

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5079334号  
(P5079334)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

| (51) Int. Cl. |        | F I       |        |      |       |
|---------------|--------|-----------|--------|------|-------|
| HO 1 M        | 4/38   | (2006.01) | HO 1 M | 4/38 | Z     |
| HO 1 M        | 4/36   | (2006.01) | HO 1 M | 4/36 | E     |
| HO 1 M        | 4/134  | (2010.01) | HO 1 M | 4/36 | B     |
| HO 1 M        | 4/1395 | (2010.01) | HO 1 M | 4/02 | 1 O 5 |
|               |        |           | HO 1 M | 4/02 | 1 1 2 |

請求項の数 7 (全 15 頁)

|               |                              |           |                           |
|---------------|------------------------------|-----------|---------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2006-545838 (P2006-545838) | (73) 特許権者 | 000005821                 |
| (86) (22) 出願日 | 平成18年3月29日 (2006.3.29)       |           | パナソニック株式会社                |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2006/306418            |           | 大阪府門真市大字門真1006番地          |
| (87) 国際公開番号   | W02006/129415                | (74) 代理人  | 100072431                 |
| (87) 国際公開日    | 平成18年12月7日 (2006.12.7)       |           | 弁理士 石井 和郎                 |
| 審査請求日         | 平成21年3月16日 (2009.3.16)       | (74) 代理人  | 100117972                 |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2005-163891 (P2005-163891) |           | 弁理士 河崎 真一                 |
| (32) 優先日      | 平成17年6月3日 (2005.6.3)         | (74) 代理人  | 100129632                 |
| (33) 優先権主張国   | 日本国 (JP)                     |           | 弁理士 仲 晃一                  |
|               |                              | (72) 発明者  | 植田 智博                     |
|               |                              |           | 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 |
|               |                              | (72) 発明者  | 佐野 陽子                     |
|               |                              |           | 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池およびその負極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極活物質、導電剤および結着剤を含む成形ペレットからなる負極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、並びにリチウムイオン導電性の非水電解質を具備し、

前記負極活物質が、Si粉末と遷移金属の粉末とを、メカニカルアロイング法により混合し、さらに、平均粒径(D50)が0.50~2.0μmであり、体積累積粒度分布の10%径(D10)および90%径(D90)がそれぞれ0.10~5.0μmおよび5.0~80μmとなるように、媒体のボールを使用して湿式粉砕することにより得られ、

前記負極活物質が、Siを主体とする第一の相および前記遷移金属のケイ化物を含む第二の相を包含し、前記第一の相と前記第二の相の少なくとも一方が、非晶質ないし低結晶性であり、前記遷移金属がTiであることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】

前記遷移金属のケイ化物が、TiSi<sub>2</sub>である請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】

前記負極のペレットの密度が1.6~2.4g/ccである請求項2記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

Si粉末と遷移金属粉末との混合物をメカニカルアロイング法により、Siを主体とする第一の相および遷移金属のケイ化物を含む第二の相を含み、前記第一の相と前記第二の

相の少なくとも一方が、非晶質ないし低結晶性である負極活物質を作製する工程、

媒体のボールを使用して、前記負極活物質をその平均粒径(D50)が0.50~20 μmであり、かつ体積累積粒度分布の10%径(D10)および90%径(D90)がそれぞれ0.10~5.0 μmおよび5.0~80 μmとなるように湿式粉碎する工程、および

前記粉碎された負極活物質、導電剤および結着剤を含む負極材料を加圧成形して負極ペレットを得る工程を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

【請求項5】

前記湿式粉碎する工程に用いる分散媒が非プロトン性溶媒である請求項4記載のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

【請求項6】

前記湿式粉碎する工程に用いる分散媒がプロトン性溶媒であり、かつ粉碎装置が開放系である請求項4記載のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

【請求項7】

前記導電剤が炭素質材料であり、その全部または一部が、前記湿式粉碎する工程において、前記負極活物質とともに粉碎される請求項4~6のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

【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に関するものであり、さらに詳しくは、本発明は、負極を改良することにより、高エネルギー密度で、長期サイクル特性に優れた非水電解質二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

非水電解質電池は、エネルギー密度が大きく、機器の小型化・軽量化が可能であることから、各種電子機器の主電源やメモリーバックアップ用電源としての需要は年々増加している。近年、携帯型電子機器の著しい発展に伴い、機器のさらなる小型化および高性能化が要請されるとともにメンテナンスフリー化の観点からも、高エネルギー密度の非水電解質二次電池が強く要望されている。

電池の特性は、正極活物質および負極活物質の特性に依存するところが大きいため、これら正極活物質および負極活物質に関する検討が多く行われている。正極合剤および負極合剤は、電子移動反応を担う活物質、電極内の電子伝導性に与る導電剤、これらをつなぎ合わせるための結着剤などから構成されている。

【0003】

負極活物質としてのSiは、Liとの金属間化合物を生成して、Liを可逆的に吸蔵・放出することができる。Siを非水電解質二次電池の活物質に用いた場合の充電・放電の容量は、理論的には約4200mAh/gであり、炭素材料の約370mAh/gやアルミニウムの約970mAh/gと比較しても極めて大きい。したがって、電池の小型化、高容量化が可能となるため、Siを非水電解質二次電池の活物質に用いるための数多くの改良検討が行われている。

【0004】

しかし、Siは、Liの吸蔵・放出に伴う体積変化による割れによって微粉化しやすいため、充放電サイクルに伴う容量低下が甚だしく、負極材料に用いることは困難であった。

そこで、サイクル寿命を向上するため、特許文献1は、Siを主体とするA相、および遷移金属とSiとのケイ化物を含むB相の少なくとも2相からなり、A相およびB相の一方または両方が、アモルファス状態および低結晶状態から選ばれる少なくとも1種の状態にある負極活物質を提案している。

