

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4464173号
(P4464173)

(45) 発行日 平成22年5月19日 (2010. 5. 19)

(24) 登録日 平成22年2月26日 (2010. 2. 26)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/38 (2006. 01)

H O 1 M 4/38 Z

C 2 2 C 28/00 (2006. 01)

C 2 2 C 28/00 Z

H O 1 M 4/134 (2010. 01)

H O 1 M 4/02 1 O 5

H O 1 M 4/131 (2010. 01)

H O 1 M 4/02 1 O 2

H O 1 M 10/0525 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 O 3

請求項の数 13 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2004-87997 (P2004-87997)
 (22) 出願日 平成16年3月24日 (2004. 3. 24)
 (65) 公開番号 特開2004-311429 (P2004-311429A)
 (43) 公開日 平成16年11月4日 (2004. 11. 4)
 審査請求日 平成19年3月26日 (2007. 3. 26)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-86564 (P2003-86564)
 (32) 優先日 平成15年3月26日 (2003. 3. 26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100082337
 弁理士 近島 一夫
 (74) 代理人 100089510
 弁理士 田北 高晴
 (72) 発明者 川上 総一郎
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内
 (72) 発明者 浅尾 昌也
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用の電極材料、該電極材料を有する電極構造体、及び該電極構造体を有する二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコンを主成分とする固体状態の合金の粒子からなるリチウム二次電池用の電極材料において、

前記固体状態の合金がシリコンの含有率が50重量%以上95重量%以下の $\text{Si} - \text{A}$ 、 $\text{Si} - \text{A} - \text{E}$ から選択される一種以上の合金からなり、

前記 $\text{Si} - \text{A}$ において、 A は第一の元素でスズ、銀、亜鉛、チタンからなる群から選択される一種以上元素であり、前記 $\text{Si} - \text{A}$ 中の元素 A の原子比率はシリコンの原子比率より低く、

前記 $\text{Si} - \text{A} - \text{E}$ において、 A は第一の元素でスズ、亜鉛からなる群から選択される一種以上元素であり、 E は第二の元素で銅、アルミニウム、バナジウム、イットリウム、ジルコニウム、ホウ素からなる群から選択される一種以上元素であって、前記 $\text{Si} - \text{A} - \text{E}$ 中の元素 A と元素 E の原子比率はシリコンの原子比率より低く、前記第一の元素 A の原子比率は前記第二の元素 E の原子比率より高く、

前記合金は、前記 A と前記 E から選択される元素から成る純金属もしくは固溶体を含有し、

前記合金の粒子の構造は、微結晶シリコンあるいは非晶質化シリコンの中に、前記 A と前記 E から選択される元素からなる純金属もしくは固溶体の微結晶あるいは非晶質が分散している粒子であり、シリコン、前記 A 、前記 E から選択される二種以上の元素から成る共晶を含有することを特徴とするリチウム二次電池用の電極材料。

10

20

【請求項 2】

前記合金の組成は、該合金が融解した液体状態で完全に溶け合う元素組成であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用の電極材料。

【請求項 3】

前記共晶が、

- (a) シリコンと第一の元素 A との共晶、
- (b) シリコンと第二の元素 E との共晶、
- (c) 第一の元素 A と第二の元素 E との共晶
- (d) 前記 (a)、(b)、(c) の組み合わせの共晶

のいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用の電極材料。

10

【請求項 4】

前記合金のシリコンにホウ素、アルミニウム、ガリウム、アンチモン、リン、からなる群から選択される一種類以上のドーパントとしての元素が原子比で $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-1}$ の範囲でドーピングされていることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用の電極材料。

【請求項 5】

前記ドーパントのシリコンに対する比率が原子比で $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ の範囲であることを特徴とする請求項 4 に記載のリチウム二次電池用の電極材料。

【請求項 6】

前記ドーパントが、ホウ素であることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載のリチウム二次電池用の電極材料。

20

【請求項 7】

前記シリコンを主成分とする合金粒子の平均粒径が $0.02 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用の電極材料。

【請求項 8】

前記シリコンを主成分とする合金粒子の形状が微粉末である、ことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用の電極材料。

【請求項 9】

前記シリコンを主成分とする合金粒子に、炭素材料、金属マグネシウム、炭素材料と金属マグネシウムの群から選択される材料を複合化させたことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用の電極材料。

30

【請求項 10】

請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項に記載の電極材料と、導電補助材、結着剤、集電体から構成されていることを特徴とする電極構造体。

【請求項 11】

前記導電補助材が炭素材料である、ことを特徴とする請求項 10 に記載の電極構造体。

【請求項 12】

請求項 10 又は 11 に記載の電極構造体を用いた負極、電解質及び正極を具備し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用したことを特徴とする二次電池。

【請求項 13】

前記正極を構成する正極材料が、少なくともイットリウム、イットリウムとジルコニウムの群から成る元素を含有するリチウム - 遷移金属複合酸化物であることを特徴とする請求項 12 に記載の二次電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコンを主成分とする粒子からなるリチウム二次電池用の電極材料、該電極材料を有する電極構造体、及び該電極構造体を有する二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

50

最近、大気中に含まれるCO₂ガス量が増加しつつある為、温室効果により地球の温暖化が生じる可能性が指摘されている。火力発電所は化石燃料などを燃焼させて得られる熱エネルギーを電気エネルギーに変換しているが、燃焼によりCO₂ガスを多量に排出するため新たな火力発電所は、建設することが難しくなっている。したがって、火力発電所などの発電機にて作られた電力の有効利用として、余剰電力である夜間電力を一般家庭等に設置した二次電池に蓄えて、これを電力消費量が多い昼間に使用して負荷を平準化する、いわゆるロードレベリングが提案されている。

【0003】

また、CO_x、NO_x、炭化水素などを含む大気汚染にかかわる物質を排出しないという特徴を有する電気自動車用途では、高エネルギー密度の二次電池の開発が期待されている。さらに、ブック型パーソナルコンピューター、ビデオカメラ、デジタルカメラ、携帯電話、PDA (Personal Digital Assistant) 等のポータブル機器の電源用途では、小型、軽量で高性能な二次電池の開発が急務になっている。

10

【0004】

このような小型、軽量で高性能な二次電池としては、充電時の反応で、リチウムイオンを層間からデインターカレートするリチウムインターカレーション化合物を正極物質に、リチウムイオンを炭素原子で形成される六員環網状平面の層間にインターカレートできる黒鉛に代表されるカーボン材料を負極物質に用いた、ロッキングチェアー型のいわゆる“リチウムイオン電池”の開発が進み、実用化されて一般的に使用されている。

【0005】

20

しかし、この“リチウムイオン電池”では、カーボン材料で構成される負極は理論的には炭素原子当たり最大1/6のリチウム原子しかインターカレートできないため、金属リチウムを負極物質に使用した時のリチウム一次電池に匹敵する高エネルギー密度の二次電池は実現できない。

【0006】

もし、充電時に“リチウムイオン電池”のカーボンからなる負極に理論量以上のリチウム量をインターカレートしようとした場合あるいは高電流密度の条件で充電した場合には、カーボン負極表面にリチウム金属がデンドライト（樹枝）状に成長し、最終的に充放電サイクルの繰り返しで負極と正極間の内部短絡に至る可能性があり、黒鉛負極の理論容量を越える“リチウムイオン電池”では十分なサイクル寿命が得られていない。

30

【0007】

一方、金属リチウムを負極に用いる高容量のリチウム二次電池が高エネルギー密度を示す二次電池として注目されているが、実用化に至っていない。

【0008】

その理由は、充放電のサイクル寿命が極めて短いためである。充放電のサイクル寿命が極めて短い主原因としては、金属リチウムが電解液中の水分などの不純物や有機溶媒と反応して絶縁膜が形成されたり、金属リチウム箔表面が平坦でなく電界が集中する箇所があり、これが原因で充放電の繰り返しによってリチウム金属がデンドライト状に成長し、負極と正極間の内部短絡を引き起こし寿命に至ることにあると、考えられている。

【0009】

40

上述の金属リチウム負極を用いた二次電池の問題点である、金属リチウムと電解液中の水分や有機溶媒との反応進行を抑えるために、負極にリチウムとアルミニウムなどからなるリチウム合金を用いる方法が提案されている。

【0010】

しかしながら、この場合、リチウム合金が硬いためにスパイラル状に巻くことができないのでスパイラル円筒形電池の作製ができないこと、サイクル寿命が十分に延びないこと、金属リチウムを負極に用いた電池に匹敵するエネルギー密度は十分に得られないこと、などの理由から広範囲な実用化には至っていないのが現状である。

【0011】

ところで、以上のような問題を解決するため、従来、シリコンやスズ元素からなるリチ

50

ウム二次電池用負極を用いた二次電池として、米国特許 6 0 5 1 3 4 0、米国特許 5 7 9 5 6 7 9、米国特許 6 4 3 2 5 8 5、特開平 1 1 - 2 8 3 6 2 7 号公報、特開 2 0 0 0 - 3 1 1 6 8 1 号公報、特 W O 0 0 / 1 7 9 4 8 が提案されている。

【 0 0 1 2 】

ここで、米国特許 6 0 5 1 3 4 0 では、リチウムと合金化しない金属材料の集電体上にシリコンやスズのリチウムと合金化する金属と、ニッケルや銅のリチウムと合金化しない金属から形成された電極層を形成した負極を用いたリチウム二次電池を提案している。

【 0 0 1 3 】

また、米国特許 5 7 9 5 6 7 9 ではニッケルや銅等の元素と、スズ等の元素との合金粉末から形成された負極を用いたリチウム二次電池を、米国特許 6 4 3 2 5 8 5 では電極材料層が平均粒径 $0.5 \sim 60 \mu\text{m}$ のシリコンやスズから成る粒子を 35 重量% 以上含有し、空隙率が $0.10 \sim 0.86$ で、密度が $1.00 \sim 6.56 \text{ g/cm}^3$ の負極を用いたリチウム二次電池を提案している。

【 0 0 1 4 】

また、特開平 1 1 - 2 8 3 6 2 7 号公報では非晶質相を有するシリコンやスズを有した負極を用いたリチウム二次電池を、特開 2 0 0 0 - 3 1 1 6 8 1 号公報では非化学量論組成の非晶質スズ - 遷移金属合金粒子からなる負極を用いたリチウム二次電池を、特 W O 0 0 / 1 7 9 4 8 では非化学量論組成の非晶質シリコン - 遷移金属合金粒子からなる負極を用いたリチウム二次電池を提案している。

【 0 0 1 5 】

しかし、上記の各提案によるリチウム二次電池では、1 回目のリチウム挿入に伴う電気量に対するリチウム放出に伴う電気量の効率が黒鉛負極と同等の性能までは得られておらず、効率のさらなる向上が期待されていた。また、上記提案のリチウム二次電池の電極は黒鉛電極より抵抗が高いことから、抵抗の低減が望まれていた。

【 0 0 1 6 】

また、特開 2 0 0 0 - 2 1 5 8 8 7 号公報では、ベンゼン等の熱分解の化学蒸着処理法により、リチウム合金を形成可能な金属または半金属、特にシリコン粒子表面に炭素層を形成して導電性を向上させることで、リチウムとの合金化時の体積膨張を抑制して電極の破壊を防ぎ、高容量で充放電効率の高いリチウム二次電池が提案されている。

【 0 0 1 7 】

しかし、このようなリチウム二次電池においては、シリコンとリチウムの化合物としての $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ から計算される理論的蓄電容量が 4200 mAh/g であるのに対し、 1000 mAh/g を超える電気量のリチウム挿入脱離を可能とする電極性能には至っておらず、高容量で、かつ長寿命の負極の開発が望まれている。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 8 】

そこで、本発明は、上記事情を考慮してなされたものであり、低抵抗で充放電効率の高い、高容量なリチウム二次電池用の電極材料、該電極材料を有する電極構造体、及び前記電極構造体を有する二次電池を提供することを目的とするものである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 9 】

本発明は、シリコンを主成分とする固体状態の合金の粒子からなるリチウム二次電池用の電極材料において、前記固体状態の合金がシリコンの含有率が 50 重量% 以上 95 重量% 以下の $\text{Si}-\text{A}$ 、 $\text{Si}-\text{A}-\text{E}$ から選択される一種以上の合金からなり、前記 $\text{Si}-\text{A}$ において、 A は第一の元素でスズ、銀、亜鉛、チタンからなる群から選択される一種類以上の元素であり、前記 $\text{Si}-\text{A}$ 中の元素 A の原子比率はシリコンの原子比率より低く、前記 $\text{Si}-\text{A}-\text{E}$ において、 A は第一の元素でスズ、亜鉛からなる群から選択される一種類以上の元素であり、 E は第二の元素で銅、アルミニウム、バナジウム、イットリウム、ジルコニウム、ホウ素からなる群から選択される一種類以上の元素であって、前記 $\text{Si}-\text{A}$

10

20

30

40

50

- E中の元素Aと元素Eの原子比率はシリコンの原子比率より低く、前記第一の元素Aの原子比率は前記第二の元素Eの原子比率より高く、前記合金は、前記Aと前記Eから選択される元素から成る純金属もしくは固溶体を含有し、前記合金の粒子の構造は、微結晶シリコンあるいは非晶質化シリコンの中に、前記Aと前記Eから選択される元素からなる純金属もしくは固溶体の微結晶あるいは非晶質が分散している粒子であり、シリコン、前記A、前記Eから選択される二種以上の元素から成る共晶を含有することを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0021】

