

(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2005-235397

(P2005-235397A)

(43) 公開日 平成17年9月2日(2005.9.2)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02 D	4 K O 3 O
C 2 3 C 16/24	C 2 3 C 16/24	5 H O 1 7
HO 1 M 4/38	HO 1 M 4/38 Z	5 H O 2 4
HO 1 M 4/62	HO 1 M 4/62 Z	5 H O 2 9
HO 1 M 4/66	HO 1 M 4/66 A	5 H O 5 O
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2000-15294 (P2000-15294)

(22) 出願日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠

(74) 代理人 100086597

弁理士 宮▲崎▼主税

(72) 発明者 堂本 洋一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 八木 弘雅

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用電極並びにこれを用いたリチウム電池及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】リチウムを吸蔵・放出する活物質を含むリチウム電池用電極において、充放電サイクル特性に優れたリチウム電池用電極を得る。

【解決手段】炭素、酸素、窒素、アルゴン、及びフッ素から選ばれる少なくとも1種の不純物を含む非結晶シリコンなどの非結晶材料を活物質として用いたことを特徴としている。

。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

リチウムを吸蔵・放出する活物質を含むリチウム電池用電極において、炭素、酸素、窒素、アルゴン、及びフッ素から選ばれる少なくとも 1 種の不純物を含む非結晶材料を前記活物質として用いたことを特徴とするリチウム電池用電極。

【請求項 2】

前記非結晶材料が少なくともシリコンを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム電池用電極。

【請求項 3】

前記非結晶材料が微結晶シリコンまたは非晶質シリコンであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム電池用電極。 10

【請求項 4】

炭素濃度が 50 原子%未満であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極。

【請求項 5】

酸素濃度が 67 原子%未満であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極。

【請求項 6】

窒素濃度が 57 原子%未満であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極。 20

【請求項 7】

アルゴン濃度が 1 原子%以下であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極。

【請求項 8】

フッ素濃度が 0.01 原子%以下であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極。

【請求項 9】

前記微結晶シリコンまたは非晶質シリコンがシリコン薄膜であることを特徴とする請求項 3～8 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極。

【請求項 10】

前記シリコン薄膜が集電体上に設けられていることを特徴とする請求項 9 に記載のリチウム電池用電極。 30

【請求項 11】

前記シリコン薄膜が、プラズマ CVD 法、スパッタリング法、真空蒸着法または溶射法により形成されたことを特徴とする請求項 10 に記載のリチウム電池用電極。

【請求項 12】

前記集電体が銅、ニッケル、鉄、ステンレス、モリブデン、タングステン、及びタンタルから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 10 または 11 に記載のリチウム電池用電極。

【請求項 13】

請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の電極からなる負極と、正極と、電解質とを備えるリチウム電池。 40

【請求項 14】

請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、リチウム電池用電極並びにこれを用いたリチウム電池及びリチウム二次電池に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【 従来 の 技術 】

近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

【 0 0 0 3 】

負極活物質としてリチウム金属を用いると、重量当り及び体積当りともに高いエネルギー密度の電池を構成することができるが、充電時にリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。

【 0 0 0 4 】

これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が報告されている (Solid State Ionics, 113-115, p57(1998))。これらのうち、特にシリコンは理論容量が大きく、高い容量を示す電池用負極として有望であり、これを負極とする種々の二次電池が提案されている (特開平 1 0 - 2 5 5 7 6 8 号公報)。しかしながら、この種の合金負極は、電極活物質である合金自体が充放電により微粉化し集電特性が悪化することから、十分なサイクル特性は得られていない。

【 0 0 0 5 】

【 発明 が 解決 し よ う と す る 課 題 】

本出願人は、プラズマ CVD 法等により、銅箔等の金属箔上に形成した非結晶シリコン薄膜をリチウム二次電池用負極として用いることにより、充放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができることを見出した (特願平 1 1 - 3 0 1 6 7 9 号)。

【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、非結晶材料を活物質として用いたリチウム電池用電極であって、二次電池用電極として用いた場合に充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができるリチウム電池用電極並びにこれを用いたリチウム電池及びリチウム二次電池を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

本発明のリチウム電池用電極は、リチウムを吸蔵・放出する活物質を含むリチウム電池用電極であり、炭素、酸素、窒素、アルゴン、及びフッ素から選ばれる少なくとも 1 種の不純物を含む非結晶材料を活物質として用いたことを特徴としている。

