

(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2012-234788

(P2012-234788A)

(43) 公開日 平成24年11月29日(2012.11.29)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/38	(2006.01)	H 0 1 M	4/38	4 G 0 7 2
C 2 2 C 9/10	(2006.01)	C 2 2 C	9/10	5 H 0 5 0
C 0 1 B 33/06	(2006.01)	C 0 1 B	33/06	

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2011-143928 (P2011-143928)	(71) 出願人	000180070 山陽特殊製鋼株式会社 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3 0 0 7 番地
(22) 出願日	平成23年6月29日 (2011. 6. 29)	(74) 代理人	100074790 弁理士 椎名 彊
(11) 特許番号	特許第4865105号 (P4865105)	(72) 発明者	廣野 友紀 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3 0 0 7 番地 山陽特殊製鋼株式会社内
(45) 特許公報発行日	平成24年2月1日 (2012. 2. 1)	(72) 発明者	仮屋 哲朗 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3 0 0 7 番地 山陽特殊製鋼株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2011-94104 (P2011-94104)	(72) 発明者	柳本 勝 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3 0 0 7 番地 山陽特殊製鋼株式会社内
(32) 優先日	平成23年4月20日 (2011. 4. 20)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

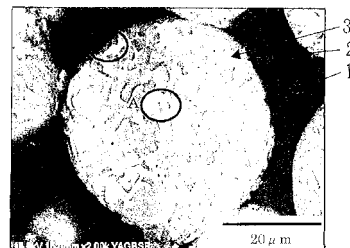
(54) 【発明の名称】 S i 系合金負極材料

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオン2次電池やハイブリットキャパシタなど、充放電時にリチウムイオンの移動を伴う蓄電デバイスの導電性に優れる S i 系合金負極材料を提供する。

【解決手段】 S i 相と S i と C u との金属間化合物である $S i_x C u_y$ 合金からなる $S i_x C u_y$ 相の複合相からなる粉体であり、かつ、 $S i_x C u_y$ 相の組成が $x < y$ であり、 $S i_x C u_y$ 相からなる金属間化合物相の平均硬さが 8 0 0 H V 以下であることを特徴とする S i 系合金負極材料。

【選択図】 図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Si 相と Si と Cu との金属間化合物である Si_xCu_y 合金からなる Si_xCu_y 相の複合相からなる粉体であり、かつ、 Si_xCu_y 相の組成が $x < y$ であり、 Si_xCu_y 相からなる金属間化合物相の平均硬さが 800HV 以下であることを特徴とする Si 系合金負極材料。

【請求項 2】

請求項 1 で、 Si_xCu_y 相が特に $SiCu_3$ であることを特徴とする Si 系合金負極材料。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 において、Si 相と Si と Cu との金属間化合物である Si_xCu_y 合金からなる Si_xCu_y 相の複合相からなる粉体に、C, Sn, Al, Sb, Zn, Bi, Cd, Pb, Ag, Ge, P, S, O, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, In, La, Ce, B, N からなる群から選ばれた 1 種または 2 種以上の元素を合計で 30at.% 以下含むことを特徴とする導電性に優れる Si 系合金負極材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン 2 次電池やハイブリットキャパシタなど、充放電時にリチウムイオンの移動を伴う蓄電デバイスの導電性に優れる Si 系合金負極材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯機器の普及に伴い、リチウムイオン電池を中心とした高性能 2 次電池の開発が盛んに行われている。さらには自動車用や家庭用定置用蓄電デバイスとしてリチウムイオン 2 次電池やその反応機構を負極に適用したハイブリットキャパシタの開発も盛んになっている。それらの蓄電デバイスの負極材料としては、リチウムイオンを吸蔵・放出することができる、天然黒鉛や人造黒鉛、コークスなどの炭素質材料が用いられている。

【0003】

しかし、炭素質材料はリチウムイオンを C 面間に挿入するため、負極に用いた際の理論容量は 372mAh/g が限界であり、高容量化を目的とした炭素質材料に代わる新規材料の探索が盛んに行われている。

