a$ ) で表される3元系の合金に対して高容量元素  $\text{Si}$  への添加金属元素 ( $\text{Ti}$ 、 $\text{Zn}$ ) のいずれか一方を含まない2元系の合金（特に、 $y=0$  の  $\text{Si}-\text{Zn}$  合金）では、本実施形態に比して高いサイクル特性を維持することができない。特に、50サイクル目の高い放電容量維持率を十分に維持することができず（表3の比較参考例28～40及び図16参照）、サイクル特性が急激に低下（劣化）するという大きな問題が生じる。また、 $y < 62$  であれば、負極活物質としての特性を十分に発現することができることから、高い容量およびサイクル耐久性の発現に貢献しうる。

[0098] 合金中の第1添加元素  $\text{Ti}$  の質量%値 ( $y$  値) として好ましくは、高いサイクル特性（特に、50サイクル目での高い放電容量維持率）を維持しつつ、初期容量も高い特性をバランスよく示す負極活物質を提供する観点からは、 $0 < y \leq 42$  の範囲が望ましい。Li合金化の際、アモルファス→結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる作用効果を有する第1添加元素  $\text{Ti}$  の含有比率が適切である場合に、良好な特性を有する  $\text{Si}$  合金負極活物質を提供することができる（表3及び図18の太い実線で囲まれた組成範囲参照）。即ち、合金中の第1添加元素  $\text{Ti}$  の質量%値 ( $y$  値) の数値が、好ましい範囲の  $0 < y \leq 42$  であれば、合金化する際、アモルファス→結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる作用効果を有効に発現させることができ、50サイクル目での高い放電容量維持率（87%以上）を維持できる点で好ましい（表3及び図18参照）。この場合には、参考例Cの参考例45～56で具体的に高容量化を実現できた組成範囲（特に  $\text{Ti}$  含有量に関しては  $0 < y \leq 42$ ）を選択した（図18の太い実線で囲われた五角形とした）ものである。上記組成範囲、特に  $\text{Ti}$  含有量に関しては  $0 < y \leq 42$  を選択することで、 $\text{Sn}$ 系負極活物質や特許文献1記載の多元系合金負極活物質と比較しても格段に優れたサイクル耐久性（放電容量維持率87%以上）を実現した  $\text{Si}$  合金負極活物質を提供できる（表3及び図18参照）。

[0099] 合金中の第1添加元素T<sub>i</sub>の質量%値(y値)としてより好ましくは、高いサイクル特性(50サイクル目での高い放電容量維持率)を維持しつつ、初期容量も高い特性をバランスよく示す負極活物質を提供する観点からは、 $8 \leq y \leq 42$ の範囲が望ましいと言える。Li合金化の際、アモルファス-結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる作用効果を有する第1添加元素T<sub>i</sub>の含有比率が適切である場合に、良好な特性を有するSi合金負極活物質を提供することができる(表3及び図19参照)。即ち、より好ましい範囲の $8 \leq y \leq 42$ であれば、合金化する際、アモルファス-結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる効果を有効に発現させることができ、50サイクル目での高い放電容量維持率87%以上を維持できる(表3及び図19参照)。特にこの場合には、参考例Cの参考例45~56で具体的に高容量化及び50サイクル目での高い放電容量維持率87%以上を実現できた組成範囲(特にT<sub>i</sub>含有量に関しては $8 \leq y \leq 42$ )を選択した(図19の太い実線で囲われた六角形とした)ものである。上記組成範囲、特にT<sub>i</sub>含有量に関しては $8 \leq y \leq 42$ を選択することで、高容量化と共にS<sub>n</sub>系負極活物質や特許文献1記載の多元系合金負極活物質と比較しても格段に優れたサイクル耐久性(高い放電容量維持率)を実現したSi合金負極活物質を提供できる。

[0100] 合金中の第1添加元素T<sub>i</sub>の質量%値(y値)として特に好ましくは、より高いサイクル特性(50サイクル目での高い放電容量維持率)を維持しつつ、初期容量も高い特性を非常にバランスよく示す負極活物質を提供する観点から $19 \leq y \leq 42$ の範囲が望ましい。Li合金化の際、アモルファス-結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる作用効果を有する第1添加元素T<sub>i</sub>の含有比率がより適切である場合に、さらに良好な特性を有するSi合金負極活物質を提供することができる(表3及び図20参照)。即ち、特に好ましい範囲の $19 \leq y \leq 42$ であれば、合金化する際、アモルファス-結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる効果をより有効に発現させることができ、50サイクル目での高い放電容量維持率90%以上を維持

できる（表3及び図20参照）。特にこの場合には、参考例Cの参考例45～56のなかでも、高容量化及び50サイクル目での高い放電容量維持率90%以上を実現できた組成範囲（特にTi含有量に関しては $19 \leq y \leq 42$ ）を選択した（図20の太い実線で囲われた小さな六角形とした）ものである。上記組成範囲、特にTi含有量に関し $19 \leq y \leq 42$ を選択することで高容量化と共にSn系負極活物質や特許文献1記載の多元系合金負極活物質と比較しても格段に優れたサイクル耐久性（より高い放電容量維持率）を実現したSi合金負極活物質を提供できる。

[0101] 合金中の第1添加元素Tiの質量%値（y値）として中でも好ましくは、より高いサイクル特性（50サイクル目での高い放電容量維持率）を維持しつつ、初期容量も高い特性を最もバランスよく示す負極活物質を提供する観点から $19 \leq y \leq 21$ の範囲が望ましい。Li合金化の際、アモルファスー結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる作用効果を有する第1添加元素Tiの含有比率が最も適切である場合に、最も良好な特性を有するSi合金負極活物質を提供することができる（表3及び図21参照）。即ち、特に好ましい範囲の $19 \leq y \leq 21$ であれば、合金化する際、アモルファスー結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる効果をより有効に発現させることができ、50サイクル目での高い放電容量維持率96%以上を維持できる（表3及び図21参照）。特にこの場合には、参考例Cの参考例45～56のなかでも、より一層の高容量化及び50サイクル目での高い放電容量維持率96%以上を実現できた組成範囲（特にTi含有量に関しては $19 \leq y \leq 21$ ）を選択した（図21の太い実線で囲われた小さな四角形とした）ものである。上記組成範囲、特にTi含有量に関し $19 \leq y \leq 21$ を選択することで高容量化と共にSn系負極活物質や特許文献1記載の多元系合金負極活物質と比較しても格段に優れたサイクル耐久性（より高い放電容量維持率）を実現したSi合金負極活物質を提供できる。

[0102] ここで、 $y \geq 8$ 、特に $y \geq 19$ の場合には、 $3200 \text{ mAh/g}$ もの初期容量を有する高容量Si材料と第1添加元素Ti（更には残る第2添加元素

Zn) との含有比率 (バランス) が最適な範囲 (図 19 ~ 図 21 の太い実線で囲われた範囲参照) となり得る。そのため、Ti の持つ特性 (更には Zn との相乗特性) である、Si 材料のアモルファス-結晶の相転移を効果的に抑制し、サイクル寿命 (特に放電容量維持率) を格段に向上させることができる。即ち、50 サイクル目の放電容量維持率 87% 以上、特に 90% 以上、中でも 96% 以上を実現できる。その結果、負極活物質 (負極) としても、最も良好な特性を発現することができ、車両用途レベルでの高容量化を長期間にわたって安定且つ安全に維持することができる点で優れている。一方、 $y \leq 42$ 、特に  $y \leq 21$  の場合には、 $3200 \text{ mAh/g}$  程度のもの初期容量を有する高容量 Si 材料と第 1 添加元素である Ti (更には第 2 添加元素の Zn) との含有比率 (バランス) が最適な範囲 (図 18 ~ 図 21 の太い実線で囲われた範囲参照) となり得る。そのため、Si と Li との合金化の際、アモルファス-結晶の相転移を格段に抑制し、サイクル寿命を大幅に向上させることができる。即ち、50 サイクル目の放電容量維持率 87% 以上、特に 90% 以上、中でも 96% 以上を実現できる。但し、 $y$  が上記の最適な範囲 ( $8 \leq y \leq 42$ 、特に  $19 \leq y \leq 42$ 、中でも  $19 \leq y \leq 21$ ) を外れる場合であっても、上記した本実施形態の作用効果を有効に発現することができる範囲であれば、本発明の技術範囲 (権利範囲) に含まれることはいうまでもない。

[0103] また、上記した特許文献 1 の実施例では、僅か 5 ~ 6 サイクル程度で既にかなりの容量低下によるサイクル特性の劣化現象を示すことが開示されている。即ち、特許文献 1 の実施例では 5 ~ 6 サイクル目の放電容量維持率で既に 90 ~ 95% にまで低下しており、50 サイクル目の放電容量維持率はほぼ 50 ~ 0% にまで低下することになる。一方、本実施形態では高容量 Si 材料への第 1 添加元素の Ti (更には第 2 添加元素の Zn という相互補完関係にある組合せ) を、いわば幾多の試行錯誤、加えて多種多様な添加 (金属ないし非金属) 元素の組み合わせによる過度の実験を通じて (一通りの組み合わせのみを) 選定し得たものである。そして、その組み合わせにおいて、

更に $T_i$ の含有量を上記に示す最適な範囲とすることで、50サイクル目の放電容量維持率の減少を大幅に低減できる点でも優れている。即ち、 $S_i$ と $L_i$ が合金化する際、第1添加元素 $T_i$ （更には $T_i$ と相互補完関係にある第2添加元素 $Z_n$ ）の最適範囲による格別顕著な相乗作用（効果）により、アモルファス状態から結晶状態へ転移を抑制し、大きな体積変化を防止できる。さらに、高容量を示しつつ電極の高いサイクル耐久性を向上させることができる点でも優れている（表3及び図17～図21参照）。

[0104] (4) 合金中の $Z_n$ の質量%値について

上記組成式 $S_i x T_i y Z_n z A_a$ を有する合金中の $Z_n$ の質量%値である、式中(4)の $z$ の範囲は、好ましくは $0 < z < 62$ であり、より好ましくは $0 < z \leq 39$ であり、さらに好ましくは $12 \leq z \leq 39$ であり、特に好ましくは $12 \leq z \leq 35$ であり、中でも好ましくは $26 \leq z \leq 35$ である。これは、合金中の第1添加元素濃度が増加しても電極としての容量が減少しない第2添加元素種 $Z_n$ の質量%値（ $z$ 値）の数値が $0 < z < 62$ の範囲であれば、 $T_i$ の持つ特性と $Z_n$ との相乗特性により、高容量 $S_i$ 材料のアモルファス-結晶の相転移を効果的に抑制することができる。その結果、サイクル寿命（サイクル耐久性）、特に50サイクル目での高い放電容量維持率（87%以上）に優れた効果を発現することができる（表3、図17参照）。また、高容量 $S_i$ 材料の含有量 $x$ 値の数値を一定以上（ $38 \leq x < 100$ ）に保持し得ることができ、既存のカーボン系負極活物質に比して格段に高容量化でき、 $S_n$ 系負極活物質と同等以上の高容量の合金を得ることができる（図17参照）。一方、組成式 $S_i x T_i y Z_n z (A_a)$ で表される3元系の合金の $S_i$ への添加金属元素（ $T_i$ 、 $Z_n$ ）のいずれか一方を含まない2元系の合金（特に、 $z = 0$ の $S_i - T_i$ 合金）では、本実施形態に比して高いサイクル特性を維持することができない。特に、50サイクル目の高い放電容量維持率を十分に維持することができず（表3の比較参考例28～40及び図16参照）、サイクル特性が急激に低下（劣化）するという大きな問題が生じる。また、 $z < 62$ であれば、負極活物質としての特性を十分に発現す

ることができることから、高い容量およびサイクル耐久性の発現に貢献する。

[0105] 合金中の第2添加元素Z<sub>n</sub>の質量%値（z値）として好ましくは、高いサイクル特性（特に、50サイクル目の高い放電容量維持率）を維持しつつ、初期容量も高い特性をバランスよく示す負極活物質を提供する観点からは、 $0 < z \leq 39$ の範囲が望ましい。Li合金化の際、アモルファス-結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる第1添加元素T<sub>i</sub>と、その第1添加元素濃度が増加しても負極活物質（負極）としての容量が減少しない第2添加元素Z<sub>n</sub>の選定が本実施形態においては極めて重要かつ有用である。かかる第1及び第2添加元素により、特許文献1等の従来公知の3元系合金や4元系以上の合金、更にS<sub>i</sub>-T<sub>i</sub>系合金やS<sub>i</sub>-Z<sub>n</sub>系合金等の2元系合金との顕著な作用効果の差異が見られることがわかったものである。かかる第2添加元素Z<sub>n</sub>（更にはZ<sub>n</sub>と相互補完関係にある第1添加元素T<sub>i</sub>）の含有比率が適切である場合に、良好な特性を有するS<sub>i</sub>合金負極活物質となる（表3及び図18の太い実線で囲まれた組成範囲参照）。即ち、合金中の第2添加元素Z<sub>n</sub>の質量%値（z値）の数値が、好ましい範囲の $0 < y \leq 39$ であれば、第1添加元素T<sub>i</sub>との相乗効果（相互補完特性）により、合金化の際、アモルファス-結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる効果を有効に発現できる。その結果、50サイクル目での高い放電容量維持率（87%以上）を維持できる（表3及び図18参照）。この場合には、参考例Cの参考例45～56で具体的に高容量化を実現できた組成範囲（特にZ<sub>n</sub>含有量に関しては $0 < y \leq 39$ ）を選択した（図18の太い実線で囲われた五角形とした）ものである。上記組成範囲、特にZ<sub>n</sub>含有量に関しては $0 < y \leq 39$ を選択することで、第1添加元素T<sub>i</sub>との相乗効果（相互補完特性）により、S<sub>n</sub>系負極活物質や特許文献1記載の多元系合金負極活物質と比較しても格段に優れたサイクル耐久性を実現できる。その結果、50サイクル目での放電容量維持率87%以上を実現したS<sub>i</sub>合金負極活物質を提供できる（表3及び図18の太い実線で囲まれた組成範囲参照）。

[0106] 合金中の第2添加元素Z<sub>n</sub>の質量%値（z値）としてより好ましくは、第1添加元素T<sub>i</sub>との相乗効果（相互補完特性）により高いサイクル特性を維持しつつ初期容量も高い特性をバランスよく示す負極活物質を提供する観点から、 $12 \leq z \leq 39$ の範囲が望ましい。Li合金化の際、T<sub>i</sub>との相乗効果（相互補完特性）によりアモルファス-結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる効果を奏し得る第2添加元素Z<sub>n</sub>の含有比率が適切である場合に良好な特性を有するS<sub>i</sub>合金負極活物質を提供することができるためである。即ち、より好ましい範囲の $12 \leq z \leq 39$ であれば、第1添加元素との相乗効果（相互補完特性）により、合金化する際、アモルファス-結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる効果を有効に発現させることができる。その結果、50サイクル目での高い放電容量維持率87%以上を維持できる（表3及び図19参照）。特にこの場合には、参考例Cの参考例45～56で具体的に高容量化及び50サイクル目での高い放電容量維持率87%以上を実現できた組成範囲（特にZ<sub>n</sub>含有量に関しては $12 \leq z \leq 39$ ）を選択した（図19の太い実線で囲われた六角形とした）ものである。上記組成範囲、特にZ<sub>n</sub>含有量に関しては $12 \leq z \leq 39$ を選択することで、T<sub>i</sub>との相乗特性により高容量化と共にS<sub>n</sub>系負極活物質や特許文献1記載の多元系合金負極活物質と比較しても格段に優れたサイクル耐久性を実現したS<sub>i</sub>合金負極活物質を提供できる。

[0107] 合金中の第2添加元素Z<sub>n</sub>の質量%値（z値）として特に好ましくは、より高いサイクル特性（50サイクル目での高い放電容量維持率）を維持しつつ、初期容量も高い特性を非常にバランスよく示す負極活物質を提供する観点から $12 \leq z \leq 35$ の範囲が望ましい。Li合金化の際、T<sub>i</sub>との相乗効果（相互補完特性）によりアモルファス-結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる効果を奏し得る第2添加元素Z<sub>n</sub>の含有比率がより適切である場合にさらに良好な特性を有するS<sub>i</sub>合金負極活物質を提供できるためである。即ち、特に好ましい範囲の $12 \leq z \leq 35$ であれば、T<sub>i</sub>との相乗効果（相互補完特性）により、合金化する際、アモルファス-結晶の相転移を

抑制しサイクル寿命を向上させる効果をより有効に発現させることができる。その結果、50サイクル目でのより高い放電容量維持率90%以上を維持できる（表3及び図20参照）。特にこの場合には、参考例Cの参考例45～56のなかでも、高容量化及び50サイクル目での高い放電容量維持率90%以上を実現できた組成範囲（特にZn含有量に関しては $12 \leq z \leq 35$ ）を選択した（図20の太い実線で囲われた小さな六角形とした）ものである。上記組成範囲、特にZn含有量に関し $12 \leq z \leq 35$ を選択することで、Tiとの相乗特性により高容量化と共にSn系負極活物質や特許文献1記載の多元系合金負極活物質と比較しても格段に優れたサイクル耐久性を実現したSi合金負極活物質を提供できる。

[0108] 合金中の第2添加元素Znの質量%値（z値）として中でも好ましくは、より高いサイクル特性（50サイクル目での高い放電容量維持率）を維持しつつ、初期容量も高い特性を最もバランスよく示す負極活物質を提供する観点から $26 \leq z \leq 35$ の範囲が望ましい。Li合金化の際、Tiとの相乗効果（相互補完特性）によりアモルファスー結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる効果を奏し得る第2添加元素Znの含有比率が最も適切である場合に最も良好な特性を有するSi合金負極活物質を提供できるためである。即ち、特に好ましい範囲の $26 \leq z \leq 35$ であれば、Tiとの相乗効果（相互補完特性）により、合金化する際、アモルファスー結晶の相転移を抑制しサイクル寿命を向上させる効果をより有効に発現させることができる。その結果、50サイクル目でのより一層高い放電容量維持率96%以上を維持できる（表3及び図21参照）。特にこの場合には、参考例Cの参考例45～56のなかでも、より一層の高容量化及び50サイクル目での高い放電容量維持率96%以上を実現できた組成範囲（特にZn含有量に関しては $26 \leq z \leq 35$ ）を選択した（図21の太い実線で囲われた四角形とした）ものである。上記組成範囲、特にZn含有量に関し $26 \leq z \leq 35$ を選択することで、Tiとの相乗特性により高容量化と共にSn系負極活物質や特許文献1記載の多元系合金負極活物質と比較しても格段に優れたサイクル耐久性

