

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4815777号
(P4815777)

(45) 発行日 平成23年11月16日(2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月9日(2011.9.9)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M 4/13 (2010.01)

HO 1 M 4/02 101

HO 1 M 4/139 (2010.01)

HO 1 M 4/02 108

HO 1 M 4/48 (2010.01)

HO 1 M 4/48 101

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2004-292541 (P2004-292541)

(22) 出願日

平成16年10月5日 (2004.10.5)

(65) 公開番号

特開2006-107912 (P2006-107912A)

(43) 公開日

平成18年4月20日 (2006.4.20)

審査請求日

平成19年10月5日 (2007.10.5)

(73) 特許権者 507151526

株式会社 G S ユアサ

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町

1番地

(74) 代理人 110001036

特許業務法人暁合同特許事務所

(72) 発明者 山手 茂樹

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

日本電池株式会社内

審査官 土橋 敬介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、負極、および非水電解質を備えた非水電解質二次電池であって、前記負極が活物質層を集電体上に担持したものであり、前記活物質層が前記集電体上に気相から堆積させた一般式 SiO_x (但し、 $0 < x < 2$) で表されるケイ素酸化物を含有し、前記活物質層全体に含まれる SiO_x の平均組成を $x = x_{av}$ とし、前記活物質層の集電体近傍における SiO_x の組成を $x = x_B$ とした時、 $x_B > x_{av}$ の関係を満たす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】

10

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池には、集電体上に黒鉛等の炭素材料を含有した合剤層を形成した負極が広く用いられているが、この非水電解質二次電池のエネルギー密度は必ずしも十分とは言えず、さらなるエネルギー密度の向上が切望されていた。

そこで、負極活物質として、炭素材料に比べて非常に大きな容量を有するケイ素又はその酸化物を用いた非水電解質二次電池が提案されている。

【特許文献 1】特開2002-313319公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、このものでは、充放電に伴うケイ素又はその酸化物の膨張収縮が炭素材料よりも著しく大きい。そのため、負極が変形して電池内部で短絡が生じて、電池の不良率が高いという問題点があった。

本発明は上記のような事情に基づいて完成されたものであって、負極活物質としてケイ素酸化物を用いた非水電解質二次電池において負極の変形を抑制し、不良率を低減することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

【0004】

本発明者らは、負極活物質としてケイ素酸化物を用いた非水電解質二次電池の負極の変形を抑制するため鋭意研究を重ね、負極活物質として酸素含有率の異なる種々の酸化ケイ素を用いた場合の負極の変形を詳細に調べたところ、酸化ケイ素の酸素含有率が低くなる程、つまり単体ケイ素に近づく程、充放電に伴う膨縮・収縮が大きくなる傾向にあり、逆に酸化ケイ素の酸素含有率が高くなる程、つまり二酸化ケイ素に近づく程、充放電に伴う膨縮が小さくなる傾向にあるという特異的な性質を見出した。

このため、集電体近傍に酸素含有率の高い酸化ケイ素を配した時に、ケイ素化合物を用いた非水電解質二次電池の特徴である高い放電量を維持しつつ、負極の変形を抑制できるという事実が判明した。

20

【0005】

本発明は、この知見に基づいてなされたものである。

すなわち、請求項1の発明は、正極、負極、および非水電解質を備えた非水電解質二次電池であって、前記負極が活物質層を集電体上に担持したものであり、前記活物質層が前記集電体上に気相から堆積させた一般式 SiO_x (但し、 $0 < x < 2$) で表されるケイ素酸化物を含有し、前記活物質層全体に含まれる SiO_x の平均組成を $x = x_{av}$ とし、前記活物質層の集電体近傍における SiO_x の組成を $x = x_B$ とした時、 $x_B > x_{av}$ の関係を満たすことを特徴とする非水電解質二次電池である。

【発明の効果】

30

【0007】

本発明の非水電解質二次電池によれば、集電体近傍の活物質層には酸素含有率の高い酸化ケイ素が配されているから、負極の変形が抑制され、電池の不良率を低減することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の非水電解質二次電池は、正極、集電体を備えた負極、及び非水電解質を備えてなる。

図6に示すように、負極1は、活物質層3を集電体5上に担持してなる(なお、集電体の両面に活物質層を担持していてもよい)。集電体5としては、高い導電性を有し、Liと合金化しない材料、例えば、銅箔等の金属箔が用いられる。