本発明によると、シリコン合金を構成するシリコンとシリコン以外の元素が融解状態で均一な溶液となり、シリコンの金属間化合物の晶出が少なく、共晶を含むような元素組成を選択することによって、微結晶シリコンあるいは非晶質化シリコンの中にシリコン以外の元素の微結晶あるいは非晶質が分散しているミクロ構造のシリコン合金粒子を作製することができる。

10

【0022】

そして、このようなミクロ構造のシリコン合金微粉末にホウ素等をドーピングして形成した低抵抗で充放電効率の高い、高容量なリチウム二次電池用の電極材料によって電極構造体を形成することにより、電極構造体は高効率で多量のリチウムを繰り返し蓄え放出することができ、さらにこの電極構造体を負極に用いてリチウム二次電池を構成することによって、高容量高エネルギー密度の二次電池を作製することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、図1乃至図6を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

【0024】

本発明者らは、シリコンのドーパントとリチウムの挿入脱離電気量及び挿入脱離の電位の関係を次の実験にて調べた。

【0025】

即ち、高純度シリコンに、ホウ素をドーピングしたp型シリコン粉末、リンまたはアンチモンをドーピングしたn型シリコン粉末に導電補助材としての黒鉛粉末、結着剤を混合したものを、銅箔の上に塗工して作製した電極（シリコン電極）に、対向電極として金属リチウムを、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを3：7の体積比で混合して得た有機溶媒にLiPF₆の塩を1M（モル/リットル）溶解させた電解液を使用して、シリコン電極に電気化学的にリチウムの挿入脱離に伴う電気量（リチウムの挿入脱離電気量）を計測した。

30

【0026】

その結果、高ドーピングしたn型シリコン、p型シリコンともリチウムの挿入脱離電気量と挿入に対する脱離効率が大きく、リチウムの挿入脱離するリチウムに対する電位変化が小さくリチウム脱離時の電気量に対する電位の曲線がより平坦であった。また、ドーパントの種類とドーピング量を選択することで電気容量と電位をある程度制御できることがわかった。高ドーピングしたシリコンは低抵抗であるため、電子伝導度が高く、このシリコンから電極を形成した場合、電極自体の電気抵抗が低く、電気化学反応がスムーズに進むと考えられる。

40

【0027】

また、電気化学的なリチウムの挿入脱離の繰り返しでは、ホウ素元素をドーピングしたシリコン粒子の方がリチウムの挿入脱離量の低下が少なく、安定にリチウムの出し入れができた。

【0028】

この理由としては、

(i)シリコン原子と置き換わったホウ素原子等のp型ドーパント原子はマイナスにイオン化するので、電子を放出してプラスにイオン化しやすいリチウム原子の挿入を妨げな

50

いこと、

(ii) p型ドーパントをシリコンにドーピングすると、シリコンの比抵抗が低下し、電極の抵抗が低下すること、
が挙げられる。

【0029】

ここで、図2は、シリコンの結晶中に電気化学的にリチウムが挿入する反応を模式図で示したものであり、図2の(a)は、不純物原子を含まない真性半導体のシリコンの場合である。(実際には何らかの不純物元素を含有している。)

【0030】

図2の(b)は、不純物原子としてホウ素をドーピングしたp型シリコンの場合であり、この場合は、プラスにイオン化しやすいリチウム原子とマイナスにイオン化しているホウ素原子間には引力が働くことが予想され、リチウムイオンの挿入は容易であると推察される。

10

【0031】

図2の(c)は、不純物原子としてリンをドーピングしたn型シリコンの場合であり、この場合は、プラスにイオン化しやすいリチウム原子とプラスにイオン化しているリン原子間には斥力が働くことが予想され、リチウムイオンの挿入は容易でないと推察される。

【0032】

また、前記結果は、リチウム二次電池の負極の材料にp型シリコン、特にホウ素ドーピングシリコンを用いた場合、負極の抵抗はもちろん下がるとともに、リチウムイオンの挿入反応が容易であろうことかもしれない。

20

【0033】

ここで、上記p型ドーパント及びn型ドーパントのドーピング量としては、リチウム二次電池に用いる電極の抵抗を下げ、蓄電容量が高まる範囲がよく、その範囲はシリコンに対して原子比で $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-1}$ の範囲が好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ の範囲がより好ましい。上記p型ドーパントとn型ドーパントを同時にドーピングすることも低抵抗化の面では好ましい。

【0034】

なお、上記p型ドーパントとしては、他にアルミニウム、ガリウムも有効であるが、イオン半径の小さいホウ素が、より好ましい。また、ホウ素のドーピング、特に固溶限界以上のホウ素の添加は非晶質化を容易にする効果がある。そのため、リチウム二次電池の負極材料として上記ホウ素添加のシリコンを主成分とする粒子もしくは合金を使用する場合には、繰り返し寿命の長い電極を作製することが可能になる。

30

【0035】

さらに、本発明者らは、シリコン合金粒子を電極材料に用いた電極の電気化学的なリチウム挿入脱離の繰り返し時の電気量とその効率、電極の膨張率を調べた。この結果、合金粒子内の元素分布の偏りが少なく、シリコンの結晶粒子が小さい方が、高いリチウム挿入脱離電気量が得られ、リチウムの挿入脱離の繰り返しも安定して行なうことが可能で、膨張率も低い電極を作製できることを見出した。

【0036】

40

また、シリコン合金粒子中の元素分布の偏りを少なくより均一にし、シリコンの結晶粒をより小さくするために好ましい本発明の一形態として、

(1)シリコン合金を構成するシリコンとシリコン以外の元素が融解状態で均一な溶液となる、

(2)シリコン合金は、共晶を含む、

(なお、この共晶は、シリコンと後述する第一の元素Aとの共晶、シリコンと後述する第二の元素Eとの共晶、第一の元素Aと第二の元素Eとの共晶、これらの組み合わせを含んでいる)、

(3)シリコン合金を構成するシリコンとシリコン以外の元素の間に形成される金属間化合物の晶出が少ない、

50

というような元素組成のシリコン合金を作製するのが有効であることも見出した。

【 0 0 3 7 】

ここで、共晶点付近の組成では非晶質化もされやすいので、共晶点付近の組成を採用するのが本発明では好ましい。

【 0 0 3 8 】

また、シリコンとシリコン以外の元素の間で金属間化合物が形成されるとシリコンが有するリチウムを蓄積する本来の性能が低下する。そこで、本発明の電極材料を構成する合金の粒子は、純金属もしくは固溶体を含有することが好ましい。純金属や固溶体は、リチウムの挿入脱離について金属間化合物よりも優れていると考えられるからである。もちろん、合金中のシリコンの金属間化合物の存在を否定するものではないが、シリコンの金属間化合物の割合は 0 もしくは少ないほうが好ましい。本発明に用いられる好ましい合金粒子は、純金属と固溶体とが並存していてもよいし、純金属と固溶体のいずれかあるいは両方と金属間化合物とが並存していてもよい。

10

【 0 0 3 9 】

上記シリコン合金中のシリコンの含有率は、リチウム二次電池の負極材料として高蓄電量の性能を発揮するためには、50 重量%以上で95 重量%以下であることが好ましく、53 重量%以上で90 重量%以下であることがより好ましい。

【 0 0 4 0 】

さらに、上記組成の合金組成に加えて、平均粒径を好ましくは $0.02\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ 、もっとも好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ の範囲にしたシリコン合金粒子の微粒子化もしくは微粉化が、さらにはシリコン合金の非晶質化が、目的とする性能を得るために有効であることがわかった。

20

【 0 0 4 1 】

ここで、非晶質化とは、非晶質相を有する結晶構造をさし、高分解能透過電子顕微鏡による結晶の格子像の観察において、この非晶質相を含む構造の場合には、縞模様が観察されない個所が認められる。非晶質化でのシリコン合金粒子の透過電子顕微鏡観察からの結晶子サイズは、 $10\ \text{nm} \sim 100\ \text{nm}$ の範囲が好ましく、 $5\ \text{nm} \sim 50\ \text{nm}$ の範囲がより好ましい。

【 0 0 4 2 】

上記組成のシリコン合金の微粒子化もしくは微粉末化及びまたは非晶質化によって、シリコン合金のミクロ構造を、微結晶シリコンもしくは非晶質化したシリコン中に、シリコン以外の元素の微結晶あるいは非晶質が分散した構造とすることができる。ここで、「微粉末」とは「微粒子」の集まった集合体である。シリコンは多くのリチウムを電気化学的に出し入れすることができるが、シリコンの結晶子を小さくすることで、リチウムの挿入脱離反応を均一にでき、挿入脱離の繰り返しによる体積の膨張収縮も均一に起こり、結果として繰り返し寿命も長くなる。

30

【 0 0 4 3 】

図1は上記微粉末化及び非晶質化した本発明のシリコン合金の粒子の断面構造を模式化したものであり、同図の(a)と(b)において、100はシリコン合金の粒子、101は微結晶化あるいは非晶質化したシリコン結晶の群、102はシリコン合金に含まれる(シリコン以外の)第一の元素Aの微結晶化あるいは非晶質化した結晶の群、103はシリコン合金に含まれる(シリコン以外の)第二の元素Eの微結晶化あるいは非晶質化した結晶の群である。

40

【 0 0 4 4 】

即ち、図1の(a)のシリコン合金粒子100は、少なくともシリコン元素と第一の元素Aとから成る合金粒子であり、図1の(b)のシリコン合金粒子100は、少なくともシリコン元素と第一の元素Aと第二の元素Eとから成る合金粒子である。

【 0 0 4 5 】

そして、既述した(1)に従う元素組成のシリコン合金を形成することで、均一に混ぜ合わさった溶融した液体から凝固させることができる。しかし、シリコン合金の主成分の

50

シリコンに次ぐ第一の元素の融点とシリコンとの融点の差が大きい場合、例えば第一の元素がスズのような場合は、溶融した液体を急冷したとしても、シリコンの粒界に融点の低いスズが偏析する。

【 0 0 4 6 】

そのため、シリコンとスズの合金では、均一な合金組成を得ることはできない。この問題を解決するためには、合金組成の材料を溶融した液体を急冷して得られる合金をいったん微粉末に粉碎した後、ボールミル等の粉碎機を用いたメカニカルアロイングの手法で、合金組成の均一化（合金内の組成元素の均一分散）と非晶質化を同時に行なう。それにより、構成元素のシリコン以外の元素及びシリコン元素が偏在することなく、図 1 の（ a ）または（ b ）のようなより均一に分散された合金粒子 1 0 0 を作製できる。

10

【 0 0 4 7 】

したがって、この本発明の好適な一形態のシリコン合金粒子 1 0 0 をリチウム二次電池の負極材料に用いた場合、充電時のリチウムの挿入がより均一にでき、リチウム挿入時の膨張も均一に起こって膨張も低減される。このため、蓄電容量の高容量化、充放電効率の向上、充放電サイクル寿命の長い、リチウム二次電池の作製が可能になる。

【 0 0 4 8 】

なお、本発明のシリコン合金粒子 1 0 0 の結晶のミクロ構造は、透過電子顕微鏡、制限視野電子線回折で観察することができる。また、微結晶化あるいは非晶質化の度合いは X 線回折ピークの半価幅等の計測で評価することができる。ここで、非晶質化して非晶質相の割合が多くなると、結晶質であったシャープな X 線回折チャートのピークは半価幅が広がり、よりブロードとなる。

20

【 0 0 4 9 】

このため、X 線回折チャートの主ピークの 2 θ に対する回折強度の半価幅が、0 . 1 $^{\circ}$ 以上であることが好ましく、0 . 2 $^{\circ}$ 以上であることがより好ましい。なお、X 線回折ピークの半価幅から計算される結晶子サイズとしては、6 0 n m 以下であることが好ましく、3 0 n m 以下であることがより好ましい。

【 0 0 5 0 】

シリコンもしくはシリコン合金の結晶子サイズを小さくするためには、固溶限界以上のホウ素元素の添加、あるいはイットリウム、ジルコニウム元素の添加が有効である。上記ホウ素元素の添加量は 0 . 1 ~ 5 重量 % の範囲が好ましい。また、イットリウム、ジルコニウム元素の添加は 0 . 1 ~ 1 重量 % の範囲が好ましい。

30

【 0 0 5 1 】

ところで、リチウムの挿入脱離反応は、結晶の粒界から起きると考えられるが、シリコンもしくはシリコン合金結晶を微結晶化あるいは非晶質化することで粒界が多く存在するので、リチウムの挿入脱離反応が均一に行なわれるようになり、これにより蓄電容量が高まり、充放電の効率も高まる。

【 0 0 5 2 】

また、結晶の微結晶化あるいは非晶質化は、結晶構造の長距離秩序性を失わせることになるので、自由度が高まり、リチウム挿入時の結晶構造の変化が少なくなる。その結果、リチウム挿入時の膨張も少なくなる。また、リチウムの挿入脱離の繰り返しによってさらにシリコンの非晶質化も促進される。