を実現したS i 合金負極活物質を提供できる。

[0109] ここで、 $z \geq 12$ 、特に $z \geq 26$ の場合には、 $3200 \text{ mAh/g}$ もの初期容量を有する高容量S i材料及び第1添加元素T iと、更なる第2添加元素Z nとの含有比率（バランス）が最適な範囲（図19～図21の太い実線で囲われた範囲参照）となり得る。そのため、Z nの持つ特性（T iとの相乗効果；相互補完特性）である、アモルファスー結晶の相転移を抑制し得るT i濃度が増加しても負極活物質（負極）としての容量の減少を効果的に抑制し、サイクル寿命（特に放電容量維持率）を格段に向上させることができる。即ち、50サイクル目の放電容量維持率87%以上、特に90%以上、中でも96%以上を実現できる。その結果、負極活物質（負極）としても、最も良好な特性を発現することができ、車両用途レベルでの高容量化を長期間にわたって安定且つ安全に維持することができる点で優れている。一方、 $z \leq 39$ 、特に $z \leq 35$ の場合には、 $3200 \text{ mAh/g}$ もの初期容量を有する高容量S i材料及び第1添加元素T iと、第2添加元素Z nとの含有比率（バランス）が最適な範囲（図18～図21の太い実線で囲われた範囲参照）となり得る。そのため、S iとL iとの合金化の際、アモルファスー結晶の相転移を格段に抑制し、更にサイクル寿命（特に50サイクル目の放電容量維持率）を大幅に向上させることができる。即ち、50サイクル目の放電容量維持率が87%以上、特に90%以上、中でも96%以上を実現できる。但し、 $z$ が上記の最適な範囲（ $12 \leq z \leq 39$ 、特に $12 \leq z \leq 35$ 、中でも $26 \leq z \leq 35$ ）を外れる場合であっても、上記した本実施形態の作用効果を有効に発現することができる範囲であれば、本発明の技術範囲（権利範囲）に含まれることはいうまでもない。

[0110] また、上記した特許文献1の実施例では、僅か5～6サイクル程度で既にかなりの容量低下によるサイクル特性の劣化現象を示すことが開示されている。即ち、特許文献1の実施例では5～6サイクル目の放電容量維持率で既に90～95%にまで低下しており、50サイクル目の放電容量維持率はほぼ50～0%にまで低下することになる。一方、本実施形態では高容量S i

材料への第1添加元素Tiと第2添加元素Znという相互補完関係にある組み合わせを、いわば幾多の試行錯誤、加えて多種多様な添加（金属ないし非金属）元素種の組み合わせによる過度の実験を通じて（一通りの組み合わせのみを）選定し得たものである。そして、その組み合わせにおいて、更にZnの含有量を上記に示す最適な範囲とすると、50サイクル目の放電容量維持率の減少を大幅に低減できる点でも優れている。即ち、SiとLiが合金化する際、第2添加元素Zn（更にはZnと相互補完関係にある第1添加元素Ti）の最適範囲による格別顕著な相乗作用（効果）により、アモルファス状態から結晶状態へ転移を抑制し、大きな体積変化を防止できる。さらに、高容量を示しつつ電極の高いサイクル耐久性を向上させることができる点でも優れている。

[0111] (5) 合金中のAの質量%値について

上記組成式 $Si_xTi_yZn_zA_a$ を有する合金中のAの質量%値である、式中(5)のaの範囲は、 $0 \leq a < 0.5$ であり、好ましくは $0 \leq x < 0.1$ である。Aは、上述のように、Si合金において、原料中に存在したり、製造工程において不可避免的に混入するものであり、本来は不要なものであるが、微量であり、Si合金の特性に影響を及ぼさないため、合金中に含有されることが許容される。

[0112] 上記Si合金の平均粒子径は、既存の負極活物質層15に含まれる負極活物質の平均粒子径と同程度であればよく、特に制限されない。高出力化の観点からは、好ましくは $1 \sim 20 \mu m$ の範囲であればよい。ただし、上記範囲に何ら制限されるものではなく、本実施形態の作用効果を有効に発現できるものであれば、上記範囲を外れていてもよいことは言うまでもない。なお、Si合金の形状としては、特に制限はなく、球状、楕円状、円柱状、多角柱状、鱗片状、不定形などでありうる。

[0113] 合金の製造方法

本形態に係る組成式 $Si_xTi_yM_zA_a$ を有する合金の製造方法としては、特に制限されるものではなく、従来公知の各種の製造を利用して製造するこ

とができる。即ち、作製方法による合金状態・特性の違いはほとんどないので、ありとあらゆる作製方法が適用できる。

[0114] 具体的には、例えば、組成式  $S_i x T_i y M_z A_a$  を有する合金の粒子形態の製造方法としては、例えば、メカニカルアロイ法、アークプラズマ熔融法等を利用することができる。

[0115] 上記の粒子の形態に製造する方法では、該粒子にバインダ、導電助剤、粘度調整溶剤を加えてスラリーを調整し、該スラリーを用いてスラリー電極を形成することができる。そのため、量産化（大量生産）し易く、実際の電池用電極として実用化しやすい点で優れている。

[0116] 炭素系材料

本発明に用いられうる炭素系材料は、特に制限されないが、天然黒鉛、人造黒鉛等の高結晶性カーボンである黒鉛（グラファイト）；ソフトカーボン、ハードカーボン等の低結晶性カーボン；ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、オイルファーネスブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック；フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、カーボンフィブリル等の炭素材料が挙げられる。これらのうち、黒鉛を用いることが好ましい。

[0117] 本実施形態では、負極活物質が、上記合金とともに、炭素系材料と混合されてなることにより、より高いサイクル特性を維持しつつ、かつ、初期容量も高くバランスよい特性を示すことができる。

[0118]  $S_i$  合金は、負極活物質層内において、均一に配置されない場合がある。このような場合、それぞれの  $S_i$  合金が発現する電位や容量は個別に異なる。その結果、負極活物質層内の  $S_i$  合金の中には、過度に  $L_i$  イオンと反応する  $S_i$  合金と、 $L_i$  イオンと反応しない  $S_i$  合金が生じる。すなわち、負極活物質層内の  $S_i$  合金の  $L_i$  イオンとの反応の不均一性が発生する。そうすると、上記合金のうち、過度に  $L_i$  イオンと反応する  $S_i$  合金が過度に作用することによって、電解液との著しい反応による電解液の分解や過剰な膨

張によるS i合金の構造の破壊が生じうる。その結果として、優れた特性を有するS i合金を使用した場合であっても、均一にS i合金が配置されていない等の場合には、電気デバイス用負極としてサイクル特性が低下しうる。

[0119] しかしながら、当該S i合金を炭素系材料と混合すると、上記問題が解決されうる。より詳細には、S i合金を炭素系材料と混合することにより、負極活物質層内にS i合金を均一に配置することが可能となりうる。その結果、負極活物質層内におけるS i合金はいずれも同等の反応性を示し、サイクル特性の低下を防止することができる。

[0120] なお、炭素系材料が混合される結果、負極活物質層内におけるS i合金の含有量が低下することによって、初期容量は低下しうる。しかしながら、炭素系材料自体はL iイオンとの反応性を有するため、初期容量の低下の度合いは相対的に小さくなる。すなわち、本形態に係る負極活物質は、初期容量の低下の作用と比べて、サイクル特性の向上効果が大きいのである。

[0121] また、炭素系材料は、S i合金と対比すると、L iイオンと反応する際の体積変化が生じにくい。そのため、S i合金の体積変化が大きい場合であっても、負極活物質を全体としてみると、L i反応に伴う負極活物質の体積変化の影響を相対的に軽微なものとするすることができる。なお、このような効果は、炭素系材料の含有率が大きいほど（S i合金の含有率が小さいほど）、サイクル特性が高くなる実施例の結果からも理解することができる（表4及び図23を参照）。

[0122] また、炭素系材料を含有することによって、消費電気量（Wh）を向上させることができる。より詳細には、炭素系材料は、S i合金と対比して相対的に電位が低い。その結果、S i合金が有する相対的に高い電位を低減することができる。そうすると、負極全体の電位が低下するため、消費電力量（Wh）を向上させることができるのである。このような作用は、電気デバイスの中でも、例えば、車両の用途に使用する際に特に有利である。

[0123] 炭素系材料の形状としては、特に制限はなく、球状、楕円状、円柱状、多角柱状、鱗片状、不定形などでありうる。

[0124] また、炭素系材料の平均粒子径としては、特に制限されないが、5～25  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、5～10  $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。この際、上述のSi合金との平均粒子径との対比については、炭素系材料の平均粒子径は、Si合金の平均粒子径と同一であっても、異なってもよいが、異なることが好ましい。特に、前記合金の平均粒子径が、前記炭素系材料の平均粒子径よりも小さいことがより好ましい。炭素系材料の平均粒子径が合金の平均粒子径よりも相対的に大きいと、均一に炭素系材料の粒子が配置され、当該炭素系材料の粒子間にSi合金が配置した構成を有するため、負極活物質層内においてSi合金が均一に配置されうる。

[0125] 炭素系材料の平均粒子径とSi合金の平均粒子径との粒子径の比（Si合金の平均粒子径／炭素系材料の平均粒子径）は、1／250～1未満であることが好ましく、1／100～1／4であることがより好ましい。

[0126] 負極活物質のSi合金および炭素系材料の混合比は、特に制限はなく、所望の用途等に応じて適宜選択されうる。なかでも、前記負極活物質中の合金の含有率は、3～70質量%であることが好ましい。一実施形態において、前記負極活物質中の合金の含有率は、30～50質量%であることがより好ましい。また、別の一実施形態においては、前記負極活物質中の合金の含有率は、50～70質量%であることがより好ましい。

[0127] 前記合金の含有率が3質量%以上であると、高い初期容量が得られうることから好ましい。一方、前記合金の含有量が70質量%以下であると、高いサイクル特性が得られうることから好ましい。

[0128] 負極活物質の製造方法

負極活物質は、特に制限されず、公知の方法によって製造することができる。通常、負極活物質層は、上記合金の製造方法が用いられうる。具体的には、メカニカルアロイ法、アークプラズマ溶融法等を利用して、粒子形態のSi合金を製造した後、炭素系材料、バインダ、導電助剤、および粘液調整剤を加えてスラリーを調製し、該スラリーを用いてスラリー電極を形成することができる。この際、粒子形態のSi合金の量および炭素系材料の量を適

宜変更することで、S i 合金が所望の含有量となる負極活物質を製造することができる。

[0129] (正極及び負極活物質層 1 3、1 5 に共通する要件)

以下に、正極及び負極活物質層 1 3、1 5 に共通する要件につき、説明する。

[0130] 正極活物質層 1 3 および負極活物質層 1 5 は、バインダ、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。

[0131] バインダ

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）、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物などの熱可塑性高分子、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（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ー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ー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ー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ーペンタフルオロプロピレンー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ーパーフルオロメチルビニルエーテルー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ー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く、ポリアミドがさらに好ましい。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。また、ポリアミドのような相対的に結着力が強いバインダは、Si合金を炭素系材料に好適に保持することができる。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。

[0132] 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。

#### [0133] 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。

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136] 電解質塩（リチウム塩）

電解質塩（リチウム塩）としては、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等が挙げられる。

[0137] 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。

[0138] 正極活物質層および上記（5）（ii）の粒子の形態の合金を用いる場合の負極活物質層中に含まれる成分の配合比は、特に限定されない。配合比は、非水溶媒二次電池についての公知の知見を適宜参照することにより、調整されうる。

[0139] 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 $\mu\text{m}$ 程度、好ましくは2～100 $\mu\text{m}$ である。

[0140] <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。

[0141] 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 $\mu\text{m}$ 程度である。

[0142] 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。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] 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。

[0146] 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。

[0147] 非導電性高分子材料としては、例えば、ポリエチレン（PE；高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）など）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエーテルニトリル（PEN）、ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポ

リアミド（PA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルアクリレート（PMA）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、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。

[0148] 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。

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] <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うる。

[0152] 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。

[0153] 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。

[0154] 一方、ポリマー電解質は、電解液を含むゲル電解質と、電解液を含まない真性ポリマー電解質に分類される。

[0155] 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。

[0156] 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。

[0157] 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。

[0158] 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。

[0159] 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。

[0160] 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。

[0161] <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。

[0162] 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。

[0163] 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。

[0164] <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。

[0165] 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。

[0166] <リチウムイオン二次電池の外観構成>

図2は、積層型の扁平なりチウムイオン二次電池の外観を表した斜視図である。

[0167] 図2に示すように、積層型の扁平なり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58、負極集電板59が引き出されている。発電要素57は、リチウムイオン二次電池50の電池外装材52によって包まれ、その周囲は熱融着されており、発電要素57は、正極集電板58および負極集電板59を外部に引き出した状態で密封されている。ここで、発電要素57は、図1に示すリチウムイオン二次電池（積層型電池）10の発電要素21に相当するものである。発電要素57は、正極（正極活物質層）13、電解質層17および負極（負極活物質層）15で構成される単電池層（単セル）19が複数積層されたものである。

[0168] 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变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。

[0169] また、図2に示す正極集電板58、負極集電板59の取り出しに関しても、特に制限されるものではない。正極集電板58と負極集電板59とを同じ辺から引き出すようにしてもよいし、正極集電板58と負極集電板59をそれぞれ複数に分けて、各辺から取り出すようにしてもよいなど、図2に示すものに制限されるものではない。また、巻回型のリチウムイオン電池では、集電板に変えて、例えば、円筒缶（金属缶）を利用して端子を形成すればよい。

[0170] 上記したように、本実施形態のリチウムイオン二次電池用の負極活物質を用いてなる負極並びにリチウムイオン二次電池は、電気自動車やハイブリッド電気自動車や燃料電池車やハイブリッド燃料電池自動車などの大容量電源として、好適に利用することができる。即ち、高体積エネルギー密度、高体積出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に好適に利用することができる。

[0171] なお、上記実施形態では、電気デバイスとして、リチウムイオン電池を例示したが、これに制限されるわけではなく、他のタイプの二次電池、さらには一次電池にも適用できる。また電池だけではなくキャパシタにも適用できる。

## 実施例

[0172] 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。

[0173] はじめに、参考例として、本発明に係る電気デバイス用負極を構成する化学式(1)で表されるSi合金についての性能評価を行った。

[0174] (参考例A) :  $Si_xTi_yGe_zAl_a$  についての性能評価

### [1] 負極の作製

スパッタ装置として、独立制御方式の3元DCマグネトロンスパッタ装置（大和機器工業株式会社製、コンビナトリアルスパッタコーティング装置、ガンーサンプル間距離：約100mm）を使用し、厚さ20 $\mu$ mのニッケル

箔から成る基板（集電体）上に、下記の条件のもとで、各組成を有する負極活物質合金の薄膜をそれぞれ成膜することによって、都合31種の負極サンプルを得た（参考例1～18および参考比較例1～13）。

- [0175] (1) ターゲット（株式会社高純度化学研究所製、純度：4N）  
Si：50.8mm径、3mm厚さ（厚さ2mmの無酸素銅製バックングプレート付）  
Ti：50.8mm径、5mm厚さ  
Ge：50.8mm径、3mm厚さ（厚さ2mmの無酸素銅製バックングプレート付）。

- [0176] (2) 成膜条件  
ベース圧力： $\sim 7 \times 10^{-6}$  Pa  
スパッタガス種：Ar（99.9999%以上）  
スパッタガス導入量：10 sccm  
スパッタ圧力：30 mTorr  
DC電源：Si（185W）、Ti（0～150W）、Ge（0～120W）  
プレスパッタ時間：1 min.  
スパッタ時間：10 min.  
基板温度：室温（25℃）。

- [0177] すなわち、上記のようなSiターゲット、Geターゲット及びTiターゲットを使用し、スパッタ時間を10分に固定し、DC電源のパワーを上記の範囲でそれぞれ変化させることによって、Ni基板上にアモルファス状態の合金薄膜を成膜し、種々の組成の合金薄膜を備えた負極サンプルを得た。

- [0178] ここで、サンプル作製の数例を示せば、参考例14では、DC電源1（Siターゲット）：185W、DC電源2（Geターゲット）：100W、DC電源3（Tiターゲット）：130Wとした。また、比較参考例2では、DC電源1（Siターゲット）：185W、DC電源2（Geターゲット）：100W、DC電源3（Tiターゲット）：0Wとした。さらに、比較例

9では、DC電源1（Siターゲット）：185W、DC電源2（Geターゲット）：0W、DC電源3（Tiターゲット）：40Wとした。

[0179] これら合金薄膜の成分組成を表1及び図3～7に示す。なお、得られた合金薄膜の分析は、下記の分析法、分析装置によった。

[0180] (3) 分析方法

組成分析：SEM・EDX分析（JEOL社）、EPMA分析（JEOL社）

膜厚測定（スパッタレート算出のため）：膜厚計（東京インスツルメンツ社）

膜状態分析：ラマン分光測定（ブルカー社）。

[0181] [2] 電池の作製

上記により得られた各負極サンプルとリチウム箔（本城金属株式会社製、直径15mm、厚さ200 $\mu$ m）から成る対極とをセパレータ（セルガード社製セルガード2400）を介して対向させたのち、電解液を注入することによってCR2032型コインセルをそれぞれ作製した。

[0182] なお、上記電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）を1：1の容積比で混合した混合非水溶媒中に、LiPF<sub>6</sub>（六フッ化リン酸リチウム）を1Mの濃度となるように溶解させたものを用いた。

[0183] [3] 電池の充放電試験

上記により得られたそれぞれの電池に対して下記の充放電試験を実施した。

[0184] すなわち、充放電試験機（北斗電工株式会社製HJ0501SM8A）を使用し、300K（27 $^{\circ}$ C）の温度に設定された恒温槽（エスペック株式会社製PFU-3K）中にて、充電過程（評価対象である負極へのLi挿入過程）では、定電流・定電圧モードとして、0.1mAにて2Vから10mVまで充電した。その後、放電過程（上記負極からのLi脱離過程）では、定電流モードとし、0.1mA、10mVから2Vまで放電した。以上の充放

