



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I467837 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 01 日

- (21)申請案號：101107659 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 07 日
- (51)Int. Cl. : *H01M4/38 (2006.01)* *H01M4/42 (2006.01)*  
*H01M4/134 (2010.01)* *H01M10/0525(2010.01)*
- (30)優先權：2011/03/08 日本 2011-050314  
 2011/05/25 日本 2011-117073
- (71)申請人：日產自動車股份有限公司(日本)NISSAN MOTOR CO., LTD. (JP)  
 日本
- (72)發明人：渡邊學 WATANABE, MANABU (JP)；田中修 TANAKA, OSAMU (JP)；吉田雅夫 YOSHIDA, MASAO (JP)
- (74)代理人：林志剛
- (56)參考文獻：  
 TW 201208910  
 Electrochemical properties of Si-Zn-C composite as an anode material for lithium-ion batteries, Sukeun Yoon, Cheol-Min Park, Hansu Kimb, Journal of Power Sources 167 (2007) 520-523
- 審查人員：謝文瑜
- 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：3 共 29 頁

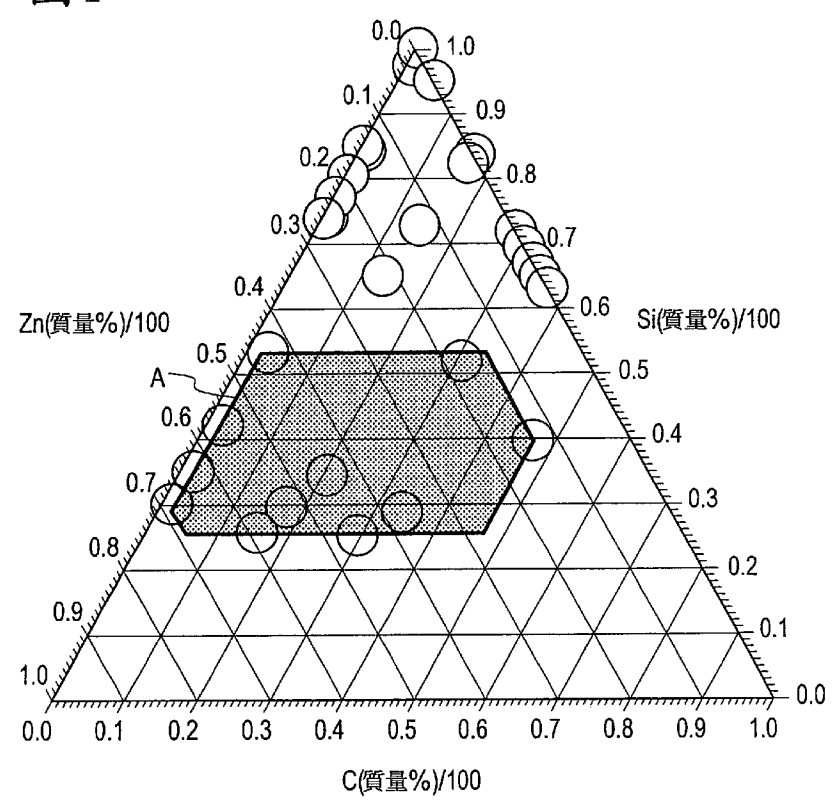
## (54)名稱

電裝置用負極活性物質

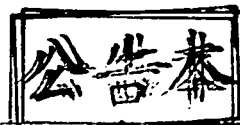
## (57)摘要

本發明之電裝置用負極活性物質，其具有含有以質量比計為超過 25%且未達 54%之矽、超過 1%且未達 47%之碳、超過 13%且未達 69%之鋅，其餘部分為不可避免之雜質之合金。該負極活性物質可藉由例如以矽、碳及鋅作為靶材，使用多元 DC 磁控管(magnetron)濺鍍裝置而獲得。因此，使用該負極活性物質之電裝置可一方面保持其循環特性，一方面提高初期充放電效率。

圖1



## 發明專利說明書



(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 101107659

H01M 4/38 (2006.01)

※申請日： 101. 3. 07

※IPC 分類：

4/42 (2006.01)

4/13X (2006.01)

10/0525 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

電裝置用負極活性物質

二、中文發明摘要：

本發明之電裝置用負極活性物質，其具有含有以質量比計為超過 25% 且未達 54% 之矽、超過 1% 且未達 47% 之碳、超過 13% 且未達 69% 之鋅，其餘部分為不可避免之雜質之合金。該負極活性物質可藉由例如以矽、碳及鋅作為靶材，使用多元 DC 磁控管 (magnetron) 濺鍍裝置而獲得。因此，使用該負極活性物質之電裝置可一方面保持其循環特性，一方面提高初期充放電效率。

三、英文發明摘要：

.....  
.....

