

(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
2017年12月14日(14.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/213147 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 9/02 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
B22D 11/00 (2006.01) C22C 1/02 (2006.01)
B22D 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/021013
- (22) 国際出願日: 2017年6月6日(06.06.2017)
- (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 2016-116003 2016年6月10日(10.06.2016) JP
- (71) 出願人: 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山本 祐義(YAMAMOTO, Sukeyoshi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1

号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 永田 辰夫(NAGATA, Tatsuo); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 森口 晃治(MORIGUCHI, Koji); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: アセンド特許業務法人(ASCEND IP LAW FIRM); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島一丁目5番17号 Osaka (JP).

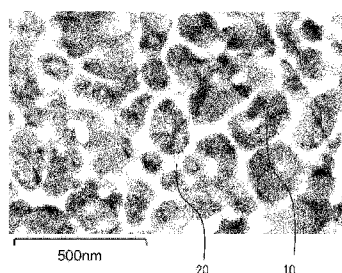
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,

(54) Title: NEGATIVE TERMINAL ACTIVE SUBSTANCE MATERIAL, NEGATIVE TERMINAL, AND BATTERY

(54) 発明の名称: 負極活物質材料、負極及び電池

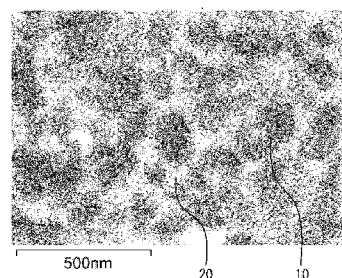
【図2A】

FIG. 2A



【図2B】

FIG. 2B



(57) Abstract: Provided is a negative terminal active substance material which is used in a nonaqueous electrolyte secondary battery and can improve capacity per volume and charge-discharge cycle properties. The negative terminal active substance material according to the present embodiment comprises an alloy having a chemical composition containing 10.0 to 22.5 at% of Sn, 10.5 to 23.0 at% of Si, and Cu and inevitable impurities as the balance. In a Cu-Sn binary system diagram, the alloy has at least one phase selected from the η 'phase, ϵ phase, and Sn phase. The alloy microstructure has a reticulate region (20) and an island region (10) enclosed by the reticulate region (20). The average size of the island region (10) is 900 nm or less, in circle equivalent diameter.

(57) 要約: 非水電解質二次電池に利用され、体積当たりの容量及び充放電サイクル特性を改善可能な負極活物質材料を提供する。本実施形態による負極活物質材料は、at%で、Sn: 10.0~22.5%、及び、Si: 10.5~23.0%を含有し、残部はCu及び不純物からなる化学組成を有する合金を含む。合金は、Cu-Snの2元系状態図において、 η '相、 ϵ 相、及びSn相のうちの少なくとも1種以上の相を有し、合金のミクロ組織は、網状領域(20)、及び、網状領域(20)に囲まれる島状領域(10)を有する。島状領域(10)の平均サイズは、円相当径で、900nm以下である。

NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, 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, 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:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：負極活物質材料、負極及び電池

技術分野

[0001] 本発明は、負極活物質材料、負極及び電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、家庭用ビデオカメラ、ノートパソコン、及び、スマートフォン等の小型電子機器の普及が進み、電池の高容量化及び長寿命化が求められている。

[0003] また、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド車、及び、電気自動車の普及により、電池のコンパクト化も求められている。

[0004] 現在、リチウムイオン電池には、黒鉛系の負極活物質材料が利用されている。しかしながら、黒鉛系の負極活物質材料では、長寿命化、及び、コンパクト化に限界がある。

[0005] そこで、黒鉛系負極活物質材料よりも高容量な合金系負極活物質材料が注目されている。合金系負極活物質材料としては、シリコン（S i）系負極活物質材料、スズ（S n）系負極活物質材料が知られている。よりコンパクトで長寿命なりチウムイオン電池の実用化のために、合金系負極活物質材料に対して様々な検討がなされている。

[0006] しかしながら、合金系負極活物質材料は、充放電時に大きな膨張及び収縮を繰り返す。そのため、合金系負極活物質材料の容量は劣化しやすい。たとえば、充電に伴う黒鉛の体積膨張率は、12%程度である。これに対して、充電に伴うS i単体又はS n単体の体積膨張率は400%前後である。このため、S i単体又はS n単体の負極板が充放電を繰り返すと、顕著な膨張収縮が起こる。この場合、負極板の集電体に塗布された負極合剤がひび割れを起こす。その結果、負極板の容量が急激に低下する。これは、主に、体積膨張収縮により一部の負極活物質材料が剥離して負極板が電子伝導性を失うことに起因する。

[0007] 国際公開第2013/141230号（特許文献1）は、3次元網目構造を有する多孔質シリコン複合体粒子を備える。3次元網目構造の空隙により、シリコン粒子の膨張収縮変化を抑制できる、と特許文献1には記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第2013/141230号

非特許文献

[0009] 非特許文献1：IEEE TRANSACTIONS ON SYSTEMS、MAN、AND CYBERNETICS、VOL. SMC-8、NO. 8、AUGUST 1978、Picture Thresholding Using an Iterative Selection Method、T. W. RIDLER AND S. CALVARD

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特許文献1では、二次電池の充放電サイクル特性として、50サイクルまでの容量維持率が示されているのみであり、その効果には限界がある。

[0011] 本発明の目的は、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池に利用され、体積当たりの容量及び充放電サイクル特性を改善可能な負極活物質材料を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本実施形態による負極活物質材料は、at%で、Sn：10.0～22.5%、及び、Si：10.5～23.0%を含有し、残部はCu及び不純物からなる化学組成を有する合金を含む。上記合金は、Cu-Snの2元系状態図において、 η' 相、 ϵ 相、及びSn相のうち少なくとも1種以上の相を有する。上記合金のミクロ組織は、網状領域、及び、網状領域に囲まれる島

状領域を有する。島状領域の平均サイズは、円相当径で、900 nm以下である。

発明の効果

[0013] 本実施形態による負極活物質材料は、体積当たりの容量及び充放電サイクル特性を改善可能である。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、Cu-Sn系合金の平衡状態図である。

[図2A]図2Aは、10万倍の倍率でSEM観察した、本実施形態による特定合金のミクロ組織の反射電子像である。

[図2B]図2Bは、10万倍の倍率でSEM観察した、本実施形態による特定合金のミクロ組織の特性X線像（Sn-M_ε線）である。

[図3]図3は、本実施形態の特定合金の製造装置を示す図である。

[図4]図4は、図3中の破線領域の拡大図である。

[図5]図5は、図3中のタンディッシュとブレード部材との位置関係を説明するための模式図である。

[図6]図6は、試験番号2Aの粉末X線回折プロファイルと、相の同定結果とを示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本実施形態による負極活物質材料は、at%で、Sn:10.0~22.5%、及び、Si:10.5~23.0%を含有し、残部はCu及び不純物からなる化学組成を有する合金を含む。上記合金は、Cu-Snの2元系状態図において、η'相、ε相、及びSn相のうち少なくとも1種以上の相を有する。また、CuとSiを主成分とする別の相が含まれていても良い。

[0016] 上記合金のミクロ組織は、網状領域、及び、網状領域に囲まれる島状領域を有する。島状領域の平均サイズは、円相当径で、900 nm以下である。この場合、リチウムイオンの貯蔵による膨張収縮率の相間差による界面の歪みの発生が抑制される。このため活物質粒子の崩壊が充放電の過程で抑制される。その結果、優れた容量維持率及びサイクル特性が得られやすい。

[0017] 本明細書にいう「負極活物質材料」は、好ましくは、非水電解質二次電池用の負極活物質材料である。

[0018] 上記化学組成はさらに、Cuの一部に代えて、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、B及びCからなる群から選択される1種又は2種以上を含有してもよい。

[0019] 上記化学組成は、Ti：2.0%以下、V：2.0%以下、Cr：2.0%以下、Mn：2.0%以下、Fe：2.0%以下、Co：2.0%以下、Ni：3.0%以下、Zn：3.0%以下、Al：3.0%以下、B：2.0%以下、及び、C：2.0%以下からなる群から選択される1種又は2種以上を含有してもよい。

[0020] 上記合金は、たとえば、平均粒子径が、メジアン径(D50)で、0.1～45 µmの合金粒子である。合金粒子の平均粒子径(D50)が0.1 µm以上であれば、合金粒子の比表面積が十分に小さい。この場合、合金粒子が酸化しにくいため、初回効率が高まる。一方、合金粒子の平均粒子径(D50)が45 µm以下であれば、合金粒子の反応面積が増大する。さらに、合金粒子内部までリチウムが吸蔵及び放出されやすい。そのため、十分な放電容量が得られやすい。

[0021] 本実施形態による負極は、上述の負極活物質材料を含有する。本実施形態の電池は、上述の負極を備える。

[0022] 以下、本実施形態による負極活物質材料について詳述する。以下、元素に関する「%」は、特に断りがない限り、at%を意味する。

[0023] [負極活物質材料]

本実施形態の負極活物質材料は、特定の合金（以下、特定合金という）を含む。特定合金の化学組成は、Sn：10.0～22.5%、及び、Si：10.5～23.0%を含有し、残部はCu及び不純物からなる。

[0024] Sn：10.0～22.5%

Sn（スズ）含有量が低すぎれば、放電容量が低下する。一方、Sn含有量が高すぎれば、容量維持率が低下する。したがって、Sn含有量は、Sn

: 10.0~22.5%である。Sn含有量の好ましい下限は11.0%であり、さらに好ましくは、12.0%である。Sn含有量の好ましい上限は、21.5%であり、さらに好ましくは20.5%である。

[0025] Si: 10.5~23.0%

Si（シリコン）含有量が低すぎれば、充放電サイクル特性が低下する。一方、Si含有量が高すぎれば、容量維持率が低下する。したがって、Si含有量の好ましい下限は11.0%であり、さらに好ましくは、11.5%である。Si含有量の好ましい上限は、22.0%であり、さらに好ましくは21.0%である。

[0026] 好ましくは、特定合金は、負極活物質材料の主成分（主相）である。ここで「主成分」とは、負極活物質材料中の特定合金が、体積率で50%以上であることを意味する。特定合金は、本発明の主旨を損なわない範囲で不純物を含含有してもよい。しかしながら、不純物はできるだけ少ない方が好ましい。

[0027] 本実施形態による負極活物質材料は、金属イオン（リチウムイオン等）を吸蔵する。特定合金は、リチウムイオンを吸蔵前には図1に示すCu-Snの2元系状態図において、 η' 相、 ϵ 相、及びSn相のうちの少なくとも1種以上の相を有する。特定合金は、 η' 相、 ϵ 相、及びSn相以外の相を含んでいてもよい。 η' 相、 ϵ 相、及びSn相以外の相は、例えば、CuとSiを主成分とする相である。特定合金は、好ましくは、 η' 相、 ϵ 相、及びSn相からなる群から選択される2種以上を含む複合相を有する。複合相とは、2種以上の異なる相からなる相である。 η' 相、 ϵ 相、及びSn相からなる群から選択される相が1種である場合、特定合金は、 η' 相、 ϵ 相、及びSn相以外の相を含む。複合相が生成されれば、組織が微細化する。組織が微細化すれば、サイクル特性が高まる。この理由は定かではないが、次のとおり考えられる。

[0028] 特定合金の各相は、充放電に伴い膨張及び収縮を繰り返す。各相の急激な体積変化により、相の一部が離脱したり、崩壊したりする場合がある。組織

が微細化すれば、リチウムの貯蔵による膨張収縮率の相間差による界面の歪みを緩和できる。そのため、特定合金の崩壊を抑制でき、サイクル特性が高まる。 η' 相、 ε 相、及び S_n 相のいずれか1種の単相では、組織が微細化せず、サイクル特性が低下する場合がある。

