

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6076772号
(P6076772)

(45) 発行日 平成29年2月8日(2017.2.8)

(24) 登録日 平成29年1月20日(2017.1.20)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 M	4/38	(2006.01)	HO 1 M	4/38 Z
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62 Z
HO 1 G	11/22	(2013.01)	HO 1 G	11/22

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2013-29912 (P2013-29912)	(73) 特許権者	000180070 山陽特殊製鋼株式会社
(22) 出願日	平成25年2月19日 (2013.2.19)		兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地
(65) 公開番号	特開2014-160554 (P2014-160554A)	(74) 代理人	100074790 弁理士 椎名 彊
(43) 公開日	平成26年9月4日 (2014.9.4)	(72) 発明者	廣野 友紀 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地 山陽特殊製鋼株式会社内
審査請求日	平成28年1月4日 (2016.1.4)	(72) 発明者	仮屋 哲朗 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地 山陽特殊製鋼株式会社内
		(72) 発明者	久世 哲嗣 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地 山陽特殊製鋼株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電デバイス用 Si 系合金負極材料およびそれを用いた電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

充放電時にリチウムイオンの移動が伴う蓄電デバイス用 Si 系合金からなる負極材料であって、前記 Si 系合金からなる負極材料が、Si からなる Si 主要相と Si と Si 以外の一 種以上の元素からなる化合物相を有し、前記化合物相が、Si と Cu からなる Si_xCu_y ($X < Y$) 化合物相を含んでなる相を有し、前記 Si 主要相の Si 結晶子サイズが 30 nm 以下であり、かつ、Si と Cu からなる化合物相の結晶子サイズが 40 nm 以下であることを特徴とする蓄電デバイス用 Si 系合金からなる負極材料。

【請求項 2】

請求項 1 に記載した蓄電デバイス用 Si 系合金からなる負極材料において、前記合金中の Cu 含有量が 30 ~ 80 at. % であることを特徴とする蓄電デバイス用 Si 系合金からなる負極材料。

【請求項 3】

請求項 1 ~ 2 に記載した蓄電デバイス用 Si 系合金からなる負極材料の前記化合物相に、Cr、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Nb、Zn、Al、Co、Zr、Pd、Bi、In、Sb、Sn からなる群から選択される少なくとも一種以上の元素を含み、合計含有量が 0.05 at. % ~ 5 at. % であることを特徴とする蓄電デバイス用 Si 系合金からなる負極材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【 0 0 0 1 】

本発明は、リチウムイオン二次電池やハイブリットキャパシタ、全固体リチウムイオン二次電池など、充放電時にリチウムイオンの移動を伴う蓄電デバイスの導電性に優れる Si 系合金負極材料およびそれを用いた電極に関するものである。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

近年、携帯機器の普及に伴い、リチウムイオン電池を中心とした高性能二次電池の開発が盛んに行われている。さらに、自動車用や家庭用定置用蓄電デバイスとしてリチウムイオン二次電池やその反応機構を負極に適用したハイブリットキャパシタの開発も盛んになっている。それらの蓄電デバイスの負極材料としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出することができる、天然黒鉛や人造黒鉛、コークスなどの炭素質材料が用いられている。しかし、これらの炭素質材料はリチウムイオンを炭素面間に挿入するため、負極に用いた際の理論容量は 372 mA h / g が限界であり、高容量化を目的とした炭素質材料に代わる新規材料の探索が盛んに行われている。

10

【 0 0 0 3 】

一方、炭素質材料に代わる材料として、Si が注目されている。その理由は、Si は $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ で表される化合物を形成して、大量のリチウムを吸蔵することができるため、炭素質材料を使用した場合に比較して負極の容量を大幅に増大でき、結果としてリチウムイオン二次電池やハイブリットキャパシタ、全固体電池の蓄電容量を増大することができる可能性を持っているためである。

20

【 0 0 0 4 】

しかし、Si を単独で負極材として使用した場合には、充電時にリチウムと合金化する際の膨張と、放電時にリチウムと脱合金化する際の収縮との繰返しによって、Si 相が微粉化されて、使用中に電極基板から Si 相が脱落したり、Si 相間の電気伝導性が取れなくなるなどの不具合が生じるために、蓄電デバイスとしての寿命が極めて短いといった課題があった。

【 0 0 0 5 】

また、Si は炭素質材料や金属系材料に比べて電気伝導性が悪く、充放電に伴う電子の効率的な移動が制限されているため、負極材としては炭素質材料など導電性を補う材料と組合せて使用されるが、その場合でも特に初期の充放電や高効率での充放電特性も課題となっている。

30

【 0 0 0 6 】

このような Si 相を負極として利用する際の欠点を解決する方法として、Si などの親リチウム相の少なくとも一部を、Si と遷移金属に代表される金属との金属間化合物で包囲した材料やその製造方法が、例えば、特開 2001 - 297757 号公報（特許文献 1）や特開平 10 - 312804 号公報（特許文献 2）に提案されている。

