

(21)申請案號：099111815

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 15 日

(51)Int. Cl. : H01M4/133 (2010.01)

H01M4/1393 (2010.01)

(30)優先權：2009/06/05 日本

2009-136724

(71)申請人：神戶製鋼所股份有限公司 (日本) KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBE STEEL, LTD.) (JP)

日本

(72)發明人：桂翔生 KATSURA, SHO (JP)；佐藤俊樹 SATO, TOSHIKI (JP)；鈴木順 SUZUKI, JUN (JP)

(74)代理人：林志剛

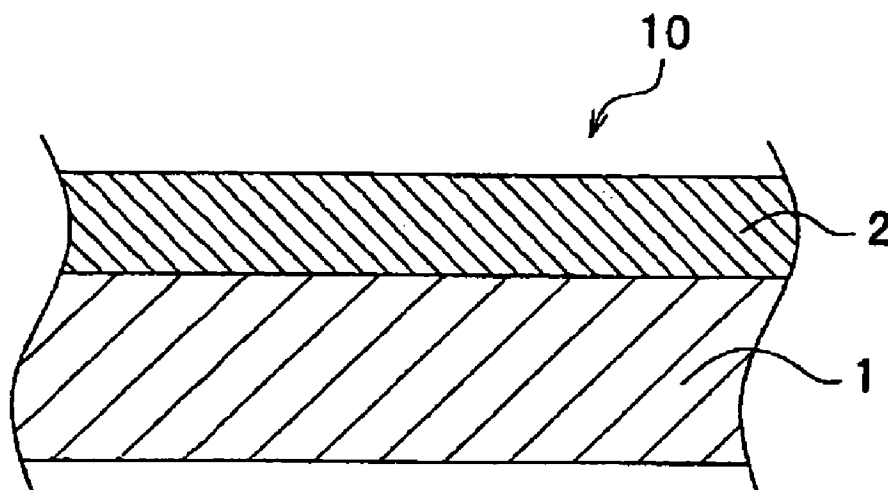
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：6 共 33 頁

(54)名稱

鋰離子蓄電池用負極材料、及其製造方法、以及鋰離子蓄電池

(57)摘要

本發明之課題為：提供一種兼具高充放電容量、良好的循環特性及快速的充放電速度的鋰離子蓄電池用負極材料、及其製造方法、以及使用鋰離子蓄電池用負極材料的鋰離子蓄電池。本發明之解決手段為：針對用於鋰離子蓄電池的鋰離子蓄電池用負極材料 (10)，其特徵為：鋰離子蓄電池用負極材料 (10) 是將 Sn 和 Ag 分散於非晶質碳中的負極活性物質 (2) 形成於負極集電體 (1) 上者，負極活性物質 (2)，非晶質碳的含量為 50at% 以上，Sn 含量與 Ag 含量之比 (Sn / Ag) 為 0.5~4。



1：負極集電體

2：負極活性物質

10：鋰離子蓄電池用
負極材料 (負極材料)

(21)申請案號：099111815

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 15 日

(51)Int. Cl. : H01M4/133 (2010.01)

H01M4/1393 (2010.01)

(30)優先權：2009/06/05 日本

2009-136724

(71)申請人：神戶製鋼所股份有限公司 (日本) KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBE STEEL, LTD.) (JP)

日本

(72)發明人：桂翔生 KATSURA, SHO (JP)；佐藤俊樹 SATO, TOSHIKI (JP)；鈴木順 SUZUKI, JUN (JP)

(74)代理人：林志剛

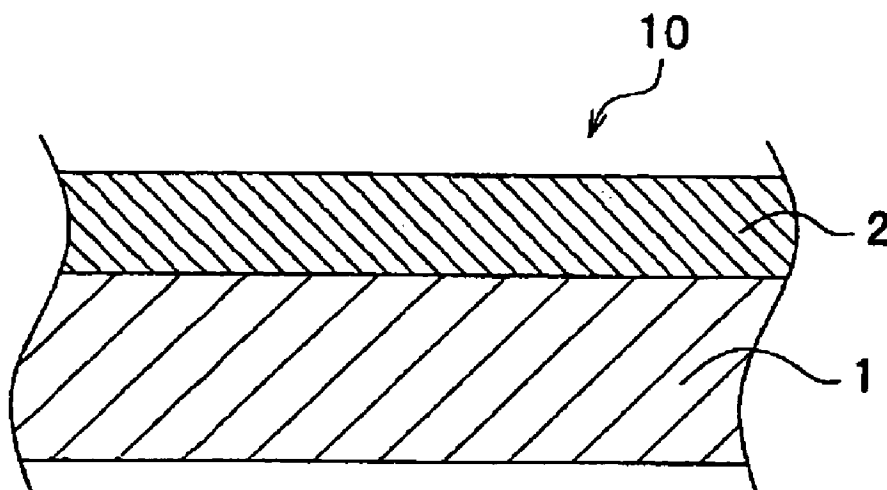
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：6 共 33 頁

(54)名稱

鋰離子蓄電池用負極材料、及其製造方法、以及鋰離子蓄電池

(57)摘要

本發明之課題為：提供一種兼具高充放電容量、良好的循環特性及快速的充放電速度的鋰離子蓄電池用負極材料、及其製造方法、以及使用鋰離子蓄電池用負極材料的鋰離子蓄電池。本發明之解決手段為：針對用於鋰離子蓄電池的鋰離子蓄電池用負極材料 (10)，其特徵為：鋰離子蓄電池用負極材料 (10) 是將 Sn 和 Ag 分散於非晶質碳中的負極活性物質 (2) 形成於負極集電體 (1) 上者，負極活性物質 (2)，非晶質碳的含量為 50at% 以上，Sn 含量與 Ag 含量之比 (Sn / Ag) 為 0.5~4。



1：負極集電體

2：負極活性物質

10：鋰離子蓄電池用
負極材料 (負極材料)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關用於鋰離子蓄電池的鋰離子蓄電池用負極材料、其製造方法、使用該鋰離子蓄電池用負極材料的鋰離子蓄電池。

【先前技術】

鋰離子蓄電池主要由負極材料、正極材料、將這些電極材料絕緣的隔離材料、輔助電極材料間的電荷移動的電解液、收容它們的電池盒所構成。而且，鋰離子蓄電池用負極材料是在由銅箔或銅合金箔所構成的集電材料上塗敷負極活性物質而成的。作為負極活性物質，一般使用石墨系碳材料。

近年來，由於行動裝置的小型化及高性能化，對所搭載之蓄電池的能量密度的要求越來越高。其中，鋰離子蓄電池與鎳－鎘蓄電池或鎳－氫蓄電池相比，顯示高電壓、高能量密度（充放電容量），因此，開始作為前述行動裝置的電源而被廣泛使用。

