

(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2012-199214

(P2012-199214A)

(43) 公開日 平成24年10月18日(2012.10.18)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>H01M 4/38</b>	<b>(2006.01)</b>	H01M 4/38	Z	5H050
<b>C22C 18/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C22C 18/00		
<b>C22C 30/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C22C 30/06		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2011-117073 (P2011-117073)	(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
(22) 出願日	平成23年5月25日 (2011.5.25)	(74) 代理人	100102141 弁理士 的場 基憲
(31) 優先権主張番号	特願2011-50314 (P2011-50314)	(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
(32) 優先日	平成23年3月8日 (2011.3.8)	(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
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(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

(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

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】 サイクル特性を保持しつつ、初期充放電効率を向上させることができる電気デバイス用負極活物質、さらには、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、例えばリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 2.5質量%を超え5.4質量%未満のSiと、1質量%を超え4.7質量%未満のC(好ましくは3.4質量%未満)と、1.3質量%を超え6.9質量%未満のZn(好ましくは1.7質量%超過)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】

質量比で、25%を超え54%未満のSiと、1%を超え47%未満のCと、13%を超え69%未満のZn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】

上記合金が質量比で、34%未満のCと、17%を超えるZn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】

請求項1又は2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。

10

## 【請求項 4】

請求項1又は2に記載の負極活物質、又は請求項3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。

## 【請求項 5】

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4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として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に関するものである。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、大気汚染や地球温暖化への対策として、CO<sub>2</sub>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、ハイブリッド電気自動車や電気自動車の導入によるCO<sub>2</sub>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の二次電池などの電気デバイス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。

30

## 【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当たり蓄えられる電気量を増大することが必要であり、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。

## 【0004】

そして、特許文献1には、製造が容易で、高い放電容量を維持して、優れたサイクル特性を発揮するリチウムイオン二次電池用負極材料として、所定の粒径を備え、複数種の金属成分、合金成分と、所定の径及び長さの微細炭素成分から成る負極材料が提案されている。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特許第4406789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、初期充放電効率が低く、電池としての実行容量が以下すると共に、正極側との特性バランスに欠け、電池の作製に際しての調製が非常に困難であるという問題点がある。

50

## 【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、サイクル特性を保持しつつ、初期充放電効率を向上させることができるリチウムイオン二次電池などの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電気デバイス用負極及び電気デバイス、さらにはリチウムイオン二次電池を提供することにある。

## 【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、負極活物質として、Si-C-Zn系三元合金を用いることによって、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。

10

## 【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、25質量%を超え54質量%未満のSi(ケイ素)と、1質量%を超え47質量%未満のC(炭素)と、13質量%を超え69質量%未満のZn(亜鉛)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。

## 【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用いて成ることを特徴としている。

20

そして、本発明の電気デバイスは、本発明の上記負極活物質又は負極を用いて成ることを特徴とし、代表例として、リチウムイオン二次電池とすることができる。

## 【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-C-Zn系三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、そのサイクル特性を保持しながら、初期充放電効率を向上させることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0012】

30

【図1】本発明の電気デバイス用負極活物質を構成するSi-C-Zn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-C-Zn系合金の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】

## 【0013】

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及びリチウムイオン二次電池と共に、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。

## 【0014】

40

本発明の電気デバイス用負極活物質は、25質量%を超え54質量%未満のSiと、1質量%を超え47質量%未満のCと、13質量%を超え69質量%未満のZnを含有し(図1参照)、残部がSi及び不可避不純物である合金から成るものであり、例えばリチウムイオン二次電池の負極に用いられる。

すなわち、上記負極活物質は、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第1添加元素としてのCと、この第1添加元素の濃度が増加しても電極としての容量が減少しない第2添加元素としてのZnを含有する。これによって、高容量で、高サイクル耐久性、かつ高初期充放電効率を発揮するSi(Si-C-Zn系)合金負極活物質となる。

## 【0015】

50

このとき、Si-C-Zn系合金から成る本発明の負極活物質におけるSi含有量が25質量%以下の場合には、十分な初期容量が得られず、逆に54質量%以上の場合には、従来の純Siの場合と同等のサイクル特性しか得られない。また、C含有量が1質量%以下の場合には、サイクル特性が純Siと同等になり、逆に47質量%以上の場合には、Siの含有量が相対的に低下するため、初期容量が既存の負極活物質と比べて悪化する傾向がある。一方、Zn含有量については、13質量%以下では、サイクル特性が純Siと同等になる一方、69質量%以上では、Siの含有量が低下するため、初期容量が既存の負極活物質と比べて悪化する傾向がある。

