

(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2012-248286

(P2012-248286A)

(43) 公開日 平成24年12月13日(2012.12.13)

(51) Int.Cl.

H01M 4/38 (2006.01)

F1

H01M 4/38

Z

テーマコード (参考)

5H050

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2011-116536 (P2011-116536)

(22) 出願日 平成23年5月25日 (2011.5.25)

(出願人による申告) 平成22年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発／高容量電池の研究開発委託事業、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(74) 代理人 100102141

弁理士 的場 基憲

(72) 発明者 渡邊 学

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72) 発明者 吉田 雅夫

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72) 発明者 田中 修

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気デバイス用負極活物質

(57) 【要約】

【課題】アモルファス - 結晶の相転移を抑えてサイクル寿命を向上させることができると共に、高容量を有する電気デバイス用負極活物質、このような負極活物質を適用した電気デバイス用負極、電気デバイス、さらにはその代表例であるリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】27質量%以上のSi(好ましくは84質量%以下、さらには52質量%以下)と、73質量%以下のSn(好ましくは10質量%以上63質量%以下、さらには40質量%以下)と、73質量%以下のV(好ましくは6質量%以上63質量%以下、さらには20質量%以上)を含有し、残部が不可避不純物である合金を負極活物質として用いる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

27質量%以上のSiと、73質量%以下のSnと、73質量%以下のVを含有し、残部が不可避不純物である合金から成ることを特徴とする電気デバイス用負極活物質。

【請求項 2】

上記合金が84質量%以下のSiと、10質量%以上63質量%以下のSnと、6質量%以上63質量%以下のVを含有することを特徴とする請求項1に記載の電気デバイス用負極活物質。

【請求項 3】

上記合金が52質量%以下のSiを含有することを特徴とする請求項2に記載の電気デバイス用負極活物質。

10

【請求項 4】

上記合金が40質量%以下のSnと、20質量%以上のVを含有することを特徴とする請求項3に記載の電気デバイス用負極活物質。

【請求項 5】

請求項1～4のいずれか1つの項に記載の負極活物質を用いて成ることを特徴とする電気デバイス用負極。

【請求項 6】

請求項1～4のいずれか1つの項に記載の負極活物質、又は請求項5に記載の負極を用いて成ることを特徴とする電気デバイス。

20

【請求項 7】

リチウムイオン二次電池であることを特徴とする請求項6に記載の電気デバイス。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、例えば、電気自動車(EV)やハイブリッド電気自動車(HEV)などのモータ駆動用電源に好適に用いられる二次電池や、キャパシタ等に代表される電気デバイス用の負極活物質と、これを用いた負極、電気デバイス、さらにはリチウムイオン二次電池に関するものである。

【背景技術】

30

【0002】

近年、大気汚染や地球温暖化への対策として、CO₂排出量の低減に向けた種々の取り組みがなされており、自動車業界においては、電気自動車やハイブリッド電気自動車の導入によるCO₂排出量の削減が期待されている。そして、これら車両のモータ駆動用電源として、高性能な二次電池の開発が進んでいる。

上記したようなモータ駆動用の二次電池としては、特に高容量であることやサイクル特性に優れていることが求められる。このため、各種二次電池の中でも、高い理論エネルギーを有するリチウムイオン二次電池が注目されている。

【0003】

このようなリチウムイオン二次電池におけるエネルギー密度を高めるためには、正極と負極の単位質量あたりに蓄えられる電気量を高める必要があり、このような要求を満たすためには、それぞれの活物質の選定が極めて重要なものとなる。

40

【0004】

リチウムイオン二次電池の性能向上の提案として、例えば、特許文献1には、体積当たりの放電容量が大きく、しかも充放電サイクル特性の優れたリチウムイオン二次電池用電極材料の製造方法が開示されている。

すなわち、上記文献には、Siを主成分とする粉末を湿式メディアミルで粉碎して得られた所定の平均粒径と比表面積を有するSi微粒子と、Sn、Alなど所定の元素を含む金属粉末と、炭素粉末をボールミルで乾式粉碎して、所定の平均粒径と比表面積の複合粒子とする電極材料の製造方法が提案されている。さらに、このようにして得られた電極を

