

(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2005-294091

(P2005-294091A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/66	HO 1 M 4/66	A 5HO17
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	D 5HO29
HO 1 M 4/38	HO 1 M 4/38	Z 5HO50
// HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-108829 (P2004-108829)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成16年4月1日(2004.4.1)	(74) 代理人	100097445 弁理士 岩橋 文雄
		(74) 代理人	100103355 弁理士 坂口 智康
		(74) 代理人	100109667 弁理士 内藤 浩樹
		(72) 発明者	美藤 靖彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下 電器産業株式会社内
		(72) 発明者	中本 貴之 大阪府門真市大字門真1006番地 松下 電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用電極

## (57) 【要約】

【課題】集電体として使用する金属箔上に薄膜を形成する際の集電体表面の清浄化処理により、処理前後での金属箔の表面形状が変化し、その結果、シリコン薄膜と集電体である金属箔との密着強度が低下する。

【解決手段】集電体と、前記集電体上に堆積され、電気化学的または化学的にリチウムを吸蔵・放出する活物質からなる薄膜とを備えた非水電解質二次電池用電極において、前記集電体は前記薄膜の堆積前に電子線照射を受けた表面を有する金属箔から構成される非水電解質二次電池用電極とする。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

集電体と、前記集電体上に堆積され、電気化学的または化学的にリチウムを吸蔵・放出する活物質からなる薄膜とを備えた非水電解質二次電池用電極であって、前記集電体は前記薄膜の堆積前に電子線照射を受けた表面を有する金属箔から構成されている、非水電解質二次電池用電極。

## 【請求項 2】

前記金属箔は、前記薄膜の堆積前に真空中で電子線照射を受けた表面を有する、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用電極。

## 【請求項 3】

前記金属箔は、前記薄膜の堆積前に還元性ガス雰囲気下で電子線照射を受けた表面を有する、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用電極。

## 【請求項 4】

前記金属箔は、銅および銅合金からなる群から選択された少なくとも 1 種類から構成された、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用電極。

## 【請求項 5】

前記薄膜は、シリコン、ゲルマニウムおよび錫からなる群から選択された少なくとも 1 種類を有する、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用電極。

## 【請求項 6】

前記薄膜は、微結晶シリコンまたは非晶質シリコンから構成されている、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は非水電解質二次電池用電極に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、高エネルギー密度を有するリチウムイオンを用いた非水電解質二次電池が注目を集めている。その中でも特許文献 1 に開示されているように、負極活物質としてシリコンあるいはその合金を用いる非水電解質二次電池が盛んに研究開発されている。しかし、これらの負極活物質は充放電に伴う膨張収縮が大きく、サイクル特性が悪い。この課題を解決するために、例えば特許文献 2 にはシリコン薄膜を形成する際、集電体として粗面化されたものを用いることで、サイクル特性が向上できることが開示されている。さらに、特許文献 2 には粗面化された集電体に対してプラズマにより形成したイオンを衝突させることで、サイクル特性が向上できることが開示されている。これらの手法により、50 サイクル時点で初期容量の約 90% が維持されている。いずれもが、集電体上にシリコン薄膜を密着性よく形成することができるためである。

【特許文献 1】特開平 10 - 255768 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 210319 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

集電体上に薄膜を形成する際に、まず集電体表面の清浄化が必要である。この目的のために、有機溶剤や蒸留水による洗浄、あるいはプラズマを真空中等で表面に照射する処理が行われる。例えば、特許文献 2 ではアルゴンプラズマを照射する例が記載されている。しかしながら、この手法のトレースを行ったところ、100 サイクル時点での初期容量に対する容量維持率が約 80% まで低下し、サイクル特性が実用上、不十分であることが明

10

20

30

40

50

らかとなった。その原因は、シリコン薄膜と集電体である銅箔との密着強度が低下しているためであった。さらに解析を進めた結果、表面処理前後での銅箔の表面形状が変化し、その結果として密着強度が低下していることが明らかとなった。