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電動車（EV）或油電混合車（HEV）等之作爲馬達驅動電源用之以蓄電池或電容器等爲代表之電裝置用負極活性物質。

### 【先前技術】

近年來，作爲對於大氣汙染或地球暖化之對策，已檢討二氧化碳（CO<sub>2</sub>）排放量之限制。尤其是汽車業界期待藉由導入油電混合車或電動車而削減CO<sub>2</sub>排放量。因此，正開發作爲此等車輛之馬達驅動用蓄電池的電裝置。

其中，作爲上述馬達驅動用蓄電池特別要求高電容或循環特性優異。因此，各種蓄電池中具有高的理論能量之鋰離子蓄電池備受矚目。爲提高該種鋰離子蓄電池中之能量密度，必須增加大正極與負極之每單位質量所累積之電量。爲此，爲了滿足該種要求，各活性物質之選擇變得極爲重要。

其中，以往已提案一方面維持高的放電電容，一方面發揮優異之循環特性之鋰離子蓄電池用負極材料（參照例如專利文獻1）。該負極材料揭示係由具有特定粒徑之複數種金屬成分及合金成分、與具有特定粒徑及長度之微細碳成分所成。

[先前技術文獻]

## [專利文獻]

[專利文獻1]日本專利第4406789號說明書

## 【發明內容】

然而，使用專利文獻1中記載之負極材料之鋰離子蓄電池之問題為初期充放電效率低，作為電池之執行電容低。又，有缺乏與正極側之特性均衡，同時電池製作時原料之調製極為困難之問題點。

本發明係鑑於該種以往技術所具有之課題而完成者。因此，本發明之目的係提供一種一方面可保持循環特性，一方面可提高初期充放電效率之鋰離子蓄電池等之電裝置用負極活性物質。又，提供應用該種負極活性物質之電裝置用負極及電裝置、以及鋰離子蓄電池。

本發明樣態之電裝置用負極活性物質具有含有以質量比計為超過25%且未達54%之矽、超過1%且未達47%之碳、超過13%且未達69%之鋅，其餘部分為不可避免之雜質之合金。

## 【實施方式】

以下針對本發明之電裝置用負極活性物質、電裝置用負極及電裝置加以詳細說明。又，本說明書中，「%」只要沒有特別指示則表示質量百分率。又，圖面之尺寸比例為說明方便而有誇大，與實際比例不同之情況。

## [電裝置用負極活性物質]

本發明之實施形態之電裝置用負極活性物質具有含有超過25質量%且未達54質量%之矽(Si)、超過1質量%且未達47質量%之碳(C)、超過13質量%且未達69質量%之鋅(Zn)，其餘部分為不可避免之雜質之合金。又，該數值範圍相當於圖1之以符號A表示之範圍。

而且，上述負極活性物質係使用於例如鋰離子蓄電池之負極。該情況下，上述負極活性物質中含有之合金在電池充電時吸收鋰離子，在放電時釋出鋰離子。因此，上述負極活性物質含有藉由充電而與鋰離子合金化時，作為抑制無定型-結晶之相轉移且提高循環壽命之第1添加元素之碳(C)。再者，含有即使增加該第1添加元素之濃度仍難以使作為電極之電容減少之第2添加元素之鋅(Zn)。據此，本實施形態之Si(Si-C-Zn系)合金之負極活性物質可在高電容下發揮高的循環耐久性，進而可發揮初期的高充放電效率。

又，由Si-C-Zn系合金所成之上述負極活性物質中，矽含量為25質量%以下時會有無法獲得充分初期電容之可能性，相反地，為54質量%以上時會有無法獲得與以往之純矽時相同之循環特性之可能性。且，關於碳含量，為1質量%以下時循環特性成為與純矽時相同，相反地為47質量%以上時由於使矽之含量相對降低，故初期電容相較於既有之負極活性物質有惡化之傾向。另一方面，關於鋅含量，為13質量%以下時，循環特性成為與純矽時相同，相

反地爲 69 質量 % 以上時由於使矽之含量降低，故初期電容相較於既有之負極活性物質有惡化之傾向。

又，如圖 2 之以符號 B 所示，就使該負極活性物質之上述特性更良好之觀點而言，碳含量宜在超過 1 質量 % 且未達 34 質量 % 之範圍。再者，鋅含量宜在超過 17 質量 % 且未達 69 質量 % 之範圍。

又，本實施形態之負極活性物質除上述三成分以外，無法避免含有來自原料或製法之雜質。該等無法避免之雜質之含量較好未達 0.5 質量 %，更好未達 0.1 質量 %。

此處，本實施形態之負極活性物質中所含之合金爲如上述含有超過 25 質量 % 且未達 54 質量 % 之矽、超過 1 質量 % 且未達 47 質量 % 之碳、超過 13 質量 % 且未達 69 質量 % 之鋅、其餘部分爲不可避免之雜質之合金。因此，換言之，上述合金爲僅由超過 25 質量 % 且未達 54 質量 % 之矽、超過 1 質量 % 且未達 47 質量 % 之碳、超過 13 質量 % 且未達 69 質量 % 之鋅、及不可避免之雜質所成者。

本實施形態之負極活性物質亦即上述組成之 Si-C-Zn 系合金之製造方法並無特別限制，可利用過去習知之各種方法製造。亦即，由於合金狀態或特性幾乎不會隨著製作方法而有差異，故可無妨礙地適用過去習知之任何製作方法。具體而言，可藉由利用例如多元 PVD 法（濺鍍法、電阻加熱法、雷射燒蝕法）、多元 CVD 法（化學氣相成長法）等，獲得具有上述組成之薄膜形態之合金。

該種合金薄膜可藉由直接成膜於集電體上而作成負極

電極。因此，就實現步驟簡略化或簡單化之方面而言較優異。另外，使用合金以外之黏合劑或導電助劑之構成其他負極活性物質層之成分並無必要，可使作為負極活性物質之合金薄膜直接成為負極。因此，就實現滿足車輛用途之實用化程度之高電容化及高能量密度化方面優異。且，亦適用於調查活性物質之電化學特性之情況。