[0029] η' 相及び ε 相は室温での平衡安定相である。 η' 相及び ε 相はいずれも、負極活物質材料中に、金属イオンの貯蔵サイト及び拡散サイトを形成する。そのため、負極活物質材料の体積放電容量及びサイクル特性がさらに改善される。以下、本明細書では、リチウムイオンを吸蔵する η' 相、 ε 相、 S_n 相、及び、吸蔵後の合金相（吸蔵相）を合わせて、「特定合金相」ともいう。

[0030] 本実施の形態において、後述の急冷凝固工程により、これらの特定合金相を微細な組織形態で生成することができる。

[0031] [特定合金の結晶構造の解析方法]

負極活物質材料が含有する相（特定合金が含有される場合も含む）の同定は、X線回折装置を用いて得られたX線回折プロファイルに基づいて可能である。具体的には、次の方法により、相を同定する。

[0032] (1) 負極に使用される前の負極活物質材料に対しては、負極活物質材料に対してX線回折測定を実施して、X線回折プロファイルの実測データを得る。得られたX線回折プロファイル（実測データ）に基づいて、相を同定する。

[0033] (2) 電池内の充電前の負極内の負極活物質材料の結晶構造についても、(1)と同じ方法により相を同定する。具体的には、充電前の状態で、電池をアルゴン雰囲気中のグローブボックス内で分解し、電池から負極を取り出す。取り出された負極をマイラ箔に包む。その後、マイラ箔の周囲を熱圧着機で密封する。マイラ箔で密封された負極をグローブボックス外に取り出す。

[0034] 続いて、負極を無反射試料板（シリコン単結晶の特定結晶面が測定面に平行になるように切り出した板）にヘアスプレーで貼り付けて測定試料を作製

する。測定試料をX線回折装置にセットして、測定試料のX線回折測定を行い、X線回折プロファイルを得る。得られたX線回折プロファイルに基づいて、負極内の負極活物質材料の相を同定する。

[0035] (3) 1～複数回の充電後及び1～複数回の放電後の負極内の負極活物質材料のX線回折プロファイルについても、(2)と同じ方法により測定し、充電時の負極活物質の主要回折線のピーク位置と、放電時の相を同定する。

[0036] 具体的には、電池を充放電試験装置において満充電させる。満充電された電池をグローブボックス内で分解して、(2)と同様の方法で測定試料を作製する。X線回折装置に測定試料をセットして、X線回折測定を行う。

[0037] また、電池を完全放電させ、完全放電された電池をグローブボックス内で分解して(2)と同様の方法で測定試料を作製し、X線回折測定を行う。

[0038] 充放電にともなう結晶構造変化を解析するためのX線回折測定については、次の方法によって行うこともできる。充電前又は充放電前後のコイン電池を、たとえばアルゴンなど不活性雰囲気中で分解し、負極の電極板に塗付されている活物質合剤(負極活物質材料)をスパチュラーなどで集電体箔上から剥がす。剥がされた負極活物質材料をX線回折用サンプルホルダに充填する。不活性ガス雰囲気中で密閉することが可能な専用のアタッチメントを用いることにより、X線回折装置に装着した状態でも、不活性ガス雰囲気中でX線回折が測定可能となる。これにより、大気中の酸化作用の影響を排除しつつ、負極活物質材料の充放電前後の結晶構造の異なる状態からX線回折プロファイルを測定することができる。この方法によれば、集電体の銅箔などに由来する回折線が排除されるため、解析上、活物質由来の回折線の識別がしやすい利点がある。

[0039] [特定合金のミクロ組織：網状領域及び島状領域]

リチウムの拡散と貯蔵のためには、特定合金のミクロ組織は微細であるほど好ましい。上述の特定合金では、ミクロ組織に網状領域、及び、網状領域に囲まれる島状領域を有する。そのため、リチウムの貯蔵による膨張収縮率の相間差による界面の歪みを緩和できる。そのため、特定合金の崩壊を抑制

でき、サイクル特性が高まる。

[0040] 上述のCu-Snの2元系状態図における、 η' 相及び ε 相は、網状領域及び島状領域の両方に存在することができる。

[0041] 図2Aは、10万倍の倍率でSEM観察した、本実施形態による特定合金のミクロ組織の反射電子像である。図2Aを参照して、黒い部分が、島状領域10である。図2Aの白い部分は、網状領域20である。

[0042] 図2Bは、10万倍の倍率でSEM観察した、本実施形態による特定合金のミクロ組織の特性X線像（Sn-M_L線）である。上記特性X線像では、Sn含有量が比較的多い領域ほど明るく写る。上記特性X線像では、Sn含有量が比較的小さい領域ほど暗く写る。なお、特性X線像は、後述のSEM観察において、エネルギー分散型X線分光検出器によりSn-M_L線のエネルギー領域の強度をマッピングすることによって得られる。

[0043] 図2A及び図2Bを比較して、島状領域10では網状領域20と比較してSn含有量が少ない。図2A及び図2Bを比較して、網状領域20では島状領域10と比較してSn含有量が多い。

[0044] [島状領域10の平均サイズ：円相当径で900nm以下]

島状領域10の平均サイズが、円相当径で900nm以下であれば、サイクル特性が高まる。この理由は定かではないが、次のとおり考えられる。ミクロ組織が網状であれば、網状領域20が充放電を繰り返す相を取り囲み、充放電相の体積変化（膨張及び収縮）を抑制する。そのため、充放電を繰り返す相の急激な体積変化により、充放電を繰り返す相の一部が離脱したり、崩壊したりするのが抑制される。その結果、サイクル特性が高まる。

[0045] 島状領域10の平均サイズが円相当径で900nmを超えれば、リチウムの貯蔵による膨張収縮率の相間差が生じる。そのため界面に歪みが生じ、充放電の過程で活物質粒子の崩壊が促進される。したがって、島状領域10の平均サイズは、円相当径で、900nm以下である。島状領域10のサイズの好ましい上限は700nm以下であり、さらに好ましくは500nm以下である。組織は微細であるほど好ましいが、製造上、島状領域10のサイズ

を10nm未満とするのは容易ではない。

[0046] 本実施の形態において、後述の急凝固工程により、島状領域10の平均サイズを900nm以下とすることができる。

[0047] [ミクロ組織中の島状領域10の平均サイズの測定方法]

本明細書中の特定合金のミクロ組織中の島状領域10の平均サイズは次の方法で測定できる。

[0048] 後述の製造方法により急凝固させた特定合金の表面から垂直な断面の試験片を採取する。採取された試験片を導電性樹脂に埋め込み、断面（観察面）を鏡面研磨する。走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察面の任意の3視野を撮影してSEM画像（反射電子像）を作成する。各視野は1.8 μ m $\times$ 2.5 μ mとする。

[0049] 本実施の形態において、SEMには、日立ハイテクノロジー社製のSU9000（製品型番）を用いて、加速電圧5kVで反射電子像を撮影する。加速電圧が高すぎると、サンプル表面からの電子線の入射深さが、微細組織のサイズレベルを超越する。そのためミクロ組織のサイズよりも深い位置から生成する反射電子情報が結像に寄与する。その結果、明瞭な組織形態が観察できないことが多い。一方、加速電圧が低すぎると、サンプル表面の汚染された状態が観察されてしまう。その結果、組織本来の形態が観察できないことが多い。

[0050] 次に画像処理により組織形態を計測する。撮像して画像処理を行う方法を次に説明する。画像処理のための撮像に際し、明るさやコントラストを調整する。観察したミクロ組織をB I T M A P形式やJ - P E G形式の電子ファイルに保存する。この場合、白黒の255段階のグレースケール（ゼロが黒で、255が白に相当）を用い、ヒストグラムが正規分布の形状に近く、また、少なくとも50～150の範囲の色調が電子画像中のいずれかのピクセルに含まれていることが好ましい。画像の解像度は、縦横が1280 $\times$ 960程度のピクセル数に設定されていることが好ましい。ピクセルの形状は当然、実空間上で正方形である。

- [0051] 撮像されたミクロ組織形態を用いて、画像処理ソフトウェアにより、網状領域20に囲まれた島状領域10の平均サイズを、円相当径換算で求める。画像処理ソフトウェアにはImageJ Ver. 1.43U（ソフトウェア名）を用いた例を示すが、同様の結果が得られる限り、他の画像処理ソフトウェアを用いてもよい。具体的な手順は次のとおりである。
- [0052] (1) 解析対象となる反射電子像の電子ファイルを画像処理ソフトウェアImageJに読み込む。
- [0053] (2) 読み込んだ反射電子像の縮尺情報（スケール）を設定する。
- [0054] (3) 画像のコントラストを調整する。メニューバーの、“Image” – “Adjust” – “Brightness/Contrast”を開き、“Auto” – “Apply” – “Set”の順に操作する。これにより、画像中のグレースケールのヒストグラムが0 – 255段階全域に拡張されて、その後の解析により高い精度を与えることができる。
- [0055] (4) 閾値を設定し、画像を2値化する。意図的操作を防ぐため、閾値の決定には画像処理ソフトウェアImageJの「自動」調整機能を用いる。メニューバーの、“Image” – “Adjust” – “Threshold”を開き、“Auto” – “Apply” – “Set”の順に操作する。これにより、網目状の組織形態の内、網目構造の内側に分布する濃い方の色調に相当する組織（島状領域10）が2値化されて色つきで表示され、網状領域20の組織は白く表示された状態となる。
- [0056] なお、画像処理ソフトウェアImageJは、複数種類の自動2値化機能を有する。本実施形態において、2値化の方法として、“Default”を選択する。画像処理ソフトウェアImageJの“Default”による2値化の方法は、“iterative intermeans”を用いる。“iterative intermeans”は、“IsoData Algorithm”を一部修正及び変更したものである。“IsoData Algorithm”の詳細な理論は、IEEE TRANSACTIONS ON SYSTEMS, MAN, AND CYBERNETIC

S, VOL. SMC-8, NO. 8, AUGUST 1978, Picture Thresholding Using an Iterative Selection Method, T. W. RIDLER AND S. CALVARD (非特許文献1)に記載されている。

[0057] より具体的には、“iterative intermeans”では、初期設定の閾値に対して、各ピクセルを白黒に2値化する。2値化した全ピクセルの平均値を計算して、初期設定の閾値に対して低いかどうかを判定する。全ピクセルの平均値が初期設定の閾値に対して低い場合には、初期設定の閾値を徐々に高めて、同様の計算を行う。この計算ステップを、全ピクセルの平均値と初期設定の閾値とが同等になるまで繰り返す。これにより得られた最終的な閾値を、本実施形態においての閾値とする。

[0058] (5) ノイズを軽減して、網状領域20と島状領域10との境界を明瞭化する。より具体的には、領域内の画素値を大小順に並べたときの中央値を基準にして、Pixelを設定し直す。メニューバーの、“Process”－“Filters”－“Median”を開き、“Radius”を、1～10Pixelsの範囲の適切な値に設定する。通常3～5に設定すれば、網状領域20と、網状領域20に囲まれた島状領域10との境界を明瞭化させることができ、組織形態の解析が容易になる。

[0059] (6) 粒子解析を行い、島状領域10の個数及び面積の統計的情報を求める。メニューバーの、“Analyze”－“Analyze Particles”を開き、以下のように設定して、“OK”を実行する。

