

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-40279

(P2010-40279A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	5 H O 2 9
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	5 H O 5 0
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A	
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 5	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-200492 (P2008-200492)
 (22) 出願日 平成20年8月4日(2008.8.4)

(71) 出願人 000134257
 N E C トーキン株式会社
 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
 (71) 出願人 000002004
 昭和電工株式会社
 東京都港区芝大門1丁目13番9号
 (74) 代理人 100091971
 弁理士 米澤 明
 (74) 代理人 100095120
 弁理士 内田 亘彦
 (74) 代理人 100139114
 弁理士 田中 貞嗣
 (74) 代理人 100139103
 弁理士 小山 卓志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電に伴う体積変化が小さく、充放電を繰り返した後のサイクル容量維持率が大きな非水電解液電池を提供する。

【解決手段】 リチウムと遷移金属の複合酸化物を含む正極と、 $A_x Si_{1-x}$ (ただし、AはBi, Cu, Ge, In, Znから選ばれる一種、原子比xは、0.1から0.4)である組成を有するケイ素微結晶とBi, Cu, Ge, In, Znから選ばれる一種からなるケイ素含有負極材料を含む負極をセパレータを介して対向させたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムと遷移金属の複合酸化物を含む正極と、 A_xSi_{1-x} （ただし、AはBi, Cu, Ge, In, Znから選ばれる一種、原子比xは、0.1から0.4）である組成を有するケイ素微結晶とBi, Cu, Ge, In, Znから選ばれる一種であるケイ素含有負極材料を含む負極をセパレータを介して対向させたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】

ケイ素含有負極材料が、個数平均粒径が $10\mu m \sim 25\mu m$ であることを特徴とする非水電解液二次電池。

10

【請求項 3】

負極がケイ素含有負極材料に炭素を被覆または、ケイ素含有負極材料を炭素と混合したものであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は非水電解液二次電池に関するものであり、容量が大きく充放電サイクル寿命が優れた負極を有する非水電解液二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータ、デジタルカメラ等の携帯型の電子機器の小形、軽量、多機能化が進み、これらに使用される二次電池にも高エネルギー密度、長寿命、軽量化などの要求が強まってきている。

20

現在、実用に供されている小型二次電池で最もエネルギー密度が高いのはリチウムイオン二次電池である。リチウムイオン電池においては、正極材料は、リチウム含有遷移金属酸化物が用いられている。一方、負極材料には、一般に炭素材料が用いられている。

充電時にはリチウムは、炭素材料に LiC_6 の形態で吸蔵されるので、リチウムの量は、金属リチウムまたはリチウム合金を負極材料とした電池に比べて、充放電容量が小さなものとなる。

【0003】

30

一方、金属リチウムを用いた負極はサイクル寿命、安全性の面での課題が多く、その十分な解決策も得られていない。また、リチウム合金にあっては、充放電に伴う体積変化が大きく、さらに導電性も不十分なため、炭素材料との複合化や異種金属元素の微量添加などによる体積変化幅の緩和や導電性付与が精力的に検討されている。

例えば、スズ、ケイ素と合金化したものでは金属粒子そのものの体積変化が抑制されているわけではない上に、スズやケイ素と電解液との反応と言う問題もある。

【0004】

そこで、こうした課題を解決するために、負極活物質として金属のケイ化物を用いることが提案されており、Ni、Fe、CoおよびMnから選ばれる少なくとも1種の元素とケイ素からなる組成を有する金属ケイ化物において、樹枝状のケイ素微結晶とそれを保持するマトリックス相とを形成させることにより、充放電容量の改善を計ることが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

40

しかしながら、樹枝状のケイ素微結晶とNi、Fe、CoおよびMnから選ばれるマトリックス相を有する金属ケイ化物では十分な容量維持率が得られないものであった。

【特許文献1】特許第3846661号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、樹枝状のケイ素微結晶と他の金属相からなる合金の粒子を負極活物質とした非水電解液二次電池において、充放電サイクルおよび保存容量を改善し、活物質の膨れに