【0004】

本発明は、前記従来課題を解決するもので、薄膜の堆積前に電子線照射を受けた表面を有する金属箔を集電体として使用することで、薄膜と集電体との密着性を向上させることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の非水電解質二次電池用電極は、集電体と前記集電体上に堆積され、電気化学的又は化学的にリチウムを吸蔵・放出する活物質からなる薄膜とを備えた非水電解質二次電池用電極であり、前記集電体は、前記薄膜の堆積前に電子線照射を受けた表面を有する金属箔から構成されている。

10

【0006】

電子線照射はプラズマ照射と比較して、電子の質量が小さいために集電体表面に対するエッチング効果が小さい。その一方で、表面洗浄効果、特に表面に存在する有機物の除去に関する効果はほぼ同じである。従って、電子線照射を行った集電体を用いた電極は、電子線照射前後での表面形状の変化が少ないので、活物質であるシリコン薄膜との密着性がよく、充放電サイクルによる膨張収縮から生じるひずみに耐えることができる。その結果、実用的なサイクル特性が確保できる。

20

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、集電体は電子線照射処理がされる前の表面形状が電子線照射処理後も維持されるため、薄膜と集電体との密着性が向上し、プラズマ照射を行った集電体を用いた場合よりもサイクル特性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0009】

(実施の形態1)

30

本発明で用いる集電体の表面形状は、例えば、表面粗さ $R_a$ および局部山頂の平均間隔 $S$ で規定できる。表面粗さ $R_a$ は、日本工業規格(JIS B 0601-1994)に定められた方法により表面形状測定器などを用いて測定できるが、本発明においては表面粗さ $R_a$ の値は特に限定されない。集電体の材質は、銅および銅合金からなる群から選択された少なくとも1種類から構成された金属箔であることが特に好ましい。

【0010】

電子線照射された集電体は、例えば負の高電圧が印加された熱陰極とアノード電極、および必要に応じて、電子線を絞るための集束コイルや、均一な電子線照射を行うための走査コイルなどから構成される電子線照射ユニットを用いて、真空中あるいは還元性ガス雰囲気下で上記集電体に電子線を照射することによって作製できる。

40

【0011】

本発明では、活物質としてシリコン、ゲルマニウムおよび錫からなる群から選択された少なくとも1種類を主成分とすることが容量の観点から好ましい。その中でも、シリコンが集電体との密着性の観点から特に好ましい。

【0012】

シリコンは結晶性の違いにより、非晶質シリコン、微結晶シリコン、多結晶シリコン、および単結晶シリコンに大別される。本発明では、非晶質シリコンおよび微結晶シリコンが膨張収縮が小さいために好ましい。シリコン薄膜の結晶性はラマン分光分析により同定できる。非晶質シリコンは、ラマン分光分析において $520\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークが検出されないものである。なお、このピークは結晶領域に対応する。微結晶シリコンは、ラマ

50

ン分光分析において、結晶領域に対応する  $520\text{ cm}^{-1}$  近傍のピークと、非晶質領域に対応する  $480\text{ cm}^{-1}$  近傍のピークの両方が検出されるものである。従って、微結晶シリコンは結晶領域と非晶質領域とから構成される。本発明においては、微結晶シリコンは  $520\text{ cm}^{-1}$  近傍のピーク強度に対する  $480\text{ cm}^{-1}$  近傍のピーク強度比 ( $480\text{ cm}^{-1}$  近傍 /  $520\text{ cm}^{-1}$  近傍) が 0.1 以上のものを言う。多結晶シリコンおよび単結晶シリコンは、ラマン分光分析において、非晶質領域に対応する  $480\text{ cm}^{-1}$  近傍のピークが検出されない。

#### 【0013】

集電体上にシリコン薄膜を形成するための手法としては、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法および焼結法が適用できる。