40

【 0 0 5 3 】

これにより、本発明のシリコン合金粒子をリチウム二次電池の負極電極材として採用した場合、充放電効率が高く、高容量で、充放電サイクル寿命の長い、二次電池が得られることになる。なお、寿命の伸びる理由としては、リチウムの挿入脱離によるシリコンの結晶構造の変化が少ないことが考えられる。

【 0 0 5 4 】

上記シリコン合金が、シリコンとシリコンより原子比率が低いシリコンに次いで原子比率の高い第一の元素 A から構成されている場合（図 1 の（ a ）参照）、第一の元素 A としては、前記（ 1 ）、（ 2 ）、（ 3 ）の観点から、スズ、銀、亜鉛、チタンからなる群か

50

ら選択される一種類以上の元素が好ましい。また、上記第一の元素がリチウムを電気化学的に挿入脱離できる、スズ、亜鉛、銀から選択される元素であれば、さらに上記シリコン結晶粒子と同様な効果を有し、リチウム二次電池の負極材料として高い性能の材料が得られる。

【0055】

シリコンと、スズ、インジウム、ガリウム、亜鉛、銀の合金の場合は、それぞれが融解した溶液状態で均一であり、固体状態で全然溶け合わない。シリコンと銀の合金の場合は、SiとAgの共晶の晶出がある。シリコンとアルミニウムの合金の場合は、融解した溶液状態で均一であり、一部固溶体を生じ、SiとSi-Al固溶体の共晶の晶出がある。

【0056】

シリコンとチタンの合金の場合は、シリコンが67原子%以上であることが好ましく、この範囲で融解した溶液状態で均一である。さらに、シリコンが85原子%以上の組成であることがより好ましく、この場合のTiSi₂の金属間化合物の生成は少なく、SiとTiSi₂の共晶の晶出がある。そのため、シリコンとチタンから形成される合金のシリコン原子とチタン原子の比率は、85:15付近の組成が好ましい。ただし、蓄電性能を高める観点では、シリコンの比率がより高い方が好ましい。

【0057】

シリコンと銅の合金の場合は、シリコンが50原子%以上である本発明の場合には、融解した溶液状態で均一であり、Cu₃Siの金属間化合物の生成は少なく、SiとCu₃Siの共晶の晶出がある。

【0058】

上記共晶は、合金中の結晶粒を小さくできる点で有効である。共晶点付近の組成では非晶質化もされやすい。

【0059】

さらに、前記シリコン合金が、シリコンとシリコンより原子比率が低いシリコンに次いで原子比率の高い第一の元素Aと、第一の元素に次いで原子比率の高い第二の元素Eから少なくとも構成されている場合（図1の（b）参照）、前記第一の元素Aがスズ、銀、亜鉛、チタン、からなる群から選択される一種類以上の元素で、前記第二の元素Eが、銅、アルミニウム、バナジウム、イットリウム、ジルコニウム、ホウ素からなる群から選択される一種類以上の元素であって、第一の元素Aと第二の元素Eは異なる元素である（A
E）、ことがより好ましい。

【0060】

ここで、この第二の元素Eの効果は、第一の元素Aとの共晶を晶出し、第一の元素Aの結晶粒を小さくする、あるいはシリコンとの共晶を晶出してシリコン結晶粒を小さくする点にある。さらに第二の元素Eはシリコンより酸化物を形成しやすく、シリコン酸化物の生成の抑制に効果がある。もし、前記シリコンもしくはシリコン合金中にシリコン酸化物が多く存在する場合には、電気化学的リチウムの挿入反応で酸化リチウムが形成され、リチウムの挿入量に対する脱離（放出）量の効率が低下する要因となる。

【0061】

3元素以上から成る上記シリコン合金（Si-A-E合金）の好ましいより具体的な例としては、Si-Sn-Ti合金、Si-Sn-Al合金、Si-Sn-Zn合金、Si-Sn-Ag合金、Si-Sn-B合金、Si-Sn-Sb-B合金、Si-Sn-Cu-B合金、Si-Sn-Cu-Sb-B合金、Si-Al-Cu合金、Si-Al-Ti合金、Si-Al-Zn合金、Si-Al-Ag合金、Si-Zn-Ti合金、Si-Zn-Sn合金、Si-Zn-Al合金、Si-Zn-Ag合金、Si-Zn-Cu合金、Si-Sn-Al-Ti合金、Si-Sn-Zn-Ti合金、Si-Sn-Ag-Ti合金などが挙げられる。

【0062】

ここで、Sn-Zn系合金では原子比Sn:Zn=85:15付近で共晶点を有し、S

10

20

30

40

50

n - A g 系合金では原子比 S n : A g = 9 5 : 5 付近で共晶点を有する。また S n - A l 系合金では、原子比 S n : A l = 9 7 : 3 付近で共晶点を有し、A l - C u 系合金では原子比 A l : C u = 8 2 : 1 8 付近で共晶点を有する。さらに、A l - Z n 系合金では、原子比 A l : Z n = 8 9 : 1 1 付近で共晶点を有する。

【 0 0 6 3 】

上記共晶を晶出することで、S n , Z n , A l , A g の結晶粒は小さくなる。前記シリコン合金では、リチウム二次電池負極材料としての容量を維持できるシリコン比率を保ち、シリコン以外の元素が共晶する組成を選択するのが好ましい。上記 3 元素以上から成るシリコン合金中に、電気化学的にリチウムを挿入脱離できる、スズ、アルミニウム、亜鉛、銀を含む場合には、これらの結晶が微結晶あるいは非晶質となるように、共晶点付近の組成を選択することが好ましい。

10

【 0 0 6 4 】

もちろん上記シリコン合金には、電気抵抗を下げ、容量を増すために、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、アンチモン、リンからなる群から選択される一種類以上のドーパントが、シリコンに対して原子比で $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-1}$ の範囲でドーピングされているのが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ の範囲でドーピングされているのがより好ましい。ドーパントとしては、特に、p 型ドーパントのイオン半径の小さいホウ素が、より好ましい。

【 0 0 6 5 】

上記本発明のシリコン合金の構成元素の一つにアルミニウムあるいはチタン、バナジウム、イットリウム、ジルコニウムを採用した場合の、他の効果としてシリコン合金作製工程中あるいは粉碎工程中に酸素とシリコンが反応して酸化シリコンが形成されるのを抑制することができる。これは、アルミニウム原子あるいはチタン、バナジウム、イットリウム、ジルコニウム原子はシリコン原子より酸素原子と安定な結合を形成するためである。なお、酸化シリコンが形成されるとシリコン合金への電気化学的なリチウムの挿入脱離効率が低下する。これは、リチウムが酸化シリコンと反応して、不活性な酸化リチウムを形成するためであると推察される。

20

【 0 0 6 6 】

本発明の前記シリコンもしくはシリコン合金の一次粒子の平均粒径は、リチウム二次電池の負極材料として、電気化学的にリチウムの挿入脱離反応が均一に速やかに起こるように、 $0.02 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の範囲にあるのが好ましく、 $0.05 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲にあるのがより好ましく、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲にあるのがもっとも好ましい。

30

【 0 0 6 7 】

なお、上記平均粒子径が細かすぎると取り扱いが容易でなくなるし、電極を形成した場合の粒子間の接触面積が増え、接触抵抗が増大する。上記一次粒子を集合させて粒子を大きくすることは取り扱いを容易にし、電気抵抗の低減につながる。

【 0 0 6 8 】

さらに、前記シリコンを主成分とするシリコン粒子もしくはシリコンを主成分とするシリコン合金粒子に、炭素材料、金属マグネシウム、炭素材料と金属マグネシウムから選択される材料を複合化させることは、その複合物をリチウム二次電池の負極材料として用いた場合、電池の充放電効率、電池電圧、放電電流特性、充放電の繰り返し特性等に関する性能を高めることができる。

40

【 0 0 6 9 】

炭素材料の複合化は、電気化学的なリチウムの挿入脱離（放出）の繰り返し時の、体積膨張収縮による疲労を低減でき、寿命を伸ばすことが可能にする。シリコンを主成分とする合金への添加量は、リチウムの挿入脱離（放出）量の著しい低下が無い、 $1 \sim 10$ 重量% が好ましく、 $2 \sim 5$ 重量% がより好ましい。

【 0 0 7 0 】

マグネシウム金属の複合化は、リチウム二次電池を形成した場合にその電池電圧を高める効果がある。ただし、複合化するマグネシウム金属の比率を多くすると作製される電池

50

の電圧は高まるが、シリコンの比率が低下するので蓄電できる電気容量は低下する。

【0071】

また、上記微粉化したシリコン粉末、もしくはシリコン合金粉末の粒子の最表面は、急激な酸素との反応を抑えるために、2～10nm程度の薄い酸化物層で覆われているのが好ましい。酸化膜の厚みは、たとえばスキャニングマイクロオージェ分析のような表面分析装置で深さ方向の酸素元素を分析することによって、計測することができる。

【0072】

なお、本明細書において“平均粒径”とは、平均一次粒子径（凝集していない状態の平均粒径）を意味する。

【0073】

ところで、本発明のシリコンもしくはシリコン合金粒子の微結晶化または非晶質化は、前記X線回折分析のほかに、電子線回折、中性子線回折、高分解能電子顕微鏡観察などで評価することができる。

【0074】

電子線回折では、非晶質化が進んだ場合ハロー状の回折パターンが得られる。また、高分解能電子顕微鏡観察では、微細な規則領域の存在を示す縞状の格子像が観察される（縞模様が点在する）微結晶構造、あるいは縞状の格子像が観察されない迷路状模様の非晶質化の進んだ構造が観察される。

【0075】

また、X線吸収微細構造（X-ray Absorption Fine Structure 通称XAFS）分析のX線吸収端微細構造（Extended X-ray absorption fine structure 通称EXAFS）から得られる動径分布関数から中心原子からの原子間距離に関する情報を得ることができる。これにより、非晶質化が進んでいれば原子間距離の長距離秩序性が失われていることが観察されることになる。

【0076】

尚、本発明において、粒子の結晶子の大きさとはい、線源にCuK α を用いたX線回折曲線のピークの半値幅と回折角から次のScherrerの式を用いて決定できる。

【0077】

$$L_c = 0.94 / (\cos \theta) \quad (\text{Scherrerの式})$$

L_c ：結晶子の大きさ

：X線ビームの波長

：ピークの半値幅（ラジアン）

：回折線のブラッグ角

【0078】

上記式で得られる結晶子サイズは非晶質化が進めば小さくなっていく。

【0079】

なお本発明の電極材料の上記式から計算される結晶子サイズは、60nm以下であることが好ましく、30nm以下であることがより好ましい。

【0080】

非晶質化の進んだ上記材料をリチウム二次電池の負極材料に用いた場合、充放電によるリチウムの挿入・脱離（放出）の繰り返しによる膨張収縮の変化を抑制でき、繰り返し寿命が長い。

【0081】

次に、シリコン粒子及びシリコン合金粒子の製造方法について説明する。

【0082】

本発明のシリコンを主成分とするシリコン粒子は、原料のシリコンとドーピング元素の材料を所定量混合し、熔融し冷却してシリコンインゴットを形成した後、多段階の粉碎工程を通して、0.1～1.0 μ mの平均粒径となる微粉末として得ることができる。なお、上記粉碎工程の微粉碎工程に用いる粉碎装置としては、遊星ミル、振動ボールミル、コ

10

20

30

40

50

ニカルミル、チューブミル等のボールミルや、アトライタ型、サンドグライнда型、アニラーミル型、タワーミル型等のメディアミルを用いることができる。上記粉碎メディアとしてのボールの材質は、ジルコニア、ステンレススチール、スチールを用いるのが好ましい。上記ドーパントとしては、ホウ素、アンチモン、リンが好ましく、ホウ素がより好ましい。

【0083】

本発明のシリコン合金粒子は、原料のシリコンに第一の元素の金属材料、所望に応じて第二の元素の金属材料、ドーピング元素の材料を所定量混合し、熔融し溶湯を形成し、溶湯を冷却して、次いで粉末形状のシリコン合金粒子を作製する。噴霧方法としては、高圧の不活性ガスで噴霧するガスアトマイズ法、高圧水で噴霧する水アトマイズ法、等の方法

10

【0084】

上記溶湯の冷却は、急冷するのが好ましい。これは、上記熔融した溶湯の状態では、均一に溶解した状態であるので、この溶湯を急冷することで融点の異なる元素から成るシリコン合金中の組成がより均一になる。また、その冷却速度は、 $10^3 \sim 10^8 \text{ K/s}$ の範囲であることが望ましい。

【0085】

次に、シリコン合金のインゴットを形成した後、多段階の粉碎工程を通して、好ましくは 0.02 から $5.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは 0.05 から $3.0 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の平均粒径となる微粉末として得ることができる。さらに、ボールミルによる処理等で、非晶質化することができる。非晶質化用粉碎装置としては、振動ミル、遊星ミル、高速回転ミルなどが好ましい。

20

【0086】

さらに好ましい方法としては、原料とする材料を混合し熔融して溶湯を形成した後、不活性ガスで噴射して粉末を形成する方法（いわゆるガスアトマイズ法）、回転円盤状に吹きつけて粉にする方法、あるいは高圧水で噴射する方法（いわゆる水アトマイズ法）、高速回転した水流に噴霧化した金属を流し込む方法等のアトマイゼーション法（噴霧法）にて粒子粉を形成した後に、さらに微粉碎して、平均粒径が、好ましくは 0.02 から $5.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは 0.05 から $3.0 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の平均粒径となるシリコン粉末あるいはシリコン合金粉末を得る方法が挙げられる。