50

よる電極の厚みの変化を抑制した非水電解液二次電池を提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、リチウムと遷移金属の複合酸化物を含む正極と、 A_xSi_{1-x} （ただし、AはBi, Cu, Ge, In, Znから選ばれる一種、原子比xは、0.1から0.4）である組成を有するケイ素微結晶とBi, Cu, Ge, In, Znから選ばれる一種であるケイ素含有負極材料を含む負極をセパレータを介して対向させた非水電解液二次電池である。

また、ケイ素含有負極材料が、個数平均粒径が $10\mu m \sim 25\mu m$ である前記の非水電解液二次電池である。

負極が、ケイ素含有負極材料に炭素を被覆または、ケイ素含有負極材料を炭素と混合したものである前記の非水電解液二次電池である。

【発明の効果】

【0007】

本発明の非水電解液二次電池は、ケイ素に比べて融点が高い金属であって、ケイ素の融点との温度差が比較的大きな金属元素であるBi, Cu, Ge, In, Znとの溶融物を急冷することによってケイ素の針状結晶を析出させ、ケイ素の針状結晶の周囲にBi, Cu, Ge, In, Zn等の金属相を形成したことによって、ケイ素がリチウムを吸蔵、放出する際の体積変化、ケイ素と電解液との界面における電解液の分解等を抑制する結果、容量維持率の向上、膨れの防止を図ることができ、性能の優れた電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明は、ケイ素微結晶と他の金属とからなる負極活物質において、ケイ素と共に配合する金属としてケイ素よりも融点が高い金属を配合して急冷するとケイ素微結晶が析出し、ケイ素よりも融点が高い金属相が形成されるので、ケイ素がリチウムを吸蔵、放出する際の体積変化、ケイ素と電解液との界面における電解液の分解等を抑制する結果、容量維持率の向上、膨れの防止を図ることができ、ことを見出したものである。特に、亜鉛、ピスマス、インジウム等のケイ素の融点と融点の差が大きな金属にあっては、ケイ素微結晶の周囲に析出するのでケイ素のコア部は他の金属によって保護されるために、ケイ素の不必要な酸化を防止する効果が大きなことを見出したものである。

【0009】

本発明の非水電解液電池のケイ素と他の金属とからなるケイ素含有負極材料は、所定の配合比で混合したケイ素と他の金属を高周波誘導炉等によって溶融した後に、急冷することによってケイ素微結晶が分散した合金あるいは金属間化合物を得ることができる。急冷速度が小さい場合には、ケイ素結晶が成長するので、十分な冷却速度が得られる方法によって調製することが好ましく、具体的には、単ロール法を挙げることができる。

急冷によって得られたケイ素含有材料のリボン、薄片は粉碎装置によって粗粉碎した後に、分級したうえで更にジェットミル等によって微粉碎を行って所定の粒度分布とすることができる。

【0010】

個数平均粒径は $10\mu m \sim 25\mu m$ とすることが好ましく、個数平均粒径が $10\mu m$ より小さい場合には、ケイ素の針状結晶の周囲にBi, Cu, Ge, In, Zn等の金属相を十分に存在させることが困難となるため、電解液の分解抑制効果が得られなくなり好ましくない。また、 $25\mu m$ よりも大きい場合には、粒子の表面と中心部における反応の不均一が顕著となり、不可逆容量が増大する原因となるため好ましくない。

【0011】

得られたケイ素含有負極材料の微粒子は、アセチレンブラック等の導電性付与剤、ポリフッ化ビニリデン等の結着剤を、N-メチル-2-ピロリドンなどの分散媒とを混合した

10

20

30

40

50

スラリーを、ドクターブレードなどを用いて銅箔からなる集電体上に塗布後、加熱乾燥させることによって負極活物質層を形成して負極電極を作製することができる。得られた負極電極は、ロールプレスなどによって所定の密度に調整することができる。

【0012】

また、ケイ素含有負極材料は炭素と比較し電子伝導性が劣るため、特にハイレート充放電時にリチウムが局在・析出するおそれあるため、炭素による被覆または、炭素との混合を行うことが、より一層望ましい。ケイ素含有負極材料に対する炭素の質量比は、電池の実効容量や初回の不可逆容量を勘案し、2～20%が好ましい。

