

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5302003号
(P5302003)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年6月28日(2013.6.28)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/38 Z

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/052

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2008-543347 (P2008-543347)
 (86) (22) 出願日 平成18年11月21日(2006.11.21)
 (65) 公表番号 特表2009-517850 (P2009-517850A)
 (43) 公表日 平成21年4月30日(2009.4.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/045043
 (87) 国際公開番号 W02007/064531
 (87) 国際公開日 平成19年6月7日(2007.6.7)
 審査請求日 平成21年11月20日(2009.11.20)
 (31) 優先権主張番号 60/743,002
 (32) 優先日 平成17年12月1日(2005.12.1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケイ素含有量が高いアモルファス合金に基づく電極組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 $S i_x M_y A l_z$ を有するアモルファス合金〔式中 x 、 y 、及び z は原子パーセント値を表し、

(a) $x + y + z = 100$ 、(b) $x \leq 5$ 、(c) $y < 2$ 、(d) $z > 0$ 、並びに

(e) Mは

鉄であるか、又は

マンガン、モリブデン、ニオブ、タングステン、タンタル、銅、チタン、バナジウム、クロム、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、イットリウム、及びこれらの組合せから成る群から選択される1種以上の金属と鉄との組み合わせである〕を含む、リチウムイオン電池用の電極組成物。

【請求項 2】

以下、

(a) アノード、

(b) カソード、及び

(c) 電解質、

を含み、前記アノードは式 $S i_x M_y A l_z$ を有するアモルファス合金を含み、式中 x

、 y 、及び z は原子パーセント値を表し、

(i) $x + y + z = 100$ 、

(i i) $x \leq 55$ 、

(i i i) $y < 22$ 、

(i v) $z > 0$ 、並びに

(v) M は

鉄であるか、又は

マンガン、モリブデン、ニオブ、タングステン、タンタル、銅、チタン、バナジウム、クロム、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、イットリウム、及びこれらの組合せから成る群から選択される１種以上の金属と鉄との組み合わせである、リチウムイオン電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池に有用な電極組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ケイ素、アルミニウム、及び様々な遷移金属元素を含有する溶融紡糸合金を、リチウムイオン電池用の電極として使用することが提案されてきた。これらの合金は、サイクル寿命、ひいては総体的な電池性能を増強することができるアモルファスミクロ構造を有する。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかし、ケイ素含有量が上昇すると、アモルファスミクロ構造を有する組成物を作り出すことは、次第に困難になる。この問題に対する提案された解決策の１つは、ケイ素及びアルミニウムと組み合わせて、比較的多量（原子パーセントにおいて）及び／又は多数の遷移金属元素を使用することを必要とする。しかし、この提案された解決策は、材料を電気化学的に不活性にするという危険を冒す。

【課題を解決するための手段】

30

【0004】

式 $Si_x M_y Al_z$ を有するアモルファス合金を包含するリチウムイオン電池用の電極組成物を記載しており、式中 x 、 y 、及び z は原子パーセント値を表し、(a) $x + y + z = 100$ であり、(b) $x \leq 55$ であり、(c) $y < 22$ であり、(d) $z > 0$ であり、並びに(e) M は、マンガン、モリブデン、ニオブ、タングステン、タンタル、鉄、銅、チタン、バナジウム、クロム、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、イットリウム、及びこれらの組合せから成る群から選択される１種以上の金属である。アモルファス合金は、単相の形態であってよい。「アモルファス合金」とは、長距離原子配列が欠如する合金であり、そのX線回折パターンには、鋭い明確なピークが欠如する。

【0005】

40

x の値は、 $x \leq 60$ であるように選択されてよい。 y の値は、 $y \leq 20$ であるように選択されてよい。

【0006】

好ましくは M は２種以下の金属を表す。特に有用な金属の具体例としては、鉄、チタン、ジルコニウム、及びこれらの組合せが挙げられる。

【0007】

電極組成物を、カソード及び電解質をも包含するリチウムイオン電池用のアノードとして使用してよい。電解質は、炭酸フルオロエチレンを包含してよい。アノードは、結合剤（例えば、ポリイミド）及び導電性希釈剤（例えば、カーボンブラック）と組み合わせて、電極組成物を包含する複合物の形態であることが好ましい。

50

【 0 0 0 8 】

電極組成物は、金属M含有量を最小限にすると同時に、高容量と良好なサイクル寿命を示す。金属Mを最小限にする能力は、リチウムイオン電池用の電極として有用な電気化学的に活性な物質を作り出す。

【 0 0 0 9 】

本発明の1つ以上の実施形態の詳細を添付の図面及び以下の説明で示す。本発明の他の特徴、目的、及び利点は、説明と図面から、及び特許請求の範囲から明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 0 】