30

【0087】

なお、上記溶湯の噴射時に超音波をあてることによって、噴射で得られる合金粒子内部の元素組成をさらに均一にすることができる。また、上記アトマイゼーション法での冷却速度を高めることにより、非晶質化を容易にする。さらに、上記アトマイゼーション法にて得られた粉末をボールミル等の非晶質化用粉碎装置による処理等で、合金中の構成する元素の分布を均一化するとともに、合金の非晶質化を進めることができる。

【0088】

また、原料とする材料を混合し熔融して溶湯を形成した後、gun法、単ロール法、あるいは双ロール法の高い冷却速度にて得られる、粉末あるいはリボンを、さらに粉碎することによって、本発明の平均粒径が好ましくは 0.02 から $5.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは 0.05 から $3.0 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の平均粒径となるシリコン粉末あるいはシリコン合金粉末を得ることができる。もちろん、得られた粉末をボールミルによる処理等で、さらに非晶質化することができる。

40

【0089】

上記ボールミル処理では、黒鉛、アルコール、脂肪酸等の酸化防止剤を、シリコンもしくはシリコン合金の粉末へ添加して処理するのが、処理後の微粉末の酸素との反応を抑える点で好ましい。なお、黒鉛は、硬くて展性・延性に乏しいため、固まりにくく、粉碎容器への材料の付着防止の効果がある。また、化学的に安定で酸化しにくく、合金化もしにくいため上記微粉碎した負極材料粒子の表面を覆うことにより酸化を抑制できる。

【0090】

50

炭素材料やマグネシウム金属を、シリコンもしくはシリコン合金粒子に複合化する場合は、非晶質化の条件より緩やかな混合条件でボールミル等の粉碎処理を行なうのがよい。

【0091】

また、不活性ガスに高周波を印加して得られるプラズマガス中に本発明のシリコン粉末あるいはシリコン合金粉末の原料となる材料を供給して蒸発させ、非晶質化された粒子径10～100nmの微粉末を得ることができる。高周波印加の際には磁場を印加することで、プラズマを安定化することができ、さらに効率的に微粉末を得ることができる。

【0092】

上記シリコンあるいはシリコン合金の微粉末は、空气中で酸化されやすく、アルカリ性水溶液中で溶解反応が進行しやすいため、微粉末の表面を酸化物皮膜もしくは炭素皮膜で覆っておくことが好ましい。微粉碎工程をアルコール等の液体中に行なうことにより、薄い酸化物皮膜を微粉末表面に形成することができる。

10

【0093】

また、微粉碎して微粉末を取り出す前に、酸素ガスを低濃度含んだ窒素ガスあるいはアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気に出露する処理を施すことによって、薄い酸化物皮膜を表面に形成した微粉末を得ることもできる。

【0094】

ここで、窒素ガスあるいは不活性ガス中の酸素濃度は、0.01～5.0体積%の範囲が好ましく、0.05～2.0体積%の範囲がより好ましい。薄い酸化物皮膜を表面に形成した微粉末における酸素元素の重量%は、0.1～15重量%の範囲が好ましく、0.2～10重量%の範囲がより好ましく、0.2～5重量%がもっとも好ましい。

20

【0095】

本発明のシリコン粉末あるいはシリコン合金粉末に含まれる酸素元素量、酸化物量が大きいと、リチウム二次電池の電極材料に用いた場合、高い放電量、高い充放電効率は期待できない。これは、リチウムの挿入反応時にリチウムと酸化物が反応して、酸化リチウム等の不活性物に変化して、電気化学的に放出できなくなるためである。

【0096】

また、本発明のシリコン粉末あるいはシリコン合金粉末の表面を覆い、酸化防止皮膜となりえるほど十分な酸素含有量すなわち酸化物含有量がないと、容易に空气中で酸化され、電池の充放電反応に不活性な反応物を形成してしまうことになる。

30

【0097】

上記酸化防止のための炭素皮膜は、シリコンあるいはシリコン合金の粉碎または非晶質化時に、黒鉛粉末、アセチレンブラック等の微粉末炭素分を混合することによって、形成することができる。

【0098】

また、本発明のシリコン微粒子またはシリコン合金微粒子は、スパッタリング、電子ビーム蒸着、クラスターイオンビーム蒸着等の方法にて、形成することも可能である。

【0099】

また、本発明の原料としてシリコンを用いる場合には、Ca, Al, Feなどの不純物を含有しても良い。安価なリチウム二次電池の負極材料を提供するためには純度は99.99%以下が好ましく、99.9%以下がより好ましく、更に好ましくは99.6%以下がよい。

40

【0100】

図3は、本発明の電極構造体の概略断面構造を示したものである。図3の(a)において、302は電極構造体であり、この電極構造体302は、電極材料層301と集電体300とからなり、この電極材料層301は、図2の(b)もしくは図1に示すようなシリコンを主成分とする粒子(シリコンSiもしくはシリコン合金粉末)303と、導電補助材304及び結着剤305からなる。なお、図3においては、集電体300上の片面にのみ電極材料層301が設けられているが、電池の形態によっては、集電体300の両面に電極材料層が形成されていてもよい。

50

【0101】

ここで、上記導電補助材304の含有量は、5重量%以上40重量%以下が好ましく、10重量%以上30重量%以下がより好ましい。上記結着剤305の含有量は、2重量%以上20重量%以下が好ましく、5重量%以上15重量%以下がより好ましい。上記電極材料層301に含まれるシリコンを主成分とする粒子(粉末)303の含有量は、40重量%~93重量%の範囲が好ましい。

【0102】

また、導電補助材304としては、アセチレンブラックやケッチェンブラックなどの非晶質炭素や黒鉛、炭素繊維、カーボンナノチューブ等の黒鉛構造の炭素材、ニッケル、銅、銀、チタン、白金、アルミニウム、コバルト、鉄、クロムなどを用いることができるが、特に黒鉛が好ましい。上記導電補助材の形状として好ましくは、球状、フレーク状、フィラメント状、繊維状、スパイク状、針状などから選択される形状を採用することができる。さらに、異なる二種類以上の形状の粉末を採用することにより、電極材料層形成時のパッキング密度を上げて電極構造体302のインピーダンスを低減することができる。

【0103】

結着剤305の材料としては、ポリビニルアルコール、水溶性エチレン-ビニルアルコールコポリマー、ポリビニルブチラル、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロースなどの水溶性ポリマー、ポリフッ化ビリニデン、フッ化ビリニデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、スチレン-ブタジエンラバー、ポリイミド、ポリアミック酸(ポリイミド前駆体)、ポリアミドイミドが挙げられる。前記結着剤に用いる材料としては、引っ張り強度100~400MPa、伸び率40~100%の特性を有した材料が好ましく、ポリイミド、ポリアミック酸(ポリイミド前駆体)、ポリアミドイミドがより好ましい材料である。

【0104】

電極を形成する場合、上記結着剤に、電解液を吸液してゲル化するポリアクリロニトリルやポリメチルメタクリレート等の高分子材料をさらに添加して複合化することも、電解液の浸透をよくし、電極の電気抵抗を低減する点で、好ましい。

【0105】

また、集電体300は、充電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給する、あるいは放電時に発生する電流を集電する役目を担うものであることから、特に電極構造体302を二次電池の負極に適用する場合、集電体300を形成する材料としては、電気伝導度が高く、且つ、電池反応に不活性な材質が望ましい。好ましい材質としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレススチール、チタン、白金から選択される一種類以上の金属材料から成るものが挙げられる。より好ましい材料としては安価で電気抵抗の低い銅が用いられる。

【0106】

また、集電体の形状としては、板状であるが、この“板状”とは、厚みについては実用の範囲上で特定されず、厚み約100 μ m程度もしくはそれ以下のいわゆる“箔”といわれる形態をも包含する。また、板状であって、例えばメッシュ状、スポンジ状、繊維状をなす部材、パンチングメタル、エキスパンドメタル等を採用することもできる。

【0107】

次に、電極構造体302の作製手順について説明する。

【0108】

まず、本発明のシリコンを主成分とする粒子である、シリコンもしくはシリコン合金の粉末に、導電補助材粉末、結着剤305を混合し、適宜結着剤305の溶媒を添加して混練してスラリーを調製する。次いで、集電体300に調製したスラリーを塗工し、乾燥して電極材料層301を形成した後、プレス処理を施し、電極材料層301の厚みと密度を調整して電極構造体302を形成する。

【0109】

なお、上記の塗布方法としては、例えばコーター塗布方法、スクリーン印刷法が適用で

10

20

30

40

50

きる。また、溶剤を添加することなく上記主材と導電補助材 304 と結着剤 305 を、あるいは結着剤 305 を混合せずに上記負極材料と導電補助材 304 のみを、集電体上加圧成形して、電極材料層 301 を形成することも可能である。

【0110】

ここで、電極材料層 301 の密度は、電極材料層 301 の密度が大き過ぎるとリチウムの挿入時の膨張が大きくなり、集電体 300 からはがれが発生することになり、電極材料層 301 の密度が小さすぎると、電極の抵抗が大きくなるため充放電効率の低下、電池の放電時の電圧降下が大きくなる。このことから、本発明の電極材料層 301 の密度は、 $0.8 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ の範囲であることが好ましく、 $0.9 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲であることがより好ましい。

10

【0111】

なお、上記導電補助材 304 や結着剤 305 を使用せず、本発明のシリコン粒子またはシリコン合金粒子のみで形成する電極構造体 302 は、スパッタリング、電子ビーム蒸着、クラスターイオンビーム蒸着等の方法にて、集電体 300 に直接電極材料層 301 を形成することによって作製可能である。

【0112】

ただし、電極材料層 301 の厚みを厚くすると集電体 300 との界面ではがれが生じやすくなるので、上記蒸着方法は厚い電極構造体 302 を形成するには向いていない。なお、上記界面ではがれ防止のためには、集電体 300 に $1 \sim 10 \text{ nm}$ の厚みの金属層もしくは酸化物層あるいは窒化物層を設けて集電体 300 に凹凸を形成し、界面の密着性を向上させることが好ましい。より具体的な酸化物層あるいは窒化物層としては、シリコンあるいは金属の酸化物層あるいは窒化物層を用いるのが好ましい。

20

【0113】

ところで、本発明に係る二次電池は、上述した特徴を有する電極構造体を用いた負極、電解質及び正極を具備し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用したものである。

【0114】

図 4 は、このような本発明のリチウム二次電池の基本構成を示した図であり、同図において、401 は本発明の電極構造体を使用した負極、402 はイオン伝導体、403 は正極、404 は負極端子、405 は正極端子、406 は電槽（ハウジング）である。

30

【0115】

ここで、上記二次電池は、イオン伝導体 402 を負極 401 と正極 403 とではさんで積層して電極群を形成し、十分に露点が管理された乾燥空気あるいは乾燥不活性ガス雰囲気下で、この電極群を電槽に挿入した後、各電極 401、403 と各電極端子 404、405 とを接続し、電槽を密閉することによって組み立てられる。

【0116】

なお、イオン伝導体 402 として微孔性のプラスチックフィルムに電解液を保持させたものを使用する場合には、負極 401 と正極 403 の間に短絡防止のセパレータとして微孔性プラスチックフィルムをはさんで電極群を形成した後、電槽に挿入し、各電極 401、403 と各電極端子 404、405 とを接続し、電槽を密閉する前に電解液を注入して電池を組み立てる。

40

【0117】

本発明の電極材からなる電極構造体を負極に用いるリチウム二次電池は、前記負極の有益な効果で、高い充放電効率と容量及びエネルギー密度を有することになる。

【0118】

ここで、前述した本発明の電極構造体を負極に用いたリチウム二次電池の対極となる正極 403 は、少なくともリチウムイオン源であり、リチウムイオンのホスト材となる正極材料から成り、好ましくはリチウムイオンのホスト材となる正極材料から形成された層と集電体から成る。さらに該正極材料から形成された層は、リチウムイオンのホスト材となる正極材料と結着剤、場合によってはこれらに導電補助材を加えた材料から成るのが好ま

50

しい。

【0119】

本発明のリチウム二次電池に用いるリチウムイオン源でありホスト材となる正極材料としては、リチウム - 遷移金属（複合）酸化物、リチウム - 遷移金属（複合）硫化物、リチウム - 遷移金属（複合）窒化物、リチウム - 遷移金属（複合）リン酸化合物がより好ましい。上記、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物、遷移金属リン酸化合物の遷移金属元素としては、例えば、d殻あるいはf殻を有する金属元素であり、Sc, Y, ランタノイド, アクチノイド, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pb, Pt, Cu, Ag, Auが用いられ、特にCo, Ni, Mn, Fe, Cr, Tiが好適に用いられる。上記正極材料のリチウム - 遷移金属（複合）酸化物、リチウム - 遷移金属（複合）硫化物、リチウム - 遷移金属（複合）窒化物、リチウム - 遷移金属（複合）リン酸化合物、特にリチウム - 遷移金属（複合）酸化物には、リチウムLi 1.0に対して、0.001 ~ 0.01のイットリウムY元素、もしくはYとジルコニウムZrの元素を含有させることによって、結晶粒子をより細かくし、より多くのLiの放出・挿入を繰り返し安定的に行なうことを可能にすることができる。

