

(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  
2023年4月6日(06.04.2023)



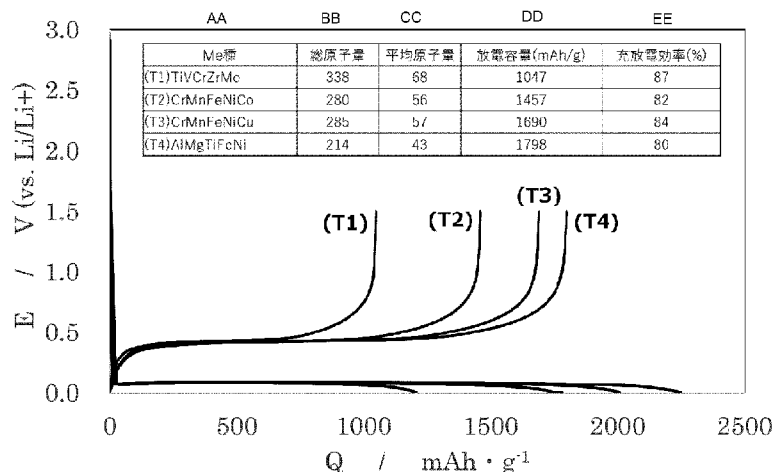
(10) 国際公開番号

WO 2023/053887 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/033672
- (22) 国際出願日: 2022年9月8日(08.09.2022)
- (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 2021-157912 2021年9月28日(28.09.2021) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番6-1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 沖 雪 尋 (OKI Yukihiro). 浅野 和子 (ASANO Kazuko). 名倉 健祐 (NAKURA Kensuke). 日比野 光宏(HIBINO Mitsuhiro).
- (74) 代理人: 弁理士法人河崎特許事務所 (KAWASAKI & PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用負極活物質および二次電池



AA Me type  
 BB Total atomic weight  
 CC Average atomic weight  
 DD Discharge capacity (mAh/g)  
 EE Charge/discharge efficiency (%)

(57) Abstract: This negative electrode active material for a secondary battery includes a composite material containing a silicide phase and a silicon phase. The silicide phase includes an intermetallic compound of a silicon element and a metal element Me other than the silicon element. The metal element Me contains at least N types of constituent elements Mi (i = 1 to N, 5 ≤ N). When the mole fraction of the at least N types of constituent elements Mi is defined as Ci, the condition represented by formula: 1.5 < -ΣCi · InCi is satisfied.



WO 2023/053887 A1

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

(57) 要約: シリサイド相と、シリコン相と、を含む複合材料を含み、前記シリサイド相は、ケイ素元素と、ケイ素元素以外の金属元素  $M_e$  と、の金属間化合物を含み、前記金属元素  $M_e$  は、 $N$  種以上の構成元素  $M_i$  ( $i = 1 \sim N$ 、 $5 \leq N$ ) を含み、前記  $N$  種以上の構成元素  $M_i$  のモル分率を  $C_i$  とするとき、式:  $1. 5 < -\sum C_i \cdot \ln C_i$  で表される条件が満たされる、二次電池用負極活物質。

## 明 細 書

発明の名称：二次電池用負極活物質および二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、主として、二次電池用負極活物質に関する。

### 背景技術

[0002] 非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池は、高電圧かつ高エネルギー密度を有するため、小型民生用途、電力貯蔵装置および電気自動車の電源として期待されている。電池の高エネルギー密度化が求められる中、理論容量密度の高い負極活物質として、リチウムと合金化するケイ素（シリコン）を含む合金系材料の利用が期待されている（例えば特許文献1）。

[0003] 特許文献1は、実質的に非化学論量比組成の非晶質M・A・X合金からなる粒子を含有するリチウム二次電池の負極用電極材であって、上記式M・A・Xについて、Mは、Si、Ge、及びMgから成る群から選ばれる少なくとも一種の元素を示し、Aは、遷移金属元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素を示し、Xは、O、F、N、Ba、Sr、Ca、La、Ce、P、S、Se、Te、B、Bi、Sb、Al、In、及びZnからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を示し、上記非晶質M・A・X合金の構成要素Mの含量は、 $(M+A+X) = 20 \sim 80$ 原子%である負極用電極材を提案している。

[0004] 特許文献2は、一般式(1)： $A_aSi_bM_cT_dX_eR_f$ で表される結晶質の合金を含むことを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料であって、AはMg、Ca及びSrよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素、MはCo、Ni、Fe、Cu、Mn、V及びCrよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素で、TはTi、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo及びWよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素で、XはSn、Al、Sb、Zn及びInよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Rは希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、a、b、c、d、e、fは、それぞれ、 $a+b+$

$c + d + e + f = 100$ 原子%、 $10 \leq a \leq 50$ 、 $35 \leq b \leq 65$ 、 $0 < c \leq 30$ 、 $0 \leq d \leq 10$ 、 $0 \leq e \leq 25$ 、 $0 \leq f \leq 20$ を示す負極材料を提案している。

[0005] 特許文献3は、Liと合金化しない金属元素と、Siとの合金からなる非水電解質二次電池用負極活物質であって、前記Liと合金化しない金属元素の割合が、原子比で15原子%以上35原子%以下であり、CuK $\alpha$ 線によるX線回折測定において、回折角 $2\theta$ が $20 \sim 60^\circ$ の範囲には、前記合金の成分に起因する、半値幅が $1.5^\circ$ 以下となる回折ピークを有していないことを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質を提案している。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2000/017949号（特許第3733292号明細書）