【0013】

正極電極は、正極集電体上に正極活物質を塗布することによって製造することができる。正極活物質としては、リチウム含有複合酸化物が用いられ、具体的には LiMO_2 で表される層状構造の物質、 LiMn_2O_4 で表されるスピネル構造の化合物を挙げることができる。ここで、MはCo、Ni、Mn、Fe、より選ばれる少なくとも1種であり、一部をMg、Al、Tiなどその他カチオンで置換しても良い。

正極活物質を、カーボンブラックなどの導電性付与剤、ポリフッ化ビニリデン等の結着剤とともにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)などの溶剤中に分散混練し、これをアルミニウム箔などの正極集電体上に塗布後、溶媒を乾燥させるなどの方法により正極活物質層を得ることができる。正極活物質層を形成した正極電極は、プレスなどの方法により適当な密度に調整することができる。

【0014】

本発明の非水電解液電池においては、非水溶媒中にリチウム塩を支持電解質として含有する非水電解液を用いることができる。

リチウム塩としては、リチウムイミド塩、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 などがあげられる。この中でも特に LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましい。リチウムイミド塩としては $\text{LiN}(\text{C}_k\text{F}_{2k+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (k、mはそれぞれ独立して1または2である)が挙げられる。これらは単独で、または複数種を組み合わせる用いることができる。

【0015】

また非水溶媒としては、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類およびそれらのフッ化誘導体の有機溶媒から選ばれた少なくとも1種類の有機溶媒を用いる。より具体的には、環状カーボネート類：プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、およびこれらの誘導体鎖状カーボネート類：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)、ジプロピルカーボネート(DPC)、およびこれらの誘導体、脂肪族カルボン酸エステル類：ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル、およびこれらの誘導体、 γ -ラクトン類： γ -ブチロラクトン、およびこれらの誘導体、環状エーテル類：テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン鎖状エーテル類：1,2-エトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)、ジエチルエーテル、およびこれらの誘導体、その他：ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンスルホン、アニソール、N-メチルピロリドン、フッ素化カルボン酸エステルこれらを1種または2種以上を混合して使用することができる。また、これらに加えて、ビニレンカーボネート(VC)を添加しても良い。

【0016】

作製した正極電極および負極電極は、ポリエチレン、ポリプロピレン等からなるセパレーターを介して積層した後に、円筒型、角型、コイン型等の形状の金属缶に収納したり、あ

10

20

30

40

50

るいは合成樹脂フィルムと金属箔とを積層したフィルム状外装材によって封口したもの等を電池の使用目的等に応じて適宜使用することができる。

【実施例】

【0017】

実施例 1

負極活物質の調製

ケイ素（純度 99.99% 以上）、ビスマス（純度 99.9% 以上）を、合金組成が $\text{Si}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}$ となるように秤量し、アルミナ / カーボン / アルミナの 3 層構造としたるつばに装填した。真空炉を 5 Pa まで真空排気した後にアルゴンを導入して大気圧としてアルゴン雰囲気 に置換した後に高周波誘導溶解にて 1700℃ まで加熱して熔融した。

次いで溶湯を周速度 10 m / 秒で回転させた銅製の冷却ロールに横幅 2 cm、5 秒間で注湯して急冷し、厚さ 0.2 mm の合金を作製した。得られた合金をアルミナ乳鉢で粉碎して、個数平均粒径 14.2 μm である表 1 に記載の負極活物質 A - 1 を調製した。

また、負極物質 A - 1 を粉末 X 線回折測定（測定条件：リガク製 RINT2000 50 kV / 40 mA、 $\text{Cu K}\alpha$ ）をしたところ、図 1 に示すように、結晶相としてはケイ素に相当するピークが観測された。