リチウムイオン電池用のアノードとして特に有用な電極組成物を記載する。電極組成物は、式 $Si_x M_y Al_z$ を有するアモルファス合金を特徴とし、式中 x 、 y 、及び z は原子パーセント値を表し、 $(a) x + y + z = 100$ であり、 $(b) x \leq 55$ であり、 $(c) y < 22$ であり、 $(d) z > 0$ であり、並びに (e) Mは、マンガン、モリブデン、ニオブ、タングステン、タンタル、鉄、銅、チタン、バナジウム、クロム、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、イットリウム、及びこれらの組合せから成る群から選択される1種以上の金属である。特に有用な組成物は、 $x \leq 60$ であり、 $y \leq 20$ であり、及びMが2種以下の金属を表すものである。

【 0 0 1 1 】

電極組成物は、チルブロック (chill block) 溶融紡糸プロセスにより調製されること
が好ましい。こうしたプロセスは、例えば、「アモルファス金属合金 (Amorphous Metallic Alloys)」、(F. E. ルボスキー (Luborsky) 編集、2章、バタワース社 (Butterworth & Co., Ltd.) (ロンドン)、1983年)に概説されている。このプロセスに従うと、ケイ素及び金属元素を含有するインゴットは、高周波領域で溶融された後、回転金属ホイール (例えば、銅又は銅合金ホイール) の表面上へ、ノズルを通して放出される。ホイールの表面温度は、溶融物の温度よりも実質的に低いので、表面に接触すると溶融物を急冷する。急冷は、電極性能に有害である大きな結晶の形成を防止する。40 m/s 超過のホイール表面速度、及び直径0.5 mm未満のノズルを使用することにより、アモルファス組成物を調製してよい。

【 0 0 1 2 】

電極組成物は、リチウムイオン電池用のアノードとして特に有用である。アノードは、電極組成物が結合剤及び導電性希釈剤と組み合わせられる複合物であることが好ましい。好適な結合剤の例としては、ポリイミド及びポリフッ化ビニリデンが挙げられる。好適な導電性希釈剤の例としては、カーボンブラックが挙げられる。

【 0 0 1 3 】

電池を調製するために、アノードを、電解質及びカソード (対電極) と組み合わせる。電解質は、液体、固体、又はゲルの形態であってよい。固体電解質の例としては、ポリエチレンオキシド、フッ素含有ポリマー及びコポリマー (例えば、ポリテトラフルオロエチレン)、並びにこれらの組合せのようなポリマー電解質が挙げられる。液体電解質の例としては、炭酸エチレン、炭酸ジエチル、炭酸プロピレン、炭酸フルオロエチレン (FEC)、及びこれらの組合せが挙げられる。電解質は、リチウム電解質塩により供給される。好適な塩の例としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、リチウムビス (オキサラト) ボレート、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、及び $LiClO_4$ が挙げられる。好適なカソード組成物の例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiCo_{0.2}Ni_{0.8}O_2$ 、及び $LiMn_2O_4$ が挙げられる。更なる例としては、次の文書に記載されるカソード組成物が挙げられる。(1) 米国公開特許出願 2004/0121234 (ルー (Lu) ら)；(2) 米国公開特許出願 2003/0108793 (ダーン (Dahn) ら)；(3) 米国公開特許出願 2005/0112054 (エバーマン (Eberman) ら)；(4) 米国公開特許出願 2004/0179993 (ダーンら)；(5) 米国特許第 6,964,828 号 (ルーら)；(6) 米国特許第 7,0

10

20

30

40

50

78, 128号(ルーラ); (7) 米国特許第6, 680, 145号(オブロバック(Obrovac)ら); 及び(8) 米国特許第5, 900, 385号(ダーンら)。

【実施例】

【0014】

(実施例1)

アルミニウム13.93g、ケイ素49.960g、鉄25.637g、及びジルコニウム10.469g(全て99.8%又はより良い純度)を秤量皿に秤量した後、ARC炉(アドバンスド・バキューム・システムズ(Advanced Vacuum Systems)、(マサチューセッツ州、エーア(Ayer))から入手可能)内に入れた。混合物を、Ar雰囲気下で溶融し、組成物 $\text{Si}_{62}\text{Al}_{18}\text{Fe}_{16}\text{Zr}_4$ を有するインゴットを得た(ここで、全ての量は原子パーセントである)。