【0005】

10

20

30

40

50

また、特許文献2～5は、平均粒径を小さくしたSi粉末の利用を提案している。すなわち、平均粒径1～100nm(特許文献2)、平均粒径0.1μm以上2.5μm以下(特許文献3)、粒径1nm以上200nm以下(特許文献4)、平均粒子サイズ0.01～50μm(特許文献5)を提案している。このように、Siからなる活物質を微粒子とすることにより、充電時のリチウムとの合金化が局在化することなく、均一に進行し、合金化による体積膨張と、放電によるリチウム放出時の体積収縮とを緩和することができ、その結果、電極が膨張・収縮時の歪みを受けにくくなり、安定した充放電サイクルを繰り返すことができるとしている。

【特許文献1】特開2004-335272号公報

【特許文献2】特開2003-109590号公報

【特許文献3】特開2004-185810号公報

【特許文献4】特開2004-214055号公報

【特許文献5】特開2000-36323号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

Siを含んだ負極活物質は、リチウムイオン二次電池で用いられている炭素質負極活物質と比較して、充放電時の膨張・収縮が極めて大きい。このため、Siを含む負極活物質を微粒子にすることは、電池のサイクル寿命を向上するのに有効である。

一般的に、ペレット状の電極は、活物質、導電剤、および結着剤などからなる合剤を加圧成形することにより作製される。

【0007】

しかしながら、ペレット状の電極を作製する時、活物質の平均粒径が小さいと、ペレットを成形した際ペレットの密度が小さくなり、単位体積あたりのエネルギー密度も小さくなる。そのため、電池容量が小さくなるという欠点がある。また、電池の不可逆反応量が増大するため、電池容量が小さくなるという欠点もある。さらに、活物質の粒径が小さいと、電解液中に含まれる水分などとの反応性も高くなり、ガスが発生しやすくなり、サイクル特性や保存特性が悪くなるという欠点も生じる。

【0008】

しかし、高密度のペレットを得るため、およびガス発生を抑制するために、活物質の平均粒径を大きくすると、ペレット内での活物質の分布が不均一となる。このため、充放電時における活物質に対するリチウムの挿入・脱離がペレット内で不均一となり、電池のサイクル寿命に大きな悪影響を与える欠点がある。

特許文献2～5では、上記のようなペレット状電極に特有の課題に対する検討が一切されていない。

【0009】

本発明は、以上に鑑み、高容量で、かつサイクル寿命に優れた負極ペレットを有する非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の非水電解質二次電池(リチウムイオン二次電池)は、負極活物質、導電剤および結着剤を含む成形ペレットからなる負極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、並びにリチウムイオン導電性の非水電解質を具備し、前記負極活物質が、Si粉末と遷移金属の粉末とを、メカニカルアロイング法により混合し、さらに、平均粒径(体積累積粒度分布のメディアン径: D50)が0.50～20μmであり、体積累積粒度分布の10%径(D10)および90%径(D90)がそれぞれ0.10～5.0μmおよび5.0～80μmとなるように、媒体のボールを使用して湿式粉碎することにより得られ、前記負極活物質が、Siを主体とする第一の相および前記遷移金属のケイ化物を含む第二の相を包含し、前記第一の相と前記第二の相の少なくとも一方が、非晶質ないし低結晶性であり、前記遷移金属がTiであることを特徴とする。

10

20

30

40

50

## 【0011】

本発明による負極は、負極のペレット内での活物質の分布が均一であることから、充放電時のペレット内の膨張・収縮を均一にすることができ、サイクル寿命に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。また、十分な密度を有する負極ペレットとすることができるので、高容量の非水電解質二次電池を提供できる。

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明によれば、エネルギー密度が非常に高く、かつ充放電サイクル特性に優れた、信頼性の高い非水電解質二次電池を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0013】

本発明の負極ペレットに含まれる活物質は、Siを主体とする第一の相および遷移金属のケイ化物を含む第二の相を含み、前記第一の相と前記第二の相の少なくとも一方の相が、非晶質ないし低結晶であり、前記負極活物質の平均粒径(D50)が0.50~20 $\mu$ mであり、体積累積粒度分布の10%径(D10)および90%径(D90)がそれぞれ0.10~5.0 $\mu$ mおよび5.0~80 $\mu$ mである。

## 【0014】

活物質の平均粒径が大きい場合には、ペレット内での活物質の分布が不均一となるため、充放電時の膨張・収縮もペレット内で不均一となる。そのため、集電が良好に行われず、サイクル寿命に悪影響を与える。一方、平均粒径が小さい場合には、ペレットの空隙率が大きくなり、したがってペレットの密度が低下するので、電池容量が低下する。

さらに、負極活物質がSiを主体とする第一の相(A相)と遷移金属のケイ化物を含む第二の相(B相)からなり、前記第一の相と前記第二の相の少なくとも一方の相が非晶質状態ないし低結晶性の状態であれば、高容量で、かつサイクル寿命の優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

## 【0015】

また、本発明において、Siを主体とする第一の相(A相)と遷移金属のケイ化物を含む第二の相(B相)からなり、前記第一の相と前記第二の相の少なくとも一方の相が非晶質ないし低結晶性の状態である負極活物質は、Si合金を意味する。

## 【0016】

前記A相はSiを主体とした相であり、特に好ましくはSi単相である。前記A相はLiの吸蔵・放出を行う相であり、電気化学的にLiと反応可能な相である。Si単相である場合、重量あたりおよび体積あたりに多量のLiを吸蔵・放出することが可能である。ただし、Siは電子伝導性に乏しいために、リンやホウ素などの微量の添加元素あるいは遷移金属などが含まれていてもよい。