【0004】

一方、炭素質材料に代わる材料として、Si が注目されている。その理由は、Si は $Li_{22}Si_5$ で表される化合物を形成して大量のリチウムを吸蔵することができるため、炭素質材料を使用した場合に比較して負極の容量を大幅に増大でき、結果としてリチウムイオン 2 次電池やハイブリットキャパシタの蓄電容量を増大することができる可能性を持っているためである。

【0005】

しかし、Si を単独で負極材として使用した場合には、充電時にリチウムと合金化する際の膨張、放電時にリチウムと脱合金化する際の収縮の繰返しによって Si 相が微粉化され、使用中に電極基板から Si 相が脱落したり Si 相間の電気伝導性が取れなくなる等の不具合が生じるために蓄電デバイスとしての寿命が極めて短いといった課題があった。

【0006】

また、Si は炭素質材料や金属系材料に比べて電気伝導性が悪く、充放電に伴う電子の効率的な移動が制限されているため、負極材としては炭素質材料など導電性を補う材料と組合せて使用されるが、その場合でも特に初期の充放電や高効率での充放電特性も課題となっている。

【0007】

10

20

30

40

50

このようなS i相を負極として利用する際の欠点を解決する方法として、S iなどの親リチウム相の少なくとも一部をS iと遷移金属に代表される金属との金属間化合物で包囲した材料やその製造方法が提案されている。その一つとして、例えば、特開2001-297757号公報(特許文献1)や特開平10-312804号公報(特許文献2)などが知られている。

【0008】

また、別の解決方法として、S i相を含む活物質の相をリチウムと合金化しないCuなどの導電性材料で被覆した電極やその製造方法が提案されている。例えば、特開2004-228059号公報(特許文献3)や特開2005-44672号公報(特許文献4)などが知られている。

10

【特許文献1】特開2001-297757号公報

【特許文献2】特開平10-312804号公報

【特許文献3】特開2004-228059号公報

【特許文献4】特開2005-44672号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上述した活物質の相をCuなどの導電性材料で被覆する方法では、S i相を含む活物質を電極に形成する工程の前または後にめっきなどの方法で被覆する必要があり、また、被覆膜厚の制御など工業的に手間がかかるという問題がある。

20

【0010】

また、S iなどの親リチウム相の少なくとも一部を金属間化合物で包囲した材料は溶融後の凝固プロセス中に親リチウム相と金属間化合物が形成されるため、工業的に好ましいプロセスといえるが、提案されている元素の組合せではS i相と平衡する殆どの金属間化合物は電気伝導性に劣るS iリッチな化合物になるためCuめっきに比べて、特に、初期の充放電特性や高効率での充放電特性に劣る欠点があった。また、これまでの提案ではそれらの課題を解決できるような電気伝導性に優れた金属間化合物の組成に関するものはない。

【0011】

さらに、応力緩和を目的とした金属間化合物の硬さの制御方法について詳細に検討された例はない。S iなどの新リチウム相の少なくとも一部を金属間化合物で包囲した材料は、S i相を包囲している金属間化合物相がS iの充放電時のリチウム挿入・脱離により生じる体積膨張収縮を金属間化合物相が緩和する働きを狙っており、金属間化合物相は軟らかく、かつ導電性に優れていなければならない。

30

【0012】

しかし、従来の提案されている元素の組合せではS iリッチな化合物となり、本来硬いS i組成が多いことから硬くなる。また、従来メカニカルミリング処理などの粉碎処理を行うため、外部からの強い圧力により結晶構造に歪みが入り硬くなる。また、これまでの提案ではそれらの課題を解決できるような電気伝導性に優れ、かつ柔らかな金属間化合物の組成に関するものはない。

40

【課題を解決するための手段】

【0013】

上述のような問題を解消するために、発明者らは鋭意開発を進めた結果、S i相を包囲する金属間化合物として、S i相との多くの金属間化合物のなかでもCu元素との金属間化合物で、特にS i x Cu y 相の組成が $x < y$ としたものが電気伝導性に優れ、かつ、そのS i x Cu y 相の平均硬さを800HV以下とすることで、充放電時の優れたサイクル寿命を示すことを見出し発明に至った。