特許文献2：特開2005-100876号公報（特許第4703110号明細書）

特許文献3：国際公開第2015/060443号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 一方、特許文献1～3が提案するような合金系材料は、リチウムイオンの挿入と脱離（充放電）に伴う体積変化が大きいことが知られている。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一側面は、シリサイド相と、シリコン相と、を含む複合材料を含み、前記シリサイド相は、ケイ素元素と、ケイ素元素以外の金属元素Meと、の金属間化合物を含み、前記金属元素Meは、N種以上の構成元素Mi（ $i = 1 \sim N$ 、 $5 \leq N$ ）を含み、前記N種以上の構成元素Miのモル分率をCiとすると、式： $1.5 < -\sum C_i \cdot \ln C_i$ で表される条件が満たされる、二次電池用負極活物質に関する。

[0009] 本発明の別の側面は、正極と、負極と、電解質と、を備え、前記負極は、上記の二次電池用負極活物質を含む、二次電池に関する。

### 発明の効果

[0010] 本発明は、リチウムイオンの挿入と脱離に伴う体積変化が小さい二次電池用負極活物質を提供する。

本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例のセルの充放電カーブを示す図である。

[図2]負極活物質のS i含有量の異なるセルの充放電カーブを示す図である。

[図3]負極活物質のX線回折パターンを示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0012] 以下、本開示の実施形態について例を挙げて説明するが、本開示は以下で説明する例に限定されない。以下の説明では、具体的な数値、材料等を例示する場合があるが、本開示の効果が得られる限り、他の数値、材料等を適用してもよい。なお、本開示に特徴的な部分以外の構成要素には、公知の二次電池の構成要素を適用してもよい。この明細書において、「数値A～数値Bの範囲」という場合、当該範囲には数値Aおよび数値Bが含まれる。以下の説明において、特定の物性や条件などに関する数値の下限と上限とを例示した場合、下限が上限以上とならない限り、例示した下限のいずれかと例示した上限のいずれかを任意に組み合わせることができる。複数の材料が例示される場合、その中から1種を選択して単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0013] また、本開示は、添付の特許請求の範囲に記載の複数の請求項から任意に選択される2つ以上の請求項に記載の事項の組み合わせを包含する。つまり、技術的な矛盾が生じない限り、添付の特許請求の範囲に記載の複数の請求項から任意に選択される2つ以上の請求項に記載の事項を組み合わせること

ができる。

[0014] 二次電池には、少なくともリチウムイオン電池などの非水電解質二次電池、全固体電池などが含まれる。

[0015] [複合材料]

本発明の実施形態に係る二次電池用負極活物質は、シリサイド相と、シリコン相と、を含む複合材料を含む。シリサイド相とは、シリサイドで構成される相 ( p h a s e ) であり、シリコン相とは、シリコン (ケイ素元素) で構成される相である。

[0016] 本実施形態に係るシリサイド相には、5種以上のシリサイドが混在して含まれている。具体的には、シリサイド相は、ケイ素元素と、ケイ素元素以外の金属元素M<sub>e</sub>との金属間化合物を含む。金属元素M<sub>e</sub>は、N種以上の構成元素M<sub>i</sub> ( i = 1 ~ N、5 ≤ N ) を含む。

[0017] ここで、N種以上の構成元素M<sub>i</sub>のモル分率をC<sub>i</sub>とするとき (ただし $\sum C_i = 1$ )、

$$\text{式: } 1.5 < -\sum C_i \cdot \ln C_i$$

で表される条件が満たされる。

[0018] 以下、上記式 (  $1.5 < -\sum C_i \cdot \ln C_i$  ) が満たされる条件をハイエントロピー条件とも称する。このとき、N種以上の構成元素M<sub>i</sub>の状態を表すエントロピーSは、 $S = -R \sum C_i \cdot \ln C_i$ で示され、 $S > 1.5 R$ が満たされる。Rは気体定数 ( J / ( m o l · K ) ) である。

[0019] シリサイド相において、金属元素M<sub>e</sub>のN種以上の構成元素M<sub>i</sub>がハイエントロピー条件を満たす場合、シリサイド相の機械的強度が顕著に高くなる傾向がある。シリサイド相とシリコン相とを含む複合材料において、シリコン相がリチウムイオンの挿入と脱離に伴って大きく体積変化しようとするとき、シリサイド相によって複合材料の体積変化が顕著に抑制される。

[0020] 複合材料におけるケイ素元素の含有率は、例えば50原子%よりも多く、70原子%以上でもよく、75原子%以上でもよい。複合材料におけるケイ素元素の含有率が大きいほど、容量は大きくなる。一方、複合材料における

ケイ素元素以外の金属元素 $M_e$ の含有率は、10原子%以上が望ましく、20原子%以上でもよい。これにより、複合材料に相当量のシリサイド相が確保されるため、複合材料の体積変化がより顕著に抑制される。原子比 $S_i : M_e = 1 : 1$ の場合、複合材料のほとんどがシリサイド相になると考えられ、容量は小さくなる。一方、原子比 $S_i : M_e = (3 \sim 4) : 1$ の場合、複合材料中に十分量のシリコン相が確保され、例えば $1380 \text{ mA/g} \sim 1640 \text{ mAh/g}$ の容量が確保され得る。