また、B相は、ケイ化物を含むことにより、A相との親和性を高くすることができ、特に充電時の体積膨張における結晶界面での割れを抑制することができる。さらに、B相は、Siに比べて電子伝導性と硬度の面で優れているので、B相がA相の低い電子伝導度を改善し、かつ膨張時の応力に対して、その形状を維持する役割を有する。

## 【0017】

B相には複数の相が存在していてもよく、例えば遷移金属元素MとSiとの組成比が異なる2相以上、例えば、MSi<sub>2</sub>とMSi、が存在していてもよい。また、異なる遷移金属元素とのケイ化物を含むことにより、2相以上が存在していてもよい。遷移金属元素はTi、Zr、Ni、Cu、およびFeからなる群より選ばれる少なくとも1種である。好ましくはTiまたはZrであり、さらに好ましくはTiである。これらの元素は、ケイ化物を形成した際に、他の元素のケイ化物よりも高い電子伝導度を有し、かつ高い強度を有する。さらには、前記遷移金属のケイ化物を含むB相が、高い電子伝導性を有するTiSi<sub>2</sub>を含むことが好ましい。

さらに、B相中の遷移金属のケイ化物がTiSi<sub>2</sub>を含む場合には、負極ペレットの密度を1.6~2.4g/ccにすると、サイクル寿命および電池容量が優れた非水電解質

10

20

30

40

50

電池となり、好ましい。

また、ペレットの密度は、ペレットの空隙率と関係し、空隙率は20～49%であることが好ましい。空隙率が49%を超えると、電池容量が低くなり、20%未満であると、容量維持率が低下する。

#### 【0018】

本発明による非水電解質二次電池用負極の好ましい製造方法は、Si粉末と遷移金属粉末との混合物をメカニカルアロイング法により、Siを主体とする第一の相および遷移金属のケイ化物を含む第二の相を含み、前記第一の相と前記第二の相の少なくとも一方が、非晶質ないし低結晶性である負極活物質を作製する工程、

媒体にボールを使用して、前記負極活物質をその平均径(メディアン径：D50)が0.50～20μmであり、かつ体積累積粒度分布の10%径(D10)および90%径(D90)がそれぞれ0.10～5.0μmおよび5.0～80μmとなるように湿式粉碎する工程、および

前記粉碎された負極活物質、導電剤および結着剤を含む負極材料を加圧成形して負極ペレットを得る工程を有することを特徴とする。

#### 【0019】

前記のSiを主体とする第一の相(A相)、および遷移金属のケイ化物を含む第二の相(B相)を含み、前記A相およびB相のいずれかまたは両方の相が、アモルファスないし低結晶性の状態にある負極活物質を調製する方法は、メカニカルアロイング法が好ましい。しかし、前記のような状態の負極活物質を実現できる方法であれば、他の方法を用いても良い。例えば、鑄造法、ガスアトマイズ法、液体急冷法、イオンビームスパッタリング法、真空蒸着法、メッキ法、気相化学反応法などである。

Siを含む原材料と、上記の遷移元素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む原材料とを混合し、この混合物をメカニカルアロイング法により処理すれば、相の状態の制御を容易に行うことができ、好ましい方法である。また、メカニカルアロイング処理を行う工程の前に、原材料を溶融する工程や前記溶融した溶融物を急冷して凝固させる工程があっても良い。

#### 【0020】

上記の負極活物質の原料としては、負極活物質として必要な元素の比率を実現できれば、その形態などは特に限定されない。例えば、負極活物質を構成する元素単体を、目的とする比率に混合したものや、目的とする元素比率を有する合金、固溶体、または金属間化合物を用いることができる。

#### 【0021】

上記のメカニカルアロイング処理による負極活物質の作製方法は、乾式雰囲気での合成法であるが、合成後の粒度分布は大小の幅が非常に大きいという欠点がある。そのため合成後に、粒度を整えるための分級処理を行うことが好ましい。

分級処理方法としては、例えば粒子が通過しないふるい目の大きさによって粒子を分級するふるい分け分級法、固体粒子の流体媒体中における沈降速度が粒子径によって異なることを利用する沈降分級法などがある。しかし、これら分級処理法では、所定の粒径を外れた粒子を活物質材料として利用できないことから、材料コストの上で不利となる。そのため粒子を必要な粒径に調整する処理を行うことが好ましい。

#### 【0022】

粉碎技術は、古くから種々の産業で利用されている技術である。対象物の目的に応じた能率の良い粉碎法を選ぶことが重要である。粉碎操作により、(1)凝集粒子の解砕及び粒度調整、(2)数種類の粉体の混合・分散、(3)粒子の表面改質・活性化などを同時に行うことも可能である。

粉碎方法としては、大きく分類すると、乾式粉碎と湿式粉碎に分けられる。乾式方法は、粒子とボールとの摩擦係数が大きく、粉碎効果も湿式に比べ数倍の能力を持っている。しかし、ボール(メディア)や容器の壁面などへの被粉碎粒子の付着が激しいという欠点がある。また、粒子自身の凝集も生じるため、粒度分布の幅が広くなるという欠点がある

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 3 】

湿式粉碎は、被粉碎粒子に水などの分散媒を加え、スラリー状にして粉碎する。そのためボールや容器の壁などへの粒子の付着がしにくく、また粒子が分散媒中分散するので、乾式粉碎に比べ粒度をそろえることが容易である。