40

活物質層3は、一般式 SiO_x (但し、 $0 < x < 2$) であらわされるケイ素酸化物を含有する。さらに、活物質層全体でみたときのx値の平均値を x_{av} とし、集電体近傍の活物質層3Aでみたときのx値を x_B とすると、 $x_B > x_{av}$ の関係が満たされている。

【0009】

この活物質層3は、集電体5上に気相からケイ素酸化物を堆積させることで形成できる。具体的には、スパッタリング法、CVD法、及び蒸着法などの気相からの薄膜形成法により形成することができ、 $x_B > x_{av}$ の関係を満たすようにするには、例えばスパッタリング法では、雰囲気ガスの酸素濃度を変化させることで $x_B > x_{av}$ とすることができます。すなわち、雰囲気ガス中の酸素濃度が時間の経過とともに減少するようにしたり、活物質層の形成開始から所定時間までは酸素濃度を所定濃度C1としそれ以降はC1よりも

50

低い濃度 C₂ とするようにしたりすることで形成することができる。

【0010】

なお、 x_B は、 $2.0 > x_B > 1.0$ であることが好ましく、さらに $2.0 > x_B > 1.3$ であることが好ましく、特に $2.0 > x_B > 1.5$ であることが好ましい。この範囲で、負極集電体の変形が著しく抑制されるからである。

【0011】

正極は、アルミニウム、ニッケル、又はステンレス製の集電体の両面又は片面にリチウムイオンを吸蔵・放出する正極活性物質を含有する正極活性物質層を設けた構造となっている。正極活性物質としては、特に限定されず、公知のリチウム含有複合金属酸化物、すなわち、リチウムを含むコバルト酸化物、リチウムを含むマンガン酸化物、リチウムを含むニッケル酸化物あるいはこれらの複合酸化物、混合物であれば特に限定されず、例えば、LiMO₂ (ただし、Mは一種以上の遷移金属) で表される基本構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を主体とする化合物として、LiCoO₂、LiNiO₂ が挙げられ、また、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiM_yMn_{2-y}O₄ (M = Cr, Co, Ni、ただし 0 < y < 0.5) 等、あるいはこれらの複合酸化物、混合物を用いることも可能である。LiMO₂ (ただし、Mは一種以上の遷移金属) で表される基本構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を主体とする化合物を用いる場合は、特に放電電圧を高くする観点から遷移金属MとしてCo, Ni, Mn からなる群から選択してなる少なくとも1つ以上の元素を使用することが望ましい。

【0012】

非水電解質としては、非水電解液又は固体電解質のいずれも使用することができる。非水電解液を用いる場合には特に限定されず、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、-ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、2-メチル-1-ブチルラクトン、アセチル-1-ブチロラクトン、-バレロラクトン、3-メチル-1,3-ジオキソラン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート等を単独でまたは二種以上混合して使用することができる。

【0013】

非水電解液の溶質としての電解質塩は、特に限定されず例えば、LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiCF₃CO₂、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(C₂F₅)₃、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂CF₂CF₃)₂ および LiN(COCF₂CF₃)₂、LiPF₃(CF₂CF₃)₃、LiB(C₂O₄)₂、LiBF₂C₂O₄ 等を単独でまたは二種以上を混合して使用することができる。

【0014】

電解質塩の非水電解液に対する溶解量は、特に限定されないが、0.2~2.5 mol / 1 が好ましい。特に、0.8~2.0 mol / 1 とすることがより好ましい。

【0015】

固体電解質としては、公知の固体電解質を用いることができ、例えば無機固体電解質、ポリマー固体電解質を用いることができる。

【0016】

以下、実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

<負極 A の作製>

Cu箔 (Cu foil) の片面上に、次の条件で SiO_x をスパッタリングで析出させて、負極 A を作製した。ターゲットには SiO_x を用い、基板間距離 (ターゲットと Cu 箔との

距離)を3cm、印加電力を300W、基板温度(チタン箔の温度)を100として5時間スパッタリングした。なお、スパッタリング装置にはSRV4310型(神港精機社製)を使用した。

雰囲気中のAr流量を図1に示すように

0時間～2時間；15sccm

2時間～5時間；20sccm

とし、

雰囲気中のO₂流量を図1に示すように

0時間～2時間；5sccm

2時間～5時間；0sccm

とした。

【0017】

<負極Bの作製>

雰囲気中のAr流量を、図2に示すようにスパッタリングの開始時には10sccmで、この流量から2sccm·h⁻¹で連続的に増加させる一方、雰囲気中のO₂流量を、スパッタリングの開始時には10sccmで、この流量から2sccm·h⁻¹で連続的に減少させたこと以外は、負極Aと同様にして負極Bを作製した。