[0021] N種以上の構成元素 $M_i$ の原子量の平均値（平均原子量）は、例えば60以下である。平均原子量が小さいほど、複合材料の質量当たりの容量密度が高くなり、負極活物質として有望である。平均原子量が60以下であれば、複合材料は、例えば $S_iO$ （ケイ素酸化物）よりも高い容量密度を達成し得る。ただし、充放電効率を高める観点からは、平均原子量が、例えば50以上であることが望ましい。理由は明白ではないが、平均原子量が大きいほど、複合材料の充放電効率は高くなる傾向がある。

[0022] 平均原子量は、N種以上の構成元素 $M_i$ の原子量を $A_i$ 、モル分率を $C_i$ とすると、 $\sum A_i \cdot C_i$ で表される。

[0023] N種以上の構成元素 $M_i$ は、それぞれ $M_i S_i$ および $M_i S_{i2}$ の少なくとも一方に含まれていてもよい。換言すれば、シリサイド相は、 $M_e S_i$ 、 $M_e S_{i2}$ などの金属間化合物で構成されていてもよい。

[0024] N種以上の構成元素 $M_i$ の実質的に全てが金属間化合物を形成していることが望ましい。この場合、複合材料におけるN種以上の構成元素 $M_i$ の単体の含有率は、合計でも1質量%以下もしくは $10,000 \text{ ppm}$ 以下であり、実質的に0質量%であってもよい。このようにハイエントロピー条件を満たす構成元素 $M_i$ の全てが金属間化合物を形成していることが、シリサイド相の強度を高める上で望ましい。

[0025] N種以上の構成元素 $M_i$ は、いずれも長周期型周期表の第4周期以下の原子量を有する元素であってもよい。この場合、N種以上の構成元素 $M_i$ の平均原子量が比較的小さくなり、複合材料の容量密度を高めやすくなる。

- [0026] N種以上の構成元素M<sub>i</sub>は、例えば、Al、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、CuおよびMoからなる群より選択される少なくとも5種であってもよい。
- [0027] N種以上の構成元素M<sub>i</sub>は、いずれも原子量29（Cu）以下の元素であってもよい。この場合、N種以上の構成元素M<sub>i</sub>の平均原子量が更に小さくなり、複合材料の容量密度を更に高めやすくなる。
- [0028] N種以上の構成元素M<sub>i</sub>は、Al、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、NiおよびCuからなる群より選択される少なくとも5種であってもよい。
- [0029] N種以上の構成元素M<sub>i</sub>は、いずれも遷移金属であってもよい。この場合、複合材料の充放電効率を高めやすくなる。
- [0030] N種以上の構成元素M<sub>i</sub>は、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、NiおよびCuからなる群より選択される少なくとも5種であってもよい。
- [0031] 複合材料の組成は、例えば、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP）により測定することができる。例えば、複合材料の試料を、加熱した酸溶液（例えば、フッ化水素酸、硝酸および硫酸の混酸）中で全溶解し、溶液残渣を濾過して除去した後、ICPで分析して、各元素のスペクトル強度を測定する。続いて、市販されている元素の標準溶液を用いて検量線を作成し、複合材料に含まれる各元素の含有量を算出する。
- [0032] 複合材料がシリサイド相とシリコン相とを含むことは、複合材料の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で撮影し、観察することにより確認することができる。複合粒子の断面観察は、例えば、以下の手法により行うことができる。まず、複合材料の粒子が充填された熱硬化性樹脂の硬化物を形成する。硬化物の断面をクロスセクションポリッシャ（CP）を用いて形成し、SEMで観察する。また、複合材料の粒子の断面について、エネルギー分散型X線（EDX）による元素マッピング分析を行うことで、シリサイド相とシリコン相の定量分析と定性分析が可能である。

[0033] また、N種以上の構成元素M<sub>i</sub>の実質的に全てが金属間化合物を形成しており、当該金属元素の単体の含有率が実質的に0質量%であることは、複合材料のX線回折測定を行うことで確認することができる。

[0034] [複合材料の製造方法]

複合材料は、原料である各元素の金属塊を、所定の原子比になるように秤量し、同時に溶解させて溶湯にした後、溶湯を冷却することにより製造することができる。原料の溶解は、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中で、アーク溶解炉を用いて行うことが望ましい。溶湯を冷却すると、所望の組成を有する複合材料が金属塊として得られる。

[0035] 溶湯を冷却して得られた金属塊内では、シリサイド（金属間化合物）の結晶化が十分に進行していない場合がある。よって、 $2.0 \times 10^{-3}$  Pa以下の減圧もしくは真空雰囲気中で金属塊を加熱し、アニールすることが望ましい。アニール時の加熱温度は、特に限定されないが、600℃以上、900℃以下としてもよい。アニール時の加熱時間は、特に限定されないが、10時間以上、120時間以下としてもよい。

[0036] [二次電池]

本発明の実施形態に係る二次電池は、正極と、負極と、電解質とを備え、負極は、上記複合材料を負極活物質の少なくとも一部として含む。以下、二次電池について、リチウムイオン二次電池を例として詳細に説明する。

[0037] [負極]