【0014】

その発明の要旨は、

(1) S i相とS iとCuとの金属間化合物であるS i x Cu y 合金からなるS i x Cu

50

y相の複合相からなる粉体であり、かつ、 Si_xCu_y 相の組成が $x < y$ であり、 Si_xCu_y 相からなる金属間化合物相の平均硬さが800HV以下であることを特徴とするSi系合金負極材料。

(2) 前記(1)において、 Si_xCu_y 相が特に $SiCu_3$ であることを特徴とするSi系合金負極材料。

【0015】

(3) 前記(1)または(2)において、Si相とSiとCuとの金属間化合物である Si_xCu_y 合金からなる Si_xCu_y 相の複合相からなる粉体に、C, Sn, Al, Sb, Zn, Bi, Cd, Pb, Ag, Ge, P, S, O, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, In, La, Ce, B, Nからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素を合計で30at.%以下含むことを特徴とする導電性に優れるSi系合金負極材料にある。

10

【発明の効果】

【0016】

以上述べたように、Si相を取り囲む周囲の金属間化合物相を、電気伝導性に優れる $x < y$ である Si_xCu_y 相とし、さらに、 Si_xCu_y 相からなる金属間化合物相の平均硬さを800HV以下とすることによって、Siの大きな体積変化による応力を緩和し、かつ導電性を補い、良好なサイクル寿命を示す負極材料を確実に得ることができ、放電容量とサイクル寿命のいずれも良好で、2次負極材料の提供を可能とする優れた効果を奏するものである。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明について図面に従って詳細に説明する。

図1は、Si-Cu二元系の状態図を示す。この図に示すように、Si-Cu合金熔融物を冷却すると液相線温度(例えば、Si:64原子%-Cu:36原子%の場合は1200)に達した時に初晶としてSiが析出し始める。この初晶は液体急冷法やアトマイズ法のように冷却速度が大きければ粒状晶として析出し、温度が固相線温度(802)に達するとSiと $SiCu_3$ の共晶反応が起こり凝固が完了する。このように、Siリッチ側の状態図ではSi相と $SiCu_3$ 相との共晶反応であり、Si相を $SiCu_3$ 相が取り囲む組織になる。

30

【0018】

一方、Cu以外とSiとを合金化させる元素の組合せとして、例えばFe-Si、Ni-Si、Mn-Si、Co-Si、Cr-Si、Si-W、Mo-Si、Nb-Si、Si-Ti、Si-V等が考えられる。しかし、これらは、いずれも $FeSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 WSi_2 、 $MoSi_2$ 、 MnS_2 、 $NbSi_2$ 、 $TiSi_2$ 、 VSi_2 と金属元素よりもSiリッチな組成が残ることになる。

【0019】

上記のSiと遷移元素との組合せで唯一Cuが金属リッチな化合物($SiCu_3$)としてSi相と平衡する。このCuリッチな化合物($SiCu_3$)の抵抗値を調べると、 $SiCu_3$: $16.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ 、同様に、 $FeSi_2$: $1000 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ 、 $NiSi_2$: $50 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ 、 $CoSi_2$: $18 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ と $SiCu_3$ が他のシリサイド化合物に比べて抵抗値の低いことが分かる。

40

【0020】

$SiCu_3$ の抵抗値が最も低かった要因は二つあり、一つ目は $SiCu_3$ が他のシリサイド化合物に比べて金属リッチな組成であることである。二つ目として、原料の遷移金属元素に注目すると、Cu: $1.73 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ 、Fe: $10 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ 、Ni: $11.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ 、Co: $9.71 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ 、と単体Cuは他の遷移金属元素と比較しても極めて抵抗値が低く、Siと最も抵抗値が低くなる遷移金属の組合せであったことである。

【0021】

50

上述のことからも分かるように、遷移金属シリサイド化合物の中で最も低い抵抗値をとるSiと遷移金属元素の組合せはSiとCuである。これは遷移金属シリサイド化合物の原料である単体Cuが他の単体遷移金属元素と比較しても極めて抵抗値が低く、かつSi相とSiとの遷移金属元素の組合せでは決して得られないSiとCu元素との金属リッチな化合物相(Si_xCu_y ($x < y$))、例えば、 $SiCu_3$ 相の形成が可能であることからである。このように最も抵抗値が低いことから、 $SiCu_3$ は上記したSiリッチな金属間化合物($FeSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CoSi_3$ 、 $CrSi_2$ 、 WSi_2 、 $MoSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TiSi_2$ 、 VSi_2)よりも高い電気伝導性を示すことが分かる。