另外，隨著環境意識的提高，希望從現在的使用化石燃料的汽車朝向CO₂排出量少的電動汽車、混合動力汽車轉變，作為搭載於上述設備的電池，對鋰離子蓄電池的期待提高。

作為搭載於電動汽車及混合動力汽車的電池所追求的特性，可以列舉除能量密度高（每次充電的續航距離增大

，需要充電的次數減少）、循環特性良好（延長電池的壽命）之外，充放電速度為高速。在此，所謂循環特性是指，即使反覆充放電的循環，也不會使負極活性物質劣化（剝離、脫落等），充放電容量不會降低的性質。

其中，充放電速度為搭載於汽車的電池中所特別追求的性能，若充電速度快，則即使在儲存於電池之能量用盡的情況下，也可以用短的充電時間返回滿充電的狀態。另外，在充電速度快的情況下，使用再生制動時作為熱而失去的能量減少，因此，可以有效地再利用能量，也關係到續航距離的增大。另一方面，快的放電速度則關係到良好的加速性能。

通常，在搭載於電動汽車的電池中，目標是可以最低為10C速率（10C速率為可以以6分鐘滿充放電的電流）左右之電流的充放電。

因此，作為顯示高充放電容量的負極活性物質，針對Si、Ge、Ag、In、Sn及Pb等之可以與鋰合金化的金屬進行研究。例如在專利文獻1提案將顯示石墨系碳材料之大約2.5倍的993mAh/g這樣的理論充放電容量的Sn蒸鍍在集電體上的負極材料。但是，由於Sn在鋰離子的充放電時（與鋰的合金化、鋰的釋放）反覆體積膨脹和收縮，Sn自集電體剝離而電阻增加，或Sn自身破裂而導致Sn之間的接觸電阻增加，因此，結果存在充放電容量大幅降低這樣的問題。

以解決該問題的方案而言，為了緩和負極活性物質的

體積變化，在專利文獻2中提案將Sn等的金屬奈米結晶的表面進行碳塗敷的金屬奈米結晶複合體、或將用碳塗敷層連結金屬奈米結晶複合體的金屬奈米結晶複合體與聚二氟乙烯（PVDF）等結合材料與炭黑混合並塗佈在銅集電體上後，進行真空燒結的負極材料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻1：日本特開2002-110151號公報

專利文獻2：日本特開2007-305569號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

但是，在專利文獻2的負極材料中，由於吸留鋰的金屬結晶為奈米尺寸，所以鋰吸留引起的體積變化小，可以維持高充放電容量，但為了使用結合材料進行金屬奈米結晶複合體之間的結合，即使添加了炭黑，作為負極電極材料的導電性也會變差。因此，在需要如汽車那樣進行高速充放電的用途中，存在不能流過大電流，充放電容量降低這樣的問題。

本發明係鑒於前述問題而提供一種兼具高充放電容量、良好的循環特性、以及快速的充放電速度的鋰離子蓄電池用負極材料、及其製造方法、以及使用鋰離子蓄電池用負極材料的鋰離子蓄電池。

[解決課題之手段]

作為用於解決前述課題的手段，本發明的鋰離子蓄電池用負極材料，其係用於鋰離子蓄電池的鋰離子蓄電池用負極材料，其特徵為，前述鋰離子蓄電池用負極材料係將 Sn 和 Ag 分散於非晶質碳中的負極活性物質形成於負極集電體上，前述負極活性物質之非晶質碳的含量為 50at% 以上，Sn 含量和 Ag 含量之比（Sn / Ag）為 0.5 ~ 4。

根據這樣的構成，Sn 及 Ag 不與碳進行合金化而以奈米粒子尺寸分散於非晶質碳中。而且，Sn 係吸留 Li 而引起大的體積變化，但由於分散於非晶質碳膜中，所以藉由非晶質碳的結晶構造中的 sp^3 結合可緩和體積變化。另外，非晶質碳的含量在規定範圍內，因此 Sn 的體積變化可進一步緩和。因此，充放電容量（比質量容量或比體積容量）提高，同時，負極活性物質自集電體的剝離、破裂、微粉化（循環特性良好）被抑制。而且，分散於非晶質碳中的 Ag 與 Li 之間不形成金屬間化合物，但由於具有固溶大量 Li 之相，因此，具有提高於負極活性物質中的 Li 離子之擴散速度的作用，同時，由於是金屬元素，因此，具有提高負極活性物質的電子傳導性的作用。另外，由於以與 Sn 含量的比所規定的 Ag 含量在規定範圍內，因此 Li 離子的擴散速度及電子傳導性進一步提高。因此，具有高充放電容量、良好的循環特性、同時，其充放電速度提高。

本發明的鋰離子蓄電池用負極材料的製造方法為前述的鋰離子蓄電池用負極材料的製造方法，其特徵為，將前



述負極活性物質藉由氣相沉積法形成於負極集電體上。

根據這樣的製造方法，藉由使用氣相沉積法，將Sn及Ag有效地分散於非晶質碳中。另外，非晶質碳、Sn及Ag的組成的控制及負極活性物質之被膜厚度的控制變得容易。

另外，本發明的鋰離子蓄電池用負極材料的製造方法，其特徵為，前述負極活性物質之非晶質碳的形成係使用石墨靶且藉由電弧離子電鍍法進行。

根據這樣的製造方法，因成膜速度快，故可以實現厚膜化，另外，藉由形成石墨結構多的膜，而容易吸留鋰。

本發明的鋰離子蓄電池，其特徵為，使用前述的鋰離子蓄電池用負極材料。

根據這樣的構成，藉由使用本發明的鋰離子蓄電池用負極材料，可以形成具有高充放電容量和良好的循環特性、以及高速充放電特性優良的鋰離子蓄電池。

[發明效果]

根據本發明的鋰離子蓄電池用負極材料，藉由提高具有高充放電容量和良好的循環特性的負極活性物質之負極活性物質中的Li離子的擴散速度和負極活性物質的電子傳導性，可以得到充放電速度也優異的鋰離子蓄電池用負極材料。

根據本發明的鋰離子蓄電池用負極材料的製造方法，可以製造兼具高充放電容量、良好的循環特性、以及快速

的充放電速度的鋰離子蓄電池用負極材料。另外，藉由使用氣相沉積法，可以在負極集電體上容易且簡便地形成負極活性物質。而且，藉由使用石墨靶的電弧離子電鍍法，可以使充放電容量進一步提高。

本發明的鋰離子蓄電池不僅具有高充放電容量、良好的循環特性，而且在高速充放電時可以發揮高的容量。

【實施方式】

接著，參照圖式針對本發明的鋰離子蓄電池用負極材料、及其製造方法、以及鋰離子蓄電池進行詳細說明。

《鋰離子蓄電池用負極材料》

如第1圖所示，本發明的鋰離子蓄電池用負極材料（以下，亦適合稱為負極材料）10係具有負極集電體1和形成在負極集電體1上的負極活性物質2。以下，將針對各構成進行說明。

<負極集電體>

負極集電體1的材質係需要具有耐受負極活性物質2膨脹之應力的機械特性。在拉伸大的（塑性變形容易、耐力小）材質中，發生伴隨負極活性物質2的膨脹，一起產生拉伸（塑性變形）的褶皺或彎折等。從這樣的理由來看，作為負極集電體1的材質，一般使用銅、銅合金、鎳、不銹鋼等金屬，其中，從容易對薄膜加工這點和成本點而言