電サイクルを1サイクルとして、これを100回繰り返した。

[0185] そして、50サイクル及び100サイクル目の放電容量を求め、1サイクル目の放電容量に対する維持率を算出した。この結果を表1に併せて示す。この際、放電容量は、合金重量当りで算出した値を示している。なお、「放電容量 (mAh/g)」は、pure Si又は合金重量当りのものであり、Si-Ti-M合金 (Si-M合金、pure SiまたはSi-Ti合金)へLiが反応する時の容量を示す。なお、本明細書中で「初期容量」と表記しているものが、初期サイクル (1サイクル目) の「放電容量 (mAh/g)」に相当するものである。

[0186] また、50サイクル目又は100サイクル目の「放電容量維持率 (%)」は、「初期容量からどれだけ容量を維持しているか」の指標を表す。放電容量維持率 (%) の計算式は下記の通りである。

[0187] [数10]

放電容量維持率 (%) = 50サイクル目又は100サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量 × 100

[0188]

[表1-1]

表1-1

	組成			1 サイクル目 放電容量 (mAh/g)	50 サイクル目 放電容量維持率 (%)	100 サイクル目 放電容量維持率 (%)
	Si (質量%)	Ti (質量%)	Ge (質量%)			
参考例1	50	47	3	1700	88	50
参考例2	31	29	40	1228	87	40
参考例3	21	25	54	932	83	40
参考例4	19	31	50	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	1086	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	1426	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	1149	93	55
参考例16	27	64	9	1068	94	53
参考例17	25	67	8	982	95	50
参考例18	24	68	8	876	93	53

[0189]

[表1-2]

表 1-2

	組成			1 サイクル目 放電容量 (mAh/g)	50 サイクル目 放電容量維持率 (%)	100 サイクル目 放電容量維持率 (%)
	Si (質量%)	Ti (質量%)	Ge (質量%)			
比較参考例 1	100	0	0	3232	47	16
比較参考例 2	93	0	7	3827	60	38
比較参考例 3	48	0	52	2062	41	26
比較参考例 4	39	0	61	1732	34	22
比較参考例 5	33	0	67	1460	26	16
比較参考例 6	28	0	72	1277	30	18
比較参考例 7	0	0	100	1348	80	37
比較参考例 8	90	10	0	3218	82	36
比較参考例 9	77	23	0	2685	82	39
比較参考例 10	68	32	0	2398	82	39
比較参考例 11	60	40	0	2041	83	37
比較参考例 12	54	46	0	1784	83	32
比較参考例 13	49	51	0	1703	75	24

[0190] 表 1 より、17%以上90%未満のSiと、10%超83%未満のTiと、0%超73%未満のGeとを含む合金を有する負極活物質を備える参考例の電池は、749mAh/g以上の初期容量を有することがわかった。そして、これら参考例の電池は、50サイクル目で83%以上、100サイクル目でも40%以上の高い放電容量維持率を示すことがわかった。さらに、容量及びサイクル耐久性をより優れたものとする観点から、負極活物質は、1

7%以上90%未満のSiと、10%超83%未満のTiと、0%超73%未満のGeとを含む合金から構成されることが好ましいものと判明した。一方、比較参考例の電池は、実施例の電池に比べて、1サイクル目の放電容量が大きいことがあっても、放電容量維持率の低下が著しいことが判明した。このように、参考例の負極活物質を備える電池は、容量及びサイクル耐久性において優れていることが確認された。

[0191] (参考例B) :  $Si_xTi_ySn_zA_a$  についての性能評価

[1] 負極の作製

参考例1の(1)におけるターゲットの「Ge : 50.8mm径、3mm厚さ(厚さ2mmの無酸素銅製バッキングプレート付)」を「Sn : 50.8mm径、5mm厚さ」に変更し、(2)におけるDC電源の「Ge (0~120W)」を「Sn (0~40W)」に変更したことを除いては、参考例1と同様の方法で、都合40種の負極サンプルを作製した(参考例19~44および参考比較例14~27)。

[0192] なお、前記(2)について、サンプル作製の数例を示せば、参考例35では、DC電源1(Siターゲット) : 185W、DC電源2(Snターゲット) : 30W、DC電源3(Tiターゲット) : 150Wとした。また、比較参考例15では、DC電源1(Siターゲット) : 185W、DC電源2(Snターゲット) : 22W、DC電源3(Tiターゲット) : 0Wとした。さらに、比較参考例20では、DC電源1(Siターゲット) : 185W、DC電源2(Snターゲット) : 0W、DC電源3(Tiターゲット) : 30Wとした。

[0193] これら合金薄膜の成分組成を表2及び図8に示す。

[0194] [2] 電池の作製

参考例1と同様の方法でCR2032型コインセルを作製した。

[0195] [3] 電池の充放電試験

参考例1と同様の方法で電池の充放電試験を行った。この結果を表2に併せて示す。また、図12では1サイクル目の放電容量と合金組成の関係を示

す。さらに、図13及び14では50サイクル及び100サイクル目の放電容量維持率と合金組成の関係をそれぞれ示す。なお、放電容量は、合金重量当りで算出した値を示している。

[0196] [表2-1]

表2-1	組成			1サイクル目 放電容量 (mAh/g)	50サイクル目 放電容量維持率 (%)	100サイクル目 放電容量維持率 (%)
	Si (質量%)	Ti (質量%)	Sn (質量%)			
参考例19	52	7	41	1764	94	51
参考例20	49	12	39	1635	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	36	21	43	1050	93	47
参考例29	35	23	42	1008	93	47
参考例30	64	12	24	2277	93	46
参考例31	62	15	23	2173	94	47
参考例32	60	18	22	1978	94	50
参考例33	55	24	21	1818	97	55
参考例34	52	29	19	1661	98	58
参考例35	49	32	19	1538	98	59
参考例36	46	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	68	23	9	2194	94	50
参考例41	66	26	8	2073	95	51
参考例42	62	30	8	1878	95	53
参考例43	58	35	7	1775	95	56
参考例44	56	37	7	1632	96	55

[0197]

[表2-2]

表2-2

	組成			1 サイクル目 放電容量 (mAh/g)	50 サイクル目 放電容量維持率 (%)	100 サイクル目 放電容量維持率 (%)
	Si (質量%)	Ti (質量%)	Sn (質量%)			
比較参考例14	100	0	0	3232	47	22
比較参考例15	89	0	11	3149	78	36
比較参考例16	77	0	23	2622	84	38
比較参考例17	56	0	44	1817	91	42
比較参考例18	45	0	55	1492	91	42
比較参考例19	38	0	62	1325	91	42
比較参考例20	90	10	0	3218	82	36
比較参考例21	77	23	0	2685	82	39
比較参考例22	68	32	0	2398	82	39
比較参考例23	60	40	0	2041	83	37
比較参考例24	54	46	0	1784	83	32
比較参考例25	49	51	0	1703	75	24
比較参考例26	34	24	42	977	90	38
比較参考例27	33	27	40	870	82	23

[0198] 以上の結果、参考例の電池においては、少なくとも1000mAh/gを超える初期容量を備え、50サイクル後では91%以上、100サイクル後でも43%以上の放電容量維持率を示すことが確認された。

[0199] (参考例C) :  $Si_xTi_yTi_zA_a$  についての性能評価

[1] 負極の作製

参考例1における(1)および(2)のDC電源の条件を下記のように変

更したことを除いては、参考例1と同様の方法で、都合40種の負極サンプルを作製した（参考例45～56および参考比較例28～40）。

[0200] (1) ターゲット（株式会社高純度化学研究所製）

Si（純度：4N）：直径2インチ、厚さ3mm（厚さ2mmの無酸素銅製バッキングプレート付）

Ti（純度：5N）：直径2インチ、厚さ5mm

Zn（純度：4N）：直径2インチ、厚さ5mm。

[0201] (2) 成膜条件（DC電源について）

DC電源：Si（185W）、Ti（50～200W）、Zn（30～90W）。

[0202] ここで、サンプル作製の1例を示せば、参考例49では、DC電源2（Siターゲット）：185W、DC電源1（Tiターゲット）：150W、DC電源3（Znターゲット）：60Wとした。

[0203] [2] 電池の作製

参考例1と同様の方法でCR2032型コインセルを作製した。

[0204] [3] 電池の充放電試験

50サイクル目の放電容量維持率を下記数式により算出したことを除いては、参考例1と同様の方法で電池の充放電試験を行った。この結果を表3に併せて示す。

[0205] [数11]

放電容量維持率(%) = 50サイクル目の放電容量 / 最大放電容量 × 100

[0206] なお、初期サイクル～10サイクル、通常は5～10サイクルの間で最大放電容量を示す。

[0207]

[表3-1]

表3-1

	組成			1 サイクル目	50 サイクル目	
	Si (質量%)	Ti (質量%)	Zn (質量%)	放電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	放電容量維持率 (%)
参考例45	72	11	18	1800	1564	87
参考例46	61	9	30	1693	1491	88
参考例47	53	8	39	1428	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

[0208]

[表3-2]

比較参考例	組成			1 サイクル目		50 サイクル目	
	Si (質量%)	Ti (質量%)	Zn (質量%)	放電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	放電容量維持率 (%)
比較参考例 28	87	0	13	2437	2068	85	
比較参考例 29	80	0	20	2243	1871	83	
比較参考例 30	74	0	26	2078	1464	70	
比較参考例 31	69	0	31	1935	1404	73	
比較参考例 32	65	0	35	1811	1304	72	
比較参考例 33	61	0	39	1701	1181	69	
比較参考例 34	100	0	0	3232	1529	47	
比較参考例 35	90	10	0	3218	2628	82	
比較参考例 36	77	23	0	2685	2199	82	
比較参考例 37	68	32	0	2398	1963	82	
比較参考例 38	60	40	0	2041	1694	83	
比較参考例 39	54	46	0	1784	1485	83	
比較参考例 40	49	51	0	1703	1272	75	

[0209] 表3の結果から、参考例45～56の電池では、初期容量（1サイクル目の放電容量）が、既存のカーボン系負極活物質（炭素・黒鉛系負極材料）では実現不可能な格段に高い高容量化を実現できることが確認できた。同様に既存のSn系合金負極活物質と比較しても同様以上の高容量（初期容量690mAh/g以上）を実現できることが確認できた。更に高容量化とトレードオフの関係にあるサイクル耐久性についても、高容量であるがサイクル耐久性に劣る既存のSn系負極活物質や特許文献1に記載の多元系合金負極活物質と比較しても格段に優れたサイクル耐久性を実現できることが確認でき

た。

[0210] 具体的には、50サイクル目での高い放電容量維持率87%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは96%以上という格段に優れたサイクル耐久性を実現できることが確認できた。このことから、参考例45~56の電池では、比較参考例28~40の電池に比して50サイクル目の放電容量維持率が高く、高い初期容量の低下を抑えて高容量をより効率良く維持できていることがわかった。

[0211] [4] 電池の初期サイクル

参考例48および参考比較例34、37の評価用電極を用いた評価用セル(CR2032型コインセル)につき、[3]と同様の充放電条件で初期サイクルを実施した。初期サイクルの放電過程での電圧(V)に対する $dQ/dV$ 曲線を図22に示す。

[0212] 図22から、 $dQ/dV$ の解釈として、低電位(0.4V以下)の領域で下に凸のピーク本数が減少し、曲線が滑らかになっていることから、Si以外に元素(Ti、Zn)を添加することでLi-Si合金の結晶化を抑制していることが確認できた。ここで、Qは電池容量(放電容量)を示す。

[0213] 詳しくは、比較参考例34(pure Siの金属薄膜)の0.4V近傍で下に凸の急峻なピークが電解液の分解による変化を示している。そして、0.35V、0.2V及び0.05V近傍で下に凸の緩やかなピークが、それぞれアモルファス状態から結晶化状態に変化していることを示している。

[0214] 一方、Si以外に元素(Ti、Zn)を添加した参考例48(Si-Ti-Znの3元系合金薄膜)と比較参考例37(Si-Tiの2元系合金薄膜)では、それぞれ2.5Vと5V近傍に、電解液の分解による変化を示す下に凸の急峻なピークが確認できた。但し、それ以外にアモルファス状態から結晶化状態に変化していることを示すような、下に凸の緩やかなピークはなく、Li-Si合金の結晶化を抑制できていることが確認できた。特に上記サンプル20からSi以外の添加元素としてTiのみでもLi-Si合金の

結晶化を抑制できていることが確認できた。但し、上記表3より上記比較参考例37のSi-Tiの二元系合金薄膜では、50サイクル後の放電容量維持率(%)の低下(劣化)までは抑制できないことも確認できた。

[0215] 以上の実験結果から、本実施例の三元系合金が高いサイクル特性、特に、50サイクル目での高い放電容量維持率を維持しつつ、かつ1サイクル目の放電容量も高くバランスよい特性を示すメカニズム(作用機序)につき以下のように推測(推定)することができる。

[0216] 1. [4]にもあるように、三元系合金の $dQ/dV$ 曲線を見ると、低電位領域( $\sim 0.6V$ )でのピークが合金でないpure-Siのもの比べて少なく、滑らかである。これは、電解液の分解を抑制し、さらにLi-Si合金の結晶相への相転移を抑制することを意味していると思われる(図22参照)。

[0217] 2. 電解液の分解については、この分解によってサイクル数が進むにつれて、全ての参考例45~56で放電容量の減少がおきることがわかる(表3参照)。しかしながら、放電容量維持率で比較した場合、三元系合金の放電容量維持率は、比較参考例34の合金でないpure-Siと比べて格段に高い放電容量維持率を実現できていることがわかる。更に既存の高容量のSn系負極活物質や特許文献1記載の多元系合金負極活物質、更には参照用の二元系合金負極活物質と比べても高い放電容量維持率を実現できていることがわかる。その結果、放電容量維持率が高い状態を実現することで、サイクル特性が向上する傾向があることがわかる(表3の50サイクル目の放電容量維持率を参照のこと)。

[0218] 3. Li-Si合金の結晶相への相転移については、この相転移が起きると活物質の体積変化が大きくなる。それらによって、活物質自身の破壊、電極の破壊と連鎖が始まることになる。[4]の図22の $dQ/dV$ 曲線を見ると、本実施形態のサンプル4では、相転移に起因したピークが少なく、滑らかになっていることから、相転移を抑制できると判断できる。

[0219] 以上のように、参考例の結果から、Li合金化の際、第1添加元素Tiお

よび第2添加元素種Mの選定が極めて有用かつ有効であることがわかった。かかる第1及び第2添加元素の選定により、Li合金化の際に、アモルファス-結晶の相転移を抑制することで、高容量・高サイクル耐久性を有するSi合金系負極活物質を提供できる。その結果、高容量でサイクル耐久性がよいリチウムイオン二次電池を提供できることがわかった。

[0220] なお、例えば、参考例3において、比較参考例28～40の参照電池では高容量化は実現できるが、当該高容量化とトレードオフの関係にあるサイクル耐久性については放電容量維持率が47～85%と十分でないことがわかった。このことから参照電池では、サイクル耐久性の低下（劣化）が十分に抑制できないことがわかった。即ち、Si金属又は2元系合金では、トレードオフの関係にある高容量化とサイクル耐久性をバランスよく発現できるものは得られないことが確認できた。

[0221] 次に、実施例として、上記Si合金のうち $Si_{4.2}Ti_7Sn_{5.1}$ （参考例22に相当）を用いて、黒鉛と混合してなる負極活物質を含む電気デバイス用負極についての性能評価を行った。

[0222] なお、前記 $Si_{4.2}Ti_7Sn_{5.1}$ と以外のその他の本発明に用いられる合金（ $Si_xTi_yGe_zA_a$ 、 $Si_xTi_yZn_zA_a$ 、および $Si_xTi_ySn_zA$ のうち、 $Si_{4.2}Ti_7Sn_{5.1}$ 以外のもの）についても $Si_{4.2}Ti_7Sn_{5.1}$ を用いた下記の実施例と同一または類似する結果が得られる。この理由は、参考例に示されるように、前記その他の本発明に用いられる合金は、 $Si_{4.2}Ti_7Sn_{5.1}$ と同様の特性を有するためである。すなわち、同様の特性を有する合金を用いた場合には、合金の種類を変更したとしても同様の結果が得られうる。

[0223] （実施例1）

[Si合金の製造]

Si合金は、メカニカルアロイ法（または、アークプラズマ溶融法）により製造した。具体的には、ドイツフリッチュ社製遊星ボールミル装置P-6を用いて、ジルコニア製粉碎ポットにジルコニア製粉碎ボールと各合金の各原料粉末を投入し、600rpm、48hかけて合金化させた。

## [0224] [負極の作製]

負極活物質である上記で製造したSi合金 ( $\text{Si}_{4.2}\text{Ti}_{7}\text{Sn}_{5.1}$ 、粒子径  $0.3\ \mu\text{m}$ ) 2.76質量部および黒鉛 (平均粒子径  $22\ \mu\text{m}$ ) 89.24質量部と、導電助剤であるアセチレンブラック4質量部と、バインダであるポリイミド4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、厚さ  $10\ \mu\text{m}$  の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。なお、負極活物質中のSi合金の含有率は、3%である。

## [0225] [正極の作製]

正極活物質である  $\text{Li}_{1.85}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.87}\text{O}_3$  を、特開2012-185913号公報の実施例1 (段落0046) に記載の手法により作製した。そして、この正極活物質90質量部と、導電助剤であるアセチレンブラック5質量部と、バインダであるポリフッ化ビニリデン5質量部と、を混合し、N-メチルピロリドンに分散させて正極スラリーを得た。次いで、得られた正極スラリーを、厚さ  $20\ \mu\text{m}$  のアルミニウム箔よりなる正極集電体の両面にそれぞれ正極活物質層の厚さが  $30\ \mu\text{m}$  となるように均一に塗布し、乾燥させて、正極を得た。

## [0226] [電池の作製]

上記で作製した正極と、負極とを対向させ、この間にセパレータ (ポリプロピレン製の微多孔膜、膜厚  $20\ \mu\text{m}$ ) を配置した。次いで、負極、セパレータ、および正極の積層体をコインセル (CR2032、材質: ステンレス鋼 (SUS316)) の底部側に配置した。さらに、正極と負極との間の絶縁性を保つためガスケットを装着し、下記電解液をシリンジにより注入し、スプリング及びスペーサを積層し、コインセルの上部側を重ねあわせ、かき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。

