

(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
2011年6月30日(30.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/078344 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) C22C 13/00 (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
B22F 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/073393
- (22) 国際出願日: 2010年12月24日(24.12.2010)
- (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 2009-294902 2009年12月25日(25.12.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友金属工業株式会社(SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 Osaka (JP). 中央電気工業株式会社(Chuo Denki Kogyo Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒9492193 新潟県妙高市大字田口272番地 Niigata (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 禰宜 教之(NEGI Noriyuki) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 永田 辰夫(NAGATA Tatsuo) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜

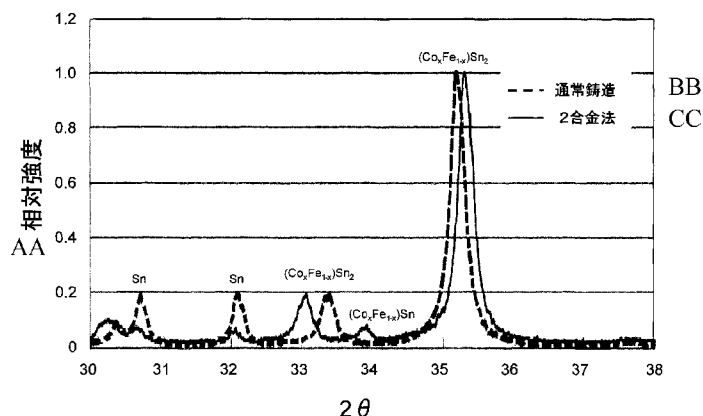
- 4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 佐口 明彦(SAGUCHI Akihiko) [JP/JP]; 〒1010065 東京都千代田区西神田3-2-1 千代田ファーストビル 中電レアアース株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 広瀬 章一(HIROSE Shoichi); 〒1030023 東京都中央区日本橋本町4丁目4番2号東山ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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 MATERIAL FOR A NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池の負極材料およびその製造方法

[図1]



AA Relative intensity
 BB Normal casting
 CC Binary alloy method

(57) Abstract: Provided is a negative electrode material for a nonaqueous electrolyte secondary battery. Said negative electrode material is capable of improving the cycle characteristics of a lithium ion secondary battery. Also provided is a method for manufacturing the provided negative electrode material. Said negative electrode material contains at least two types of powdered alloy material. One powdered alloy material (A) contains cobalt, tin, and iron and does not contain titanium. The other powdered alloy material (B) contains iron, titanium, and tin and constitutes between 10% and 30% of the total mass of both powdered alloy materials.

(57) 要約: リチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上させることができる非水電解質二次電池の負極材料およびその製造方法を提供することを目的とする本発明は、一態様として、少なくとも2種類の粉末状合金材料を含み、1つの粉末状合金材料Aは、Co、SnおよびFeを含有し、かつTiを含有せず、他の粉末状合金材料Bは、Fe、TiおよびSnを含有し、粉末状合金材料Aの質量と粉末状合金材料Bの質量との合計に対する粉末状

合金材料Bの質量の割合は、10質量%以上30質量%以下であることを特徴とする非水電解質二次電池の負極材料である。

WO 2011/078344 A1

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

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池の負極材料およびその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池負極材料およびその製造方法に係り、特にリチウムイオン二次電池の負極材料およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] Sn合金を負極の活物質に用いるリチウムイオン二次電池では、充電と放電との繰り返しによってSn合金が膨張と収縮とを繰り返すため、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が低下するという問題を有する。

[0003] 特許文献1には、Co、Sn等を主体とする金属間化合物を含む非水電解質二次電池用負極材料とその製造方法が開示されている。特許文献2には、CoとSnとTiとを用い、CoSn及びCoSn₂を主体とする金属間化合物の混合物からなる合金材料Aと、金属間化合物Co_xTi_ySnからなる合金材料Bを、それぞれ別々に急凝固法によって生成し、これを所定の割合で混合した非水電解質二次電池用負極材料とその製造方法が開示されている。このようにすることで、Sn相の析出を抑制し、非水電解質二次電池のサイクル特性を向上させることができると述べられている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2003-31211号公報
特許文献2：特開2008-66025号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上させることができる非水電解質二次電池の負極材料およびその製造方法を提供することである。本発明の他の目的は、高価なCoの使用量を抑制することにより、安価な非水電解質二次電池の負極材料およびその製造方法を提供すること

である。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明に係る非水電解質二次電池の負極材料は、少なくとも2種類の粉末状合金材料を含み、1つの粉末状合金材料Aは、Co、SnおよびFeを含有し、かつTiを含有せず、他の粉末状合金材料Bは、Fe、TiおよびSnを含有し、粉末状合金材料Aの質量と粉末状合金材料Bの質量との合計に対する粉末状合金材料Bの質量の割合は、10質量%以上30質量%以下であることを特徴とする。

