

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4763970号
(P4763970)

(45) 発行日 平成23年8月31日(2011.8.31)

(24) 登録日 平成23年6月17日(2011.6.17)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 M 4/38 (2006.01) HO 1 M 4/38 Z
 HO 1 M 4/36 (2006.01) HO 1 M 4/36 C

請求項の数 8 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2004-93667 (P2004-93667)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成16年3月26日 (2004. 3. 26)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2005-93416 (P2005-93416A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成17年4月7日 (2005. 4. 7)	(74) 代理人	100091351
審査請求日	平成19年3月14日 (2007. 3. 14)		弁理士 河野 哲
(31) 優先権主張番号	特願2003-89708 (P2003-89708)	(74) 代理人	100088683
(32) 優先日	平成15年3月28日 (2003. 3. 28)		弁理士 中村 誠
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100108855
(31) 優先権主張番号	特願2003-290386 (P2003-290386)		弁理士 蔵田 昌俊
(32) 優先日	平成15年8月8日 (2003. 8. 8)	(74) 代理人	100084618
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 村松 貞男
		(74) 代理人	100092196
			弁理士 橋本 良郎

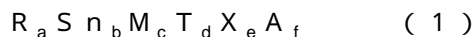
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極材料、非水電解質二次電池用負極及び非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される組成を有すると共に $R_3 S n_7 M_2$ 相もしくは $R_3 S n_6 M_2$ 相を主相とする結晶質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。



但し、Rは希土類元素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、Si、Al、Sb及びInよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、AはMg、Ca、Sr及びBaから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、c、d、e、fは、それぞれ、 $a + b + c + d + e + f = 100$ 原子%、 $0 < a < 40$ 、 $45 < b < 70$ 、 $0 < c < 30$ 、 $0 < d < 10$ 、 $0 < e < 20$ 、 $0 < f < 30$ を示す。

【請求項2】

前記R元素はLa、Ce、Pr及びNdよりなる群から選ばれる少なくとも1種類で、前記A元素はCa及びMgのうちの少なくとも一方の元素を含み、 $12 < a + f < 40$ であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項3】

前記結晶質合金は、酸処理、水素ガス雰囲気中での熱処理、水素粉碎及び炭素被覆のうちいずれかの表面処理が施されていることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項 4】

請求項 1 または請求項 2 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極材料は、平均結晶粒径が $100\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ であることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項 5】

前記結晶質合金は、示差走査熱量測定において発熱ピークを示さないことを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項 6】

前記結晶質合金は、CuK α を用いる X 線回折測定において、面間隔 d で $2.75 \sim 2.90$ の間に主回折ピークが現れることを特徴とする請求項 1、請求項 2 または請求項 4 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用負極材料。

10

【請求項 7】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材料を含むことを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

【請求項 8】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材料を含む負極と、正極と、非水電解質とを具備することを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、非水電解質電池用負極材料と、この非水電解質電池用負極材料を含む負極と、この負極を備えた非水電解質電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウム金属、リチウム合金、リチウム化合物、炭素材料などを負極活物質に用いた非水電解質二次電池は、高エネルギー密度電池として期待され、盛んに研究開発が進められている。これまでに、正極活物質に LiCoO_2 や LiMn_2O_4 などが用いられ、かつ負極活物質にリチウムを吸蔵・放出する炭素材料が用いられたリチウムイオン二次電池が広く実用化されている。

【0003】

30

一方、リチウム金属、リチウム合金、リチウム化合物を負極に用いた二次電池は、未だ実用化されていない。この主な理由は、リチウム金属を用いた場合、非水電解質とリチウム金属との反応によるリチウムの劣化と、充放電の繰り返しによるデンドライト状（樹枝状）のリチウムの発生による脱離が起きるため、内部短絡やサイクル寿命が短いという問題点を有していることである。

【0004】

このような問題点を解決するためにリチウム合金やリチウム化合物を負極に用いる研究がなされた。とくにリチウム - アルミニウム合金などの合金においては、非水電解質との反応性が抑制されて充放電効率が改善されるものの、深い充放電を繰り返すと電極の微粉化が生じるため、サイクル特性に問題があった。

40

【0005】

ところで、特開 2001 - 68112 号公開公報（特許文献 1）には、少なくとも 3 相を含む粒子で構成され、そのうち少なくとも 2 相はリチウムを吸蔵し、少なくとも 1 相はリチウムを吸蔵しない相である非水電解質二次電池用負極活物質を用いることにより、リチウム吸蔵放出に伴う膨張・収縮を緩和し、サイクル寿命を向上させることが記載されている。また、特開 2001 - 93524 号公開公報（特許文献 2）には、リチウム吸蔵時の膨張応力の差が小さい A 相と B 相を有する負極活物質を用いることにより、活物質全体における膨張応力を均一に緩和し、サイクル寿命を向上させることが記載されている。

【0006】

しかしながら、これら公開公報に記載された負極活物質は、いずれもリチウム拡散性が

50

劣るため、十分な充放電サイクル寿命を得られなかった。

【0007】

一方、特開2000-311681号公報(特許文献3)には、非化学量論比組成の非晶質Sn・A・X合金を主成分とした粒子を含有するリチウム二次電池用負極電極材(Aは、遷移金属の少なくとも一種を示し、XはO, F, N, Mg, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Si, Ge, C, P, B, Bi, Sb, Al, In, S, Se, TeおよびZnからなる群から選ばれた少なくとも一種を示す。上記式の各原子の原子数において、 $Sn / (Sn + A + X) = 20 \sim 80$ 原子%)が記載されている。特許文献3に記載された非晶質合金では、段落[0078]に記載されている通り、リチウムとの合金化反応によりリチウムの吸蔵・放出が生じるため、充放電サイクルの繰り返しにより不可逆容量が生じ易く、充放電サイクル寿命が短くなる。

10

【特許文献1】特開2001-68112号公報

【特許文献2】特開2001-93524号公報

【特許文献3】特開2000-311681号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、放電容量と充放電サイクル寿命の双方に優れる非水電解質二次電池を実現することが可能な非水電解質二次電池用負極材料と、この負極材料を含む非水電解質二次電池用負極と、この負極を備えた非水電解質二次電池を提供しようとするものである。

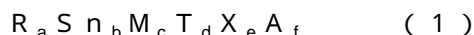
20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に係る非水電解質二次電池用負極材料は、下記一般式(1)で表される組成を有すると共に $R_3Sn_7M_2$ 相もしくは $R_3Sn_6M_2$ 相を主相とする結晶質合金を含むことを特徴とするものである。

【0010】



但し、Rは希土類元素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、Si, Al, Sb及びInよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、AはMg, Ca, Sr及びBaから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a, b, c, d, e, fは、それぞれ、 $a + b + c + d + e + f = 100$ 原子%、 $0 < a < 40$ 、 $45 < b < 70$ 、 $0 < c < 30$ 、 $0 < d < 10$ 、 $0 < e < 20$ 、 $0 < f < 30$ を示す。

30

【0011】

本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、単相からなる金属間化合物相であっても、少なくとも2つの結晶相からなる合金相であってもよい。前者は充放電サイクル寿命特性に優れ、後者は高容量化に優れるとともに初期充放電効率に優れる。また、該結晶相の平均結晶粒径は特に定めないが、平均結晶粒径は100nm~10μmの範囲にあることが好ましい。

40

【0012】

本発明に係る非水電解質二次電池用負極は、前記非水電解質二次電池用負極材料を含むことを特徴とするものである。また、本発明に係る非水電解質二次電池は、前記非水電解質二次電池用負極材料を含む負極と、正極と、非水電解質とを具備することを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、放電容量と充放電サイクル寿命の双方に優れる非水電解質二次電池を実現することが可能な非水電解質二次電池用負極材料と、この負極材料を含む非水電解質二次電池用負極と、この負極を備えた非水電解質二次電池を提供することができる。

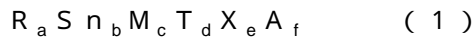
50

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の非水電解質電池用負極材料は下記一般式(1)で表される結晶質合金を含むことを特徴とするものである。

【0015】



但し、Rは希土類元素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、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、Si、Al、Sb及びInよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、AはMg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、c、d、e、fは、それぞれ、 $a + b + c + d + e + f = 100$ 原子%、 $0 < a < 40$ 、 $45 < b < 70$ 、 $0 < c < 30$ 、 $0 < d < 10$ 、 $0 < e < 20$ 、 $0 < f < 30$ を示す。