[0227] なお、上記電解液としては、エチレンカーボネート (EC) およびジエチルカーボネート (DEC) を、 $\text{EC}:\text{DEC}=1:2$  (体積比) の割合で混合

した有機溶媒に、支持塩である六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を、濃度が  $1 \text{ mol/L}$  となるように溶解させたものを用いた。

[0228] (実施例 2)

S i 合金を 4.6 質量部に変更し、黒鉛を 87.4 質量部に変更したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で負極および電池を作製した。なお、負極活物質中の S i 合金の含有率は、5%である。

[0229] (実施例 3)

S i 合金を 6.44 質量部に変更し、黒鉛を 85.56 質量部に変更したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で負極および電池を作製した。なお、負極活物質中の S i 合金の含有率は、7%である。

[0230] (実施例 4)

S i 合金を 9.2 質量部に変更し、黒鉛を 82.8 質量部に変更したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で負極および電池を作製した。なお、負極活物質中の S i 合金の含有率は、10%である。

[0231] (実施例 5)

S i 合金を 11.04 質量部に変更し、黒鉛を 80.96 質量部に変更したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で負極および電池を作製した。なお、負極活物質中の S i 合金の含有率は、12%である。

[0232] (実施例 6)

S i 合金を 13.8 質量部に変更し、黒鉛を 78.2 質量部に変更したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で負極および電池を作製した。なお、負極活物質中の S i 合金の含有率は、15%である。

[0233] (実施例 7)

S i 合金を 18.4 質量部に変更し、黒鉛を 73.6 質量部に変更したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で負極および電池を作製した。なお、負極活物質中の S i 合金の含有率は、20%である。

[0234] (実施例 8)

S i 合金を 23.0 質量部に変更し、黒鉛を 69.0 質量部に変更したこ

とを除いては、実施例1と同様の方法で負極および電池を作製した。なお、負極活物質中のSi合金の含有率は、25%である。

[0235] (実施例9)

Si合金を27.6質量部に変更し、黒鉛を64.4質量部に変更したことを除いては、実施例1と同様の方法で負極および電池を作製した。なお、負極活物質中のSi合金の含有率は、30%である。

[0236] (実施例10)

Si合金を36.8質量部に変更し、黒鉛を55.2質量部に変更したことを除いては、実施例1と同様の方法で負極および電池を作製した。なお、負極活物質中のSi合金の含有率は、40%である。

[0237] (実施例11)

Si合金を46.0質量部に変更し、黒鉛を46.0質量部に変更したことを除いては、実施例1と同様の方法で負極および電池を作製した。なお、負極活物質中のSi合金の含有率は、50%である。

[0238] (実施例12)

Si合金を55.2質量部に変更し、黒鉛を36.8質量部に変更したことを除いては、実施例1と同様の方法で負極および電池を作製した。なお、負極活物質中のSi合金の含有率は、60%である。

[0239] (実施例13)

Si合金を64.4質量部に変更し、黒鉛を27.6質量部に変更したことを除いては、実施例1と同様の方法で負極および電池を作製した。なお、負極活物質中のSi合金の含有率は、70%である。

[0240] <性能評価>

[サイクル特性の評価]

上記で作製した各リチウムイオン二次電池について以下の方法でサイクル特性評価を行った。各電池について、30℃の雰囲気下、定電流方式(CC、電流：0.1C)で2.0Vまで充電し、10分間休止させた後、定電流(CC、電流：0.1C)で0.01Vまで放電し、放電後10分間休止さ

せた。この充放電過程を1サイクルとし、100サイクルの充放電試験を行い、1サイクル目の放電容量に対する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。得られた結果を下記の表4 および図23に示す。

[0241] [エネルギー密度の評価]

上記で作製した各リチウムイオン二次電池について以下の方法でサイクル特性評価を行った。各電池について、まず初期充放電として正極の理論容量に対して0.2C相当の電流で、定電流充電後、4.2Vの定電圧充電を合計10時間行い、その後0.2Cの放電電流にて2.7Vまで定電流放電を行った。このときの充放電曲線から電池のエネルギーを算出し、電池質量で除して電池のエネルギー密度を算出した。得られた結果を下記の表4 および図23に示す。

[0242] [表4]

表4

	Si合金の含有率 (%)	放電容量維持率 (%)	エネルギー密度 (mAh/g)
実施例1	3	98	397
実施例2	5	98	420
実施例3	7	97	443
実施例4	10	97	477
実施例5	12	96	499
実施例6	15	95	534
実施例7	20	93	590
実施例8	25	91	647
実施例9	30	89	704
実施例10	40	85	818
実施例11	50	80	932
実施例12	60	70	1045
実施例13	70	45	1159

[0243] 上記表4 および図23の結果から、実施例1～13におけるSi合金および黒鉛を混合されてなる負極活物質を用いた電池は、高いサイクル特性を維持しつつ、かつ、初期容量も高くバランスよい特性を示すことが理解される。

[0244] 本出願は、2012年11月22日に出願された日本国特許出願第2012-256893号に基づいており、その開示内容は、参照により全体とし

て引用されている。

### 符号の説明

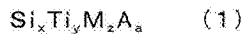
- [0245] 10、50 リチウムイオン二次電池（積層型電池）、
- 11 正極集電体、
  - 12 負極集電体、
  - 13 正極活物質層、
  - 15 負極活物質層、
  - 17 電解質層、
  - 19 単電池層、
  - 21、57 発電要素、
  - 25、58 正極集電板、
  - 27、59 負極集電板、
  - 29、52 電池外装材（ラミネートフィルム）。

## 請求の範囲

[請求項1] 集電体と、前記集電体の表面に配置された負極活物質、導電助剤、およびバインダを含む電極層と、を有する電気デバイス用負極であって、

前記負極活物質が、下記式（1）：

[化1]



（上記式（1）において、

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

Aは、不可避不純物であり、

x、y、z、およびaは、質量%の値を表し、この際、 $0 < x < 100$ 、 $0 < y < 100$ 、 $0 < z < 100$ 、および $0 \leq a < 0.5$ であり、 $x + y + z + a = 100$ である。）

で表される合金と、炭素系材料とが混合されてなる、電気デバイス用負極。

[請求項2] 前記負極活物質中の合金の含有率が、3～70%である、請求項1に記載の電気デバイス用負極。

[請求項3] 前記負極活物質中の合金の含有率が、30～50%である、請求項2に記載の電気デバイス用負極。

[請求項4] 前記負極活物質中の合金の含有率が、50～70%である、請求項2に記載の電気デバイス用負極。

[請求項5] 前記合金の平均粒子径が、前記炭素系材料の平均粒子径よりも小さい、請求項1～4のいずれか1項に記載の電気デバイス用負極。

[請求項6] 前記Mが、Geであり、  
前記xが17以上90未満であり、前記yが10超83未満であり、zが0超73未満である、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  $x$  が 77 以下であり、前記  $y$  が 20 以上であり、前記  $z$  が 3 以上 63 以下である、請求項 6 に記載の電気デバイス用負極。

[請求項8] 前記  $y$  が 68 以下である、請求項 7 に記載の電気デバイス用負極。

[請求項9] 前記  $x$  が 50 以下である、請求項 8 に記載の電気デバイス用負極。

[請求項10] 前記  $x$  が 46 以下であり、前記  $y$  が 51 以上、前記  $z$  が 32 以下である、請求項 9 に記載の電気デバイス用負極。

[請求項11] 前記  $M$  が  $S_n$  であり、

前記  $x$ 、 $y$ 、および  $z$  が、下記数式 (1) または (2) :

[数1]

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

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

を満たす、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12] 前記  $M$  が  $S_n$  であり、

前記  $x$ 、 $y$ 、および  $z$  が、下記数式 (3) または (4) :

[数2]

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

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

を満たす、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13] 前記  $M$  が  $S_n$  であり、

前記  $x$ 、 $y$ 、および  $z$  が、下記数式 (5) または (6) :

[数3]

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

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

を満たす、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14] 前記  $M$  が  $S_n$  であり、

前記  $x$ 、 $y$ 、および  $z$  が、下記数式 (7) :

[数4]

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

を満たす、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15] 前記MがZnであり、

前記x、y、およびzが、下記数式(8)：

[数5]

$$38 \leq x < 100, 0 < y < 62, 0 < z < 62 \quad (8)$$

を満たす、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16] 前記x、y、およびzが、下記数式(9)：

[数6]

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

を満たす、請求項15に記載の電気デバイス用負極。

[請求項17] 前記x、y、およびzが、下記数式(10)：

[数7]

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

を満たす、請求項15または16に記載の電気デバイス用負極。

[請求項18] 前記x、y、およびzが、下記数式(11)：

[数8]

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

を満たす、請求項15～17のいずれか1項に記載の電気デバイス用負極。

[請求項19] 前記x、y、およびzが、下記数式(12)：

[数9]

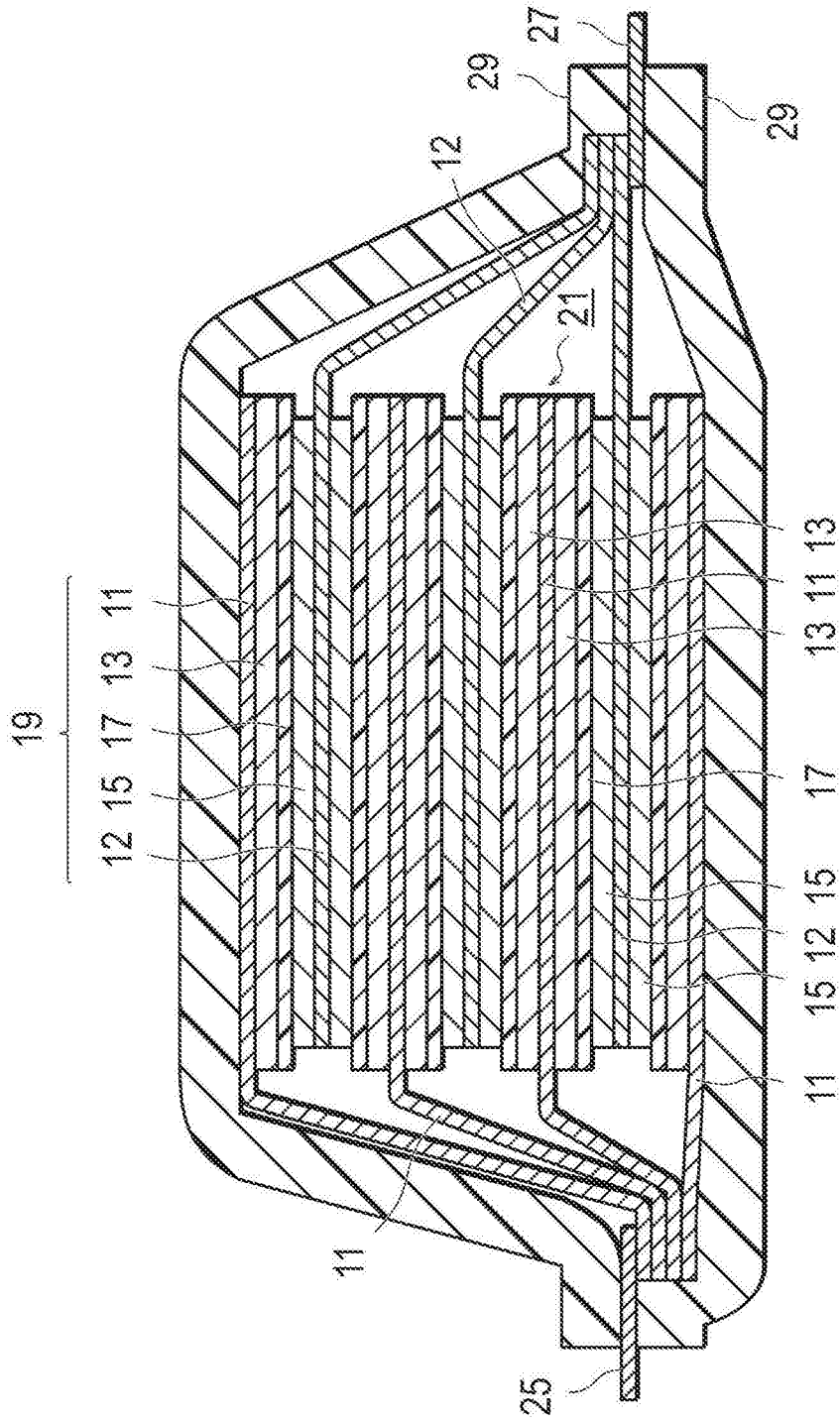
$$47 \leq x \leq 53, 19 \leq y \leq 21, 26 \leq z \leq 35 \quad (12)$$

を満たす、請求項15～18のいずれか1項に記載の電気デバイス用負極。

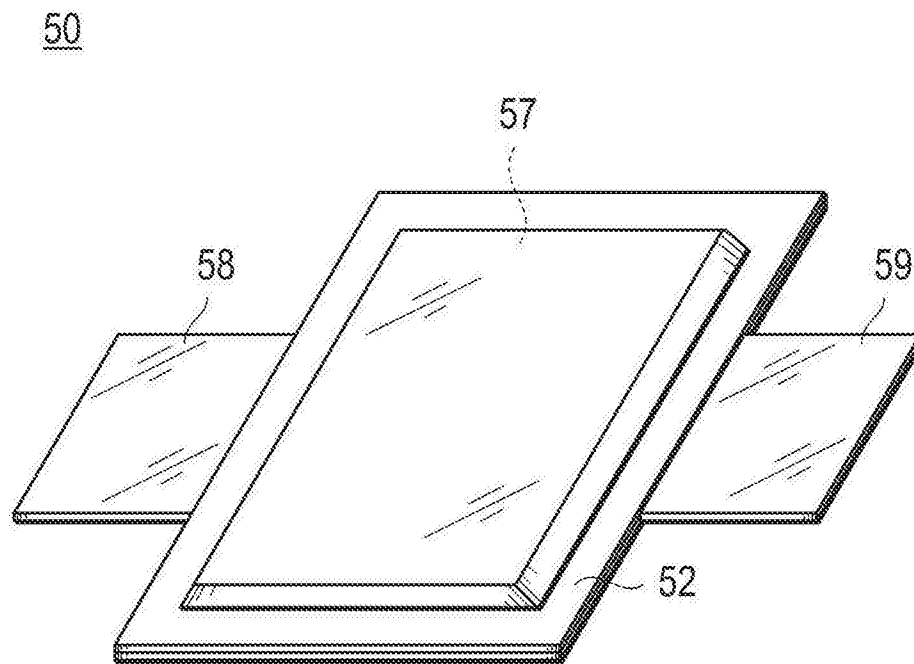
[請求項20] 請求項1～19のいずれか1項に記載の電気デバイス用負極を含む、電気デバイス。

[図1]