10

【0120】

なお、上記正極活物質の形状が粉末である場合には、結着剤を用いるか、焼結あるいは蒸着させて正極活物質層を集電体上に形成して正極を作製する。また、上記正極活物質粉の導電性が低い場合には、前記電極構造体の活物質層の形成と同様に、導電補助材を混合することが適宜必要になる。上記導電補助材並びに結着剤としては、前述した本発明の電極構造体302に用いるものが同様に使用できる。

20

【0121】

ここで、上記正極に用いる集電体材料としては、電気伝導度が高く、且つ、電池反応に不活性な材質であるアルミニウム、チタン、ニッケル、白金が好ましく、具体的には、ニッケル、ステンレス、チタン、アルミニウムが好ましく、中でもアルミニウムが安価で電気伝導性が高いのでより好ましい。また、集電体の形状としては、板状であるが、この“板状”とは、厚みについては実用の範囲上で特定されず、厚み約100 μm程度もしくはそれ以下のいわゆる“箔”といわれる形態をも包含する。また、板状であって、例えばメッシュ状、スポンジ状、繊維状をなす部材、パンチングメタル、エキスパンドメタル等を採用することもできる。

30

【0122】

また、本発明のリチウム二次電池のイオン伝導体402には、電解液（電解質を溶媒に溶解させて調製した電解質溶液）を保持させたセパレータ、固体電解質、電解液を高分子ゲルなどでゲル化した固形化電解質、高分子ゲルと固体電解質の複合体、などのリチウムイオンの伝導体を使用できる。ここで、このイオン伝導体402の導電率は、25における値として、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましい。

【0123】

なお、電解質としては、例えば、リチウムイオン(Li⁺)とルイス酸イオン(BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, ClO₄⁻, CF₃SO₃⁻, BPh₄⁻ (Ph:フェニル基))からなるLiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiBPh₄, LiSbF₆, LiC₄F₉SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, Li(CF₃SO₂)₃C等の塩、及びこれらの混合塩、が挙げられる。上記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行なっておくことが望ましい。

40

【0124】

さらに電解質の溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネイト、エチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト、エチルメチルカーボネイト、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、

50

- ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキダゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフリル、又は、これらの混合液が使用できる。上記電解質の溶媒としては、エチレンカーボネート、- ブチロラクトン、ジエチルカーボネートを組み合わせたものがより高い充電電圧にも分解反応が起きにくく、より好ましい。

【0125】

なお、上記溶媒は、例えば、活性アルミナ、モレキュラーシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムなどで脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中のアルカリ金属共存下で蒸留して不純物除去と脱水をも行なうのがよい。

【0126】

また電解液の漏洩を防止するために、固体電解質もしくは固形化電解質を使用するのが好ましい。固体電解質としては、リチウム元素とケイ素元素と酸素元素とリン元素もしくはイオウ元素から成る酸化物などのガラス、エーテル構造を有する有機高分子の高分子錯体、などが挙げられる。固形化電解質としては、前記電解液をゲル化剤でゲル化して固形化したものが好ましい。

【0127】

なお、ゲル化剤としては電解液の溶媒を吸収して膨潤するようなポリマー、シリカゲルなどの吸液量の多い多孔質材料を用いるのが望ましい。また、上記ポリマーとしては、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ピニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレンコポリマーなどが用いられる。さらに、上記ポリマーは架橋構造のものがより好ましい。

【0128】

なお、二次電池内で負極401と正極403の短絡を防ぐ役割を果たすセパレータを構成するイオン伝導体402は、電解液を保持する役割を有する場合もあるため、リチウムイオンが移動できる細孔を多数有し、かつ、電解液に不溶で安定である必要がある。

【0129】

したがって、イオン伝導体402（セパレータ）としては、例えばガラス、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン、フッ素樹脂、などのマイクロポア構造あるいは不織布の材料が好適に用いられる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、又は、金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。

【0130】

次に、二次電池の形状と構造について説明する。

【0131】

本発明の二次電池の具体的な形状としては、例えば、扁平形、円筒形、直方体形、シート形などがある。又、電池の構造としては、例えば、単層式、多層式、スパイラル式などがある。その中でも、スパイラル式円筒形の電池は、負極と正極の間にセパレータを挟んで巻くことによって、電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるという特徴を有する。また、直方体形やシート形の電池は、複数の電池を収納して構成する機器の収納スペースを有効に利用することができる特徴を有する。

【0132】

次に、図5、図6を参照して、電池の形状と構造についてより詳細な説明を行なう。図5は単層式扁平形（コイン形）電池の断面図であり、図6はスパイラル式円筒型電池の断面図を表している。なお、これらの形状のリチウム二次電池は、基本的には図4と同様な構成で、負極、正極、イオン伝導体、電池ハウジング、出力端子を有している。

【0133】

図5、図6において、501と603は負極、503と606は正極、504と608は負極端子としての負極キャップまたは負極缶、505と609は正極端子としての正極缶または正極キャップ、502と607はイオン伝導体、506と610はガスカート、601は負極集電体、604は正極集電体、611は絶縁板、612は負極リード、61

10

20

30

40

50

3は正極リード、614は安全弁である。

【0134】

ここで、図5に示す扁平型(コイン型)の二次電池では、正極材料層を含む正極503と負極材料層を備えた負極501が、例えば少なくとも電解液を保持したセパレータで形成されたイオン伝導体502を介して積層されており、この積層体が正極端子としての正極缶505内に正極側から収容され、負極側が負極端子としての負極キャップ504により被覆されている。そして正極缶内の他の部分にはガスケット506が配置されている。

【0135】

また図6に示すスパイラル式円筒型の二次電池では、正極集電体604上に形成された正極(材料)層605を有する正極606と、負極集電体601上に形成された負極(材料)層602を有した負極603が、例えば少なくとも電解液を保持したセパレータで形成されたイオン伝導体607を介して対向し、多重に巻回された円筒状構造の積層体を形成している。

【0136】

当該円筒状構造の積層体が、負極端子としての負極缶608内に収容されている。また、当該負極缶608の開口部側には正極端子としての正極キャップ609が設けられており、負極缶内の他の部分においてガスケット610が配置されている。円筒状構造の電極の積層体は絶縁板611を介して正極キャップ側と隔てられている。

【0137】

正極606については正極リード613を介して正極キャップ609に接続されている。また負極603については負極リード612を介して負極缶608と接続されている。正極キャップ側には電池内部の内圧を調整するための安全弁614が設けられている。前述したように負極601の活物質層、負極603の活物質層602に、前述した本発明の負極材料微粉末からなる層を用いる。

【0138】

次に、図5、図6に示した電池の組み立て方法の一例を説明する。

(1)負極501、603と、成形した正極503、606の間に、セパレータとしてのイオン伝導体502、607を挟んで、正極缶505または負極缶608に組み込む。

(2)電解液を注入した後、負極キャップ504または正極キャップ609とガスケット506、610を組み立てる。

(3)上記(2)を、かしめる。

【0139】

これにより、電池は完成する。なお、上述したリチウム電池の材料調製、及び電池の組立ては、水分が十分除去された乾燥空気中、又は乾燥不活性ガス中で行なうのが望ましい。

【0140】

次に、このような二次電池を構成する部材について説明する。

【0141】

ガスケット506、610の材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂、各種ゴムが使用できる。なお、電池の封口方法としては、図5及び図6のようにガスケットを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法が用いられる。また、図6の絶縁板611の材料としては、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いられる。

【0142】

電池の外缶として、電池の正極缶または負極缶505、608、及び負極キャップまたは正極キャップ504、609から構成される。外缶の材料としては、ステンレススチールが好適に用いられる。外缶の他の材料としては、アルミニウム合金、チタンクラッドステンレス材、銅クラッドステンレス材、ニッケルメッキ鋼板なども多用される。

【0143】

図5の正極缶505及び図6の負極缶608は、電池ハウジング(ケース)と端子を兼

10

20

30

40

50

ねているため、上記のステンレススチールが好ましい。ただし、正極缶505または負極缶608が電池ハウジングと端子を兼用しない場合には、ステンレススチール以外にも亜鉛などの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、または、金属もしくはガラス繊維とプラスチックの複合材を用いることができる。

【0144】

電池の内圧が高まった時の安全対策としてリチウム二次電池に備えられる安全弁614としては、例えば、ゴム、スプリング、金属ボール、破裂箔などが使用できる。

【実施例】

【0145】

以下、実施例及び参考例に沿って本発明を更に詳細に説明する。

10

【0146】

〔電極材料の調製〕

まず、負極材料を調製する実施例について説明する。

【0147】

(実施例1)

粒状シリコン(純度99.6%)、塊状チタンを原子比85:15(重量比76.8:23.2)で混合し、真空下、アーク溶解装置でSi-Ti合金を調製した。次に、先にアーク溶解で得られたSi-Ti合金を単ロール法装置で溶解し、溶湯をアルゴンガスで、回転する銅製のロールに吹き付けて急冷し、Si-Ti合金を作製した。次いで、Si-Ti合金を遊星ボールミル装置にてアルゴンガス雰囲気中窒化シリコン製ボールを使用し、2時間粉碎して微粉末の電極材料を得た。

20

【0148】

(実施例2)

粒状シリコン(純度99.6%)、塊状チタン、塊状ホウ素を原子比85:15:0.85(重量比76.8:23.2:0.3)で混合し、真空下、アーク溶解装置でホウ素ドーブSi-Ti合金を調製した。次に、先にアーク溶解で得られたホウ素ドーブSi-Ti合金を単ロール法装置で溶解し、溶湯をアルゴンガスで、回転する銅製のロールに吹き付けて急冷し、ホウ素ドーブSi-Ti合金を作製した。次いで、ホウ素ドーブSi-Ti合金を遊星ボールミル装置にてアルゴンガス雰囲気中で窒化シリコン製ボールを使用し、2時間粉碎して微粉末の電極材料を得た。

30

【0149】

(実施例3)

粒状シリコン(純度99.6%)、塊状チタンを原子比85:15(重量比76.8:23.2)で混合し、真空下、アーク溶解装置でSi-Ti合金を調製した。次に、先にアーク溶解で得られたSi-Ti合金に粒状スズを原子比でSi:Sn:Ti=76.2:10.3:13.5(重量比53.3:30.5:16.05)となるように加えたものを単ロール法装置で溶解し、溶湯をアルゴンガスで、回転する銅製のロールに吹き付けて急冷し、Si-Sn-Ti合金を作製した。次いで、Si-Sn-Ti合金を遊星ボールミル装置にてアルゴンガス雰囲気中で窒化シリコン製ボールを使用し、2時間粉碎して微粉末の電極材料を得た。

40

【0150】

(実施例4)

前記実施例3において、アーク溶解で得られたSi-Ti合金に粒状スズを原子比でSi:Sn:Ti=76.4:20.0:3.6(重量比60:35:5)となるように加えたものを単ロール法装置で溶解し、溶湯をアルゴンガスで、回転する銅製のロールに吹き付けて急冷し、Si-Sn-Ti合金を作製した。それ以外は実施例3と同様にして、Si-Sn-Ti合金の微粉末の電極材料を得た。

【0151】

(実施例5)

シリコン、スズ、アルミニウムを原子比で74.0:19.4:6.6(重量比で60

50

：35：5）を混合し、単ロール法装置で溶解し、溶湯をアルゴンガスで、回転する銅製のロールに吹き付けて急冷し、Si-Sn-Al合金粉末を得た。次いで、得られたSi-Sn-Al合金粉末をさらに遊星ボールミル装置にてアルゴンガス雰囲気中で窒化シリコン製ボールを使用し、2時間粉碎して微粉末の電極材料を得た。

【0152】

（実施例6）

シリコン、亜鉛、アルミニウムが原子比で69.0：27.6：0.4（重量比で50.5：47.1：2.4）を混合し、アルゴンガス雰囲気下で熔融し溶湯をアルゴンガスで噴射するガスアトマイゼーション法で、Si-Zn-Al合金粉末を得た。次に、得られたSi-Zn-Al合金粉末を、ジルコニアビーズを用いたメディアミル装置にて、イソプロピルアルコール中で粉碎し、平均粒径0.3μmのSi-Zn-Al合金微粉末の電極材料を得た。さらに、得られたSi-Zn-Al合金微粉末を遊星ボールミル装置にてアルゴンガス雰囲気中で窒化シリコン製ボールを使用し、2時間粉碎して微粉末の電極材料を得た。

10

【0153】

（参考例1）

シリコン、アルミニウム、銅が原子比で73.5：21.9：4.6（重量比で70：20：10）を混合し、単ロール法装置で溶解し、溶湯をアルゴンガスで、回転する銅製のロールに吹き付けて急冷し、Si-Al-Cu合金粉末を得た。次いで、得られたSi-Al-Cu合金粉末をさらに遊星ボールミル装置にてアルゴンガス雰囲気中で窒化シリコン製ボールを使用し、2時間粉碎してSi-Al-Cu合金微粉末の電極材料を得た。