10

【0016】

前述した負極材料を負極活物質として含む負極を備えた非水電解質二次電池は、体積エネルギー密度と充放電サイクル寿命を向上することができる。

【0017】

すなわち、前述した(1)式で表わされる結晶質の合金は、(a)負極内、具体的には例えば負極合金の結晶粒界あるいは結晶粒内にリチウムが存在、あるいは(b)結晶格子内へリチウムが例えばインターカレーションする、(a)および(b)のうち少なくともいずれかが生じることで充放電を行なうことができ、いわゆる合金化反応(例えば、下記化1に示す反応)による充放電が起こり難いため、充放電サイクルの進行に伴う不可逆容量の増加を抑制することができ、二次電池の充放電サイクル寿命を向上することができる。また、前記合金はSnの重量比率が高いため、リチウム吸蔵量を増加させることができ、二次電池のエネルギー密度を増加させることが可能である。

20

【化1】



【0018】

前記(1)式で表される合金は、単相からなる金属間化合物、あるいは少なくとも2つの結晶相からなるものでもよい。基本相はR-Sn-M相であり、これに組成比の異なるR-Sn-M相、あるいはR-Sn相、Sn-M相、R-M相から選ばれる少なくとも1相が加わり、複相となる。単相の場合は極めて安定な充放電サイクルを実現できる。

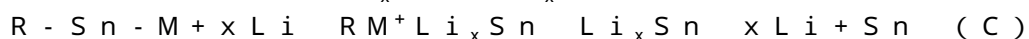
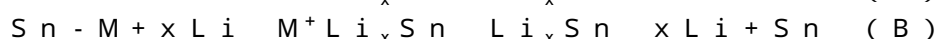
30

【0019】

R-Sn-M相は、例えばインターカレーション反応によるLiの充放電サイクルを繰り返すことができるため、長寿命化に寄与することが可能である。なお、R-Sn-M相は、組成比の僅かなずれにより、主たる相以外の相が形成され、その相が下記(C)に示す合金化反応が上記した例えばインターカレーション反応と並行して生じることがある。一方、R-M相はLiとの反応能力はないが、それ以外の相はLiとの反応速度に差はあるものの、いずれも反応能力をもち、高容量へ寄与することができる。R-Sn相及びSn-M相では、それぞれ、下記の(A)、(B)に示す合金化反応が可能である。

40

【0020】



従って、使用時における負極内の相構成はM相、R-M相、R相が徐々に存在するようになり、充放電サイクル回数によっては、R-Sn相あるいはM-Sn相が消失することもある。また、前述した(A)~(C)におけるSnとLiの結合分離する可逆反応の中で、一部合金化を生じ、Li-Sn合金が存在する場合もある。

【0021】

50

本発明の主相の結晶構造は明確ではないが、CuK α を用いてX線回折測定を行うと面間隔dで2.75~2.90の間主回折ピーク(最も回折強度の大きな回折線)が存在することが望ましい。2番目に回折強度の高いピークについては組成に応じて、面間隔で2.45~2.55の間か、あるいは主回折ピークの高角度側の2.7~2.85に存在することが望ましい。また、低角側にピークがあらわれ、具体的には2 θ で約10 $^\circ$ と約20 $^\circ$ それぞれにピークが検出されることが望ましく、このピークがあらわれる場合は容量面で好ましい。

【0022】

主相の結晶構造としては、例えば、六方晶、正方晶、斜方晶などを挙げることができる。また、合金中に含まれる結晶相の種類は1種類または2種類以上にすることができるが、充放電サイクル寿命の観点から単相が好ましい。

10

【0023】

本発明の結晶相の平均結晶粒径は100nm以上、10 μ m(10000nm)以下の範囲であることが望ましい。これは以下に説明する理由によるものである。平均結晶粒径を100nm未満にすると、放電容量の立ち上がりが大幅に遅れる恐れがある。また、結晶粒が細かい場合、材料の機械的強度が増すため、充放電による格子膨張、収縮に伴う微粉化劣化が抑制され、寿命向上に結びつくと考えられる。一方、結晶粒径の大きい方は、負極作製のために必要な合金粉末の大きさに粉碎したときの平均粉末粒径、すなわち10 μ m程度でもよい。これは、充放電時のインターカレーション反応で生じる格子の膨張、収縮による歪を小さくでき、微粉化劣化を起こし難くなったため、寿命特性の向上につながると思われる。

20

【0024】

前記(1)式で表される合金の基本元素は、Sn-Rであり、これにMを加え組織制御、相制御を行うことにより、高容量、長寿命を両立させる特性を得るものである。各構成元素の存在理由は以下の通りである。

【0025】

1) Sn(スズ)

Snはリチウムと合金を形成することが可能な元素であり、充放電特性を生じる基本の元素である。RおよびMとの組み合わせで45~70原子%の範囲で、優れた充放電特性をもつ、単相あるいは複相からなる組織の制御ができる。45原子%未満にすると、R-Sn₂元系合金の材料の融点が高くなりすぎ、組織制御が容易でなくなり、高容量あるいは長寿命が得られ難くなる。一方、70原子%を超えると、Sn相が析出し始めるため、充放電サイクルにおいて長寿命が得られない。さらに好ましい範囲は、50~60原子%である。

30

【0026】

2) R(希土類元素)

Rは希土類元素から選ばれる少なくとも1種類の元素であり、希土類元素としては、例えばY、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等を挙げることができる。Rはリチウムとの合金化が起こり難い元素であり、この元素は充放電反応の特に放電に寄与する元素である。Snと40原子%以下で複相から成る組織制御ができる。Rが40原子%を超えるとR-Sn基合金の材料の融点が高くなりすぎ、組織制御が容易でなくなり、高容量あるいは長寿命が得られ難くなる。一方、0%ではSn相が析出し始めるため、充放電サイクルにおいて長寿命が得られない。より好ましい範囲は、12 \leq a \leq 40である。特に、A元素が合金中に含まれる場合には、A元素とR元素の合計原子%が12原子%以上あればよい。

40

【0027】

R-Sn相として、RSn₃、R₃Sn₅、R₂Sn₃、RSn、R₂Sn₅、R₃Sn₇、R₁Sn₁₀相などが挙げられる。

【0028】

また、後述のMの添加により、R-Sn-Mからなる相、例えばR₃Sn₇M₂相、R₁S

50

n_1M_1 相が得られる。特に、La、Ce、Pr、NdはSnとの共晶組成が得られるため、超急冷法による組織制御、結晶粒径制御が容易にでき、長寿命化には好ましい。なお、 $R_3Sn_7M_2$ 相は、Powder Diffraction File PDF Set 51 Inorganic and Organic Data Book(2001年発行)の51-645($Co_2La_3Sn_7$)によると、結晶構造が斜方晶である。また、 $R_1Sn_1M_1$ 相も結晶構造は斜方晶である。

【0029】

3) M元素

MはRと同様にLiと合金化し難い元素であり、R-Sn合金に添加することにより、結晶粒の微細化と相制御ができ、長寿命化できる。その量は原子%で30原子%以下である。30原子%を超えると容量が低下する。含有量があまり少なすぎると効果が十分でない10ので、好ましくは5~25原子%以下であり、さらに好ましくは10~25原子%である。長寿命化の観点からするとM元素のうち、Co, Ni, Cu, Fe, Mnが好ましい。従って、M元素量を示すc値は0を超えて30原子%以下であり、好ましくは5~25原子%である。M元素の添加により、R-Sn-M相、例えば $R_3Sn_7M_2$ 相、 $R_3Sn_6M_2$ 相、 $R_1Sn_1M_1$ 相を形成することが可能であるが、これ以外の整数比の化合物、あるいは整数比から外れた化合物であっても本発明から外れるものではない。

【0030】

4) T元素

T元素はR-Sn相、R-Sn-M相、Sn-M相、R-M相に固溶あるいは新規な相(例えばXとの複合添加でX-T相)の形成等の効果によって、サイクル寿命特性を向上20することができる。合金中のT元素の含有量は、原子%で0~10であることが望ましい。これは、10原子%を超えると、高容量が得られないからである。より好ましくは8原子%以下である。また、下限値としては0.1原子%以上が好ましい。T元素の中でもTi, Nb, Moが特性向上の点では好ましい。

【0031】

5) X元素

X元素もLiと合金を形成することが可能な元素であり、この元素の存在によって、放電容量をあまり低下させずに長寿命化することができる。その量は原子%で0~2030である。20原子%を超えると徐々に容量低下が見られるようになる。この容量低下の一因として、負極活物質の密度低下による単位体積当りの放電容量の低下が挙げられる。また、下限値としては0.1原子%が好ましい。好ましくは、15原子%以下である。X元素のうち、Si, Al, Inが好ましい。