【 0 0 0 7 】

また、別の解決方法として、Si 相を含む活物質の相をリチウムと合金化しない Cu などの導電性材料で被覆した電極やその製造方法が、例えば、特開 2004 - 228059 号公報（特許文献 3）や特開 2005 - 44672 号公報（特許文献 4）に提案されている。

40

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開 2001 - 297757 号公報

【 特許文献 2 】 特開平 10 - 312804 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2004 - 228059 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2005 - 44672 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

50

【 0 0 0 9 】

しかしながら、上述した活物質の相をCuなどの導電性材料で被覆する方法では、Si相を含む活物質を電極に形成する工程の前または後に、Cuめっきなどの方法で被覆する必要があり、また、被覆膜厚の制御など工業的に手間がかかるという問題がある。

また、Siなどの親リチウム相の少なくとも一部を金属間化合物で包囲した材料は、溶融後の凝固プロセス中に親リチウム相と金属間化合物が形成されるため、工業的に好ましいプロセスといえるが、それだけでは十分な充放電サイクル特性が得られないといった問題がある。

【 0 0 1 0 】

そこで、本発明が解決しようとする課題は、Si系合金中のSi相や金属間化合物相の化学組成、構造、組織の大きさ等を高位に制御することで、リチウムイオン二次電池やハイブリットキャパシタ、全固体電池など、充放電時にリチウムイオンの移動を伴う蓄電デバイスに関し、充放電特性に優れたSi系合金負極材料を提案することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

上述のような問題を解消するために、発明者らは鋭意開発を進めた結果、組織の微細化、優れたイオン伝導性と電子伝導性、応力緩和効果を高める成分系の制御とSi相や金属間化合物相の結晶子サイズを制御することで、優れた電池特性が得られるSi系合金負極材料を見出した。

【 0 0 1 2 】

そこで、本発明の課題を解決するための手段として、請求項1の手段では、充放電時にリチウムイオンの移動が伴う蓄電デバイス用Si系合金からなる負極材料であって、前記Si系合金からなる負極材料が、SiからなるSi主要相とSiとSi以外の一種以上の元素からなる化合物相を有し、前記化合物相が、SiとCuからなる Si_xCu_y ($X < Y$)化合物相を含んでなる相を有し、前記Si主要相のSi結晶子サイズが30nm以下であり、かつ、SiとCuからなる化合物相の結晶子サイズが40nm以下であることを特徴とする蓄電デバイス用Si系合金からなる負極材料である。

【 0 0 1 3 】

請求項2の手段では、請求項1に記載した蓄電デバイス用Si系合金からなる負極材料において、前記合金中のCu含有量が30～80at.%であることを特徴とする蓄電デバイス用Si系合金からなる負極材料である。

【 0 0 1 4 】

請求項3の手段では、請求項1～2に記載した蓄電デバイス用Si系合金からなる負極材料の前記化合物相に、Cr、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Nb、Zn、Al、Co、Zr、Pd、Bi、In、Sb、Snからなる群から選択される少なくとも一種以上の元素を含み、合計含有量が0.05at.%～5at.%であることを特徴とする蓄電デバイス用Si系合金からなる負極材料である。

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明合金においてCuはSi相と微細共晶組織の形成に有効であるとともに、前記蓄電デバイス用Si系合金負極材料の化学成分の制御に加えて、Si相が結晶子サイズ30nm以下に、またSiとCuの化合物相の結晶子サイズが、40nm以下とすることで、Siへのリチウムの吸蔵・放出時の体積膨張により生じる応力の緩和、Siの微粉化による電氣的孤立を防ぐ役割を果たし、優れた充放電サイクル特性が得られる。

【 0 0 1 7 】

さらに、前記蓄電デバイス用Si系合金負極材料の化学成分の制御することで、優れた充放電サイクル特性が得られる。Cu含有量が30～80at.%で特にその効果が大きい。

【 0 0 1 8 】

10

20

30

40

50

また、蓄電デバイス用Si系合金負極材料のSiとCu試料にCr、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Nb、Pd、Zn、Al、Co、Zr、Bi、In、Sb、Snといった添加元素を一種以上、合計量が0.05at.%~5at.%含有し、結晶子サイズを制御することで、化合物相が微細Si相の周囲を取り囲み、Siの微粉化、Siへのリチウムの吸蔵・放出時の体積膨張により生じる応力を緩和し、電極の崩壊、Siの電氣的孤立を防ぐ役割を果たす。

【0019】

以上述べたように、本発明は高容量かつ繰り返し充放電時のサイクル特性に優れた蓄電デバイス用Si系合金負極材料を提供できる極めて優れた効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

10

【0020】

【図1】Si-Cuの二元系の状態図を示す図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下に、本発明について詳細に説明する。