50

リチウムイオン二次電池の負極として用いることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2006-216277号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献1に記載の負極材料を用いたリチウムイオン二次電池においては、SiとLiが合金化する際、アモルファス状態から結晶状態へ転移し、大きな体積変化が生ずることから、電極のサイクル寿命が低下するという問題がある。また、このようなSi系活物質の場合、容量とサイクル耐久性とはトレードオフの関係にあり、高容量を保持しつつ耐久性を向上させることが課題となっていた。

10

【0007】

本発明は、従来の負極材料における上記課題を解決すべくなされたものであって、その目的とするところは、アモルファス-結晶の相転移を抑えてサイクル寿命を向上させることができ、しかも高容量を有するリチウムイオン二次電池など、電気デバイス用の負極活物質を提供することにある。また、このような負極活物質を適用した負極、さらにはこれらを用いた電気デバイス、例えばリチウムイオン二次電池を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を繰り返した結果、Siに添加すべき第1及び第2の添加元素として、Sn及びVを選択し、これらの組成範囲をそれぞれ最適化することによって、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は上記知見に基づくものであって、本発明の電気デバイス用負極活物質は、27質量%以上のSi(ケイ素)と、73質量%以下のSn(錫)と、73質量%以下のV(バナジウム)を含有し、残部が不可避不純物である合金から成ることを特徴とする。

30

【0010】

また、本発明の電気デバイス用負極は、本発明の上記負極活物質を集電体の表面に備えたことを特徴とし、本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明の上記負極を備えたことを特徴としている。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、電気デバイス用負極活物質として、上記組成範囲のSi-Sn-V系3元合金を用いるようにしたため、このような負極活物質を用いた電気デバイス、例えばリチウムイオン二次電池に適用することによって、そのサイクル寿命を向上させ、容量及びサイクル耐久性に優れたものとすることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の電気デバイス用負極活物質を構成するSi-Sn-V系合金の組成範囲と共に、実施例で成膜した合金成分をプロットして示す3元組成図である。

【図2】本発明の電気デバイス用負極活物質を構成するSi-Sn-V系合金の好適組成範囲を示す3元組成図である。

【図3】本発明の電気デバイス用負極活物質を構成するSi-Sn-V系合金のより好適な組成範囲を示す3元組成図である。

【図4】本発明の電気デバイス用負極活物質を構成するSi-Sn-V系合金のさらなる好適組成範囲を示す3元組成図である。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 1 3 】

以下に、本発明の電気デバイス用負極活物質について、これを用いたリチウムイオン二次電池用負極やリチウムイオン二次電池を例として、詳細に説明する。なお、本明細書において、「%」は特記しない限り質量百分率を表すものとする。

【 0 0 1 4 】

本発明の電気デバイス用負極活物質は、上記したように、27%以上のSiと、73%以下(0は含まず)のSnと、73%以下(0は含まず)のVを含有し(図1参照)、残部が不可避不純物である合金から成るものであり、電気デバイス、例えばリチウムイオン二次電池の負極に用いられる。

【 0 0 1 5 】

すなわち、上記負極活物質は、第1添加元素であるSnと、第2添加元素であるVを適切に選択したことによって、Li合金化の際に、アモルファス-結晶の相転移を抑制してサイクル寿命を向上させることができる。また、これによって、炭素系負極活物質よりも高容量のものとなる。

そして、第1及び第2添加元素であるSnとVの組成範囲を最適化することにより、50サイクル後、100サイクル後も良好なサイクル寿命を備えたSi(Si-Sn-V系)合金負極活物質となる。

【 0 0 1 6 】

このとき、Si-Sn-V系合金から成る本発明の負極活物質においては、Sn及びVの一方又は両者の含有量が73%を超えると、Si含有量が27%に満たなくなると、初期放電容量が低下し、SnやVを含有しないと、良好なサイクル寿命を示さない。