【0016】

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、C含有量については1質量%を超え34質量%未満の範囲、Znについては17質量%を超え69質量%未満の範囲内とすることが望ましい(図2参照)。

10

【0017】

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ない。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。

【0018】

本発明の負極活物質、すなわち上記組成のSi-C-Zn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。

20

【0019】

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。

30

【0020】

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-C-Zn系合金薄膜を自在に形成することができる。

例えば、ターゲット1(Si)、ターゲット2(C)、ターゲット3(Zn)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、C:30-90W、Zn:20-90Wのようにそれぞれ変化させることによって、種々の組成式を有する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。

40

【0021】

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、アークプラズマ熔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。

【0022】

50

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、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 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。

【0023】

本発明の電気デバイス用負極は、上記Si-C-Zn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、このような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。

【0024】

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。

【0025】

〔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。

【0026】

上記集電体の厚さとしては、特に限定されず、一般には $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 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。

【0027】

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。

【0028】

リチウム-遷移金属複合酸化物としては、例えば、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 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事ができる。

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)、 $\text{LiRO}_2 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $R = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$ 等の遷移金属元素)等が挙げられる。

【0029】

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 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 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。

【0030】

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もちろんであって、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

10

20

30

40

50

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。

【0031】

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。

10

【0032】

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。

20

【0033】

〔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。

【0034】

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Si-C-Zn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。

30

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、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： $Li_4Ti_5O_{12}$ ）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。

40

【0035】

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PVDF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を用いることも可能である。

【0036】

50

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。

【0037】

〔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。

10

【0038】

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。

【0039】

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。

また、リチウム塩としては、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $Li(C_2F_5SO_2)_2N$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiTaF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 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。

20

【0040】

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。

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。

【0041】

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）及びこれらの共重合体等が挙げられる。

30

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、上記で例示したり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。

40

【0042】

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。

【0043】

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。

50

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。

【0044】

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。

【0045】

〔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】

【0046】

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。

【0047】

〔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20 $\mu$ m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。

【0048】

（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グプレート付）

C：50.8mm径、3mm厚さ（厚さ2mmの無酸素銅製バックグプレート付）

Zn：50.8mm径、3mm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）

スパッタガス導入量：10sccm

スパッタ圧力：30mTorr

DC電源：Si（185W）、C（30～90W）、Zn（20～90W）

プレスパッタ時間：1min.

スパッタ時間：10min.

基板温度：室温

【0049】

すなわち、上記のようなSiターゲット、Cターゲット及びZn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。

ここで、サンプル作製の数例を示せば、サンプルNo. 5（実施例）では、DC電源1（Siターゲット）：185W、DC電源2（Cターゲット）：60W、DC電源3（Znターゲット）：30Wとした。また、サンプルNo. 22（比較例）では、DC電源1（Siターゲット）：185W、DC電源2（Cターゲット）：45W、DC電源3（Z

10

20

30

40

50

nターゲット) : 0 Wとした。さらに、サンプルNo. 26 (比較例) では、DC電源1 (Siターゲット) : 185 W、DC電源2 (Cターゲット) : 0 W、DC電源3 (Znターゲット) : 28 Wとした。

#### 【0050】

これら合金薄膜の成分組成を表1及び図1に示す。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。

#### 【0051】

##### (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)

10

#### 【0052】

##### (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  $\mu$ m) 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。

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、LiPF<sub>6</sub> (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。

20

#### 【0053】

##### (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  $^{\circ}$ C) の温度に設定された恒温槽 (エスペック株式会社製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50回繰り返した。