【0022】

上記のことより、Siとの遷移金属元素との組合せで唯一CuだけがSi相と金属リッチな化合物($SiCu_3$)相を共晶反応により析出することが分かり、かつこの $SiCu_3$ はSi-Cu二元系状態図からSiリッチな組成(例えば、Si:64原子%-Cu:36原子%)においてはSi相を $SiCu_3$ 相が取り囲む組織になっていることも分かっている。このことによりSiと他の遷移金属元素との組合せをはるかに上回る電気伝導性を持つ $SiCu_3$ 相をSi相の回りに析出させることで、 $SiCu_3$ 相がSiの乏しい電気伝導性を補う役割を果たしてくれる。

【0023】

さらに、 $SiCu_3$ 相はリチウムと合金化しないことにより、 $SiCu_3$ 相自身は充電(負極にリチウムが入る)-放電(負極からリチウムが出ていく)が繰り返されても体積膨張・収縮はせず、Siの大きな体積膨張・収縮の変化による応力を緩和する相とも成り得るが、Si膨張時の応力を十分に緩和するには、 $x < y$ を満足する Si_xCu_y 相、あるいは、 $SiCu_3$ の硬さを十分に低減する必要があり、特に800HV以下とすることが、充放電サイクル寿命の改善に極めて有効である。

【0024】

$x < y$ を満足する Si_xCu_y 相、あるいは $SiCu_3$ 相からなる金属間化合物相の硬さは、(1)Si-Cu合金粉末製造時の冷却速度等の熱履歴、(2)メカニカルミリングなどの粉碎を適用する場合には、その時の圧力、回転数、時間、温度、粉末粒径等のミリング条件、あるいは、粉末結晶格子の歪み、(3)ミリング後に熱処理等を行う場合には、その熱履歴、さらには、(4)原料粉末に含まれる不純物量などが影響し、同じ成分の粉体試料であっても、異なる金属間化合物相の硬さが得られるが、充放電時のサイクル寿命を改善するには、いずれの場合においても、電極作製に使用する粉体の、 $x < y$ を満足する Si_xCu_y 相、あるいは $SiCu_3$ 相からなる金属間化合物相の平均硬さを800HV以下とすることが必要である。800HVを超える場合、サイクル寿命の十分な改善が得られない。また好ましくは700HV以下とすることが望ましい。

【0025】

また、Si相とSiとCuとの金属間化合物である Si_xCu_y 合金からなる Si_xCu_y 相の複合相からなる粉体に、C, Sn, Al, Sb, Zn, Bi, Cd, Pb, Ag, Ge, P, S, O, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, In, La, Ce, B, Nからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素を合計で30at.%以下含むことができる。

【0026】

それらの元素は、単体、合金、酸化物等として含まれるがその限りではない。例えば、 Sn_2Fe , Sn_2Co , Sn_2Mn , Sn_2V , Sn_2Ti , Sn_5Cu_6 , Sn_3V_2 , $Sn_{12}Ag_{13}$, $SnSb_{0.4}$, Sb_3Co といった合金や SiO , SnO , GeO , PbO , ZnO , BiO , CdO , AgO , SnO_2 , $Sn_2P_2O_7$, $SnPBO_6$, $SnPO_4Cl$ といった酸化物を含むことができる。

【0027】

これは、導電性の向上、緩衝相としての役割、硬さの制御、耐食性の改善などを狙う場合であり、また、不可避免的に含まれる場合もある。また、本発明のSi-Cu系負極用合

10

20

30

40

50

金粉末は、グラファイト、または、金属、または、合金等からなる他の活性質の内の1種または2種以上と混合して使用することも可能である。例えば、グラファイトを混合することで、導電性に優れ、かつ、グラファイトがSi-Cu系合金の周囲を取り囲み、体積膨張を緩和したり、グラファイト混合により、Si-Cu系合金粉末量が減り、Si-Cu系合金粉末が疎に分散することによる体積膨張緩和とグラファイトによる導電性の補助の効果が電極性能に期待できる。