製造上述合金薄膜時，可使用多元DC磁控濺鍍裝置，例如可使用獨立控制之三元DC磁控濺鍍裝置。據此，可自由地在基板（集電體）表面形成各種合金組成及厚度之Si-C-Zn系合金薄膜。例如在三元DC磁控濺鍍裝置中，使用靶材1（Si）、靶材2（C）及靶材3（Zn）。接著，固定濺鍍時間，使DC電源之功率分別變化以對矽成為185W，對碳成為30至90W，對鋅成為20至90W。據此，可獲得具有各種組成式之三元系合金樣品。但，電鍍條件隨濺鍍裝置而不同，故宜對每個裝置透過適當預先實驗而掌握較佳範圍。

此處，如上述，本實施形態之負極活性物質可使用上述Si-C-Zn系合金薄膜。然而，負極活性物質層亦可為含有上述Si-C-Zn系合金之粒子作為主成分之層。該種粒子形態之合金之製造方法可利用例如機械合金法或電弧電漿熔融法等。

使用該種粒子形態之合金作為負極活性物質時，首先將黏合劑、導電助劑及黏度調整溶劑等添加於該合金粒子中調製漿液。隨後，使用該漿液於集電體上形成負極活性

物質層藉此獲得負極。因此，就量產化容易，實際作為電池用電極容易實用化而言優異。

又，使用粒子形態之合金作為負極活性物質時，其平均粒徑只要與以往之負極活性物質相同程度即無特別限制。但，就高輸出化之觀點而言，平均粒徑較好為 $1\sim 20\mu\text{m}$ 之範圍。但，絕不限於該範圍，只要是可有效地展現本實施形態之作用效果者即可，亦可在該範圍之外。

又，本說明書中所謂「粒徑」意指使用掃描型電子顯微性（SEM）或穿透式電子顯微鏡（TEM）等觀察手段觀察之活性物質粒子（觀察面）之輪廓線上之任意兩點間之距離中最大之距離。至於「平均粒徑」之值係採用使用掃描型電子顯微鏡（SEM）或穿透式電子顯微鏡（TEM）等觀察手段，以在數個至數十個視野中觀察之粒子之粒徑之平均值算出之值。其他構成成分之粒徑或平均粒徑之定義亦相同。

#### [電裝置用負極及電裝置]

本發明之實施形態之電裝置用負極為使用上述Si-C-Zn系合金所成之負極活性物質者。因此，作為該等電裝置代表性可列舉為鋰離子蓄電池或雙電層電容器。而且，該鋰離子蓄電池，係如圖3所示，一般具有將正極活性物質等塗佈於正極集電體上而成之正極11、及負極活性物質等塗佈於負極集電體上而成之負極12，透過電解質層13連接，且收納於外裝體內之構造。以下針對該鋰離子蓄電池之

構成或其材料等分別加以說明。

(正極)

本實施形態之鋰離子蓄電池1中，正極11具有在正極集電體11a之兩面上形成正極活性物質層11b而成之構造。

正極集電體11a較好由鋁箔、銅箔、鎳箔及不鏽鋼箔等導電性材料所成。正極集電體11a之厚度並無特別限制，一般較好為1~30 $\mu$ m左右。

另外，正極活性物質層11b含有正極活性物質同時含有視需要之導電助劑或黏合劑。而且，正極活性物質層11b中之正極活性物質、導電助劑及黏合劑之調配比並無特別限制。

正極活性物質列舉為例如鋰-過渡金屬複合氧化物、鋰-過渡金屬磷酸化合物、鋰-過渡金屬硫酸化合物、固熔體系、三元系、NiMn系、NiCo系、尖晶石錳系等。

至於鋰-過渡金屬複合氧化物舉例為例如 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 及該等過渡金屬之一部份以其他元素置換而成者等。至於鋰-過渡金屬磷酸化合物可列舉為 $\text{LiFePO}_4$ 等。至於鋰-過渡金屬硫酸化合物可列舉為 $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等。至於固熔體系列舉為 $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{NO}_3$  ( $0 < x < 1$ ，M為平均氧化狀態為3+，N為平均氧化狀態為4+之一種以上之過渡金屬)、 $\text{LiRO}_2\text{-LiMn}_2\text{O}_4$  (R為Ni、Mn、Co、Fe等過渡金屬元素)等。至於三元系列舉為鎳·鈷·錳系複合

正極材等。NiMn系列舉為 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等。NiCo系列舉為 $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$ 等。另外，尖晶石錳系列舉為 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等。又，依據情況，亦可併用兩種以上之正極活性物質。因此，就電容及輸出特性之觀點而言，較好使用鋰-過渡金屬複合氧化物作為正極活性物質。

又，上述正極活性物質之粒徑並無特別限制，一般愈微小愈好。因此，考慮作業效率或操作容易等時，正極活性物質之平均粒徑若為 $1\sim 30\mu\text{m}$ 左右即可，更好為 $5\sim 20\mu\text{m}$ 左右。又，亦可使用上述以外之正極活性物質，就展現活性物質個別固有之效果方面而有最適粒徑不同之情況，則混合最適粒徑彼此之活性物質使用即可。因此，全部活性物質之粒徑不一定需要均勻化。

正極活性物質層11b中之黏合劑係為了使活性物質彼此或活性物質與正極集電體11a黏合而維持電極構造而添加。至於該種黏合劑可使用聚偏氟化乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙酸乙烯酯、聚醯亞胺(PI)、聚醯胺(PA)、聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯酸甲酯(PMA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚醚腈(PEN)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)及聚丙烯腈(PAN)等熱可塑性樹脂。另外，作為黏合劑可使用環氧樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂及脲樹脂等熱硬化性樹脂，以及苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)等橡膠系材料。