湿式粉碎は、湿式で粉碎可能なボールミル型の粉碎機が、構造が簡単であること、粉碎媒体のボールが多様な材質で容易に入手できること、ボール同士の接触点で粉碎が起こるため非常に多くの場所で均一に粉碎が進行すること等のメリットがある。

## 【 0 0 2 4 】

したがって、負極活物質を製造するには、まず、乾式のメカニカルアロイング法で活物質粒子を作製した後、湿式の例えばボールミル粉碎により平均粒径 ( D 5 0 ) が 0 . 5 0 ~ 2 0 μ m、体積累積粒度分布の 1 0 % 径 ( D 1 0 ) が 0 . 1 0 ~ 5 . 0 μ m、体積累積粒度分布の 9 0 % 径 ( D 9 0 ) が 5 . 0 ~ 8 0 μ m に粒径を調整する方法が好ましい。

また、湿式粉碎を用いると、負極活物質の酸化防止皮膜として機能する薄い酸化物皮膜を粒子表面に形成しやすいため、本発明の負極活物質の粉碎には湿式の粉碎方法を採用するのが好ましい。また、湿式粉碎を用いると、材料表面に表面酸化膜が緩やかに形成され、これが酸化防止剤として機能するため、粉碎時の雰囲気酸素濃度を厳密に管理する必要が無い。

## 【 0 0 2 5 】

湿式粉碎に用いる分散媒としては、ヘキサン、アセトン、酢酸 n - ブチルなどの非プロトン性溶媒、および、水、メチルアルコール、エチルアルコール、1 - プロピルアルコール、2 - プロピルアルコール、1 - ブチルアルコール、2 - ブチルアルコールなどの一方プロトン性溶媒を使用することができる。

ただし、密閉系の装置で湿式粉碎を行う場合、プロトン性溶媒を用いると粉碎中にガスが発生し、容器が膨れたり漏液したりするため好ましくない。これは S i 系粉末が、プロトン性溶媒と反応して、水素ガスが発生するためである。したがって、湿式粉碎に用いる分散媒としては、非プロトン性溶媒を用いるのが好ましい。また、プロトン性溶媒を用いる場合は、開放系の粉碎装置で粉碎を行うのが好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

負極活物質を湿式粉碎する際に、炭素材料を添加すると、微粉碎される負極活物質粒子の表面を炭素材料で被覆することができる。これにより、S i を含む活物質粒子の酸化を抑制することができる。さらに、負極合剤を調製するときに単純に活物質と炭素材料とを混合する場合に比べて、粒子間の接触抵抗を減らし、電極の抵抗を低減できる効果が得られる。

ここに用いる炭素材料が黒鉛であると、黒鉛は硬く、かつ展性および延性に乏しいため、粉碎容器への材料の付着防止の効果が得られる。添加物としての炭素材料は、粉碎前に原料と混合するのが好ましいが、粉碎途中に添加してもよい。

## 【 0 0 2 7 】

粉碎装置としては、一般的なものを使用すればよいが、アトライター、振動ミル、ボールミル、遊星ボールミル、ピーズミルなど湿式粉碎可能な装置を用いることができる。

負極を作製するには、例えば、負極活物質にカーボンブラック、黒鉛などの電子伝導助剤、結着剤、および分散媒を加えて混合し、合剤を作製した後、ペレットに加圧成形する。炭素材料の添加量は、特に限定されないが、負極活物質の 1 ~ 5 0 重量 % が好ましく、特に 1 ~ 4 0 重量 % が好ましい。

## 【 0 0 2 8 】

本発明の非水電解質二次電池に用いられる非水電解質は、非水溶媒と、その非水溶媒に溶解するリチウム塩から構成される。非水溶媒としては、例えば、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、ピニレンカーボネートなどの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロ

10

20

30

40

50

ピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の $\gamma$ -ラクトン類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ブチルジグリム、メチルテトラグリムなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができる。これらの一種または二種以上を混合して使用する。

#### 【0029】

これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ などのクロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、テトラクロロホウ素酸リチウム、テトラフェニルホウ素酸リチウム、イミド類等を挙げることができる。これらを単独または二種以上を組み合わせて使用することができる。また、ゲルなどの固体電解質を用いてもよい。これらリチウム塩の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、0.2

#### 【0030】

上記負極中には、黒鉛材料、並びに負極活物質および導電剤などを一定の形状に保持する結着剤が含まれる。結着剤は、負極の使用電位範囲においてLiに対して電気化学的に不活性であり、他の物質に影響を及ぼさない材料であればどのような材料であっても構わない。例えばスチレン-ブチレン共重合ゴム、ポリアクリル酸、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリメタクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ4フッ化エチレン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリイミドなどが適している。中でも、Siを含む負極活物質は体積変化が大きいいため、体積変化に比較的柔軟に対応可能なスチレン-ブチレン共重合ゴムや、体積変化時にも強固な結着状態を維持しやすいポリアクリル酸やポリイミドなどがより好ましい。

結着剤の添加量は、多ければ多いほどその構造を維持することが可能であるが、逆にLiと反応しない材料が負極中に増えるため電池容量が低下する。構造維持と電池容量を勘案して最適量が決定される。結着剤は複数を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0031】

本発明に用いられるセパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性から、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミドなどの単独または組み合わせたポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布または織布が用いられる。セパレータの厚みは、一般的には、10~300 $\mu\text{m}$ である。セパレータの空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜厚に応じて決定されるが、一般的には30~80%であることが望ましい。また、通常は安価なポリプロピレンが用いられる。電子部品とともに回路基板に装着し、リフロー半田付けされる用途に用いる場合には、熱変形温度が230以上のポリプロピレンスルフィド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミドなどを用いるのが好ましい。