【0018】

なお、本発明において、平均粒径の測定は、レーザー回折・散乱法によって、マイクロトラック MT3300EX（日機装製）によって、エタノールを溶媒にして、超音波分散を 40 W の出力で 180 秒間行った後に、流速 70% で 30 秒間の測定によって 3 回の測定を行い、その相加平均を平均粒径とした。

【0019】

また、同様に負極物質 A - 1 の断面を走査電子顕微鏡（日立製 S - 530）にて反射電子像による合金組織観察を行ったところ、図 2 に示すように、2 相から構成されていることがわかった。

また、EDX による分析を行うと、主に Si からなる相 A、Bi が多く含まれている相 B の 2 相の存在が認められた。なお、詳細に検討を行うと、Si と Bi の比率が異なる相 A、相 B 以外の相も微量、確認されたが、大半は相 A および相 B と考えられる。合金組織は各相ともに 1 ~ 10 μm 程度であった。

【0020】

電池の作製

正極電極の作製

正極活物質にはリチウムニッケルコバルト複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を用い、導電性付与材としてアセチレンブラック、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用い、ニッケル酸リチウム：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデン = 90 : 0.9 : 6 : 4（質量比）で配合して、N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）に分散させてスラリーを調製した。

得られたスラリーをアルミニウム箔からなる集電体上に導電接続タブの接合部を残して塗布した後、N - メチル - 2 - ピロリドンを加熱蒸発させて正極電極を得た。次いで、集電用のアルミニウム製のタブを溶接した。

【0021】

負極電極の作製

負極活物質 A 1 - 1 と、導電性付与材としてアセチレンブラック、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用い、負極活物質 A 1 - 1：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデン = 90 : 0.9 : 6 : 4（質量比）で配合して、N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）に分散させてスラリーを調製した。

得られたスラリーを銅箔からなる集電体上に導電接続タブの接合部を残して塗布した後、N - メチル - 2 - ピロリドンを加熱蒸発させて負極電極を得た。次いで、集電用のニッケル製のタブを溶接した。

【0022】

10

20

30

40

50

電池の作製

正極電極の作製 1 および負極電極の作製 1 で作製した正極ならびに負極を、ポリプロピレンからなるセパレータを介して積層して、ポリエチレンテレフタレート / アルミニウム / ポリエチレンからなる可撓性の積層フィルムで形成した凹状部に収納し、濃度が 1 M の LiPF_6 を溶解させたエチレンカーボネート (EC) + ジエチルカーボネート (DEC) の混合溶液 (体積比 50 : 50) を注入した後、電流取り出しのためのアルミニウムタブおよびニッケルタブのみを外部に取り出して、前記積層フィルムの開口部を熱融着で封止した。

【0023】

充電試験

10

1. 定電流定電圧で初回充電

1 / 10 C 相当の 2 mA の定電流で 4.2 V まで充電し、4.2 V に到達後、8 時間定電圧で保持し、合計 18 時間の充電を完了した。

2. 定電流で初回放電

1 / 10 C 相当の 2 mA で 2.5 V まで定電流放電し、その時の放電容量を 1 C とした。

3. サイクル試験

充電：2 mA で 4.2 V まで、定電流充電を行った後に、2 時間の定電圧充電を行い、合計 12 時間の充電を行った。

放電：2 mA で 2.5 V まで、定電流放電を行った。

20

上記の試験を繰り返し、2 サイクル目の放電容量に対する 200 サイクル目の放電容量の比を容量維持率として、表 2 に 100 分率で示す。

【0024】

電池の膨張量の評価

200 サイクル後の電池の厚みを測定し、通電開始前からの厚みの増加分を測定し、表 2 に示す。

【0025】

実施例 2 - 実施例 4

実施例 1 において使用した負極活物質 A 1 - 1 に代えて、ケイ素とビスマスの配合比を表 1 に記載のように、それぞれ原子比で 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40 として、負極活物質 A - 1 と同様に調製した負極活物質 A 1 - 2 ないし A 1 - 4 を用いた点を除き実施例 1 と同様に作製した電池についてサイクル試験を行い、その結果を表 2 に示す。