正極活性物質層11b中之導電助劑亦稱為導電劑，意指用以提高導電性而調配之導電性之添加物。本發明中使

用之導電助劑並無特別限制，可使用過去習知者。導電助劑可列舉為例如乙炔黑等之碳黑、石墨、碳纖維等之碳材料。藉由含有導電助劑，可在活性物質層之內部有效地形成電子網絡，藉由提高電池之輸出特性及提高電解液之保液性而有助於提高電池信賴性

(負極)

負極12與正極11同樣，具有在由導電性材料所成之負極集電體12a之兩面上形成負極活性物質層12b而成之構造。負極集電體12a與正極集電體11a同樣，較好由例如鋁箔、銅箔、鎳箔及不鏽鋼箔等導電性材料所成。又，負極集電體12a之厚度與正極集電體11a同樣，較好為1~30 $\mu\text{m}$ 左右。

如上述，本實施形態之負極活性物質含有以具備上述組成之Si-C-Zn系合金作為必要成分。因此，如上述，本實施形態之負極活性物質層12b亦可為由前述Si-C-Zn系合金所成之薄膜。該情況，負極活性物質層可僅由前述Si-C-Zn系合金形成，且亦可含有後述之其他負極活性物質。

又，如上述，負極活性物質層12b亦可為含有以上述Si-C-Zn系合金之粒子作為主成分之層。該情況下，亦可視情況於負極活性物質層12b中含有正極活性物質層11b中可含有之上述導電助劑及黏合劑。又，本說明書中所謂「主成分」意指負極活性物質層12b中之含量為50質量%以上之成分。

本實施形態之電裝置的鋰離子蓄電池係使用由具備上述組成之 Si-C-Zn 系合金所成之負極活性物質。但，只要含有由該合金所成之負極活性物質作為必要成分，則併用可以可逆地吸收及釋出鋰之過去習知之負極活性物質亦無妨。

該種負極活性物質可列舉為例如高結晶性碳之石墨（天然石墨、人造石墨等）、低結晶性碳（軟質碳、硬質碳）、碳黑（Ketjen Black（註冊商標）、乙炔黑、煙囪黑、燈黑、爐黑、熱黑等）、富勒烯、碳奈米管、碳奈米纖維、碳奈米喇叭管、碳鬚等碳材料。且，作為負極活性物質亦可列舉為 Si、Ge、Sn、Pb、Al、In、Zn、H、Ca、Sr、Ba、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、Cd、Hg、Ga、Tl、C、N、Sb、Bi、O、S、Se、Te、Cl 等之與鋰合金化之元素之單體、及含有該等元素之氧化物及碳化物等。至於該氧化物可列舉為一氧化矽（SiO）、 $\text{SiO}_x$ （ $0 < x < 2$ ）、二氧化錫（ $\text{SnO}_2$ ）、 $\text{SnO}_x$ （ $0 < x < 2$ ）、 $\text{SnSiO}_3$  等，至於碳化物可列舉為碳化矽（SiC）等。另外，負極活性物質亦可列舉為鋰金屬等金屬材料、鋰-鈦複合氧化物（鈦酸鋰： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）等之鋰-過渡金屬複合氧化物。

如此，作為負極 12，亦可為將含有負極活性物質與導電助劑及黏合劑之漿液塗佈於負極集電體 12a 之表面上而形成負極活性物質層 12b 者。且，負極 12 亦可使用利用多元 PVD 法或 CVD 法等將負極活性物質合金之薄膜直接成膜於負極集電體 12a 之表面上而成者。

又，上述係針對正極活性物質層及負極活性物質層在個別集電體之單面或兩面上形成者加以說明。然而，亦可分別在一片集電體之一面上形成正極活性物質層，於另一面上形成負極活性物質層，該種電極適用於雙極型電池。

#### [電解質層]

電解質層 13 為含有非水電解質之層，該非水電解質具有在充放電時作為於正負極間移動之鋰離子的載體之功能。又，電解質層 13 之厚度，若基於降低內部電阻之觀點則愈薄愈好，通常為 1~100 $\mu\text{m}$  左右，較好為 5~50 $\mu\text{m}$  之範圍。

至於電解質層 13 中所含之非水電解質只要是可發揮鋰離子之載體功能者即無特別限制，可使用液體電解質或聚合物電解質。

上述液體電解質具有將鋰鹽（電解質鹽）溶解於有機溶劑中之構成。至於有機溶劑例示為碳酸伸乙酯（EC）、碳酸伸丙酯（PC）、碳酸伸丁酯（BC）、碳酸伸乙烯酯（VC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲酯乙酯（EMC）、碳酸甲酯丙酯（MPC）等碳酸酯類。又，鋰鹽可採用  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  等之可添加於電極活性物質層中之化合物。

上述聚合物電解質分類成含電解液之凝膠聚合物電解質（凝膠電解質）、與不含電解液之真性聚合物電解質。

凝膠聚合物電解質較好具有於由離子傳導性聚合物所

成之基質聚合物（主體聚合物）中注入上述液體電解質而成之構成。使用凝膠聚合物電解質作為電解質時，其優點為無電解質流動性，使阻斷各層間之離子傳導變得容易。至於作為基質聚合物（主體聚合物）使用之離子傳導性聚合物並無特別限制，列舉為例如聚環氧乙烷（PEO）、聚環氧丙烷（PPO）、聚偏氟化乙烯（PVDF）、聚偏氟化乙烯與六氟丙烯之共聚物（PVDF-HFP）、聚乙二醇（PEG）、聚丙烯腈（PAN）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）及該等之共聚物等。