20

【0154】

（実施例7）

前記実施例6のガスアトマイゼーション法にて、シリコン、スズ、アルミニウム、チタンが原子比で84.1：11.5：0.4：4.0（重量比で59.8：35.0：0.2：5.0）のSi-Sn-Al-Ti合金粉末を得る以外は、実施例6と同様の操作にて、Si-Sn-Al-Ti合金微粉末の電極材料を得た。

【0155】

（実施例8）

シリコン、スズ、亜鉛を原子比で81.0：16.2：2.8（重量比で51.9：43.9：4.2）を混合し、アルゴンガス雰囲気下で熔融し溶湯を形成した後、溶湯を高圧水で噴射する水アトマイゼーション法で、Si-Sn-Zn合金粉末を得た。次に、ジルコニアボールを用いたメディアミル装置で、得られたSi-Sn-Zn合金粉末をイソプロピルアルコール中で粉碎し、平均粒径0.3μmのSi-Sn-Zn合金微粉末を得た。次いで、得られたSi-Sn-Zn合金微粉末をさらに遊星ボールミル装置にてアルゴンガス雰囲気中で窒化シリコン製ボールを使用し2時間粉碎して、微粉末の電極材料を得た。

30

【0156】

（参考例2）

前記実施例5の単ロール法装置にて、シリコン、スズ、銀が原子比で81.8：17.1：1.1（重量比で63：35：2）のSi-Sn-Ag合金粉末を得る以外は、実施例5と同様の操作にて、Si-Sn-Ag合金微粉末の電極材料を得た。

40

【0157】

（参考例3）

前記実施例8の水アトマイゼーション法にて、シリコン、スズ、亜鉛、チタンが原子比で82.7：11.3：2.0：4.0（重量比で58.0：33.9：3.3：4.8）のSi-Sn-Zn-Ti合金粉末を得る以外は、実施例5と同様の操作にて、Si-Sn-Zn-Ti合金微粉末の電極材料を得た。

【0158】

（実施例9）

50

前記実施例 5 と同様にして、シリコン、スズ、ホウ素を重量比で 62 : 36 : 2 に混合し、単ロール法装置で溶解し、溶湯をアルゴンガスで、回転する銅製のロールに吹き付けて急冷し、Si - Sn - B 合金粉末を得た。次いで、得られた Si - Sn - B 合金粉末をさらに遊星ボールミル装置にてアルゴンガス雰囲気中で窒化シリコン製ボールを使用し、2 時間粉碎して微粉末の電極材料を得た。

【0159】

(実施例 10)

前記実施例 9 と同様にして、シリコン、スズ、アンチモンを重量比で 58 : 34 : 8 に混合し、単ロール法装置で Si - Sn - Sb 合金粉末を得る以外は、実施例 9 と同様の操作で、Si - Sn - Sb 合金微粉末の電極材料を得た。

10

【0160】

(実施例 11)

前記実施例 9 と同様にして、シリコン、スズ、アンチモン、ホウ素を重量比で 60 : 35 : 4 : 1 に混合し、単ロール法装置で Si - Sn - Sb - B 合金粉末を得る以外は、実施例 9 と同様の操作で、Si - Sn - Sb - B 合金微粉末の電極材料を得た。

【0161】

(実施例 12)

前記実施例 9 と同様にして、シリコン、スズ、銅、ホウ素を重量比で 59 : 34 : 5 : 2 に混合し、単ロール法装置で Si - Sn - Cu - B 合金粉末を得る以外は、実施例 9 と同様の操作で、Si - Sn - Cu - B 合金微粉末の電極材料を得た。

20

【0162】

(実施例 13)

前記実施例 9 と同様にして、シリコン、スズ、アルミニウム、ホウ素を重量比で 59 : 34 : 5 : 2 に混合し、単ロール法装置で Si - Sn - Al - B 合金粉末を得る以外は、実施例 9 と同様の操作で、Si - Sn - Al - B 合金微粉末の電極材料を得た。

【0163】

(実施例 14)

前記実施例 9 と同様にして、シリコン、スズ、アルミニウム、アンチモンを重量比で 56 : 33 : 4 : 7 に混合し、単ロール法装置で Si - Sn - Al - Sb 合金粉末を得る以外は、実施例 9 と同様の操作で、Si - Sn - Al - Sb 合金微粉末の電極材料を得た。

30

【0164】

(実施例 15)

前記実施例 9 と同様にして、シリコン、スズ、アルミニウム、アンチモン、ホウ素を重量比で 58 : 34 : 5 : 2 : 1 に混合し、単ロール法装置で Si - Sn - Al - Sb - B 合金粉末を得る以外は、実施例 9 と同様の操作で、Si - Sn - Al - Sb - B 合金微粉末の電極材料を得た。

【0165】

(参考例 4)

平均粒径 10 μ の純度 99.6 重量% のシリコン粉末を、ジルコニアボールを用いたメディアミル装置で、イソプロピルアルコール中で粉碎し、平均粒径 0.3 μ m のシリコン微粉末を得た。次いで、遊星ボールミル装置にてアルゴンガス雰囲気中で窒化シリコン製ボールを使用し、2 時間粉碎してシリコン微粉末の電極材料を得た。

40

【0166】

(参考例 5)

粒状シリコン (純度 99.6 重量%)、塊状チタンを原子比 65 : 35 (重量比 52 : 48) で混合し、先ず、真空下、アーク溶解装置で Si - Ti 合金を調製した。次に、先にアーク溶解で得られた Si - Ti 合金を単ロール法装置で溶解し、溶湯をアルゴンガスで、回転する銅製のロールに吹き付けて急冷し、Si - Ti 合金を作製した。次いで、得られた Si - Ti 合金を遊星ボールミル装置にてアルゴンガス雰囲気中窒化シリコン製ボールを使用し、2 時間粉碎して微粉末の電極材料を得た。

50

【0167】

なお、上記シリコンとチタンの組成では溶融した液体状態で一部分溶け合う、すなわち濃度の異なる液体が存在する組成で、固体状態で $TiSi_2$ が晶出しやすい組成である。

【0168】

(参考例6)

粒状シリコン(純度99.6重量%)、粒状ニッケルを原子比 $Si: Ni = 65.9: 34.1$ (重量比48:52)で混合し、真空下、アーク溶解装置で $Si-Ni$ 合金を調製した。次に、先にアーク溶解で得られた $Si-Ni$ 合金を単ロール法装置で溶解し、溶湯をアルゴンガスで、回転する銅製のロールに吹き付けて急冷し、 $Si-Ni$ 合金を作製した。次いで、得られた $Si-Ni$ 合金を遊星ボールミル装置にてアルゴンガス雰囲気中窒化シリコン製ボールを使用し2時間粉碎して、微粉末の電極材料を得た。

10

【0169】

なお、シリコンとニッケルは各種金属間化合物($NiSi_2$, $NiSi$, Ni_2Si_3 , Ni_2Si など)を形成することが知られており、上記シリコンとニッケルの組成では、 Si_2Ni が形成されやすい組成である。

【0170】

次に、実施例1～実施例15及び参考例1～参考例6で得られた電極材料を分析した結果について説明する。

【0171】

上記シリコン合金の電極材料の分析は、リチウム二次電池の負極の性能を左右すると考えられるシリコン結晶の微結晶あるいは非晶質化、合金を形成する他元素の結晶の微結晶あるいは非晶質化、合金内の元素分布の観点から、分析した。

20

【0172】

リチウム二次電池の負極材料に適する本発明のシリコン合金の結晶構造は、リチウムを蓄える性能が低いと思われるシリコンの金属間化合物が少ないこと、合金を形成する各元素の結晶が微結晶、もしくは非晶質化が進んだ結晶構造であること、合金内の元素の分布が偏在することが少なくより均一に分布していること、が挙げられる。

【0173】

分析手法は、X線回折分析、透過電子顕微鏡による観察、エネルギー分散型X線分光(energy dispersive X-ray spectroscopy 通称EDXS)分析、電子線回折分析等を用いた。

30

【0174】

ここで、金属間化合物の形成は、X線回折あるいは電子線回折のパターンから確認することができる。また、結晶が微結晶あるいは非晶質化が進行した場合には、X線回折ピークの半価幅がブロードになり前記Scherrerの式から算出される結晶子サイズが小さくなる、また、電子線回折パターンがリングパターンからハローパターンになる、透過電子顕微鏡による高分解能観察からは結晶格子の微細な縞模様あるいは迷路状の模様が観察される。

【0175】

さらに、合金内の元素の分布が偏在することが少なくより均一に分布している場合には、透過電子顕微鏡観察(特に暗視野像)で合金粒子内の濃淡の偏在が少ない像として観察され、透過電子顕微鏡と組み合わせたEDXS分析による元素マッピングでは粒子内の元素分布の偏りが少なく観察される。

40

【0176】

先ず、実施例1～実施例15及び参考例1～3で得られた電極材料の結晶構造の分析評価では、X線回折ピークの半価幅がブロードで、透過電子顕微鏡観察で微細な縞模様あるいは迷路状の模様が観察された。このことから、いずれの実施例も微結晶あるいは非晶質化が進んだ構造の材料であることがわかった。なお、X線回折の測定結果からScherrer結晶子サイズを求めたところ、いずれも7～40nmの範囲であった。

【0177】

50

実施例 1 ~ 実施例 15 及び参考例 1 ~ 3 で得られた電極材料の元素分布に関する E D X S 分析では、合金粒子内での元素の偏りは少なく、図 1 の (a) あるいは (b) の模式図のように、ほぼ均一に分布していることがわかった。実施例 1 ~ 15 及び参考例 1 ~ 3 でのシリコンの金属間化合物の検出は、X 線回折と透過電子顕微鏡での制限視野電子線回折によって、実施例の 1 ~ 4、7、12、参考例 1、3 のチタンあるいは銅を含む合金に、ごく少量であるが観察された。

【 0 1 7 8 】

一方、参考例 5 及び 6 で得られた電極材料の結晶構造の分析評価では、X 線回折ピークの半価幅が先の実施例 1 ~ 15 及び参考例 1 ~ 3 の場合に比べて狭く、透過電子顕微鏡観察で規則的領域の大きい縞模様が観察された。X 線回折のピークパターン及び制限視野電子線回折パターンから、参考例 5 では、 $TiSi_2$ の金属間化合物が、参考例 6 では $NiSi_2$ の金属間化合物が確認された。

10

【 0 1 7 9 】

また、参考例 5 及び 6 の透過電子顕微鏡観察（特に暗視野像）ではいずれも合金粒子内で濃淡の偏在の大きい像が観察され、透過電子顕微鏡と組み合わせた E D X S 分析による元素マッピングからも、粒子内には、上記チタンあるいはニッケルの元素の偏在が確認された。

【 0 1 8 0 】

次に、以下のように前述の手順で得られた各種シリコンまたはシリコン合金の微粉末を用いて電極構造体を作製し、この電極構造体のリチウム挿入脱離の性能を評価した。

20

【 0 1 8 1 】

まず、前述の手順で得られた各種シリコンまたはシリコン合金の微粉末 66.5 重量%と、導電補助材として、扁平な黒鉛粉末（具体的には、直径が約 $5\mu m$ で厚みが約 $1\mu m$ の略円板状の黒鉛粉末）10.0 重量%と、黒鉛粉末（略球形であってその平均粒径は $0.5 \sim 1.0\mu m$ ）6.0 重量%と、アセチレンブラック（略球形であって、その平均粒径は $4 \times 10^{-2}\mu m$ ）4.0 重量%と、結着剤（バインダー）としてのポリビニルアルコール 10.5 重量%及びカルボキシメチルセルロースナトリウム 3.0 重量%とを混合し、水を添加して混練し、スラリーを調製した。

【 0 1 8 2 】

次に、そのように調製したスラリーを、 $15\mu m$ 厚の電界銅箔（電気化学的に製造された銅箔）の上にコーターで塗布し、乾燥させ、ロールプレスにて厚みを調製し、厚み $25\mu m$ の活物質層の電極構造体を作製した。そして、その電極構造体を $2.5cm \times 2.5cm$ のサイズに切り出し、銅タブを溶接してシリコン電極とした。

30

【 0 1 8 3 】

〔リチウム吸蔵放出量の評価手順〕

次に、厚み $100\mu m$ のリチウム金属箔を銅箔に圧着することにより、リチウム電極を作製した。次に、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを 3 : 7 の体積比で混合して得た有機溶媒に $LiPF_6$ の塩を 1 M（モル/リットル）溶解させて、電解液を調製した。

【 0 1 8 4 】

そして、この電解液を $25\mu m$ 厚の多孔質ポリエチレンフィルムにしみ込ませ、該フィルム的一方の面には上述したシリコン電極を配置し、他方の面には上述したリチウム電極を配置して、これらの電極でポリエチレンフィルムを挟み込むようにした。次に、平坦性を出すために両側からガラス板で挟み込み、さらにアルミラミネートフィルムにて被覆して評価用セルを作製した。

40

【 0 1 8 5 】

なお、このアルミラミネートフィルムは、最も外側の層がナイロンフィルムで、真ん中の層が $20\mu m$ 厚のアルミニウム箔で、内側の層がポリエチレンフィルムである、3 層構成のフィルムを使用した。なお、各電極の引き出し端子部分はラミネートせず融着して密封した。

