

(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2018-92944

(P2018-92944A)

(43) 公開日 平成30年6月14日(2018.6.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/133	5 H O 2 9
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38	5 H O 5 0
HO 1 M 4/1393 (2010.01)	HO 1 M 4/1393	
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	
審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-22299 (P2018-22299)	(71) 出願人	599163621
(22) 出願日	平成30年2月9日 (2018.2.9)		オヴォニック バッテリー カンパニー
(62) 分割の表示	特願2014-556626 (P2014-556626)		インコーポレイテッド
原出願日	平成25年2月6日 (2013.2.6)		アメリカ合衆国、48309 ミシガン州
(31) 優先権主張番号	13/369,746		、ロチェスター・ヒルズ、ウォータービュー
(32) 優先日	平成24年2月9日 (2012.2.9)	(74) 代理人	100114890
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
		(74) 代理人	100098501
			弁理士 森田 拓
		(74) 代理人	100116403
			弁理士 前川 純一
		(74) 代理人	100135633
			弁理士 二宮 浩康
		最終頁に続く	

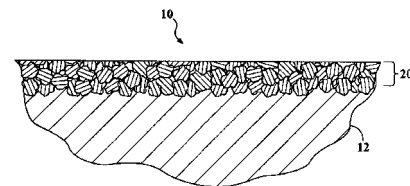
(54) 【発明の名称】 リチウム電池用安定化アノード及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】再充電可能リチウム電池に使用される安定化された炭素系アノード、及び、その製造方法の提供。

【解決手段】一層のⅠⅤ族元素又はⅠⅤ族元素含有物質が電解質接触表面上に配置された黒鉛炭素のような一体の炭素12を含むリチウム電池用のアノード10であって、さらに電池の初期充電中における一層のⅠⅤ族元素又はⅠⅤ族元素含有物質と電解質材料との相互作用によってSEI層20が形成される。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

リチウム電池用のアノードであって、

前記アノードがリチウム電池に組み入れられた場合に前記電池の電解質との界面を与える少なくとも一つの電気化学的活性表面を有する一体の炭素と、

前記少なくとも一つの電気化学的活性表面上に配置された一層のⅠⅤ族元素又はⅠⅤ族元素含有物質と

を含むアノード。

【請求項 2】

ⅠⅤ族元素は、シリコン、ゲルマニウム、スズ又は鉛の一以上である、請求項 1 に記載のアノード。

【請求項 3】

前記ⅠⅤ族元素又はⅠⅤ族元素含有物質は実質的にアモルファスである、請求項 1 に記載のアノード。

【請求項 4】

前記ⅠⅤ族元素又はⅠⅤ族元素含有物質は実質的にナノ結晶である、請求項 1 に記載のアノード。

【請求項 5】

前記ⅠⅤ族元素又はⅠⅤ族元素含有層の厚さは 1 0 0 ~ 1 5 0 0 の範囲にある、請求項 1 に記載のアノード。

【請求項 6】

前記一体の炭素はグラファイトを含む、請求項 1 に記載のアノード。

【請求項 7】

リチウム電池用のアノードを製造する方法であって、

前記アノードがリチウム電池に組み入れられた場合に前記電池の電解質との界面を与える少なくとも一つの電気化学的活性表面を有する一体の炭素を含むアノード部材を与えるステップと、

前記少なくとも一つの電気化学的活性表面上を一層のⅠⅤ族元素又はⅠⅤ族元素含有物質で被覆するステップと

を含む方法。

【請求項 8】

前記一層のⅠⅤ族元素又はⅠⅤ族元素含有物質で被覆するステップは、前記一層をグロー放電堆積プロセスによって堆積することを含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記一層のⅠⅤ族元素又はⅠⅤ族元素含有物質で被覆するステップは、シリコン、ゲルマニウム、スズ又は鉛の一以上を包含する一層を被覆することを含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 1 0】