【0018】

<負極Cの作製>

雰囲気中のAr流量を図3に示すように

0時間～2時間；10sccm

2時間～3時間；15sccm

3時間～5時間；20sccm

とし、

雰囲気中のO₂流量を図3に示すように

0時間～2時間；10sccm

2時間～3時間；5sccm

3時間～5時間；0sccm

したこと以外は、負極Aと同様にして負極Cを作製した。

【0019】

<負極Dの作製>

雰囲気中のAr流量を図4に示すように

0時間～5時間；20sccm

とし、

雰囲気中のO₂流量を図4に示すように

0時間～5時間；0sccm

したこと以外は、負極Aと同様にして負極Dを作製した。

【0020】

<負極Eの作製>

雰囲気中のAr流量を図5に示すように

0時間～2時間；20sccm

2時間～5時間；15sccm

とし、

雰囲気中のO₂流量を図5に示すように

0時間～2時間；0sccm

2時間～5時間；5sccm

したこと以外は、負極Aと同様にして負極Eを作製した。

【0021】

<負極A～Eの分析>

まず、ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, X線光電子分光装置

10

20

30

40

50

) によって、各負極表面近傍(図6の3B)におけるSiに対するOの元素比(一般式SiO_xのxの値)を算出した。

具体的には、各負極をそれぞれ3分間Ar⁺イオンエッティング(電流値; 15mA)した後に、ESCA装置(島津/KRATOS製AXIS-HS)を用いて、Si(532.3eV, 及び534.1eV付近)のピーク面積と、O_{1s}(104.2eV付近)のピーク面積との面積比から表面近傍におけるSiに対するOの元素比を算出した。

【0022】

次に、負極の厚み方向のSiに対するOの元素比を以下のようにして求めた。すなわち、負極を樹脂に包埋し、その後、厚み方向に切断して断面を露出させた。この断面をバフ研磨した後、さらにアルコールで洗浄・乾燥させた。そして、この断面をEPMA法(Electron Probe MicroAnalysis, 電子線マイクロアナリシス)により線分析することにより、負極の表面近傍から集電体近傍までのSiのピーク強度とOのピーク強度との強度比を求めた。なお、この測定には、島津製作所製EPMA-C1を用いた。

そして、このようにして求められた厚み方向のEPMA法による強度比のうち表面近傍の強度比をESCAによって求められた元素比に対応させて、EPMA法による厚み方向における強度比を規格化して、表面近傍から集電体近傍までのSiに対するOの元素比(一般式SiO_xのxの値)を得た。

なお、本発明において、「集電体近傍」とは、負極活物質層の厚みをa μ mとした時、負極活物質層の、集電体表面からの距離が0~0.16a μ m(a μ mの0倍から0.16倍)の部分をさすものとする。

【0023】

結果を図7~11に示す。図7は負極Aのx値を、図8は負極Bのx値を、図9は負極Cのx値を、図10は負極Dのx値を、図11は負極Eのx値を示している。

負極Aでは、図7に示されるように、Cu箔近傍のSiO_xのxの値は1.5であり、Cu箔近傍から表面までの平均値1.2よりも大きくなっていることが分かる。

また、負極Bでは、図8に示されるように、Cu箔近傍のSiO_xのxの値は1.8であり、Cu箔近傍から表面までの平均値1.3よりも大きくなっていることが分かる。

また、負極Cでは、図9に示されるように、Cu箔近傍のSiO_xのxの値は1.8であり、Cu箔近傍から表面までの平均値1.3よりも大きくなっていることが分かる。

一方、負極Dでは、図10に示されるように、Cu箔近傍のSiO_xのxの値は1.0であり、Cu箔近傍から表面までの平均値1.0と同じであることが分かる。

また、負極Eでは、図11に示されるように、Cu箔近傍のSiO_xのxの値は1.0であり、Cu箔近傍から表面までの平均値1.2よりも小さくなっていることが分かる。

【0024】

<負極A~Eの充放電に伴う変形の測定>

各負極を、SiO_xが形成された部分が2cm×2cmとなるように切り出した。そして、SiO_xが形成されていない部分にリード部を取り付けて試験極を作製した。これを用いて、3端子式のビーカー形セルで0~2Vvs.Li/Li⁺の範囲で充放電サイクルを3回行った。なお、対極及び参照極には金属Liを、電解液にはエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の体積比1:1の混合溶媒に、1mol·dm⁻³のLiClO₄を溶解したものをそれぞれ用いた。