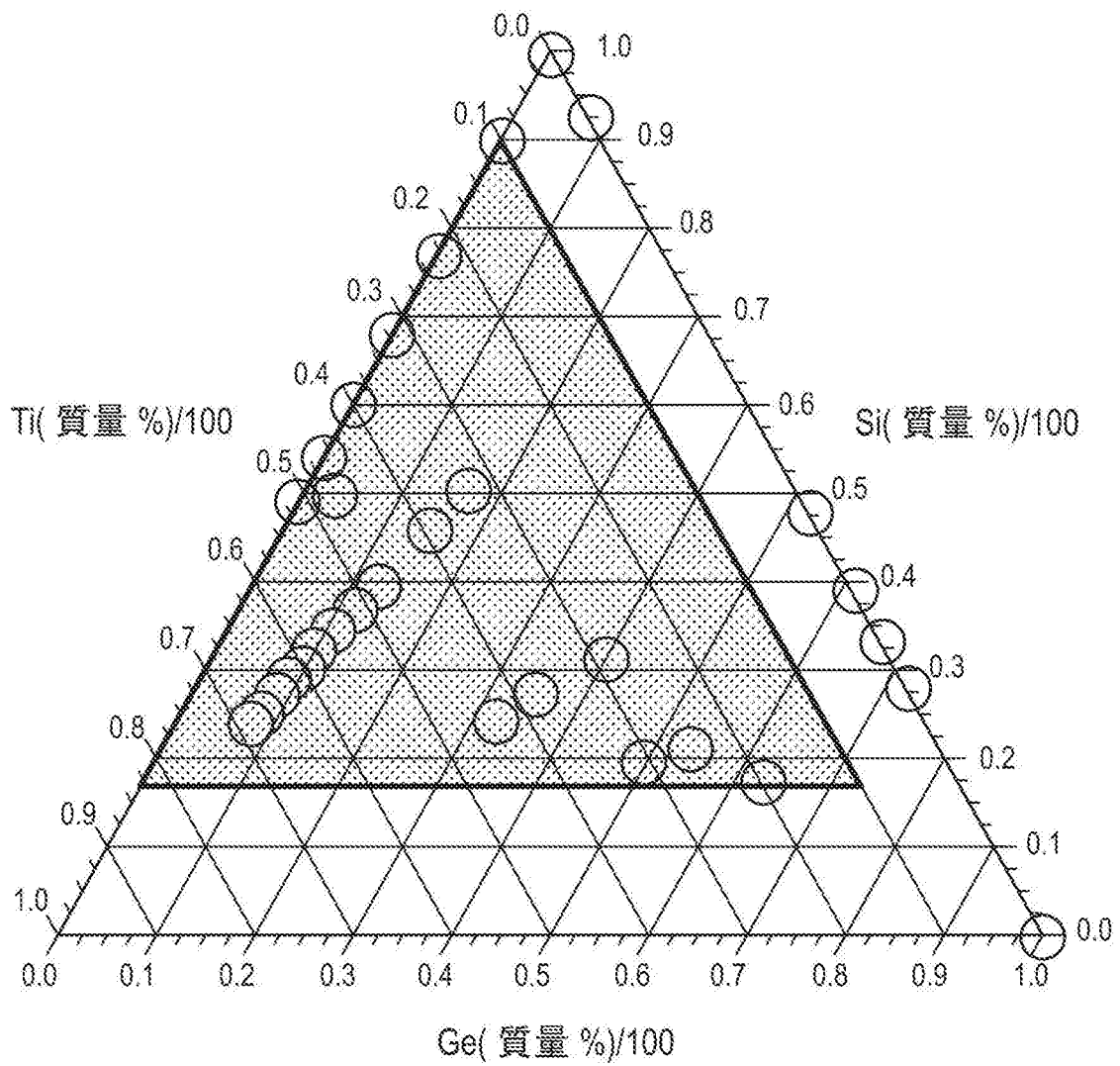
10



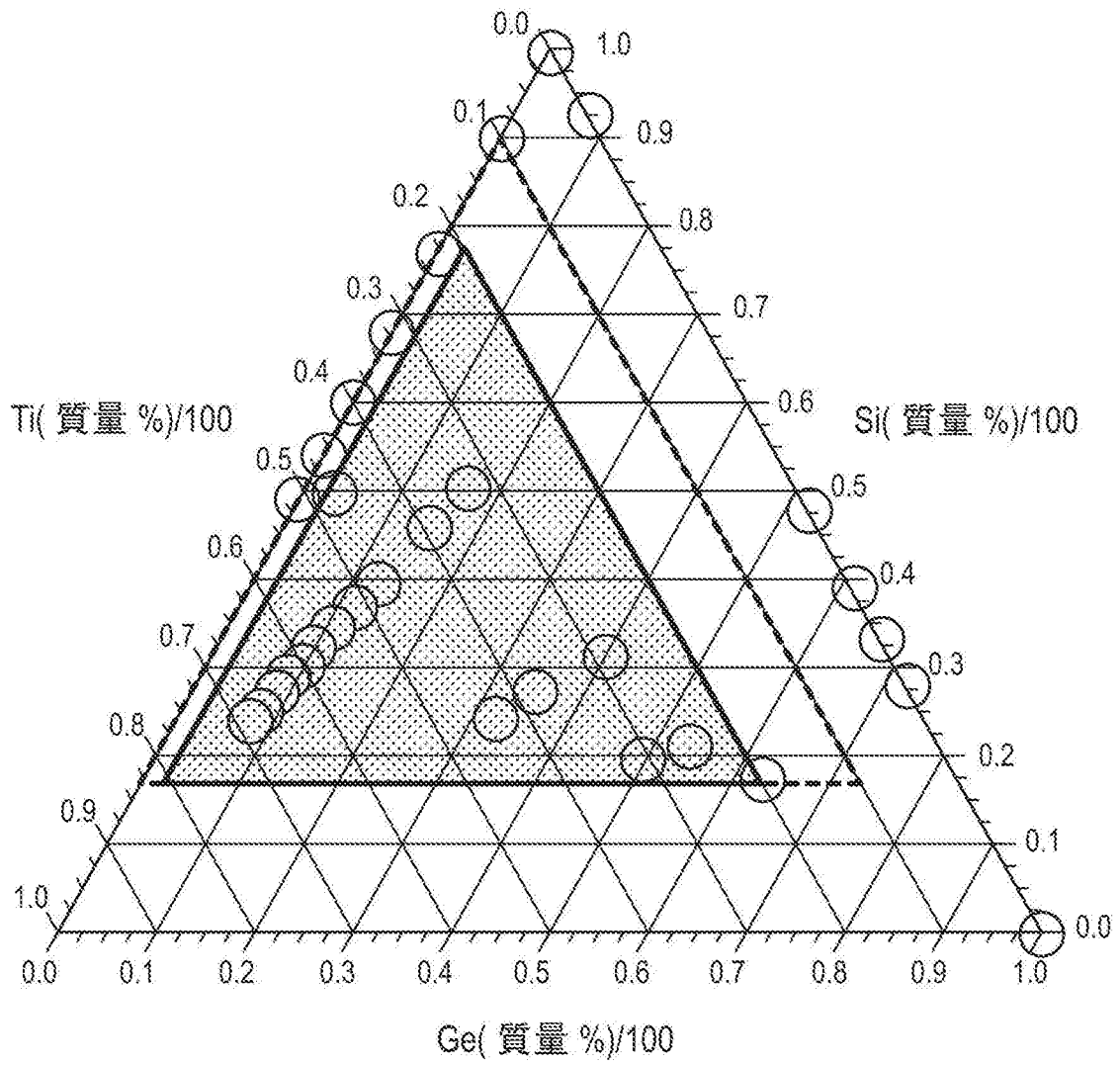
[図2]



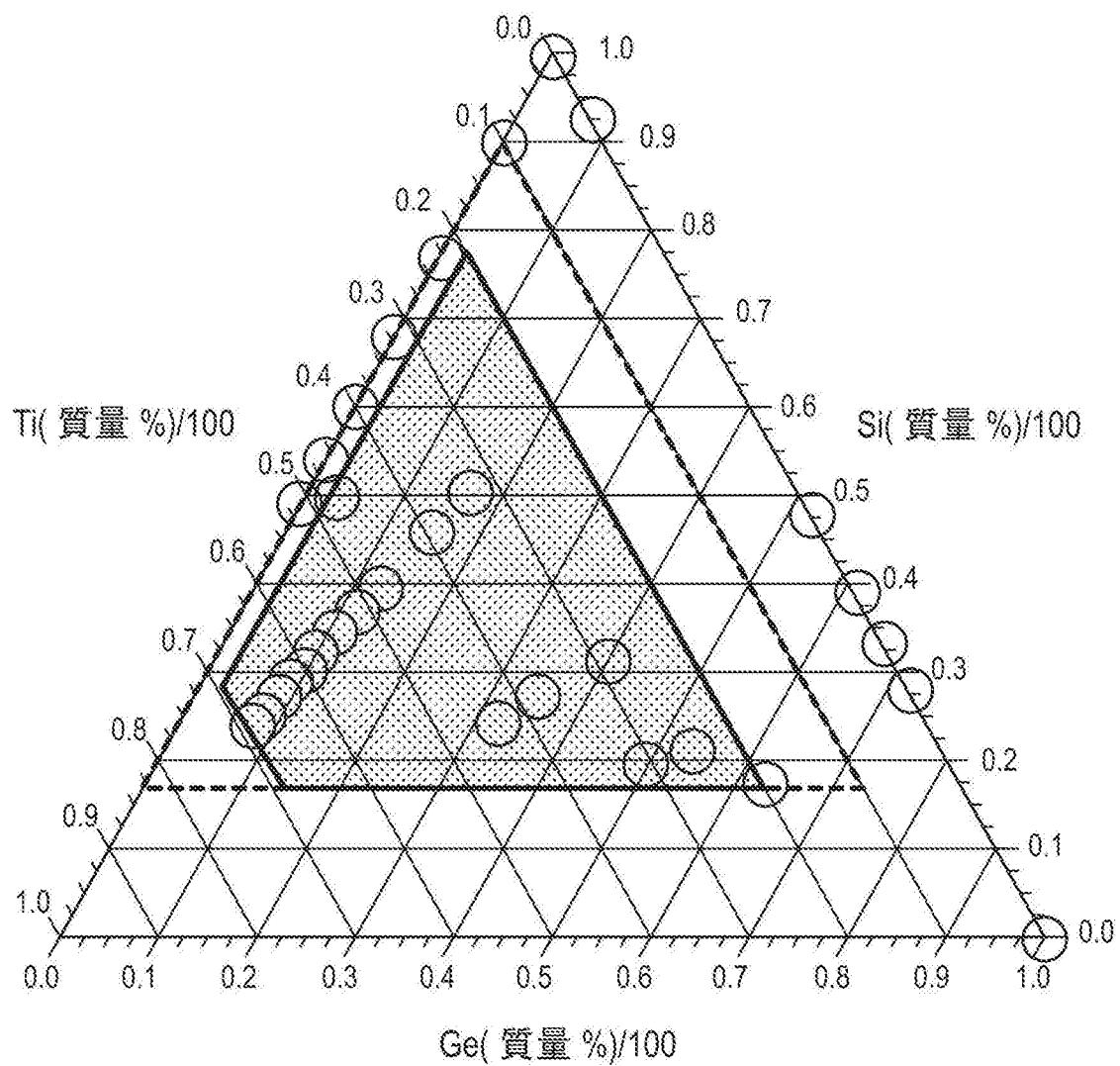
[図3]



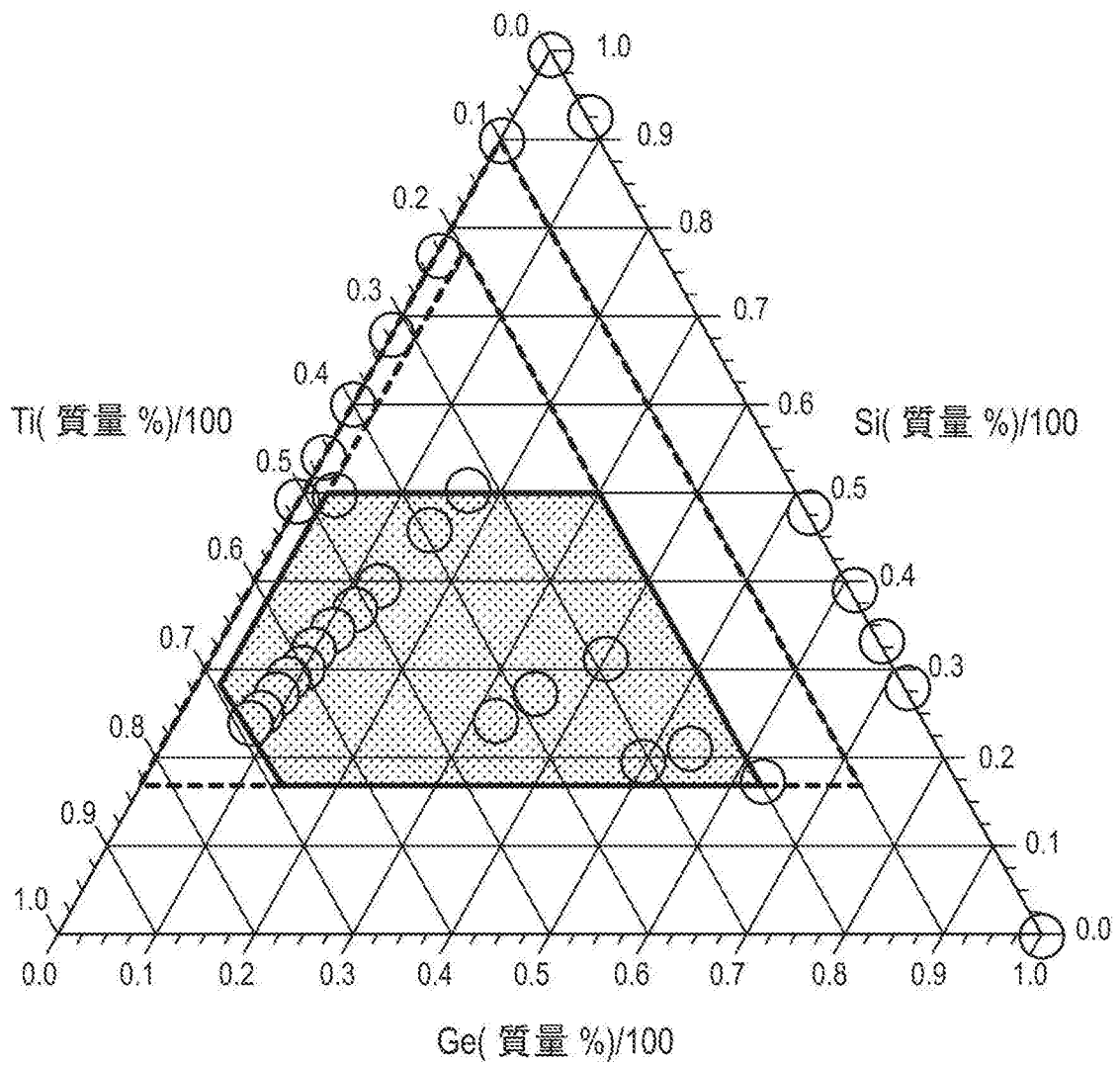
[図4]



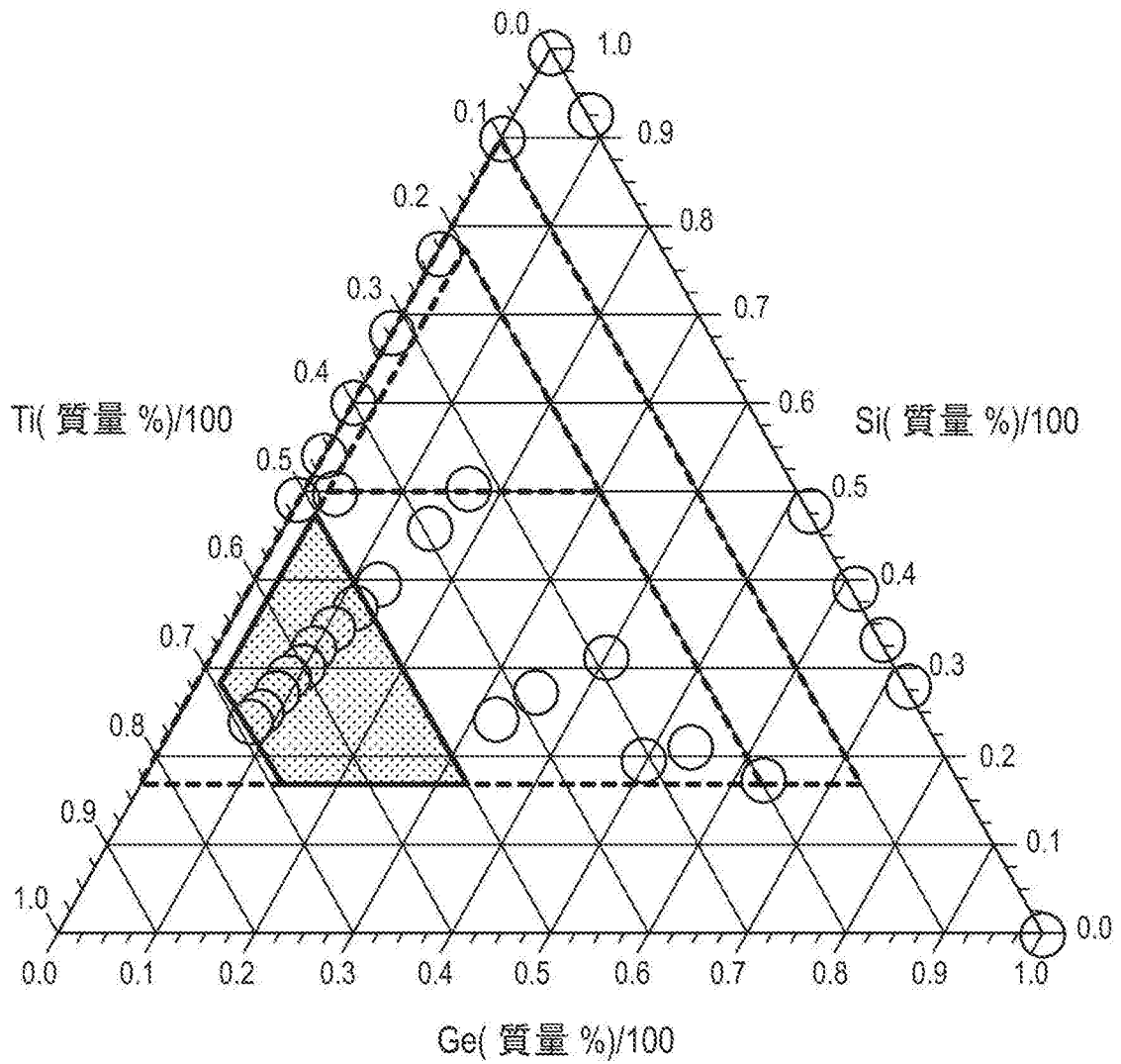
[図5]



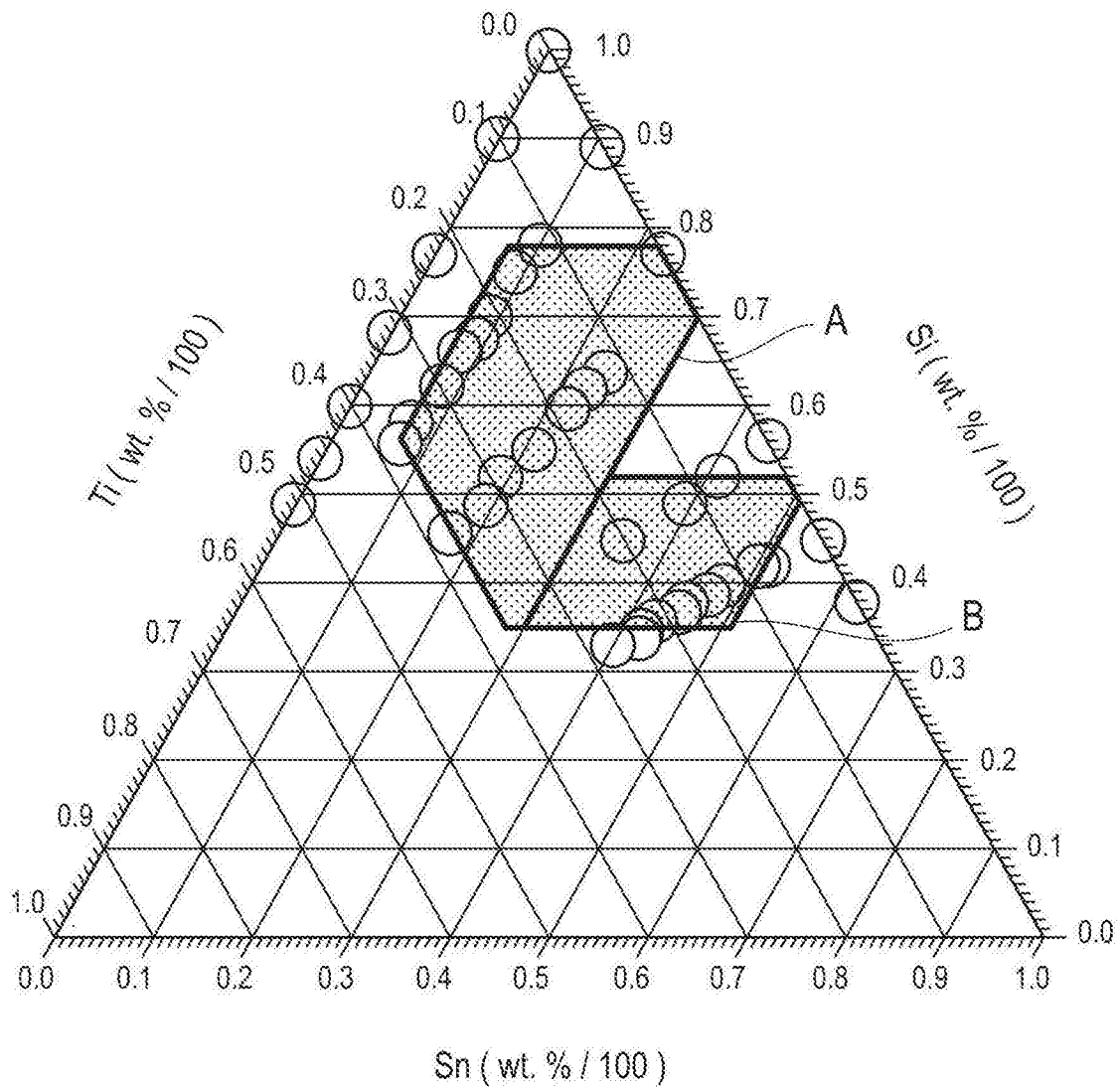
[図6]