前記一層のⅠⅤ族元素又はⅠⅤ族元素含有物質で被覆するステップは、前記一層を 1 0 0 ~ 1 5 0 0 の範囲にある厚さまで被覆することを含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記一体の炭素を含むアノード部材を与えるステップは、グラファイトを含むアノード部材を与えることを含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記アノードから離間したカソードと、前記カソードと前記アノードとの間に配置された一定容量の電解質とを含むリチウム電池セルの中に前記アノードを配置するステップと、

前記炭素内へのリチウムのインターカレーションが行われるように前記リチウム電池セルを充電モードで動作させるステップであって、前記ⅠⅤ族元素又はⅠⅤ族元素含有物質が配置された前記アノード部材の前記少なくとも一つの電気化学的活性表面が、固体電解

10

20

30

40

50

質界面層を形成するべく前記電解質と相互作用をするステップと
をさらに含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 13】

前記電解質は、リチウム塩及び有機カーボネート溶媒を含む、請求項 12 に記載の方法
。

【請求項 14】

請求項 12 に記載の方法によって製造されるアノードを含むリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は一般に電池に関し、詳しくは再充電可能リチウム電池に関する。特に本発明は、再充電可能リチウム電池システムに使用される安定化された炭素系アノードに関する。

【0002】

関連出願の相互参照

本願は、2012年2月9日出願の米国特許出願第13/369,746号の優先権を主張する。その内容は参照としてここに組み入れられる。

【背景技術】

【0003】

リチウム電池を使用するアプリケーションが急速に増えている。しかしながら、電池が受ける充電/放電サイクルの回数であるサイクル寿命の問題、及びカレンダー寿命すなわち電池システムが作動可能な時間の問題により、ハイブリッド及び完全電気自動車アプリケーションのような高エネルギーアプリケーションでのリチウム電池の使用が制限されている。多くの例において、リチウム電池は、炭素系、特にグラファイト系のアノードを用いる。当該アノードは、運用寿命中における当該材料の剥離及び他の物理的劣化に起因して、当該アノードが組み入れられるリチウム電池のサイクル寿命及びカレンダー寿命を低下させる重要な因子となり得る。

20

【0004】

本開示を目的として、用語「電池」及び「セル」は、一つの電気化学セルを言及する場合、互換可能に使用される。ただし、用語「電池」は、複数の電氣的に相互接続されたセルを言及するべく使用することもできる。汎用リチウム電池は、一定容量の非水電解質材料の中に配置されるアノード及びカソードを含む。非水電解質材料は典型的に、一以上のリチウム塩、及び有機カーボネート材料のような溶媒を含む。ほとんどの例において、アノード及びカソードは、これらの間に一体のセパレータ材料を有する。電池の充電中、リチウムイオンは、カソードからアノードへ移動してインターカレーションが行われる。電池の放電中、当該プロセスは逆になる。電池の初期充電中、アノードの表面は、リチウムイオンと及び電解質の成分と反応して、「固体電解質界面」(SEI)層と称される材料層を形成する。留意すべきことだが、いくつかの例では、このSEI層は「固体電解質相間」層とも称される。このように作られたSEI材料は、電氣的に絶縁性であるがリチウムイオンを伝導する。当該反応は不可逆的であり、電池のリチウム容量の一部を消費する。

30

40

【0005】

グラファイト及び他の炭素系アノードに関連する特定の問題が生じる。充電中に作られたSEI層が、炭素表面の剥離を引き起こし得るからである。この剥離は、当該一体の炭素の完全性を劣化させるので、サイクル及びカレンダー寿命を短くする。さらに、かかる劣化はまた、従前に形成されたSEI層を除去するので、引き続いての充電サイクル中に再形成する必要がある。このため、リチウムが消費され、ひいては電池の充電容量が減少する。