#### 【0032】

本発明の非水電解質二次電池に用いられる正極材料には、リチウム含有または非含有の化合物を用いることができる。例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、L

10

20

30

40

50

$i_x M n_2 O_4$ 、 $L i_x M n_{2-y} M_y O_4$ があげられる。ここで、MはNa、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、およびBからなる群より選ばれる少なくとも一種であり、 $x = 0 \sim 1.2$ 、 $y = 0 \sim 0.9$ 、 $z = 2.0 \sim 2.3$ である。上記のx値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

上記の他、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物等の他の正極材料を用いることも可能である。また、複数の異なった正極材料を混合して用いることも可能である。

#### 【0033】

本発明の非水電解質二次電池は、扁平型またはコイン型などの形状が適当であるが、これに限定されるものではない。

10

以下、本発明の好ましい実施例を説明する。しかし、本発明はこれらの実施例に限られるわけではない。

#### 【実施例】

#### 【0034】

以下の実施例では、振動ボールミルなどの乾式方法のメカニカルアロイング法により負極活物質を作製し、その負極活物質をボールミルで湿式粉碎した。

粉碎された負極活物質粒子の粒径は、レーザー散乱法を利用した粒度分布計で測定した。粒径は不定形の粒子の代表的な大きさを表し、円相当径やFeret径等の表現法がある。粒径の分布はマイクロトラック法、粒子像解析で測定できる。

20

マイクロトラック法は、水等の分散媒中に分散した粉体にレーザー光を照射し、その回折を調べる。これによって、二次粒子径の分布であり、平均粒径(D50：粒度分布の中心の粒径)、体積累積粒度分布の10%径(D10)および90%径(D90)を知ることができる。レーザー散乱法他に、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察像を、画像処理することによっても粒度分布を求めることができる。

#### 【0035】

まず、負極活物質および負極の作製方法、サイクル寿命の評価に用いたコイン型電池の作製方法と評価方法について説明する。

#### 【0036】

(負極活物質の作製方法)

30

負極活物質を以下の方法で作製した。

まず、遷移金属の原料としては、金属Ti、金属Zr、金属Ni、金属Cu、金属Fe(いずれも、純度99.99%、高純度化学(株)製、20 $\mu$ mアンダ-)の粉体を用い、Siの原料としては純度99.999%の関東化学(株)製、20 $\mu$ mアンダ-の粉体をそれぞれ用いた。合成する負極活物質中のA相であるSi相の重量比率を30%とする場合、それぞれの原料を次の重量比となるように秤量して混合した。(6)および(7)は比較例である。

#### 【0037】

(1) Ti : Si = 32.2 : 67.8

(2) Zr : Si = 43.3 : 56.7

40

(3) Ni : Si = 35.8 : 64.2

(4) Cu : Si = 37.2 : 62.8

(5) Fe : Si = 34.9 : 65.1

(6) Co : Si = 35.8 : 64.2

(7) Mn : Si = 34.6 : 65.4。

#### 【0038】

これらの混合粉をそれぞれ振動ミル装置に投入し、さらにステンレス鋼製ボール(直径2cm)をミル装置内容積の70体積%を占めるように投入した。容器内部を真空に引いた後、Ar(純度99.999%、日本酸素(株)製)に置換して1気圧になるようにした。これらの条件でメカニカルアロイング操作を行った。操作条件は60Hz、60時間

50

を標準的な条件とした。この操作によって作製した負極活物質をそれぞれ回収し、粒度分布を調べたところ、 $0.5 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲にあることが判明した。

また、前記の混合粉(1)から得られた負極活物質には、Ti-Si合金、並びにX線回折の結果から推定される、Si単相および $\text{TiSi}_2$ 相が存在していることが判明した。この合金材料を透過電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、非晶質または $10 \text{ nm}$ 程度の結晶を有するSi相、および $15 \sim 20 \text{ nm}$ 程度の結晶を有する $\text{TiSi}_2$ 相がそれぞれ存在していることが判明した。

#### 【0039】

前記の混合粉(2)、(3)、(4)および(5)から得られた負極活物質には、同様にそれぞれZr-Si合金、Ni-Si合金、Cu-Si合金、およびFe-Si合金の存在が確認された。また、X線回折の結果から、Si単相の他、それぞれ $\text{ZrSi}_2$ 相、 $\text{NiSi}_2$ 相、 $\text{CuSi}_2$ 相、および $\text{FeSi}_2$ 相の存在が推定された。

#### 【0040】

以上のようにして得られた、広い範囲の粒度を有する負極活物質粒子の粒径を整えて電池を作製し、各種評価を行った。

粒子の粒径測定には、マイクロトラック社製HRA(MODEL No. 9320-X100)という粒度分布測定装置を使用した。また、測定前の前処理として、超音波分散を180秒実施することにより粒子を水に分散させた。

#### 【0041】

比較例として、遷移金属がCoおよびMnの場合についても検討した。原料には、それぞれ金属Coおよび金属Mn(いずれも、純度99.99%、高純度化学(株)製、 $20 \mu\text{m}$ アンダ-)を用い、原料の混合重量比を次のようにして、混合粉を準備した。この重量比以外は上記と同様な方法で負極活物質を作製した。

(6) Co : Si = 35.8 : 64.2

(7) Mn : Si = 34.6 : 65.4。

#### 【0042】

(負極の作製方法)

次に、上記で得られた負極活物質、導電剤の黒鉛(日本黒鉛(株)製、SP-5030)、および結着剤のポリアクリル酸(和光純薬工業(株)製、平均分子量15万)を重量比で100 : 20 : 10の割合で混合した。この混合物を成形圧 $30 \text{ MPa}$ で直径 $4 \text{ mm}$ の円盤状に加圧成形した後、 $150^\circ\text{C}$ で12時間乾燥し、負極ペレットを得た。