[0007] また、本発明に係る非水電解質二次電池の負極材料の製造方法は、Co、SnおよびFeを含有し、かつTiを含有しない粉末状合金材料Aを生成する工程と、Fe、TiおよびSnを含有する粉末状合金材料Bを生成する工程と、粉末状合金材料Aの質量と粉末状合金材料Bの質量との合計に対する粉末状合金材料Bの質量の割合が10質量%以上30質量%以下となるように粉末状合金材料Bを含有させて、少なくとも粉末状合金材料Aと粉末状合金材料Bとを混合する工程とを有することを特徴とする。

発明の効果

[0008] 本発明は、Feを含有しかつTiを含有しない合金と、FeおよびTiを含有する合金とを別々に生成してその後混合するので、容量が高く、かつサイクル特性に優れる負極材料を、高価なCoの使用量を抑制しつつ提供することが実現される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の実施の形態に係る負極材料と従来技術による負極材料とを、粉末X線回折法により測定した結果を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明に係る実施の形態を、図面を用いて以下に詳細に説明する。以下で説明する形状、寸法、温度、数値等は説明のための一例であって、適宜変更することができる。

以下で述べる非水電解質二次電池の負極材料とは、典型的には、原料となる金属の溶解、鑄造、粉碎・整粒、および混合を行って生成される。この負極材料はそのままりチウムイオン電池の負極活物質として使用することができる。この負極材料に黒鉛粉末等の炭素材料を加えてメカニカルグラインディング処理等の機械処理を行って、得られた材料を非水電解質二次電池の負極活物質として使用することが好ましい。

[0011] この負極材料は、少なくとも2種類の粉末状合金材料を含む。この2種類の粉末合金材料を、以下、粉末状合金材料Aおよび粉末状合金材料Bと呼ぶ。この負極材料は、粉末状合金材料Aおよび粉末状合金材料B以外に、さらに適当な量の別の物質を含んでもよい。そのような物質としては、例えば、炭素（天然黒鉛、人造黒鉛、ハードカーボン等）やC oおよびF e以外の活物質（S iあるいはC o S n等の金属間化合物等）が挙げられる。粉末状合金材料Aおよび粉末状合金材料Bを構成する元素の合計は、 $5 \leq C o \leq 15$ 質量%、 $5 \leq F e \leq 15$ 質量%、 $65 \leq S n \leq 80$ 質量%、 $0 < T i \leq 2$ 質量%、 $0 \leq A g < 2.5$ 質量%、 $0 \leq C u < 2.5$ 質量%であることが好ましい。

[0012] 粉末状合金材料Aは、C o、S nおよびF eを含有し、かつT iを含有しない。粉末状合金材料Aは、典型的には、原料となる金属の溶解、鑄造、粉碎・整粒を行って生成される。ここで鑄造は、急冷凝固によって行われることが好ましい。粉末状合金材料AはC o、S nおよびF eを含有するので、電池の容量をあまり減少させることなく、かつ高価なC oの使用量を抑制できる。粉末状合金材料AがT iを含むと、C o₂T i S nが析出し、容量が減少する。すなわち、本発明において、粉末状合金材料Aが「T iを含有しない」とは、粉末状合金材料AがC o₂T i S nの析出を実質的に有さない程度まで粉末状合金材料AにおけるT iの含有量が低減されていることを意味する。「T iを含有しない」粉末状合金材料Aは、C o S n₂、C o S n、F e S n₂、F e S nを主体とする。これらはC oおよびS nを含んでいるので、高容量である。

[0013] 粉末状合金材料Bは、Fe、TiおよびSnを含有する。粉末状合金材料Bは、典型的には、溶解、鑄造、粉碎・整粒を行って生成される。ここでも鑄造は、急凝固によって行われることが好ましい。なお、粉末状合金材料BがCoを含むと、負極材料金体としてサイクル特性が低下する。よって、粉末状合金材料BはできるだけCoを含まないことが望ましい。

[0014] なお、粉末状合金材料Aおよび粉末状合金材料Bは、原材料からまたは製造工程で不可避免的に混入するTi、Co等の元素を不純物として含有してよい。

負極材料中の粉末状合金材料Aと粉末状合金材料Bとの比率については、粉末状合金材料Aの質量と粉末状合金材料Bの質量との合計に対する粉末状合金材料Bの質量の割合（以下、「B比率」ともいう。）を10質量%以上30質量%以下とする。