【0032】

6) A元素

A元素は特に結晶構造中のR元素の位置を占める、その量は30原子%以下であり、これを超えると容量が低下する。より好ましい範囲は0~2040である。また、下限値としては0.1原子%以上が好ましい。特性向上の観点からするとより好ましくはMg, Caである。Snと、R元素(希土類元素)およびA元素(例えばCa)と、遷移金属それぞれの原子比率は、 $Sn > R$ 元素(希土類元素)およびA元素(例えばCa) > 遷移金属の順番にすることが望ましい。これにより、合金中のSn重量比率を高くすることができる40ため、高容量を得ることができる。

【0033】

特に、R元素をLa, Ce, Pr及びNdよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素とし、A元素をCa及びMgのうちの少なくとも一方の元素を含有するものとし、 $1.2 < a + f < 4.0$ とすることが容量とサイクル寿命の点で好ましい。中でも、A元素としてCaを選択し、aとfの合計を $1.5 < a + f < 3.5$ にすることがさらに好ましく、この場合、 $a < f$ であるとなお好ましい。

【0034】

なお、元素X、元素T、元素Aの含有量を示すd値、e値、f値は共に0(ゼロ)を含むものである。d値およびまたはe値が0のときは初期容量を大きくすることができる。50

一方、d 値およびまたは e 値を所定の範囲内にとすると初期容量はやや低下するがサイクル寿命が向上する。従って、初期容量またはサイクル寿命のどちらを注力するかによって d 値、e 値を所定の値にすることが好ましい。また、f 値は 0 よりも大きいほうが充放電サイクル寿命を維持しながら、高容量化が可能である。

【0035】

前述した(1)式で表わされる組成の中でも、La からなる R 元素、M 元素および Sn を含有する組成が、長い充放電サイクル寿命が得られるため、好ましい。

【0036】

前述した非水電解質電池用負極材料の作製法としては、例えば、高周波溶解法、アーク溶解法、焼結法、超急冷法、ストリップキャスト法、アトマイズ法、めっき法、CVD法、スパッタ法、圧延法などが挙げられる。特に好ましくは、超急冷法、ストリップキャスト法、高周波溶解法、アトマイズ法、遠心噴霧法が挙げられる。

【0037】

これらの方法はいずれも予め量りとした各素材を、不活性雰囲気中において、るつぼ内で溶解し、その後の冷却過程をそれぞれ変えたものである。すなわち、超急冷法は高速回転する冷却体上に合金溶湯を射出し、板厚 10 ~ 50 μm のフレーク状試料を得る。ストリップキャスト法では、冷却体への単位時間あたりの溶湯供給量を超急冷法に比べて増やして、板厚 100 ~ 500 μm のフレーク状試料を得る。条件によっては超急冷法で 100 μm までの板厚のものも得ることができる。また、ストリップキャスト法では、鑄造する際に回転する冷却板上に溶湯を流し込めばよく、溶湯供給量と冷却板の移動速度で材料板厚を制御し、その結果、冷却速度を制御できる。得られたこれらの試料は、熱処理により組織、組成の均質化が実現でき、特にこれは鑄造した試料で顕著であり、ストリップキャスト法、あるいは超急冷法で得た試料は熱処理を行わなくてもよい。また、特にストリップキャスト法で得られた試料では柱状晶組織が得られやすく、寿命の観点からこの組織は好ましい。

【0038】

本発明に係る負極材料は、球状粉であると良い。これにより、負極材料の比表面積を小さくすることができるため、負極材料の酸素含有量を少なくすることができ、高い初期効率を得ることができる。また、スラリーの塗工性を良好にすることができる。さらに粉砕工程を不要にして負極材料の製法を簡素化することも可能である。球状粉を得るには、アトマイズ法、遠心噴霧法などがある。

【0039】

ガスアトマイズ法は所定の組成になるように調製した原料をるつぼに入れ、真空中あるいは不活性雰囲気中(例えば、Ar ガス、He ガス、窒素ガス)で高周波誘導加熱炉により溶解させ、給湯管を通して合金溶湯をアトマイズタンク内に滴下する。給湯管の近傍にガスアトマイズノズルが配置され、アトマイズ用ガスがノズルの孔またはスリットから、滴下中の溶湯に向けて噴出される。溶湯は噴出ガスのエネルギーにより飛散、凝固し、粉末化される。このタンク内は不活性雰囲気になっており、生成したアトマイズ粉末の酸化が防止される。生成した粉末状の合金はアトマイズタンクの下部より粉末収納装置に導かれ、収納される。

【0040】

ガスアトマイズにより得られる合金形状は球状のものから扁平状のものまで、条件を変えることによってできるが、本発明の場合は可能な限り球状であることが好ましい。ガスアトマイズ法で生成した粉末の粒径は、滴下中の溶湯に与える噴出ガスのエネルギーが大きくなるほど一般に小さくなる。噴出ガスのエネルギーは例えばガスの圧力や、ノズルの孔またはスリットの大きさや配置によって調節できる。また、噴出ガスのエネルギーが一定であれば、単位時間当りの溶湯の滴下量が少ないほど、粉末の径は小さくなる。溶湯の滴下量は、給湯管の内径や給湯管内の溶湯に加える圧力により調節できる。ガスアトマイズ法は急冷と粉砕を同時に行うことが特徴である。

【0041】

一方、遠心噴霧法は高速回転するディスク上に所定の組成に調整し溶融した合金を不活性雰囲気（例えば、Arガス、Heガス、窒素ガス）中で滴下し、遠心力でディスクから微細分散させて飛散させ、表面張力によって球状粉を形成する方法である。この場合は、合金溶湯とディスクの濡れ性が良いと飛散し難くなるため、溶湯に対して比較的濡れ性が低いセラミックスや金属材料を用いると良い。また、不活性雰囲気は熱伝導の観点からHeガスが好ましいが、Arガスを用いることも可能である。球状粉の径は溶湯の滴下量、ディスクの回転数、溶湯温度などによって制御できる。

【0042】

得られた球状粉の粒径は10～200 μm が好ましく、特に10～60 μm が負極材として好ましい。粒径が大きいものについてはさらに粉碎することができる。この粉碎は不活性雰囲気中で行うことが好ましい。また、電極作製時に塗布した後にプレスで球状粉を砕いても良い。

10

【0043】

ここで、球状粉とはその粉の短径に対する長径の比が5以下であるものが、球状粉の重量で50%以上あるものを言う。

【0044】

アトマイズ粉は一般に熱処理なしに使用することができるが、急冷時に生じた内部歪を緩和する目的で、熱処理することも可能である。その場合は不活性雰囲気中で行うことが好ましい。熱処理温度は固相線温度よりも50以上低い温度で行うことが好ましい。さらに好ましくは100以下である。

20

【0045】

前述した(1)式で表わされる結晶質合金では、初期効率を向上させるために、表面処理を行うことが可能である。非水電解質電池の初期効率の低下は、前述した(1)式で表わされる組成の結晶質合金の表面に吸着した酸素あるいは溶存酸素が、リチウムと反応して酸化物を生成したり、あるいは触媒として機能して負極表面への被膜形成反応を促すことによって、不可逆容量の増加と負極抵抗の増大を招くためであると推測される。表面処理としては、例えば、酸処理、水素雰囲気中での熱処理、水素粉碎、被覆層の形成などを挙げることができる。酸処理、水素雰囲気中での熱処理あるいは水素粉碎によると、合金中の酸素含有量を少なくすることができる。一方、例えば炭素層のような被覆層を合金表面に形成することによって、非水電解質に対する挙動を炭素質材料のそれに近くすることができる。

30

【0046】

酸処理によると、表面の酸化層を除去することができる。用いる酸は塩酸、フッ酸が好ましい。酸処理条件は処理時間、処理温度、酸濃度によって適正化を図ることができるが、Snを含有している合金系では塩酸を用いることが好ましい。

【0047】

また、水素雰囲気中での熱処理、あるいは水素粉碎も有効である。水素雰囲気中での熱処理は表面の酸化層の低減に有効であり、水素粉碎は酸化されていない面を新たに生成させて、初期効率向上に有効な表面を多く形成することができる。

【0048】

40

一方、表面に被覆層を形成することも可能である。例えば、炭素を20 μm 以下の厚さで付着させることができる。この炭素層は黒鉛系ほか特に制限されるものではなく、例えばGLC（グラファイトライカーボン）などでもよい。付着させるプロセスは気相反応、固相反応など特に制限されるものではなく、その際の炭素源は気体（例えば炭化水素系）、液体、固体のいずれでもよい。

【0049】

構成元素以外の不可避不純物は1000ppm以下含有していても良い。不可避不純物としては酸素、炭素などが挙げられる。また、粉碎後の酸素量は吸着分を含めて3000ppm以下が好ましい。