【0028】

図2は、Si-Cu合金粉末の断面SEM画像を示す。この図に示すように、黒色の部分が埋め込み樹脂1、灰色の部分がSi相2、白色の部分がSiCu₃相3である。特に中央のSi-Cu粒子に注目すると、粒子内部のA部分では灰色のSi相2が白色のSiCu₃相に取り囲まれた状態になっている。しかし、粒子表面部分のB部分では灰色のSi相2が粒子表面に剥ぎ出しになっている様子がわかる。このように、Si相の少なくとも1部がSi_xCu_y相で取り囲んでいることにある。

10

【実施例】

【0029】

以下、本発明について実施例により具体的に説明する。

表1または表2に示すように、No. 1~30は本発明例であり、No. 31~43は比較例を示す。なお、本発明例No. 1~3、12、18、23~24の試料作製方法においては、Si-Cu系の所定組成の原料をジルコニアポット容器内にジルコニアボールとともにAr雰囲気中にて密閉し、メカニカルアロイング処理により粉末化し粉末を得た。その後、熱処理を行うことにより、メカニカルアロイングや粉砕工程での結晶格子の歪みを緩和し、試料製造を行った。

20

【0030】

本発明例No. 4~6、19~20、25~26の試料作製方法においては、Si-Cu系の所定組成の原料を底部に細孔を設けた石英管内に入れ、Ar雰囲気中で高周波溶解して溶湯を形成し、この溶湯を回転する銅ロール表面に出湯後、銅ロールにより急冷効果により急冷リボンを作製した。その後、作製リボンをジルコニアポット容器内にジルコニアボールとともにAr雰囲気中にて密閉し、メカニカルミリング粉砕処理により粉末化し粉末を得た。さらに、熱処理を行うことにより、液体急冷時の冷却速度による熱履歴、メカニカルアロイングや粉砕工程での結晶格子の歪みを緩和し、試料製造を行った。

30

【0031】

本発明例No. 7~9、13~17、21~22、27~28の試料作製方法においては、Si-Cu系の所定組成の原料を底部に細孔を設けた石英坩堝内に入れ、Arガス雰囲気中で高周波誘導溶解炉により加熱溶解後、Arガス雰囲気中、ガス噴射させるとともに出湯させ、急冷凝固することで目的とするガスアトマイズ微粉末を得た。

【0032】

本発明例No. 10~11、29~30の試料作製方法においては、Si-Cu系の所定組成の原料を底部に細孔を設けた石英坩堝内に入れ、Arガス雰囲気中で高周波誘導溶解炉により加熱溶解後、Arガス雰囲気中、回転ディスク上(40000~60000rpm)に出湯させ、急冷凝固することで目的とするディスクアトマイズ微粉末を得た。

40

【0033】

比較例No. 31~37の試料作製方法においては、Si-Cu系、および他の成分系について、メカニカルアロイング処理(No. 31、35~37)や液体急冷+粉砕(No. 32)、ガスアトマイズ+粉砕(No. 33)、ディスクアトマイズ+粉砕(No. 34)を適用し、メカニカルアロイングや粉砕工程で生じた結晶格子の歪みの緩和を目的とする熱処理工程を行っていない。

【0034】

比較例No. 38~39の試料作製方法においては、本発明例にも用いた、ガスアトマイズを適用したが、Si相とSiとCuとの金属間化合物であるSi_xCu_y合金からな

50

る $\text{Si} \times \text{Cu}_y$ 相の複合相からなる粉体に、 Sb (No. 38) あるいは Sn , Cr (No. 39) の元素が合計で 30 at. % 以上含んでいる。

【0035】

比較例 No. 40 ~ 43 の試料作製方法においては、本発明例にも用いた、メカニカルアロイング処理 + 熱処理 (No. 40)、液体急冷 + 粉碎 + 熱処理 (No. 41)、ガスアトマイズ (No. 42)、ディスクアトマイズ (No. 43) を適用したが、導電性に優れる $\text{Si} - \text{Cu}$ 系の本発明例とは、異なる導電性に劣る成分系のものである。