30

【0026】

実施例 5

実施例 1 において使用した負極活物質 A 1 - 1 で使用したビスマスに代えて銅を用いて、ケイ素と銅を原子比で 80 : 20 として、負極活物質 A - 1 と同様に調製した負極活物質 A 2 を用いた点を除き実施例 1 と同様に作製した電池についてサイクル試験を行い、その結果を表 2 に示す。

また、得られた負極活物質を実施例 1 と同様に粉末 X 線回折測定をしたところ、図 3 のように結晶相としてはケイ素に相当するピークが観測された。

40

【0027】

実施例 6

実施例 1 において使用した負極活物質 A 1 - 1 で使用したビスマスに代えてゲルマニウムを用いて、ケイ素とゲルマニウムを原子比で 80 : 20 として、負極活物質 A - 1 と同様に調製した負極活物質 A 3 を用いた点を除き実施例 1 と同様に作製した電池についてサイクル試験を行い、その結果を表 2 に示す。

【0028】

実施例 7

実施例 1 において使用した負極活物質 A 1 - 1 で使用したビスマスに代えてインジウム

50

を用いて、ケイ素とインジウムを原子比で 80 : 20 として、負極活物質 A - 1 と同様に
して調製した負極活物質 A 4 を用いた点を除き実施例 1 と同様にして作製した電池につい
てサイクル試験を行い、その結果を表 2 に示す。

【0029】

実施例 8

実施例 1 において使用した負極活物質 A 1 - 1 で使用したビスマスに代えて亜鉛を用い
て、ケイ素と亜鉛を原子比で 80 : 20 として、負極活物質 A - 1 と同様にして調製した
負極活物質 A 5 を用いた点を除き実施例 1 と同様にして作製した電池についてサイクル試
験を行い、その結果を表 2 に示す。

【0030】

10

比較例 1

実施例 1 において使用した負極活物質 A 1 - 1 で使用したビスマスの配合を行わなかつ
た点を除き、負極活物質 A - 1 と同様にして調製した負極活物質 R 1 を用いた点を除き実
施例 1 と同様にして作製した電池についてサイクル試験を行い、その結果を表 2 に示す。

【0031】

比較例 2

実施例 1 において使用した負極活物質 A 1 - 1 で使用したビスマスの配合量を、ケイ素
：ビスマスを原子比で 95 : 5 とした点を除き、負極活物質 A - 1 と同様にして調製した
負極活物質 R 2 を用いた点を除き実施例 1 と同様にして作製した電池についてサイクル試
験を行い、その結果を表 2 に示す。

20

【0032】

比較例 3

実施例 1 において使用した負極活物質 A 1 - 1 で使用したビスマスの配合量を、ケイ素
：ビスマスを原子比で 50 : 50 とした点を除き、負極活物質 A - 1 と同様にして調製し
た負極活物質 R 3 を用いた点を除き実施例 1 と同様にして作製した電池についてサイクル
試験を行い、その結果を表 2 に示す。

【0033】

比較例 4

実施例 1 において使用した負極活物質 A 1 - 1 で使用したビスマスに代えて鉄（純度 9
9 . 5 %）を使用しケイ素：鉄の配合量を原子比で 80 : 20 とした点を除き、負極活物
質 A - 1 と同様にして調製した負極活物質 R 4 を用いた点を除き実施例 1 と同様にして作
製した電池についてサイクル試験を行い、その結果を表 2 に示す。

30

また、得られた負極活物質 R 4 について合金の断面を走査電子顕微鏡（日立 S - 530
）にて反射電子像による合金組織観察を行ったところケイ素のマトリックス中に鉄が分散
した組織が形成されていた。

【0034】

比較例 5

実施例 1 において使用した負極活物質 A 1 - 1 で使用したビスマスに代えてクロムを使
用しケイ素：クロムの配合量を原子比で 80 : 20 とした点を除き、負極活物質 A - 1 と
同様にして調製した負極活物質 R 5 を用いた点を除き実施例 1 と同様にして作製した電池
についてサイクル試験を行い、その結果を表 2 に示す。