Size (pixel²): 0-Infinity

Circularity: 0.00-1.00

これにより、網状領域20に囲まれた島状領域10の個数と面積の統計的情報が得られる。

[0060] (7) 得られた面積情報を全て円相当径に換算の上、加重平均値を求める。これを網状領域20に囲まれた島状領域10の平均サイズとする。なお、図2Aの画像から求めた加重平均値は、276nmであった。

[0061] (8) 平均円相当径を求めるにあたり、網状領域 20 に囲まれた、濃い方の色調に相当する島状領域 10 の個数は統計的な見地から、200 個以上であることが望ましい。これに満たない場合には、観察視野数を増やして解析する。

[0062] [任意元素について]

上記特定合金が η' 相、 ε 相、及び Sn 相のうち少なくとも 1 種以上の相を有することができれば、特定合金の化学組成は、Cu の一部に代えて、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、B 及び C からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を含有してもよい。

[0063] 好ましくは、上記化学組成は、Ti : 2.0% 以下、V : 2.0% 以下、Cr : 2.0% 以下、Mn : 2.0% 以下、Fe : 2.0% 以下、Co : 2.0% 以下、Ni : 3.0% 以下、Zn : 3.0% 以下、Al : 3.0% 以下、B : 2.0% 以下、及び、C : 2.0% 以下からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を含有する。

[0064] 上記 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、B 及び C は任意元素である。

[0065] Ti 含有量の好ましい上限は、上記のとおり 2.0% である。Ti 含有量のさらに好ましい上限は 1.0% であり、さらに好ましくは、0.5% である。Ti 含有量の好ましい下限は、0.01% であり、さらに好ましくは、0.05% であり、さらに好ましくは 0.1% である。

[0066] V 含有量の好ましい上限は、上記のとおり 2.0% である。V 含有量のさらに好ましい上限は 1.0% であり、さらに好ましくは、0.5% である。V 含有量の好ましい下限は、0.01% であり、さらに好ましくは、0.05% であり、さらに好ましくは 0.1% である。

[0067] Cr 含有量の好ましい上限は、上記のとおり 2.0% である。Cr 含有量のさらに好ましい上限は 1.0% であり、さらに好ましくは、0.5% である。Cr 含有量の好ましい下限は、0.01% であり、さらに好ましくは、0.05% であり、さらに好ましくは 0.1% である。

- [0068] Mn含有量の好ましい上限は、上記のとおり2.0%である。Mn含有量のさらに好ましい上限は1.0%であり、さらに好ましくは、0.5%である。Mn含有量の好ましい下限は、0.01%であり、さらに好ましくは、0.05%であり、さらに好ましくは0.1%である。
- [0069] Fe含有量の好ましい上限は、上記のとおり2.0%である。Fe含有量のさらに好ましい上限は1.0%であり、さらに好ましくは、0.5%である。Fe含有量の好ましい下限は、0.01%であり、さらに好ましくは、0.05%であり、さらに好ましくは0.1%である。
- [0070] Co含有量の好ましい上限は、上記のとおり2.0%である。Co含有量のさらに好ましい上限は1.0%であり、さらに好ましくは、0.5%である。Co含有量の好ましい下限は、0.01%であり、さらに好ましくは、0.05%であり、さらに好ましくは0.1%である。
- [0071] Ni含有量の好ましい上限は、上記のとおり3.0%である。Ni含有量のさらに好ましい上限は2.0%である。Ni含有量の好ましい下限は0.1%である。
- [0072] Zn含有量の好ましい上限は、上記のとおり3.0%である。Zn含有量のさらに好ましい上限は2.0%である。Zn含有量の好ましい下限は0.1%であり、さらに好ましくは0.5%であり、さらに好ましくは1.0%である。
- [0073] Al含有量の好ましい上限は、上記のとおり3.0%である。Al含有量のさらに好ましい上限は2.0%であり、さらに好ましくは1.0%である。Al含有量の好ましい下限は0.1%であり、さらに好ましくは0.5%であり、さらに好ましくは1.0%である。
- [0074] B含有量の好ましい上限は2.0%である。B含有量のさらに好ましい上限は1.0%であり、さらに好ましくは、0.5%である。B含有量の好ましい下限は、0.01%であり、さらに好ましくは、0.05%であり、さらに好ましくは0.1%である。
- [0075] C含有量の好ましい上限は2.0%である。C含有量のさらに好ましい上

限は1.0%であり、さらに好ましくは、0.5%である。C含有量の好ましい下限は、0.01%であり、さらに好ましくは、0.05%であり、さらに好ましくは0.1%である。

[0076] [特定合金の平均粒子径]

特定合金は、平均粒子径が、メジアン径で、0.1~45 μm の合金粒子（以下、「特定合金粒子」ともいう）であるのが好ましい。特定合金粒子の粒子径は、電池の放電容量に影響を及ぼす。粒子径は小さければ小さい程よい。粒子径が小さければ、負極板に含まれる負極活物質材料の総面積を大きくすることができるからである。そのため、特定合金粒子の平均粒子径はメジアン径（D50）で45 μm 以下が好ましい。この場合、その粒子の反応面積が増大する。さらに、粒子内部までリチウムが吸蔵及び放出されやすい。そのため、十分な放電容量が得られやすい。一方、平均粒子径がメジアン径（D50）で0.1 μm 以上であれば、粒子の比表面積が十分に小さく、酸化しにくい。そのため、特に初回効率が高まる。したがって、特定合金粒子の好ましい平均粒子径はメジアン径（D50）で0.1~45 μm である。

[0077] 平均粒子径（D50）の好ましい下限は0.4 μm であり、さらに好ましくは1.0 μm である。平均粒子径（D50）の好ましい上限は40 μm であり、さらに好ましくは35 μm である。

[0078] 平均粒子径は次のとおり測定できる。平均粒子径がメジアン径（D50）で0.5 μm 以上の場合、気流式高速動画解析法により求める。解析には、ヴァーダー・サイエンティフィック社製の商品名：カムサイザーXを用いる。

[0079] 平均粒子径がメジアン径（D50）で0.5 μm 未満の場合、レーザー粒度分布計を用いて測定する。レーザー粒度分布計には、日機装株式会社製の商品名：マイクロトラック粒度分布計を用いる。

[0080] [特定合金以外で負極活物質材料に含まれる材料]

上述の負極活物質材料には、特定合金以外のものを含有してもよい。たと

えば、負極活物質材料は、特定合金とともに、活物質としての黒鉛を含有してもよい。

[0081] [負極活物質材料及び負極の製造方法]

上記特定合金を含有する負極活物質材料、及び、その負極活物質材料を用いた負極及び電池の製造方法について説明する。負極活物質材料の製造方法は、溶湯を準備する工程（準備工程）と、溶湯を急冷して合金薄帯を製造する工程（合金薄帯製造工程）とを備える。

[0082] [準備工程]

準備工程では、上記化学組成を有する溶湯を製造する。溶湯は、アーク溶解、抵抗加熱溶解等の周知の溶解方法で原料を溶解して製造される。溶湯温度は、好ましくは800℃以上である。

[0083] 続いて、溶湯を急冷凝固させる。溶湯が急冷されて固化する凝固過程で、平衡相である η' 相、 ε 相、及びSn相が微細な凝固組織を形成し、室温に持ちきたされる。急冷凝固による方法はたとえば、ストリップキャスティング法及びメルトスピン法である。本実施の形態においては、ストリップキャスティング法を一例として次に示す。

[0084] [合金薄帯製造工程]

図3に示す製造装置を用いて、合金薄帯6を製造する。製造装置1は、冷却ロール2と、タンディッシュ4と、ブレード部材5とを備える。本実施形態の負極活物質材料の製造方法はたとえば、ブレード部材5を備えるストリップキャスティング（SC）法である。

[0085] [冷却ロール]

冷却ロール2は、外周面を有し、回転しながら外周面上の熔融金属3を冷却して凝固させる。冷却ロール2は円柱状の胴部と、図示しない軸部とを備える。胴部は上記外周面を有する。軸部は胴部の中心軸位置に配置され、図示しない駆動源に取付けられている。冷却ロール2は、駆動源により冷却ロール2の中心軸9周りに回転する。

[0086] 冷却ロール2の素材は、硬度及び熱伝導率が高い材料であることが好まし

い。冷却ロール2の素材はたとえば、銅又は銅合金である。好ましくは、冷却ロール2の素材は銅である。冷却ロール2は、表面にさらに被膜を有してもよい。これにより、冷却ロール2の硬度が高まる。被膜はたとえば、めっき被膜又はサーメット被膜である。めっき被膜はたとえば、クロムめっき又はニッケルめっきである。サーメット被膜はたとえば、タングステン (W)、コバルト (Co)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、ニッケル (Ni)、シリコン (Si)、アルミニウム (Al)、ボロン (B)、及び、これらの元素の炭化物、窒化物及び炭窒化物からなる群から選択される1種又は2種以上を含有する。好ましくは、冷却ロール2の表層は銅であり、冷却ロール2は表面にさらにクロムめっき被膜を有する。

[0087] 図3に示すXは、冷却ロール2の回転方向である。合金薄帯6を製造する際、冷却ロール2は一定方向Xに回転する。これにより、図3では、冷却ロール2と接触した熔融金属3が冷却ロール2の外周面上で一部凝固し、冷却ロール2の回転に伴い移動する。

[0088] 冷却ロール2のロール周速は、熔融金属3の冷却速度及び製造効率を考慮して適宜設定される。ロール周速が遅ければ、製造効率が低下する。ロール周速が早ければ、冷却ロール2外周面から、合金薄帯6が剥離しやすい。そのため、合金薄帯6が冷却ロール2外周面と接触している時間が短くなる。この場合、合金薄帯6は、冷却ロール2により抜熱されず、空冷される。空冷される場合、十分な冷却速度が得られない。そのため、微細なミクロ組織を得られず、島状領域10及び網状領域20を得られない、及び／又は、島状領域10の平均サイズが900nmを超える場合がある。したがって、ロール周速の下限は、好ましくは50m/分、より好ましくは80m/分、さらに好ましくは120m/分である。ロール周速の上限は特に限定されないが、設備能力を考慮してたとえば500m/分である。ロール周速は、ロールの直径と回転数とから求めることができる。

[0089] 冷却ロール2の内部には、抜熱用の溶媒が充填されてもよい。これにより、効率的に熔融金属3を冷却できる。溶媒はたとえば、水、有機溶媒及び油

からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上である。溶媒は、冷却ロール 2 内部に滞留してもよいし、外部と循環されてもよい。

[0090] [タンディッシュ]

タンディッシュ 4 は、熔融金属 3 を収納可能であり、冷却ロール 2 の外周面上に熔融金属 3 を供給する。

[0091] タンディッシュ 4 の形状は、冷却ロール 2 の外周面上に熔融金属 3 を供給可能であれば特に限定されない。タンディッシュ 4 の形状は、図 3 に図示するとおり上部が開口した箱状でもよいし、他の形状でもよい。

[0092] タンディッシュ 4 は、冷却ロール 2 の外周面上に熔融金属 3 を導く供給端 7 を含む。熔融金属 3 は、図示しない坩堝からタンディッシュ 4 に供給された後、供給端 7 を通って冷却ロール 2 の外周面上に供給される。供給端 7 の形状は特に限定されない。供給端 7 の断面は、図 3 に示す様に矩形状であってもよいし、傾斜がついていてもよい。若しくは、供給端 7 はノズル状であってもよい。

[0093] 好ましくは、タンディッシュ 4 は、冷却ロール 2 の外周面近傍に配置される。これにより、熔融金属 3 を安定して冷却ロール 2 の外周面上に供給できる。タンディッシュ 4 と冷却ロール 2 との間の隙間は、熔融金属 3 が漏れない範囲で適宜設定される。