【 0 0 1 7 】

なお、当該負極活物質の上記特性をさらに良好なものとする観点からは、Si含有量については27~84%、Sn含有量が10~63%、V含有量が6~63%の範囲(図2参照)であることが好ましい。そして、さらにSi含有量が27~52%の範囲(図3参照)、さらにSn含有量が10~52%、V含有量が20~63%の範囲(図4参照)であることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

また、本発明の負極活物質は、上記3成分の他に、原料や製法に由来する不純物の含有を避けることはできず、このような不可避不純物の含有量としては、0.5質量%未満であることが好ましく、0.1質量%未満であることがより好ましい。

【 0 0 1 9 】

本発明の負極活物質、すなわち上記組成のSi-Sn-V系合金の製造方法としては、特に制限されるものではなく、従来公知の各種の製造を利用して製造することができる。つまり、作製方法による合金状態や特性の違いはほとんどないことから、従来公知の作製方法をいずれも支障なく適用することができる。

【 0 0 2 0 】

具体的には、例えば、多元PVD法(スパッタ法、抵抗加熱法、レーザーアブレーション法)、多元CVD法(化学気相成長法)等を利用することによって、上記組成を有する薄膜形態の合金を得ることができる。

このような合金薄膜は、集電体上に直接形成(成膜)することによって負極電極とすることができ、工程の簡略化・簡素化が図れる点で優れている。さらには、合金(負極活物質)以外のバインダや導電助剤など、他の負極活物質層を構成する成分を用いる必要がなく、負極活物質としての合金薄膜をそのまま負極とすることができるため、車両用途の実用化レベルを満足する高容量及び高エネルギー密度化が図れる点で優れている。また、活物質の電気化学特性を調べるのに適している。

【 0 0 2 1 】

上記した合金薄膜の製造に際しては、多元DCマグネトロンスパッタ装置として、例えば、独立制御の3元DCマグネトロンスパッタ装置を用いることによって、基板(集電体)表面に種々の合金組成及び厚さのSi-Sn-V系合金薄膜を自在に形成することがで

10

20

30

40

50

きる。

例えば、ターゲット1 (Si)、ターゲット2 (Sn)、ターゲット3 (V)を使用し、スパッタ時間を固定し、例えば、DC電源のパワーをそれぞれSi: 185W、Sn: 0~50W、V: 0~150Wのようにそれぞれ変化させることによって、種々の組成を有する3元系の合金サンプルを得ることができる。ただし、スパッタ条件はスパッタ装置ごとに違うため、スパッタ装置ごとに適宜、予備実験などを通じて好適な範囲を把握しておくことが望ましい。

【0022】

一方、上記組成を有する粒子形態の合金の製造方法としては、例えば、メカニカルアロイ法、アークプラズマ溶融法等を利用することができる。

このような粒子形態の合金を負極活物質として使用する場合には、当該合金粒子にバインダ、導電助剤、粘度調整溶剤などを加えたスラリーを調整し、このスラリーを用いて集電体上に負極活物質層を形成することによって負極が得られる。したがって、量産化し易く、実際の電池用電極として実用化しやすい点で優れている。

【0023】

なお、負極活物質として、粒子形態の合金を用いる場合には、その平均粒子径は、従来の負極活物質と同程度であれば、特に制限されることはない。但し、高出力化の観点からは、1~20 μ mの範囲であることが好ましいが、上記した作用効果が有効に発現できるものであれば、上記範囲を外れていてもよいことは言うまでもない。

【0024】

本発明の電気デバイス用負極は、上記Si-Sn-V系合金から成る負極活物質を用いたものであり、このような電気デバイスとして代表的なリチウムイオン二次電池は、上記負極活物質を含む負極活物質層を集電体表面に備えた負極を電解質層及び正極と共に備えた少なくとも1つの単電池を有するものである。