リチウムイオン二次電池の充放電容量はリチウムの移動量で決まってくる。リチウムを多量に吸蔵・放出できる物質が求められている。そこで、負極材料にはリチウム金属を使用すれば一番効率が良いのだが、充放電に伴うデンドライドの形成により引き起こされる電池の発火など安全性に問題がある。そこで、現在はリチウムをより多く吸蔵・放出できる合金の研究が進んでおり、それら合金の中でもSiは多量にリチウムを吸蔵・放出できる物質として有望視されている。そのため、合金相の主要相としてSiを採用する。

20

【0022】

しかし、Siはリチウムの吸蔵・放出時に約400%もの体積膨張を引き起こすため、電極からSiが剥離・脱落したり、Siが集電体との接触を保てなくなることで、サイクルに伴う充放電容量の急激な低下が起こる。また、SiはSi相サイズが大きすぎると、内部のSi相までリチウムと反応せずに、Siのリチウムと反応しやすい表層から膨張し、亀裂が生じ、次に内部の未反応Si相が膨張し、また亀裂が生じるといったことを繰り返すSiの微粉化が引き起こされる。これにより、電極からSiが剥離・脱落したり、Siが集電体との接触を保てなくなることで、サイクルに伴う充放電容量の急激な低下が起こる。

30

【0023】

図1は、Si-Cu二元系の状態図を示す。この図に示すように、Si-Cu合金溶融物を冷却すると液相線温度（例えば、Si：64原子%-Cu：36原子%の場合は1200）に達した時に初晶としてSiが析出し始める。この初晶は液体急冷法やアトマイズ法のように冷却速度が大きければ粒状晶として析出し、温度が固相線温度（802）に達するとSiとSiCu₃の共晶反応が起こり凝固が完了する。このように、Siリッチ側の状態図ではSi相とSiCu₃相との共晶反応であり、Si相をSiCu₃相が取り囲む組織になる。

【0024】

一方、Cu以外とSiとを合金化させる元素の組合せとして、例えばFe-Si、Ni-Si、Mn-Si、Co-Si、Cr-Si、Si-W、Mo-Si、Nb-Si、Si-Ti、Si-V等が考えられる。しかし、これらは、いずれもFeSi₂、NiSi₂、CoSi₂、CrSi₂、WSi₂、MoSi₂、MnSi₂、NbSi₂、TiSi₂、VSi₂と金属元素よりもSiリッチな組成が残ることになる。

40

【0025】

上記のSiと遷移元素との組合せで唯一Cuが金属リッチな化合物（SiCu₃）としてSi相と平衡する。このCuリッチな化合物（SiCu₃）の抵抗値を調べると、SiCu₃：16.3×10⁻⁴・m、同様に、FeSi₂：1000×10⁻⁴・m、NiSi₂：50×10⁻⁴・m、CoSi₂：18×10⁻⁴・mとSiCu₃が他のシリサイド化合物に比べて抵抗値の低いことが分かる。

50

【0026】

SiCu₃の抵抗値が最も低かった要因は二つあり、一つ目はSiCu₃が他のシリサイド化合物に比べて金属リッチな組成であることである。二つ目として、原料の遷移金属元素に注目すると、Cu: 1.73×10^{-4} ・m、Fe: 10×10^{-4} ・m、Ni: 11.8×10^{-4} ・m、Co: 9.71×10^{-4} ・m、と単体Cuは他の遷移金属元素と比較しても極めて抵抗値が低く、Siと最も抵抗値が低くなる遷移金属の組合せであったことである。

【0027】

上述のことからも分かるように、遷移金属シリサイド化合物の中で最も低い抵抗値をとるSiと遷移金属元素の組合せはSiとCuである。これは遷移金属シリサイド化合物の原料である単体Cuが他の単体遷移金属元素と比較しても極めて抵抗値が低く、かつSi相とSiとの遷移金属元素の組合せでは決して得られないSiとCu元素との金属リッチな化合物相(Si_xCu_y(x < y))、例えば、SiCu₃相の形成が可能であることからである。このように最も抵抗値が低いことから、SiCu₃は上記したSiリッチな金属間化合物(FeSi₂、NiSi₂、CoSi₂、CrSi₂、WSi₂、MoSi₂、MnSi₂、NbSi₂、TiSi₂、VSi₂)よりも高い電気伝導性を示すことが分かる。

【0028】

上記のことより、Siとの遷移金属元素との組合せで唯一CuだけがSi相と金属リッチな化合物(SiCu₃)相を共晶反応により析出することが分かり、かつこのSiCu₃はSi-Cu二元系状態図からSiリッチな組成(例えば、Si: 64原子% - Cu: 36原子%)においてはSi相をSiCu₃相が取り囲む組織になっていることも分かっている。このことによりSiと他の遷移金属元素との組合せをはるかに上回る電気伝導性を持つSiCu₃相をSi相の回りに析出させることで、SiCu₃相がSiの乏しい電気伝導性を補う役割を果たしてくれる。さらに、SiCu₃相はSiに比べて硬度が低いいためSiとリチウムとの反応により生じるSiの大きな体積膨張、収縮の変化による応力を緩和する相とも成り得る。また、化合物相に取られるSiが少なく、Cuを添加した場合、より多くのSi相が残るため、体積あたりの容量が大きいという特徴も有する。