負極は、負極集電体と、負極集電体の表面に担持された負極合剤層とを備えてもよい。負極合剤層は、負極合剤を分散媒に分散させた負極スラリーを、負極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。

[0038] 負極合剤は、負極活物質の必須成分として上記複合材料を含み、任意成分として、結着剤、導電剤、増粘剤等を含むことができる。

[0039] 負極活物質は、複合材料以外に、更に、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する材料を含んでもよい。そのような材料としては、特に限定

されないが、炭素材料を挙げることができる。炭素材料としては、例えば、黒鉛、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）等が例示できる。

[0040] 負極集電体としては、無孔の導電性基板（金属箔等）、多孔性の導電性基板（メッシュ体、ネット体、パンチングシート等）が使用される。負極集電体の材質としては、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金等が例示できる。

[0041] 結着剤としては、樹脂材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）等のフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂；アラミド樹脂等のポリアミド樹脂；ポリイミド、ポリアミドイミド等のポリイミド樹脂；ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、エチレン-アクリル酸共重合体等のアクリル樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル等のビニル樹脂；ポリビニルピロリドン；ポリエーテルサルフォン；スチレン-ブタジエン共重合ゴム（S B R）等のゴム状材料等が例示できる。結着剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0042] 導電剤としては、例えば、アセチレンブラック等のカーボン類；炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維類；フッ化カーボン；アルミニウム等の金属粉末類；酸化亜鉛やチタン酸カリウム等の導電性ウイスキー類；酸化チタン等の導電性金属酸化物；フェニレン誘導体等の有機導電性材料等が例示できる。導電剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0043] 増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（C M C）およびその変性体（N a 塩等の塩も含む）、メチルセルロース等のセルロース誘導体（セルロースエーテル等）；ポリビニルアルコール等の酢酸ビニルユニットを有するポリマーのケン化物；ポリエーテル（ポリエチレンオキシド等のポリアルキレンオキサイド等）等が挙げられる。増粘剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

## [0044] [正極]

正極は、正極集電体と、正極集電体の表面に担持された正極合剤層とを備えてもよい。正極合剤層は、正極合剤を分散媒に分散させた正極スラリーを、正極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。

[0045] 正極合剤は、必須成分として、正極活物質を含み、任意成分として、結着剤、導電剤等を含むことができる。

[0046] 正極活物質としては、例えば、リチウム含有複合酸化物を用いることができる。例えば、 $\text{Li}_a\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Ni}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Me}_{1-b}\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b}\text{Me}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{Me}_b\text{O}_4$ 、 $\text{LiMePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MePO}_4\text{F}$  (Meは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、Bからなる群より選択される少なくとも1種である。)が挙げられる。ここで、 $a=0\sim 1.2$ 、 $b=0\sim 0.9$ 、 $c=2.0\sim 2.3$ である。なお、リチウムのモル比を示すa値は、充放電により増減する。

[0047] 結着剤および導電剤としては、負極について例示したものと同様のものが使用できる。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛を用いてもよい。

[0048] 正極集電体の形状および厚みは、負極集電体に準じた形状および範囲からそれぞれ選択できる。正極集電体の材質としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン等が例示できる。

## [0049] [電解質]

電解質は、溶媒と、溶媒に溶解したリチウム塩と、を含む。電解質中のリチウム塩の濃度は、例えば、 $0.5\text{ mol/L}$ 以上、 $2\text{ mol/L}$ 以下が好ましい。リチウム塩濃度を上記範囲とすることで、イオン伝導性に優れ、適度の粘性を有する電解質を得ることができる。ただし、リチウム塩濃度は上記に限定されない。

[0050] 溶媒は、水系溶媒若しくは非水溶媒を用いる。非水溶媒としては、例えば

、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、鎖状カルボン酸エステル等が用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）等が挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）等が挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトン（GBL）、 $\gamma$ -バレロラクトン（GVL）等が挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル等が挙げられる。非水溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0051] リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、ホウ酸塩類、イミド塩類等が挙げられる。イミド塩類としては、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等が挙げられる。リチウム塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0052] [セパレータ]

通常、正極と負極との間には、セパレータを介在させることが望ましい。セパレータは、イオン透過度が高く、適度な機械的強度および絶縁性を備えている。セパレータとしては、微多孔薄膜、織布、不織布等を用いることができる。セパレータの材質としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンが好ましい。

[0053] 二次電池の構造の一例としては、電極群と電解質とが外装体に収容された構造が挙げられる。電極群は、正極および負極がセパレータを介して巻回された巻回型でもよく、正極および負極がセパレータを介して積層された積層型でもよく、他の形態でもよい。二次電池は、円筒型、角型、コイン型、ボ

タン型、ラミネート型等、いずれの形態であってもよい。

[0054] 以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0055] <実施例1>

[複合材料の製造]