以下に、上記したリチウムイオン二次電池の構成やその材料などについてそれぞれ説明する。

【0025】

リチウムイオン二次電池は、一般に、正極集電体に正極活物質等を塗布した正極と、負極集電体に負極活物質等を塗布した負極とが、電解質層を介して接続され、電池ケース内に収納された構造を有している。

【0026】

〔正極〕

リチウムイオン二次電池において、正極は、アルミニウム箔、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔などの導電性材料から成る集電体(正極集電体)の片面又は両面に、正極活物質層、すなわち正極活物質と共に、必要に応じて導電助剤やバインダを含む正極活物質層を形成した構造を備えている。

【0027】

上記集電体の厚さとしては、特に限定されず、一般には1~30 μ m程度であることが好ましい。また、正極活物質層中におけるこれら正極活物質、導電助剤、バインダの配合比としては、特に限定されない。

【0028】

上記正極活物質としては、例えば、リチウム-遷移金属複合酸化物、リチウム-遷移金属リン酸化合物、リチウム-遷移金属硫酸化合物、固溶体系、3元系、NiMn系、NiCo系、スピネルMn系などが挙げられる。

【0029】

リチウム-遷移金属複合酸化物としては、例えば、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 及びこれらの遷移金属の一部が他の元素により置換されたもの等を挙げることができる。

固溶体系としては、 $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{NO}_3$ ($0 < x < 1$ 、Mは平均酸

10

20

30

40

50

化状態が 3 +、N は平均酸化状態が 4 + である 1 種類以上の遷移金属)、 $\text{LiRO}_2 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$ ($\text{R} = \text{Ni}$ 、 Mn 、 Co 、 Fe 等の遷移金属元素) 等が挙げられる。

【0030】

3 元系としては、ニッケル・コバルト・マンガン系 (複合) 正極材等が挙げられる。スピネル Mn 系としては LiMn_2O_4 等が挙げられる。また、 NiMn 系としては、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。 NiCo 系としては、 $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$ 等が挙げられる。

場合によっては、2 種以上の正極活物質が併用されてもよい。好ましくは、容量、出力特性の観点から、リチウム - 遷移金属複合酸化物が、正極活物質として用いられる。

【0031】

なお、上記正極活物質の粒径としては、特に限定するものではないが、一般には細かいほど望ましく、作業能率や取り扱いの容易さなどを考慮すると、平均粒径で、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度であればよく、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度であることがより好ましい。

また、上記以外の正極活物質が用いられてもよいことは言うまでもなく、活物質それぞれの固有の効果を発現する上で最適な粒径が異なる場合には、それぞれの固有の効果を発現する上で最適な粒径同士をブレンドして用いればよく、全ての活物質の粒径を必ずしも均一化させる必要はない。

【0032】

上記バインダは、活物質同士又は活物質と集電体とを結着させて電極構造を維持する目的で添加される。

このようなバインダとしては、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリ酢酸ビニル、ポリイミド (PI)、ポリアミド (PA)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリメチルアクリレート (PMA)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリエーテルニトリル (PEN)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) およびポリアクリロニトリル (PAN) などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、およびユリア樹脂などの熱硬化性樹脂、ならびにスチレンブタジエンゴム (SBR) などのゴム系材料を用いることができる。

【0033】

導電助剤は、導電剤とも称し、導電性を向上させるために配合される導電性の添加物を意味する。本発明に使用する導電助剤としては、特に制限されず、従来公知のものを利用することができ、例えば、アセチレンブラック等のカーボンブラック、グラファイト、炭素繊維などの炭素材料を挙げることができる。

導電助剤を含有させることによって、活物質層の内部における電子ネットワークが効果的に形成され、電池の出力特性の向上、電解液の保液性の向上による信頼性向上に寄与する。

【0034】

〔負極〕

一方、負極は、正極と同様に、上記したような導電性材料から成る集電体 (負極集電体) の片面又は両面に、負極活物質と共に、必要に応じて、上記した正極活物質の場合と同様の導電助剤やバインダを含有させて成る負極極活物質層を形成した構造を備えたものとすることができる。