【0029】

上記SiとCuの共晶組織に加えて、結晶子サイズを制御することで、さらにリチウムイオン二次電池特性の改善が見込まれる。SiはSi相サイズが大きすぎると、内部のSi相までリチウムと反応せずに、Siのリチウムと反応しやすい表層から膨張し、亀裂が生じ、次に内部の未反応Si相が膨張し、また亀裂が生じるといったことを繰り返すSiの微粉化が引き起こされる。これにより、電極からSiが剥離・脱落したり、Siが集電体との接触を保てなくなること、サイクルに伴う充放電容量の急激な低下が起こる。このことから、微粉化が起こらないサイズまで微細組織にする必要があり、前記リチウムイオン二次電池用負極材料のSi相の結晶子サイズを30nm以下に制御するのが好ましい。より好ましくは、25nm以下であることが望ましい。特に、好ましくは10nm以下であることが望ましい。

【0030】

Si相の結晶子サイズの制御については、上記に定めた成分の制御に加えて、原料粉末を溶解した後の凝固時の冷却速度の制御によって可能である。製造方法としては、水アトマイズ、単ロール急冷法、双ロール急冷法、ガスアトマイズ法、ディスクアトマイズ法、遠心アトマイズ等があるが、この限りではない。また、上記プロセスで冷却効果が不十分な場合、メカニカルミリング等を行うことも可能である。ミリング方法としては、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、アトライタ、振動ミル等があるが、この限りではない。

【0031】

また、Si主要相のSi結晶子サイズは、透過型電子顕微鏡(TEM)により直接観察できる。または、粉末X線回折を用いることによって確認することができる。X線源とし

10

20

30

40

50

て波長 1.54059 の CuK 線を用い、 $2\theta = 20$ 度 \sim 80 度の範囲で測定を行う。得られる回折スペクトルにおいては、結晶子サイズが小さくなるにつれて、比較的ブロードな回折ピークが観測される。粉末X線回折分析で得られるピークの半値幅から、Scherrerの式を用いて求めることができる ($D(\theta) = (K \times \lambda) / (\Delta 2\theta \times \cos \theta)$) D : 結晶子の大きさ、 K : Scherrerの定数、 λ : 使用X線管球の波長、 $\Delta 2\theta$: 結晶子の大きさによる回折線の拡がり、 θ : 回折角)。

【0032】

結晶子サイズにおいて、 Si 主要相のみならず、金属間化合物相の結晶子サイズも重要になる。 Si と Cu の金属間化合物の結晶子サイズを小さくすることで、金属間化合物の降伏応力を高めることや延性、靱性の向上が期待ができるため、膨張等の影響を受けた際に、亀裂の発生等を抑制し、良好なイオン伝導性、電子伝導性を確保できる。また、金属間化合物の結晶子サイズが小さくなることで大きな粒子よりも Si 相とより大きな比表面積で接触し、 Si 相の体積膨張収縮による応力を効率良く吸収・緩和することが可能になる。さらに、 Si 相とより大きな比表面積で接触することで、リチウムイオン伝導性や電子伝導性パスが増え、よりスムーズな充放電反応を行うことが期待される。そのため、結晶子サイズを 40 nm 以下に制御するのが好ましい。より好ましくは、 20 nm 以下であることが望ましい。特に、好ましくは 10 nm 以下であることが望ましい。

【0033】

金属間化合物の結晶子サイズにおいても、透過型電子顕微鏡 (TEM) により直接観察できる。または、粉末X線回折を用いることによって確認することができる。X線源として波長 1.54059 の CuK 線を用い、 $2\theta = 20$ 度 \sim 80 度の範囲で測定を行う。得られる回折スペクトルにおいては、結晶子サイズが小さくなるにつれて、比較的ブロードな回折ピークが観測される。粉末X線回折分析で得られるピークの半値幅から、Scherrerの式を用いて求めることができる ($D(\theta) = (K \times \lambda) / (\Delta 2\theta \times \cos \theta)$) D : 結晶子の大きさ、 K : Scherrerの定数、 λ : 使用X線管球の波長、 $\Delta 2\theta$: 結晶子の大きさによる回折線の拡がり、 θ : 回折角)。金属間化合物の結晶子サイズの制御については、原料粉末を溶解した後の凝固時の冷却速度の制御によって可能である。製造方法としては、水アトマイズ、単ロール急冷法、双ロール急冷法、ガスアトマイズ法、ディスクアトマイズ法、遠心アトマイズ等があるが、この限りではない。また、上記プロセスで冷却効果が不十分な場合、メカニカルミリング等を行うことも可能である。ミリング方法としては、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、アトライタ、振動ミル等があるが、この限りではない。