40

また、得られた負極活物質 R 4 について合金の断面を走査電子顕微鏡（日立 S - 530
）にて反射電子像による合金組織観察を行ったところケイ素のマトリックス中にクロムが分
散した組織が形成されていた。

【0035】

比較例 6

実施例 1 において使用した負極活物質 A 1 - 1 に代えて、粒径を個数平均粒径 10 μ m
のケイ素と、個数平均粒径 40 μ m ビスマスとを質量比 S i : B i = 54 . 74 : 45 .
26（原子比で 90 : 10）で混合した活物質 R 6 を使用した点を除き、実施例 1 と同様
にして作製した電池についてサイクル試験を行い、その結果を表 2 に示す。

50

【 0 0 3 6 】

比較例 7

実施例 1 において使用した負極活物質 A 1 - 1 に代えて、粒径を個数平均粒径 1 0 μ m のケイ素と、個数平均粒径 1 0 μ m 銅とを質量比 S i : C u = 7 9 . 9 1 : 2 0 . 0 9 (原子比で 9 0 : 1 0) で混合した活物質 R 7 を使用した点を除き、実施例 1 と同様に作製した電池についてサイクル試験を行い、その結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

	負極活物質	配合材料と配合比 (原子比)
実施例 1	A 1 - 1	S i : B i = 9 0 : 1 0
実施例 2	A 1 - 2	S i : B i = 8 0 : 2 0
実施例 3	A 1 - 3	S i : B i = 7 0 : 3 0
実施例 4	A 1 - 4	S i : B i = 6 0 : 4 0
実施例 5	A 2	S i : C u = 8 0 : 2 0
実施例 6	A 3	S i : G e = 8 0 : 2 0
実施例 7	A 4	S i : I n = 8 0 : 2 0
実施例 8	A 5	S i : G e = 8 0 : 2 0
比較例 1	R 1	ケイ素のみ
比較例 2	R 2	S i : B i = 9 5 : 5
比較例 3	R 3	S i : B i = 5 0 : 5 0
比較例 4	R 4	S i : F e = 8 0 : 2 0
比較例 5	R 5	S i : C r = 8 0 : 2 0
比較例 6	R 6	S i 粒子 : B i 粒子 = 9 0 : 1 0
比較例 7	R 7	S i 粒子 : C u 粒子 = 9 0 : 1 0

10

20

【 0 0 3 8 】

【表 2】

	負極活物質	容量維持率 (%)	膨張量 (μ m)
実施例 1	A 1 - 1	8 1	4 8
実施例 2	A 1 - 2	8 7	4 1
実施例 3	A 1 - 3	8 6	3 9
実施例 4	A 1 - 4	8 0	3 6
実施例 5	A 2	8 2	4 3
実施例 6	A 3	8 6	4 0
実施例 7	A 4	8 6	4 7
実施例 8	A 5	8 0	5 2
比較例 1	R 1	5	1 1 0
比較例 2	R 2	7	1 0 8
比較例 3	R 3	5 1	3 2
比較例 4	R 4	2 4	9 8
比較例 5	R 5	1 8	9 4
比較例 6	R 6	8	1 0 1
比較例 7	R 7	6	9 7

30

40

【 0 0 3 9 】

以上の結果から、本発明のケイ素微粒子がケイ素よりも融点が高い金属のマトリックス

50

中に存在する活物質を使用した場合には、容量維持率の低下が少なく、しかも充放電の繰り返しによる電池の膨張量が小さな非水電解液電池が得られることが明かである。

特に、ケイ素とともに使用する金属には、ビスマス、インジウム等の融点の低い金属によって大きな効果が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0040】

本発明の負極活物質を使用した非水電解液電池は、容量維持率が高いので、携帯電話、ノート型パソコン、電気自動車、電動自転車、電動バイク、無停電電源、電動工具、あるいはデジタルカメラや携帯用音楽機器等の携帯型機器の利便性を大きく向上することができる。