此處，上述離子傳導性聚合物可與活性物質層中作為電解質使用之離子傳導性聚合物相同，亦可不同，但以相同較佳。又，電解液，亦即鋰鹽及有機溶劑之種類並無特別限制，可使用上述鋰鹽等之電解質鹽及碳酸酯類等之有機溶劑。

真性聚合物電解質為使鋰鹽溶解於上述基質聚合物中而成者，不含有機溶劑。因此，藉由使用真性聚合物電解質作為電解質不會有自電池液漏之顧慮，使電池之信賴性獲得提高。

凝膠聚合物電解質或真性聚合物電解質之基質聚合物可藉由形成交聯構造而展現優異之機械強度。形成該交聯構造較好使用適當之聚合起始劑，對形成高分子電解質用之聚合性聚合物（例如PEO或PPO）施予聚合處理。至於聚合處理可使用熱聚合、紫外線聚合、輻射線聚合、電子束聚合等。又，電解質層13中所含非水電解質可僅由一種

所成之單獨者，亦可為混合兩種以上而成者。

又，電解質層 13 由液體電解質或凝膠聚合物電解質構成時，較好在電解質層 13 中使用隔膜。隔膜之具體形態列舉為例如由聚乙烯或聚丙烯等之聚烯烴所成之微多孔膜。

(正極接片及負極接片)

如圖 3 所示，本實施形態之鋰離子蓄電池 1 具有將安裝正極接片 21 及負極接片 22 而成之電池要件 10 封入外裝體 30 之內部而成之構成。因此，本實施形態中，正極接片 21 及負極接片 22 係自外裝體 30 之內部朝向外外部，以相反方向導出。又，雖未圖示，但正極接片及負極接片亦可自外裝體之內部朝向外外部以同一方向導出。且，該等正極接片及負極接片可利用例如超音波熔接或電阻熔接而安裝於正極集電體 11a 及負極集電體 12a 上。

正極接片 21 及負極接片 22 係由例如鋁或銅、鈦、鎳、不鏽鋼 (SUS)、該等之合金等材料所構成。然而，並不限於該等，亦可使用作為鋰離子蓄電池用之接片使用之以往習知之材料。

又，正極接片 21 及負極接片 22 可使用相同材料，亦可使用不同材料。又，本實施形態中，亦可將另外準備之接片連接於正極集電體 11a 與負極集電體 12a 上，亦可藉由分別延長各正極集電體 11a 及各負極集電體 12a 而形成接片。雖未圖示，但露出於外裝體 30 之部分之正極接片 21 及負極接片 22 較好耐熱絕緣性熱收縮管等被覆。據此，可減低因

正極接片 21 及負極接片 22 與周邊設備或配線等接觸而漏電，對製品（例如汽車零件、尤其是電子設備等）造成影響之虞。

又，爲了將電流取出電池外部，亦可使用集電板。集電板係電性連接於集電體或導線上，且抽出至電池外裝體 30 之外部。構成集電板之材料並無特別限制，可使用過去使用作爲鋰離子蓄電池用之集電板之習知高導電性材料。集電板之構成材料較好爲例如鋁、銅、鈦、鎳、不鏽鋼（SUS）、該等之合金等之金屬材料，就輕量、耐腐蝕性及高導電性之觀點而言更好爲鎳、銅等。又，正極集電板與負極集電板可使用相同之材料，亦可使用不同之材料。

#### （外裝體）

外裝體 30，就例如小型化、輕量化之觀點而言，較好爲以薄膜狀之外裝材形成者。但，並不限於該等，可使用鋰離子蓄電池用外裝體所使用之過去習知之材料。亦即，亦可使用金屬罐盒。

又，就高輸出化或冷卻性能優異，可較好地利用於電動車、油電混合車之大型設備用電池中之觀點而言，可使用例如導熱性優異之高分子-金屬複合層合片。更具體而言，可使用以 PP、鋁、尼龍之順序層合而成之三層構造之層合薄膜等外裝材形成之外裝體。

#### （電池之形狀）

如上述，本實施形態之鋰離子蓄電池具有將正極與負極透過電解質層連接而成之電池元件（電極構造體）14經複數層層合而成之電池要件10。因此，具有將電池要件10收容於罐體或層合容器等之外裝體中之構造。

又，就鋰離子蓄電池之構造，電池要件大致分成具有將正極11、電解質層13及負極12捲繞而成之構造之捲繞型，及使正極11、電解質層13及負極12層合之構造之層合型，圖3之電池或雙極型電池具有層合型構造。又，依據電池盒之形狀或構造，亦有稱為所謂硬幣型電池、鈕扣電池、層合電池等。

#### [實施例]

以下以實施例及比較例更詳細說明本發明，但本發明並不受該等實施例之限制。

#### [1] 負極之製作

使用獨立控制方式之三元DC磁控濺鍍裝置（大和機器工業股份有限公司製造之組合濺鍍塗覆裝置，濺鍍槍-樣品間距離：約100mm）作為濺鍍裝置。使用該裝置，在由厚度 $20\mu\text{m}$ 之鎳箔所成之基板（集電體）上，以下述濺鍍及成膜條件，使負極活性物質合金之薄膜成膜。其結果，獲得具備具有表1所示組成之負極活性物質合金之薄膜之29種之負極樣品。

（1）靶材（高純度化學研究所股份有限公司製造，

純度：4N)