，以耐力大、斷裂拉伸為2%左右以下這樣的銅箔或銅合金箔為佳。另外，抗拉強度越高越好，以至少700N/mm²以上的抗拉強度為佳。在這點上，比起電解銅箔以軋製銅合金箔為佳。作為這樣高強度的銅合金箔，例如可以列舉使用含有Ni或Si之所謂的科森系銅合金的箔。

負極集電體1的厚度以1~50 μ m為佳。在厚度不足1 μ m時，負極集電體1不能耐受在負極集電體1表面形成負極活性物質2時的應力，有在負極集電體1上產生斷裂或龜裂之虞。另一方面，在厚度超過50 μ m時，製造成本增加，另外，有電池大型化之虞。另外，更佳為1~30 μ m。

<負極活性物質>

負極活性物質2為於非晶質碳中分散Sn和Ag，且非晶質碳的含量為50at%以上，Sn含量和Ag含量之比（Sn/Ag）為0.5~4。而且，在負極活性物質2中存在成膜時不可避免地混入的來自負極集電體的雜質（銅及氧等），但在本發明中，除去該雜質而算出C、Ag、Sn含量。因此，負極活性物質2係由C、Sn及Ag所構成，C的含量為50at%以上，Sn的含量和Ag的含量之合計為不足50at%。

[非晶質碳]

非晶質碳具有碳的sp²和sp³結合，例如顯示像金剛石碳那樣的結晶構造。前述構造中的碳的sp³結合（碳矩陣）發揮抑制充放電時之分散於非晶質碳中的Sn體積變化的

作用。另外，從充放電容量增大這點而言，非晶質碳以具有吸留石墨構造等之鋰的構造較佳。

負極活性物質2中的非晶質碳的含量為50at%以上。藉由在非晶質碳中使Sn及Ag分散，可以實現充放電容量、循環特性及高速充放電特性的提高，特別是藉由將非晶質碳的含量設定在前述範圍內，即使反覆進行充放電後，由於可藉由碳矩陣緩和Sn的體積變化，所以可得到良好的循環特性。在非晶質碳的含量不足50at%時，不能藉由碳矩陣使Sn的體積變化緩和，循環特性惡化。較佳為55at%以上，更佳為60at%以上。

[Sn及Ag]

由於Sn及Ag為可以與鋰合金化且熔點低的金屬，因此不與熔點高的碳合金化而分散於非晶質碳中。而且，Sn的含量和Ag的含量的合計為不足50at%，其比設定為(Sn/Ag)為0.5~4。

藉由將Sn和Ag分散在負極活性物質2中占50at%以上的非晶質碳中（分散為奈米晶簇狀），且將Sn/Ag設定為0.5~4，與以往的負極材料相比，可以形成充放電容量及循環特性優良，且可以高速充放電的負極材料10。

藉由在負極活性物質2的非晶質碳中將Sn及Ag分散，可以實現充放電容量和高速充放電特性的提高，特別是藉由將Sn/Ag設定為0.5~4，可以進一步提高充放電容量和高速充放電特性。在此，Sn係藉由吸留Li而使充放電容量

提高。而且，Ag係藉由提高Li離子的擴散速度及負極活性物質2的電子傳導性而使高速充放電特性提高。

在負極活性物質2中的Sn/Ag超過4時，相對於擔當Li吸留的Sn，擔當Li離子的擴散及電子的傳導之Ag的量變少，因此，使充放電速度提高的效果減少。另外，在Sn/Ag不足0.5時，負極活性物質2中的擔當Li吸留的Sn之比例減少，因此充放電容量減少。

在此，分散於非晶質碳中的Sn和Ag的粒徑以0.5~100nm為佳。藉由使Sn和Ag的粒徑分散為0.5~100nm的奈米晶簇狀，可以使充放電時的Sn和Ag的體積變化進一步緩和，可以實現充放電容量和高速充放電特性的提高。

Sn和Ag的粒徑的控制係藉由控制負極活性物質2中非晶質碳與金屬（Sn及Ag）的組成來進行。另外，組成的控制可以藉由在負極集電體1上形成負極活性物質2時的成膜條件來控制。另外，Sn和Ag的粒徑的測定，可以藉由FIB-TEM觀察或薄膜X（愛克斯）射線衍射所觀察的金屬之衍射線強度的半輻值為基礎進行。而且，負極活性物質2的組成的分析可以藉由歐傑電子譜儀分析（AES分析）進行。

《 鋰離子蓄電池用負極材料的製造方法 》

本發明的鋰離子蓄電池用負極材料10的製造方法，將特徵為在占50at%以上的非晶質碳中分散Sn和Ag，且Sn/Ag的比為0.5~4的負極活性物質2，藉由氣相沉積法形成在

{ 8 }

負極集電體 1 上。

負極材料 10 的製造方法包含負極集電體形成工序和負極活性物質形成工序，藉由負極集電體形成工序形成負極集電體 1 後，藉由負極活性物質形成工序，將特徵為在占 50at% 以上的非晶質碳中分散 Sn 和 Ag，且 Sn / Ag 的比為 0.5 ~ 4 的負極活性物質 2，藉由氣相沉積法形成在該負極集電體 1 上。以下，針對各工序進行說明。

<負極集電體形成工序>

負極集電體形成工序為形成負極集電體 1 的工序。即，是為形成負極活性物質 2 而準備負極集電體 1 的工序。作為負極集電體 1，如前述，只要使用公知的負極集電體 1 即可。另外，藉由負極集電體形成工序，可以實施負極集電體 1 的變形的矯正及研磨等。

<負極活性物質形成工序>

負極活性物質形成工序為將 Sn 和 Ag 藉由氣相沉積法分散於占 50at% 以上的非晶質碳中，同時，使藉由向前述非晶質碳中的 Sn 和 Ag 的分散形成的負極活性物質 2，形成在負極集電體 1 上的工序。

藉由使用氣相沉積法，將 Sn 和 Ag 在占 50at% 以上的非晶質碳中以奈米晶簇狀地分散，同時，可以在負極集電體 1 上形成負極活性物質 2。另外，可以將非晶質碳及金屬（Sn 及 Ag）的組成自由控制在廣範圍內，同時，也可以容易

地控制被膜（負極活性物質2）厚度，可以使負極活性物質2容易且簡便地形成在負極集電體1上。被膜的厚度以 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 為佳。

另外，在本發明的製造方法中，由於使用氣相沉積法，因此，使將Sn及Ag分散在非晶質碳中而成的膜（負極活性物質2）藉由蒸鍍形成在負極集電體1上而得到負極材料10。因此，可以省略以往的製造方法中的將石墨質碳粉末塗佈在負極集電體上的工序、使塗佈的粉末乾燥的工序、及將塗佈並乾燥的粉末按壓在負極集電體而提高密度的工序。