原子比Si : Me = 4 : 1 (すなわちSi含有率は80原子%)であり、Meの構成元素が等モルのTi、V、Cr、ZrおよびMoの5種類の遷移金属であり、Meの平均原子量が68であり、ハイエントロピー条件を満たす複合材料を調製した。具体的には、原料をアーク溶解炉内の水冷された銅ハース上に投入し、アーク溶解炉内をアルゴン雰囲気で置換し、アーク溶解法によって原料を溶解および急冷させ、ポタン型の金属塊を得た。なお、水冷された銅ハース上に接する面は常に冷却状態にあるため、アークの照射を停止させると瞬時に試料は冷却される。得られた金属塊を炉内で反転棒を用いて反転させ、再度アーク溶解法によって溶解および急冷し、更に反転させて溶解および急冷する工程を5回繰り返す、複合材料の金属塊を得た。次に、得られた金属塊を $2.0 \times 10^{-3}$  Pa以下の真空の石英管内に封入し、800°Cで48時間アニールし、十分に結晶化を進行させた。アニール後の金属塊を乳鉢で25~45 μmの粒子サイズに粉砕し、負極活物質として使用した。

[0056] [負極の作製]

複合材料と、カーボンブラックと、SBRと、CMCとを、95 : 0.5 : 1.5 : 3.0の質量比で含む負極合剤を適量の水と混合し、負極スラリーを調製した。次に、銅箔の表面に1 m<sup>2</sup>当りの負極合剤の質量が150 gとなるように負極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、銅箔の片面に、密度2 g / c m<sup>3</sup>の負極合剤層が形成された極板を作製した。極板を直径12.5 mmの円形に打ち抜き、負極として使用した。

[0057] [対極の作製]

厚さ300 μmの金属リチウム箔を直径17 mmの円形に打ち抜き、対極

を作製した。

[0058] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを1：3の体積比で含む混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を $1.0\text{ mol/L}$ 濃度で溶解して非水電解質を調製した。

[0059] [コイン形セルの作製]

開口を有するステンレス鋼製の有底のセルケースを準備し、その内側に負極とセパレータをこの順に配置した。セパレータには、厚み $0.45\text{ mm}$ のポリフェニレンサルファイド（PPS）製の不織布を用いた。一方、周縁部にポリプロピレン製のガスケットが配されたステンレス鋼製の封口板を準備し、その内面に対極のリチウム箔を貼り付けた。セルケースの内部に電解液を注入した後、セルケースの開口を封口板で塞いでセルA1を完成させた。セルサイズは直径 $20\text{ mm}$ 、厚さ $3.2\text{ mm}$ とした。

[0060] [充放電カーブ]

組み立て後のセルA1について、 $25^\circ\text{C}$ で、 $0.1\text{ mA}$ で $0.01\text{ V}$ まで負極に充電を行い、引き続き $1.5\text{ V}$ まで負極を放電させた。このときの第1回目の充放電カーブを図1に示す。また、第1回目の放電容量と、充電容量に対する放電容量の割合（充放電効率）を表1に示す。図1および表1より、セルA1が $1047\text{ mAh/g}$ の容量密度を有することがわかる。また、充放電効率は高く、 $87\%$ であった。

[0061] <実施例2>

実施例1と同様の方法で、原子比 $\text{Si}:\text{Me}=4:1$ であり、 $\text{Me}$ の構成元素が等モルの $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ および $\text{Co}$ の5種類の遷移金属であり、 $\text{Me}$ の平均原子量が $56$ であり、ハイエントロピー条件を満たす複合材料を調製し、セルA2を組み立て、評価した。このときの第1回目の充放電カーブを図1に示す。また、第1回目の放電容量と、充電容量に対する放電容量の割合（充放電効率）を表1に示す。図1および表1より、セルA2が $1457\text{ mAh/g}$ の容量密度を有することがわかる。また、充放電効率は

82%であった。

[0062] <実施例3>

実施例1と同様の方法で、原子比Si:Me=4:1であり、Meの構成元素が等モルのCr、Mn、Fe、NiおよびCuの5種類の遷移金属であり、Meの平均原子量が57であり、ハイエントロピー条件を満たす複合材料を調製し、セルA3を組み立て、評価した。このときの第1回目の充放電カーブを図1に示す。また、第1回目の放電容量と、充電容量に対する放電容量の割合（充放電効率）を表1に示す。図1および表1より、セルA3が1690mAh/gの容量密度を有することがわかる。また、充放電効率は84%であった。

[0063] <実施例4>

実施例1と同様の方法で、原子比Si:Me=4:1であり、Meの構成元素が等モルのAl、Mg、Ti、FeおよびNiの5種類の遷移金属であり、Meの平均原子量が57であり、ハイエントロピー条件を満たす複合材料を調製し、セルA4を組み立て、評価した。このときの第1回目の充放電カーブを図1に示す。また、第1回目の放電容量と、充電容量に対する放電容量の割合（充放電効率）を表1に示す。図1および表1より、セルA4が1798mAh/gの容量密度を有することがわかる。また、充放電効率は80%であった。

[0064] [表1]

セル	複合材料 (25~45 μm)	平均原子量	放電容量 (mAh/g)	充放電効率 (%)
A1	Si <sub>20</sub> TiVCrZrMo	68	1047	87
A2	Si <sub>20</sub> CrMnFeNiCo	56	1457	82
A3	Si <sub>20</sub> CrMnFeNiCu	57	1690	84
A4	Si <sub>20</sub> AlMgTiFeNi	43	1798	80

[0065] <実施例5>

アニール後の金属塊を乳鉢で25 μm以下の粒子サイズに粉砕して用いたこと以外、実施例1と同様の方法で、原子比Si:Me=3:1（すなわちSi含有率は75原子%）であり、Meの組成が実施例2と同じ複合材料を