Si：直徑50.8mm，厚度3mm（貼附厚度2mm之無氧銅製之背襯板）

C：直徑50.8mm，厚度3mm（貼附厚度2mm之無氧銅製之背襯板）

Zn：直徑50.8mm，厚度3mm

(2) 成膜條件

空間壓力： $\sim 7 \times 10^{-6}$  Pa

濺鍍氣體種類：Ar（99.9999%以上）

濺鍍氣體導入量：10sccm

濺鍍壓力：30mTorr

DC電源：矽（185W）、碳（30~90W）、鋅（20~90W）

預濺鍍時間：1min

濺鍍時間：10min

基板溫度：室溫（25℃）

亦即，本實施例中係使用上述Si靶材、C靶材及Zn靶材，濺鍍時間固定為10分鐘，DC電源之功率分別在上述範圍內變化。如此，使無定型狀態之合金薄膜成膜於Ni基板上，獲得具備各種組成之合金薄膜之負極樣品。

此處，表示樣品製作之條件之數例時，樣品No.5（實施例）係DC電源1（Si靶材）設為185W，DC電源2（C靶材）設為60W，DC電源3（Zn靶材）設為30W。且，樣品No.22（比較例）係DC電源1（Si靶材）設為185W，DC電

源 2 ( C 靶材 ) 設為 45 W , DC 電源 3 ( Zn 靶材 ) 設為 0 W 。再者 , 樣品 No.26 ( 比較例 ) 係 DC 電源 1 ( Si 靶材 ) 設為 185 W , DC 電源 2 ( C 靶材 ) 設為 0 W , DC 電源 3 ( Zn 靶材 ) 設為 28 W 。

該等合金薄膜之成分組成示於表 1 及圖 1 。又 , 所得合金薄膜之分析係以下述分析法及分析裝置進行。

組成分析 : SEM-EDX 分析 ( 日立電子股份有限公司製造 ) , EPMA 分析 ( 日本電子股份有限公司製造 )

膜厚測定 ( 爲了算出濺鍍速率 ) : 膜厚計 ( 東京設備股份有限公司製造 )

膜狀態分析 : 拉曼分光測定 ( BRUKER 公司製造 )

## [2] 電池之製作

透過隔離膜使如上述獲得之各負極樣品與由鋰箔所成之對極 ( 正極 ) 予以對向後 , 注入電解液 , 藉此分別製作 IEC60086 所規定之 CR2032 型硬幣電池。又 , 鋰箔係使用本城金屬股份有限公司製造之鋰薄膜 , 且使用沖壓成直徑 15 mm 、厚度 200  $\mu$ m 者。又 , 隔離膜係使用 CELLGUARD 公司製造之 CELLGUARD 2400 。又 , 電解液係使用使  $\text{LiPF}_6$  ( 六氟化磷酸鋰 ) 以成爲 1M 濃度之方式溶解於以 1 : 1 之體積比混合碳酸伸乙酯 ( EC ) 與碳酸二乙酯 ( DEC ) 而成之混合非水溶劑中而成者。

## [3] 電池之充放電試驗

對如上述獲得之各電池進行充放電試驗。亦即，使用充放電試驗機，在設定成300K（27℃）之溫度之恆溫槽中進行充電及放電。又，充放電試驗機係使用北斗電工股份有限公司製造之HJ0501SM8A，且恆溫槽係使用ESPEC股份有限公司製造之PFU-3K。

接著，充電過程，亦即Li插入於評價對象的負極之過程中，以定電流·定電壓模式，以0.1mA自2V充電至10mV為止。隨後，放電過程，亦即Li自上述負極脫離之過程係以定電流模式，以0.1mA自10mV放電至2V為止。以上之充放電循環作為一次循環，重複其50次。其結果一併示於表1。表1中之「50次循環後之放電容量維持率（%）」係表示第50次循環之放電容量相對於第1次循環之放電容量的比例（（第50次循環之放電容量）／（第1次循環之放電容量）×100）。此外，「充放電效率」係表示放電容量相對於充電容量的比例（放電容量／充電容量×100）。又，充放電電容係表示對每合金重量算出之值。

【表1】

No.	負極活性物質成分(質量%)			初期充電 電容 (mAh/g)	50次循環後 之放電電容 維持率 (%)	初期 充放電 效率 (%)	區分
	Si	C	Zn				
1	53.40	2.60	44.00	1819	77	100	實施例
2	42.45	2.07	55.48	1668	74	98	實施例
3	35.22	1.72	63.06	1378	77	97	實施例
4	30.10	1.47	68.43	1221	72	97	實施例
5	51.95	30.37	17.68	1693	75	99	實施例
6	34.59	20.21	45.20	1326	78	98	實施例
7	29.63	17.32	53.05	1215	71	98	實施例
8	25.92	15.15	58.93	1129	74	98	實施例
9	39.85	46.59	13.57	1347	69	99	實施例
10	28.77	33.63	37.60	1103	79	98	實施例
11	25.26	29.53	45.21	1059	72	98	實施例
12	97.73	0.48	1.79	3099	48	89	比較例
13	84.44	0.41	15.15	2752	52	90	比較例
14	74.33	0.36	25.31	2463	53	89	比較例
15	82.56	15.93	1.51	2601	59	90	比較例
16	72.87	14.06	13.07	2483	68	90	比較例
17	65.22	12.58	22.20	2136	55	90	比較例
18	100.00	0.00	0.00	3232	47	91	比較例
19	95.36	4.64	0.00	3132	58	92	比較例
20	83.69	16.31	0.00	2778	64	91	比較例
21	71.96	28.04	0.00	2388	51	91	比較例
22	69.52	30.48	0.00	2370	68	91	比較例
23	67.24	32.76	0.00	2295	54	91	比較例
24	65.11	34.89	0.00	2240	32	87	比較例
25	63.11	36.89	0.00	2120	59	91	比較例
26	85.15	0.00	14.85	2618	76	88	比較例
27	80.83	0.00	19.17	2268	70	87	比較例
28	77.15	0.00	22.85	2123	74	87	比較例
29	73.97	0.00	26.03	2640	80	89	比較例