[0015] この割合を上記のように定めた理由は次のとおりである。粉末状合金材料Aは、前述のようにCoおよびSnを含んでいるので高容量である。しかし、粉末状合金材料Aを含む電池の充電および放電を繰り返すと、粉末状合金材料Aは膨張および収縮を繰り返し微粉化する。微粉化した粉末状合金材料Aはサイクル特性が悪化する。一方、粉末状合金材料Bは後述するようにFeTiSnを主体としているので低容量である。この低容量相（粉末状合金材料Bに基づく相）が負極材料中の高容量相（粉末状合金材料Aに基づく相）と共存することで、充電および放電の繰り返しによる高容量相の体積変化に起因する応力が緩和され、粉末状合金材料Aの微粉化が抑制される。その結果、負極材料のサイクル特性は良好となる。つまり、粉末状合金材料Aと粉末状合金材料Bとが共存する負極材料とすることで、高容量かつサイクル特性に優れた負極材料を得ることができる。

[0016] ただし、B比率が過度に低い場合には、粉末状合金材料Aに生じた応力を十分に吸収・緩和することが困難となり、サイクル特性を高める機能が低下する。したがって、B比率は10質量%以上とする。一方、B比率が過度に高い場合には、負極材料全体の容量が低下してしまい、電池としての放電容

量の低下をもたらす。したがって、B比率は30質量%以下とする。B比率を10質量%以上30質量%以下とすることにより、容量の異なる相の共存による上記の効果を容量低下の影響を最小限としつつ安定的に得ることが実現される。

[0017] 粉末状合金材料Aは、Co、Sn、およびFe以外にAgおよびCuを含んでもよい。例えば、粉末状合金材料Aの組成は質量比で、 $Co : Fe : Sn : Ag : Cu = 13.9 : 5.7 : 75.6 : 2.4 : 2.4$ とすることができる。

[0018] 粉末状合金材料Bは、Fe、Ti、およびSnを含む。好ましくは、粉末状合金材料Bが多くのFeTiSnを含むようにする。さらに好ましくは、粉末状合金材料Bが実質的にFeTiSnのみからなるようにする。例えば、粉末状合金材料Bの組成は質量比で、 $Fe : Sn : Ti = 25.1 : 53.4 : 21.5$ とすることができる。負極材料がCoを含む場合には、すべてのCoは粉末状合金材料Aに含ませるのがよい。すなわち、粉末状合金材料BはCoを含まないことが好ましい。

[0019] 粉末状合金材料Aおよび粉末状合金材料Bは、典型的には、溶解、急冷凝固による鑄造、粉碎・整粒により製造される。

溶解は、溶解るつぼに入れた粒状の合金原料を、非酸化性雰囲気下で加熱し、完全に溶解させることにより行えばよい。

[0020] 溶解るつぼは、合金原料の溶解温度において耐熱性があり、かつ合金原料と反応しない材質で内面が形成されたるつぼを用いることができる。例えば、粉末状合金材料Aを作製するためにはアルミナ製の溶解るつぼを、粉末状合金材料Bを作製するためには黒鉛製の溶解るつぼを用いると好適である。アルミナ製の溶解るつぼは黒鉛性の溶解るつぼに比べて安価であるため、アルミナ製の溶解るつぼを使用することが、安価な負極材料を製造する観点からは好ましい。しかしながら、高融点のTiが多く含まれている合金の場合には、溶湯を得るために特に高温にする必要がある。このため、アルミナるつぼが部分的または全面的に溶湯と反応しやすく、るつぼが薄肉化すること

が懸念される。さらにTiとSnが混在している場合には、Tiを溶解するために高温にすると、Snの溶湯特性（非常に濡れ性が良い）に基づき、るつぼ内の気孔に溶湯が浸透し、るつぼと溶湯との反応が著しくなることも懸念される。したがって、Tiを含む材料Bの場合には黒鉛るつぼを使用することが好ましい。

[0021] 溶解のための加熱方法は、高周波誘導加熱を用いることができる。この他、Arアーク加熱、電子ビーム加熱等の適当な加熱方法を用いることができる。溶解の雰囲気は非酸化性とすることが好ましい。具体的には、窒素、ヘリウム、もしくはアルゴン雰囲気中で溶解すること、および真空中で溶解することが例示される。アルゴン雰囲気中で溶解することが特に好ましい。

[0022] 急凝固には、典型的には、ストリップキャスト法を用いる。ストリップキャスト法とは、溶融物をタンディッシュの下面に設けたスリットから回転する水冷ロールの上に注ぎ、溶融物を連続的に急凝固する方法である。その他、メルトスピニング法、双ロール急冷法、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法を用いることができる。なお、溶解・鑄造・粉砕・整粒以外に、メカニカルアロイング法等を用いて合金原料から機械的に合金を製造することもできる。