調製し、セルA5を組み立て、評価した。第1回目の放電容量と、充電容量に対する放電容量の割合（充放電効率）を表2に示す。

[0066] <実施例2A>

アニール後の金属塊を乳鉢で $25\mu\text{m}$ 以下の粒子サイズに粉砕して用いたこと以外、実施例2と同様にセルA22を組み立て、評価した。第1回目の放電容量と、充電容量に対する放電容量の割合（充放電効率）を表2に示す。

[0067] [表2]

セル	複合材料 ( $25\mu\text{m}$ 以下)	平均原子量	放電容量 (mAh/g)	充放電効率 (%)
A22	$\text{Si}_{20}\text{CrMnFeNiCo}$	56	1640	83.4
A5	$\text{Si}_{15}\text{CrMnFeNiCo}$	56	1383	84.5

[0068] 図2に、セルA22およびセルA5の充放電カーブを対比して示す。原子比 $\text{Si}:\text{Me}=3:1$ の場合にも十分に高容量な複合材料が得られている。また、原子比 $\text{Si}:\text{Me}=4:1$ の場合、原子比 $\text{Si}:\text{Me}=3:1$ の場合よりも容量が顕著に大きくなっている。一方、シリコン相の含有率が低い方が充放電効率は優れている。

[0069] なお、表1、図1のセルA2と、表2、図2のセルA22の容量の差は、粒子サイズの違いによるものと考えられる。粒子サイズが小さいほど、容量の利用率が高くなるものと考えられる。

[0070] [X線回折分析]

実施例2、5のX線回折分析で得られたX線回折パターンを図3に示す。X線回折パターンには、シリコン相に帰属されるピークとシリサイドに帰属されるピークだけが観測され、金属元素 $\text{Me}$ の構成元素 $\text{Mi}$ の単体に帰属されるピークは観測できない。このデータから、金属元素 $\text{Me}$ の構成元素 $\text{Mi}$ の全てが金属間化合物を形成していることが理解できる。

[0071] また、実施例2の複合材料の断面を既述の方法でSEM観察したところ、複合材料が実質的にシリサイド相とシリコン相のみ構成されていることが確認できた。更に、実施例1～5の複合材料は、シリサイドとしては非常に硬

度が高く、体積変化を生じにくい物性を有することが確かめられた。

### 産業上の利用可能性

[0072] 本発明に係る二次電池用負極活物質は、モバイル用途（電気自動車、移動体通信機器、携帯電子機器等）に用いる二次電池用負極活物質として有力である。

## 請求の範囲

- [請求項1] シリサイド相と、シリコン相と、を含む複合材料を含み、  
前記シリサイド相は、ケイ素元素と、ケイ素元素以外の金属元素M<sub>e</sub>と、の金属間化合物を含み、  
前記金属元素M<sub>e</sub>は、N種以上の構成元素M<sub>i</sub>（ $i = 1 \sim N$ 、 $5 \leq N$ ）を含み、  
前記N種以上の構成元素M<sub>i</sub>のモル分率をC<sub>i</sub>とすると、  
式： $1.5 < -\sum C_i \cdot \ln C_i$   
で表される条件が満たされる、二次電池用負極活物質。
- [請求項2] 前記複合材料におけるケイ素元素の含有率が50原子%よりも多い、請求項1に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項3] 前記N種以上の構成元素M<sub>i</sub>の原子量の平均値が60以下である、請求項1または2に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項4] 前記N種以上の構成元素M<sub>i</sub>は、それぞれM<sub>i</sub>S<sub>i</sub>およびM<sub>i</sub>S<sub>i</sub><sub>2</sub>の少なくとも一方に含まれている、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項5] 前記複合材料における前記N種以上の構成元素M<sub>i</sub>の単体の含有率が、1質量%以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項6] 前記N種以上の構成元素M<sub>i</sub>が、いずれも長周期型周期表の第4周期以下の原子量を有する元素である、請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項7] 前記N種以上の構成元素M<sub>i</sub>が、いずれも原子量29（Cu）以下の元素である、請求項1～6のいずれか1項に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項8] 前記N種以上の構成元素M<sub>i</sub>が、いずれも遷移金属である、請求項1～7のいずれか1項に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項9] 前記N種以上の構成元素M<sub>i</sub>が、Al、Mg、Ti、V、Cr、M