【0034】

Cu 含有量の規定はしないが、 Cu を $30 \sim 80 \text{ at. \%}$ 含むことが好ましい。 Cu を $30 \sim 80 \text{ at. \%}$ 含む場合、微細な Si 相と SiCu_3 相がより細かく共存した形でバランス良く晶出し、蓄電デバイス用 Si 系負荷材料として適した容量設計が可能になる。また、 Cu 量において、より好ましい範囲は $31 \sim 60 \text{ at. \%}$ 、さらに好ましくは $32 \sim 40 \text{ at. \%}$ である。

【0035】

さらに、 Si と金属間化合物を形成する Cu との合金である Si_xCu_y 合金において、 Si_xCu_y 相の組成が $x < y$ であることが必要である。例えば、 FeSi_2 では、 Fe リッチとはならない。 Fe 元素と Si との合金では、 Si リッチな化合物相を形成してしまうことから、電気伝導性が劣り、かつ、充放電の繰り返しで生じる Si の微細化による Si 相間の電気伝導性の低下防止を十分に発揮させることができないため、 Si_xCu_y 相の組成が $x < y$ であることにした。好ましくは $x = 1$ 、 $y = 3$ とする。

【0036】

また、請求項 1 に記載したリチウムイオン二次電池用負極材料に関して、 Cu 以外にも Si と共晶合金を形成し微細 Si 相が得られること、 Si よりも導電性がよく柔軟な金属間化合物を形成する Cr 、 Ti 、 V 、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 Nb 、 Zn 、 Al 、 Co 、 Zr 、 Pd 、 Bi 、 In 、 Sb 、 Sn といった添加元素を一種以上を更に含有させることがで

10

20

30

40

50

きる。これらの添加により金属間化合物の結晶子サイズを制御することで、化合物相が微細Si相の周囲を取り囲み、Siの微粉化、Siへのリチウムの吸蔵・放出時の体積膨張により生じる応力を緩和し、電極の崩壊、Siの電氣的孤立を防ぐ役割を果たす。

【0037】

Siの体積膨張収縮により生じる応力緩和等の効果が小さくする効果を付与するには、Cr、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Nb、Pd、Zn、Al、Co、Zr、Pd、Bi、In、Sb、Snの合計含有量が0.05at.%以上必要であるが、一方、5at.%を超えであるとリチウム不活性元素量が増えるため、充放電容量の低下を引き起こす。このため、Cr、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Nb、Pd、Zn、Al、Co、Zr、Pd、Bi、In、Sb、Snから少なくとも一種以上含まれる添加元素の合計含有量が0.05at.%~5at.%が望ましい。より好ましくは0.1at.%~3at.%である。

10

【0038】

上記リチウムイオン二次電池負極材料を用いることにより、高容量かつ繰り返し充放電時のサイクル特性に優れ、またサイクル初期の充放電効率に優れた電池特性を示す。また、上記リチウムイオン二次電池負極材料を用いた電極において、結合性に優れるポリイミド系バインダーを含むことで、Cu等の集電体との密着性を高め、高容量を保持したまま、充放電サイクル特性を改善する効果が期待される。

【実施例】

【0039】

以下、本発明について、実施例により具体的に説明する。

表1~2に示す組成のリチウムイオン二次電池用負極材料粉末を、以下に述べる水アトマイズ、単ロール急冷法、双ロール急冷法、ガスアトマイズ法、ディスクアトマイズ法、遠心アトマイズ等により作製した。単ロール急冷法である液体急冷法については、所定組成の原料を底部に細孔を設けた石英管内に入れ、Ar雰囲気中で高周波溶解して溶湯を形成し、この溶湯を回転する銅ロールの表面に出湯した後、銅ロールによる急冷効果によりSi相の結晶子サイズの微細化を図った急冷リボンを作製した。その後、作製した急冷リボンをジルコニア製あるいはSU304製、SUJ2製のポット容器内にジルコニアボールあるいはSU304ボール、SUJ2ボールとともにAr雰囲気中にて密閉し、粒子状に加工することを目的としたミリングを行った。ミリングに関しては、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、アトライタ、振動ミル等が挙げられる。

20

30

【0040】

ガスアトマイズ法については、所定組成の原料を、底部に細孔を設けた石英坩堝内に入れ、Arガス雰囲気中で高周波誘導溶解炉により加熱溶解した後、Arガス雰囲気中で、ガス噴射させるとともに出湯させて、急冷凝固することでガスアトマイズ微粉末を得た。ディスクアトマイズ法については、所定組成の原料を、底部に細孔を設けた石英坩堝内に入れ、Arガス雰囲気中で高周波誘導溶解炉により加熱溶解した後、Arガス雰囲気中で、40000~60000r.p.m.の回転ディスク上に出湯させて、急冷凝固することでディスクアトマイズ微粉末を得た。その後、作製したアトマイズ微粉末をジルコニア製あるいはSU304製、SUJ2製のポット容器内にジルコニアボールあるいはSU304ボール、SUJ2ボールとともにAr雰囲気中にて密閉し、メカニカルミリングにより粉末化し、結晶子サイズの制御を行った。メカニカルミリングに関しては、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、アトライタ、振動ミル等が挙げられる。メカニカルミリングによる処理では、ミリング時間や回転数等を設定することで、急冷凝固を利用したアトマイズ粉末のSi結晶子サイズや金属間化合物の結晶子サイズを制御することができる。