[0023] 上記のストリップキャスト法、メルトスピニング法、双ロール急冷法のようなロール急冷法を用いて鑄造を行った場合には薄片状の合金が生成される。そこで、この薄片状の合金をボールミル等を用いて粉砕する。粉砕後には適当な目開きのふるいを用いて分級し、整粒してもよい。ガスアトマイズ法、水アトマイズ法、メカニカルアロイング法を用いた場合、粉末状の合金が生成されるので、その後粉砕する必要はない。

[0024] このようにして、 $CoSn_2$ 、 $CoSn$ 、 $FeSn_2$ 、 $FeSn$ を主体とする粉末状合金材料Aと、 $FeTiSn$ を主体とする粉末状合金材料Bが得られる。そして、得られた粉末状合金Aと粉末状合金材料Bとをボールミル、ブレンダー等を用いて混合し、本発明の負極材料が得られる。

実施例

[0025] 以下、実施例および比較例を用いて本発明を具体的に説明する。なお、これらの実施例は、本発明を限定するものではない。

(比較例1)

Co : Fe : Sn : Ti : Ag : Cuの質量比が10.7 : 10.1 : 70.6 : 5.0 : 1.8 : 1.8となるように配合した合金原料を、アルミナ製溶解るつぼに入れ、Ar雰囲気にて1550°Cまで高周波誘導加熱して完全に溶解させた。その後、周速90m/minで回転する銅製の水冷ロールを用いたストリップキャスト法により急凝固させて、薄片状の鋳片とした。このときの冷却速度は約5000°C/secであった。この鋳片をボールミルを用いて粉碎し、負極材料を得た。この際、粉碎後の鋳片のほぼ全量が45μmの目のふるいを通るように粉碎時間を設定した。

[0026] (比較例2)

Co : Fe : Sn : Ti : Ag : Cuの質量比が10.5 : 9.9 : 72.3 : 3.7 : 1.8 : 1.8となるように配合した合金原料を、アルミナ製溶解るつぼに入れ、Ar雰囲気にて1550°Cまで高周波誘導加熱して完全に溶解させた。その後、周速90m/minで回転する銅製の水冷ロールを用いたストリップキャスト法により急凝固させて、薄片状の鋳片とした。このときの冷却速度は約5000°C/secであった。この鋳片をボールミルを用いて粉碎し、負極材料を得た。この際、粉碎後の鋳片のほぼ全量が45μmの目のふるいを通るように粉碎時間を設定した。

[0027] (比較例3)

Co : Fe : Sn : Ag : Cuの質量比が10.8 : 7.9 : 76.5 : 2.4 : 2.4となるように配合した合金原料を、アルミナ製溶解るつぼに入れ、Ar雰囲気にて1400°Cまで高周波誘導加熱して完全に溶解させた。その後、周速90m/minで回転する銅製の水冷ロールを用いたストリップキャスト法により急凝固させて、薄片状の鋳片とした。このときの冷却速度は約5000°C/secであった。この鋳片をボールミルを用

いて粉碎し、粉末状合金材料Aを得た。この際、粉碎後の鑄片のほぼ全量が45 μ mの目のふるいを通るように粉碎時間を設定した。

[0028] Fe : Sn : Tiの質量比が25.1 : 53.4 : 21.5となるように配合した合金原料をカーボン製溶解るつぼに入れ、Ar雰囲気にて1550 $^{\circ}$ Cまで高周波誘導加熱して完全に溶解させた。その後、周速90m/minで回転する銅製の水冷ロールを用いたストリップキャスト法により急冷凝固させて、薄片状の鑄片とした。このときの冷却速度は約5000 $^{\circ}$ C/secであった。この鑄片をボールミルを用いて掛砕し、粉末状合金材料Bを得た。この際、粉碎後の鑄片のほぼ全量が45 μ mの目のふるいを通るように粉碎時間を設定した。

[0029] 上記粉末状合金材料Aと粉末状合金材料Bとを、その質量比が粉末状合金材料A : 粉末状合金材料B = 92.1 : 7.9になるように秤量し、内径120mmのボールミル容器に入れ、90rpmにて2時間混合して、負極材料を得た。ここで得られた負極材料の組成比は、Co : Fe : Sn : Ti : Ag : Cuの質量比で9.9 : 9.3 : 74.7 : 1.7 : 2.2 : 2.2であった。

[0030] (実施例1)

Co : Fe : Sn : Ag : Cuの質量比が13.9 : 5.7 : 75.6 : 2.4 : 2.4となるように配合した合金原料を、比較例3における粉末状合金材料Aの場合と同じ条件で薄片状の鑄片とした。この鑄片をボールミルを用いて粉碎し、粉末状合金材料Aを得た。この際、粉碎後の鑄片のほぼ全量が45 μ mの目のふるいを通るように粉碎時間を設定した。