【0050】

50

また、通常の鑄造法で得られた合金の場合、熱処理を行うと鑄造状態に比べて優れた電極特性が得られやすい。

【0051】

なお、負極材料を負極活物質として含む負極を備えた非水電解質二次電池において、充放電により不可逆容量が生じると、負極内にR相、R-M相、Sn相あるいはLiSn相が形成される場合がある。

【0052】

次いで、本発明に係る非水電解質電池用負極材料を備えた負極および非水電解質電池について説明する。

【0053】

本発明に係る非水電解質電池は、非水電解質と、正極と、本発明の非水電解質電池用負極材料を負極活物質として含む負極とを具備するものである。

【0054】

1) 正極

正極は、例えば、正極活物質、導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁させ、この懸濁物をアルミニウム箔などの集電体に塗布し、乾燥し、プレスして帯状電極にすることにより作製される。

【0055】

前記正極活物質には、種々の酸化物、硫化物が挙げられる。例えば、二酸化マンガン (MnO_2)、リチウムマンガン複合酸化物 (例えば $LiMn_2O_4$ または $LiMnO_2$)、リチウムニッケル複合酸化物 (例えば $LiNiO_2$)、リチウムコバルト複合酸化物 ($LiCoO_2$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 (例えば $LiNi_{1-x}Co_xO_2$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 (例えば $LiMn_xCo_{1-x}O_2$)、バナジウム酸化物 (例えば V_2O_5) などが挙げられる。また、導電性ポリマー材料、ジスルフィド系ポリマー材料などの有機材料も挙げられる。より好ましい正極は、電池電圧が高いリチウムマンガン複合酸化物 ($LiMn_2O_4$)、リチウムニッケル複合酸化物 ($LiNiO_2$)、リチウムコバルト複合酸化物 ($LiCoO_2$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 ($LiMn_xCo_{1-x}O_2$) などが挙げられる。

【0056】

導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げる事ができる。

【0057】

前記結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴムなどが挙げられる。

【0058】

正極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、正極活物質 80 ~ 95 重量%、導電剤 3 ~ 20 重量%、結着剤 2 ~ 7 重量% の範囲にすることが好ましい。

【0059】

2) 負極

負極は、例えば、本発明の非水電解質電池用負極材料を含む負極活物質、導電剤及び結着剤からなる負極合剤を適当な溶媒に懸濁して混合し、塗液としたものを集電体の片面もしくは両面に塗布し、乾燥することにより作製される。

【0060】

また、負極活物質として、アルカリ金属の吸蔵能の高い炭素材料を添加し、前述した負極材料と、この炭素材料との混合物とすることで、アルカリ金属の吸蔵量を向上させることができる。このような負極活物質に用いる炭素材料としては黒鉛系の炭素材料が好ましく、より具体的にはメソフェーズピッチカーボンファイバー (MCF) などが好ましい。

【0061】

さらに、負極には使用される導電剤としては、通常炭素材料が使用される。前述した負

10

20

30

40

50

極活物質に用いる炭素材料として、アルカリ金属の吸蔵性と導電性との両特性の高いものがあれば、負極活物質として用いる前述の炭素材料を導電剤と兼用させることが可能であるが、例示したメソフェーズピッチカーボンファイバーなどの炭素吸蔵性の高い黒鉛のみでは導電性が低くなるため、導電剤として使用される炭素材料としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック等を負極に使用することが好ましい。

【0062】

結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(P T F E)、ポリフッ化ビニリデン(P V d F)、フッ素系ゴム、エチレン-ブタジエンゴム(S B R)、カルボキシメチルセルロース(C M C)などが挙げられる。

【0063】

前記負極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、負極活物質70～95重量%、導電剤0～25重量%、結着剤2～10重量%の範囲にすることが好ましい。

【0064】

3) 非水電解質

前記非水電解質は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される液体状非水電解質(非水電解液)、高分子材料に前記非水溶媒と前記電解質を含有した高分子ゲル状電解質、高分子材料に前記電解質を含有した高分子固体電解質、リチウムイオン伝導性を有する無機固体電解質が挙げられる。

【0065】

液状非水電解質に用いられる非水溶媒としては、リチウム電池で公知の非水溶媒を用いることができ、例えば、エチレンカーボネート(E C)やプロピレンカーボネート(P C)などの環状カーボネートや、環状カーボネートと環状カーボネートより低粘度の非水溶媒(以下第2の溶媒)との混合溶媒を主体とする非水溶媒などを挙げることができる。

【0066】

第2の溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、環状エーテルとしてテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなど、鎖状エーテルとしてジメトキシエタン、ジエトキシエタンなどが挙げられる。

【0067】

電解質としては、アルカリ塩が挙げられるが、とくにリチウム塩が挙げられる。リチウム塩として、六フッ化リン酸リチウム(L i P F₆)、四フッ化硼酸リチウム(L i B F₄)、六フッ化ヒ素リチウム(L i A s F₆)、過塩素酸リチウム(L i C l O₄)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム(L i C F₃ S O₃)などが挙げられる。特に、六フッ化リン酸リチウム(L i P F₆)、四フッ化硼酸リチウム(L i B F₄)が好ましい。前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2モル/Lとすることが好ましい。

【0068】

ゲル状電解質として前記溶媒と前記電解質を高分子材料に溶解しゲル状にしたもので、高分子材料としてはポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリフッ化ビニリデン(P V d F)、ポリエチレンオキシド(P E C O)などの単量体の重合体または他の単量体との共重合体が挙げられる。

【0069】

固体電解質としては、前記電解質を高分子材料に溶解し、固体化したものである。高分子材料としてはポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン(P V d F)、ポリエチレンオキシド(P E O)などの単量体の重合体または他の単量体との共重合体が挙げられる。また、無機固体電解質として、リチウムを含有したセラミック材料が挙げられる。なかでもL i₃N、L i₃P O₄-L i₂S-S i S₂ガラスなどが挙げられる。

【0070】

正極と負極の間には、セパレータを配置することができる。また、このセパレータと併せてゲル状もしくは固体の非水電解質層を用いても良いし、セパレータの代わりにゲル状

10

20

30

40

50

もしくは固体の非水電解質層を用いることも可能である。

【0071】

セパレータは、正極および負極が接触するのを防止するためのものであり、絶縁性材料で構成される。さらに、正極および負極の間を電解質が移動可能な形状のものが使用される。具体的には、例えば合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルムなどを挙げることができる。

【0072】

本発明に係わる非水電解質電池の一実施形態である薄型非水電解質二次電池の断面図の一例を図1に示す。また、図2は図1のA部分を拡大した断面図である。

【0073】

例えばステンレスやラミネートフィルムなどからなる薄型容器1には、電極群2が収納されている。前記電極群2は、正極6、セパレータ3、負極9を積層した帯状物を扁平形状に巻回した構造になっている。正極6は正極層4と正極集電体5を積層した構造を具備し、負極9は負極層7と負極集電体8を積層した構造を具備している。正極端子10は、一端が前記電極群2の前記正極集電体5に電氣的に接続され、かつ他端は前記容器1から延出されている。一方、負極端子11は、一端が前記電極群2の前記負極集電体8に電氣的に接続され、かつ他端が前記容器1から延出されている。

【0074】

[実施例]

以下、本発明の実施例について説明する。

【0075】

(実施例1～30)

<正極の作製>

まず、正極活物質のリチウムコバルト酸化物(LiCoO_2)粉末91重量%をアセチレンブラック2.5重量%と、グラファイト3重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)3.5重量%と、N-メチルピロリドンとを加えて混合し、厚さ15 μm のアルミニウム箔の集電体に塗布し、乾燥後、プレスすることにより電極密度3.0 g/cm^3 の正極を作製した。

【0076】

<負極の作製>

負極活物質としては、下記表1～2に示す組成比率で所定量の元素を混合し、以下の(A)～(C)に説明する方法で作製したものを使用した。

【0077】

(A)単ロール法

下記表1～2に示す組成比率で混合した元素を高周波溶解で溶融後、高速回転する冷却ロール上(30 m/s)に射出し、板厚20～60 μm のフレークを作製することにより負極材料を得た。

【0078】

(B)ストリップキャスト法

下記表1～2に示す組成比率で混合した元素を高周波溶解にて溶融後、ゆっくり移動する冷却ロール上(1 m/s)に溶湯を流し込み、板厚200～500 μm のフレークを作製することにより負極材料を得た。

【0079】

(C)高周波溶解法

下記表1～2に示す組成比率で混合した元素を高周波溶解にて溶融後、水冷円盤鋳型上に厚さ約10 mm で鋳造することにより合金インゴットを得た。得られた合金インゴットを600、20時間不活性雰囲気中で熱処理することにより負極材料を得た。