10

#### 【実施例】

#### 【0014】

以下、本発明の実施例について図面を参照しながら説明する。なお、実施例において、集電体の表面粗さの測定、シリコンの結晶性およびサイクル特性の測定は下記のようにして行った。

#### 【0015】

銅箔の表面粗さ  $R_a$  は、日本工業規格 (JIS B 0601 - 1994) に定められた方法により、触針式表面形状測定器 Dektak ST (日本真空技術社製) を用い、測定距離を  $2.0\text{ mm}$  に設定して測定した。表面粗さ  $R_a$  の計算は、たわみ分の補正後に行った。たわみ分の補正に用いた補正值は、ローパス =  $200\text{ }\mu\text{m}$ 、ハイパス =  $20\text{ }\mu\text{m}$  である。なお、表面粗さ  $R_a$  は自動計算された値である。

20

#### 【0016】

##### (1) 集電体の作製

図1は電子線照射から薄膜製造の工程を模式的に示す装置概略図である。図1に示すように、電子線照射は電子線照射装置10から、負極集電体である銅箔基板20に電子線を照射することによって行った。電子線照射装置10の対向面上を銅箔基板20が通過することにより、連続的に電子線照射処理を行うことが出来る。熱陰極への印加電圧は  $-2\text{ V} \sim -20\text{ kV}$  とし、電子線のエミッション電流は  $0.02\text{ mA/cm}^2 \sim 5\text{ mA/cm}^2$  の範囲とした。

#### 【0017】

##### (2) シリコン薄膜の製膜方法

集電体である銅箔基板20上にシリコン薄膜22を形成するために、本発明では蒸着法を用いた。シリコン薄膜22の厚みは  $4\text{ }\mu\text{m}$  とした。蒸着のための蒸着成膜源40には電子ビームを使用し、概ね  $0.15\text{ }\mu\text{m/s}$  でシリコン薄膜22を堆積させた。ガス導入前の真空度は  $5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$  で、これにさらに水素ガスを微量導入して蒸着を行った。水素ガスの導入量は  $0.09\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$  とした。このシリコン薄膜22のラマン分光分析を行ったところ、 $520\text{ cm}^{-1}$  近傍のピークが検出されなかったことから、非晶質であることが分かった。一方、堆積速度を  $0.1\text{ }\mu\text{m/hr}$  とし、円筒状ローラ15の温度を  $300^\circ\text{C}$  とした場合のシリコン薄膜に対してラマン分光分析を行ったところ、 $520\text{ cm}^{-1}$  近傍のピークと  $480\text{ cm}^{-1}$  近傍のピークの両方が検出され、ピーク強度比 ( $480\text{ cm}^{-1}$  近傍 /  $520\text{ cm}^{-1}$  近傍) は 0.4 であった。従って、この条件で作成したシリコン薄膜は微結晶であることが分かった。

30

40

#### 【0018】

##### (3) 試験電池の作り方およびサイクル電特性の評価法

以下に、試験用扁平形電池 (試験セル) の作製方法を図2の扁平形電池の縦断面図とともに説明する。

#### 【0019】

まず、正極1の作製方法について説明する。正極活物質 (図示せず) である  $\text{LiCoO}_2$  は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{CoCO}_3$  とを所定のモル比で混合し、 $950^\circ\text{C}$  で加熱することによって合成した。さらに、これを  $100\text{ }\mu\text{m}$  以下の大きさに分級したものをを用いた。

50

正極活物質 100 g に対して、導電剤としてアセチレンブラックを 10 g、結着剤としてポリ 4 フッ化エチレンの水性分散液 8 g (樹脂成分) および純水を加えて十分に混合し、正極合剤ペースト (図示せず) を得た。このペーストをアルミニウムの芯材に塗布・乾燥し、圧延して正極 1 を得た。