[0094] タンディッシュ 4 の素材は、耐火物であることが好ましい。タンディッシュ 4 はたとえば、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、一酸化ケイ素 (SiO)、二酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化クロム (Cr_2O_3)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化チタン (TiO_2)、チタン酸アルミニウム (Al_2TiO_5) 及び酸化ジルコニウム (ZrO_2) からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を含有する。

[0095] [ブレード部材]

ブレード部材 5 は、タンディッシュ 4 よりも冷却ロール 2 の回転方向下流に、冷却ロール 2 の外周面との間に隙間を設けて配置される。ブレード部材 5 はたとえば、冷却ロール 2 の軸方向と平行に配置される板状の部材である

。

[0096] 図4は、製造装置1のブレード部材5の先端近傍（図3中、破線で囲った範囲）を拡大した断面図である。図4を参照して、ブレード部材5は、冷却ロール2の外周面との間に隙間Aを設けて配置される。ブレード部材5は、冷却ロール2の外周面上の溶融金属3の厚さを、冷却ロール2の外周面とブレード部材5との間の隙間Aの幅に規制する。具体的には、ブレード部材5よりも冷却ロール2の回転方向上流での溶融金属3が、隙間Aの幅と比較して厚い場合がある。この場合、隙間Aの幅を超える厚さに相当する分の溶融金属3が、ブレード部材5によって塞ぎ止められる。これにより、溶融金属3の厚さは隙間Aの幅まで薄くなる。溶融金属3の厚さが薄くなることによって、溶融金属3の冷却速度が高まる。このため、組織が微細化する。これにより、特定合金相を微細に生成させることができる。

[0097] 隙間Aの幅は、ブレード部材5よりも冷却ロール2の回転方向上流側での外周面上の溶融金属3の厚さBよりも狭い方が好ましい。この場合、冷却ロール2の外周面上の溶融金属3がより薄くなる。そのため、溶融金属3の冷却速度がより高まる。その結果、組織が微細化する。これにより、特定合金相を微細に生成させることができる。

[0098] 冷却ロール2の外周面とブレード部材5との間の隙間Aの幅は、ブレード部材5と冷却ロール2の外周面との最短の距離である。隙間Aの幅は、目的とする冷却速度及び製造効率に応じて適宜設定される。隙間Aの幅が狭い程、厚さ調整後の溶融金属3が薄くなる。このため、溶融金属3の冷却速度がより高まる。その結果、組織をより微細化しやすい。したがって、隙間Aの上限は好ましくは100 μ m、より好ましくは50 μ mである。

[0099] 冷却ロール2の外周面のうち、溶融金属3がタンディッシュ4から供給される地点と、ブレード部材5が配置される地点との間の距離は適宜設定される。ブレード部材5は、溶融金属3の自由表面（溶融金属3が冷却ロール2と接触していない側の表面）が液状又は半凝固状態でブレード部材5と接触する範囲内で配置されればよい。

- [0100] 図5はブレード部材5の取付け角度を示す図である。図5を参照して、たとえば、ブレード部材5は、冷却ロール2の中心軸9と供給端7とを含む面PL1と、冷却ロール2の中心軸9とブレード部材5の先端部とを含む面PL2とがなす角度 θ が一定となるように配置される（以下、この角度 θ を取付け角度 θ と称する）。取付け角度 θ は適宜設定できる。取付け角度 θ の上限はたとえば 45° である。取付け角度 θ の上限は好ましくは 30° である。取付け角度 θ の下限は特に限定されないが、ブレード部材5がタンディッシュ4上の熔融金属3と直接接触しない範囲であることが好ましい。
- [0101] 図3～図5を参照して、好ましくは、ブレード部材5は抜熱面8を有する。抜熱面8は、冷却ロール2の外周面と対向して配置される。抜熱面8は、冷却ロール2の外周面とブレード部材5との間の隙間を通過する熔融金属3と接触する。
- [0102] ブレード部材5の素材は耐火物であることが好ましい。ブレード部材5はたとえば、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、一酸化ケイ素 (SiO)、二酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化クロム (Cr_2O_3)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化チタン (TiO_2)、チタン酸アルミニウム (Al_2TiO_5) 及び酸化ジルコニウム (ZrO_2) からなる群から選択される1種又は2種以上を含有する。好ましくは、ブレード部材5は、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、二酸化ケイ素 (SiO_2)、チタン酸アルミニウム (Al_2TiO_5) 及び酸化マグネシウム (MgO) からなる群から選択される1種又は2種以上を含有する。
- [0103] ブレード部材5は、冷却ロール2の回転方向に対して連続的に複数配置されてもよい。この場合、1つのブレード部材5にかかる負担が小さくなる。さらに、熔融金属3の厚さの精度を高めることができる。
- [0104] 以上に説明した製造装置1では、ブレード部材5によって、冷却ロール2の外周面上の熔融金属3の厚さを規制する。そのため、冷却ロール2の外周面上の熔融金属3が薄くなる。熔融金属3が薄くなることによって、熔融金属3の冷却速度が高まる。そのため、製造装置1を用いて合金薄帯を製造すれば、より微細化した特定合金相を有する合金薄帯6が製造できる。上記製

造装置 1 を用いた場合、好ましい平均冷却速度は $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上である。
ここでいう平均冷却速度は、次の式で算出される。

平均冷却速度 = (溶湯温度 - 急冷終了時の合金薄帯の温度) / 急冷時間

[0105] ブレード部材 5 を備えずに合金薄帯 6 を製造した場合、つまり従来の方法でストリップキャスティング (SC) を実施すれば、冷却ロール 2 の外周面上の溶湯 3 の厚さを薄く規制できない。この場合、溶湯 3 の冷却速度が低下する。そのため、後述の MG 処理を実施しても、微細なミクロ組織を有する合金薄帯 6 が得られない。つまり、島状領域 10 及び網状領域 20 を得られない、及び／又は、島状領域 10 の平均サイズが 900 nm を超える。

[0106] ブレード部材 5 を備えずに合金薄帯 6 を製造した場合さらに、冷却ロール 2 の外周面上の溶湯 3 の厚さを薄くするためには、冷却ロール 2 のロール周速を速くする必要がある。ロール周速が早ければ、合金薄帯 6 が、冷却ロール 2 外周面から早く剥離する。つまり、合金薄帯 6 が冷却ロール 2 外周面と接触している時間が短くなる。この場合、合金薄帯 6 は、冷却ロール 2 により抜熱されず、空冷される。空冷される場合、十分な平均冷却速度が得られない。そのため、微細なミクロ組織を有する合金薄帯 6 を得られない。つまり、島状領域 10 及び網状領域 20 を得られない、及び／又は、島状領域 10 の平均サイズが 900 nm を超える。

[0107] [MG 処理工程]

製造装置 1 を用いて製造された合金薄帯 6 に対して、メカニカルグラインディング (MG) 処理を実施してもよい。これにより、急冷凝固工程で製造された特定合金の平均粒子径 (D_{50}) をさらに小さくすることができる。

[0108] メカニカルグラインディング (MG) 処理は次の工程を含む。初めに、特定合金薄帯をアトライタ又は振動ボールミル等の MG 機器に、ボールとともに投入する。ボールとともに、造粒防止のための添加剤も MG 機器に投入してもよい。

[0109] 続いて、MG 機器内の特定合金薄帯に対して高エネルギーでの粉砕と、粉砕により形成された特定合金粒子同士の圧着とを繰り返す。これにより、メ

ジアン径で、 $0.1 \sim 45 \mu\text{m}$ の平均粒子径（D50）を持つ特定合金粒子を製造する。

[0110] MG機器はたとえば、高速遊星ミルである。高速遊星ミルの一例は、栗本鐵工所製の商品名ハイジーB Xである。MG機器での好ましい製造条件は次の通りである。

[0111] ボール比：5～80

ボール比とは、ボールの、原料となる特定合金薄帯に対する質量比であり、次の式で定義される。

$$\text{ボール比} = \text{ボール質量} / \text{特定合金薄帯質量}$$

[0112] 好ましいボール比は5～80である。ボール比のさらに好ましい下限は10であり、さらに好ましくは12である。ボール比のさらに好ましい上限は60であり、さらに好ましくは40である。

[0113] なお、ボールの素材はたとえば、JIS規格で規定されたSUJ2を用いる。ボールの直径はたとえば、0.8mmから10mmである。

[0114] MG処理時間：1～48時間

好ましいMG処理時間は1～48時間である。MG処理時間の好ましい下限は2時間であり、さらに好ましくは4時間である。MG処理時間の好ましい上限は36時間であり、さらに好ましくは24時間である。なお、MG処理時間に、後述の単位停止時間は含めない。

[0115] MG処理中の冷却条件：MG処理3時間当たり30分以上の停止（間欠操業）

MG処理中の特定合金の温度が高くなりすぎれば、平均粒径が大きくなる。MG処理中の機器のチラー冷却水の好ましい温度は1～25℃である。

[0116] さらに、MG処理3時間当たりの合計の停止時間（以下、単位停止時間という）を30分以上にする。MG処理を連続操業した場合、たとえチラー冷却水を上記範囲に調整しても、特定合金の温度が高くなりすぎ、合金粒子が大きくなる。単位停止時間が30分以上であれば、特定合金の温度が過剰に高くなるのを抑制でき、平均粒径が大きくなるのを抑制できる。

[0117] 上記MG処理において、造粒防止のための添加剤として、ポリビニルピロリドン（PVP）を添加することができる。PVPの好ましい添加量は、特定合金薄帯（原料）の質量に対して、0.5～8質量%であり、さらに好ましくは、2～5質量%である。上記添加量の範囲内であれば、特定合金の平均粒径を適切な範囲に調整しやすくなり、特定合金粒子の平均粒子径を、メジアン径（D50）で0.1～45 μm に調整しやすくなる。ただし、MG処理において、添加剤を添加しなくても、特定合金の平均粒子径（D50）を上記範囲に調整できる。

[0118] 以上の工程により、特定合金が製造される。必要に応じて特定合金に他の活物質（黒鉛）を混合する。以上の工程により、負極活物質材料が製造される。負極活物質材料は、特定合金及び不純物からなるものであってもよいし、特定合金と、他の活物質材料（たとえば黒鉛）とを含有してもよい。

[0119] [負極の製造方法]

本実施形態による負極活物質材料を用いた負極はたとえば、次の周知の方法で製造できる。

[0120] 上記負極活物質材料に対して、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレンブタジエンラバー（SBR）等のバインダを混合した混合物を製造する。さらに負極に十分な導電性を付与するために、この混合物に天然黒鉛、人造黒鉛、アセチレンブラック等の炭素材料粉末を混合し、負極合剤を製造する。これにN-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド（DMF）、水などの溶媒を加えてバインダを溶解した後、必要であればホモジナイザ、ガラスビーズを用いて十分に攪拌し、負極合剤をスラリー状にする。このスラリーを圧延銅箔、電析銅箔などの支持体に塗布して乾燥する。その後、その乾燥物にプレスを施す。以上の工程により、負極を製造する。

[0121] バインダは、負極の機械的強度や電池特性の観点から、負極合剤の総量に対して1～10質量%であることが好ましい。支持体は、銅箔に限定されな

い。支持体は例えば、ステンレス、ニッケル等の他の金属の薄箔や、ネット状のシートパンチングプレート、金属素線ワイヤーで編み込んだメッシュなどでもよい。

[0122] [電池の製造方法]

本実施形態による非水電解質二次電池は、上述の負極と、正極と、セパレータと、電解液又は電解質とを備える。電池の形状は、円筒型、角形であってもよいし、コイン型、シート型等でもよい。本実施形態の電池は、ポリマー電池等の固体電解質を利用した電池でもよい。