【0080】

いずれの実施例とも、X線回折法とSEM、EPMA評価の結果から、複相(2相以上の結晶相を具備)からなる結晶質合金であることを確認した。

10

20

30

40

50

【0081】

各負極材料をジェットミルで平均粉末粒径8～10 μm になるように粉碎処理を施して粉末状の負極材料を得た。得られた負極材料の粉末85重量%に導電剤としてのグラファイト5重量%と、同じく導電剤としてのアセチレンブラック3重量%と、PVdF7重量%と、NMPとを加えて混合し、厚さ11 μm の銅箔からなる集電体に塗布し、乾燥し、プレスすることにより負極を作製した。

【0082】

<電極群の作製>

前記正極、ポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータ、前記負極、及び前記セパレータをそれぞれこの順序で積層した後、前記負極が最外周に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を作製した。

10

【0083】

<非水電解液の調製>

さらに、エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)の混合溶媒に(混合体積比率1:2)に六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1.0モル/L溶解して非水電解液を調製した。

【0084】

前記電極群及び前記電解液をステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0085】

(比較例1)

合金粉末の代わりに、3250で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維(平均繊維径10 μm 、平均繊維長25 μm 、面間隔 d_{002} が0.3355nm、BET法による比表面積が3m²/g)の炭素質粉末を使用すること以外は、前述した実施例1と同様にして円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

20

【0086】

(比較例2)

Si₂Ni(=Si₆₇Ni₃₃)で示される組成について高周波誘導加熱炉で溶解し、800、10時間熱処理した後、粉碎し、負極用合金とした。この合金を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

30

【0087】

(比較例3)

LaSnNi₂(=La₂₅Ni₅₀Sn₂₅)で示される組成について高周波誘導加熱炉で溶解し、800、10時間熱処理した後、粉碎し、負極用合金とした。この合金を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0088】

<初期容量と充放電サイクル寿命>

各二次電池について、測定環境温度を60と設定し、充電電流1.5Aで3.8Vまで3時間充電後、2.8Vまで1.5Aで放電する試験において、初期容量(負極材料単位体積当りの放電容量)、およびこの充放電を400回繰り返した時の容量維持率(初期容量を1とした時の400サイクル目の容量)を測定し、充放電サイクル特性を評価した。その結果を下記表1～2に示す。

40

【表 1】

表 1

	組成	作製条件	平均 結晶粒径 (nm)	負極材料の 単位体積当りの 放電容量	容量維持率
実施例 1	La ₂₆ Ni ₂₀ Sn ₅₄	A	600	2.16	0.88
実施例 2	La _{25.5} Ni ₂₅ Sn _{49.5}	B	1000	1.75	0.90
実施例 3	La ₂₄ Mg ₅ Ni ₁₇ Sn ₅₄	C	3000	2.35	0.86
実施例 4	La ₂₄ Ni ₁₉ Cu ₃ Sn ₅₄	A	500	2.28	0.85
実施例 5	La ₁₇ Ni ₁₅ Fe ₂ Sn ₆₆	C	4000	3.00	0.80
実施例 6	La ₂₇ Ni ₂₀ Co ₃ Sn ₅₀	A	700	1.85	0.89
実施例 7	La ₂₂ Mg ₅ Ni ₂₁ Cu ₂ Sn ₅₀	B	1500	2.02	0.89
実施例 8	La ₂₂ Ca ₅ Ni ₁₆ Mn ₃ Sn ₅₄	C	2000	2.30	0.87
実施例 9	La _{26.5} Ni ₂₂ V ₂ Sn _{49.5}	A	700	1.80	0.90
実施例 10	La ₂₅ Ni ₂₀ Cr ₁ Sn ₅₄	B	500	2.25	0.86
実施例 11	Ce ₂₄ Ba ₅ Ni ₁₈ Cu ₂ Sn ₅₁	C	600	2.00	0.90
実施例 12	Ce ₂₆ Ni ₁₆ Co ₄ Sn ₅₄	A	600	1.90	0.89
実施例 13	La _{20.5} Pr ₅ Ni ₂₅ Sn _{49.5}	A	400	1.85	0.90
実施例 14	La ₂₉ Nd ₄ Ni ₁₄ Sn ₅₃	B	500	2.15	0.87
実施例 15	La ₂₂ Gd ₃ Ni ₂₁ Sn ₅₄	A	500	2.20	0.84
実施例 16	La ₂₄ Tb ₃ Ni ₂₁ Sn ₅₂	C	400	2.10	0.84
実施例 17	La ₂₂ Dy ₃ Ni ₂₁ Sn ₅₄	A	400	2.20	0.84
実施例 18	La ₂₂ Ho ₃ Ni ₂₁ Sn ₅₄	A	500	2.20	0.84
実施例 19	La ₂₂ Er ₃ Ni ₂₁ Sn ₅₄	A	500	2.20	0.83
実施例 20	La ₂₃ Yb ₃ Ni ₂₁ Sn ₅₃	A	400	2.20	0.83

但し、A: 単ロール法、B: ストリップキャスト法、C: 高周波誘導加熱炉

【表2】

表2	組成	作製条件	平均結晶粒径 (nm)	負極材料の 単位体積当りの 放電容量	容量維持率
実施例 21	La ₂₈ Zr ₄ Ni ₁₄ Sn ₅₄	A	200	2.10	0.85
実施例 22	La ₂₅ Ti ₄ Ni ₁₇ Sn ₅₄	A	300	2.15	0.88
実施例 23	La ₂₅ Hf ₄ Ni ₁₆ Sn ₅₅	A	200	2.10	0.85
実施例 24	La ₂₅ Nb ₄ Ni ₁₄ Sn ₅₇	A	200	2.20	0.87
実施例 25	La ₂₅ Mo ₄ Ni ₁₄ Sn ₅₇	A	300	2.20	0.87
実施例 26	La ₂₅ W ₄ Ni ₁₄ Sn ₅₇	A	300	2.10	0.85
実施例 27	La ₂₉ Ni ₁₉ Sn ₄₇ Si ₅	A	400	2.15	0.88
実施例 28	La ₂₉ Ni ₁₄ Sn ₅₀ Al ₇	A	400	2.10	0.89
実施例 29	La ₂₉ Ni ₁₇ Sn ₅₂ Sb ₂	B	400	1.95	0.86
実施例 30	La ₂₉ Ni ₂₁ Sn ₄₈ In ₂	C	2000	1.85	0.91
比較例 1	C	—	—	1	0.65
比較例 2	Si ₂ Ni	C	4000	0.3	0.3
比較例 3	LaSnNi ₂	C	5000	0.5	0.7

但し、A: 単ロール法、B: ストリップキャスト法、C: 高周波誘導加熱炉

【0090】

表1～2から分かる通り、本実施例に係る電極材料を用いた電池は放電容量および容量維持率が優れていることが判明した。

【0091】

(実施例31～36)

次にLa₁₇Mg₅Ni₂₀Co₂Sn₅₆で表される合金について、製造方法(A)～(C)を適用し、さらにその条件を調整して、平均結晶粒径を表3に示したように変えたものを作製した。X線回折およびSEM、EPMAから実質的に単相であることを確認した。これらの合金を負極材料として、実施例1と同様にして電池を作製し、同様の電池特性評価を行った。放電容量値は比較例1の値に比較している。その結果を表3に示す。

【0092】

10

20

30

40

50

なお、実施例 1 ~ 36 において、結晶相の平均結晶粒径は以下に説明する方法で測定した。

【0093】

すなわち、透過電子顕微鏡 (TEM) 写真を撮影し、互いに隣り合う 50 個の結晶粒について、その結晶粒ごとの最大径を測定し、その平均を平均結晶粒径とした。

【表 3】

表3	平均結晶粒径 (nm)	負極材料の単位体積当りの 放電容量	容量維持率
実施例 31	20	1.65	0.75
実施例 32	100	2.15	0.90
実施例 33	500	2.24	0.89
実施例 34	5000	2.18	0.90
実施例 35	8000	2.12	0.91
実施例 36	10000	2.00	0.93

10

20

30

【0094】

表 3 から分かる通り、平均結晶粒径は 100 ~ 10000 nm の範囲が好ましいことが分かった。特に、平均結晶粒径が 100 ~ 8000 nm の範囲内であれば容量維持率を保持しつつ、放電容量を向上させることができることが分かった。

40

【0095】

(実施例 37 ~ 62)