#### 【0020】

次に、超音波溶接で、先に得られた正極 1 にアルミニウムからなる正極リード 2 を取り付けた。同様にして得られた負極 3 に銅の負極リード 4 を取り付けた。そして、正極 1、負極 3、および両電極より幅が広く帯状の多孔性ポリプロピレン製セパレータ 5 を積層した。このとき、両電極の間に前記セパレータ 5 を介在させた。次いで、積層物を扁平状に捲回して電極群とした。

10

#### 【0021】

上記電極群の上下に、それぞれポリプロピレン製の絶縁板を配して、電池ケース 7 に挿入した。そして、電池ケース 7 の上部に枠体 6 を形成した後、所定の非水電解液 (1.0 モル/L の LiPF<sub>6</sub> を含むエチレンカーボネート (EC) + ジエチルカーボネート (DEC) (1:3 体積比混合溶媒)) を注入し、正極端子を有する封口板 8 で密閉して扁平電池とした。

#### 【0022】

試験セルのサイクル特性評価は 20 の条件下で以下のように実施した。まず、試験セルの定電流充電を、充電電流 0.2 C (1 C は 1 時間率電流) で電池電圧が 4.2 V になるまで行い、次いで定電圧充電を 4.2 V、電流値が 0.01 C になるまで行った。その後、試験セルの放電を、0.2 C の電流で電池電圧が 2.5 V になるまで行った。容量維持率 (%) とは、1 サイクル目の放電容量に対する、あるサイクル数での放電容量の割合である。

20

#### 【0023】

##### (実施例 1)

図 1 の電子線照射装置において、厚さ 20 μm の電解銅箔を集電体として用いた。この銅箔に対して  $10^{-3}$  Pa の真空中において、印加電圧は -50 V とし、電子線のエミッション電流は 0.02 mA/cm<sup>2</sup> として 10 分間電子線照射を行った。次に、この銅箔を用いて非晶質となる製膜条件下でシリコン薄膜を 2 μm 堆積して電極を作製した。この電極を用いて電池を作製し、サイクル特性を測定して放電維持率が 80% となるサイクル数を求めた。

30

#### 【0024】

##### (実施例 2)

図 1 の電子線照射装置において、水素ガスを導入して  $10^{-2}$  Pa の圧力となるように調整しながら電子線照射を行った。これ以外は、実施例 1 と同様にして放電維持率が 80% となるサイクル数を求めた。

#### 【0025】

##### (実施例 3)

実施例 1 と同様の手法により銅箔に対して電子線照射を行った。次に、この銅箔を用いて微結晶となる製膜条件下でシリコン薄膜を 2 μm 堆積して電極を作製した。この電極を用いて電池を作製し、サイクル特性を測定して放電維持率が 80% となるサイクル数を求めた。

40

#### 【0026】

##### (実施例 4)

実施例 2 と同様の手法により得られた銅箔を用いて、実施例 3 と同様の条件でシリコン薄膜を作製した。この電極を用いて電池を作製し、サイクル特性を測定して放電維持率が 80% となるサイクル数を求めた。

#### 【0027】

##### (比較例 1)

図 1 において、電子線照射装置の代わりにプラズマ源を設置し、ECR アルゴンプラズ

50

マを発生させ、マイクロ波電力200W、アルゴンガス分圧0.06Paで10分間、実施例1で用いた銅箔に対してプラズマ照射を行った。これ以外は、実施例1と同様の手法により電池を作製し、放電維持率が80%となるサイクル数を求めた。

【0028】

(比較例2)

比較例1で作製したプラズマ照射された銅箔を用い、実施例3と同様の手法によりシリコン薄膜を堆積させて電極とした。この電極を用いて、実施例1と同様の手法により電池を作製して放電維持率が80%となるサイクル数を求めた。