作為氣相沉積法，可以使用化學氣相沉積法（CVD：Chemical Vapor Deposition法）或物理氣相沉積法（PVD：Physical Vapor Deposition法）等，作為CVD法有等離子CVD法，作為PVD法有真空蒸鍍法、濺射法、離子電鍍法、電弧離子電鍍法（AIP）、雷射消融法等。特別是需要厚膜化時，需要使用成膜速度快的手法，對此，AIP法有效。例如，若將靶作為石墨而進行電弧放電，則石墨會藉由電弧放電的熱而作為碳原子或離子蒸發，可以在負極集電體表面堆積非晶質碳。進而，在使用石墨靶的AIP法中，由於除電弧放電會產生的來自靶表面的碳原子或離子以外，從數 μm 到數十 μm 的石墨的微粒子（宏觀粒子）也會飛出並在負極集電體上堆積，因此，與濺射法或離子電鍍法相比，可以形成石墨構造多的膜。因此，可以形成更吸留鋰的膜。在由該AIP法形成非晶質碳膜的同時，在同

一腔室內，若將 Sn 及 Ag 藉由真空蒸鍍法或濺射法進行蒸發，則可以形成含有 Sn 及 Ag 的非晶質碳膜（負極活性物質 2）。另外，在以 AIP 法進行放電時，邊導入甲烷或乙烯等烴氣體邊實施時，藉由電弧放電，這些烴氣體分解而作為非晶質碳膜堆積在負極集電體表面，因此，可以使成膜速度進一步提高。

接著，參照第 2、3 圖，針對使用濺射法的情況及使用 AIP 法的情況之鋰離子蓄電池用負極材料 10 的製造方法的一例進行說明，只要是使用氣相沉積法的材料，則不限定於這些材料。另外，濺射裝置 20 及 AIP－濺射複合裝置 30 的構成係不限定以第 2、3 圖所示者，可以使用公知的裝置。

針對於使用濺射法的情況，如第 2 圖所示，首先在濺射裝置 20 的腔室 21 內，設置 $\phi 100\text{mm} \times$ 厚度 5mm 的碳靶 23 及錫靶 22、及銀靶 24，並將長 $50 \times$ 寬 $50 \times$ 厚度 0.02mm 的基板（銅箔）25 按照對向於碳靶 23、錫靶 22、及銀靶 24 的方式進行設置。接著，按照腔室 21 內的壓力為 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下的方式抽成真空，使腔室 21 內處於真空狀態。其後，於腔室 21 內導入 Ar 氣體，使腔室 21 內的壓力變為 0.26Pa ，對各靶材施加 DC（直流）而產生等離子，將碳靶 23、錫靶 22、及銀靶 24 進行濺射。藉此，在作為負極集電體的基板（銅箔）25 上將在非晶質碳中分散有錫及銀的膜（負極活性物質）予以成膜。由此，可以製造鋰離子蓄電池用負極材料。

針對於使用 AIP 法的情況，如圖 3 所示，首先在 AIP－

濺射複合裝置30的腔室31內設置 ϕ 100mm×厚度16mm的石墨靶32、及 ϕ 6英寸×厚度6mm的銀靶33及錫靶34，並將長50×寬50×厚度0.02mm的銅箔35設置在公轉的圓筒狀的基板台36表面。接著，按照腔室31內的壓力為 1×10^{-3} Pa以下的方式抽成真空，使腔室31內處於真空狀態。其後，向腔室31內導入Ar氣體，使腔室31內的壓力變為0.26Pa，對石墨靶32、錫靶34、及銀靶33施加DC（直流）而使石墨靶32產生電弧放電，使銀靶33及錫靶34產生輝光放電，使石墨藉由電弧放電的熱蒸發，並且使錫及銀藉由氬的濺射蒸發。藉此，在作為負極集電體的銅箔35上將在非晶質碳中分散有錫及銀的膜（負極活性物質）予以成膜。因此，可以製造鋰離子蓄電池用負極材料。

另外，每次進行本發明時，在不對前述各工序產生不良影響的範圍內，在前述各工序之間或前後也可以包含例如負極集電體清洗工序、溫度調整工序等，也可包含其他工序。

《鋰離子蓄電池》

本發明的鋰離子蓄電池為使用前述記載的鋰離子蓄電池用負極材料的電池。藉由使用本發明的負極材料，可以製造具有高充放電容量、良好的循環特性，而且高速充放電特性優良的鋰離子蓄電池。

《鋰離子蓄電池的形態》

作為鋰離子蓄電池的形態，例如可以舉出圓筒型、硬幣型、基板搭載薄膜型、角型、薄片型等，只要可以使用本發明的負極材料，則可以為各種形態。

鋰離子蓄電池主要由負極材料、正極材料、將這些電極材料絕緣的隔離材料、輔助電極材料間的電荷移動的電解液、收容這些的電池盒所構成。以下，針對各構成進行說明。

<負極材料>

負極材料使用前述的本發明的負極材料，另外，該負極材料藉由前述發明的製造方法進行製造。

<正極材料>

正極材料沒有特別的限定，可以使用公知的材料，例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等含鋰氧化物。對正極材料的製造方法也沒有特別限定，除了可以利用公知的方法，例如對粉末狀的這些正極材料添加黏合劑之外，依據需要添加導電材料、溶劑等並進行充分混煉後，塗佈在鋁箔等集電體上，並進行乾燥、擠壓而進行製造。

<隔離材料>

針對隔離材料沒有特別限定，可以使用公知的材料，例如聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴作為原料的多孔質體的片材或不織布等的隔離材料。

<電解液>

電解液注入電池盒內並進行密閉。該電解液在充放電時，可以進行因在負極材料及正極材料上的電化學反應而生成的鋰離子的移動。

作為電解液的電解質用溶劑，可以使用可溶解鋰鹽的公知的非質子性、低介電常數的溶劑。例如，可以單獨或混合多種溶劑使用，該溶劑為：碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、乙腈、丙腈、四氫呋喃、 γ -丁內酯、2-甲基四氫呋喃、1,3-二氧雜戊環、4-甲基-1,3-二氧雜戊環、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二乙基醚、環丁砜、甲基環丁砜、硝基甲烷、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砜等溶劑。

作為用作電解液的電解質而使用的鋰鹽，可以使用例如 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等，可以單獨使用這些鹽或可以多種混合使用。

<電池盒>

電池盒收容前述的負極材料、正極材料、隔離材料、電解液等。

另外，在製造鋰固體蓄電池、聚合鋰蓄電池的情況下，藉由與公知的正極材料、聚合體電解質、固體電解質同時使用本發明的鋰離子蓄電池用負極材料，可以製造安全性高、高容量的蓄電池。

[實施例]

接著，針對本發明的鋰離子蓄電池用負極材料、及其製造方法、以及鋰離子蓄電池，具體地說明比較滿足本發明之要件的實施例和不滿足本發明要件之的比較例。

[第1實施例]