この結果を表1に併せて示す。なお、充放電容量は、合金重量当りで算出した値を示している。

30

#### 【0054】

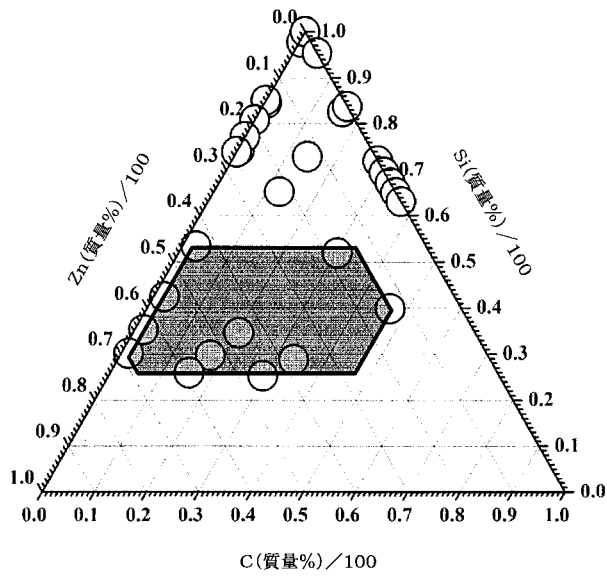
【表 1】

No.	負極活物質成分 (%)			初期充電容量 (mAh/g)	50%以後 放電容量 維持率 (%)	初期 充放電 効率 (%)	区分
	Si	C	Zn				
1	53.40	2.60	44.00	1819	77	100	実施例
2	42.45	2.07	55.48	1668	74	98	実施例
3	35.22	1.72	63.06	1378	77	97	実施例
4	30.10	1.47	68.43	1221	72	97	実施例
5	51.95	30.37	17.68	1693	75	99	実施例
6	34.59	20.21	45.20	1326	78	98	実施例
7	29.63	17.32	53.05	1215	71	98	実施例
8	25.92	15.15	58.93	1129	74	98	実施例
9	39.85	46.59	13.57	1347	69	99	実施例
10	28.77	33.63	37.60	1103	79	98	実施例
11	25.26	29.53	45.21	1059	72	98	実施例
12	97.73	0.48	1.79	3099	48	89	比較例
13	84.44	0.41	15.15	2752	52	90	比較例
14	74.33	0.36	25.31	2463	53	89	比較例
15	82.56	15.93	1.51	2601	59	90	比較例
16	72.87	14.06	13.07	2483	68	90	比較例
17	65.22	12.58	22.20	2136	55	90	比較例
18	100.00	0.00	0.00	3232	47	91	比較例
19	95.36	4.64	0.00	3132	58	92	比較例
20	83.69	16.31	0.00	2778	64	91	比較例
21	71.96	28.04	0.00	2388	51	91	比較例
22	69.52	30.48	0.00	2370	68	91	比較例
23	67.24	32.76	0.00	2295	54	91	比較例
24	65.11	34.89	0.00	2240	32	87	比較例
25	63.11	36.89	0.00	2120	59	91	比較例
26	85.15	0.00	14.85	2618	76	88	比較例
27	80.83	0.00	19.17	2268	70	87	比較例
28	77.15	0.00	22.85	2123	74	87	比較例
29	73.97	0.00	26.03	2640	80	89	比較例

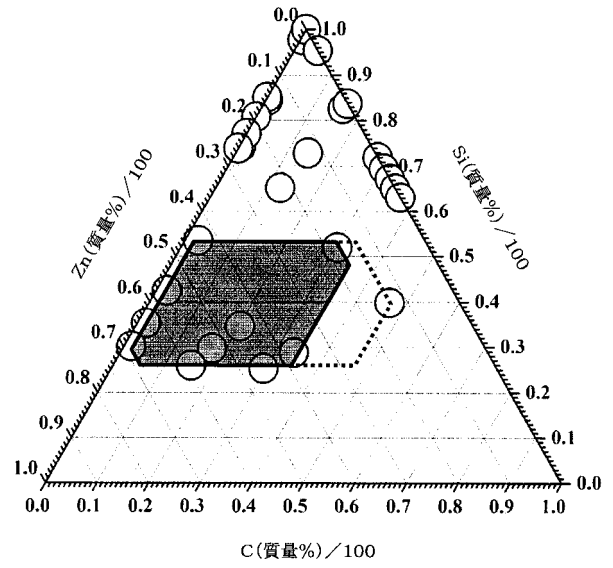
## 【0055】

この結果、サンプル番号1～11の合金を負極活物質として使用した実施例の電池においては、他の負極活物質を用いた電池に比べて、初期容量と維持率とのバランスに優れており、特に、図2に示すように、Siが25%を超え54%未満、Cが1%を超え34%未満、Znが17%を超え69%未満の範囲内が良好であることが確認された。

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA01 AA07 BA17 CA01 CA08 CA09 CA11 CA29 CB11 DA06  
DA10 DA11 EA08 EA09 EA23 EA24 GA24 GA27 GA28 GA29  
HA01