50

【0186】

そして、上記電極構造体の負極としての機能を評価するために、リチウムの挿入脱離サイクル試験（充放電サイクル試験）を行った。

【0187】

即ち、リチウム電極はアノードにし、シリコン電極はカソードにして上述の評価用セルを充放電装置に接続し、まずは電流密度 0.112 mA/cm^2 （シリコン電極の活物質層 1 g 当たり 70 mA 、つまり 70 mA / 電極層重量 g ）で評価用セルを放電させてリチウムをシリコン電極層に挿入した。次いで、電流密度 0.32 mA/cm^2 （ 200 mA / 電極層重量 g ）で評価用セルを充電し、リチウムをシリコン層から脱離してシリコン電極層重量、あるいはシリコン粉末もしくはシリコン合金粉末当たりのリチウムの挿入脱離に伴う電気量を、電圧範囲 $0 - 1.2 \text{ V}$ の範囲で評価した。

10

【0188】

上記電極構造体のリチウム挿入脱離の性能評価結果は、次のとおりであった。

【0189】

まず、第1回目と10回目のリチウムの挿入に伴う電気量に対するリチウム放出に伴う電気量の比（効率）を評価した結果、参考例5及び参考例6においては1回目の効率が85%程度で10回目の効率が98%以下であったのに対して、本発明の実施例1～9及び参考例1～3の電極材料から作製した電極においては1回目の効率が約90%以上で10回目の効率が99.5%以上であった。

【0190】

20

参考例5及び参考例6の電極材料にて作製した電極におけるリチウム放出電気量は、第10回目では第1回目の87%以下まで低下した。しかし、本実施例の電極材料にて作製した電極のリチウム放出電気量は、第10回でも第1回のほぼ100%を維持していた。

【0191】

参考例4のシリコン粉末を使用した電極では、第1回目と第10回目のリチウムの挿入脱離効率は、それぞれ、89%と98%であったが、リチウム放出電気量に関しては第10回目では第1回目の70%まで低下した。

【0192】

なお、第1回目のリチウム放出に伴う電気量は、次の通りであった。実施例1～15及び参考例1～3のシリコン合金微粉末の電極材料から作製した電極では、いずれも（集電体重量を除いた）電極層重量あたり $1400 \sim 1800 \text{ mAh/g}$ の電気量を示した。参考例4のシリコン微粉末から作製した電極では、電極層重量あたり 2000 mAh/g のリチウム放出電気量を示した。参考例5及び参考例6のシリコン合金微粉末から作製した電極では、 400 mAh/g 以下のリチウム放出電気量しか示さなかった。

30

【0193】

本実施例にて作製したシリコン合金電極は、サイクル寿命が長くなり、黒鉛から作製される電極の約4～6倍の電気量（電極層重量当たりの電気量）を蓄え、放出できることが分かった。

【0194】

なお、実施例4, 5, 9～15、参考例1, 2に関して、作製された合金粉末のボールミル処理前後のX線回折分析による回折角 $2\theta = 28.4^\circ$ 付近のシリコンに関連するピークの半価幅と、ボールミル処理後の合金微粉末を用いて作製された電極の電気化学的Liの挿入脱離反応を行なった際の第1回目の挿入に対する脱離（放出）効率並びにLi放出に伴う電気量を表1にまとめた。

40

【0195】

【表 1】

実施例	合 金 種	処理前 半価幅 (°)	処理後 半価幅 (°)	第 1 回の 効率%	Li 放出電気量 (mAh/g)
4	S i - S n - T i	0.104	0.632	91.0	1350
5	S i - S n - A l	0.131	0.242	90.8	1470
(参考例1)	S i - A l - C u	0.118	0.389	91.2	1600
(参考例2)	S i - S n - A g	0.096	0.620	91.0	1500
9	S i - S n - B	0.154	0.602	92.0	1500
10	S i - S n - S b	0.094	0.296	92.0	1550
11	S i - S n - S b - B	0.119	1.138	91.5	1550
12	S i - S n - C u - B	0.162	0.352	91.5	1600
13	S i - S n - A l - B	0.113	0.288	90.8	1600
14	S i - S n - A l - S b	0.099	0.285	91.2	1550
15	S i - S n - A l - S b - B	0.202	0.227	90.8	1550

10

【 0 1 9 6 】

上記表 1 の結果から第 1 回目のリチウムの挿入に対する脱離（放出）効率が極めて高いこと、電極層重量あたりの L i 放出に伴う電気量も極めて高いことがわかった。また、ボールミル処理によって非晶質化を進めることができるが、ホウ素を高濃度で添加した合金は大方、ボールミル処理前でも X 線回折チャートのシリコンにかかわるピークの半価幅が広く、非晶質化が促進しやすいことが確認された。なお、経験的データより、非晶質化が促進した負極材料を用いたリチウム二次電池は、充放電の繰り返し寿命が長いことがわ

20

【 0 1 9 7 】

次に、電極層の抵抗を評価した。

【 0 1 9 8 】

実施例 1 ～ 1 5 及び参考例 1 ～ 3 までの電極材料をそれぞれ使用し、前記電極構造体の作製と同様な手順でスラリーを調製し、ポリエステルシート上にスラリーを塗布し乾燥後、ロールプレス機でプレスして電極層のサンプルを調製した。上記方法にて調製した電極層を四端針測定法にてシート抵抗を測定したところ、いずれの場合もホウ素をドーピングした電極材料から形成した電極層は、ホウ素をドーピングしていないものよりもシート抵抗値が低い結果となった。

30

【 0 1 9 9 】

次に、本発明の実施例 1 6 として二次電池を作製した。

【 0 2 0 0 】

(実施例 1 6)

本実施例では、本発明の負極材料を用いて集電体の両面に電極層を設けた電極構造体を作製し、作製した電極構造体を負極として使用して、図 6 に示した断面構造の 1 8 6 5 0 サイズ（直径 1 8 m m × 高さ 6 5 m m ）のリチウム二次電池を作製した。

40

【 0 2 0 1 】

(1) 負極 6 0 3 の作製

実施例 1 ～ 1 5 及び参考例 1 ～ 3 の電極材料としてのシリコン合金微粉末をそれぞれ用いて、シリコン合金の微粉末 6 9 重量 % と、導電補助材として、扁平な黒鉛粉末（具体的には、直径が約 5 μ m で厚みが約 1 μ m の略円板状の黒鉛粉末） 1 0 重量 % と、黒鉛粉末（略球形であってその平均粒径は 0 . 5 ～ 1 . 0 μ m ） 6 重量 % と、アセチレンブラック（略球形であって、その平均粒径は 4 × 1 0 ⁻² μ m ） 4 重量 % と、結着剤（バインダー）としての固形分 1 4 % の濃度のポリアミク酸（ポリイミド前駆体）の N - メチル - 2 - ピロリドン溶液を固形分換算で 1 1 重量 % を、混合し、N - メチル - 2 - ピロリドンを

50

添加して混練し、スラリーを調製した。次に、そのように調製したスラリーを、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 厚の電界銅箔（電気化学的に製造された銅箔）の両面にコーターで塗布し、乾燥させ、ロールプレスにて厚みを調製し、厚み $25\text{ }\mu\text{m}$ の活物質層の電極構造体を作製した。先の手順で得られた電極構造体を所定の大きさに切断し、ニッケルリボンのリードをスポット溶接で上記電極に接続し、負極603を得た。

【0202】

（2）正極606の作製

(a) クエン酸リチウムと硝酸コバルトを1：3のモル比で混合し、クエン酸を添加してイオン交換水に溶解した水溶液を、200 空気気流中に噴霧して、微粉末のリチウム・コバルト酸化物の前駆体を調製した。

10

(b) 上記(a)で得られたリチウム・コバルト酸化物の前駆体を、更に、酸素気流中で、850 で熱処理した。

(c) 上記(b)において調製したリチウム・コバルト酸化物92重量%に、黒鉛粉3重量%とポリフッ化ビリニデン粉5重量%を混合した後、N-メチル-2-ピロリドンを添加してスラリーを作製した。

(d) 上記(c)で得られたスラリーを、厚み20ミクロンのアルミニウム箔の集電体604の両面に塗布乾燥した後、ロールプレス機で片側の正極活物質層の厚みを90ミクロンに調整した。さらに、アルミニウムのリードを超音波溶接機で接続し、150 で減圧乾燥して正極606を作製した。

【0203】

20

（3）電解液の作製手順

(a) 十分に水分を除去したエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを、体積比3：7で混合した溶媒を調製した。

(b) 上記(a)で得られた溶媒に、六フッ化リン酸リチウム塩（ LiPF_6 ）を1M（モル/リットル）溶解したものを電解液として用いた。

【0204】

（4）セパレータ607

厚み25ミクロンのポリエチレンの微孔性フィルムをセパレータとして用いた。

【0205】

（5）電池の組み立て

30

組み立ては、露点-50 以下の水分を管理した乾燥雰囲気下で全て行なった。

(a) 負極603と正極606の間にセパレータ607を挟み、セパレータ/正極/セパレータ/負極/セパレータの構成になるようにうず巻き状に巻いて、ステンレススチール材の負極缶608に挿入した。

(b) 次に、負極リード612を負極缶608の底部にスポット溶接で接続した。負極缶の上部にネッキング装置でくびれを形成し、ポリプロピレン製のガスケット610付の正極キャップ609に正極リード613をスポット溶接機で溶接した。

(c) 次に、電解液を注入した後、正極キャップをかぶせ、かしめ機で正極キャップと負極缶をかしめて密閉し電池を作製した。

【0206】

40

尚、この電池は負極の容量を正極に比べて大きくした正極容量規制の電池とした。

【0207】

（6）評価

それぞれの電池について、充放電を行ない、放電容量を計測した。

【0208】

その結果、実施例1～実施例15及び参考例1～3までの電極材料から形成した電極構造体を負極に用いたリチウム二次電池の放電容量はいずれも2800mAhを越えるもので平均作動電圧は3.3Vであった。

【0209】

（実施例17）

50

本実施例では、本発明の負極材料を用いて集電体の両面に電極層を設けた電極構造体を作製し、作製した電極構造体を負極として使用して、図6に示した断面構造の18650サイズ（直径18mm × 高さ65mm）のリチウム二次電池を作製した。

【0210】

（1）負極603の作製

シリコン、スズ、ホウ素を重量比で74.5 : 25.0 : 0.5を混合し、アルゴンガス雰囲気下で熔融し溶湯を形成した後、溶湯を高速回転した水流にアルゴンガスで噴霧化した金属を流し込む方法で、Si-Sn-B合金粉末を得た。次に、ジルコニアボールを用いたメディアミル装置で、得られたSi-Sn-B合金粉末をイソプロピルアルコール中で粉砕し、平均粒径0.3μmのSi-Sn-B合金微粉末を得た。次いで、得られたSi-Sn-B合金微粉末をさらにアトライターにてアルゴンガス雰囲気中でステンレス製ボールを使用し2時間粉砕して、さらに、Si-Sn-B合金微粉末重量100部に対して、黒鉛粉末2部、炭素繊維1部、多層カーボンナノチューブ1部を添加し粉砕し、炭素材料を複合化したシリコン合金微粉末の電極材料を得た。

10

【0211】

次いで、得られた炭素材料を複合化したシリコン合金微粉末69重量%と、導電補助材として、扁平な黒鉛粉末（具体的には、直径が約5μmで厚みが約1μmの略円板状の黒鉛粉末）10重量%と、黒鉛粉末（略球形であってその平均粒径は0.5~1.0μm）10重量%と、固形分14%の濃度のポリアミック酸（ポリイミド前駆体）のN-メチル-2-ピロリドン溶液を固形分換算で11重量%を、混合し、N-メチル-2-ピロリドンを添加して混練し、スラリーを調製した。次に、そのように調製したスラリーを、10μm厚の電界銅箔（電気化学的に製造された銅箔）の両面にコーターで塗布し、乾燥させ、ロールプレスにて厚みを調製し、厚み25μmの活物質層の電極構造体を作製した。先の手順で得られた電極構造体を所定の大きさに切断し、ニッケルリボンのリードをスポット溶接で上記電極に接続し、200℃で減圧乾燥して負極603を得た。

20

【0212】

（2）正極606の作製

(a) クエン酸リチウムと硝酸コバルトを1 : 3のモル比で混合し、クエン酸を添加してイオン交換水に溶解した水溶液を、200℃空気気流中に噴霧して、微粉末のリチウム-コバルト酸化物の前駆体を調製した。

(b) 上記(a)で得られたリチウム-コバルト酸化物の前駆体を、更に、酸素気流中で、850℃で熱処理した。

(c) 上記(b)において調製したリチウム-コバルト酸化物93重量%に、黒鉛粉3重量%と、炭素繊維1重量%とを混合し、ポリアミック酸（ポリイミド前駆体）の固体成分3重量%となるようにポリアミック酸のN-メチル-2-ピロリドン溶液を添加して、スラリーを作製した。

(d) 上記(c)で得られたスラリーを、厚み17ミクロンのアルミニウム箔の集電体604の両面に塗布乾燥した後、ロールプレス機で片側の正極活物質層の厚みを90ミクロンに調整した。さらに、アルミニウムのリードを超音波溶接機で接続し、200℃で減圧乾燥して正極606を作製した。