【0006】

わかることだが、SEI層を炭素系アノード上に安定化させることによってサイクル及びカレンダー寿命が大幅に増加する。いくつかの例において、先行技術は炭素系アノード

50

材料を安定化させる試みにおいて、二相材料、被覆粒子、ナノスケール複合体、３次元微細構造物等のような複合材料の使用を目指していた。かかるアプローチは、実装するのに複雑かつ高価であり、商業的成功も限られていた。

【０００７】

先行技術は、炭素系アノードの安定化に関する問題を考慮して、代替的な非炭素系アノード構造物も調査した。例えば、シリコンは、大量のリチウムのインターカレーションを行うことができる。しかしながら、そのためには、非常に大きな容量変化を受けるので、アノード構造物の粉砕及び劣化がもたらされる。当業界は、当該容量変化に対し、緩衝材料を含む複合及び／又は多相構造物を利用することで対処しようとしてきた。これらの構造物は実装することが難しく、さらには、インターカレーションを行い得るリチウムの量を減少させる。もう一つのアプローチではシリコン薄膜が、リチウム電池電極の活性成分として提案されている。シリコン薄膜は粉砕しやすいわけではないが、それに実際に含まれるシリコンの量が極めて少ないので、単位面積当たりの充電容量もそれに対応して小さくなる。したがって、当業界は依然として、炭素系アノードの表面（及び関連づけられるＳＥＩ層）を安定化させる方法及び材料の発見を目指している。

10

【０００８】

以下に詳しく説明されるように、本発明は、リチウム電池の炭素系、特にグラファイト系のアノードを安定化させる方法及び構造物を与える。本発明の方法及び材料は、安定化されたのみならず最大限の性能を与えるべく最適化されたＳＥＩ層を有するアノード構造物を作るべく、十分に開発された大容量薄膜堆積法を利用して実装することができる。以下の図面、記載及び議論から、本発明のこれらの及び他の利点が明らかとなる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００９】

【特許文献１】米国特許出願公開第２０１１／０３１１８７４（Ａ１）号明細書

【特許文献２】米国特許出願公開第２００６／０１３４５１６（Ａ１）号明細書

【発明の概要】

【００１０】

開示されるのは、グラファイト等のような一体の炭素を含むリチウム電池用のアノードである。アノードはさらに、当該一体の炭素の電解質接触表面上に配置された一層のＩＶ族元素又はＩＶ族元素含有物質を含む。電池の初期充電中、この層のＩＶ族元素又はＩＶ族元素含有物質は、ＳＥＩ層の形成に参与する。こうして作られた当該層は、下層にある炭素を、物理的劣化に対抗するように安定化させる。

30

【００１１】

特定の例において、ＩＶ族元素又はＩＶ族元素含有物質は、グロー放電による化学的な又はＤＣ若しくはＲＦスパッタリング法による物理的な薄膜法によって堆積することができる。ＩＶ族元素又はＩＶ族元素含有物質は、アモルファス、ナノ結晶又は多結晶である。ＩＶ族元素又はＩＶ族元素含有物質の層の厚さは典型的に、１００～１５００の範囲にある。いくつかの特定の例において、ＩＶ族元素はシリコンである。

【００１２】

さらに開示されるのは、本発明を利用するアノード及びリチウム電池を製造する方法である。その関連で、一体のＩＶ族元素又はＩＶ族元素含有物質がアノードの炭素部分上に配置され、その後、当該アノードが、カソード及び電解質を有するリチウム電池セルに組み入れられる。セルは、初期充電モードにおいて、炭素内へのリチウムイオンのインターカレーションを引き起こすべく動作する。この充電は、本発明のＳＥＩ層を形成するべく、ＩＶ族元素又はＩＶ族元素含有物質が配置されたアノードの電気化学的活性表面と電解質及びリチウムイオンとの相互作用を引き起こす。

40

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】製造後の初期状態にある本発明のアノード構造物の断面図である。