由表 1 可知，實施例之樣品編號 1~11 之電池之初期充放電效率及放電電容維持率之均衡性優異。尤其，如圖 2 所示，確認 Si 超過 25% 且未達 54%、C 超過 1% 且未達 34%、Zn 超過 17% 且未達 69% 之範圍內為良好。相對於此，比較例之樣品編號 12~29 之電池相較於實施例之電池，可知雖然初期充電容量大，但初期充放電效率及 / 或放電電容維持率顯著下降。

日本專利申請案特願 2011-50314 號（申請日：2011 年 3 月 8 日）及特願 2011-117073 號（申請日：2011 年 5 月 25 日）之全部內容引用於本文中。

以上，雖以實施例說明本發明之內容，但本發明並不受該等記載之限制，熟悉本技藝者應了解可進行各種變形及改良。

#### [產業上之可能利用性]

本發明係使用上述組成範圍之 Si-C-Zn 係三元合金作為電裝置用負極活性物質。因此，使用該負極活性物質之電裝置，例如鋰離子蓄電池一方面可保持其循環特性，一方面可提高初期充放電效率。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1 為顯示構成本發明之實施形態之電裝置用負極活性物質之 Si-C-Zn 系合金之組成範圍，以及對實施例中成膜之合金成分作圖之三元組成圖。

圖 2 為顯示構成本發明之實施形態之電裝置用負極活性物質之 Si-C-Zn 系合金之較佳組成範圍之三元組成圖。

圖 3 為顯示本發明之實施形態之鋰離子蓄電池之一例之概略剖面圖。

【主要元件符號說明】

- 1：鋰離子蓄電池
- 10：電池要件
- 11：正極
- 12：負極
- 12a：負極集電體
- 12b：負極活性物質層
- 13：電解質層
- 30：外裝體

**公告本****七、申請專利範圍：**

1. 一種電裝置用負極活性物質，其特徵為具有含有以質量比計為超過 25% 且未達 54% 之矽、超過 1% 且未達 47% 之碳、超過 13% 且未達 69% 之鋅，其餘部分為不可避免之雜質之合金。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電裝置用負極活性物質，其中前述合金以質量比計含有未達 34% 之碳及超過 17% 之鋅。