[0031] Fe : Sn : Tiの質量比が25.1 : 53.4 : 21.5となるように配合した合金原料を、比較例3における粉末状合金材料Bの場合と同じ条件で薄片状の鑄片とした。この鑄片をボールミルを用いて粉碎し、粉末状合金材料Bを得た。この際、粉碎後の鑄片のほぼ全量が45 μ mの目のふるいを通るように粉碎時間を設定した。

[0032] 上記粉末状合金材料Aおよび粉末状合金材料Bを、その質量比がA : B =

76. 9 : 23. 1になるように秤量し、内径120mmのボールミル容器に入れ、90rpmにて2時間処理して、負極材料を得た。ここで得られた負極材料の組成比は、Co : Fe : Sn : Ti : Ag : Cuの質量比で10. 7 : 10. 1 : 70. 5 : 4. 9 : 1. 9 : 1. 9であった。この組成比は比較例1とほぼ同じであった。

[0033] (実施例2)

Co : Fe : Sn : Ag : Cuの質量比が12. 7 : 6. 7 : 76. 2 : 2. 2 : 2. 2となるように配合した合金原料を、比較例3における粉末状合金材料Aの場合と同じ条件で薄片状の鑄片とした。この鑄片をボールミルを用いて粉砕し、粉末状合金材料Aを得た。この際、粉砕後の鑄片のほぼ全量が45μmの目のふるいを通るように粉砕時間を設定した。

[0034] Fe : Sn : Tiの質量比が25. 1 : 53. 4 : 21. 5となるように配合した合金原料を比較例3における粉末状合金材料Bの場合と同じ条件で薄片状の鑄片とした。この鑄片をボールミルを用いて粉砕し、粉末状合金材料Bを得た。この際、粉砕後の鑄片のほぼ全量が45μmの目のふるいを通るように粉砕時間を設定した。

[0035] 上記粉末状合金材料Aおよび粉末状合金材料Bを、その質量比がA : B = 82. 9 : 17. 1になるように秤量し、内径120mmのボールミル容器に入れ、90rpmにて2時間混合処理して、混合粉末からなる負極材料を得た。ここで得られた負極材料の組成比は、Co : Fe : Sn : Ti : Ag : Cuの質量比が10. 5 : 9. 9 : 72. 3 : 3. 7 : 1. 8 : 1. 8であった。この組成比は比較例2と同じであった。

[0036] (実施例3)

Co : Fe : Sn : Ag : Cuの質量比が12. 7 : 4. 1 : 78. 2 : 2. 5 : 2. 5となるように配合した合金原料を、比較例3における粉末状合金材料Aの場合と同じ条件で薄片状の鑄片とした。この鑄片をボールミルを用いて粉砕し、粉末状合金材料Aを得た。この際、粉砕後の鑄片のほぼ全量が45μmの目のふるいを通るように粉砕時間を設定した。

- [0037] Fe : Sn : Ti の質量比が 25.1 : 53.4 : 21.5 となるように配合した合金原料を、比較例 3 における粉末状合金材料 B の場合と同じ条件で薄片状の鑄片とした。この鑄片をボールミルを用いて粉砕し、粉末状合金材料 B を得た。この際、粉砕後の鑄片のほぼ全量が 45 μ m の目のふるいを通るように粉砕時間を設定した。
- [0038] 上記粉末状合金材料 A および粉末状合金材料 B を、その質量比が A : B = 76.3 : 23.7 になるように秤量し、内径 120 mm のボールミル容器に入れ、90 rpm にて 2 時間混合処理して、混合粉末からなる負極材料を得た。ここで得られた負極材料の組成比は、Co : Fe : Sn : Ti : Ag : Cu の質量比が 9.7 : 9.1 : 72.3 : 5.1 : 1.9 : 1.9 であった。
- [0039] (実施例 4)
- Co : Fe : Sn : Ag : Cu の質量比が 15.0 : 7.0 : 73.4 : 2.3 : 2.3 となるように配合した合金原料を、比較例 3 における粉末状合金材料 A の場合と同じ条件で薄片状の鑄片とした。この鑄片をボールミルを用いて粉砕し、粉末状合金材料 A を得た。この限、粉砕後の鑄片のほぼ全量が 45 μ m の目のふるいを通るように粉砕時間を設定した。
- [0040] Fe : Sn : Ti の質量比が 25.1 : 53.4 : 21.5 となるように配合した合金原料を比較例 3 での粉末状合金材料 B の場合と同じ条件で薄片状の鑄片とした。この鑄片をボールミルを用いて粉砕し、粉末状合金材料 B を得た。この際、粉砕後の鑄片のほぼ全量が 45 μ m の目のふるいを通るように粉砕時間を設定した。
- [0041] 上記粉末状合金材料 A および粉末状合金材料 B を、その質量比が A : B = 77.5 : 22.5 になるように秤量し、内径 120 mm のボールミル容器に入れ、90 rpm にて 2 時間混合して、負極材料を得た。ここで得られた負極材料の組成比は、Co : Fe : Sn : Ti : Ag : Cu の質量比が 11.6 : 11.1 : 68.8 : 4.9 : 1.8 : 1.8 であった。
- [0042] 次に、比較例 1 で得られた負極材料と実施例 1 で得られた負極材料とを粉