[0123] 本実施形態の電池の正極は、好ましくは、リチウム (Li) 含有遷移金属化合物を活性物質として含有する。Li 含有遷移金属化合物は例えば、 $LiM_{1-x}M'_xO_2$ 、又は、 $LiM_2yM'O_4$ である。ここで、式中、 $0 \leq x$ 、 $y \leq 1$ 、M 及び M' はそれぞれ、バリウム (Ba)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、クロム (Cr)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、鉄 (Fe)、亜鉛 (Zn)、アルミニウム (Al)、インジウム (In)、スズ (Sn)、スカンジウム (Sc) 及びイットリウム (Y) の少なくとも 1 種である。

[0124] 本実施形態の電池は、遷移金属カルコゲン化物；バナジウム酸化物及びそのリチウム (Li) 化合物；ニオブ酸化物及びそのリチウム化合物；有機導電性物質を用いた共役系ポリマー；シェブレル相化合物；活性炭；活性炭素繊維等、といった他の正極材料を用いてもよい。

[0125] 本実施形態の電池の電解液は、一般に、支持電解質としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水系電解液である。リチウム塩は例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiB(C_6H_5)$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCH_3SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $Li(CF_2SO_2)_2$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 等である。これらは、単独で用いられてもよく、2 種以上を組み合わせ用いられてもよい。

[0126] 有機溶媒は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの炭

酸エステル類が好ましい。但し、カルボン酸エステル、エーテルをはじめとする他の各種の有機溶媒も使用可能である。これらの有機溶媒は、単独で用いられてもよいし、2種以上を組み合わせ用いられてもよい。

[0127] セパレータは、正極及び負極の間に設置される。セパレータは絶縁体としての役割を果たす。セパレータはさらに、電解質の保持にも大きく寄与する。本実施形態の電池は周知のセパレータを備えればよい。セパレータは例えば、ポリオレフィン系材質であるポリプロピレン、ポリエチレン、又はその両者の混合布、もしくは、ガラスフィルターなどの多孔体である。

[0128] 電池の容器に、上述の負極と、正極と、セパレータと、電解液又は電解質とを封入して、電池を製造する。

[0129] 以下、実施例を用いて上述の本実施形態の負極活物質材料、負極及び電池をより詳細に説明する。なお、本実施形態の負極活物質材料、負極及び電池は、以下に示す実施例に限定されない。

実施例

[0130] 表1に示す試験番号1～32の金属粒子、負極活物質材料、負極、及びコイン電池を製造した。各試験番号の金属粒子の充放電によるX線プロファイルの変化を確認し、結晶構造（生成相）を特定した。さらに、電池の初回放電容量（体積当たりの放電容量）、100サイクル時の放電容量、及び容量維持率を調査した。

[0131]

[表1]

TABLE 1

試験 番号	化学組成(金属粒子)	溶融原料(g)			
		Cu	Sn	Si	その他
1	Cu-12.0at%Sn-14.0at%Si	721.2	218.5	60.3	－
2	Cu-14.0at%Sn-16.0at%Si	678.2	253.3	68.5	－
3	Cu-14.0at%Sn-12.0at%Si	701.7	248.0	50.3	－
4	Cu-15.0at%Sn-16.0at%Si	662.9	269.2	67.9	－
5	Cu-16.0at%Sn-14.0at%Si	659.9	281.7	58.3	－
6	Cu-18.0at%Sn-12.0at%Si	642.6	308.7	48.7	－
7	Cu-20.0at%Sn-16.0at%Si	590.2	344.5	65.2	－
8	Cu-22.0at%Sn-11.0at%Si	593.2	363.8	43.0	－
9	Cu-22.0at%Sn-22.5at%Si	520.9	385.7	93.4	－
10	Cu-10.5at%Sn-22.5at%Si	693.9	203.1	103.0	－
11	Cu-10.5at%Sn-11.0at%Si	762.3	190.5	47.2	－
12	Cu-14.0at%Sn-16.0at%Si-1.0at%Ti	670.1	253.9	68.7	Ti: 7.3
13	Cu-14.0at%Sn-16.0at%Si-1.0at%V	669.8	253.8	68.6	V: 7.78
14	Cu-14.0at%Sn-16.0at%Si-1.0at%Cr	669.6	253.8	68.6	Cr: 7.94
15	Cu-14.0at%Sn-16.0at%Si-1.0at%Mn	669.3	253.7	68.6	Mn: 8.39
16	Cu-14.0at%Sn-16.0at%Si-1.0at%Fe	669.2	253.6	68.6	Fe: 8.52
17	Cu-14.0at%Sn-16.0at%Si-1.0at%Co	668.9	253.5	68.6	Co: 8.99
18	Cu-14.0at%Sn-16.0at%Si-2.0at%Ni	659.8	253.7	68.6	Ni: 17.92
19	Cu-14.0at%Sn-16.0at%Si-2.0at%Zn	658.4	253.2	68.5	Zn: 19.93
20	Cu-14.0at%Sn-16.0at%Si-2.0at%Al	666.2	256.2	69.3	Al: 8.32
21	Cu-14.0at%Sn-16.0at%Si-1.0at%B	673.9	255.4	69.1	B: 1.66
22	Cu-14.0at%Sn-16.0at%Si-1.0at%C	673.8	255.3	69.1	C: 1.85
23	100at%Si	－	－	1000.0	－
24	Cu-35.0at%Sn-2.0at%Si	487.4	505.8	6.8	－
25	Cu-35.0at%Sn-30.0at%Si	308.0	575.3	116.7	－
26	Cu-2.0at%Sn-30.0at%Si	800.0	44.0	156.0	－
27	Cu-2.0at%Sn-2.0at%Si	954.1	37.1	8.8	－
28	Cu-17.0at%Sn-23.0at%Si	588.7	311.5	99.7	－
29	Cu-17.0at%Sn-30.0at%Si	540.7	324.0	135.3	－
30	Cu-2.0at%Sn-17.0at%Si	878.0	40.5	81.5	－
31	Cu-2.0at%Sn-11.0at%Si	910.1	39.1	50.9	－
32	Cu-35.0at%Sn-22.5at%Si	360.7	554.9	84.4	－

[0132] 各試験番号の金属粒子、負極活物質材料、負極、及びコイン電池の製造方法は、次のとおり実施した。

[0133] [金属粒子の製造]

表1を参照して、試験番号23以外の粒子状の金属粒子の化学組成が、表1中の化学組成となるように、溶湯を製造した。たとえば、試験番号1の場合

合、粉末状の金属粒子の化学組成が、Cu-12.0%Sn-14.0%Siとなるように、つまり、12.0%のSnと14.0%のSiとを含有し、残部がCu及び不純物からなるように、溶湯を製造した。溶湯は、表1中の「溶融原料」欄に示す金属（単位はg）を含有する原料を、高周波溶解して製造した。

[0134] なお、試験番号23では、負極活物質材料として純Siの粉末試薬を自動乳鉢で粉碎して合金粒子として用いた以外は、負極活物質材料、負極、コイン電池及びラミネートセル電池の製造方法は、次のとおりであった。

[0135] 試験番号2C以外の試験番号の溶湯について、溶湯温度を1200℃で安定化させた後、表2に記載の凝固冷却条件で、合金薄帯を鑄造した。各凝固冷却方法条件は次のとおりである。

[0136]

[表2]

TABLE2

試験 番号	凝固冷却方法 条件	MG処理	主な生成相 (粉砕後)	島状領域の 平均サイズ (nm) (粉砕後)	平均粒子径 (D50)(μ m) (粉砕後)
1	SC条件1	なし	η' , Sn	384	27.6
2A	SC条件1	なし	η' , Sn	276	23.7
2B	SC条件1	あり	η' , Sn	276	2.3
2C	インゴット溶製	なし	η' , Sn	8930	43.6
2D	SC条件1	なし	η' , Sn	276	152.0
2E	SC条件2	なし	η' , Sn	1256	21.6
2F	SC条件3	なし	η' , Sn	2347	35.7
3	SC条件1	なし	η' , Sn	451	32.4
4	SC条件1	なし	η' , Sn	287	21.9
5	SC条件1	なし	η' , Sn	296	25.6
6	SC条件1	なし	η' , Sn	302	23.9
7	SC条件1	なし	η' , Sn, ϵ	341	27.4
8	SC条件1	なし	η' , Sn, ϵ	337	26.8
9	SC条件1	なし	η' , Sn, ϵ	325	21.6
10	SC条件1	なし	η' , Sn	438	36.9
11	SC条件1	なし	η' , Sn	401	31.6
12	SC条件1	なし	η' , Sn	286	24.7
13	SC条件1	なし	η' , Sn	263	26.5
14	SC条件1	なし	η' , Sn	289	24.9
15	SC条件1	なし	η' , Sn	304	23.1
16	SC条件1	なし	η' , Sn	317	27.0
17	SC条件1	なし	η' , Sn	298	24.9
18	SC条件1	なし	η' , Sn	270	21.9
19	SC条件1	なし	η' , Sn	264	23.4
20	SC条件1	なし	η' , Sn	307	27.6
21	SC条件1	なし	η' , Sn	312	21.9
22	SC条件1	なし	η' , Sn	298	24.1
23	—	なし	Si相	—	15.0
24	SC条件1	なし	ϵ , η'	9730	41.3
25	SC条件1	なし	未同定の他相	—	36.7
26	SC条件1	なし	Cu-Si系化合物相	—	40.6
27	SC条件1	なし	Cu(固溶体)	—	41.7
28	SC条件1	なし	ϵ	396	20.3
29	SC条件1	なし	未同定の他相	—	35.4
30	SC条件1	なし	Cu(固溶体)と未同定の他相	—	39.3
31	SC条件1	なし	Cu(固溶体)と未同定の他相	—	40.3
32	SC条件1	なし	η' , Sn	8570	36.3

[0137] [SC条件1]

SC条件1では、上述の実施形態の、ブレード部材を用いて溶湯の引上げ厚みを制限させるストリップキャスト（SC）を実施した。このSCにより、溶湯を急冷して、厚みが70 μ mの合金薄帯を鋳造した。具体的に

は、水冷式の銅製の冷却ロールを用いた。冷却ロールの回転速度をロール表面の周速度で300メートル毎分とした。アルゴン雰囲気中で前述の溶湯を、水平型タンディッシュ（アルミナ製）を介して、回転する水冷ロールに供給した。溶湯が回転する水冷ロールに引き上げられることにより溶湯を急冷凝固させた。ブレード部材と水冷ロールとの隙間の幅は70 μm であった。ブレード部材はアルミナ製であった。

[0138] [SC条件2]

SC条件2では、ブレード部材を用いずにSCを実施した。つまり、SC条件2では、従前のSC法により合金薄帯を製造した。このSC法により、溶湯を急冷して、厚みが40 μm の合金薄帯を鑄造した。具体的には、水冷式の銅製の冷却ロールを用いた。冷却ロールの回転速度をロール表面の周速度で600メートル毎分とした。アルゴン雰囲気中で前述の溶湯を、水平型タンディッシュ（アルミナ製）を介して、回転する水冷ロールに供給した。溶湯が回転する水冷ロールに引き上げられることにより溶湯を急冷凝固させた。

[0139] [SC条件3]

SC条件3では、ブレード部材を用いずにSCを実施した。つまり、SC条件3では、従前のSC法により合金薄帯を製造した。このSC法により、溶湯を急冷して、厚みが200 μm の合金薄帯を鑄造した。具体的には、水冷式の銅製の冷却ロールを用いた。冷却ロールの回転速度をロール表面の周速度で70メートル毎分とした。アルゴン雰囲気中で前述の溶湯を、水平型タンディッシュ（アルミナ製）を介して、回転する水冷ロールに供給した。溶湯が回転する水冷ロールに引き上げられることにより溶湯を急冷凝固させた。