【0035】

本発明の電気デバイスであるリチウムイオン二次電池においては、上記した組成を備えた $\text{Si} - \text{Sn} - \text{V}$ 系合金から成る負極活物質が用いられるが、このような合金から成る負極活物質が必須成分として含有されてさえいれば、リチウムを可逆的に吸蔵及び放出できる従来公知の負極活物質を併用することに支障はない。

このような負極活物質としては、例えば、高結晶性カーボンであるグラファイト (天然グラファイト、人造グラファイト等)、低結晶性カーボン (ソフトカーボン、ハードカーボン)、カーボンブラック (ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、オイルファーネスブラック、サーマルブラック等)、フラーレン

10

20

30

40

50

、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、カーボンフィブリルなどの炭素材料、Si、Ge、Sn、Pb、Al、In、Zn、H、Ca、Sr、Ba、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、Cd、Hg、Ga、Tl、C、N、Sb、Bi、O、S、Se、Te、Cl等のリチウムと合金化する元素の単体、及びこれらの元素を含む酸化物（一酸化ケイ素（SiO）、 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）、二酸化スズ（ SnO_2 ）、 SnO_x （ $0 < x < 2$ ）、 SnSiO_3 など）及び炭化物（炭化ケイ素（SiC）など）等、リチウム金属等の金属材料、リチウム-チタン複合酸化物（チタン酸リチウム： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）等のリチウム-遷移金属複合酸化物を挙げることができる。

【0036】

10

負極としては、上記したように、負極活物質と共に導電助剤やバインダを含むスラリーを集電体表面に塗布することによって負極極活物質層を形成したもののみならず、多元PVD法やCVD法等によって負極活物質合金の薄膜を集電体表面に直接成膜したものを用いることも可能である。

【0037】

なお、上記においては、正極活物質層及び負極活物質層をそれぞれの集電体の片面又は両面上に形成するものとして説明したが、1枚の集電体の一方の面に正極活物質層、他方の面に負極活物質層をそれぞれに形成することもでき、このような電極は、双極型電池に適用される。

【0038】

20

〔電解質層〕

電解質層は、非水電解質を含む層であって、電解質層に含まれる非水電解質は、充放電時に正負極間を移動するリチウムイオンのキャリアーとしての機能を有する。

なお、電解質層の厚さとしては、内部抵抗を低減させる観点から薄ければ薄いほどよく、通常1～100μm程度、好ましくは5～50μmの範囲とする。

【0039】

非水電解質としては、このような機能を発揮できるものであれば特に限定されず、液体電解質又はポリマー電解質を用いることができる。

【0040】

液体電解質は、有機溶媒にリチウム塩（電解質塩）が溶解した形態を有する。有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）等のカーボネート類が例示される。

30

また、リチウム塩としては、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 等の電極の活物質層に添加され得る化合物を採用することができる。

【0041】

一方、ポリマー電解質は、電解液を含むゲルポリマー電解質（ゲル電解質）と、電解液を含まない真性ポリマー電解質に分類される。

40

ゲルポリマー電解質は、好ましくはイオン伝導性ポリマーからなるマトリックスポリマー（ホストポリマー）に、上記の液体電解質が注入されて成る構成を有する。電解質としてゲルポリマー電解質を用いることで電解質の流動性がなくなり、各層間のイオン伝導を遮断することが容易になる点で優れている。

【0042】

マトリックスポリマー（ホストポリマー）として用いられるイオン伝導性ポリマーとしては、特に限定されず、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体（PVDF-HFP）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）及びこれら

50

の共重合体等が挙げられる。

ここで、上記のイオン伝導性ポリマーは、活物質層において電解質として用いられるイオン伝導性ポリマーと同じであってもよく、異なってもよいが、同じであることが好ましい。電解液（リチウム塩及び有機溶媒）の種類は特に制限されず、上記で例示したリチウム塩などの電解質塩及びカーボネート類などの有機溶媒が用いられる。