【0029】

上記実施例および比較例の結果を(表1)および(表2)にまとめた。

10

【0030】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
表面荒さ(μm) 処理前	0.18	0.18	0.18
" 処理後	0.17	0.18	0.09
ピーク強度比	0	0	0
結晶性	非晶質	非晶質	非晶質
容量維持率が80%のサイクル数	200	250	80

20

【0031】

【表2】

	実施例3	実施例4	比較例2
表面荒さ(μm) 処理前	0.18	0.18	0.18
" 処理後	0.17	0.18	0.09
ピーク強度比	0.015	0.058	0.015
結晶性	微結晶	微結晶	微結晶
容量維持率が80%のサイクル数	180	210	80

30

【0032】

これらの結果、本発明による電極を用いることにより、従来よりも実用的なサイクル特性をもつ電極を得ることができる。

【産業上の利用可能性】

【0033】

本発明にかかる電極は電子線照射を受けた表面を有する金属箔から構成されており、非水電解質二次電池用電極等として有用である。

【図面の簡単な説明】

40

【0034】

【図1】電子線照射から薄膜製造の工程を模式的に示す装置概略図

【図2】サイクル特性測定に用いた電池の概略図

【符号の説明】

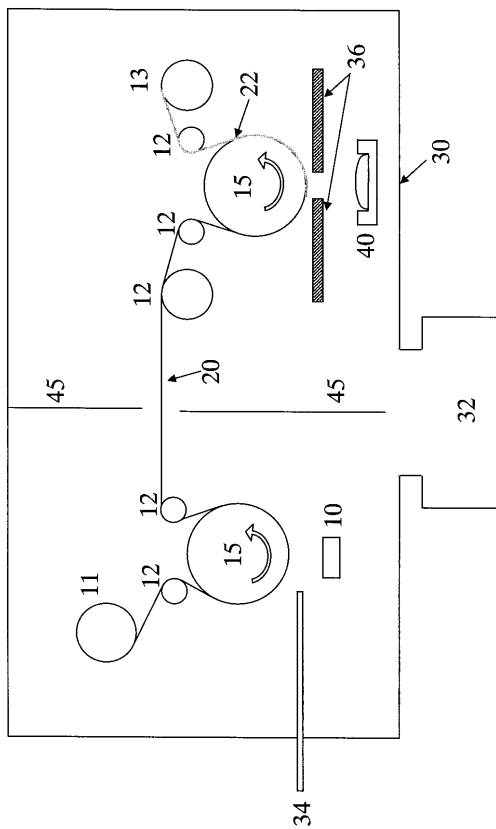
【0035】

- 1 正極
- 2 正極リード
- 3 負極
- 4 負極リード
- 5 セパレータ

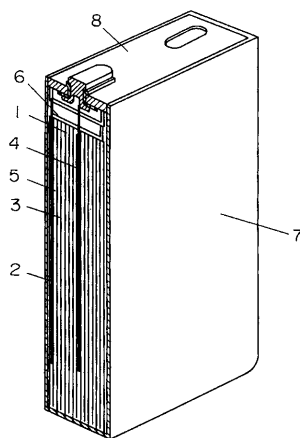
50

- 6 枠体
- 7 電池ケース
- 8 封口板
- 10 電子線照射装置
- 11 巻き出しロール
- 12 搬送ロール
- 13 巻き取りロール
- 15 円筒状ローラ
- 20 銅箔基板
- 22 シリコン薄膜
- 30 真空槽
- 32 排気ポンプ
- 34 ガス導入管
- 36 マスク
- 40 蒸着成膜源
- 45 仕切り

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 本田 和義

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 大石 毅一郎

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

Fターム(参考) 5H017 AA03 BB00 BB17 CC01 EE01

5H029 AJ05 AJ11 AL11 AM03 AM05 AM07 BJ02 CJ24 CJ28 DJ07

DJ17 DJ18 EJ04 EJ12

5H050 AA07 AA14 BA16 CA08 CB11 DA07 EA10 EA24 FA19 FA20

GA24 GA27