10

【0015】

インゴットを、ダイヤモンドブレードウェットソーを使用してストリップに切断し、溶融紡糸のためのストリップ20gを形成した。溶融紡糸装置は、円筒形の石英ガラスのつぼを特徴とする真空槽から成った。つぼは、内径16mm、長さ140mm、ノズル0.28mmを有する。つぼを、厚さ10mm及び直径203mmを有する回転冷却ホイール(Cr 0.45重量%、 Ni 2.4重量%、 Si 0.6重量%を含有し、残りは銅である Ni-Si-Cr-Cu C18000合金)の上に設置した。操作に先だって、ホイールのエッジ面をラッピング用化合物(3M(ミネソタ州、セントポール(St. Paul))により、インペリアル・マイクロフィニッシング(IMPERIAL MICROFINISHING)として入手可能)を使用して研磨し、次に鉱物油で拭き取って薄膜を残した。

20

【0016】

溶融紡糸のために、インゴットストリップ20gをつぼ内に入れた後、系を11Pa(80ミリトル)まで排気し、次に、Heガスを圧力27Pa(200ミリトル)まで充填した。インゴットをRF誘導を使用して溶融した。温度が1275に達したら、溶融合金の表面に53Pa(400ミリトル)He圧を加え、合金を、5,031rpm(53m/s)で回転する溶融ホイール上へ、ノズルを通して押し出した。幅1mm及び厚さ10ミクロンのリボンストリップが製造された。代表的なストリップのX線回折パターンを、銅標的X線管及び回折ビームモノクロメーターを備えるジーメンス・モデル・クリスタロフレックス(Siemens Model Kristalloflex)805D500回折計を使用して、収集した。結果を図1に示す。鋭いピークの欠如は、アモルファス組成物の証拠であった。

30

【0017】

溶融紡糸リボン1.70g、スーパーPカーボン(Super P carbon)(導電性希釈剤)150mg、ポリイミドコーティング溶液(ピラリン(PYRALIN)PI2555、N-メチルピロリドン(NMP)中20%、HDマイクロシステムズ(HD Microsystems)(ニュージャージー州、パーリンク(Parlink))から入手可能)0.750g、及びNMP3.75gを、直径10mm及び直径10.3mmのタングステンカーバイドボールを含有する40mLタングステンカーバイドミリング容器に添加した。容器を遊星ミル(プルヴァリセッテ(PULVERISETTE)7、フリッチ社(Fritsch GmbH)(ドイツ、イドン-オベルシュタイン(Idon-Oberstein))から入手可能)内に置き、設定8にて1時間ミリングした。

40

【0018】

ミリング後、溶液をノッチコーティングバー(notch coating bar)に移動し、厚さ15ミクロンのCuホイル上に、幅25mm、厚さ125ミクロンのストリップをコーティングした。コーティングを減圧下150で2.5時間硬化し、電極を形成した。次に、電極を使用し、これを金属リチウムアノード、2層の平板ポリプロピレン隔膜(セルガード(CELGARD)2400、セルガード社(Celgard Inc.)(ノースカロライナ州、シャーロット(Charlotte))から入手可能)、及び電解質として炭酸エチレンと炭酸ジエチルの1:2混合物中の1M LiPF_6 と組み合わせることによって、2225コインセル

50

を構築した。セルは、電池サイクラー（マッコール（MACCOR）、モデル 4 0 0 0、マッコール（Maccor）（オクラホマ州、タルサ（Tulsa））から入手可能）を使用して、第一サイクルでは定電流 0.125 mA にて 0.9 V ~ 0.005 V、全ての更なるサイクルでは定電流 0.5 mA にて 0.9 V ~ 0.005 V で循環した。結果を図 2 に示す。図に示されるように、セルは良好な循環性能を示した。

【0019】

（実施例 2）

溶融紡糸インゴットを、実施例 1 に記載される手順に従って調製した。合金の組成物は、 $\text{Si}_{55}\text{Al}_{29.3}\text{Fe}_{15.7}$ であった（ここで全ての量は、原子パーセントである）。図 3 に示される X 線回折結果は、鋭いピークの欠如を明らかにし、組成物がアモルファスであることを証明した。

10

【0020】

溶融紡糸リボン 0.8 g、スーパー P カーボン（Super P carbon）（導電性希釈剤）3 重量%、ポリフッ化ピニリデン 3 重量%、N - メチルピロリドン（NMP）94% の分散物 4.16 g 及び NMP 1 g を、高せん断ミキサーを使用して共に 15 分間混合した。

【0021】

混合後、スラリーをノッチコーティングバー（notch coating bar）に移動し、厚さ 15 ミクロンの Cu ホイル上に、幅 25 mm、厚さ 125 ミクロンのストリップをコーティングした。コーティングを減圧下 150 で 2.5 時間硬化し、電極を形成した。次に、電極を使用し、これを金属リチウムアノード、隔膜として 2 層のセルガード（CELGARD）2400、及び電解質として炭酸エチレンと炭酸ジエチルの 1:2 混合物中の 1 M LiPF_6 と組み合わせることによって、2225 コインセルを構築した。セルは、表 1 に記載されるプロトコルに従って、マッコール（MACCOR）サイクラーを使用して循環した。結果を図 4 に示す。図に示されるように、セルは、良好な循環性能を示した。