【0043】

真性ポリマー電解質は、上記のマトリックスポリマーにリチウム塩が溶解して成るものであって、有機溶媒を含まない。したがって、電解質として真性ポリマー電解質を用いることによって電池からの液漏れの心配がなくなり、電池の信頼性が向上することになる。

【0044】

ゲルポリマー電解質や真性ポリマー電解質のマトリックスポリマーは、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度を発現することができる。このような架橋構造を形成させるには、適当な重合開始剤を用いて、高分子電解質形成用の重合性ポリマー（例えば、PEOやPPO）に対して熱重合、紫外線重合、放射線重合、電子線重合等の重合処理を施せばよい。

これらの電解質層に含まれる非水電解質は、1種のみから成る単独のものでも、2種以上を混合したものであっても差し支えない。

【0045】

なお、電解質層が液体電解質やゲルポリマー電解質から構成される場合には、電解質層にセパレータを用いる。

セパレータの具体的な形態としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンから成る微多孔膜が挙げられる。

【0046】

〔電池の形状〕

リチウムイオン二次電池は、上述のような正極と負極とが電解質層を介して接続された電池素子（電極構造体）を有しており、かかる電池素子を缶体やラミネート容器（包装体）などの電池ケースに収容した構造を有している。

なお、電池素子が正極、電解質層及び負極を巻回した構造を有する巻回型の電池と、正極、電解質層及び負極を積層型の電池に大別され、上述の双極型電池は積層型の構造を有する。また、電池ケースの形状や構造に応じて、いわゆるコインセル、ボタン電池、ラミネート電池などと称されることもある。

【実施例】

【0047】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。なお、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0048】

〔1〕負極の作製

スパッタ装置として、独立制御方式の3元DCマグネトロンスパッタ装置（大和機器工業株式会社製、コンビナトリアルスパッタコーティング装置、ガン・サンプル間距離：約100mm）を使用し、厚さ20μmのニッケル箔から成る基板（集電体）上に、以下の条件のもとで、各組成を有する負極活物質合金の薄膜をそれぞれ成膜することによって、都合31種の負極サンプルを得た。

【0049】

（1）ターゲット（株式会社高純度化学研究所製、純度：4N）

Si：50.8mm径、3mm厚さ（厚さ2mmの無酸素銅製バックングプレート付）

Sn：50.8mm径、5mm厚さ

V：50.8mm径、5mm厚さ

（2）成膜条件

ベース圧力： $\sim 7 \times 10^{-6}$

スパッタガス種：Ar（99.9999%以上）

10

20

30

40

50

スパッタガス導入量：10 sccm

スパッタ圧力：30 mTorr

DC電源：Si (185 W)、Sn (0 ~ 50 W)、V (0 ~ 150 W)

プレスパッタ時間：1 min.

スパッタ時間：10 min.

基板温度：室温

【0050】

すなわち、上記のようなSiターゲット、Snターゲット及びVターゲットを使用し、スパッタ時間は10分に固定し、DC電源のパワーを上記の範囲でそれぞれ変化させることによって、Ni基板上にアモルファス状態の合金薄膜を成膜し、種々の組成の合金薄膜を備えた負極サンプルを得た。これら合金薄膜の成分組成を表1及び図1に示す。

10

ここで、サンプル作製の数例を示せば、サンプルNo. 14 (実施例) では、DC電源1 (Siターゲット) : 185 W、DC電源2 (Snターゲット) : 25 W、DC電源3 (Vターゲット) : 140 Wとした。また、サンプルNo. 23 (比較例) では、DC電源1 (Siターゲット) : 185 W、DC電源2 (Snターゲット) : 30 W、DC電源3 (Vターゲット) : 0 Wとした。さらに、サンプルNo. 29 (比較例) では、DC電源1 (Siターゲット) : 185 W、DC電源2 (Snターゲット) : 0 W、DC電源3 (Vターゲット) : 80 Wとした。