#### 【0043】

(正極の作製方法)

二酸化マンガンと水酸化リチウムをモル比で2 : 1の割合で混合し、この混合物を空気中において $400^\circ\text{C}$ で12時間焼成することによりマンガン酸リチウムを得た。このマンガン酸リチウム、導電剤のカーボンブラック、および結着剤のフッ素樹脂の水性ディスパージョンを固形分の重量比で88 : 6 : 6の割合で混合した。この混合物を成形圧 $30 \text{ MPa}$ で直径 $4 \text{ mm}$ の円盤状に加圧成形した後、 $250^\circ\text{C}$ で12時間乾燥した。こうして得られた正極ペレットは、空隙率が30%であった。

#### 【0044】

(電池の作製方法)

本実施例では、直径 $6.8 \text{ mm}$ 、厚み $2.1 \text{ mm}$ の寸法を有する、図1に示すような構造のコイン型電池を作製した。

正極缶1は正極端子を兼ねており、耐食性の優れたステンレス鋼からなる。負極缶2は負極端子を兼ねており、正極缶1と同じ材質のステンレス鋼からなる。ガスケット3は正極缶1と負極缶2を絶縁するとともに両者を密封するもので、ポリプロピレン製である。ガスケット3の正極缶1および負極缶2と接する面にはピッチが塗布されている。

#### 【0045】

電解液は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよび1,2-ジメトキシエタンを体積比1 : 1 : 1の割合で混合した混合溶媒に、 $1 \text{ mol/l}$ の $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{S})$

10

20

30

40

50

$O_2$ )<sub>2</sub>を溶解して調製した。上記の正極ペレット4を収容した正極缶1と、上記の負極ペレット6を収容し、周縁部にガスケット3を装着した負極缶2に、それぞれ電解液を注入した後、正極ペレットと負極ペレットとの間に、ポリエチレン製の不織布からなるセパレータ5を介在させて、組み合わせ、正極缶の開口端部をガスケットの周縁部にかしめて密封電池を作製した。なお、負極ペレットの表面には、金属リチウムの薄膜を貼り付けてあり、このリチウムは、電解液に接したとき、電気化学的に負極に吸蔵され、Siと合金を形成する。

【0046】

(電池の評価方法)

コイン型電池を20に設定した恒温槽の中にセットし、以下の条件で充放電サイクル試験を行った。

充放電電流0.02C(1Cは1時間率電流)で電池電圧2.0~3.3Vの範囲で充放電を50サイクル行った。上記の条件で充放電した際の2サイクル目の放電容量を初期の電池容量とした。容量維持率は、50サイクル後の放電容量の、2サイクル目の放電容量に対する百分率で表した。容量維持率が100%に近いほどサイクル寿命が優れていることを示す。

【0047】

実施例1

本実施例では、上記の混合粉(1)より得た負極活物質を用い、その平均粒子径について検討した。負極活物質中のA相であるSi相の重量比率は30重量%とした。メカニカルアロイング法で作製された負極活物質の粒度分布を調べたところ、0.5~200 $\mu$ mの広い範囲の粒度を有し、平均粒径(D50)は50 $\mu$ mであった。この負極活物質をふるいで分級することにより、表1に示す粒度分布に調整した後、それぞれの粒度分布の負極活物質を用いて、負極ペレットを成形し、この負極ペレットを用いて電池評価を行った。電池1-8の負極活物質は、ふるいで分級しなかった。評価結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

| 電池 No. | D10 ( $\mu$ m) | D50 ( $\mu$ m) | D90 ( $\mu$ m) | ペレット 空隙率 (%) | ペレット 密度 (g/cc) | 初期 容量 (mAh) | 容量 維持率 (%) |
|--------|----------------|----------------|----------------|--------------|----------------|-------------|------------|
| 1-1    | 0.2            | 1.0            | 5.0            | 50           | 1.4            | 2.7         | 93         |
| 1-2    | 0.4            | 2.0            | 8.0            | 49           | 1.4            | 2.8         | 93         |
| 1-3    | 0.5            | 3.0            | 10             | 30           | 1.6            | 4.4         | 93         |
| 1-4    | 1.0            | 5.0            | 20             | 25           | 2.3            | 5.0         | 93         |
| 1-5    | 2.0            | 10             | 50             | 20           | 2.3            | 5.0         | 92         |
| 1-6    | 5.0            | 20             | 80             | 16           | 2.4            | 4.9         | 90         |
| 1-7    | 7.0            | 30             | 100            | 16           | 2.4            | 4.8         | 51         |
| 1-8    | 6.0            | 50             | 130            | 16           | 2.4            | 4.8         | 51         |

【0049】

負極活物質の平均粒径(D50)が0.50~20 $\mu$ mであり、体積累積粒度分布の10%径(D10)が0.10~5.0 $\mu$ mであり、体積累積粒度分布の90%径(D90)が5.0~80 $\mu$ mの場合に、高容量で、かつ50サイクル後の容量維持率が高いことがわかる。

この理由は次のように考えられる。すなわち、平均粒径が大きくなると、電池容量は大きくなるが、ペレット内での活物質の分布が不均一となるため、充放電時の膨張・収縮もペレット内で不均一となる。その結果、集電が良好に行われず、サイクル寿命に悪影響を与える。一方、平均粒径が小さくなると、50サイクル後の容量維持率は高くなるが、負極ペレットの密度が低下するため、電池容量が低下する。したがって、本発明の負極活物質としては、平均粒径(D50)が0.50~20 $\mu$ mであり、体積累積粒度分布の10%径(D10)が0.10~5.0 $\mu$ mであり、体積累積粒度分布の90%径(D90)が5.0~80 $\mu$ mであることが適する。