[0140] 試験番号2Cの溶湯について、溶湯温度を1200℃で安定化させた後、合金のインゴットを鑄造した。

[0141] [粉碎処理による金属粒子の製造]

試験番号2D以外の試験番号の製造された合金薄帯、及び試験番号2Cの

インゴットに対して、ミキサーミルを用いた粉砕処理を実施した。具体的には、合金薄帯を、ヴァーダー・サイエンティフィック社製のミキサーミル（装置型番：MM400）を用いて粉砕処理した。粉砕容器には内容積が25 cm³のステンレス製を用いた。粉砕容器と同じ材質で直径が15 mmのボール2個と急冷箔帯又はインゴットを3 g投入し、振動数の設定値を25 rpsとして、600秒間運転して、金属粒子を製造した。

[0142] 試験番号2Dについては、製造された合金薄帯に対して、ミキサーミルを用いた粉砕処理を実施した。具体的には、合金薄帯を、ヴァーダー・サイエンティフィック社製のミキサーミル（装置型番：MM400）を用いて粉砕処理した。粉砕容器には内容積が25 cm³のステンレス製を用いた。粉砕容器と同じ材質で直径が10 mmのボール1個と急冷箔帯を3 g投入し、振動数の設定値を25 rpsとして、30秒間運転して、金属粒子を製造した。

[0143] [MG処理による金属粒子の製造]

粉砕処理後、試験番号2Bの金属粒子に対してさらに、MG処理を実施した。具体的には、合金薄帯と、黒鉛粉末（平均粒子径がメジアン径（D50）で5 μm）、PVPとを90：6：4の比率で混合した。混合物を、アルゴンガス雰囲気中で、高速遊星ミル（栗本鐵工所の商品名ハイジーBX）を用いて、MG処理を実施した。「MG条件」は次のとおりであった。

- ・回転数：200 rpm（遠心加速度12 Gに相当）
- ・ボール比：15（合金薄帯材料：ボール＝40 g：600 g）
- ・PVP：4 質量%
- ・MG処理時間：12時間

[0144] MG処理はチラーにより冷却しながらおこなった。チラーの冷却水温度は10℃であった。

[0145] 試験番号23では、原料として純シリコンのバルクを準備した。ミキサーミルを用いてバルクを粉砕し、Si粉末粒子を製造した。Si粉末粒子の平均粒子径（D50）（メディアン径）は15.0 μmであった。製造されたSi粉末粒子を、試験番号23の金属粒子とした。

[0146] 以上の工程により、負極活物質材料である金属粒子を製造した。

[0147] [金属粒子の結晶構造（生成相）の特定、島状領域 10 の平均サイズの測定、及び平均粒子径（D 50）の測定]

製造された金属粒子に対して、結晶構造（生成相）の特定、島状領域 10 の平均サイズの測定、及び平均粒子径（D 50）の測定を実施した。

[0148] [結晶構造（生成相）の特定]

粉碎後であって MG 処理前の金属粒子に対して X 線回折測定を実施して、X 線回折プロファイルの実測データを得た。具体的には、リガク製 S m a r t L a b（ロータターゲット最大出力 9 K W；4 5 k V－2 0 0 m A）を用いて、負極活物質材料の粉末の X 線回折プロファイルを取得した。得られた X 線回折プロファイル（実測データ）に基づいて、金属粒子の構成相を同定した。X 線回折装置及び測定条件は次のとおりであった。

[0149] [X 線回折装置名及び測定条件]

- ・装置：リガク製 S m a r t L a b
- ・X 線管球：C u－K α 線
- ・X 線出力：4 5 k V，2 0 0 m A
- ・入射側モノクロメータ：ヨハンソン素子（C u－K α 2 線及び C u－K β 線をカット）
- ・光学系：集中法
- ・入射平行スリット：5. 0 d e g r e e
- ・入射スリット：1 / 2 d e g r e e
- ・長手制限スリット：1 0. 0 m m
- ・受光スリット 1：8. 0 m m
- ・受光スリット 2：1 3. 0 m m
- ・受光平行スリット：5. 0 d e g r e e
- ・ゴニオメータ：S m a r t L a b ゴニオメータ
- ・X 線源－ミラー間距離：9 0. 0 m m
- ・X 線源－選択スリット間距離：1 1 4. 0 m m

- ・ X線源－試料間距離：300.0 mm
- ・ 試料－受光スリット1間距離：187.0 mm
- ・ 試料－受光スリット2間距離：300.0 mm
- ・ 受光スリット1－受光スリット2間距離：113.0 mm
- ・ 試料－検出器間距離：331.0 mm
- ・ 検出器：D/Tex Ultra
- ・ 測定範囲：10－120 degree
- ・ データ採取角度間隔：0.02 degree
- ・ スキャン方法：連続
- ・ スキャン速度：0.1 degree/min

[0150] 試験番号2Aの金属粒子の解析を例として、結晶構造の解析方法を以下に説明する。

[0151] 図6は、試験番号2Aの粉末X線回折プロファイルと、相の同定結果とを示す図である。図6中の(a)及び(b)は、それぞれ η' 相及びSn単相の回折線である。図6を参照して、実測のX線回折プロファイル(図中の(c))の回折ピークは、主に(a)及び(b)の回折線と一致した。したがって、試験番号2Aの金属粒子(負極活物質材料)は、主に η' 相及びSn相を含むと同定された。これらの相以外に、図6に示すように、未同定他相の生成も認められた。他の試験番号の負極活物質材料(金属粒子)についても、同様の方法で、その結晶構造を特定した(表2中表示)。表2中、主な生成相欄の η' 、Sn、及び ϵ はそれぞれ、 η' 相、Sn相、及び ϵ 相を示す。

[0152] [島状領域10の平均サイズの測定]

島状領域10の平均サイズを、日立ハイテクノロジー社製の製品型番：SU9000を用いて、上述の方法で求めた。求めた結果を表2に示す。

[0153] [金属粒子の平均粒子径(D50)の測定]

MG処理をせずに粉碎処理のみで製造された金属粒子(試験番号1、2A、2C、2D、2E、2F、及び、3～27)の粉末粒度分布を、ヴァーダ

ー・サイエンティフィック社製の商品名：カムサイザーXを用いて、気流式
の高速動画解析法により測定した。測定結果に基づいて、平均粒子径（D 5
0）を求めた。求めた結果を表2に示す。

[0154] 一方、粉碎処理後にMG処理を実施して製造された金属粒子（試験番号2
B）の粉末粒度分布を、レーザー粒度分布計（日機装株式会社製マイクロト
ラック粒度分布計）で測定した。測定された粉末粒度分布に基づいて、平均
粒子径（D 5 0）を求めた。求めた結果を表2に示す。

[0155] [コイン電池用の負極の製造]

各試験番号において、上記金属粒子を負極活物質材料とし、負極活物質材
料を含有する負極合剤スラリを製造した。具体的には、粉末状の金属粒子と
、導電助剤としてのアセチレンブラック（AB）と、バインダとしてのスチ
レンブタジエンゴム（SBR）（2倍希釈液）と、増粘剤としてのカルボキ
シメチルセルロース（CMC）とを、質量比75：15：10：5（配合量は1
g：0.2g：0.134g：0.067g）で混合した混合物を製造した
。そして、混練機を用いて、スラリ濃度が27.2%となるように混合物に
蒸留水を加えて、負極合剤スラリを製造した。スチレンブタジエンゴムは水
で2倍に希釈されたものを使用しているため、秤量上、0.134gのスチ
レンブタジエンゴムが配合された。

[0156] 製造された負極合剤スラリを、アプリケータ（150μm）を用いて銅箔
上に塗布した。スラリが塗布された銅箔を、100℃で20分間乾燥させた
。乾燥後の銅箔は、表面に負極活物質膜からなる塗膜を有した。負極活物質
膜を有する銅箔に対して打ち抜き加工を実施して、直径13mmの円板状の
銅箔を製造した。打ち抜き加工後の銅箔を、プレス圧500kgf/cm²で
押圧して、板状の負極を製造した。

[0157] [コイン電池の製造]

製造された負極と、電解液としてEC-DMC-EMC-VC-FECと
、セパレータとしてポリオレフィン製セパレータ（φ17mm）と、正極材
として板状の金属Li（φ19×1mm t）とを準備した。準備された負極

材、電解液、セパレータ、正極材を用いて、2016型のコイン電池を製造した。コイン電池の組み立てをアルゴン雰囲気中のグローブボックス内で行った。

[0158] [コイン電池の充放電特性評価]

各試験番号の電池の放電容量及びサイクル特性を、次の方法で評価した。

[0159] 対極に対して電位差0.005Vになるまで、0.1mAの電流値(0.075mA/cm²の電流値)又は、1.0mAの電流値(0.75mA/cm²の電流値)でコイン電池に対して定電流ドープ(電極へのリチウムイオンの挿入、リチウムイオン二次電池の充電に相当)を行った。その後、0.005Vを保持したまま、7.5μA/cm²になるまで定電圧で対極に対してドープを続けた。

[0160] 次に、0.1mAの電流値(0.075mA/cm²の電流値)又は、1.0mAの電流値(0.75mA/cm²の電流値)で、電位差1.2Vになるまで脱ドープ(電極からのリチウムイオンの離脱、リチウムイオン二次電池の放電に相当)を行い、脱ドープ容量を測定した。

[0161] ドープ容量、脱ドープ容量は、この電極をリチウムイオン二次電池の負極として用いたときの充電容量、放電容量に相当する。したがって、測定された脱ドープ容量を「放電容量」と定義した。コイン電池に対して充放電を繰り返した。各サイクルでの充電及び放電ごとに、ドープ容量及び脱ドープ容量を測定した。測定結果を用いて、充放電サイクル特性を得た。具体的には、1サイクル目(初回)の放電容量(mAh/cm³)を求めた。

[0162] さらに、100サイクル後の放電容量(mAh/cm³)と、容量維持率とを求めた。容量維持率は、100サイクル後の放電容量を、初回の放電容量で除した数値を百分率で表示した。

[0163] コイン電池の容量は、導電助剤(アセチレンブラック:AB)の容量を差し引いてから負極合剤中の合金の割合で割り戻し、合金単体の容量に換算された値として算出した。たとえば、負極合剤中の割合が、合金:導電助剤(AB):バインダ(SBR固形分):CMC=75:15:5:5の場合、測定

された充電容量又は放電容量を、負極合剤 1 g あたりに換算した後、アセチレンブラックの容量分 (25 mA h / g) を差し引き、合剤比率 (合金 : A B + バインダ + CMC = 75 : 25) から合金負極単体としての容量に換算するために 6 / 5 倍して算出した。

[0164] 結果を表 3 に示す。

[0165]

[表3]

TABLE3

試験 番号	コイン電池特性		
	初回放電容量 (mAh/cm ³)	100サイクル時放電容量 (mAh/cm ³)	容量維持率 (%)
1	1404	1334	95
2A	2180	1890	87
2B	3284	3011	92
2C	2387	640	27
2D	1310	851	65
2E	2163	973	45
2F	2283	731	32
3	1568	1448	92
4	2106	1841	87
5	1997	1724	86
6	1927	1648	86
7	2768	2240	81
8	2690	2435	91
9	3416	2839	83
10	2270	1981	87
11	1184	1128	95
12	2223	1864	84
13	2192	1919	88
14	2168	1841	85
15	2145	1778	83
16	2215	1919	87
17	2270	2153	95
18	2168	1786	82
19	2324	1927	83
20	2285	2051	90
21	2114	1895	90
22	2153	2044	95
23	2395	326	14
24	3674	836	23
25	3370	979	29
26	847	707	83
27	187	170	91
28	1874	1518	81
29	3297	989	30
30	169	155	92
31	80	65	81
32	3421	236	7