【0025】

このようにして充放電を各負極に対して行ったが、負極の変形は、膨張率によって評価した。この膨張率は、負極のCu箔面側の表面積を、充放電サイクル試験前後で求め、試験後の表面積を試験前の表面積で除して求めた。なお、Cu箔面側の表面積は、レーザー顕微鏡(キーエンス社製、型番VK-8500)で10倍の対物レンズを使用して表面プロファイルを計測し、これをレーザー顕微鏡に付属の解析ソフトウェアで解析して得た。

結果を表1に示す。なお、Cu箔の膨張率は百分率で示してある。

【0026】

【表1】

| 負極 | Cu箔の膨張率 (%) |
|-----|----------------|
| 負極A | 125 |
| 負極B | 115 |
| 負極C | 120 |
| 負極D | 150 |
| 負極E | 140 |

10

【0027】

表1の結果から、負極A～Cでは、負極D、Eに比べてCu箔の膨張率が抑制されていることが分かった。従って、Cu箔近傍のSiO_xのxの値が、Cu箔近傍から表面までのxの平均値よりも大きい場合には、Cu箔の変形が抑制され、ひいては、電池の短絡等の不良率を低減することができる事が確認された。特に、負極B、Cでは、Cu箔の膨張率が小さいことからCu箔近傍のSiO_xのxの値は、x = 1.8であることが好ましいことが確認された。

【図面の簡単な説明】

20

【0028】

【図1】負極Aを作製したときのAr及びO₂流量【図2】負極Bを作製したときのAr及びO₂流量【図3】負極Cを作製したときのAr及びO₂流量【図4】負極Dを作製したときのAr及びO₂流量【図5】負極Eを作製したときのAr及びO₂流量