末X線回折法により測定した。比較例1は、全ての合金原料を一度に溶解し、鑄造する方法を用いている。以下、本明細書ではこの方法を通常鑄造法と呼ぶ。実施例1は、合金原料を2つに分け、各々の合金原料を別々に溶解、鑄造する方法を用いている。以下、本明細書ではこの方法を2合金法と呼ぶ。

[0043] X線回折の測定は(株)リガク製RINT1000(Cuターゲット)を用いた。図1に測定結果を示す。図1の横軸は 2θ ($^{\circ}$)(θ はブラッグの反射角)を示し、縦軸は回折線の相対強度を示す。この時、 $2\theta = 35^{\circ}$ 付近のメインピークの強度で回折強度の規格化を行った。比較例1と実施例1とを比較すると、2合金法による実施例1では、 $2\theta = 30.5^{\circ}$ および 32° 付近に現れる S_n 相のピークが相対的に低くなっており、負極材料中の S_n 相の存在量が減少していることが確認された。

[0044] 次に、上記の負極材料を用いる電池の特性を評価するために評価用電池を作製した。

まず、上記の比較例および実施例の負極材料、天然黒鉛粉および硬質ボール(材質:SUJ)を用意した。天然黒鉛粉の平均粒径は $20\mu\text{m}$ である。平均粒径とは、体積基準の粒度分布におけるメディアン径を意味する。平均粒径は、レーザ回折式の粒度分布測定装置(日機装(株)製マイクロトラックFRA)により求めることができる。硬質ボール:負極材料:天然黒鉛粉の質量比は $100:8.5:1.5$ とした。まず、負極材料と天然黒鉛粉をよく混合した。次に、この混合物に硬質ボールを加え、日新技研(株)製スーパーミスニ(NEW-MA8)を用いて、上記材料についてメカニカルグライディング処理を40時間行い、負極活物質を得た。

[0045] 得られた負極活物質に、導電剤としてアセチレンブラック、増粘剤としてカルボキシルキメチルセルロース、結着剤としてスチレンブタジエンゴムを加えた。これらの質量比は、負極活物質:アセチレンブラック:カルボキシルキメチルセルロース:スチレンブタジエンゴムの質量比を $75:15:5:5$ とした。これらを練合し、極板構成材を得た。極板構成材を集電体とな

る銅箔の上に塗布し、乾燥し、圧密化し電極を得た。この電極上の乾燥し圧密化した極板構成材の質量を測定し、電池に含まれる極板構成材の質量とした。

[0046] 次に、コイン型の電池ケースの中に、上記の電極と、対極としての金属リチウム箔を配置した。電極と対極との間にはポリエチレン多孔質絶縁層を介し、それに電解液を注液した。電解液は、電解質として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を、溶媒としてエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) を含ませた。電解液中の LiPF_6 塩濃度は 1 M とし、溶媒における EC と DMC との体積比は $1 : 3$ となるように調整した。その後、電池ケースを封口し、電池を得た。

[0047] 上記の方法により得られた電池について、充放電実験を行い、放電容量およびサイクル維持率の評価を行った。ここで放電としては、所定の電極間電圧まで定電流放電を行い、所定の電極間電圧に達した後は所定の電流密度に至るまで定電圧放電を行うものとした。充電としては、所定の電極間電圧まで定電流充電を行うこととした。また、放電容量およびサイクル維持率の評価を行うため充放電を繰り返した。

[0048] 充放電試験は、環境温度 20°C で行った。放電時は、電極間電圧が 5 mV に達するまで電流密度: $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ で定電流放電を行い、電極間電圧が 5 mV に達した後は電流密度が $0.01\text{ mA}/\text{cm}^2$ に至るまで 5 mV で定電圧放電を行った。充電時は、電極間電圧が 1.5 V に達するまで電流密度: $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ で定電圧充電を行った。放電時間 (h) と電池に含まれる極板構成材の質量 1 g 当たりの電流 (mA/g) の積分値を放電容量 (mAh/g) とした。

[0049] 上記の充放電試験を 50 サイクル繰り返し、(50 サイクル後の放電容量) / (1 サイクル目の放電容量) $\times 100$ の値をサイクル維持率 (%) とした。