[0166] [測定結果]

表1～表3を参照して、試験番号1、2A、2B、2D、3～22、及び28の金属粒子の化学組成は適切であり、 η' 相、 ε 相及びSn相のうち少

なくとも一種の相を含んだ。なお、いずれの試験番号においても、未同定の他相の生成も認められた。さらに、ミクロ組織中の島状領域 10 の平均サイズは 900 nm 以下であった。その結果、放電容量は、初回及び 100 サイクル後のいずれもおいても、黒鉛の理論容量 (833 mAh/cm^3) よりも高かった。さらに、容量維持率はいずれも 50% 以上であった。

[0167] 一方、試験番号 2C は、化学組成は適切であり、 η' 相及び ε 相を含んでいたが、インゴットをミキサーミルで粉砕したため、ミクロ組織中の島状領域 10 の平均サイズが 900 nm を超えた。その結果、100 サイクル後の放電容量が黒鉛の理論容量よりも低かった。さらに、容量維持率は 50% 未満と低かった。

[0168] 試験番号 2E は、化学組成は適切であり、 η' 相及び ε 相を含んでいたが、ミクロ組織中の島状領域 10 の平均サイズが 900 nm を超えた。その結果、容量維持率が 50% 未満と低かった。試験番号 2E では、ブレード部材を用いない SC を実施し、さらにロール周速が速過ぎたため、十分に急冷できず、ミクロ組織中の島状領域 10 の平均サイズが 900 nm を超えたと考えられる。

[0169] 試験番号 2F は、化学組成は適切であり、 η' 相及び ε 相を含んでいたが、ミクロ組織中の島状領域 10 の平均サイズが 900 nm を超えた。その結果、100 サイクル後の放電容量が黒鉛の理論容量よりも低かった。さらに、容量維持率は 50% 未満と低かった。試験番号 2F では、ブレード部材を用いない SC を実施し、さらにロール周速が遅すぎたため、合金薄帯が厚すぎ、ミクロ組織中の島状領域 10 の平均サイズが 900 nm を超えたと考えられる。

[0170] 試験番号 23 では、負極活物質材料として Si を用いた。その結果、100 サイクル後の放電容量が 326 mAh/cm^3 、容量維持率が 14% と著しく低かった。負極活物質材料として Si を用いたため、リチウムイオンの吸蔵及び放出時の体積膨張及び収縮が大きすぎたため、容量維持率が低かったと考えられる。

- [0171] 試験番号24～27、29、及び30～32では、化学組成が適切ではなかった。そのため、これらの金属粒子の結晶構造は η' 相、 ε 相及びSn相のいずれの相も含有しなかったか、又はミクロ組織中の島状領域10の平均サイズが900nmを超えた。
- [0172] 具体的には、試験番号24では、 η' 相及び ε 相が主体であったが、ミクロ組織中の島状領域10の平均サイズが900nmを超えた。その結果、容量維持率は50%未満と低かった。これは、Si含有率が少ないことにより、Cu-Sn2元系平衡相である ε 相と η' 相とが粗大な複合組織を形成したためと考えられる。
- [0173] 試験番号25では、未同定他相が主体であった。その結果、容量維持率は50%未満と低かった。
- [0174] 試験番号26では、Cu-Si系化合物相が主体であった。その結果、放電容量が黒鉛の理論容量よりも低かった。
- [0175] 試験番号27の金属粒子の結晶構造は、Cuの固溶体と推定された。その結果、放電容量は黒鉛の理論容量よりも低かった。
- [0176] 試験番号29では、未同定他相が主体であった。その結果、容量維持率は50%未満と低かった。
- [0177] 試験番号30の金属粒子の結晶構造は、Cuの固溶体及び未同定他相が主体と推定された。その結果、放電容量は黒鉛の理論容量よりも低かった。
- [0178] 試験番号31の金属粒子の結晶構造は、Cuの固溶体及び未同定他相が主体と推定された。その結果、放電容量は黒鉛の理論容量よりも低かった。
- [0179] 試験番号32の金属粒子の結晶構造は、 η' 相及びSn相が主体であったが、ミクロ組織中の島状領域10の平均サイズが900nmを超えた。その結果、容量維持率は50%未満と低かった。これは、Sn含有率が高すぎたことにより、Sn相とCu-Sn2元系平衡相である η' 相とが粗大な複合組織を形成したためと考えられる。
- [0180] 以上、本発明の実施の形態を説明した。しかしながら、上述した実施の形態は本発明を実施するための例示に過ぎない。したがって、本発明は上述し

た実施の形態に限定されることなく、その趣旨を逸脱しない範囲内で上述した実施の形態を適宜変更して実施することができる。

請求の範囲

- [請求項1] a t %で、
 S n : 1 0 . 0 ~ 2 2 . 5 %、及び、
 S i : 1 0 . 5 ~ 2 3 . 0 %を含有し、残部はC u 及び不純物からなる化学組成を有する合金を含み、
 前記合金は、
 C u - S n の2 元系状態図において、
 η' 相、 ε 相、及びS n 相のうちの少なくとも1 種以上の相を有し、
 前記合金のミクロ組織は、
 網状領域、及び、前記網状領域に囲まれる島状領域を有し、
 前記島状領域の平均サイズが、円相当径で、9 0 0 n m 以下である、
 負極活物質材料。
- [請求項2] 請求項1 に記載の負極活物質材料であって、
 前記化学組成は、C u の一部に代えてさらに、
 T i、V、C r、M n、F e、C o、N i、Z n、A l、B 及びC からなる群から選択される1 種又は2 種以上を含有する、負極活物質材料。
- [請求項3] 請求項2 に記載の負極活物質材料であって、
 前記化学組成は、
 T i : 2 . 0 %以下、
 V : 2 . 0 %以下、
 C r : 2 . 0 %以下、
 M n : 2 . 0 %以下、
 F e : 2 . 0 %以下、
 C o : 2 . 0 %以下、
 N i : 3 . 0 %以下、
 Z n : 3 . 0 %以下、

A I : 3. 0 %以下、

B : 2. 0 %以下、及び、

C : 2. 0 %以下からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を含有する、負極活物質材料。

[請求項4] 請求項 1 ～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の負極活物質材料であって、

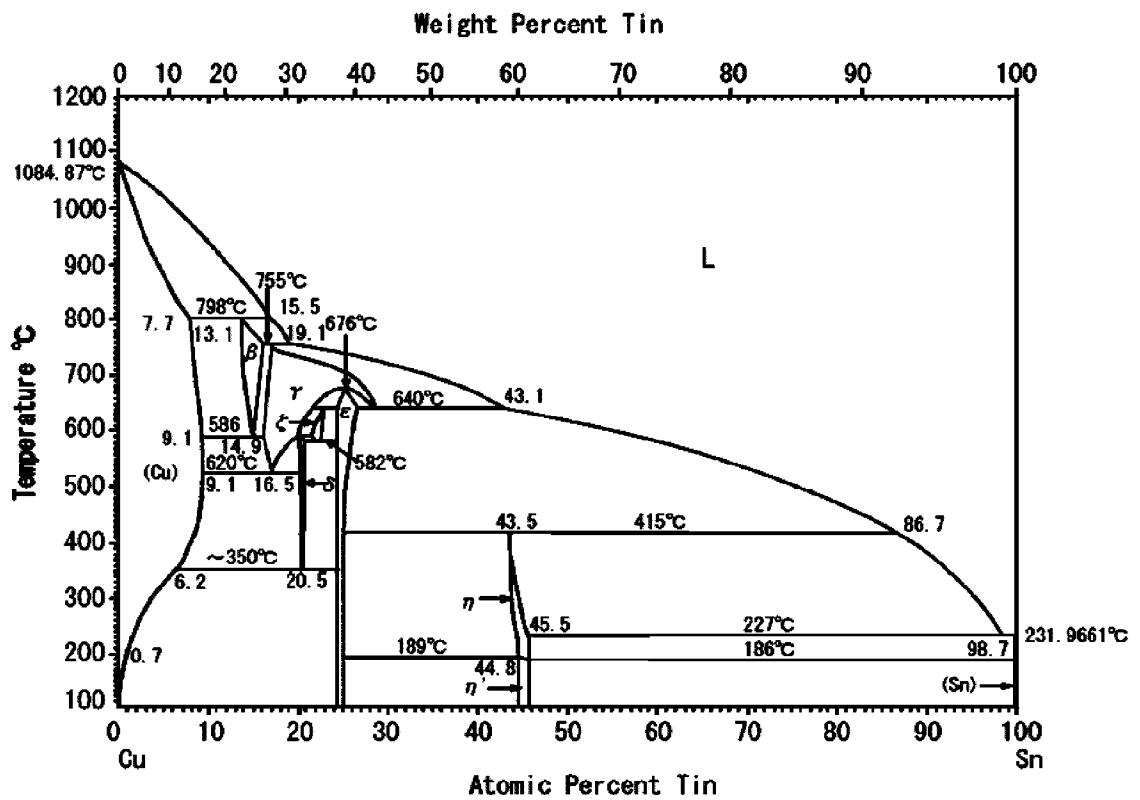
前記合金は、平均粒子径が、メジアン径で、0. 1 ～4 5 μ m の合金粒子である、負極活物質材料。

[請求項5] 請求項 1 ～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の負極活物質材料を含有する負極。

[請求項6] 請求項 5 に記載の負極を備える電池。

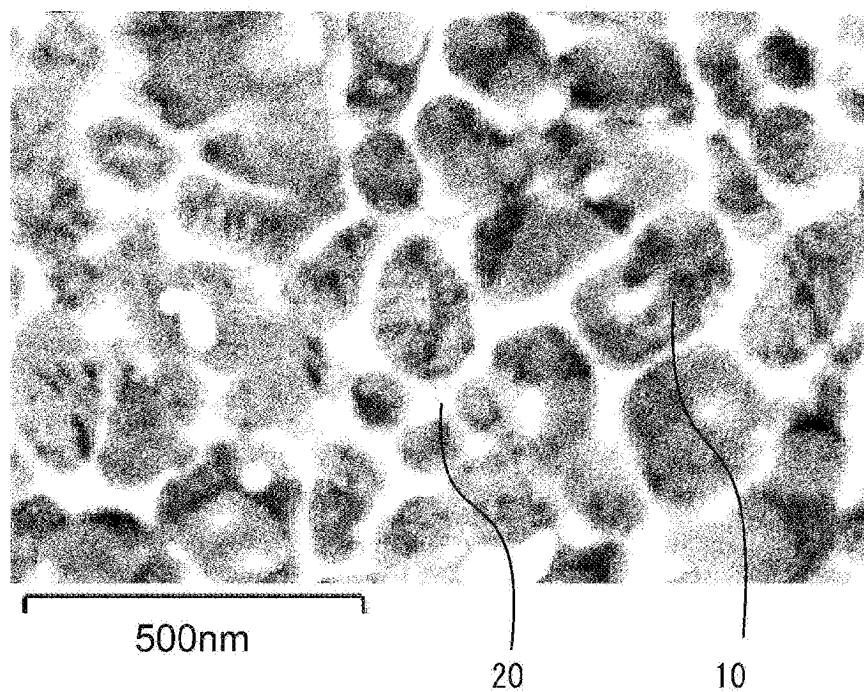
[図1]