在如第2圖所示的濺射裝置的腔室內設置 $\phi 100\text{mm} \times$ 厚度 5mm 的碳靶、錫靶及銀靶（Furuchi化學股份有限公司）。另外，將長 $50 \times$ 寬 $50 \times$ 厚度 0.02mm 的銅箔（Furuchi化學股份有限公司）按照對向於碳靶、錫靶、及銀靶的方式進行設置，接著，按照腔室內的壓力為 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下的方式抽成真空，使腔室內處於真空狀態。其後，向腔室內導入Ar氣體，使腔室內的壓力變為 0.26Pa ，對各靶材施加DC（直流）而產生等離子，濺射碳靶、錫靶、及銀靶。藉由調整施加於各靶材的電流，在銅箔（負極集電體）上將錫及銀分散於非晶質碳中的膜（負極活性物質）予以成膜，而製造鋰離子蓄電池用負極材料。

膜（負極活性物質）的Ag、Sn及C含量係藉由歐傑電子譜儀分析（AES分析）算出。在此，AES分析中使用Perkinelmer社製PH1650掃描型歐傑電子譜儀，針對直徑 $10\mu\text{m}$ 的區域進行分析。在膜（負極活性物質）中存在 $10\text{at}\%$ 以下的成膜時不可避免地混入的來自銅箔的銅及氧等雜質，將它們去除，以算出膜（負極活性物質）中的Ag、Sn、C含量。

針對這樣製造的負極材料（試料 No.1～8），藉由以下的方法進行充放電特性評價。

[充放電特性評價]

配置得到的負極材料和在對極作為正極材料的金屬鋰，在兩電極材料間夾持聚丙烯製的多孔質體的隔離材料。作為電解液，使用將 1mol/l 的 6 氟化磷酸鋰鹽以體積比 1 對 1 溶解在碳酸仲乙酯和碳酸二甲酯的混合有機溶劑而成的溶液，製造二極式電池單元的評價用電池單元。另外，第 4 圖顯示使用的評價用電池單元的構造的示意圖。

針對該評價用電池單元，在室溫下，進行將截止電壓充電時設為 0.1V、放電時設為 1.0V 作為一循環的充放電試驗。充放電試驗藉由恆定電流進行。

測定充放電時電流設定為 1C 速率、及 10C 速率時的初期放電容量。另外，在 10C 速率下進行 100 循環的充放電試驗，並測定此時的容量維持率。在此，容量維持率藉由“100 循環後的放電容量÷初期放電容量×100”算出。

1C 速率下的初期放電容量（初期容量）為超過 560mAh/g（以往的石墨負極材料理論容量的約 1.5 倍）的情況下，充放電容量良好。

另外，在 10C 速率下的初期放電容量（初期容量）在超過 1C 速率下的初期放電容量的 80% 的情況下，高速充放電特性良好（即，充放電速度快）。

進而，將 10C 速率下的 100 循環的充放電試驗後的容量

[S]

維持率為80%以上者設定為循環特性良好。

這些結果如表1所示。另外，第5圖顯示膜中的非晶質碳的含量與10C速率下100循環的充放電試驗後的容量維持率的關係。另外，第6圖顯示膜中的Sn／Ag與10C初期容量相對於1C初期容量的比例（10C／1C）之間的關係，及Sn／Ag與1C初期容量之間的關係。

[表 1]

試料 No.	膜組成 (at%)				1C放電時	10C放電時		
					初期容量 (mAh/g)	初期容量 (mAh/g)	10C/1C (%)	100循環後的容 量維持率 (%)
	Sn	Ag	C	Sn/Ag				
1	32	9	59	3.56	640	560	88	89
2	25	22	53	1.14	620	570	92	82
3	20	20	60	1	600	530	88	93
4	13	25	62	0.52	580	510	88	92
5	31	35	34	0.89	610	560	92	30
6	32	7	61	4.57	610	430	70	84
7	33	0	67	—	640	420	66	96
8	0	26	74	0	260	220	85	92

（注）10C/1C：10C初期容量相對於1C初期容量的比例

如表1所示，由於作為實施例的試料No.1～4滿足本發明的要件，因此可以發揮充分的充放電特性（充放電容量、高速充放電特性及循環特性）。

另一方面，膜中的C含量不滿足本發明的要件的比較例（試料No.5）不能充分發揮循環特性。另外，在膜中的Sn／Ag不滿足本發明的要件的比較例（試料No.6）、膜中

不包含 Ag 的比較例（試料 No.7），不能發揮充分的高速充放電特性。另外，在膜中不包含 Sn 的比較例（試料 No.8）不能發揮充分的充放電容量。

另外，在作為實施例的試料 No.1～4 中，用 FIB-TEM 觀察時，分散於膜（負極活性物質）的非晶質碳中的 Sn 及 Ag 的粒徑為 2～5nm，用 SEM 觀察時，膜的厚度為 0.45～0.55 μm 。

[第2實施例]

在第2實施例中，作為成膜方法，係藉由以 AIP 法將非晶質碳成膜，並以濺射法將 Sn 和 Ag 同時成膜而製造鋰離子電池用負極材料。

在如圖3所示的 AIP－濺射複合裝置的腔室內，設置 $\phi 100\text{mm} \times$ 厚度 16mm 的石墨靶、 $\phi 6$ 英寸 $\times$ 厚度 6mm 的錫靶及銀靶（Furuchi 化學股份有限公司），並將長 50 $\times$ 寬 50 $\times$ 厚度 0.02mm 的銅箔（Furuchi 化學股份有限公司）設置在公轉的圓筒狀的基板台表面，按照腔室內的壓力為 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以下的方式抽成真空，使腔室內處於真空狀態。其後，向腔室內導入 Ar 氣體，使腔室內的壓力變為 0.26Pa，對石墨靶、錫靶、及銀靶施加 DC（直流），而使石墨靶產生電弧放電，使錫靶及銀靶產生輝光放電，使石墨藉由電弧放電的熱蒸發，並且使錫及銀藉由氬的濺射蒸發。藉此，在銅箔（負極集電體）上將在非晶質碳中分散錫及銀而成的膜（負極活性物質）予以成膜，而製造鋰離子蓄電池用負極

材料。此時的電弧放電電流為60A、濺射功率為500W，施加於銅箔（基板）的偏壓為0V，進行1小時的成膜。

針對該負極材料中的非晶質碳中的錫及銀的分散狀態，藉由FIB-TEM觀察進行調查，碳為在非晶質構造中含有亂層構造之石墨的構造，在碳相中，對分散有粒徑5~10nm的錫粒子及銀粒子的構造進行觀察。另外，以SEM對截面進行觀察，膜（負極活性物質）的膜厚為5 μ m。另外，C、Sn及Ag組成的分析與第1實施例相同，實施歐傑電子譜儀分析（AES分析），得到C為88at%、Sn為4at%、Ag為8at%。

針對這樣製造的試料，藉由與第1實施例相同的方法，進行充放電特性評價。其結果，在1C速率下的初期放電容量為580mAh/g，在10C速率下充放電的情況下的初期放電容量為530mAh/g，在10C速率下100循環後的容量維持率為96%。這樣，即使以AIP法將非晶質碳成膜，以濺射法將Sn及Ag同時成膜而得到的負極材料，亦顯示優良的充放電特性（充放電容量、高速充放電特性及循環特性）。