【0051】

なお、得られた合金薄膜の分析は、下記の分析法、分析装置によった。

20

【0052】

(3) 分析方法

組成分析：SEM・EDX分析 (JEOL社)、EPMA分析 (JEOL社)

膜厚測定 (スパッタレート算出のため) : 膜厚計 (東京インスツルメンツ)

膜状態分析：ラマン分光測定 (ブルカー社)

【0053】

(2) 電池の作製

上記により得られた各負極サンプルとリチウム箔 (本城金属株式会社製、直径15 mm、厚さ200 µm) から成る対極とをセパレータ (セルガード社製セルガード2400) を介して対向させたのち、電解液を注入することによってCR2032型コインセルをそれぞれ作製した。

30

なお、上記電解液としては、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) を1 : 1の容積比で混合した混合非水溶媒中に、LiPF₆ (六フッ化リン酸リチウム) を1 Mの濃度となるように溶解させたものを用いた。

【0054】

(3) 電池の充放電試験

上記により得られたそれぞれの電池に対して以下の充放電試験を実施した。

すなわち、充放電試験機 (北斗電工株式会社製HJ0501SM8A) を使用し、300 K (27 °C) の温度に設定された恒温槽 (エスベック株式会社製PFU-3K) 中にて、充電過程 (評価対象である負極へのLi挿入過程) では、定電流・定電圧モードとして、0.1 mAにて2 Vから10 mVまで充電した。その後、放電過程 (上記負極からのLi脱離過程) では、定電流モードとし、0.1 mA、10 mVから2 Vまで放電した。以上の充放電サイクルを1サイクルとして、これを100回繰り返した。

40

そして、1サイクル目に対する放電容量維持率を50サイクル目、及び100サイクル目について調査した。この結果を表1に併せて示す。なお、放電容量は、合金重量当りで算出した値を示している。

【0055】

【表 1】

No.	負極活物質成分 (%)			1サイクル目 放電容量 (mAh/g)	50サイクル目 放電容量維持率 (%)	100サイクル目 放電容量維持率 (%)	区 分
	Si	Sn	V				
1	43	34	23	1532	93	47	実施例
2	37	29	32	1316	92	46	実施例
3	33	26	41	1087	92	49	実施例
4	27	21	52	832	92	46	実施例
5	25	19	56	749	89	36	比較例
6	32	39	29	1123	92	47	実施例
7	29	35	36	1023	93	48	実施例
8	24	29	47	795	90	38	比較例
9	22	27	51	680	86	28	比較例
10	52	20	28	1682	92	45	実施例
11	44	17	39	1356	92	47	実施例
12	38	14	48	1103	93	48	実施例
13	34	13	53	931	93	50	実施例
14	30	11	59	821	94	51	実施例
15	27	10	63	712	92	44	実施例
16	31	63	6	1135	92	46	実施例
17	25	52	23	872	88	34	比較例
18	23	48	29	809	88	33	比較例
19	22	44	34	733	86	28	比較例
20	20	41	39	685	78	18	比較例
21	19	38	43	563	73	11	比較例
22	100	0	0	3232	47	22	比較例
23	56	44	0	1817	91	42	比較例
24	45	55	0	1492	91	42	比較例
25	38	62	0	1325	91	42	比較例
26	65	0	35	1451	85	40	比較例
27	53	0	47	1182	85	42	比較例
28	45	0	55	986	83	39	比較例
29	34	0	66	645	90	44	比較例
30	30	0	70	564	88	44	比較例
31	27	0	73	495	86	36	比較例
32	25	0	75	366	86	39	比較例

【0056】

以上の結果、各成分が特定範囲内にあるSi-Sn-V系合金を負極活物質として用いた実施例電池においては、712mAh/g以上の初期容量と、50サイクル後では92%以上、100サイクル後では44%以上の放電容量維持率を示すことが確認された。