【0036】

本発明例 No. 1 ~ 30 に関しては、主な生成組成が Si 相と金属間化合物相の SiCu_3 相からなり、金属間化合物の平均硬さも 800 HV 以下である。得られた負極材料の性能を評価するため、表 1 に示す材料粉末を用いて負極を作製した。同様の上記負極の単極での電極性能を評価するために、対極にリチウム金属を用いた、いわゆる二極式コイン型セルを用いた。

10

【0037】

まず、負極活物質 ($\text{Si} - \text{Cu}$ など) ・導電材 (アセチレンブラック) ・結着材 (ポリフッ化ビニリデン) を電子天秤で秤量し、分散液 (N - メチルピロリドン) と共に混合スラリー状態とした後、集電体 (Cu 箔) 上に均一に塗布した。塗布後、真空乾燥機で減圧乾燥し溶媒を蒸発させた後、コインセルにあった形状に打ち抜いた。対極のリチウムも同様に金属リチウム箔をコインセルにあった形状に打ち抜いた。

【0038】

リチウムイオン電池に使用する電解液 (エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの 3 : 7 混合溶媒を用い、支持電解質には LiPF_6 (六フッ化リン酸リチウム) を用い、電解液に対して 1 モル溶解した) は露点管理された不活性雰囲気中で取り扱う必要があるため、セルの組立ては全て不活性雰囲気グローブボックス内で行った。セパレータはコインセルにあった形状に切り抜いた後、セパレータ内に電解液を十分浸透させるために、減圧下で数時間電解液中に保持した。その後、前工程で打ち抜いた負極・セパレータ・対極リチウムの順に組合せ、電池内部を電解液で十分満たした形で構築した。

20

【0039】

充電容量、放電容量の測定として、上記二極式セルを用い、温度 25℃、充電は 0.50 mA / cm^2 の電流密度で、金属リチウム極と同等の電位 (0 V) になるまで行い、同じ電流値 (0.50 mA / cm^2) で放電を 1.5 V まで行い、この充電 - 放電を 1 サイクルとした。このときの 1 サイクル目の充電容量を初期容量値として評価した。また、サイクル寿命として、(各サイクルにおける放電容量 / 上記 1 サイクル目の放電容量) $\times$ 100 = 放電容量維持率 (%) とし、20 サイクル後の放電容量維持率を求め、サイクル寿命を評価した。