40

【0041】

以下、具体的な負極作製方法について述べる。

上記負極の単極での電極性能を評価するために、対極にリチウム金属を用いた、いわゆる二極式コイン型セルを用いた。まず、負極活物質(Si-Cuなど)、導電材料(アセ

50

チレンブラック)を電子天秤で秤量し、分散液(N-メチルピロリドン)と共に混合スラリー状態とした後、集電体(Cu等)上に均一に塗布した。塗布後、真空乾燥機で減圧乾燥し溶媒を蒸発させた後、必要に応じてロールプレスした後、コインセルにあった形状に打ち抜いた。対極のリチウムも同様に金属リチウム箔をコインセルにあった形状に打ち抜いた。

【0042】

リチウムイオン電池に使用する電解液はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの3:7混合溶媒を用い、支持電解質にはLiPF₆(六フッ化リン酸リチウム)を用い、電解液に対して1モル溶解した。その電解液は露点管理された不活性雰囲気中で取り扱う必要があるため、セルの組立ては、全て不活性雰囲気のグローブボックス内で行った。セパレータはコインセルにあった形状に切り抜いた後セパレータ内に電解液を十分浸透させるために、減圧下で数時間電解液中に保持した。その後、前工程で打ち抜いた負極、セパレータ、対極リチウムの順に組合せ、電池内部を電解液で十分満たした形で構築した。

10

【0043】

充電容量、放電容量の測定として、上記二極式セルを用い、温度25℃、充電は0.50 mA/cm²の電流密度で、金属リチウム極と同等の電位(0V)になるまで行い、同じ電流値(0.50 mA/cm²)で、放電を1.5Vまで行い、この充電-放電を1サイクルとした。また、サイクル寿命としては、上記測定を繰返し行うことを実施した。

【0044】

表 1

No	Si系負極材の組成 (at%)											結晶子サイズ (nm)		初期放電容量 (mAh/g)	50サイクル後の放電容量維持率(%)	備考	
	Cr	Ti	Cu	V	Mn	Fe	Ni	Nb	Zn	Al	その他微量元素	Si	Si				金属間化合物
1	0	0	18	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	21	37	1982	61	本 発 明 例
2	0	0	26	0	0	0	0	0	0	—	残部	15	30	1783	62		
3	0	0	31	0	0	0	0	0	0	—	残部	19	28	1284	78		
4	0	0	42	0	0	0	0	0	0	—	残部	5	33	1174	80		
5	0	0	49	0	0	0	0	0	0	—	残部	18	38	1029	72		
6	0	0	55	0	0	0	0	0	0	—	残部	17	29	1041	63		
7	0	0	63	0	0	0	0	0	0	—	残部	14	35	832	80		
8	0	0	68	0	0	0	0	0	0	—	残部	10	28	732	89		
9	0	0	74	0	0	0	0	0	0	—	残部	8	20	523	93		
10	0	0	86	0	0	0	0	0	0	—	残部	6	18	291	97		
11	0	0	95	0	0	0	0	0	0	—	残部	8	14	89	99		
12	0	0	35	0	0	0	0	0	0	Bi:0.50	残部	5	18	1275	89		
13	0.5	0	41	0	0	0	0	0	0	Bi:0.30	残部	3	12	1157	90		
14	0.6	0	49	0	0	0	0	0	0	Bi:0.25, Sn:0.30	残部	6	8	1095	83		
15	0.1	0	18	0	0	0	0.02	0.02	0.04	—	残部	12	26	1528	64		
16	1.20	0	31	0	0	0	0	0	0	—	残部	11	18	1429	73		
17	0.23	0	32	0	0	0	0	0	0	Bi:0.21	残部	9	31	1239	77		
18	0.31	0.47	46	0	0	0	0	0	0	Bi:0.15, Sn:0.18	残部	4	6	1138	87		
19	0.12	0.22	35	0	0	0	0	0	0.21	—	残部	5	10	1256	93		
20	0.01	0.02	36	0	0	0	0	0.01	0.01	Bi:1.05	残部	8	18	1234	88		