<負極の作製>

負極活物質としては、下記表 4 ~ 表 5 に示す組成比率で所定量の元素を混合し、以下の (I) ~ (II) に説明する方法で作製したものを使用した。

【0096】

(I) ガスアトマイズ法

下記表 4 ~ 5 に示す組成比率で混合した元素を高周波溶解で溶融後、ノズルを通してガスアトマイズチャンバー内に滴下し、これに対して高圧 Ar ガスを当てて、飛散冷却させ、

50

表4～表5に示す平均粒径を有する球状粉を得た。

【0097】

平均粒径は、溶湯の滴下量とガス圧で制御した。また、平均粒径はマイクロトラック法によりD50(50重量%の径)として測定した。

【0098】

一例として、実施例37の $\text{La}_{26}\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$ 合金粉(平均粒径が $30\mu\text{m}$)についての透過電子顕微鏡写真(TEM写真)を図3に、実施例40の $\text{La}_{13}\text{Ca}_{13}\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$ 合金粉(平均粒径が $50\mu\text{m}$)についての透過電子顕微鏡写真(TEM写真)を図4、図7に示す。図3から実施例37については単相であること、図4及び図7(図4と内容的に同一で、第2相の存在を指し示したTEM写真)から実施例40については100nm程度の第2相(12)が形成されていることが確認できる。

10

【0099】

(II)遠心噴霧法

下記表4～表5に示す組成比率で混合した元素を高周波溶解にて溶融後、ノズルを通してHe雰囲気中で高速回転するセラミックスからなるディスクに滴下することにより、ディスクから飛散させ、それぞれ表4～表5に示す平均粒径の球状粉を得た。平均粒径はディスクの回転数と溶湯の滴下量で制御した。

【0100】

各実施例についてのX線回折法とSEM、EPMA評価の結果から、上記実施例には単相からなる合金が含まれていることを確認した。なお、置換元素あるいは冷却速度、言いかえると球状粉の径によって、若干の第2相の析出が見られることがある。

20

【0101】

また、実施例37～62についてのX線回折結果のうち実施例37のX線回折パターンを図5に示す。図5から明らかなように、実施例37の合金では、主回折ピーク P_1 が面間隔 d で $2.75\sim 2.90$ の範囲にあり、2番目に強い回折ピーク P_2 が面間隔 d で $2.45\sim 2.55$ の間にあることを確認することができた。また、実施例37の合金では、低角側にピークがあらわれ、具体的には 2θ で約 10° (P_3)と約 20° (P_4)とにピーク P_3 、 P_4 がそれぞれ現れた。このピーク P_3 、 P_4 があらわれる場合は容量面およびサイクル寿命面で好ましい。

【0102】

30

実施例37～62の合金について、以下に説明する方法で示差走査熱量測定を行なった。示差走査熱量測定は示差走査熱量計(DSC)を用いて、 $10^\circ/\text{min}$ の昇温速度、不活性雰囲気下で測定したところ、いずれの実施例においても非晶質相の結晶化による発熱ピークは観察されず、低温安定相から高温安定相に転移する吸熱ピークのみが観察され、非晶質相を含まない結晶質材料であることを確認することができた。実施例39の合金についてDSC曲線を図6に示す。図6から、実施例39の合金では、 735.4 、 751.3 、 772.4 、 801.2 、 837.9 、 1183.1 に吸熱ピークが現れることが理解できる。

【0103】

得られた実施例37～62の負極材料それぞれについて、各負極材料の粉末90重量%に導電剤としてのグラファイト2重量%と、同じく導電剤としてのアセチレンブラック3重量%と、PVdF5重量%のNMP溶液とを加えて混合してスラリーを調製した。得られたスラリーを厚さ $11\mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体に塗布し、乾燥し、プレスすることにより負極を作製した。

40

【0104】

<電極群の作製>

実施例1で説明したのと同様な正極、実施例1で説明したのと同様なセパレータ、前記負極、及び前記セパレータをそれぞれこの順序で積層した後、前記負極が最外周に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を作製した。

【0105】

50

前記電極群及び実施例 1 で説明したのと同様な非水電解液をステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0106】

(比較例 4)

$Si_2Ni (= Si_{67}Ni_{33})$ に示す組成比率で混合した元素を高周波溶解で熔融後、ノズルを通してガスアトマイズチャンバー内に滴下し、これに対して高圧Arガスを当てて、飛散冷却させ、表 5 に示す平均粒径を有する球状粉を得た。この合金を用いること以外は、前述した実施例 3 7 と同様にして円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0107】

(比較例 5)

$LaSnNi_2 (= La_{25}Ni_{50}Sn_{25})$ に示す組成比率で混合した元素を高周波溶解で熔融後、ノズルを通してガスアトマイズチャンバー内に滴下し、これに対して高圧Arガスを当てて、飛散冷却させ、表 5 に示す平均粒径を有する球状粉を得た。この合金を用いること以外は、前述した実施例 3 7 と同様にして円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0108】

(比較例 6)

金属スズ粉末、コバルト粉末およびニッケル粉末を下記表 5 に示す組成となるように混合し、振動ミル装置の容器にこの混合物(原料)とクロム硬球を入れ、容器内をアルゴンガスで置換した後、振動を与えて表 5 に示す組成の合金を得た。得られた合金について、前述した条件で示差走査熱量測定を行なったところ、準安定相から安定相に転移する発熱ピークが観察され、非晶質材料であることを確認することができた。

【0109】

この非晶質合金を用いること以外は、前述した実施例 3 7 と同様にして円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0110】

<初期容量と充放電サイクル寿命>

各二次電池について、測定環境温度を 30 と設定し、充電電流 1.5 A で 3.8 V まで 3 時間充電後、2.8 V まで 1.5 A で放電する試験において、初期容量(負極材料単位体積当りの放電容量)、およびこの充放電を 400 回繰り返した時の容量維持率を(初期容量を 1 とした時の 400 サイクル目の容量)を測定し、充放電サイクル特性を評価した。その結果を下記表 4 ~ 表 5 に示す。

10

20

30

【表 4】

表4

	組成	製法	平均 粉末粒径 (μm)	負極材料の 単位体積当りの 放電容量	容量維持率
実施例 37	$\text{La}_{26}\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$	(I)	30	2.02	0.88
実施例 38	$\text{La}_{26}\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$	(II)	50	1.95	0.88
実施例 39	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$	(I)	30	2.25	0.88
実施例 40	$\text{La}_{13}\text{Ca}_{13}\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$	(I)	50	2.00	0.88
実施例 41	$\text{La}_{21}\text{Mg}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$	(I)	40	1.98	0.85
実施例 42	$\text{Ce}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$	(II)	60	2.00	0.88
実施例 43	$\text{Pr}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$	(I)	25	2.10	0.88
実施例 44	$\text{Nd}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$	(II)	45	2.00	0.88
実施例 45	$\text{Ce}_{21}\text{Mg}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$	(I)	30	1.95	0.85
実施例 46	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{16}\text{Co}_5\text{Sn}_{53}$	(I)	30	2.15	0.90
実施例 47	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Sn}_{53}$	(I)	35	2.10	0.92
実施例 48	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{15}\text{Fe}_6\text{Sn}_{53}$	(I)	35	2.08	0.90
実施例 49	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{15}\text{Mn}_6\text{Sn}_{53}$	(I)	30	2.10	0.90
実施例 50	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{15}\text{Cr}_6\text{Sn}_{53}$	(I)	35	2.00	0.85
実施例 51	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{17}\text{Ti}_4\text{Sn}_{53}$	(I)	40	2.15	0.90

但し、(I)はガスアトマイズ法、(II)は遠心噴霧法を示す。

【 0 1 1 1 】

【表5】

表5	組成	製法	平均粒径 粉末粒径 (μm)	負極材料の 単位体積当りの 放電容量	容量維持率
実施例 52	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{19}\text{V}_2\text{Sn}_{53}$	(I)	30	2.00	0.90
実施例 53	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{19}\text{Nb}_2\text{Sn}_{53}$	(I)	50	2.15	0.90
実施例 54	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{19}\text{Mo}_2\text{Sn}_{53}$	(I)	40	2.15	0.88
実施例 55	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{19}\text{Ta}_2\text{Sn}_{53}$	(II)	55	2.00	0.88
実施例 56	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{19}\text{W}_2\text{Sn}_{53}$	(I)	45	1.95	0.88
実施例 57	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{19}\text{Zr}_2\text{Sn}_{53}$	(II)	65	1.95	0.88
実施例 58	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{19}\text{Hf}_2\text{Sn}_{53}$	(I)	30	1.95	0.88
実施例 59	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{50}\text{Si}_3$	(I)	50	2.30	0.85
実施例 60	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{50}\text{Al}_3$	(I)	30	2.05	0.90
実施例 61	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{50}\text{In}_3$	(II)	50	2.05	0.90
実施例 62	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{50}\text{Sb}_3$	(II)	50	2.00	0.85
比較例 1	C	—	—	1.0	0.65
比較例 4	$\text{Si}_{67}\text{Ni}_{33}$	(I)	30	0.3	0.35
比較例 5	$\text{La}_{25}\text{Ni}_{50}\text{Sn}_{25}$	(I)	30	0.5	0.75
比較例 6	$\text{Sn}_{60}\text{Co}_{30.1}\text{Ni}_{9.9}$	振動ミル法	—	0.9	0.3