20

【0022】

【表 1】

表 1

サイクル	電流	電圧	トリクル
リチウム化番号 1	70 mA/g	5 mV	7 mA/g
脱リチウム化番号 1	70 mA/g	0.9 V	7 mA/g
リチウム化番号 2	70 mA/g	5 mV	14 mA/g
脱リチウム化番号 2	70 mA/g	0.9 V	なし
リチウム化番号 3+	140 mA/g	5 mV	14 mA/g
脱リチウム化番号 3+	140 mA/g	0.9 V	なし

30

【0023】

（実施例 3 及び 4）

表 2 にて説明される組成物を有する試料を、実施例 1 に記載される手順に従って調製した。X 線回折データは、両方のケースにおいて鋭いピークの欠如を明らかにし、組成物がアモルファスであることを証明した。各組成物を使用して調製される電気化学セルの循環容量も、表 2 にて説明される。結果は、各セルが良好な循環挙動を示したことを証明する。

40

【0024】

【表 2】

実施例	組成物（原子％）				循環容量
	S i	A l	F e	T i	
3	6 0	2 0	1 2	8	1 2 0 0 m A h / g
4	6 2	1 6	1 4	8	7 0 0 m A h / g

10

【 0 0 2 5 】

本発明の多数の実施形態を記載してきた。しかし、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく、様々な変更が行われてもよいと理解されるであろう。それ故に、他の実施形態は以下の請求項の範囲内にある。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 6 】

【図 1】実施例 1 に記載される溶融紡糸合金の X 線回折プロファイル。

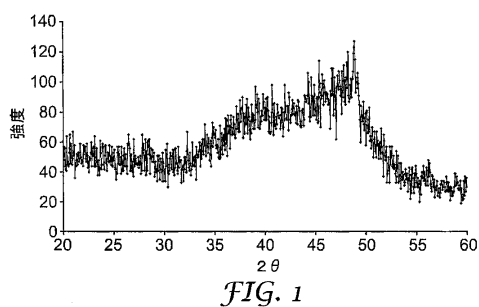
【図 2】実施例 1 に記載される溶融紡糸合金を組み込む電気化学セルの循環性能を例示する。

【図 3】実施例 2 に記載される溶融紡糸合金の X 線回折プロファイル。

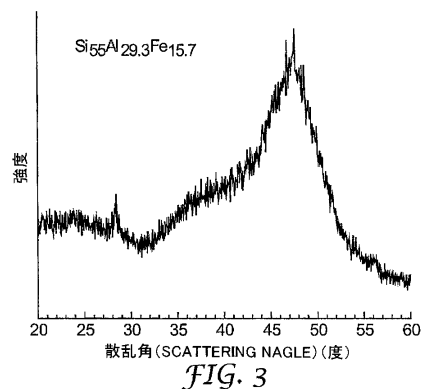
20

【図 4】実施例 2 に記載される溶融紡糸合金を組み込む電気化学セルの循環性能を例示する。

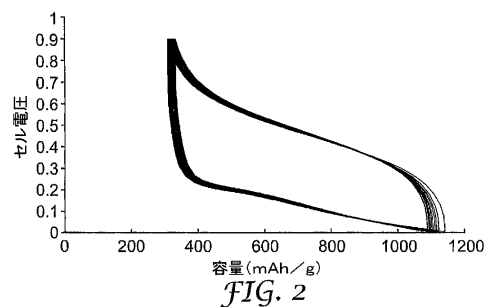
【図 1】



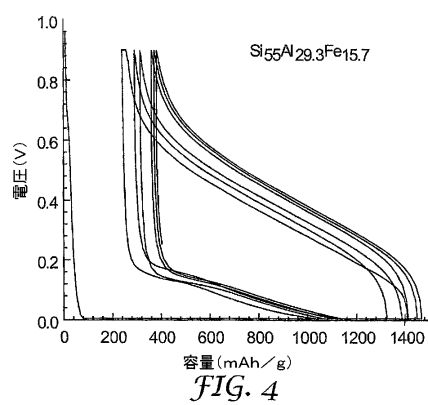
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 クリステンセン, リーフ

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 オプロバク, マーク エヌ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特表2007-502004(JP,A)

特開平07-130358(JP,A)

特開平06-325764(JP,A)

特開2004-006206(JP,A)

特表2006-500738(JP,A)

特開2005-116509(JP,A)

特開2001-338646(JP,A)

特開2002-008648(JP,A)

特開2003-272613(JP,A)

特開2004-311429(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/38

H01M 10/052