3. 一種電裝置用負極，其特徵為含有如申請專利範圍第 1 或 2 項之負極活性物質。

4. 一種電裝置，其特徵為含有如申請專利範圍第 1 或 2 項之負極活性物質。

5. 一種電裝置，其特徵為含有如申請專利範圍第 3 項之負極。

6. 如申請專利範圍第 4 或 5 項之電裝置，其為鋰離子蓄電池。

圖 1

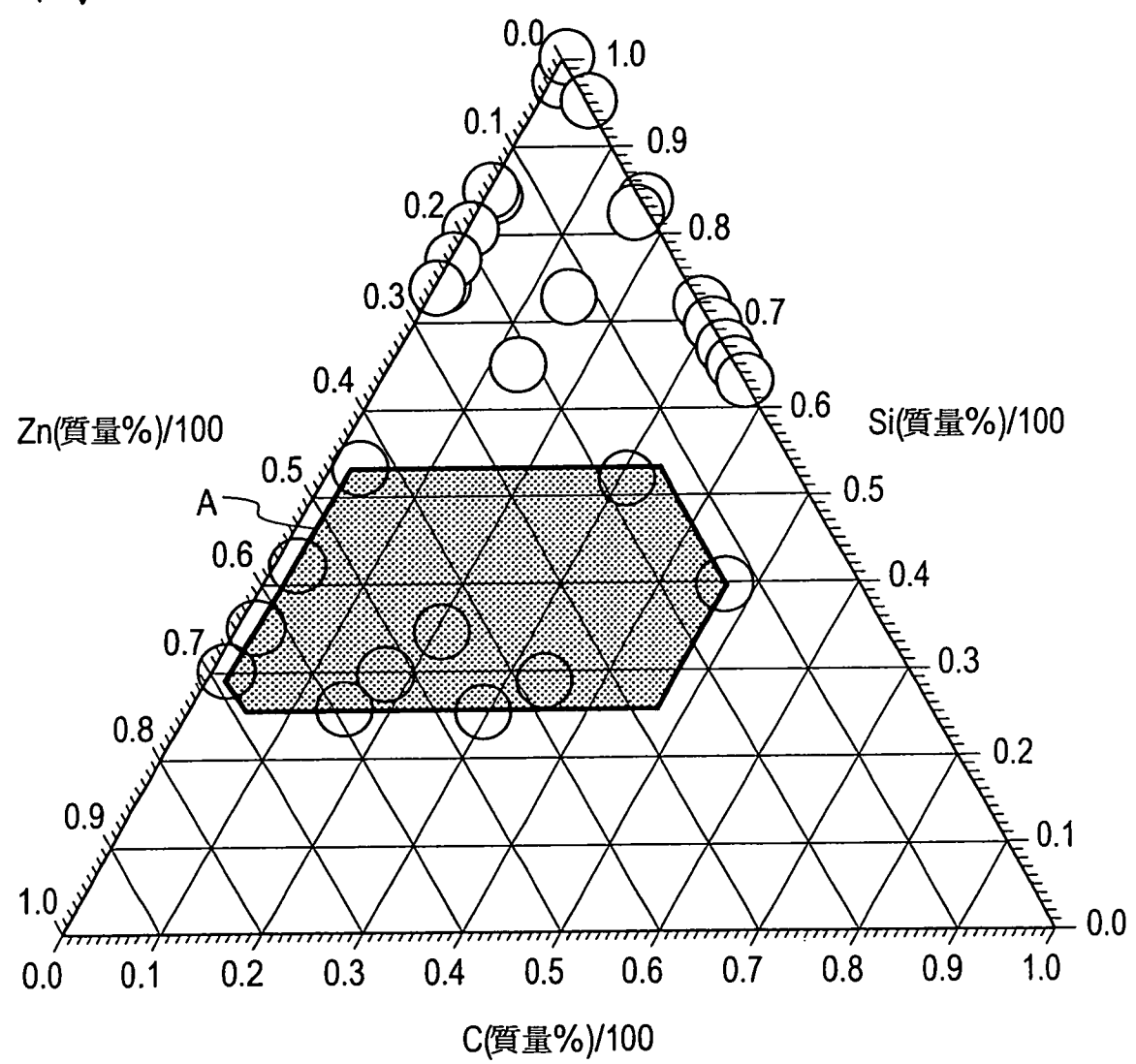


圖2

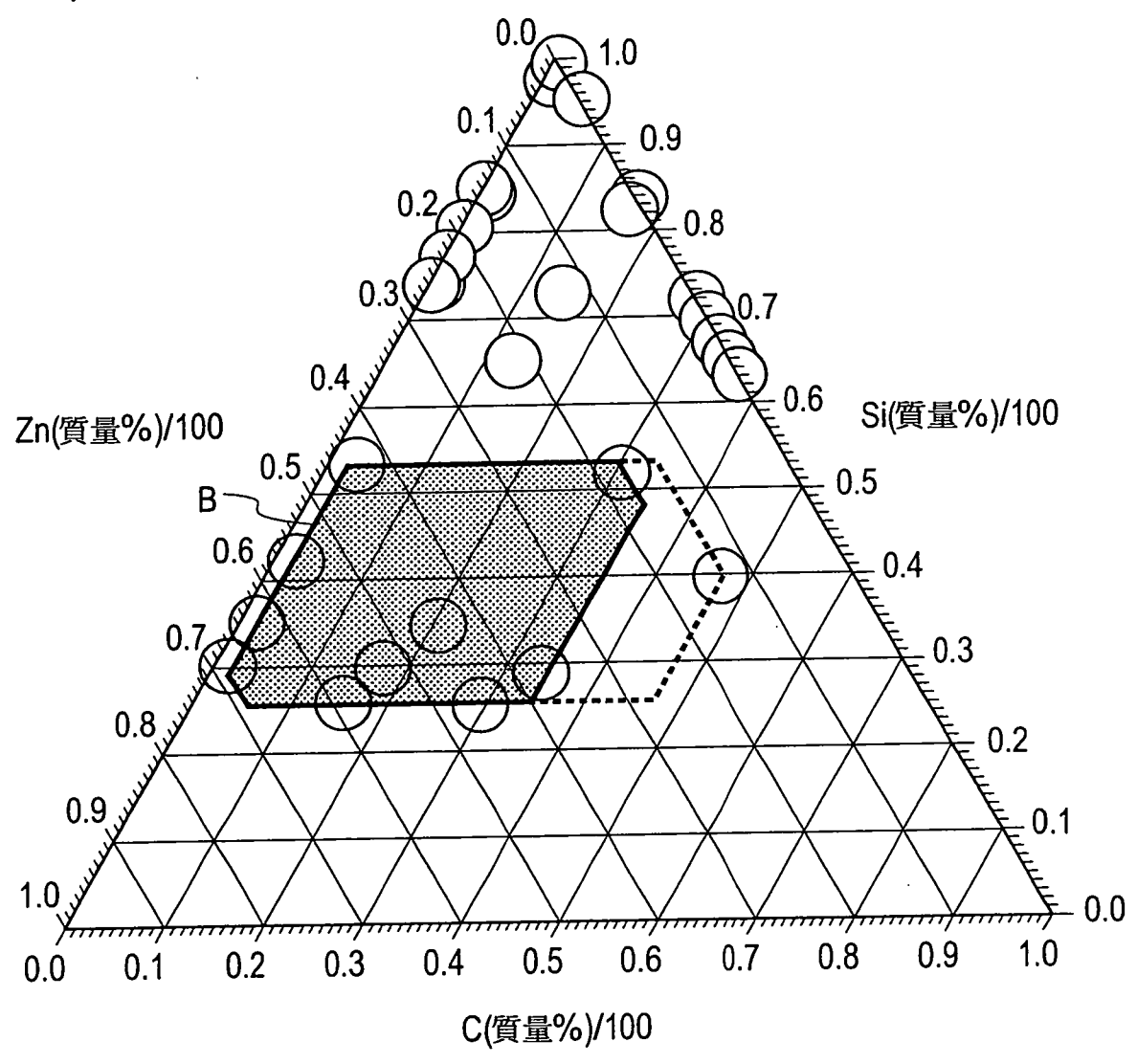


圖3