從以上的結果可知，根據本發明的鋰離子蓄電池用負極材料，可以得到兼具充分的充放電容量、優良的循環特性和高速充放電特性的鋰離子蓄電池。

以上針對本發明的最佳的實施形態、實施例進行了說明，但本發明不限定於前述實施形態、實施例，可以在適合於本發明宗旨的範圍內廣泛地變更並改變而予以實施，這些均包含在本發明的技術範圍內。

【圖式簡單說明】

[第1圖]為示意性地顯示本發明的鋰離子蓄電池用負極材料之構成的剖面圖；

[第2圖]為用於製造本發明的鋰離子蓄電池用負極材料之濺射裝置的示意圖；

[第3圖]為用於製造本發明的鋰離子蓄電池用負極材料之AIP-濺射複合裝置的示意圖；

[第4圖]為顯示在實施例中使用的評價用電池單元之構造的示意圖；

[第5圖]為顯示在實施例中，負極活性物質中的非晶質碳的含有率和在10C速率下進行100循環後的容量維持率之關係的曲線圖；

[第6圖]為顯示在實施例中，負極活性物質中的Sn/Ag與10C初期容量相對於1C初期容量的比例（10C/1C）之間的關係、及Sn/Ag與1C初期容量的關係的曲線圖。

【主要元件符號說明】

1：負極集電體

2：負極活性物質

10：鋰離子蓄電池用負極材料（負極材料）

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099111815

※申請日：99 年 04 月 15 日

※IPC 分類：H01M 4/133 (2006.01)
H01M 4/1393 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

鋰離子蓄電池用負極材料、及其製造方法、以及鋰離子蓄電池

二、中文發明摘要：

本發明之課題為：提供一種兼具高充放電容量、良好的循環特性及快速的充放電速度的鋰離子蓄電池用負極材料、及其製造方法、以及使用鋰離子蓄電池用負極材料的鋰離子蓄電池。

本發明之解決手段為：針對用於鋰離子蓄電池的鋰離子蓄電池用負極材料(10)，其特徵為：鋰離子蓄電池用負極材料(10)是將Sn和Ag分散於非晶質碳中的負極活性物質(2)形成於負極集電體(1)上者，負極活性物質(2)，非晶質碳的含量為50at%以上，Sn含量與Ag含量之比(Sn／Ag)為0.5~4。