表 1 に、比較例 1 ないし 3、および実施例 1 ないし 4 の負極材料の組成と電池の特性の評価結果とを示す。比較例 2 および実施例 2 は合金材料を構成

する元素の組成比が同じであるため、通常鑄造法と2合金法との比較を行うことができる。評価結果より、比較例2の放電容量が452mAh/g、サイクル維持率が84%であるのに比べて、実施例2の放電容量が523mAh/g、サイクル維持率が91%である。したがって、通常鑄造法に比べて2合金法は、放電容量も大きく、サイクル特性にも優れていることがわかる。上記から、2合金法を用いて鑄造する方が電池特性として良好な負極材料を製造することができる。

[0050] 比較例3と、実施例1ないし4はいずれも2合金法による負極材料であるが、混合される粉末状合金材料Aと粉末状合金材料Bとの質量比が異なっている。表1の結果から、粉末状合金材料Aの質量と粉末状合金材料Bの質量との合計に対する粉末状合金材料Bの割合が17質量%以上24質量%以下においてサイクル維持率が90%以上であり、サイクル特性について良好である。

[0051]

[表1]

	各元素の質量比							適用した製造方法 粉末状合金材料B の質量%	放電容量 [mAh/g]	サイクル維持率 [%]
	Co	Fe	Sn	Ti	Ag	Cu				
比較例1	10.7	10.1	70.6	5	1.8	1.8	1.8	通常鑄造法	—	—
比較例2	10.5	9.9	72.3	3.7	1.8	1.8	1.8	通常鑄造法	452	84
比較例3	9.9	9.3	74.6	1.6	2.1	2.1	2.1	2合金法 FeTiSn=7.9%	609	82
実施例1	10.7	10.1	70.5	4.9	1.9	1.9	1.9	2合金法 FeTiSn=23.1%	476	91
実施例2	10.5	9.9	72.3	3.7	1.8	1.8	1.8	2合金法 FeTiSn=17.1%	523	91
実施例3	9.7	9.1	72.3	5.1	1.9	1.9	1.9	2合金法 FeTiSn=22.5%	475	92
実施例4	11.6	11.1	68.8	4.9	1.8	1.8	1.8	2合金法 FeTiSn=23.7%	520	96

産業上の利用可能性

[0052] 本発明に係る非水電解質二次電池の負極材料およびその製造方法は、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池に利用することができる。

請求の範囲

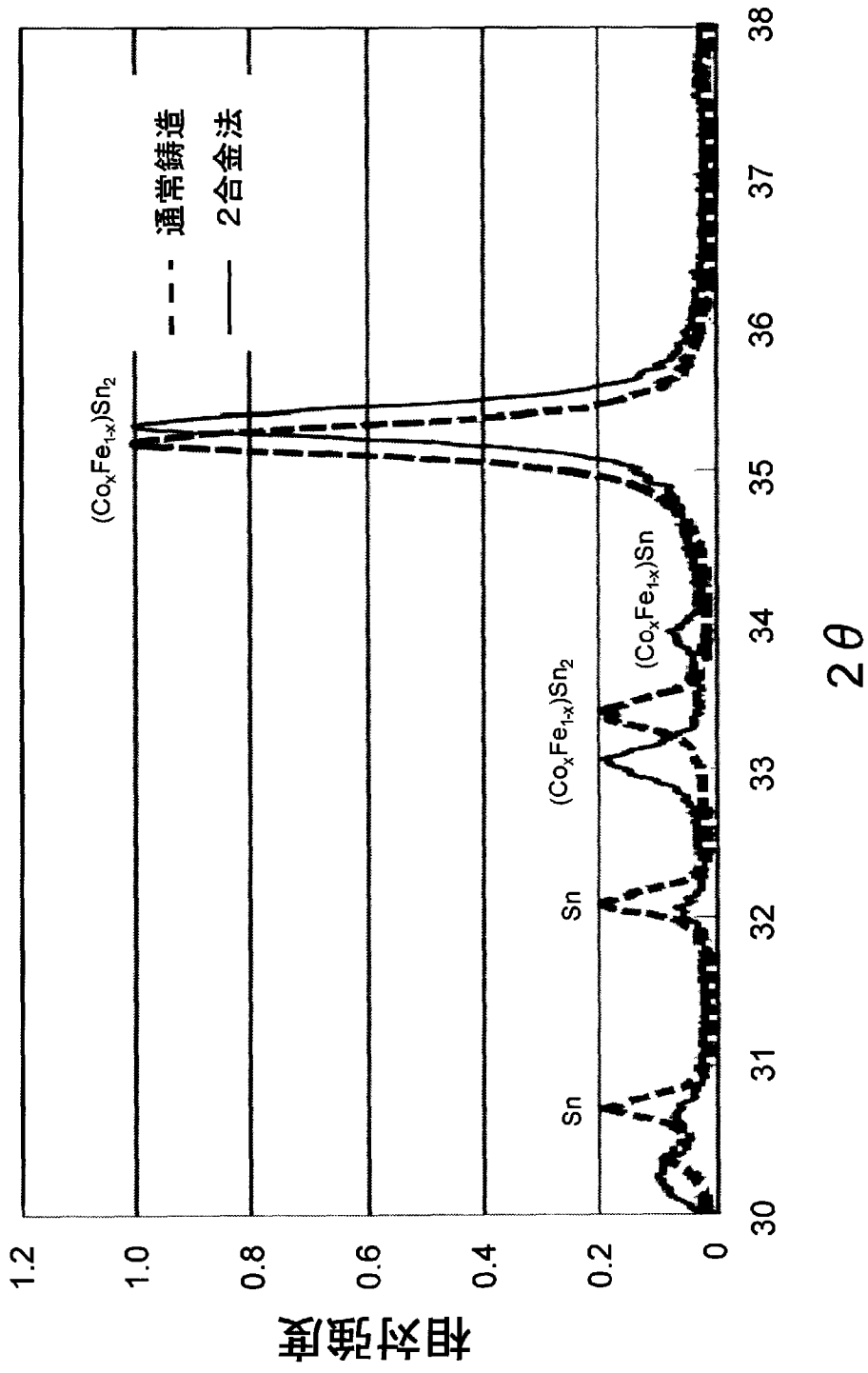
[請求項1]