【表 1】

【 0 0 4 5 】

表 2

No	Si系負極材の組成 (at%)											結晶子サイズ (nm)		初期放電容量 (mAh/g)	50サイクル後の放電容量維持率(%)	備考	
	Cr	Ti	Cu	V	Mn	Fe	Ni	Nb	Zn	Al	その他微量元素	Si	Si				
	化合物	金属間化合物	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部				
21	0	0.03	33	0.01	0	0.21	0	0.01	0.05	0	Sn:0.04	残部	13	32	1176	72	本 明 秀
22	0	0	42	0.27	0.01	0	0.03	0.01	0.01	0.04	Co:0.17, Sb:0.36	残部	14	33	1104	77	
23	0.21	0.02	51	0.01	0.31	0.02	0.12	0	0	0.07	Bi:0.22, In:0.18	残部	13	21	1045	61	
24	0.03	0.04	38	0.14	0.01	0.01	0	0.01	0.06	0.02	Bi:0.22, In:0.12, Sb:0.23, Sn:0.14	残部	15	23	1251	68	
25	0.01	0.01	48	0.12	0.03	0.02	0.01	0.01	0.14	0.16	Co:0.11, Bi:0.08, In:0.02, Sb:0.01, Sn:0.03	残部	11	34	1137	74	
26	1.2	1.1	55	0	0	0	0	0	0	0.12	Bi:0.01	残部	12	29	968	72	
27	1.6	0	64	0	0	0	0	0	0.04	0.23	Bi:0.02, Sn:0.01	残部	10	14	789	60	
28	2.1	0.2	73	0	0	0.12	0	0.03	0.01	0.02	Bi:0.02, In:0.02, Sb:0.03	残部	18	17	489	79	
29	0.2	1.4	80	0.28	0	0.01	0.02	0	0.21	0.01	Co:0.01, In:0.02, Sn:0.03	残部	14	26	552	82	
30	0.1	0.1	93	0.01	0.01	0.02	0	0.03	0.02	0.01	Bi:0.01, Sn:0.01	残部	8	17	122	94	
31	0	0	23	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	31	33	1482	62	比 較 例
32	0	0	34	0	0	0	0	0	0	0	Bi:0.50	残部	39	21	1294	56	
33	0	0	83	0	0	0	0	0	0	0	Bi:0.30	残部	47	31	302	80	
34	0	0	12	0	0	0	0	0	0	0	Bi:0.25, Sn:0.30	残部	29	52	1528	51	
35	0	0	49	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	23	56	1215	45	
36	0	0	92	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	27	45	201	89	
37	0	0	9	0	0	0	0	0	0	0	Bi:0.21	残部	44	45	1763	23	
38	0	0	64	0	0	0	0	0	0	0	Bi:0.15, Sn:0.18	残部	55	50	1038	12	
39	0	0	96	0	0	0	0	0	0	0.21	—	残部	54	55	68	93	
40	0.12	0.31	12	0.11	0	0	0.01	0	0.01	0.01	In:0.02, Sb:0.01, Sn:0.01	残部	39	32	1523	41	

【 報 2 】
注1) アンダーラインは本発明条件外

【 0 0 4 6 】

【表 3】

No	S i 系負極材の組成 (a t%)											S i	結晶子サイズ (n m)		初期放電容量 (m A h / g)	50サイク ル後の放 電容量維 持率 (%)	備 考	
	C r	T i	C u	V	M n	F e	N i	N b	Z n	A l	その他微量元素		S i	S i				金属間 化合物
														残部				残部
41	0.8	2.1	46	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	42	32	1029	32	比 較 例	
42	0.1	0.2	81	0.01	0.21	0.02	0.04	0.02	0	0.02	—	残部	35	31	302	80		
43	3.3	2.1	29	0.01	0	0	0	0	0	0	Bi:0.22	残部	16	41	1442	68		
44	0.01	0.31	37	0.01	0	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	Co:0.03, Bi:0.02, In:0.01, Sb:0.01, Sn:0.03	残部	23	51	1299	59		
45	1.1	1.4	89	0	0	0	0.02	0	0.21	0	Bi:0.01, Sn:0.01	残部	9	45	210	94		
46	0.1	0.1	8	0.11	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	In:0.02, Sb:0.01, Sn:0.01, Bi:0.02	残部	43	44	1523	41		
47	0.31	0.28	56	0	0	0.02	0.03	0.01	0.01	0	Bi:0.02, In:0.02, Sb:0.03	残部	61	44	928	55		
48	0.31	0.22	91	0.01	0.10	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	Co:0.01, Bi:0.02, In:0.02, Sb:0.01, Sn:0.03	残部	38	48	89	98		
49	0.1	0	0	0.01	0.02	0.03	0.06	0.09	0	0	—	残部	34	33	1928	32		
50	0.1	0.1	0	0	0	0.07	0.06	0.01	0	0	In:0.02, Sb:0.01	残部	12	44	1987	34		
51	0	0.1	0	0	0.02	0.01	0.02	0	0	0.02	Sn:0.03	残部	45	62	1719	13		

注1) アンダーラインは本発明条件外

表 3

【0047】

表1および2に示すように、No. 1 ~ 30は本発明例であり、表2および3に示すよ

10

20

30

40

50

うにNo. 31~51は比較例を示す。これらの特性として、初期放電容量と50サイクル後の放電容量維持率にて判断する。1000mAh/g以上であり、かつサイクル寿命が60%以上〔50サイクル後の放電容量維持率(%)〕であることを基準とする。