30

【0040】

【表 1】

表 1

No	粉 体 試 料		試料作製方法	金属間化合物 相の平均硬さ (HV)	20 サイクル後の放電 容量維持率 (%)	備 考
	成分 (at%)	主な生成組織				
1	28%Si-72%Cu	SiCu ₃ 、Si	MA* + 熱処理	418	98	10
2	29%Si-71%Cu	SiCu ₃ 、Si	MA* + 熱処理	746	89	
3	30%Si-70%Cu	SiCu ₃ 、Si	MA* + 熱処理	358	95	
4	31%Si-69%Cu	SiCu ₃ 、Si	液体急冷+粉碎+熱処理	589	92	
5	32%Si-68%Cu	SiCu ₃ 、Si	液体急冷+粉碎+熱処理	721	91	
6	35%Si-65%Cu	SiCu ₃ 、Si	液体急冷+粉碎+熱処理	674	93	
7	45%Si-55%Cu	SiCu ₃ 、Si	ガスアトマイズ	445	94	
8	55%Si-45%Cu	SiCu ₃ 、Si	ガスアトマイズ	639	92	
9	64%Si-36%Cu	SiCu ₃ 、Si	ガスアトマイズ	580	97	
10	75%Si-25%Cu	SiCu ₃ 、Si	ディスクアトマイズ	623	92	
11	85%Si-15%Cu	SiCu ₃ 、Si	ディスクアトマイズ	534	82	20
12	54%Si-36%Cu-10%Sn	SiCu ₃ 、Si	MA* + 熱処理	320	97	
13	54%Si-36%Cu-5%Sn	SiCu ₃ 、Si	ガスアトマイズ	457	98	
14	54%Si-36%Cu-6%Al	SiCu ₃ 、Si	ガスアトマイズ	521	93	
15	54%Si-36%Cu-4%Mn	SiCu ₃ 、Si	ガスアトマイズ	584	91	
16	54%Si-36%Cu-5%Cr	SiCu ₃ 、Si	ガスアトマイズ	630	94	
17	54%Si-36%Cu-8%Ti	SiCu ₃ 、Si	ガスアトマイズ	720	92	
18	56%Si-36%Cu-4%Sn-4%Al	SiCu ₃ 、Si	MA* + 熱処理	340	98	
19	52%Si-36%Cu-5%Sb-7%Zn	SiCu ₃ 、Si	液体急冷+粉碎+熱処理	592	92	
20	60%Si-35%Cu-2%Bi-2%Cd-1%Pb	SiCu ₃ 、Si	液体急冷+粉碎+熱処理	534	96	30
21	62%Si-30%Cu-3%Ag-5%Ge	SiCu ₃ 、Si	ガスアトマイズ	601	89	
22	52%Si-38%Cu-6%P-3%S-1%O	SiCu ₃ 、Si	ガスアトマイズ	529	95	
23	60%Si-30%Cu-6%Sn ₂ Fe-4%Sn ₂ Ti	SiCu ₃ 、Si	MA* + 熱処理	345	99	
24	55%Si-25%Cu-10%SiO-10%SnO	SiCu ₃ 、Si	MA* + 熱処理	687	90	
25	44%Si-36%Cu-15%Sc-5%Ti	SiCu ₃ 、Si	液体急冷+粉碎+熱処理	681	90	
26	60%Si-32%Cu-3%V-3%Cr-2%Mn	SiCu ₃ 、Si	液体急冷+粉碎+熱処理	328	98	
27	60%Si-28%Cu-5%Fe-4%Co-2%Ni-1%Ga	SiCu ₃ 、Si	ガスアトマイズ	476	96	
28	54%Si-30%Cu-8%Y-6%Zr-2%Nb	SiCu ₃ 、Si	ガスアトマイズ	398	98	
29	57%Si-29%Cu-4%Mo-3%Tc-3%Ru-2%Rh-1%Pd-1%In	SiCu ₃ 、Si	ディスクアトマイズ	674	90	
30	56%Si-33%Cu-5%La-3%Ce-2%B-1%N	SiCu ₃ 、Si	ディスクアトマイズ	571	92	

注1) *MA: メカニカルアロイング

【表 2】

表 2

No	粉 体 試 料		試料作製方法	金属間化合物相の平均硬さ (HV)	20サイクル後の放電容量維持率 (%)	備 考
	成分 (at%)	主な生成組織				
31	30%Si-70%Cu	SiCu ₃ 、Si	メカニカルアロイング	958	50	比 較 例
32	73%Si-27%Cu	SiCu ₃ 、Si	液体急冷+粉砕	891	66	
33	60%Si-40%Cu	SiCu ₃ 、Si	ガスアトマイズ+粉砕	851	70	
34	80%Si-20%Cu	SiCu ₃ 、Si	ディスクアトマイズ+粉砕	843	58	
35	84%Si-16%Ni	SiNi、Si ₂ Ni、Si	メカニカルアロイング	1101	60	
36	85%Si-15%Fe	Si ₂ Fe、Si	メカニカルアロイング	1029	56	
37	82%Si-18%Cr	Si ₂ Cr、Si	メカニカルアロイング	893	27	
38	32%Si-18%Cu-50%Ni	SiCu ₃ 、Si	ガスアトマイズ	976	68	
39	45%Si-15%Cu-20%Fe-20%Cr	SiCu ₃ 、Si	ガスアトマイズ	981	45	
40	82%Si-18%Mo	Si ₂ Mo、Si	MA* +熱処理	684	40	20
41	82%Si-18%Nb	Si ₂ Nb、Si	液体急冷+粉砕+熱処理	710	50	
42	82%Si-18%Ti	Si ₂ Ti、Si	ガスアトマイズ	782	58	
43	82%Si-18%V	Si ₂ V、Si	ディスクアトマイズ	729	47	

注1) アンダーラインは本発明条件外

注2) *MA: メカニカルアロイング

上記サイクル寿命試験に関する結果についても表1または表2に示す。No. 1~30は本発明例であり、No. 31~43は比較例を示す。

【0042】

本発明例No. 1~30はSi相とSi_xCu_y合金からなるSi_xCu_y相の複合相であり、かつ、Si_xCu_y相の組成がx<yである金属間化合物相の平均硬さが800HV以下であり、本発明の条件を満たす。また、x<yである金属間化合物相Si_xCu_y相による導電性改善により20サイクル後の放電容量維持率は80%以上を示した。