非水電解質二次電池の負極材料であって、
当該負極材料は、少なくとも2種類の粉末状合金材料を含み、
1つの粉末状合金材料Aは、Co、SnおよびFeを含有し、かつTiを含有せず、
他の粉末状合金材料Bは、Fe、TiおよびSnを含有し、
粉末状合金材料Aの質量と粉末状合金材料Bの質量との合計に対する粉末状合金材料Bの質量の割合は、10質量%以上30質量%以下であることを特徴とする非水電解質二次電池の負極材料。

[請求項2]

Co、SnおよびFeを含有し、かつTiを含有しない粉末状合金材料Aを生成する工程と、
Fe、TiおよびSnを含有する粉末状合金材料Bを生成する工程と、
粉末状合金材料Aの質量と粉末状合金材料Bの質量との合計に対する粉末状合金材料Bの質量の割合が10質量%以上30質量%以下となるように粉末状合金材料Bを含有させて、少なくとも粉末状合金材料Aと粉末状合金材料Bとを混合する工程とを有することを特徴とする非水電解質二次電池の負極材料の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/073393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/38(2006.01) i, B22F9/04(2006.01) i, B22F9/08(2006.01) i, C22C13/00
(2006.01) i, H01M4/36(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)

H01M4/38, B22F9/04, B22F9/08, H01M4/36

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-031211 A (Sony Corp.), 31 January 2003 (31.01.2003), claim 1 & WO 2003/007405 A1 & US 2004/0029004 A1 & US 2005/0181276 A1 & EP 1406325 A1	1, 2
A	JP 2008-066025 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd., Sumikin Morikopu, Inc.), 21 March 2008 (21.03.2008), claims 1, 2 (Family: none)	1, 2
A	JP 2009-048824 A (Sanyo Special Steel Co., Ltd.), 05 March 2009 (05.03.2009), claim 1 & WO 2009/025207 A1	1, 2

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
20 January, 2011 (20.01.11)

Date of mailing of the international search report
01 February, 2011 (01.02.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M4/38(2006.01) i, B22F9/04(2006.01) i, B22F9/08(2006.01) i, C22C13/00(2006.01) i, H01M4/36(2006.01) i

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))
 Int.Cl. H01M4/38, B22F9/04, B22F9/08, 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 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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)
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

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
A	JP 2003-031211 A (ソニー株式会社) 2003.01.31, 請求項 1 & WO 2003/007405 A1 & US 2004/0029004 A1 & US 2005/0181276 A1 & EP 1406325 A1	1, 2
A	JP 2008-066025 A (住友金属工業株式会社, 住金モリコープ株式会社) 2008.03.21, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)	1, 2

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 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</p>	<p>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 「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</p>
---	---

国際調査を完了した日 20.01.2011	国際調査報告の発送日 01.02.2011
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 赤樫 祐樹	4 X	3 4 3 8
	電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

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
A	JP 2009-048824 A (山陽特殊製鋼株式会社) 2009. 03. 05, 請求項 1 & WO 2009/025207 A1	1, 2