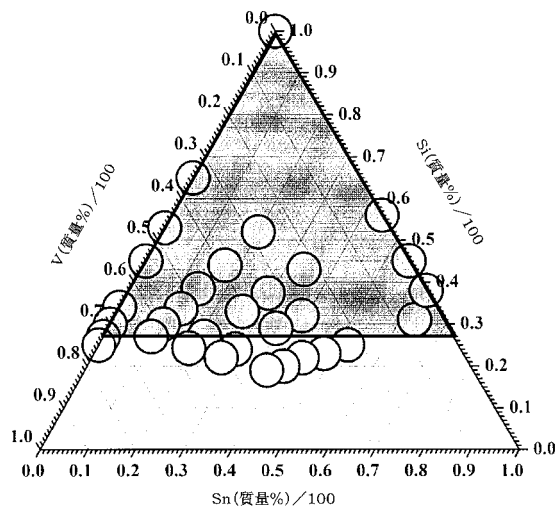
10

20

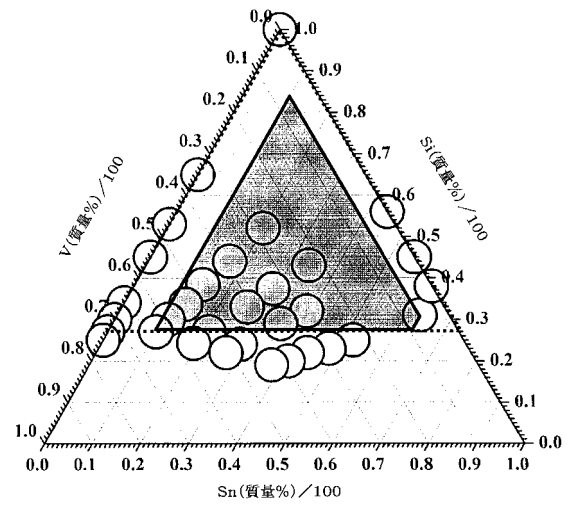
30

40

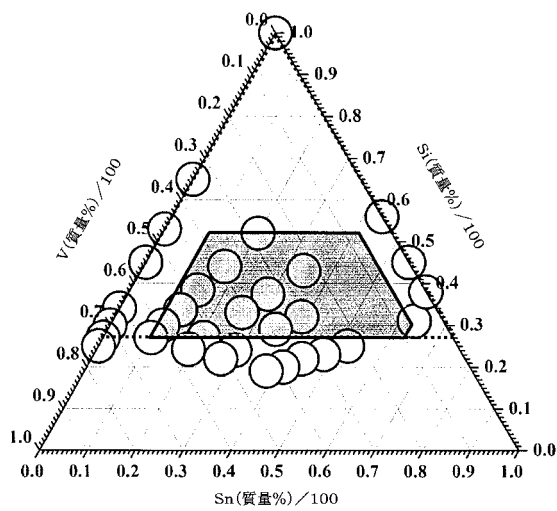
【 図 1 】



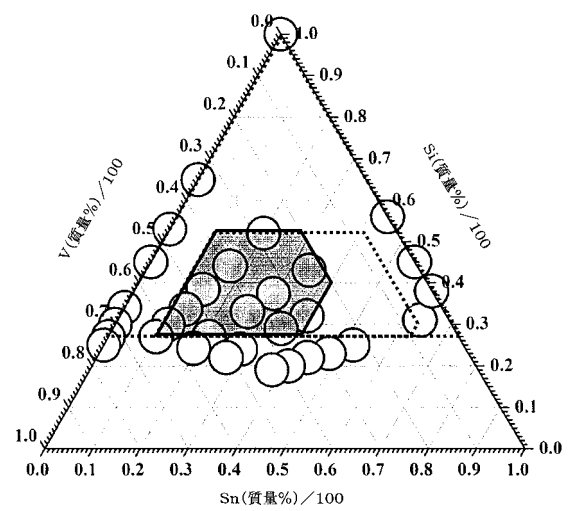
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA17 BA18 CA01 CA08 CA09 CA29 CB01 CB02
CB03 CB07 CB08 CB09 CB11 CB29 DA03 EA08 EA09 EA10
EA23 EA24 FA03 GA24 HA02