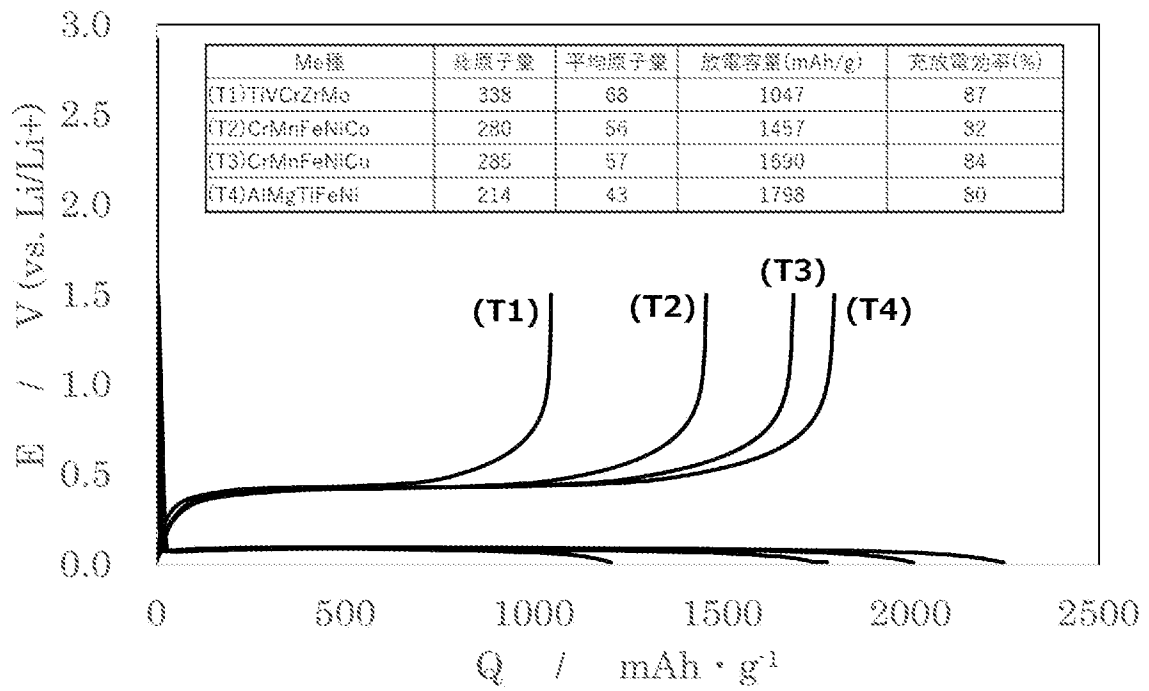
n、Fe、Co、Ni、CuおよびMoからなる群より選択される少なくとも5種である、請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池用負極活物質。

[請求項10] 前記N種以上の構成元素Miが、Al、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、NiおよびCuからなる群より選択される少なくとも5種である、請求項1～7のいずれか1項に記載の二次電池用負極活物質。

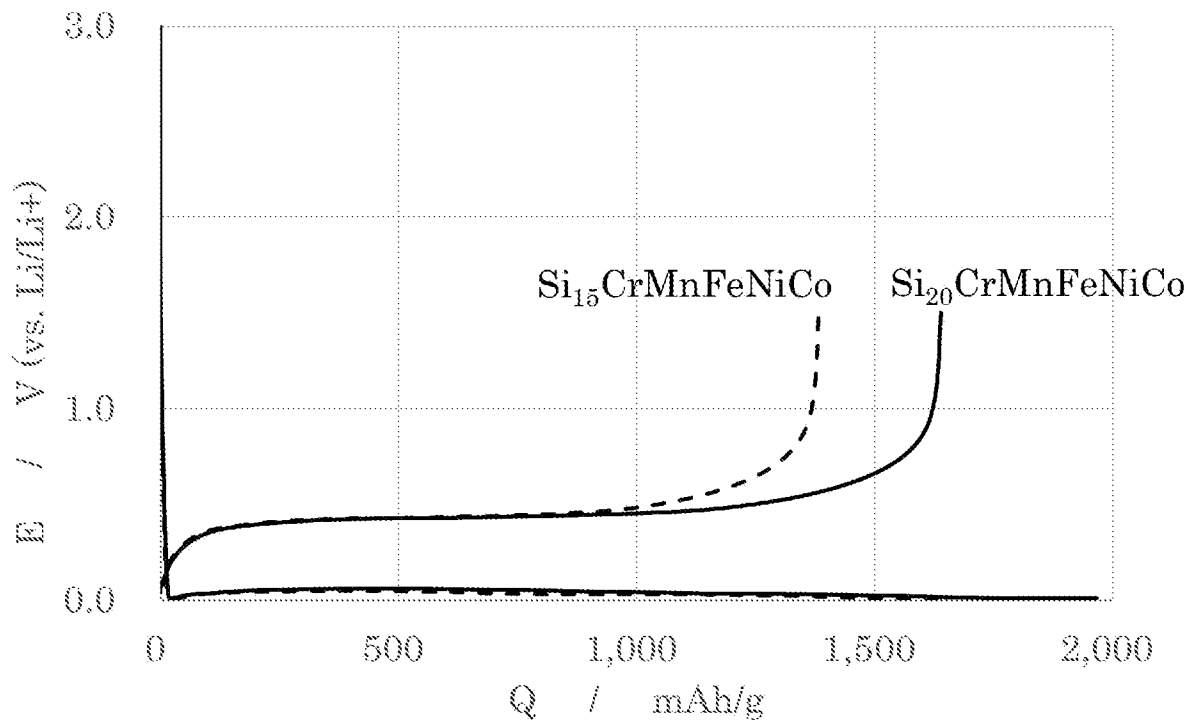
[請求項11] 前記N種以上の構成元素Miが、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、NiおよびCuからなる群より選択される少なくとも5種である、請求項1～8のいずれか1項に記載の二次電池用負極活物質。