【0048】

本発明例のNo. 1~11はSi主要相とSiとCuからなる相を含み、Siの結晶子サイズも30nm以下の条件を満足し、かつ、SiとCuからなる化合物相の結晶子サイズが40nm以下の条件を満足するため、本発明条件を満たしている。例えば、No. 4では、Si主要相とSiとCuを含み、Siの結晶子サイズは5nmであり、Siの結晶子サイズ30nm以下の条件を満たしている。かつ、SiとCuからなる化合物相の結晶子サイズが33nmであり、40nm以下の条件を満足する。上記のように本発明条件を満
10

【0049】

本発明例のNo. 12~30はSi主要相とSiとCuからなる相を含み、Si主要相のSi結晶子サイズが30nm以下の条件し、かつ、SiとCuからなる化合物相の結晶子サイズが40nm以下の条件を満足するため、本発明条件を満たしている。また、Cr、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Nb、Zn、Al、Co、Zr、Pd、Bi、In、Sb、Snから少なくとも一種以上含まれる添加元素の合計含有量は、0.05at.%~5at.%である。

【0050】

例えば、No. 25では、Si主要相とSiとCuからなる相を含み、Si主要相のSiの結晶子サイズは11nmであり、Siの結晶子サイズ30nm以下の条件を満し、かつ、SiとCuからなる化合物相の結晶子サイズが34nmであり、化合物相の結晶子サイズ40nm以下の条件を満足するため、本発明条件を満たしている。加えて、0.01at.%Cr、0.01at.%Ti、0.12at.%V、0.03at.%Mn、0.02at.%Fe、0.01at.%Ni、0.01at.%Nb、0.14at.%Zn、0.16at.%Al、0.11at.%Co、0.08at.%Bi、0.02at.%In、0.01at.%Sb、0.03at.%Snを含んでいる。上記のように本発明条件を満たし、放電容量が1137mAh/g、50サイクル後の放電容量維持率が74%と充放電容量とサイクル寿命のいずれも良好な特性を示した。
20
30

【0051】

比較例No. 31~33、40~42はSi主要相とSiとCuからなる相を含み、SiとCuからなる化合物相の結晶子サイズ40nm以下の条件を満足するが、Siの結晶子サイズ30nm以下の条件を満しないため、本発明条件を満たさない。比較例No. 34~36、43~45はSi主要相とSiとCuからなる相を含み、Siの結晶子サイズ30nm以下の条件を満足するが、SiとCuからなる化合物相の結晶子サイズ40nm以下の条件を満しないため、本発明条件を満たさない。比較例No. 37~39、46~48はSi主要相とSiとCuからなる相を含み、Siの結晶子サイズ30nm以下の条件を満たさず、SiとCuからなる化合物相の結晶子サイズ40nm以下の条件を満しないため、本発明条件を満たさない。
40

【0052】

比較例No. 49はSiとCuからなる化合物相の結晶子サイズ40nm以下の条件を満たすが、Si主要相とSiとCuからなる相を含まず、Siの結晶子サイズ30nm以下の条件を満しないため、本発明条件を満たさない。比較例No. 50はSi主要相とSiとCuからなる相を含まず、Siの結晶子サイズ30nm以下の条件を満たすが、SiとCuからなる化合物相の結晶子サイズ40nm以下の条件を満しないため、本発明条件を満たさない。比較例No. 51はSi主要相とSiとCuからなる相を含まず、Siの結晶子サイズ30nm以下の条件も満たさず、SiとCuからなる化合物相の結晶子サイズ40nm以下の条件も満しないため、本発明条件を満たさない。

【0053】

10

20

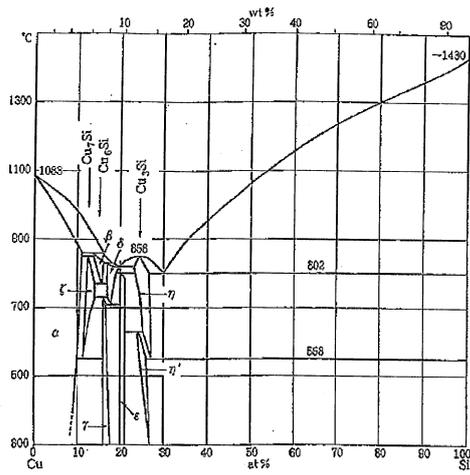
30

40

50

以上のように、組織の微細化、優れたイオン伝導性と電子伝導性、応力緩和効果をもつ成分の制御と、Si相結晶子サイズの制御、あるいはさらに金属間化合物相の結晶子サイズも制御することによって、よりスムーズな充放電反応を行うことができ、充放電サイクル特性の向上を可能とする。

【図1】



フロントページの続き

審査官 小森 利永子

- (56)参考文献 特開2007-165300(JP,A)
特開2006-164960(JP,A)
米国特許出願公開第2006/0046144(US,A1)
国際公開第2006/129415(WO,A1)
特開2012-234788(JP,A)
特開2012-038708(JP,A)
特開2012-038699(JP,A)
特開2012-064316(JP,A)
特開2005-011650(JP,A)
特開2004-362895(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/38

H01G 11/06, 11/22, 11/24, 11/30, 11/38