【 0 0 0 8 】

本発明において、非結晶材料は、少なくともシリコンを含むことが好ましく、さらに好ましくは、微結晶シリコンまたは非晶質シリコンである。微結晶シリコンは、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークと、非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} 近傍のピークの両方が実質的に検出されるシリコンである。また、非晶質シリコンは、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークが実質的に検出されず、非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} 近傍のピークが実質的に検出されるシリコンである。

【 0 0 0 9 】

本発明において、上記シリコンにおける炭素濃度は、50 原子% 未満であることが好ましく、さらに好ましくは 2.0 原子% 以下である。炭素を含有する場合の炭素濃度の下限値は、好ましくは 0.00002 原子% 以上である。また、酸素濃度は 67 原子% 未満であることが好ましく、さらに好ましくは 50 原子% 以下である。酸素を含む場合の酸素濃度の下限値は、好ましくは 0.0002 原子% 以上である。また、窒素濃度は 57 原子% 未満であることが好ましく、さらに好ましくは 0.1 原子% 以下である。酸素を含む場合の酸素濃度の下限値は、好ましくは 0.000002 原子% 以上である。

【 0 0 1 0 】

また、上記シリコンにおけるアルゴン濃度は、1原子%以下であることが好ましく、フッ素濃度は0.01原子%以下であることが好ましい。

炭素、酸素、窒素、アルゴン、及びフッ素の濃度は、二次イオン質量分析(SIMS)により測定することができる。SIMSにより測定された原子数を 5×10^{22} で除することにより原子%に換算することができる。

【0011】

本発明において、上記微結晶シリコンまたは非晶質シリコンは、シリコン薄膜であることが好ましい。このようなシリコン薄膜中に、上記不純物を含有させる方法としては、一般的な半導体薄膜への不純物のドーピングと同様の方法を用いることができる。例えば、シランガスなどのシリコン薄膜原料ガス中に不純物の原料ガスを混合し、プラズマCVD法などのCVD法によりシリコン薄膜を形成し、シリコン薄膜中に不純物を含有させてもよい。また、シリコン薄膜形成後、イオン注入法などの方法により不純物を含有させてもよい。また、予め不純物を含有させたシリコンをターゲットなどとして用いて、スパッタリング法などにより、不純物を含有したシリコン薄膜を形成してもよい。

10

【0012】

上記シリコン薄膜は、集電体上に設けることが好ましい。シリコン薄膜を集電体上に設ける方法としては、集電体を基板として用い、この上にCVD法、スパッタリング法、真空蒸着法、溶射法などの薄膜形成方法によりシリコン薄膜を形成する方法が挙げられる。

【0013】

集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス、モリブデン、タングステン、及び tantalum から選ばれる少なくとも1種からなる集電体を用いることが好ましい。集電体の形態としては、金属箔が好ましい。例えば、圧延銅箔及び電解銅箔などの銅箔を集電体として用いることができる。集電体に対するシリコン薄膜の密着性を高める観点からは、表面粗さRaの大きい銅箔である電解銅箔が好ましく用いられる。

20

【0014】

本発明において、「リチウム電池」の言葉は、リチウム一次電池及びリチウム二次電池を含んでいる。従って、本発明の電極は、リチウム一次電池用及びリチウム二次電池用として用いることができる。

【0015】

本発明のリチウム電池は、上記本発明のリチウム電池用電極からなる負極と、正極と、電解質とを備えている。

30

本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のリチウム電池用電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えている。

【0016】

本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶媒としてのLi化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

40

【0017】

本発明のリチウム二次電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ など

50

のリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0019】

〔電極の作製〕

基板として銅箔（厚み $18\mu m$ ）を用い、この銅箔の上にプラズマCVD法により、表1～表5に示す炭素濃度、酸素濃度、窒素濃度、アルゴン濃度、またはフッ素濃度のシリコン薄膜を形成した。シリコン薄膜形成の原料ガスとしては、シラン（ SiH_4 ）ガスを用い、キャリアガスとしては水素ガスを用いた。炭素を含有させるシリコン薄膜の形成の際には、原料ガスに CH_4 ガスを混入させ、酸素を含有させるシリコン薄膜の形成の際には、原料ガスに CO_2 ガスを混入させ、窒素を含有させるシリコン薄膜の形成の際には、原料ガスに N_2 ガスを混入させた。また、アルゴンを含有させるシリコン薄膜の形成の際には、原料ガスにArガスを混入させ、フッ素を含有させるシリコン薄膜の形成の際には、原料ガスに CF_4 ガスを混入させた。