30

40

【0213】

上記、負極と正極の作製と厚み17μmのミクロポアのポリエチレンフィルムをセパレータに用いた以外は、実施例16と同様にして、電池を作製した。

【0214】

定電流-定電圧充電（最大電圧4.2V）で充放電試験を行なった結果、放電容量はいずれも3400mAhを越えるもので平均作動電圧は3.3Vであった。また、得られた電池の充放電の繰り返し試験の結果から、炭素材料を複合化した負極材料を用いた電池では、炭素材料を複合化しないものに比べて、1.5倍以上の充放電の繰り返し寿命が得られることがわかった。

【0215】

50

(実施例 1 8)

下記(1)負極の作製を除いて、実施例 1 7と同様にして、図 6 に示した断面構造の 1 8 6 5 0 サイズ(直径 1 8 mm × 高さ 6 5 mm)のリチウム二次電池を作製した。

(1)負極 6 0 3 の作製

シリコン、スズ、ホウ素を重量比で 7 4 . 5 : 2 5 . 0 : 0 . 5 を混合し、アルゴンガス雰囲気下で溶融し溶湯を形成した後、溶湯を高圧水で噴霧する水アトマイズ法で、Si - Sn - B 合金粉末を得た。次に、ジルコニアボールを用いたメディアミル装置で、得られた Si - Sn - B 合金粉末をイソプロピルアルコール中で粉砕し、平均粒径 0 . 3 μm の Si - Sn - B 合金微粉末を得た。

【0 2 1 6】

次いで、得られた Si - Sn Si - Sn - B 合金微粉末をさらにアトライターにてアルゴンガス雰囲気中でステンレス製ボールを使用し 2 時間粉砕して、さらに、Si - Sn - B 合金微粉末重量 1 0 0 部に対して、黒鉛粉末 3 部、炭素繊維 2 部、金属マグネシウム粉末 3 0 部を添加し粉砕し、炭素材料とマグネシウム金属を複合化したシリコン合金微粉末の電極材料を得た。なお、X 線回折分析の結果、得られた合金微粒子には、金属マグネシウムのピークが観察された。

【0 2 1 7】

次いで、得られた炭素材料を複合化したシリコン合金微粉末 6 9 重量%と、導電補助材として、扁平な黒鉛粉末(具体的には、直径が約 5 μm で厚みが約 1 μm の略円板状の黒鉛粉末)1 0 重量%と、黒鉛粉末(略球形であってその平均粒径は 0 . 5 ~ 1 . 0 μm) 1 0 重量%と、固形分 1 4 % の濃度のポリアミック酸(ポリイミド前駆体)の N - メチル - 2 - ピロリドン溶液を固形分換算で 1 1 重量%を、混合し、N - メチル - 2 - ピロリドンを添加して混練し、スラリーを調製した。

【0 2 1 8】

次に、そのように調製したスラリーを、1 0 μm 厚の電界銅箔(電気化学的に製造された銅箔)の両面にコーターで塗布し、乾燥させ、ロールプレスにて厚みを調製し、厚み 2 5 μm の活物質層の電極構造体を作製した。先の手順で得られた電極構造体を所定の大きさに切断し、ニッケルリボンのリードをスポット溶接で上記電極に接続し、2 0 0 で減圧乾燥して負極 6 0 3 を得た。

【0 2 1 9】

その他は、実施例 1 7と同様にして作製した電池を定電流 - 定電圧充電(最大電圧 4 . 2 V)で充放電試験を行なった結果、放電容量はいずれも 3 0 0 0 m A h を越えるもので平均作動電圧は 3 . 5 V であった。

【0 2 2 0】

(実施例 1 9)

下記(2)の正極の作製と下記(3)の電解液の使用を除いて、実施例 1 7と同様にして、図 6 に示した断面構造の 1 8 6 5 0 サイズ(直径 1 8 mm × 高さ 6 5 mm)のリチウム二次電池を作製した。

【0 2 2 1】

(2)正極 6 0 6 の作製

(a) クエン酸リチウムと硝酸コバルトを 1 : 3 のモル比で混合し、クエン酸リチウムの Li 元素に対して、0 . 1 モル比のと硝酸イットリウム $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ と、Li 元素に対して 0 . 4 モル比のオキシ酢酸ジルコニウム $ZrO(CH_3COO)_2$ と、クエン酸を添加して、イオン交換水に溶解した水溶液を、2 0 0 空気気流中に噴霧して、微粉末のリチウム - コバルト酸化物の前駆体を調製した。

(b) 上記(a)で得られたイットリウム元素とジルコニウム元素含有のリチウム - コバルト酸化物の前駆体を、更に、酸素気流中で、8 5 0 で熱処理した。

(c) 上記(b)において調製したイットリウム元素とジルコニウム元素含有のリチウム - コバルト酸化物 9 2 重量%に、黒鉛粉 3 重量%とポリフッ化ピリニデン粉 5 重量%を混合した後、N - メチル - 2 - ピロリドンを添加してスラリーを作製した。

(d) 上記(c)で得られたスラリーを、厚み20ミクロンのアルミニウム箔の集電体604の両面に塗布乾燥した後、ロールプレス機で片側の正極活物質層の厚みを90ミクロンに調整した。さらに、アルミニウムのリードを超音波溶接機で接続し、150で減圧乾燥して正極606を作製した。

【0222】

(3) 電解液の作製手順

(a) 十分に水分を除去したエチレンカーボネートと - ブチロラクトンとジエチルカーボネートとを、体積比1.5:1.5:7で混合した溶媒を調製した。

(b) 上記(a)で得られた溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム塩(LiBF₄)を1.5M(モル/リットル)溶解したものを電解液として用いた。

10

【0223】

上記操作以外は、実施例17と同様にして作製した電池を定電流-定電圧充電(最大電圧4.4V)で充放電試験を行なった結果、放電容量はいずれも3700mAhを越えるもので平均作動電圧は3.3Vであった。

【図面の簡単な説明】

【0224】

【図1】本発明のシリコン合金粒子の模式断面図。

【図2】真性シリコン、p型シリコン、n型シリコンへリチウムイオンが挿入する反応を説明するための図。

【図3】本発明のリチウム二次電池の負極材料微粉末から成る電極構造体の一実施態様の断面を模式的に示す概念図。

20

【図4】本発明の二次電池(リチウム二次電池)の一実施態様の断面を模式的に示す概念図。

【図5】単層式扁平形(コイン形)電池の断面図。

【図6】スパイラル式円筒型電池の断面図。

【符号の説明】

【0225】

- 100 シリコン合金の粒子
- 101 シリコンの微結晶群
- 102 第一の元素の微結晶群
- 103 第二の元素の微結晶群
- 301 電極材料層
- 302 電極構造体
- 303 負極材料微粉末
- 304 導電補助剤
- 305 結着剤
- 401、501、603 負極
- 403、503、606 正極
- 402、502、607 イオン伝導体
- 404 負極端子
- 405 正極端子
- 406 電槽(電池ハウジング)
- 506 負極キャップ
- 505 正極缶
- 506、610 ガスケット
- 601 負極集電体
- 602 負極活物質層
- 604 正極集電体
- 605 正極活物質層
- 608 負極缶(負極端子)

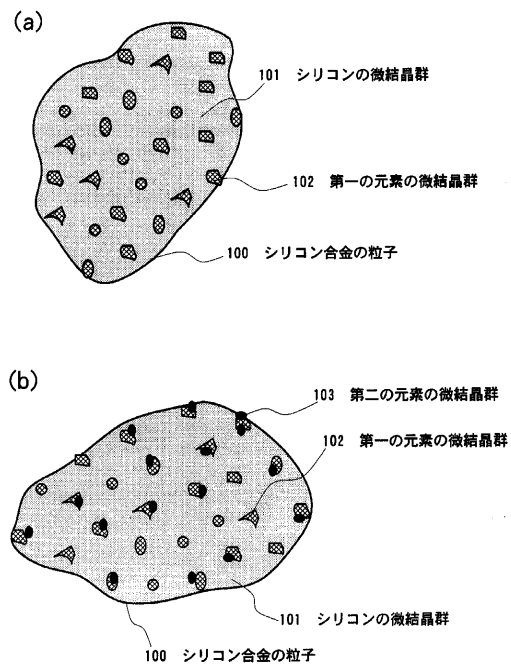
30

40

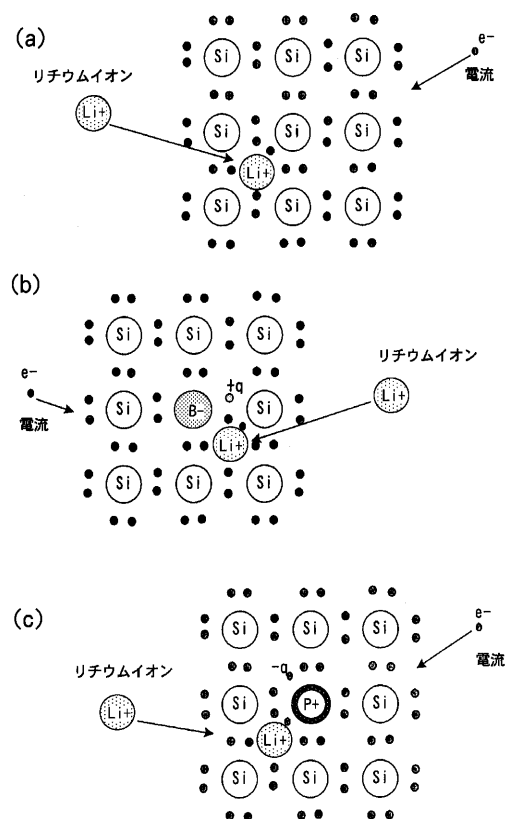
50

- 6 1 1 絶縁板
- 6 1 2 負極リード
- 6 1 3 正極リード
- 6 1 4 安全弁

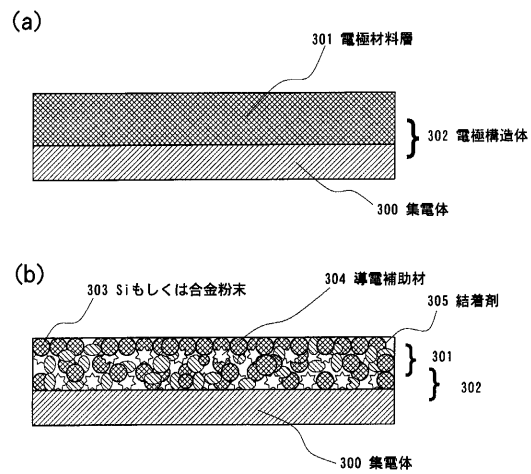
【図 1】



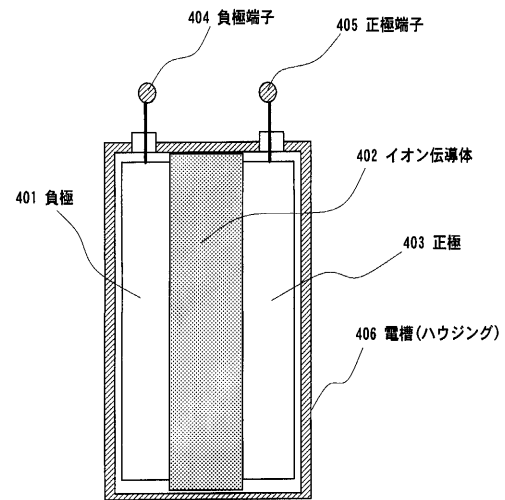
【図 2】



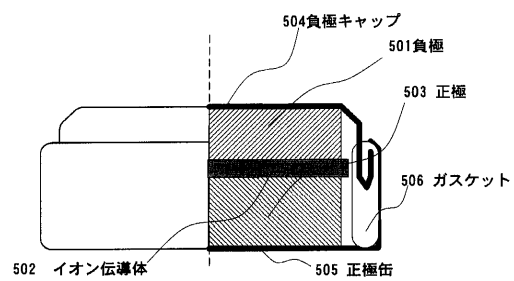
【図 3】



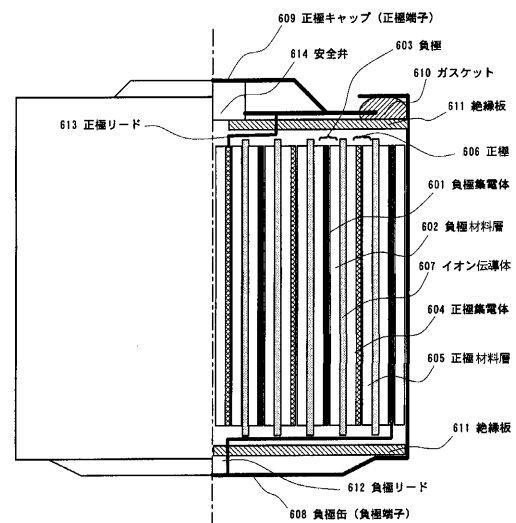
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 鈴木 伸幸
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 山田 康博
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 小倉 孝夫
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 近野 光知

- (56)参考文献 特開2001-256974(JP,A)
特開2001-102052(JP,A)
特開2001-291514(JP,A)
特開2001-118574(JP,A)
特開平10-223221(JP,A)
特開2003-77529(JP,A)
特開2003-7342(JP,A)
特開2002-280082(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13~4/1399
H01M 4/36~4/62
H01M 10/05~10/0587