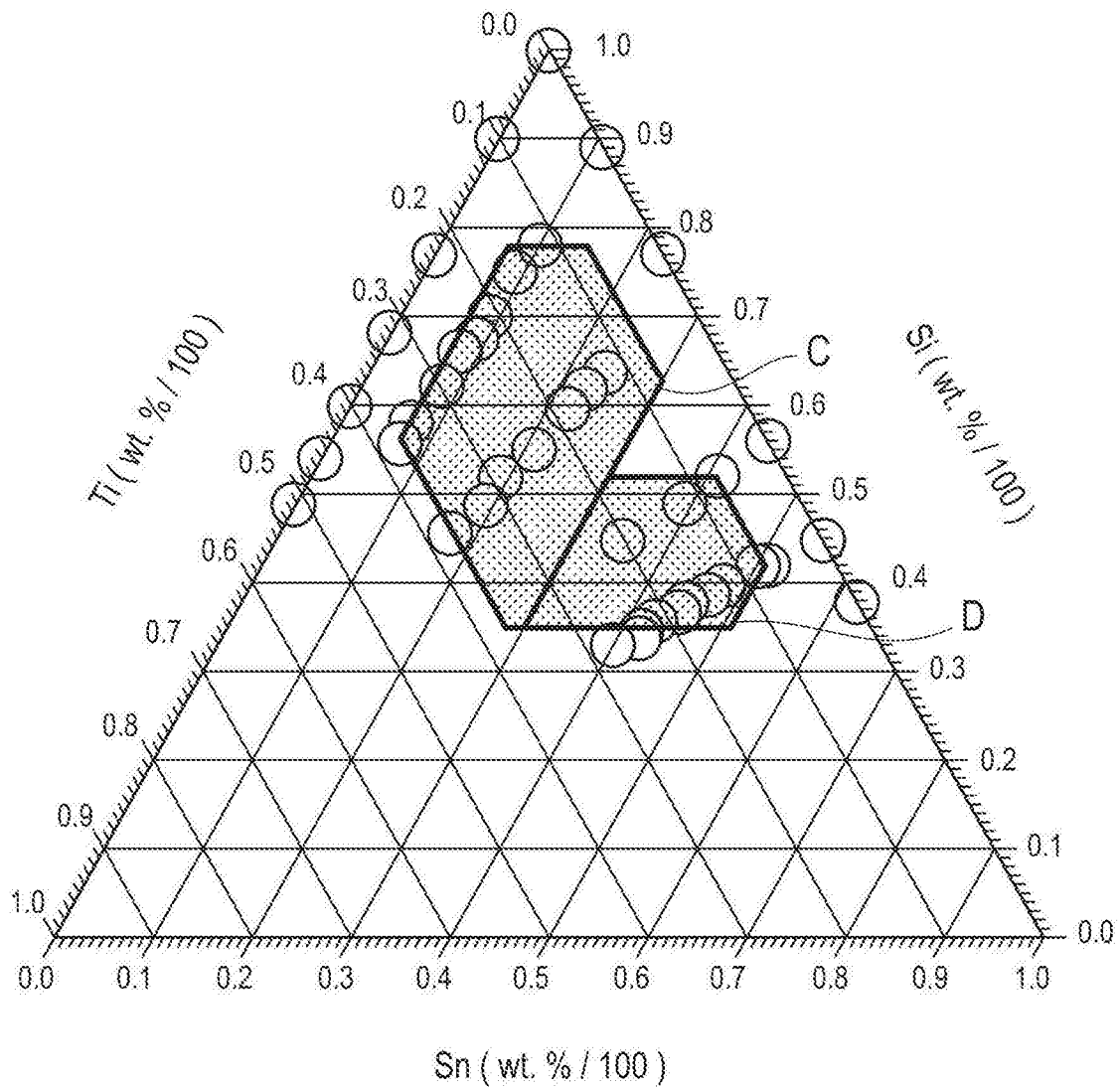
[図7]



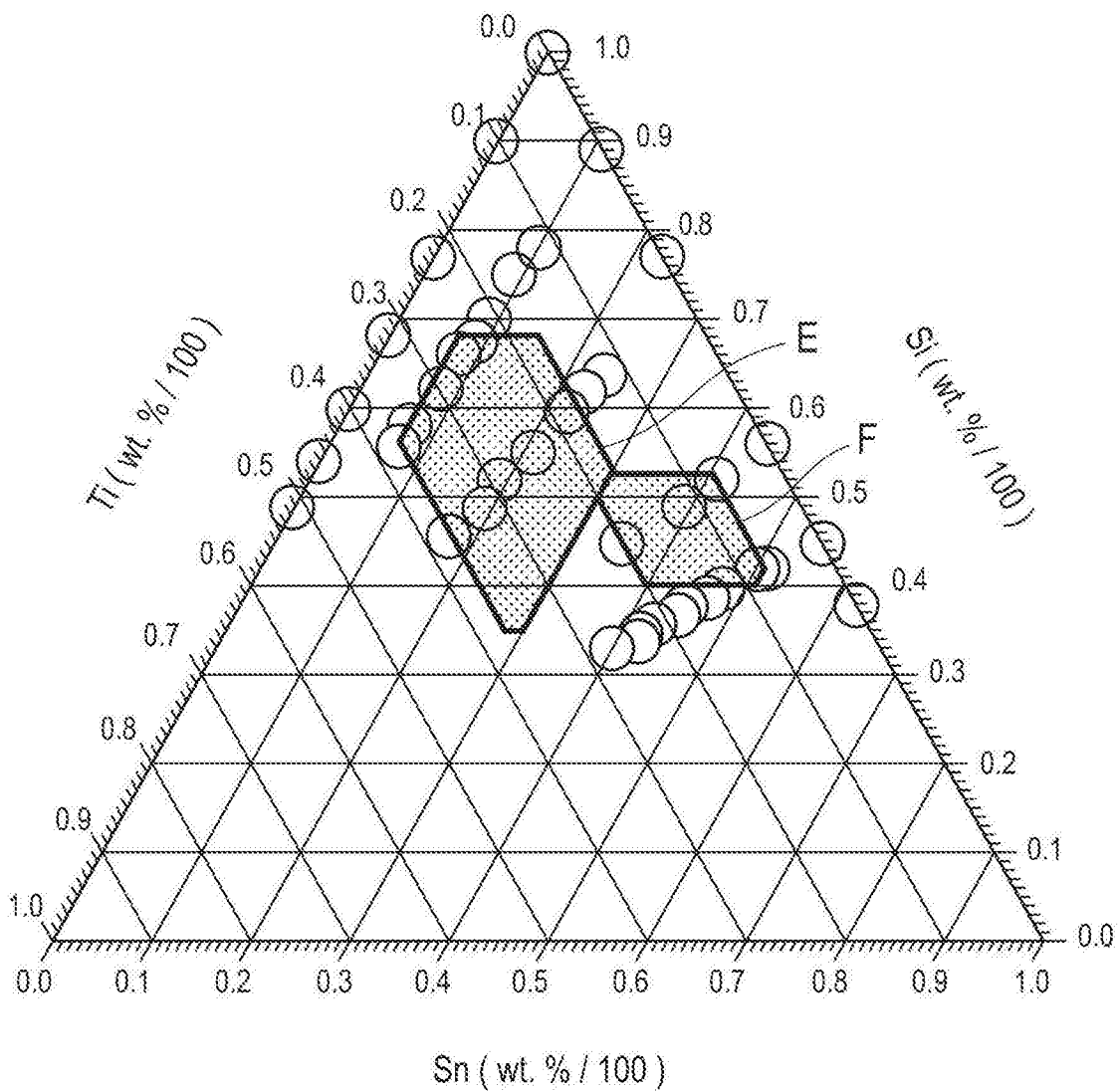
[図8]



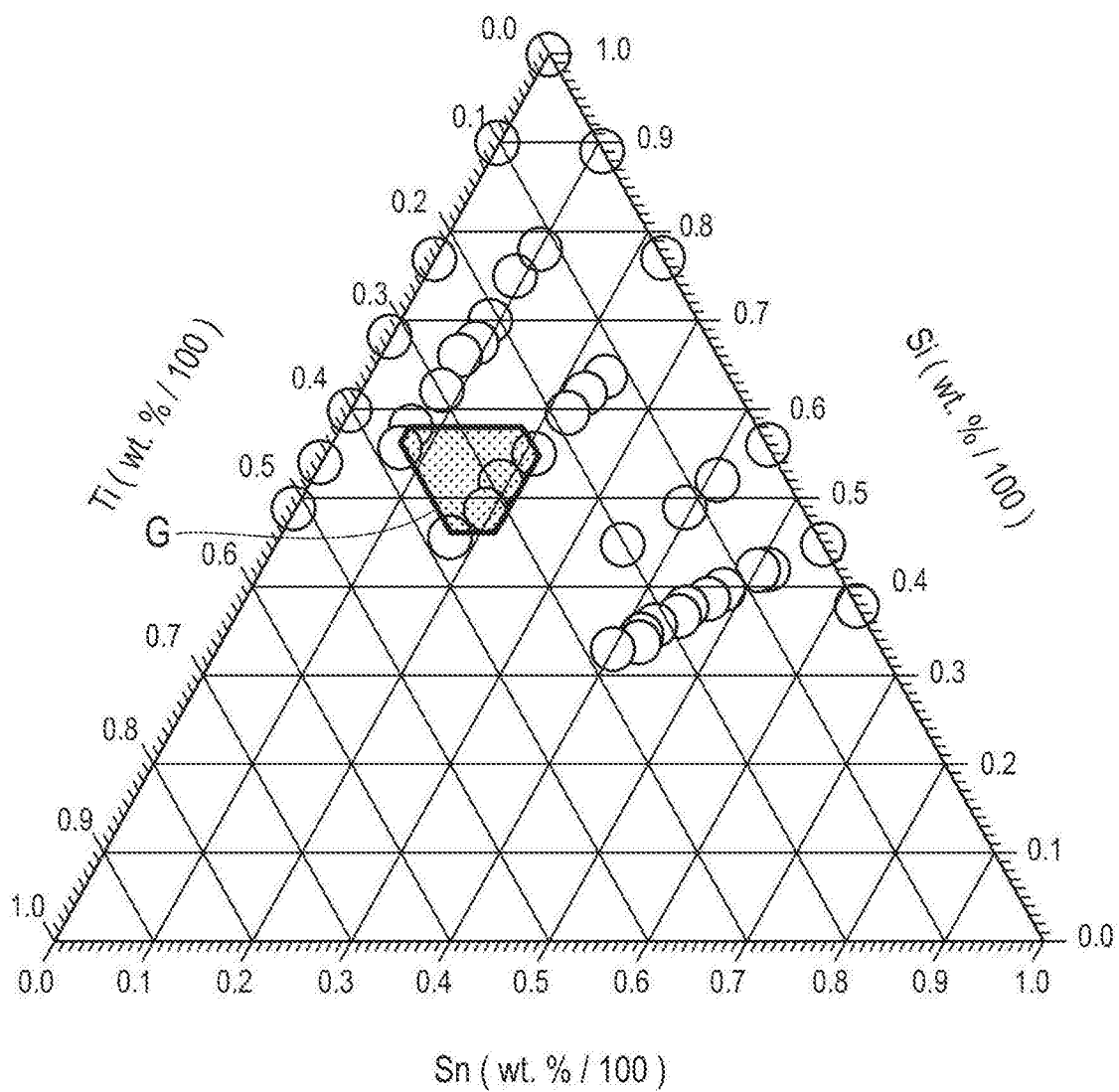
[図9]



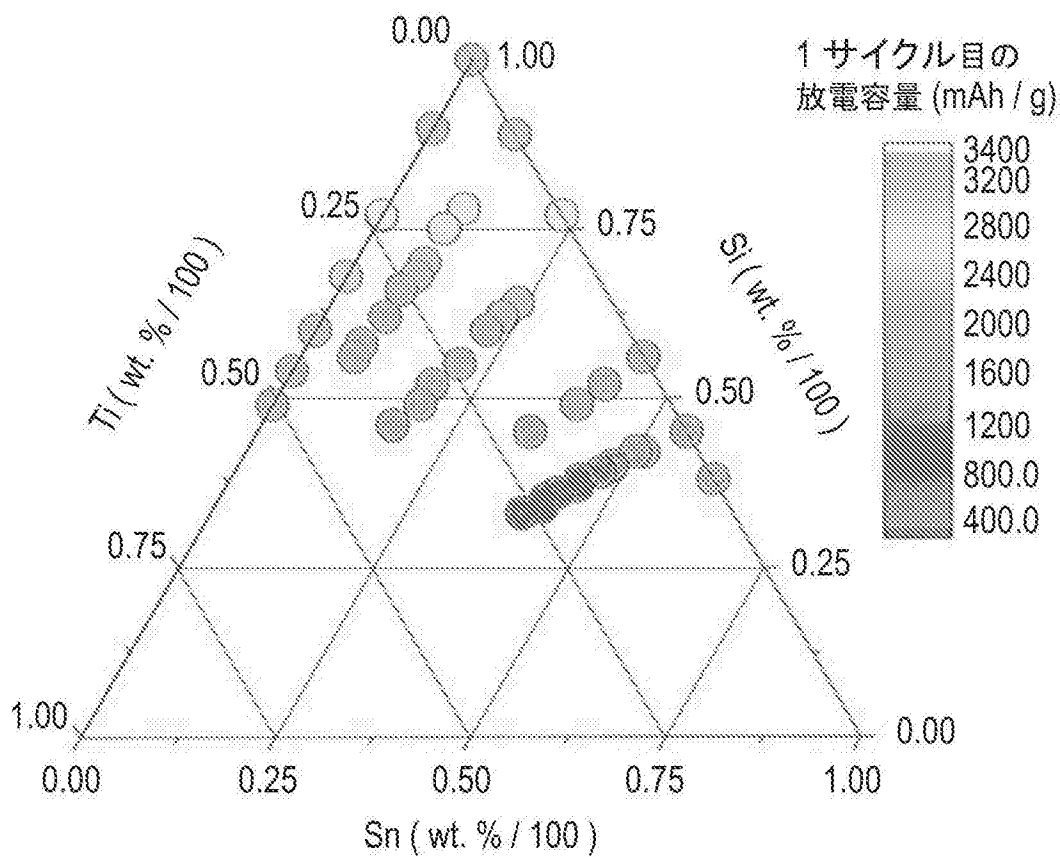
[図10]



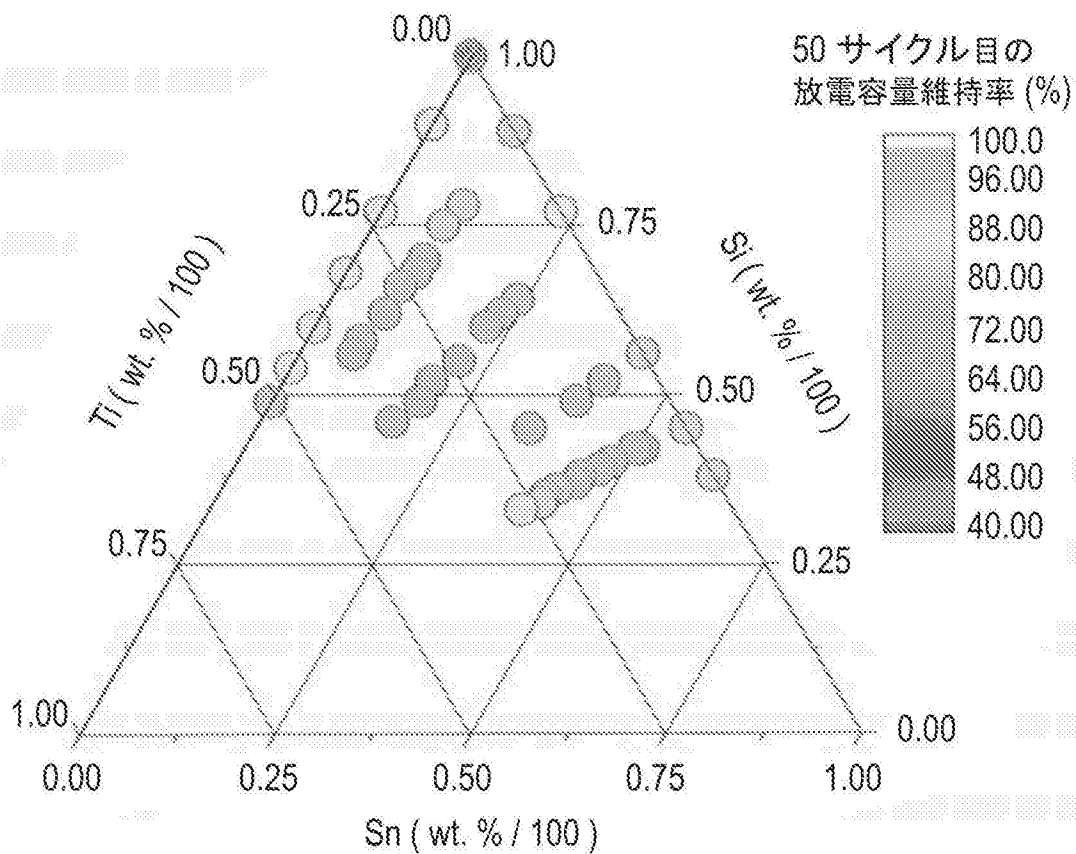
[図11]