【0020】

薄膜形成条件としては、 SiH_4 ガス流量：10～100sccm、 H_2 ガス流量：0～200sccm、基板温度：180℃、反応圧力：40Pa、高周波電力：100～555Wとし、 CH_4 ガス流量：0～100sccm、 CO_2 ガス流量：0～100sccm、 N_2 ガス流量：0～100sccm、Arガス流量：0～100sccm、 CF_4 ガス流量：0～100sccmの範囲内で変化させ、表1～表5に示すような不純物濃度とした。膜厚が $2\mu m$ になるまで上記の条件で非晶質シリコン薄膜を銅箔上に堆積させた。以上のようにしてシリコン薄膜を形成した各銅箔を $2cm \times 2cm$ の大きさに切り出し、電極を作製した。

【0021】

〔充放電特性の測定〕

上記の各電極を作用極として用い、対極及び参照極を金属リチウムとした試験セルを作製した。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、 $LiPF_6$ を1モル/リットル溶解したものをを用いた。なお、単極の試験セルでは作用極の還元を充電とし、酸化を放電としている。

【0022】

上記の各試験セルを、25℃にて、0.5mAの定電流で、参照極を基準とする電位が0Vに達するまで充電した後、2Vに達するまで放電を行った。これを1サイクルの充放電とし、1サイクル目及び5サイクル目の充放電効率を測定した。結果を表1～表5に示す。

【0023】

【表1】

10

20

30

40

試料 No.	炭素濃度 (原子%)	充放電効率 (%)	
		1 サイクル目	5 サイクル目
1	0.4	85	97
2	0.8	95	97
3	1.0	89	99
4	1.0	94	93
5	2.0	87	99
6	5.0	40	—

10

【0024】

【表2】

試料 No.	酸素濃度 (原子%)	充放電効率 (%)	
		1 サイクル目	5 サイクル目
7	1.0	95	97
8	1.6	94	93
9	3.7	87	99
10	4.4	85	97
11	5.0	89	99
12	6.7	56	81

20

30

【0025】

【表3】

試料 No.	窒素濃度 (原子%)	充放電効率 (%)	
		1 サイクル目	5 サイクル目
13	0.02	95	97
14	0.02	94	93
15	0.08	85	97
16	0.08	89	99
17	0.10	87	99
18	5.7	57	—

40

【0026】

50

【表 4】

試料 No.	アルゴン濃度 (原子%)	充放電効率 (%)	
		1 サイクル目	5 サイクル目
1 9	0 . 0 0 0 8	9 5	9 7
2 0	1	1 0 0	9 9

10

【 0 0 2 7 】

【表 5】

試料 No.	フッ素濃度 (原子%)	充放電効率 (%)	
		1 サイクル目	5 サイクル目
2 1	0 . 0 0 0 8	9 5	9 7
2 2	0 . 0 1	9 4	9 3

20

【 0 0 2 8 】

表 1 に示すように、炭素濃度が 5 0 原子%未満のときに、良好な充放電特性が得られており、特に 2 . 0 原子%以下において良好な結果が得られている。

また、表 2 に示すように、酸素濃度が 6 7 %未満のときに良好な充放電特性が得られ、特に 5 0 原子%以下において良好な結果が得られている。

【 0 0 2 9 】

また、表 3 に示すように、窒素濃度が 5 7 %未満のときに良好な充放電特性が得られ、特に 0 . 1 原子%以下において良好な結果が得られている。

また、表 4 に示すように、A r 濃度 1 原子%以下において良好な充放電特性が得られている。 30

【 0 0 3 0 】

さらに、表 5 に示すように、フッ素濃度 0 . 0 1 原子%以下において良好な充放電特性が得られている。

なお、試料 N o . 6 及び試料 N o . 1 8 の 5 サイクル目においては、充電を行うことができなかったので、充放電効率を求めている。

【 0 0 3 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 6/16	H 0 1 M 6/16	Z
H 0 1 M 10/40	H 0 1 M 10/40	Z

(72)発明者 樽井 久樹
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72)発明者 池田 博昭
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72)発明者 藤本 正久
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72)発明者 黒河 宏史
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72)発明者 藤谷 伸
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72)発明者 松田 茂樹
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

Fターム(参考) 4K030 AA06 AA14 AA16 AA17 AA18 BA24 BA27 BA29 BA30 BB04
CA02 FA01 LA11
5H017 AA03 CC01 EE01 EE04
5H024 AA11 BB11 EE01 HH01 HH08
5H029 AJ02 AJ05 AK02 AK03 AL11 AM03 AM04 AM05 AM06 CJ11
CJ24 DJ07 EJ01 HJ00 HJ01
5H050 AA02 AA07 AA10 BA05 BA17 CA07 CB07 CB08 CB09 CB11
DA04 DA06 GA11 GA24