三、英文發明摘要：



七、申請專利範圍：

1.一種鋰離子蓄電池用負極材料，其係鋰離子蓄電池所用之鋰離子蓄電池負極材料，其特徵為：

前述鋰離子蓄電池用負極材料係為將 Sn 與 Ag 分散於非晶質碳中的負極活性物質形成於負極集電體上者，

前述負極活性物質係非晶質碳的含量為 50at% 以上，Sn 含量與 Ag 含量之比（Sn / Ag）為 0.5~4。

2.一種鋰離子蓄電池用負極材料的製造方法，其為申請專利範圍第 1 項的鋰離子蓄電池用負極材料的製造方法，其特徵為：

藉由氣相沉積法使前述負極活性物質形成於負極集電體上。

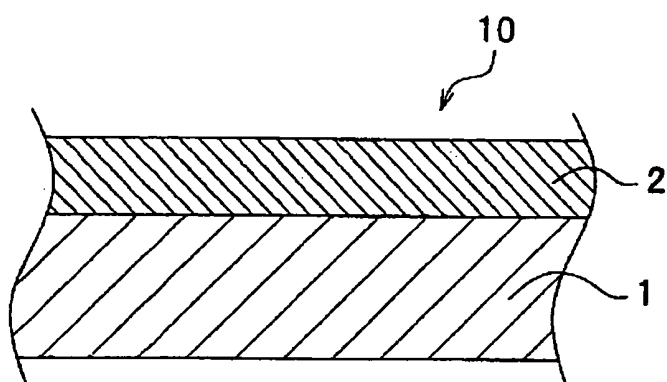
3.如申請專利範圍第 2 項的鋰離子蓄電池用負極材料的製造方法，其中，

前述負極活性物質的非晶質碳之形成係使用石墨靶且藉由電弧離子電鍍法進行。

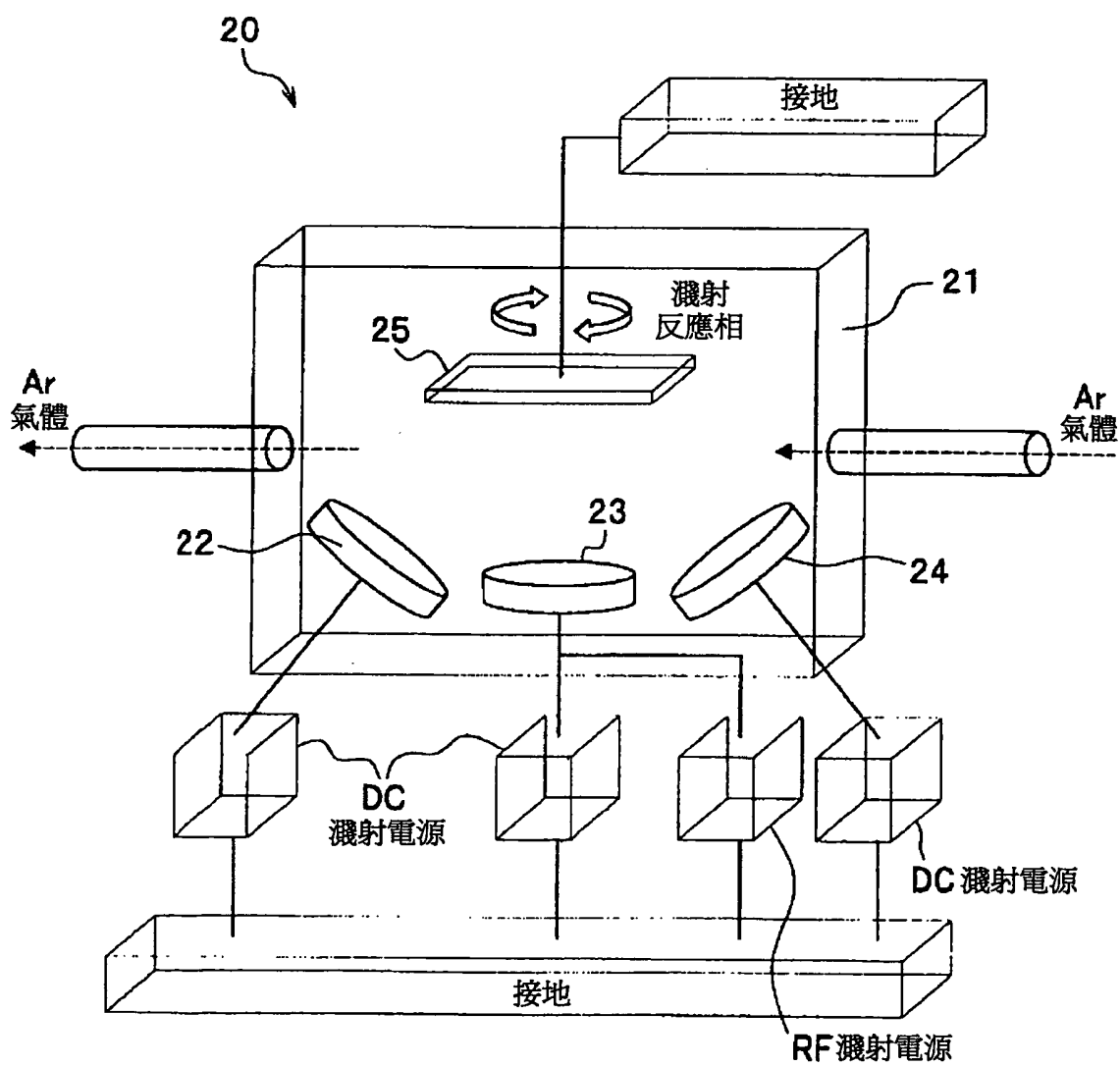