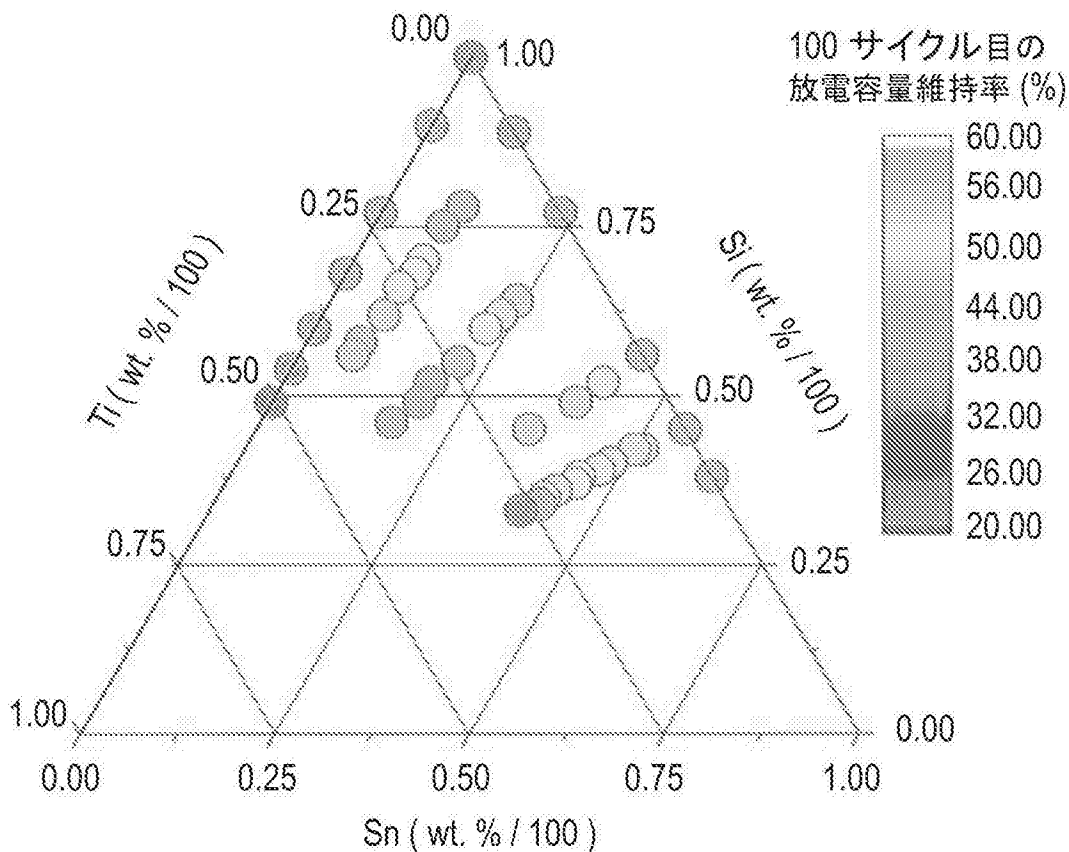
[図12]



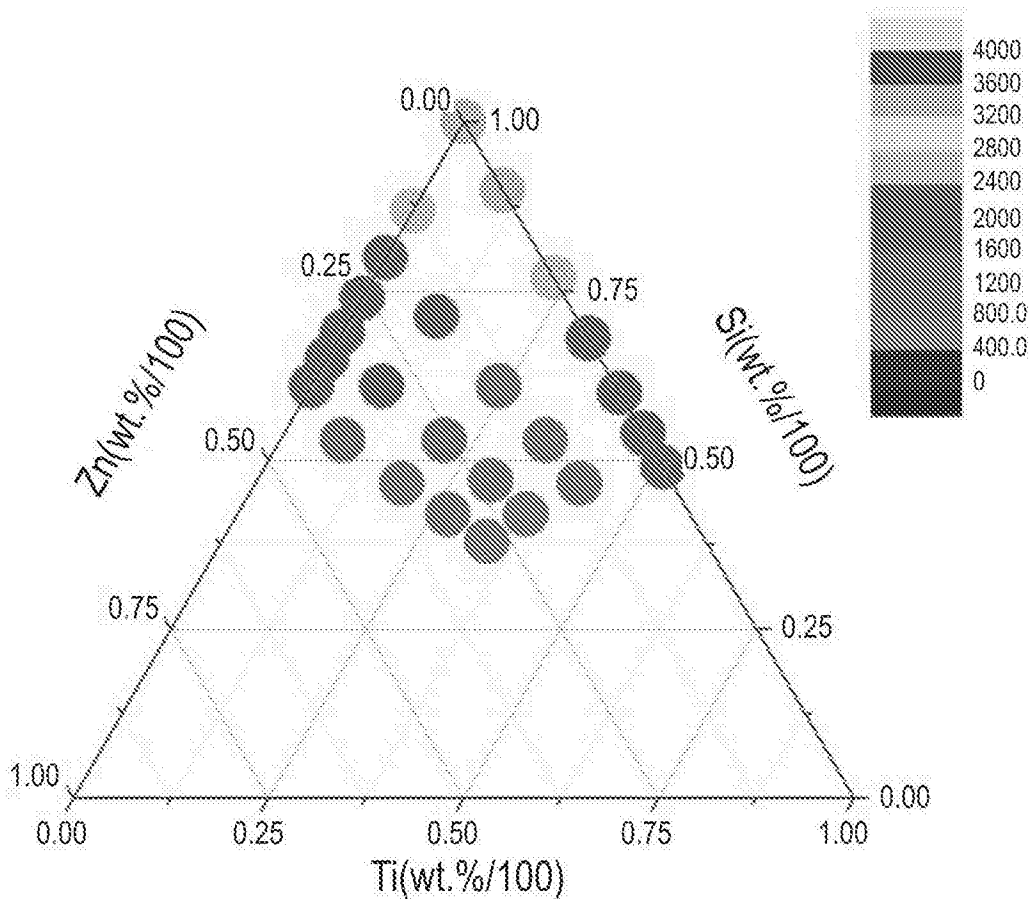
[図13]



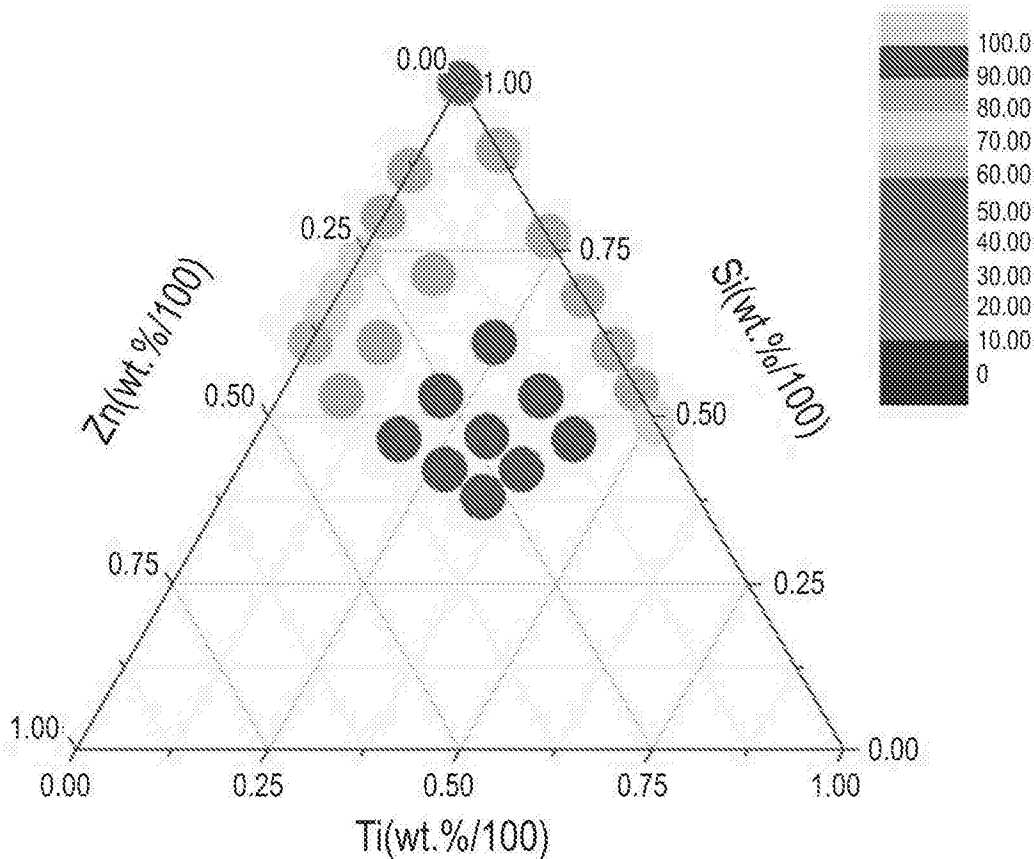
[図14]



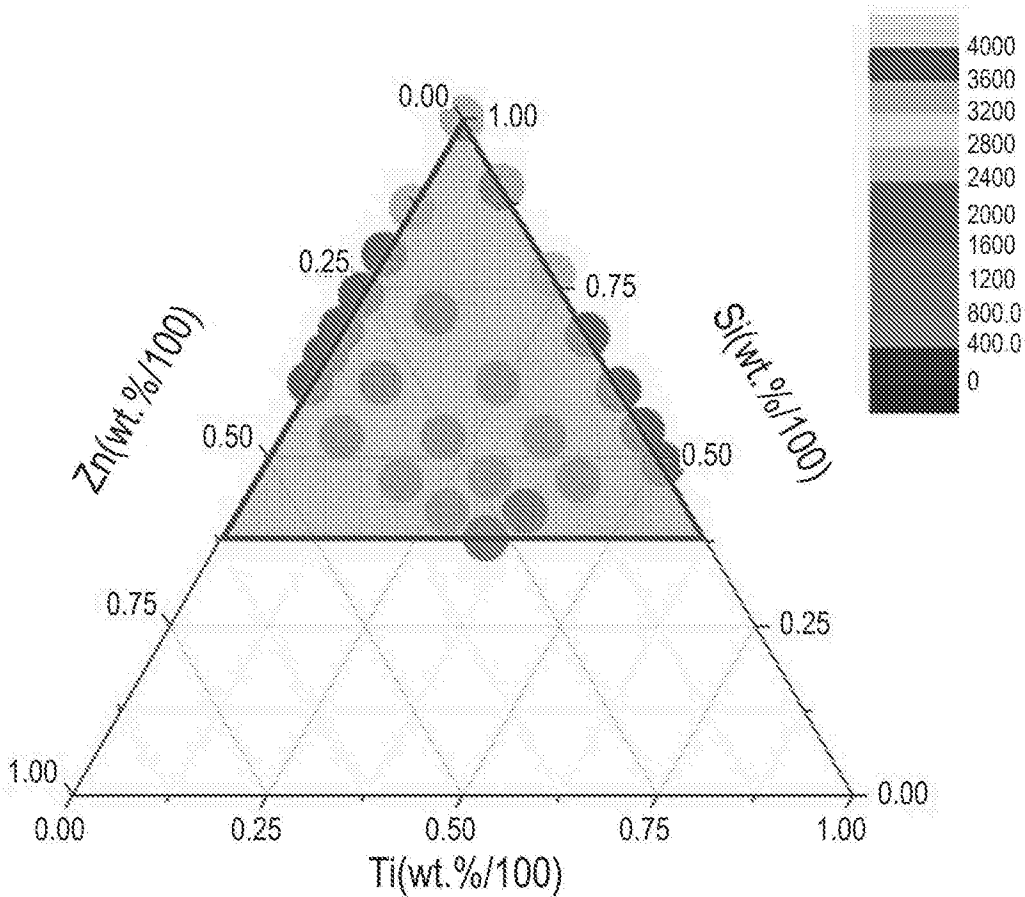
[図15]



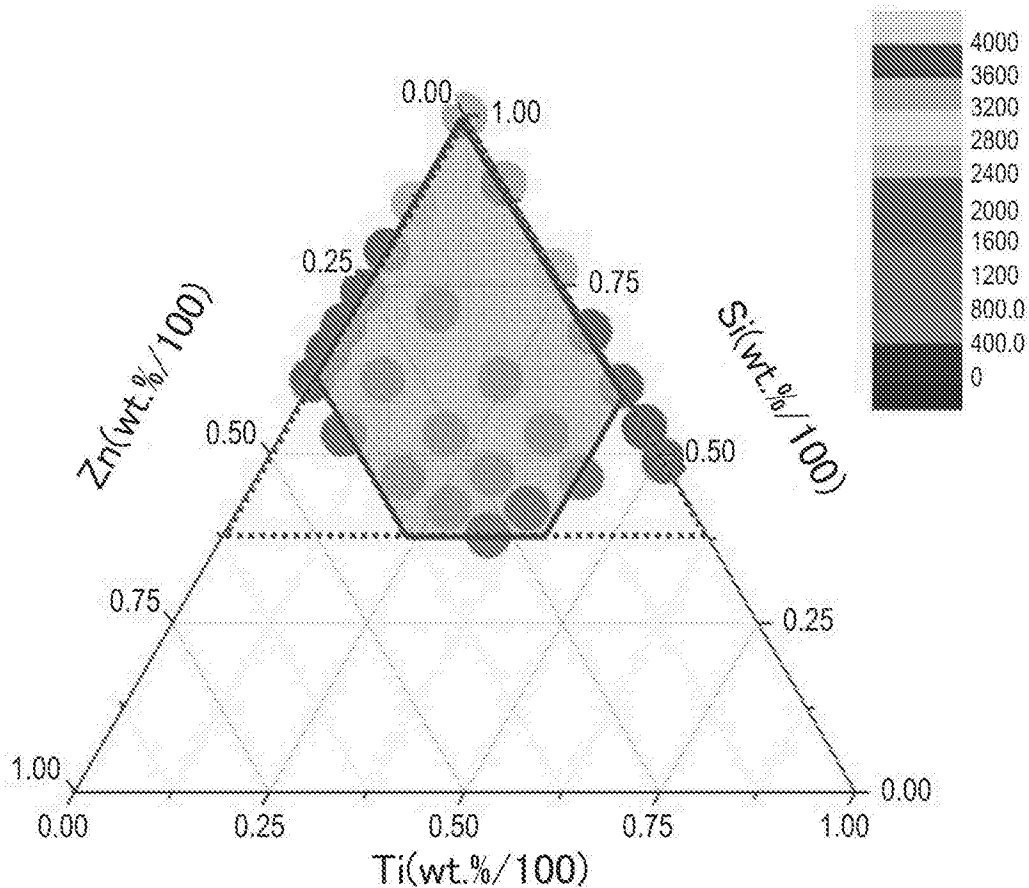
[圖16]



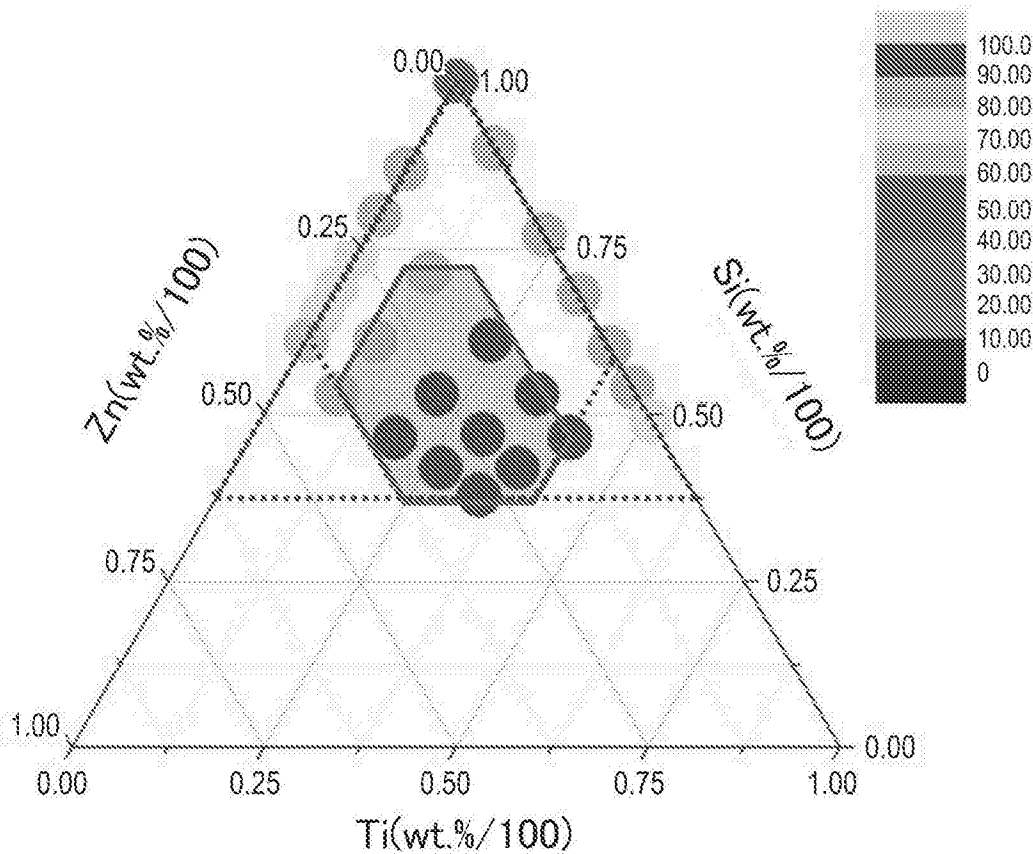
[圖17]