【図6】負極の断面図

【図7】負極Aのx値

【図8】負極Bのx値

【図9】負極Cのx値

30

【図10】負極Dのx値

【図11】負極Eのx値

【符号の説明】

【0029】

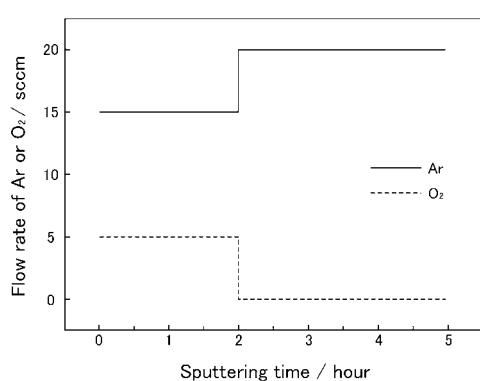
1...負極

3...活物質層

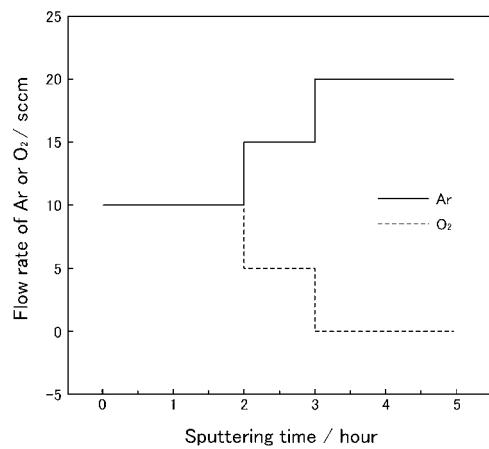
3A...集電体近傍の活物質層

5...集電体

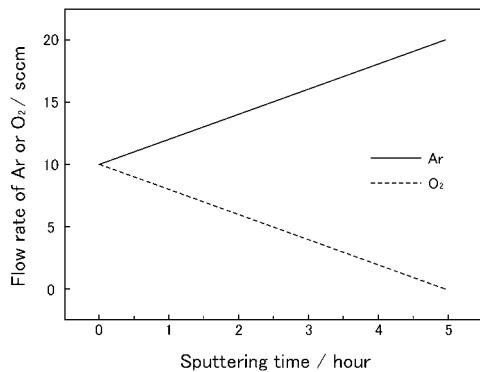
【図1】



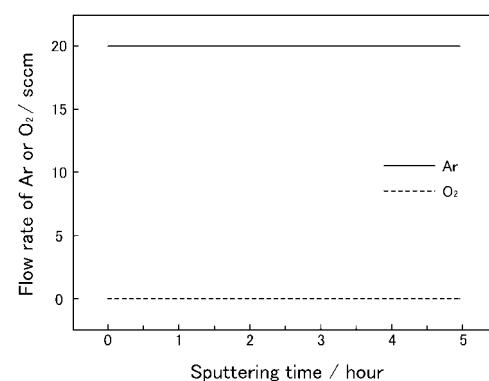
【図3】



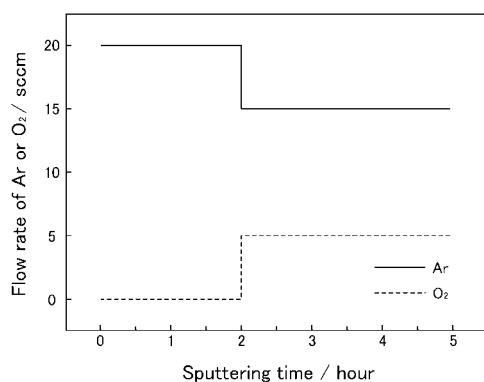
【図2】



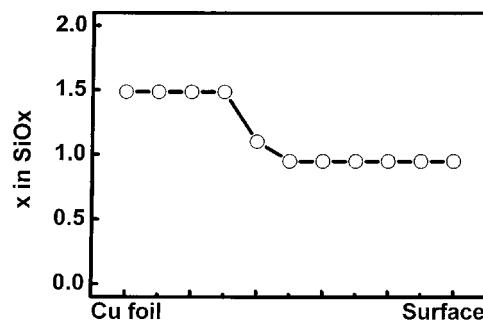
【図4】



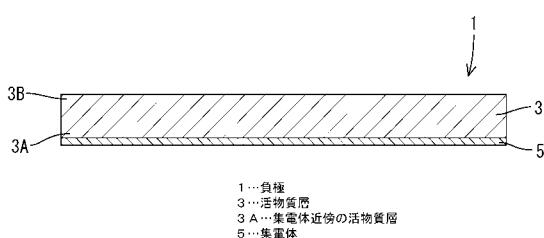
【図5】



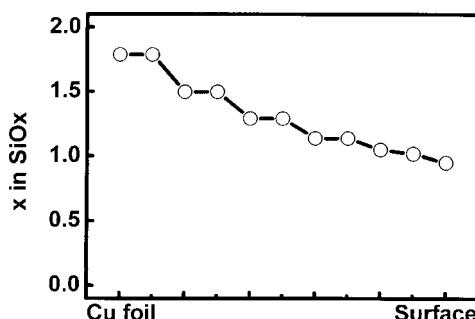
【図7】



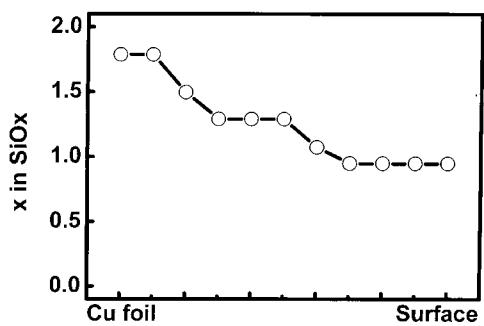
【図6】



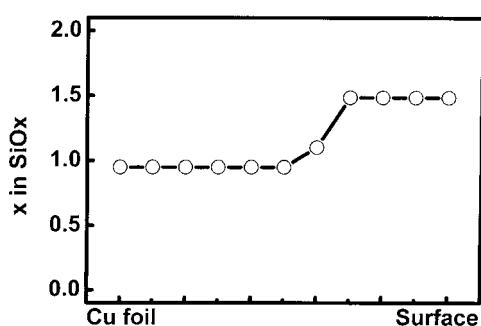
【図8】



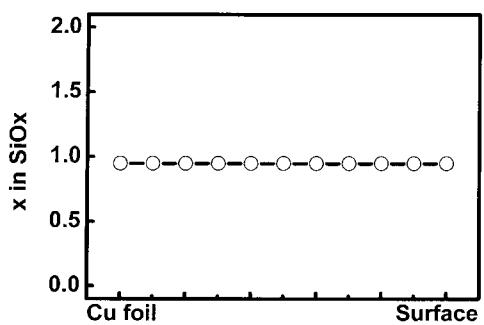
【図9】



【図11】



【図10】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-185127(JP,A)
特開2004-349237(JP,A)
特開2005-166442(JP,A)
特開2005-100959(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13
H01M 4/139
H01M 4/48