[請求項12] 正極と、負極と、電解質と、を備え、  
前記負極は、請求項1～11のいずれか1項に記載の二次電池用負極活物質を含む、二次電池。

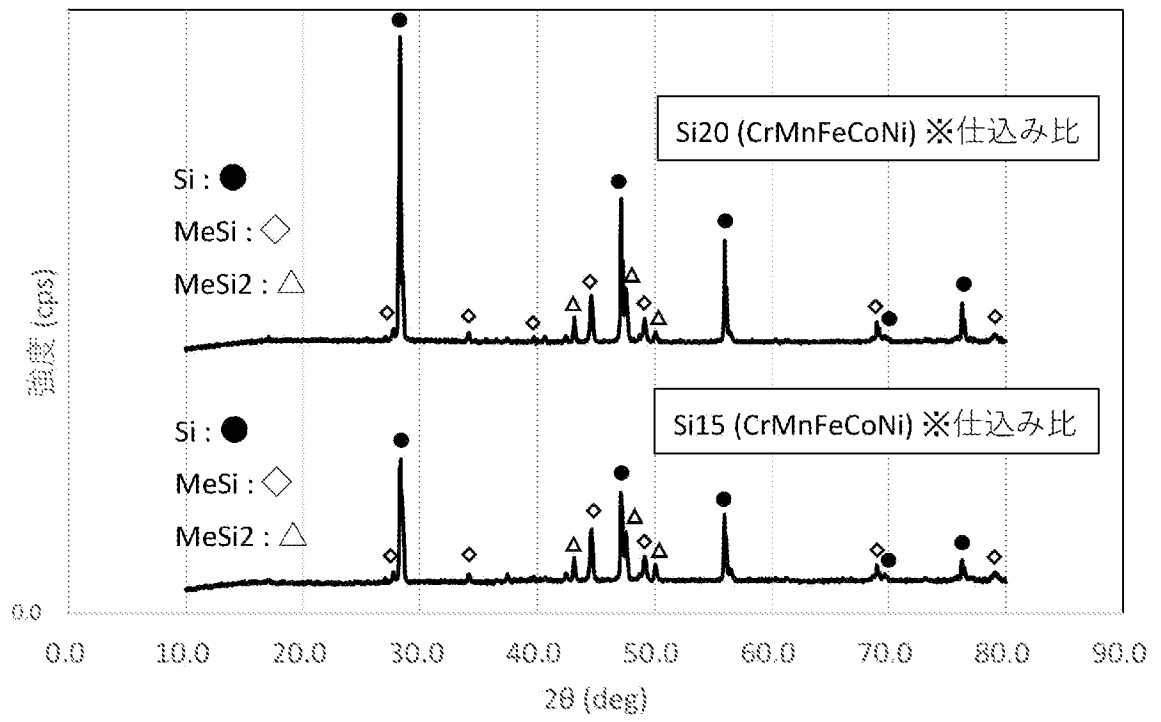
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/033672

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 A		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/38; H01M4/36		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2015/137034 A1 (SANYO SPECIAL STEEL CO LTD) 17 September 2015 (2015-09-17) claims, paragraphs [0034]-[0042], [0057]-[0058], example no. 45	1-5, 12 6-11
X A	JP 2020-53162 A (SANYO SPECIAL STEEL CO LTD) 02 April 2020 (2020-04-02) claims, paragraphs [0033]-[0035], [0038]-[0039], comparative example no. 109	1-2, 5, 8, 12 3-4, 6-7, 9-11
X A	JP 2017-228403 A (SANYO SPECIAL STEEL CO LTD) 28 December 2017 (2017-12-28) claims, paragraphs [0028]-[0033], comparative example no. 27	1-2, 4-5, 12 3, 6-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>19 October 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>01 November 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/033672**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2015/137034	A1	17 September 2015	CN 106104863	A
				KR 10-2016-0132384	A
				TW 201537812	A
<hr/>					
JP	2020-53162	A	02 April 2020	(Family: none)	
<hr/>					
JP	2017-228403	A	28 December 2017	WO 2017/221693	A1
				claims, paragraphs [0017]-[0022], comparative example no. 26	
				TW 201813169	A
				KR 10-2018-0102177	A
				CN 108701821	A
<hr/>					

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 A		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/38; H01M4/36 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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
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）		
C. 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
X A	WO 2015/137034 A1 (山陽特殊製鋼株式会社) 17.09.2015 (2015-09-17) 請求の範囲, [0034]-[0042], [0057]-[0058], 実施例No. 45	1-5, 12 6-11
X A	JP 2020-53162 A (山陽特殊製鋼株式会社) 02.04.2020 (2020-04-02) 特許請求の範囲, [0033]-[0035], [0038]-[0039], 比較例No. 109	1-2, 5, 8, 12 3-4, 6-7, 9-11
X A	JP 2017-228403 A (山陽特殊製鋼株式会社) 28.12.2017 (2017-12-28) 特許請求の範囲, [0028]-[0033], 比較例No. 27	1-2, 4-5, 12 3, 6-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “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 “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 “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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 19.10.2022	国際調査報告の発送日 01.11.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 渡部 朋也 4X 1966 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/033672

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2015/137034	A1	17.09.2015	CN	106104863	A	
				KR	10-2016-0132384	A	
				TW	201537812	A	
JP	2020-53162	A	02.04.2020	(ファミリーなし)			
JP	2017-228403	A	28.12.2017	WO	2017/221693	A1	
				請求の範囲, [0017]-[0022], 比較例No. 26			
				TW	201813169	A	
				KR	10-2018-0102177	A	
				CN	108701821	A	