50

【図 2】S E I 層が形成された後の、図 1 のアノード構造物の一部分の拡大断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明によれば、リチウム電池用の炭素系アノード材料が、比較的薄い層の、シリコン合金材料のような I V 族元素又は I V 族元素含有物質をその電解質接触表面上に配置することによって安定化される。この層の I V 族元素又は I V 族元素含有物質は、炭素表面の剥離を制限するべく動作し、さらには、改善されかつ安定化された S E I 層を、電池の初期充電中に当該炭素表面上に形成するべく作用する。その結果、I V 族元素又は I V 族元素含有物質の層を含めることによって、アノードの、ひいてはそれが組み入れられた電池のサイクル及びカレンダー寿命双方が向上する。ここで図 1 を参照する。本発明の典型的なアノード構造物 10 が示されている。アノードは、特定の例において黒鉛炭素を含む一体の炭素 12 からなる。ただし、理解すべきことだが、本発明の実施においてはアモルファス炭素等のような他のタイプの炭素も用いることができる。炭素 12 は、業界において知られるように、グラファイト等の一体シートの形態にあり、又は、結合剤によって一緒に保持された微粒炭素からなる。いくつかの例において、一体の炭素 12 は、結合剤によって一緒に保持されたメソ多孔性炭素マイクロビーズ (M C M B) からなる。業界において知られているように、一体の炭素 12 は典型的に、シート、メッシュ等の形態にある金属体を含む一体の電気伝導性電極材料 14 の上に支持される。

10

【0015】

一体の炭素 12 の上に配置されるのは、薄層の I V 族元素又は I V 族元素含有物質 18 である。この層 18 は、一体の炭素 12 の少なくとも、アノード構造物 10 がリチウム電池に組み入れられたときに電解質と接触する表面を覆う。留意すべきことだが、層 18 はバルク炭素体 12 の表面の少なくとも一部分を覆い、被覆範囲は必ずしも完全である必要はない。したがって、この構造物は、個々の粒子に様々な被覆が配置された後にバルク電極材料になるまで圧縮される先行技術の複合構造物とは差別化される。

20

【0016】

I V 族元素又は I V 族元素含有物質の層 18 は比較的薄く、特定の例において、その厚さは 100 から 1500 の範囲にある。業界において知られているように、一体の炭素材料 12 は、層 18 よりも極めて厚く、典型的にはその厚さは 500 から 1000 μm の範囲にある。例示を目的として、層 18 の厚さが誇張されていることに留意すべきである。

30

【0017】

I V 族元素又は I V 族元素含有物質 18 は典型的に、元素形態として、又は合金、混合物若しくは化合物のような物質として存在する。かかる物質は、業界において知られているように、様々な薄膜法によって堆積することができる。一つの特定の手法は、当業界ではプラズマ化学気相堆積法 (P E C V D) としても知られているグロー放電堆積である。このタイプのプロセスでは、層 18 が堆積される基板が、本例では一体の炭素 12 が、所定の気体圧力に維持された堆積チャンバの中に配置される。I V 族元素由来の気体化合物及び他の原料を含むプロセス気体が、チャンバの中に導入され、かつ、高周波エネルギー、V H F エネルギー又はマイクロ波を含む電気エネルギーによって励起される。電気エネルギーがプロセス気体を分解する結果、一層の I V 族元素又は I V 族元素含有物質がアノード表面上に堆積される。

40

【0018】

典型的なプロセスにおいて、基板は、300 から 900 の範囲にある温度のような高い温度に維持される。I V 族元素の気体源は、シラン、ジシラン、水素化シラン、ゲルマニウム等を含む。プロセス気体はまた、他の原料の化合物、水素、及び不活性搬送気体も含む。

【0019】

業界において知られているように、堆積プロセスのパラメータは、堆積層の形態を制御

50

するべく、気体圧力、活性化エネルギー、基板温度等の点で制御することができる。この関連で、本発明において使用されるⅠⅤ族元素又はⅠⅤ族元素含有物質は、アモルファス、ナノ結晶、微結晶、多結晶、又は上記形態の混合物である。