10

【図面の簡単な説明】

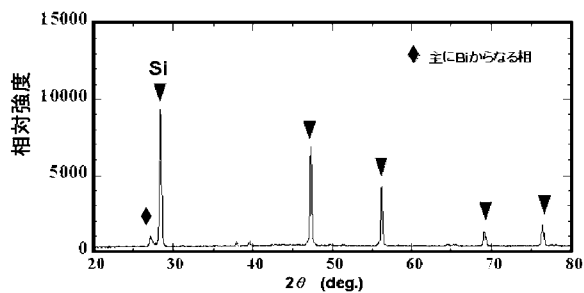
【0041】

【図1】図1は、本発明の一実施例の負極物質の粉末X線回折測定結果を説明する図である。

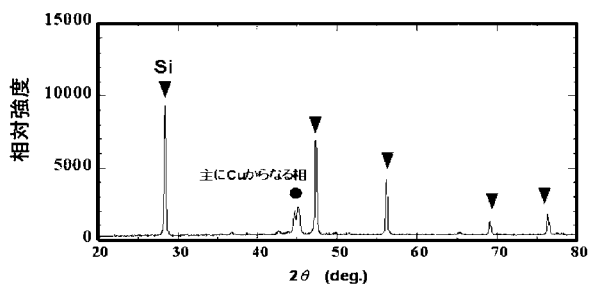
【図2】図2は、本発明の一実施例の負極物質の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】図3は、本発明の一実施例の負極物質の粉末X線回折測定結果を説明する図である。

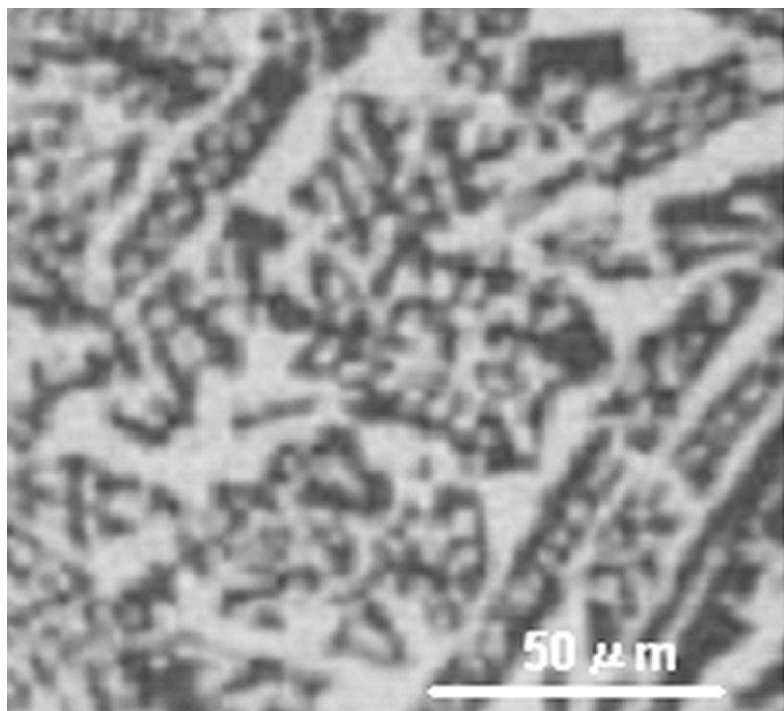
【図1】



【図3】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 10/00 1 1 1

(72)発明者 沼田 達治

宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 N E C トーキン株式会社内

(72)発明者 高橋 幸典

宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 N E C トーキン株式会社内

(72)発明者 坂内 裕

宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 N E C トーキン株式会社内

(72)発明者 笠原 竜一

宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 N E C トーキン株式会社内

(72)発明者 白方 雅人

宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 N E C トーキン株式会社内

(72)発明者 中島 健一朗

埼玉県秩父市大字下影森1505 昭和電工株式会社電子材料事業部開発部内

F ターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AK03 AL06 AL11 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ13

DJ08 EJ04 HJ02 HJ05

5H050 AA07 AA09 BA17 CA07 CA08 CA09 CB07 CB11 CB29 DA03

DA10 EA08 EA10 EA23 EA24 FA04 FA17 FA18 FA19 HA02

HA05