但し、(I)はガスアトマイズ法、(II)は遠心噴霧法を示す。

【0112】

表4～表5から明らかなように、前述した(1)式で表わされる組成の結晶質合金を備えた実施例37～62の二次電池は、負極材料単位体積当りの放電容量と400サイクル目の容量維持率が比較例1、4～6の二次電池に比較して高いことがわかる。

【0113】

(実施例63～88)

下記表6～表7に示す組成の合金を前述した実施例1で説明したのと同様な条件での(A)単ロール法、(B)ストリップキャスト法あるいは(C)高周波溶解法によって作製した。

【0114】

得られた合金をハンマーミルによって、平均粒径15～20 μm になるように粉碎した。粉碎粉について、下記(1)～(5)に示した各方法によって表面処理を行った。なお、(4)の処理の場合のみ、ハンマーミルによる粉碎は行っておらず、水素の吸脱蔵による結晶格子の膨張、収縮で粉碎した。

10

20

30

40

50

【0115】

(1) 塩酸処理：10%濃度の塩酸溶液中に粉碎粉を室温で10分浸し、洗浄後、乾燥させた。

【0116】

(2) ふっ酸処理：10%濃度のふっ酸溶液に粉碎粉を室温で10分浸し、洗浄後、乾燥させた。

【0117】

(3) 水素中熱処理：300、水素フロー中で1時間熱処理した。

【0118】

(4) 水素粉碎：60で高圧水素ガス圧(10kg/cm²)を加え、一旦水素ガスを粉体に吸蔵させた後、水素圧を低下させて粉体中から脱蔵させて粉碎した。

10

【0119】

(5) 炭素コーティング：プラズマCVD法によりCH₄を用いて、粉体表面に約0.5μmのカーボン層を形成した。

【0120】

得られた表面処理済の合金を用いること以外は、前述した実施例37と同様にして円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0121】

<初期容量と充放電サイクル寿命および初期放電効率>

各二次電池について、測定環境温度を30と設定し、充電電流1.5Aで3.8Vまで3時間充電後、2.8Vまで1.5Aで放電する試験において、初期容量(負極材料単位体積当りの放電容量)、初期放電効率(1回目の充電量に対する放電量の比)、およびこの充放電を400回繰り返した時の容量維持率を(初期容量を1とした時の400サイクル目の容量)を測定し、充放電サイクル特性を評価した。その結果を下記表6~表7に示す。なお、表6~表7には、前述した比較例1, 4~6の結果を併記する。

20

【表6】

表6

	組成	製法	平均 粉末粒径 (μm)	表面 処理法	負極の 単位体積当りの 容量	容量維持率	初期 放電効率 (%)
実施例 63	$\text{La}_{26}\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$	(A)	20	(1)	1.82	0.88	85
実施例 64	$\text{La}_{26}\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$	(B)	15	(2)	1.76	0.88	84
実施例 65	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$	(C)	15	(3)	2.03	0.88	87
実施例 66	$\text{La}_{13}\text{Ca}_{13}\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$	(A)	15	(4)	1.80	0.88	86
実施例 67	$\text{La}_{21}\text{Mg}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$	(B)	20	(5)	1.78	0.85	86
実施例 68	$\text{Ce}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$	(C)	20	(1)	1.80	0.88	85
実施例 69	$\text{Pr}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$	(A)	15	(2)	1.89	0.88	85
実施例 70	$\text{Nd}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$	(B)	20	(3)	1.80	0.88	84
実施例 71	$\text{Ce}_{21}\text{Mg}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{53}$	(C)	15	(4)	1.76	0.85	85
実施例 72	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{16}\text{Co}_5\text{Sn}_{53}$	(A)	15	(5)	1.94	0.90	86
実施例 73	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Sn}_{53}$	(B)	15	(1)	1.89	0.92	86
実施例 74	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{15}\text{Fe}_6\text{Sn}_{53}$	(C)	20	(2)	1.88	0.90	85
実施例 75	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{15}\text{Mn}_6\text{Sn}_{53}$	(A)	20	(3)	1.89	0.90	85
実施例 76	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{15}\text{Cr}_6\text{Sn}_{53}$	(B)	15	(4)	1.80	0.85	86
実施例 77	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{17}\text{Ti}_4\text{Sn}_{53}$	(C)	15	(5)	1.94	0.90	87
実施例 78	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{19}\text{V}_2\text{Sn}_{53}$	(A)	20	(1)	1.80	0.90	86
実施例 79	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{19}\text{Nb}_2\text{Sn}_{53}$	(B)	15	(2)	1.94	0.90	87
実施例 80	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{19}\text{Mo}_2\text{Sn}_{53}$	(C)	20	(3)	1.94	0.88	87

但し、(A)は単ロール法、(B)はストリップキャスタ法、(C)は高周波溶解法、(1)は塩酸処理、(2)はふっ酸処理、(3)は水素中熱処理、(4)は水素粉碎、(5)は炭素コーティングを示す。

【表7】

表7

	組成	製法	平均 粉末粒径 (μm)	表面 処理法	負極の 単位体積当りの 容量	容量維持率	初期 放電効率 (%)
実施例 81	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{19}\text{Ta}_2\text{Sn}_{53}$	(A)	20	(4)	1.80	0.88	85
実施例 82	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{19}\text{W}_2\text{Sn}_{53}$	(B)	15	(5)	1.76	0.88	85
実施例 83	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{19}\text{Zr}_2\text{Sn}_{53}$	(C)	20	(1)	1.76	0.88	85
実施例 84	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{19}\text{Hf}_2\text{Sn}_{53}$	(A)	15	(2)	1.76	0.88	84
実施例 85	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{50}\text{Si}_3$	(B)	15	(3)	2.07	0.85	86
実施例 86	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{50}\text{Al}_3$	(C)	15	(4)	1.85	0.90	85
実施例 87	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{50}\text{In}_3$	(A)	20	(5)	1.85	0.90	85
実施例 88	$\text{La}_{21}\text{Ca}_5\text{Ni}_{21}\text{Sn}_{50}\text{Sb}_3$	(B)	15	(1)	1.80	0.85	85
比較例 1	C	—	—	—	1.0	0.65	85
比較例 4	$\text{Si}_6\text{7Ni}_{33}$	ガスアトマ イ法	30	—	0.3	0.35	82
比較例 5	$\text{La}_{25}\text{Ni}_{50}\text{Sn}_{25}$	ガスアトマ イ法	30	—	0.5	0.75	82
比較例 6	$\text{Sn}_{60}\text{Co}_{30.1}\text{Ni}_{9.9}$	振動ミ ル法	—	—	0.9	0.3	80

但し、(A)は単ロール法、(B)はストリップキャスト法、(C)は高周波溶解法、(1)は塩酸処理、(2)はふっ酸処理、(3)は水素中熱処理、(4)は水素粉砕、(5)は炭素コーティングを示す。

【0123】

表6～表7から明らかなように、前述した(1)式で表わされる組成の結晶質合金に表面処理を施したものを備えた実施例63～88の二次電池は、負極材料単位体積当りの放電容量と400サイクル目の容量維持率が比較例1, 4～6の二次電池に比較して高いことがわかる。また、いずれの実施例とも初期放電効率は85%以上であり、良好な結果が得られた。

【 0 1 2 4 】

実施例 1 ~ 30 で用いられている金属間化合物の主相 (R - S n - M 相) の構成相を X 線回折法と SEM、EPMA 評価とから求め、その結果を下記表 8 に示す。今回の評価では、 $R_3M_2Sn_7$ 相もしくは $R_3M_2Sn_6$ 相を主相とする合金であることがわかった。R - S n - M 相には、R と S n と M の 3 種類の元素群を基本として構成する結晶構造を有するもののみならず、R と S n と M の基本元素に異なる各種元素 (たとえば必須元素以外である T 元素、A 元素、X 元素) を置換してもその結晶構造を維持する場合には R - S n - M 相であるとみなしている。