FIG. 1



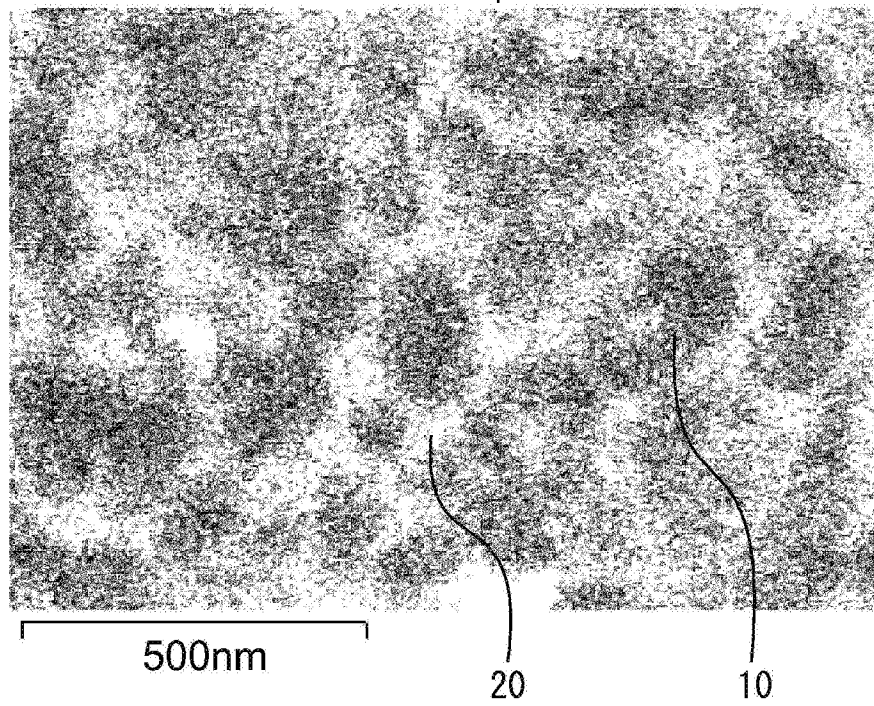
[図2A]

FIG. 2A



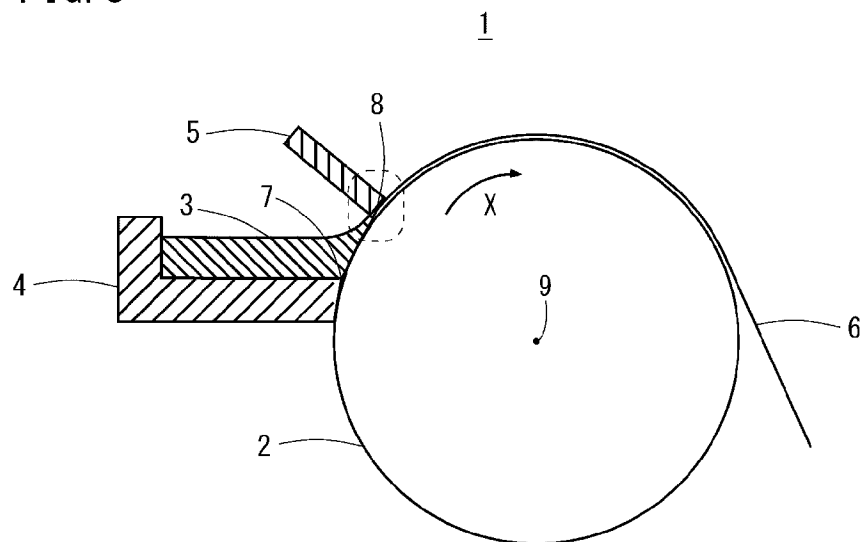
[図2B]

FIG. 2B



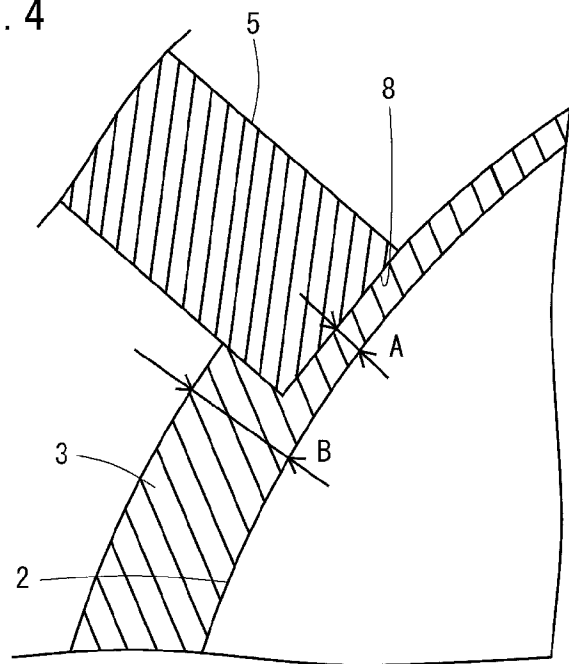
[図3]

FIG. 3



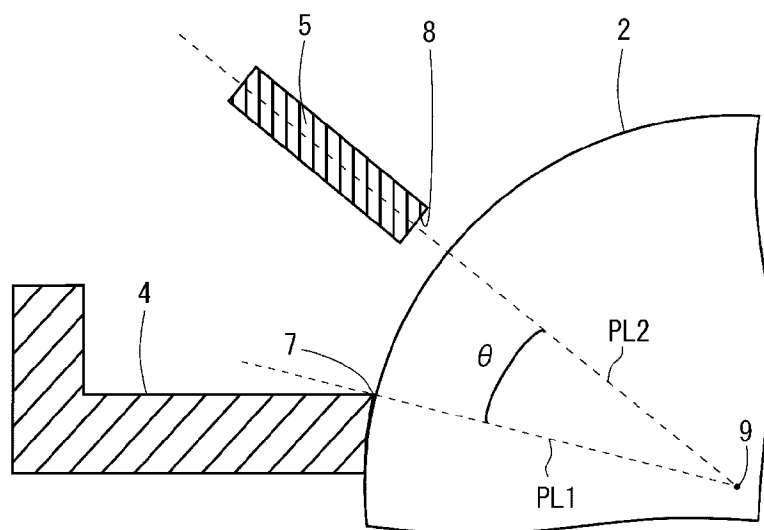
[図4]

FIG. 4



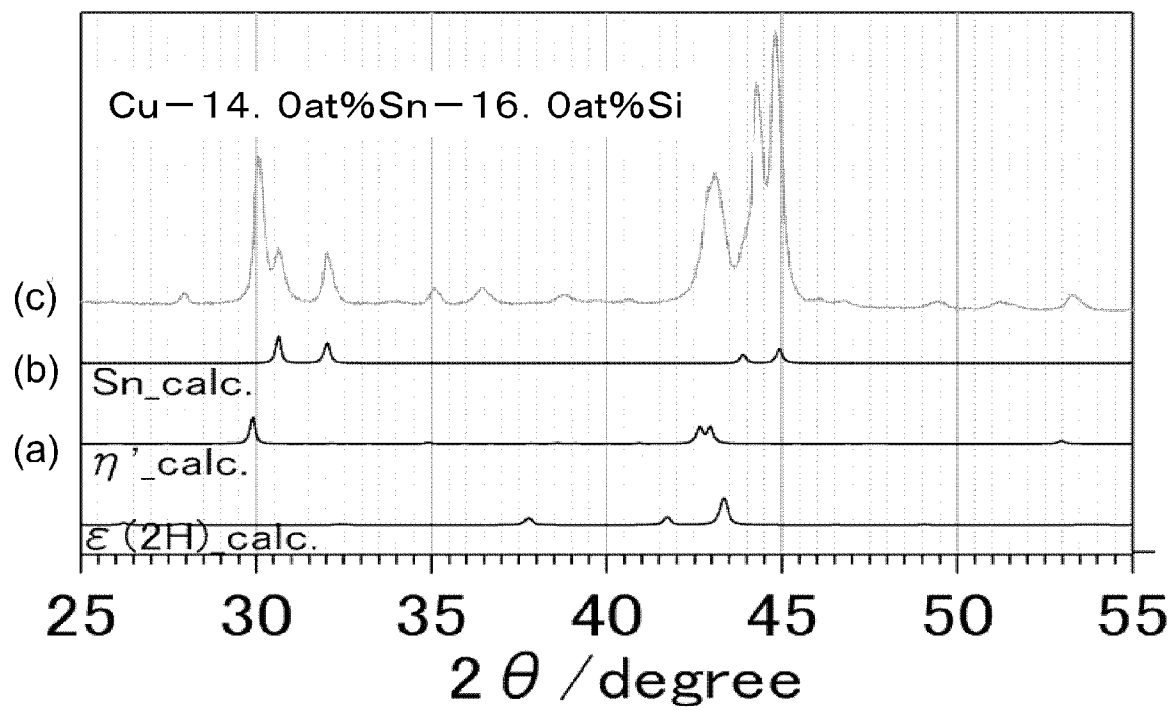
[図5]

FIG. 5



[図6]

FIG. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/021013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/02(2006.01)i, B22D11/00(2006.01)i, B22D11/06(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, C22C1/02(2006.01)n

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)

C22C9/02, B22D11/00, B22D11/06, H01M4/38, C22C1/02

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-159081 A (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 03 September 2015 (03.09.2015), paragraphs [0044] to [0065], [0104]; table 1, invention examples 7 to 8 (Family: none)	1-3, 5-6
A	WO 2015/129270 A1 (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 03 September 2015 (03.09.2015), claims; paragraphs [0045] to [0067], [0105] to [0106]; table 1 & EP 3113259 A1 claims; paragraphs [0046] to [0068], [0100] to [0103]; table 1	1-3, 5-6



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
05 July 2017 (05.07.17)

Date of mailing of the international search report
01 August 2017 (01.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/021013

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2003/079469 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 September 2003 (25.09.2003), examples 32 to 47; tables 4 to 5 & US 2005/0287439 A1 examples 32 to 47; tables 4 to 5	1, 5-6
A	WO 2007/015508 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 08 February 2007 (08.02.2007), paragraphs [0031] to [0052] & US 2007/0048612 A1 paragraphs [0081] to [0116]	1-6
A	JP 02-503071 A (National Aluminum Corp.), 27 September 1990 (27.09.1990), & WO 1989/007025 A1	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C9/02(2006.01)i, B22D11/00(2006.01)i, B22D11/06(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, C22C1/02(2006.01)n

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. C22C9/02, B22D11/00, B22D11/06, H01M4/38, C22C1/02

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	JP 2015-159081 A (新日鐵住金株式会社) 2015.09.03, [0044]-[0065], [0104] 及び表 1 の本発明例 7-8 (ファミリーなし)	1-3, 5-6
A	WO 2015/129270 A1 (新日鐵住金株式会社) 2015.09.03, 請求の範囲, [0045]-[0067], [0105]-[0106] 及び表 1 & EP 3113259 A1 Claims, [0046]-[0068], [0100]-[0103] 及び Table. 1	1-3, 5-6

☑ 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。

* 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

05.07.2017

国際調査報告の発送日

01.08.2017

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)

松本 陶子

4 K

4429

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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	WO 2003/079469 A1 (松下電器産業株式会社) 2003. 09. 25, 実施例 32-47 及び表 4-5 & US 2005/0287439 A1 EXAMPLES32-47 及び TABLES4-5	1, 5-6
A	WO 2007/015508 A1 (昭和電工株式会社) 2007. 02. 08, [0031]-[0052] & US 2007/0048612 A1 [0081]-[0116]	1-6
A	JP 02-503071 A (ナショナル・アルミナム・コーポレーション) 1990. 09. 27 & WO 1989/007025 A1	1