4.一種鋰離子蓄電池，其特徵為：

具備如申請專利範圍第 1 項的鋰離子蓄電池用負極材料。

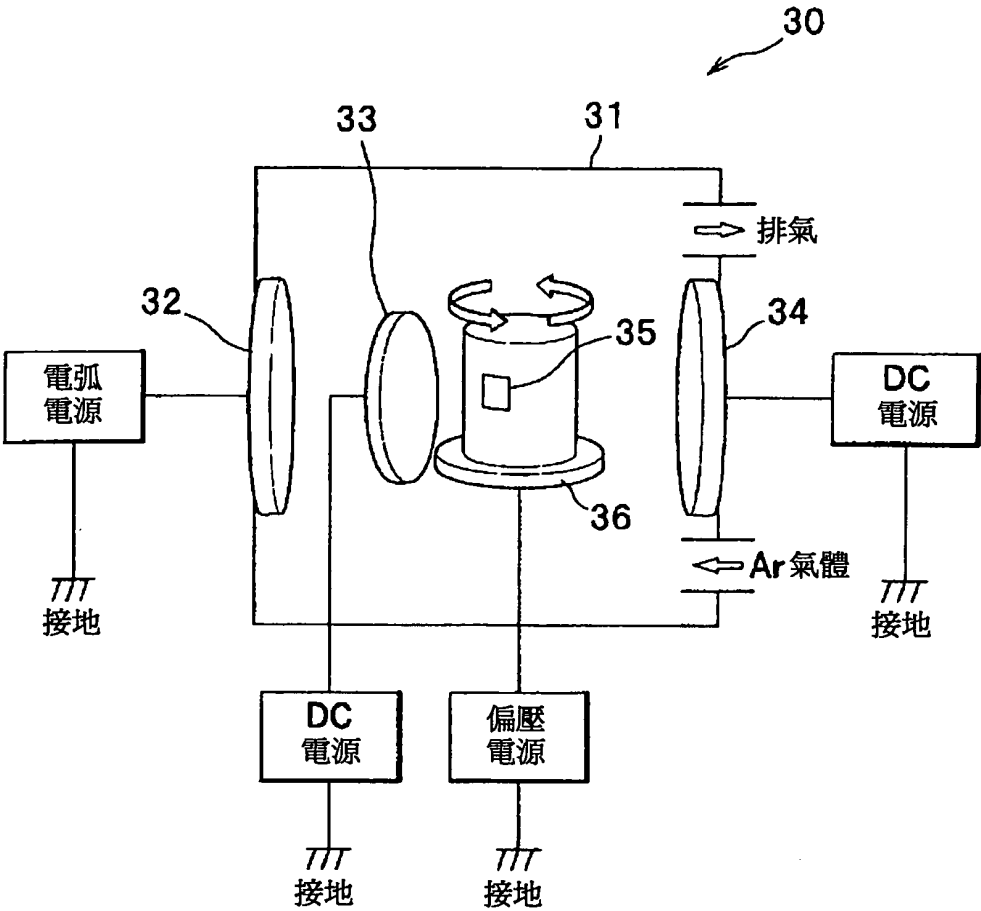
第1圖



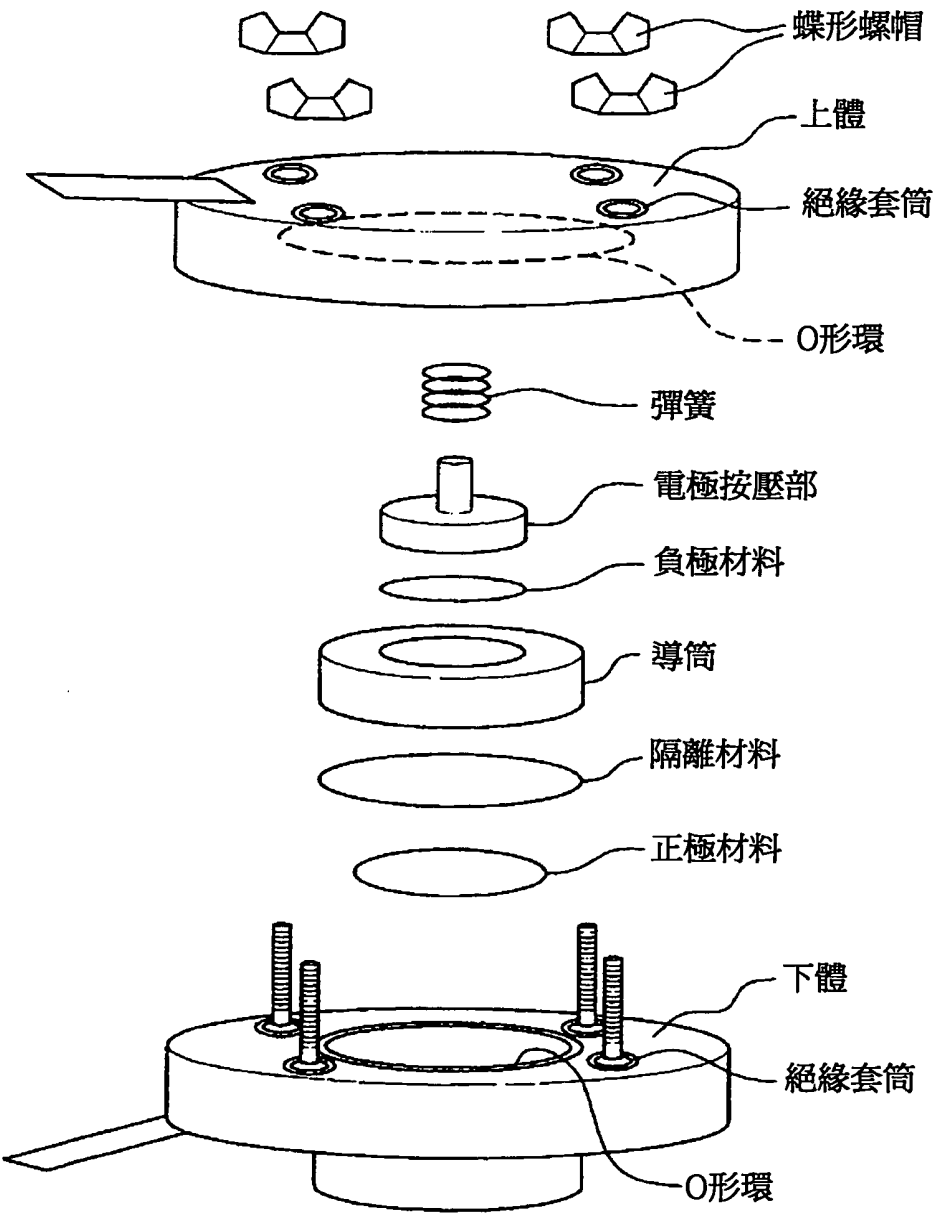
第2圖



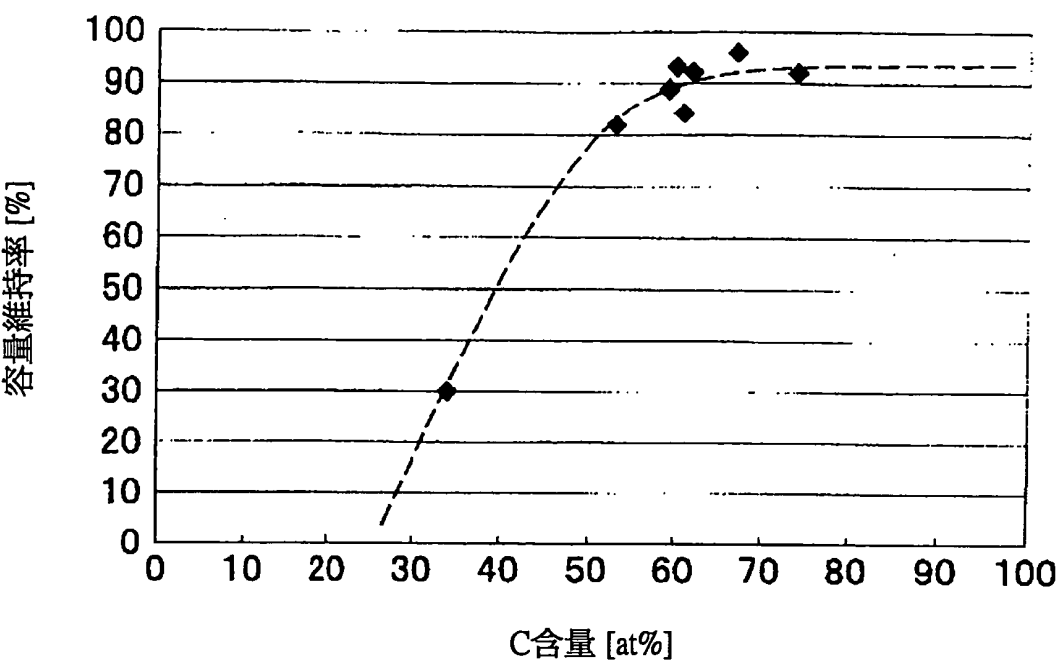
第3圖



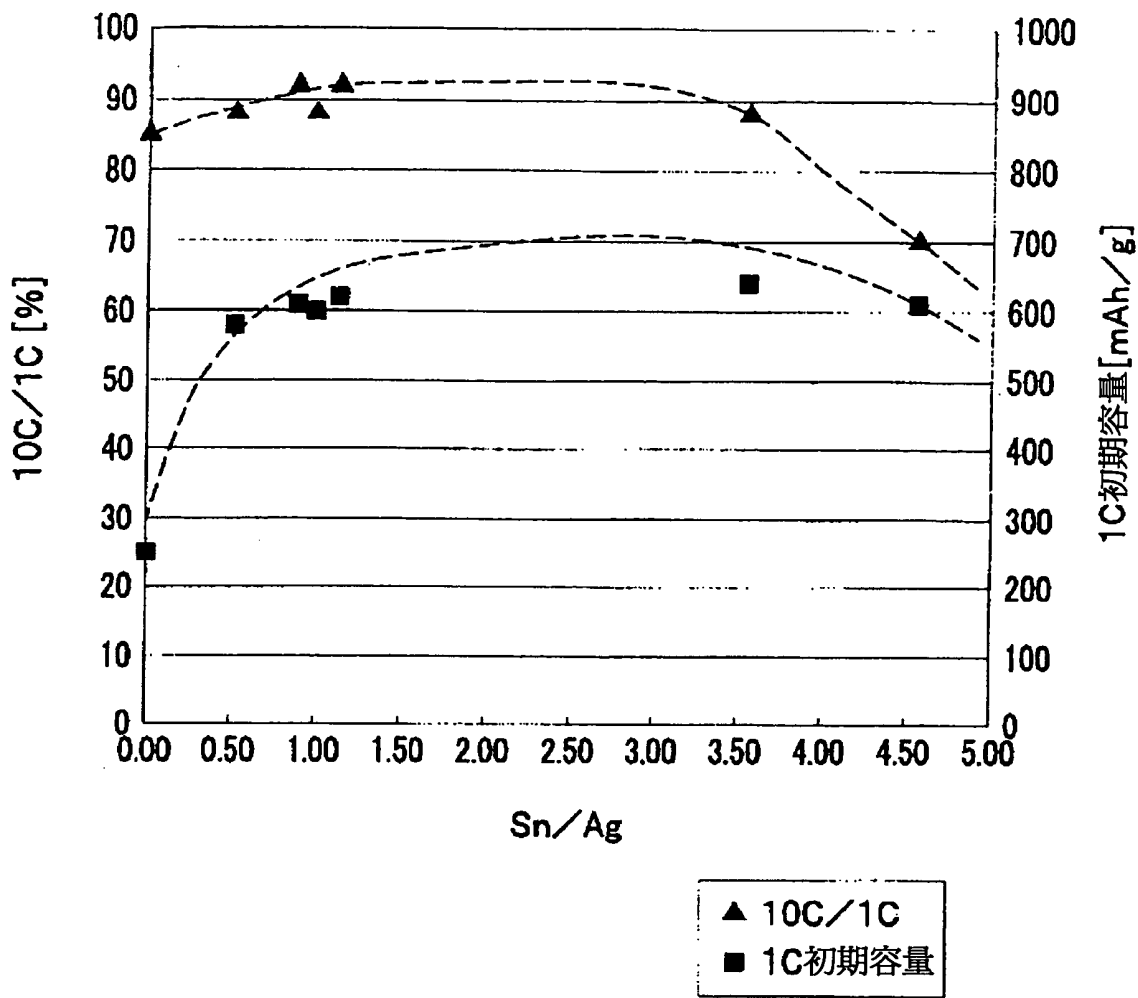
第4圖



第5圖



第6圖



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1：負極集電體

2：負極活性物質

10：鋰離子蓄電池用負極材料（負極材料）

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