【表 8】

	主相
実施例 1	$R_3M_2Sn_7$
実施例 2	$R_3M_2Sn_6$
実施例 3	$R_3M_2Sn_7$
実施例 4	$R_3M_2Sn_7$
実施例 5	$R_3M_2Sn_7$
実施例 6	$R_3M_2Sn_6$
実施例 7	$R_3M_2Sn_6$
実施例 8	$R_3M_2Sn_7$
実施例 9	$R_3M_2Sn_6$
実施例 10	$R_3M_2Sn_7$
実施例 11	$R_3M_2Sn_6$
実施例 12	$R_3M_2Sn_7$
実施例 13	$R_3M_2Sn_6$
実施例 14	$R_3M_2Sn_6$
実施例 15	$R_3M_2Sn_7$
実施例 16	$R_3M_2Sn_6$
実施例 17	$R_3M_2Sn_7$
実施例 18	$R_3M_2Sn_7$
実施例 19	$R_3M_2Sn_7$
実施例 20	$R_3M_2Sn_6$
実施例 21	$R_3M_2Sn_7$
実施例 22	$R_3M_2Sn_7$
実施例 23	$R_3M_2Sn_7$
実施例 24	$R_3M_2Sn_7$
実施例 25	$R_3M_2Sn_7$
実施例 26	$R_3M_2Sn_7$
実施例 27	$R_3M_2Sn_6$
実施例 28	$R_3M_2Sn_7$
実施例 29	$R_3M_2Sn_6$
実施例 30	$R_3M_2Sn_6$

10

20

30

40

【 0 1 2 5 】

なお、主相は、以下の方法で確認することができる。

【 0 1 2 6 】

走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を 10 視野撮影し、各視野について R - S n - M 相の占める面積比率を求め、その平均値が他の相についての平均面積比率よりも大きいことで R - S n - M 相が主相であることを確認することができる。

50

【 0 1 2 7 】

さらに、実施例 1 ~ 3 0 についても、X 線回折パターンにおいて、主回折ピークが面間隔 d で $2.75 \sim 2.90$ の範囲にあり、このことから $R - S n - M$ 相 (例えば $R_3 M_2 S n_7$ 相) が主相であることを確認することができた。

【 0 1 2 8 】

なお、前述した実施例においては、円筒形非水電解質二次電池に適用した例を説明したが、角型非水電解質二次電池、薄型非水電解質二次電池等にも同様に適用できる。また、電池容器内に収納される電極群は、渦巻形に限らず、正極、セパレータ及び負極をこの順序で複数積層した形態にしてもよい。

【 0 1 2 9 】

また、前述した実施例では、非水電解質二次電池に適用した例を説明したが、非水電解質一次電池に適用すると、放電容量を向上することができる。

【 0 1 3 0 】

なお、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 3 1 】

【 図 1 】 本発明の非水電解質電池の一例を示す断面図である。

【 図 2 】 図 1 の A 部分を拡大した断面図である。

【 図 3 】 実施例 3 7 の合金についての透過電子顕微鏡写真。

【 図 4 】 実施例 4 0 の合金についての透過電子顕微鏡写真。

【 図 5 】 実施例 3 7 の合金についての X 線回折パターンを示す特性図。

【 図 6 】 実施例 3 9 の合金についての示差走査熱量測定による D S C 曲線を示す特性図。

【 図 7 】 図 4 と内容的に同一の透過電子顕微鏡写真で、この写真における第 2 相の存在の説明を付与した透過電子顕微鏡写真。

【 符号の説明 】

【 0 1 3 2 】

1 ... 容器、 2 ... 電極群、 3 ... セパレータ、 4 ... 正極層、 5 ... 正極集電体、 6 ... 正極、 7 ... 負極層、 8 ... 負極集電体、 9 ... 負極、 1 0 ... 正極端子、 1 1 ... 負極端子、 1 2 ... 第 2 相。

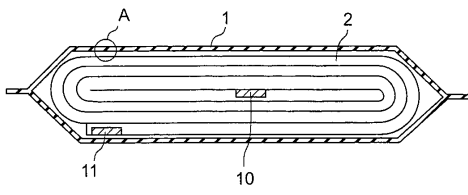
。

10

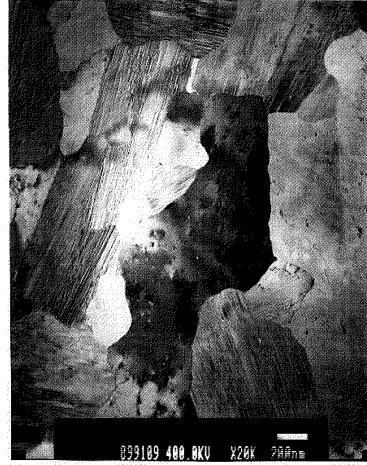
20

30

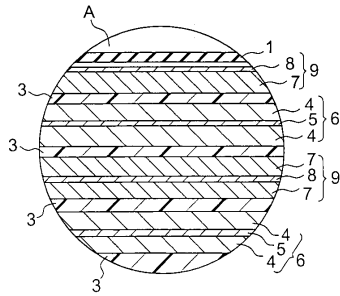
【図1】



【図3】



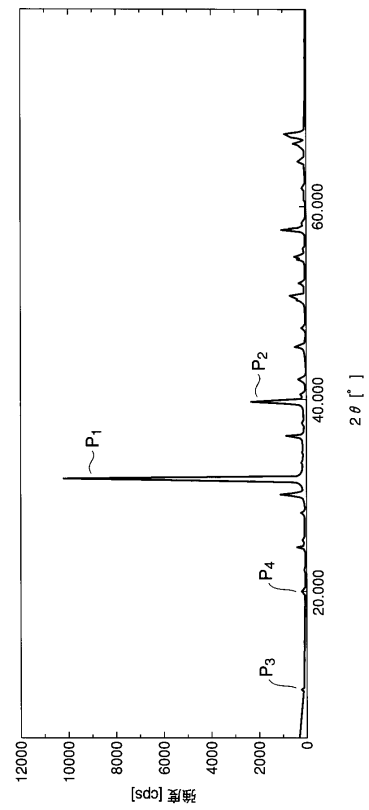
【図2】



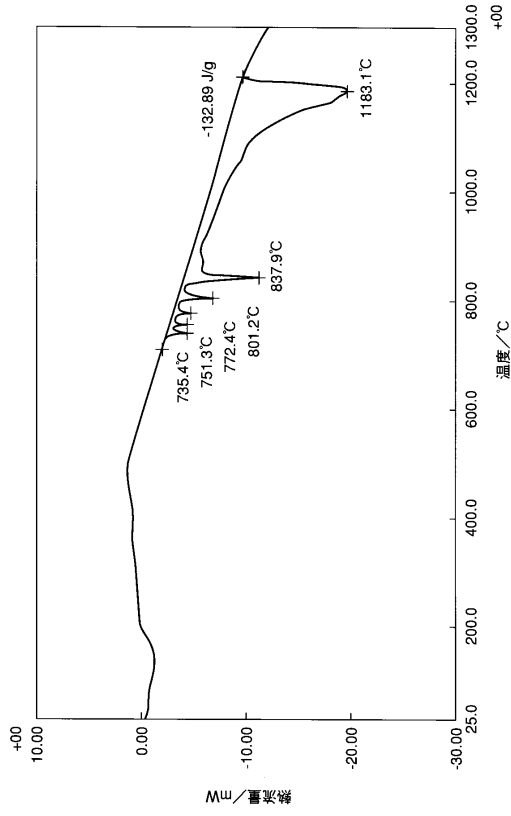
【図4】



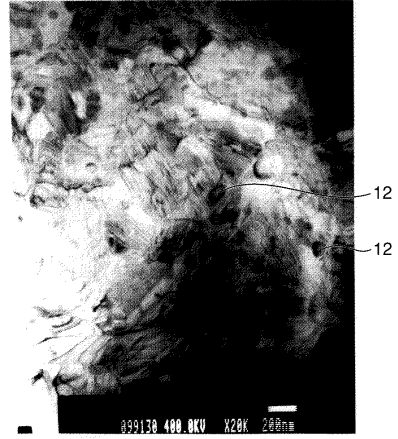
【図5】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

- (72)発明者 沢 孝雄
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 東芝マテリアル株式会社内
- (72)発明者 松野 真輔
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内
- (72)発明者 河野 龍興
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内
- (72)発明者 高見 則雄
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内
- (72)発明者 川島 史行
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 東芝マテリアル株式会社内

審査官 瀧 恭子

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 1 0 2 6 9 9 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 3 1 1 6 8 1 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 1 9 7 1 8 8 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 9 3 0 0 5 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 3 1 0 7 3 9 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 2 0 3 2 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2、1 0 / 0 0、1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7、1 0 / 3 6 -
1 0 / 3 9