【0043】

比較例No. 31~34は本発明例と同じSi-Cu系であっても上記で述べたように、合金粉末製造時の条件の違いにより、x<yを満足するSi_xCu_y相、あるいはSiCu₃相からなる金属間化合物相であってもその平均硬さは800HVを超えるため、本発明の条件を満たさない。また、x<yである金属間化合物相Si_xCu_y相により導電性は改善されたが、金属間化合物相の平均硬さが800HVを超えるため、20サイクル後の放電容量維持率は80%を下回った。

【0044】

比較例No. 35~37は、Si相とSi_xCu_y合金からなるSi_xCu_y相の複合相でないため、本発明の条件を満たさない。また、x>yである金属間化合物相Si_xMy相(M=Ni、Fe、Cr)により導電性が劣り、かつ、金属間化合物相の平均硬さが800HVを超えるため、20サイクル後の放電容量維持率は80%を下回った。

【0045】

比較例No. 38~39は本発明例と同じSi-Cu系であってもNi(No. 38)あるいはFe, Cr(No. 39)の元素が合計で30at.%以上含んでいるため、x<yを満足するSi_xCu_y相、あるいはSiCu₃相からなる金属間化合物相であってもその平均硬さは800HVを超えるため、本発明の条件を満たさない。また、x<yである金属間化合物相Si_xCu_y相により導電性は改善されたが金属間化合物相の平均硬

10

20

30

40

50

さが 800HV を超えるため、20 サイクル後の放電容量維持率は 80 % を下回った。

【0046】

比較例 No. 40 ~ 43 は、Si 相と $\text{Si} \times \text{Cu}_y$ 合金からなる $\text{Si} \times \text{Cu}_y$ 相の複合相でないため、本発明の条件を満たさない。また、金属間化合物相の平均硬さが 800HV 以下であるが、 $x > y$ である金属間化合物相 $\text{Si} \times \text{M}_y$ 相 ($\text{M} = \text{Mo}$ 、 Nb 、 Ti 、 V) により導電性が劣るため、20 サイクル後の放電容量維持率は 80 % を下回った。

【0047】

以上のように、組成が $x < y$ である $\text{Si} \times \text{Cu}_y$ 金属間化合物、または SiCu_3 が優れた電気伝導性を有することと、それらの金属間化合物相の平均硬さを 800HV 以下に制御し、Si の体積膨張・収縮の応力を緩和する相となることによる、これら相乗効果で

10

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】Si - Cu 二元系の状態図を示す図である。

【図2】Si - Cu 合金粉末の断面 SEM 画像を示す図である。

【符号の説明】

【0049】

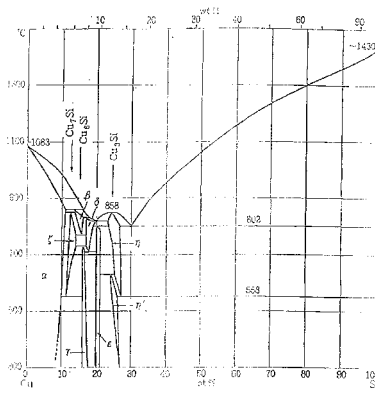
- 1 埋め込み樹脂
- 2 Si 相
- 3 SiCu_3 相

20

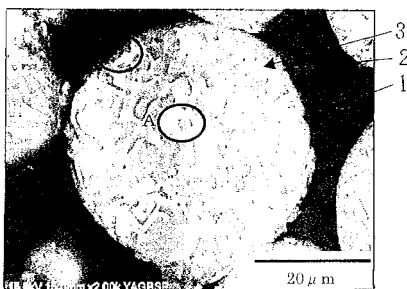
特許出願人 山陽特殊製鋼株式会社

代理人 弁理士 椎 名 彊

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G072 AA20 GG02 HH01 JJ09 MM02 MM36 UU30
5H050 AA02 AA19 BA16 CB11 HA00 HA02