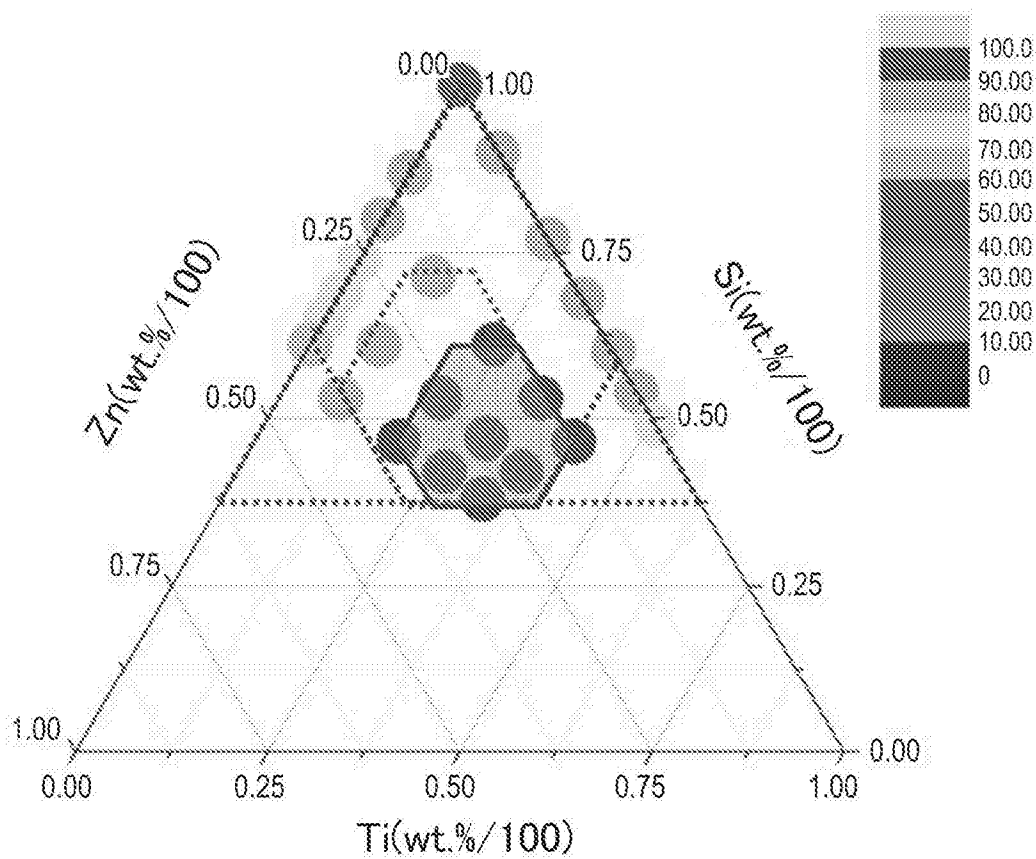
[圖18]



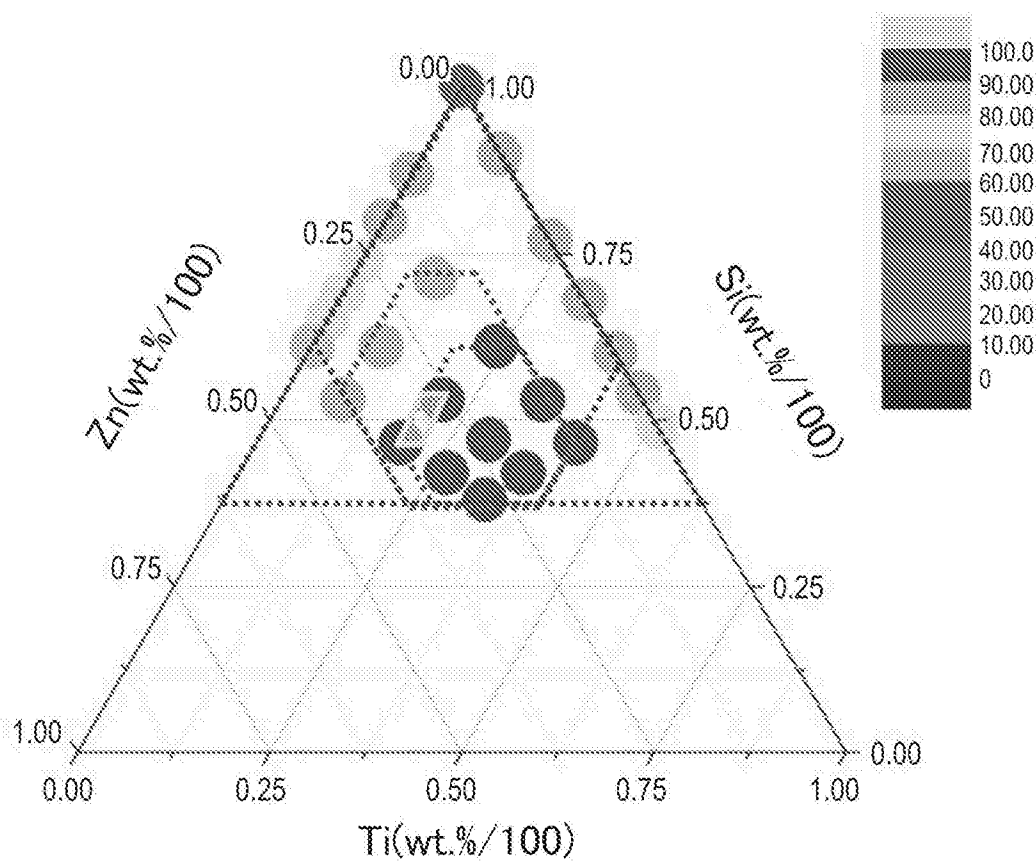
[圖19]



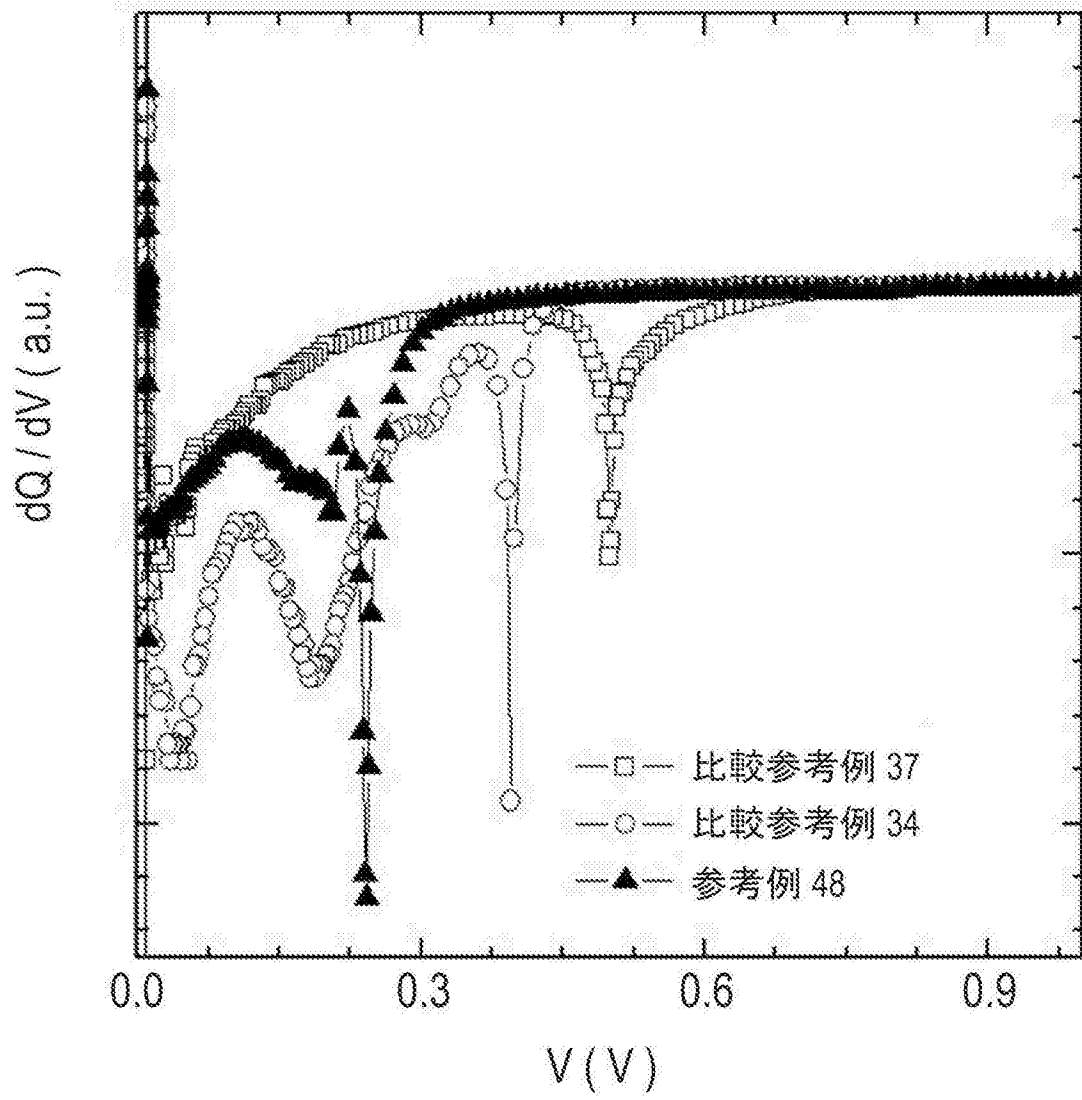
[図20]



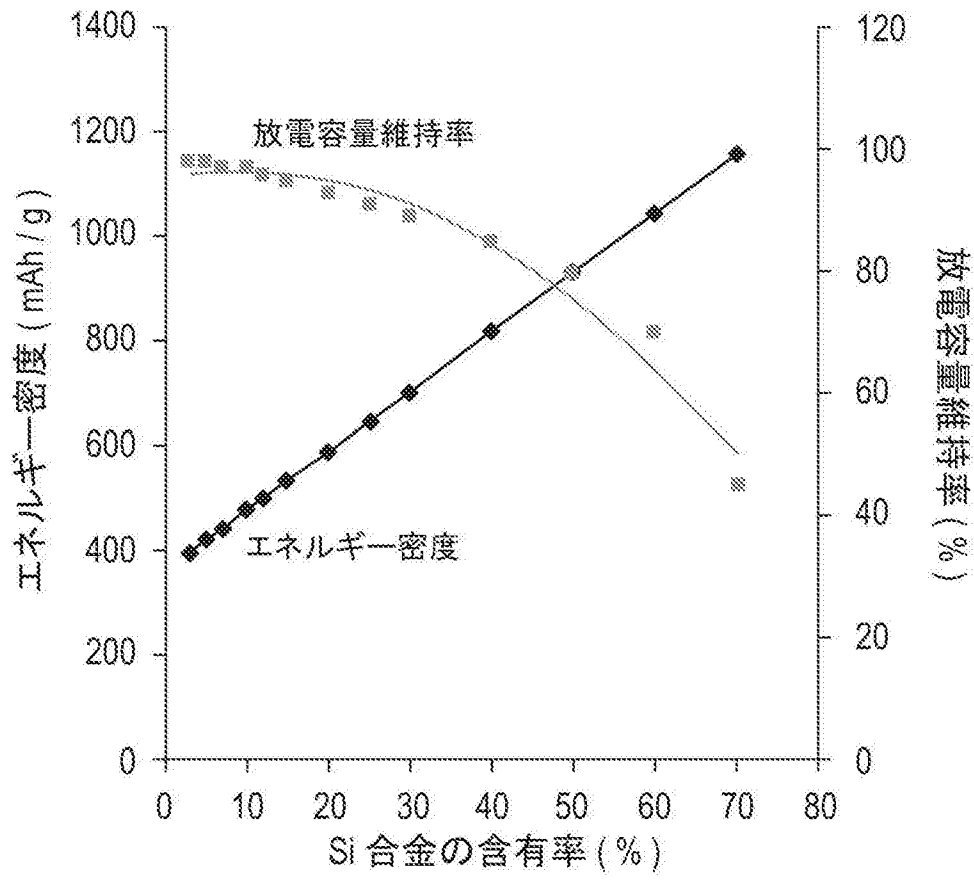
[図21]



[図22]



[図23]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2013/081144

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*H01M4/133(2010.01)i, C22C13/00(2006.01)i, C22C14/00(2006.01)i, C22C18/00(2006.01)i, C22C28/00(2006.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i*  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 H01M4/133, C22C13/00, C22C14/00, C22C18/00, C22C28/00, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-305424 A (Sony Corp.), 22 November 2007 (22.11.2007), paragraphs [0006] to [0022]; table 1 (Family: none)	1-10, 20
Y	JP 2010-135336 A (Canon Inc.), 17 June 2010 (17.06.2010), paragraphs [0151] to [0152], [0203] & JP 2004-311429 A & US 2006/0040182 A1 & US 2009/0061322 A1 & EP 1604415 A1 & EP 2302720 A1 & WO 2004/086539 A1 & TW 235517 B & KR 10-2005-0114698 A & CN 1765024 A & CN 101179126 A	1-5, 11-14, 20

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

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

Date of the actual completion of the international search 27 December, 2013 (27.12.13)	Date of mailing of the international search report 14 January, 2014 (14.01.14)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081144

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/065503 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 03 June 2011 (03.06.2011), claims; paragraph [0070]; table 1 & US 2012/0153220 A1 & EP 2506347 A1 & CN 102598369 A & MX 2012002805 A & KR 10-2012-0054619 A	1-5,15-20
Y	JP 2004-185984 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 02 July 2004 (02.07.2004), paragraphs [0009] to [0011], [0022] to [0024], [0045] (Family: none)	1-20
Y	JP 2003-331826 A (Sony Corp.), 21 November 2003 (21.11.2003), paragraphs [0014] to [0015], [0036] & US 2004/0029012 A1 & CN 1457110 A	1-20
Y	JP 2000-299108 A (Sony Corp.), 24 October 2000 (24.10.2000), paragraphs [0012], [0021] to [0022] (Family: none)	1-20
P,X	JP 2013-161785 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 19 August 2013 (19.08.2013), claims 1, 4, 8, 10; paragraphs [0046], [0055] & US 2012/0202967 A1 & EP 2626931 A1 & KR 10-2013-0091234 A & CN 103247790 A	1-4,20
P,X	WO 2012/161190 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 29 November 2012 (29.11.2012), claims; paragraphs [0046] to [0049]; table 1 & JP 2012-248303 A & TW 201312838 A	1-10,20
P,X	WO 2013/099441 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims; paragraphs [0040] to [0043]; table 1 & JP 2013-134905 A	1-5,11-14,20
A	JP 2004-349016 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 December 2004 (09.12.2004), paragraphs [0082] to [0083] (Family: none)	1-5,11-14,20

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01M4/133(2010.01)i, C22C13/00(2006.01)i, C22C14/00(2006.01)i, C22C18/00(2006.01)i, C22C28/00(2006.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01M4/133, C22C13/00, C22C14/00, C22C18/00, C22C28/00, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/38</p>												
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2013年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2013年	日本国実用新案登録公報	1996-2013年	日本国登録実用新案公報	1994-2013年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2013年											
日本国実用新案登録公報	1996-2013年											
日本国登録実用新案公報	1994-2013年											
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2007-305424 A (ソニー株式会社) 2007. 11. 22, 【0006】-【0022】, 表 1 (ファミリーなし)</td> <td>1-10, 20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2010-135336 A (キヤノン株式会社) 2010. 06. 17, 【0151】-【0152】, 【0203】 &amp; JP 2004-311429 A &amp; US 2006/0040182 A1 &amp; US 2009/0061322 A1 &amp; EP 1604415 A1 &amp; EP 2302720 A1 &amp; WO 2004/086539 A1 &amp; TW 235517 B &amp; KR 10-2005-0114698 A &amp; CN 1765024 A &amp; CN 101179126 A</td> <td>1-5, 11-14, 20</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	JP 2007-305424 A (ソニー株式会社) 2007. 11. 22, 【0006】-【0022】, 表 1 (ファミリーなし)	1-10, 20	Y	JP 2010-135336 A (キヤノン株式会社) 2010. 06. 17, 【0151】-【0152】, 【0203】 & JP 2004-311429 A & US 2006/0040182 A1 & US 2009/0061322 A1 & EP 1604415 A1 & EP 2302720 A1 & WO 2004/086539 A1 & TW 235517 B & KR 10-2005-0114698 A & CN 1765024 A & CN 101179126 A	1-5, 11-14, 20	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
Y	JP 2007-305424 A (ソニー株式会社) 2007. 11. 22, 【0006】-【0022】, 表 1 (ファミリーなし)	1-10, 20										
Y	JP 2010-135336 A (キヤノン株式会社) 2010. 06. 17, 【0151】-【0152】, 【0203】 & JP 2004-311429 A & US 2006/0040182 A1 & US 2009/0061322 A1 & EP 1604415 A1 & EP 2302720 A1 & WO 2004/086539 A1 & TW 235517 B & KR 10-2005-0114698 A & CN 1765024 A & CN 101179126 A	1-5, 11-14, 20										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの											
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの											
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの											
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献											
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>27. 12. 2013</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14. 01. 2014</p>											
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号 100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>松嶋 秀忠</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>	<table border="1"> <tr> <td>4 X</td> <td>9 8 3 6</td> </tr> </table>	4 X	9 8 3 6								
4 X	9 8 3 6											

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2011/065503 A1 (日産自動車株式会社) 2011. 06. 03, 請求の範囲, [0070] , 表 1 & US 2012/0153220 A1 & EP 2506347 A1 & CN 102598369 A & MX 2012002805 A & KR 10-2012-0054619 A	1-5, 15-20
Y	JP 2004-185984 A (大阪瓦斯株式会社) 2004. 07. 02, 【0009】-【0011】, 【0022】 - 【0024】 , 【0045】 (ファミリーなし)	1-20
Y	JP 2003-331826 A (ソニー株式会社) 2003. 11. 21, 【0014】 - 【0015】 , 【0036】 & US 2004/0029012 A1 & CN 1457110 A	1-20
Y	JP 2000-299108 A (ソニー株式会社) 2000. 10. 24, 【0012】 , 【0021】 - 【0022】 (ファミリーなし)	1-20
P, X	JP 2013-161785 A (三星エスディアイ株式会社) 2013. 08. 19, 請求 項 1, 4, 8, 10, 【0046】 , 【0055】 & US 2012/0202967 A1 & EP 2626931 A1 & KR 10-2013-0091234 A & CN 103247790 A	1-4, 20
P, X	WO 2012/161190 A1 (日産自動車株式会社) 2012. 11. 29, 請求の範囲, [0046] - [0049] , 表 1 & JP 2012-248303 A & TW 201312838 A	1-10, 20
P, X	WO 2013/099441 A1 (日産自動車株式会社) 2013. 07. 04, 請求の範囲, [0040] - [0043] , 表 1 & JP 2013-134905 A	1-5, 11-14, 20
A	JP 2004-349016 A (松下電器産業株式会社) 2004. 12. 09, 【0082】 - 【0083】 (ファミリーなし)	1-5, 11-14, 20