## 【0050】

## 実施例2

本実施例では、上記の混合粉(2)~(5)より得た負極活物質を用いた。負極活物質中のA相であるSi相の重量比率は30重量%とした。実施例2では、負極活物質中の第二の相(B相)に含まれる遷移金属の種類として表2に示すとおり、Ti、Zr、Ni、Cu、およびFeの場合について検討した。また、比較例として、遷移金属がCoおよびMnの場合についても検討した。

負極活物質の製造方法は上述のとおりであり、負極活物質中のA相であるSi相の重量比率としては30重量%とした。ふるい分級した後、それぞれ得られた平均粒径(D50)は表2のように1.0 $\mu$ mであった。

用いた遷移金属の種類が異なる以外は、上記と同様である。ただし、負極ペレットは、全て空隙率が22%となるように調整した。評価結果を表2に示す。

## 【0051】

## 【表2】

| 電池 No. | B相中の 遷移金属 | D10 ( $\mu$ m) | D50 ( $\mu$ m) | D90 ( $\mu$ m) | 初期容量 (mAh) | 容量維持率 (%) |
|--------|-----------|----------------|----------------|----------------|------------|-----------|
| 2-1    | Ti        | 1.0            | 5.0            | 20             | 5.0        | 93.5      |
| 2-2    | Zr        | 3.0            | 5.0            | 40             | 4.6        | 90.1      |
| 2-3    | Ni        | 1.0            | 5.0            | 20             | 4.5        | 87.9      |
| 2-4    | Cu        | 5.0            | 5.0            | 50             | 4.5        | 79.2      |
| 2-5    | Fe        | 2.0            | 5.0            | 30             | 4.3        | 81.2      |
| 2-6    | Co        | 3.0            | 5.0            | 40             | 4.1        | 63.3      |
| 2-7    | Mn        | 2.0            | 5.0            | 40             | 4.0        | 61.5      |

## 【0052】

これらの電池は、いずれも初期電池容量が高く、50サイクル目の容量維持率も優れた結果が得られた。

これについてのメカニズムは詳細にはわかっていないが、シリコンなどの材料を用いた負極の課題であるサイクル劣化の主要因は、充放電に伴う集電の劣化である。すなわち、リチウムを吸蔵・放出する際に発生する負極活物質の膨張・収縮によって、電極構造が破壊され、負極全体の抵抗が増大するためである。

## 【0053】

特に、サイクル特性においては、より相応しい相の状態が存在し、適切な遷移金属の選択により、サイクル特性が一層向上する。これは、充電時の膨張に対する材料の強度がより適した状態となることと関連があると考えられる。すなわち、遷移金属を含む相は、中

10

20

30

40

50

でも、Ti、Zr、Ni、Cu、またはFeを含む場合に、充電時の割れが少なく、適した状態と考えられる。特に、好ましくはTiまたはZrであり、さらに好ましくはTiであった。遷移金属を含む相がCoまたはMnを含む場合でも、材料の導電性の改良や電極中に用いる導電材料の種類やその量などを改善することにより、使用できる可能性はあると考えられる。

【0054】

実施例3

本実施例では、B相に含まれる遷移金属がTiの場合について、メカニカルアロイングで作製された負極活物質をボールの媒体を用いて湿式粉碎する方法について検討した。

ボール（メディア）は直径5mmのジルコニアボール、容器はポリエチレン製の500ml容器、分散媒には酢酸n-ブチル120mlを使用した。ボールミルの回転数は1200rpmで実施し、その後、分散媒を除去して負極活物質を回収した。所定の粒径調整は粉碎時間を調整することで行った。

負極活物質材料の合成方法、電池の作製方法、および評価方法は、上記の実施例と同様である。

本実施例の湿式粉碎により粒度調整した場合の材料収率を表3に示す。また、比較のため実施例1のようにふるい分級した場合の材料収率も示す。

【0055】

【表3】

| 電池<br>No. | D10<br>( $\mu\text{m}$ ) | D50<br>( $\mu\text{m}$ ) | D90<br>( $\mu\text{m}$ ) | 収率<br>(%) |
|-----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------|
| 1-1       | 0.2                      | 1.0                      | 5.0                      | 8.1       |
| 1-2       | 0.4                      | 2.0                      | 8.0                      | 10.3      |
| 1-3       | 0.5                      | 3.0                      | 10                       | 15.7      |
| 1-4       | 1.0                      | 5.0                      | 20                       | 23.0      |
| 1-5       | 2.0                      | 10                       | 50                       | 35.0      |
| 1-6       | 5.0                      | 20                       | 80                       | 61.2      |
| 1-7       | 7.0                      | 30                       | 100                      | 60.3      |
| 3-1       | 0.3                      | 1.0                      | 3.0                      | 90.1      |
| 3-2       | 0.4                      | 2.0                      | 5.0                      | 90.2      |
| 3-3       | 0.7                      | 3.0                      | 7.0                      | 90.3      |
| 3-4       | 2.0                      | 5.0                      | 18                       | 92.2      |
| 3-5       | 3.0                      | 10                       | 45                       | 92.5      |
| 3-6       | 7.0                      | 20                       | 70                       | 93.2      |
| 3-7       | 8.0                      | 30                       | 88                       | 94.1      |

【0056】

湿式粉碎によると、ふるい分級した場合に比べて、材料収率が大きく向上することがわかった。したがって、本発明の負極活物質の粒度調整法としては、ボールの媒体を用いた湿式粉碎が好ましい。