【0020】

留意すべきことだが、ここに記載されるタイプのグロー放電堆積法は、連続堆積プロセスのような大容量プロセスに容易に適合することができる。すなわち本発明は、リチウム電池電極を調製するべく、自動化された大容量の商業的プロセスにおいて実装することができる。薄膜シリコン合金材料のグロー放電堆積のいくつかの手法は、米国特許第6,468,829号、第5,476,789号、第4,891,330号及び第4,600,801号明細書に示されている。これらの開示は参照としてここに組み入れられる。スパッタリング法、蒸発法及び化学蒸着法を含む他の薄膜堆積法も同様に、本発明に係るⅠⅤ族元素又はⅠⅤ族元素含有物質の層を堆積させるべく用いることができる。

10

【0021】

さらに、本発明によれば、本発明のアノードがリチウム電池に組み入れられた場合、当該層のⅠⅤ族元素又はⅠⅤ族元素含有物質が、電池の初期充電中に炭素表面と相互作用をしてSEI層を形成することがわかっている。このSEI層は、ⅠⅤ族元素被覆が不在のSEI層とは異なり、剥離及び劣化に耐性がある。理論によって拘束されることを望むわけではないが、出願人は、ⅠⅤ族元素と炭素及び電解質との相互作用が、SEI層をなすハロゲン化ⅠⅤ属炭素種を形成するのではないかと考えている。

【0022】

ここで図2を参照する。本発明のSEI層が形成されたアノードの一部分の拡大模式図が示されている。図2に描かれるように、アノード10は、SEI層20が電解質接触表面上に形成された一体の炭素12を含む。このSEI層は不均質性の傾向があり、単数又は複数のⅠⅤ族元素の化合物、ハロゲン、及びピレン、大環状分子等のような炭素化合物を含む一定数の小区域を含む。この層20は、厚さが100から5000の範囲にあり、リチウムイオンに対する良好な伝導性を有する。本発明のSEI層は、剥離又は他の物理的劣化に耐性があるので、本発明のアノード材料を組み入れたリチウム電池は、炭素系アノードシステムの利益及び利点を依然として保証しながらも、良好なサイクル及びカレンダー寿命を示す。

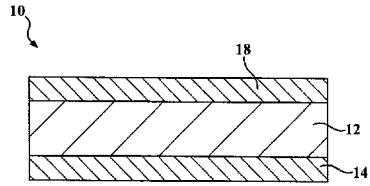
20

【0023】

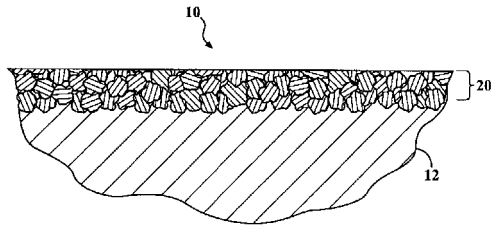
上記は、本発明の特定の実施形態の例示である。当業者にとっては、さらなる修正例及び変形例が直ちに明らかである。均等なものをすべて含む以下の特許請求の範囲が、本発明の範囲を画定する。

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 10/0569 (2010.01)	H 0 1 M 10/0569	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	

(74)代理人 100162880
弁理士 上島 類

(72)発明者 ヤン, クォ
アメリカ合衆国、4 8 0 8 5 ミシガン州、トロイ、モアヘッド・ドライブ、4 1 3 1

F ターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AJ14 AL06 AL07 AL11 AL18 AM03 AM07 CJ16
CJ22 CJ24 DJ17 DJ18 HJ04 HJ12
5H050 AA07 AA09 AA19 BA16 BA17 CB07 CB08 CB11 CB15 CB29
FA02 FA04 FA19 FA20 GA18 GA22 GA24 HA04 HA12