ここでいう材料収率は、活物質の分級処理（ふるい分級または湿式粉碎）への仕込み重量に対する、分級処理（ふるい分級または湿式粉碎）後に回収された活物質の重量の百分

率で表した。この値が100%に近いほど材料収率が優れていることを示す。

さらに、湿式粉碎は、ふるい分級に比べると、(D50 - D10)の値、および(D90 - 50)の値が小さくなっており、粒度分布が狭くなっている。このことから、湿式粉碎は、負極活物質の粒度分布の幅をより狭く調整するのに適しているといえる。

【0057】

#### 実施例4

本実施例では、負極活物質の湿式粉碎工程における分散媒について検討した。分散媒として酢酸n-ブチル、アセトン、水、またはエチルアルコールを用い、負極材料と分散媒の反応性を調べるため、実施例3と同様の方法で、粉碎時間を24時間とし、湿式粉碎を行った。湿式粉碎後のポリエチレン製容器を観察した結果を表4に示す。

【0058】

【表4】

| 分散媒    |          | 容器膨れ | 漏液 |
|--------|----------|------|----|
| 非プロトン性 | 酢酸n-ブチル  | なし   | なし |
|        | アセトン     | なし   | なし |
| プロトン性  | 水        | あり   | あり |
|        | エチルアルコール | あり   | あり |

【0059】

分散媒が非プロトン性溶媒である酢酸n-ブチルおよびアセトン中では、容器の変形は認められず、また漏液も認められなかった。これにに対し、プロトン性溶媒である水およびエチルアルコールでは、粉碎時に容器が膨れ、また溶媒の一部が容器外部に漏液しているのが認められた。これは、粉碎時に負極活物質とプロトン性溶媒が反応し、ガスが発生するためと考えられる。このことから、湿式粉碎の分散媒としては、密閉系の装置で粉碎を行う場合は、非プロトン性溶媒が好ましいことがわかる。また、湿式粉碎にプロトン性溶媒を用いる場合には、粉碎工程でガスが発生するため、開放系の粉碎装置で粉碎を行うことが好ましい。

【0060】

#### 実施例5

本実施例では、湿式粉碎時に、負極活物質に炭素質材料を添加することにより、負極活物質の表面に、機械的応力で、黒鉛を拡散させる検討を行った。

メカニカルアロイングで作製した負極活物質を実施例3と同様の方法で湿式粉碎した。この湿式粉碎時に、黒鉛(日本黒鉛(株)製、SP-5030)を負極活物質に対して重量比で20%添加することにより、負極活物質の表面に黒鉛を被覆処理した。

この黒鉛被覆処理した活物質に、ポリアクリル酸を混合することにより、負極活物質、黒鉛、およびポリアクリル酸の重量比が100:20:10の割合となる混合物をつくり、これを上記の負極の製造法と同様にして負極を作製し、電池評価を行った。

本実施例の評価結果を表5に示す。また、比較のため黒鉛を負極作製時に単純に混合しただけの電池の評価結果も示す。

【0061】

【表 5】

| 電池<br>No. | 湿式<br>粉碎時の<br>添加物 | D10<br>( $\mu\text{m}$ ) | D50<br>( $\mu\text{m}$ ) | D90<br>( $\mu\text{m}$ ) | ペレット<br>空隙率<br>(%) | ペレット<br>密度<br>(g/cc) | 初期<br>容量<br>(mAh) | 容量<br>維持率<br>(%) |
|-----------|-------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|-------------------|------------------|
| 5-1       | 黒鉛                | 0.40                     | 1.0                      | 9.0                      | 21                 | 2.2                  | 5.0               | 99               |
| 3-3       | なし                | 0.50                     | 1.0                      | 8.0                      | 21                 | 2.2                  | 5.0               | 94               |

10

## 【0062】

表5より、表面に炭素材料を被覆処理した負極活物質を用いた電池は、単純に負極活物質と黒鉛を混合しただけの電池より、サイクル寿命が優れていることがわかる。

これは、負極ペレットが充放電時に膨張・収縮しても、負極活物質に炭素材料を被覆処理しておくことにより、負極ペレットの集電性を維持できるためと考えられる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0063】

本発明により、Siを含有する負極を備える非水電解質二次電池のサイクル寿命および容量を向上することができる。したがって、本発明による非水電解質二次電池は、特に、

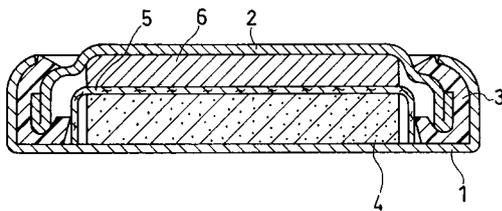
20

## 【図面の簡単な説明】

## 【0064】

【図1】本発明の実施例におけるコイン型電池の縦断面図である。

## 【図1】



## フロントページの続き

- (72)発明者 南野 哲郎  
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
- (72)発明者 稲富 友  
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 山本 輝明  
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
- (72)発明者 美藤 靖彦  
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

審査官 松嶋 秀忠

- (56)参考文献 特開2002-050353(JP,A)  
特開2004-281253(JP,A)  
特開2004-335272(JP,A)  
特開2000-149937(JP,A)  
特開2004-319469(JP,A)  
特開2005-063805(JP,A)  
特開2005-011802(JP,A)  
特開2004-362895(JP,A)  
特開2004-095469(JP,A)  
特開2004-356078(JP,A)  
特開2004-185810(JP,A)  
特開2004-228030(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/38  
H01M 4/134  
H01M 4/1395  
H01M 4/36