

(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2004-319469

(P2004-319469A)

(43) 公開日 平成16年11月11日(2004.11.11)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/38	HO 1 M 4/38	5 H O 2 9
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	5 H O 5 0
HO 1 M 4/48	HO 1 M 4/48	
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2004-109346 (P2004-109346)	(71) 出願人	000005821
(22) 出願日	平成16年4月1日 (2004.4.1)		松下電器産業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2003-99523 (P2003-99523)		大阪府門真市大字門真1006番地
(32) 優先日	平成15年4月2日 (2003.4.2)	(74) 代理人	100072431
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 石井 和郎
		(74) 代理人	100117972
			弁理士 河崎 真一
		(74) 代理人	100129632
			弁理士 仲 晃一
		(72) 発明者	中本 貴之
			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	美藤 靖彦
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 負極活物質およびそれを用いた非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムの吸蔵量が大きく、かつ反応抵抗の小さい非水電解質二次電池用負極活物質を提供する。

【解決手段】 リチウムの吸蔵・放出が可能な非水電解質二次電池用負極活物質が、S i、S n、S iを含む合金、およびS nを含む合金よりなる群より選択される少なくとも1種で構成された内層と、内層上に形成された酸化ケイ素または酸化スズからなる厚さ0 . 2 ~ 1 0 0 0 n mの表面層とを有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムの吸蔵・放出が可能な非水電解質二次電池用負極活物質であって、
Si、Sn、Siを含む合金、およびSnを含む合金よりなる群より選択される少なくとも1種で構成された内層と、前記内層上に形成された酸化ケイ素または酸化スズからなる平均厚さ0.2~1000nmの表面層とを有することを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 2】

前記表面層の平均厚さが、1~100nmである請求項1記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

10

【請求項 3】

前記表面層の平均厚さが、1~10nmである請求項1記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 4】

前記表面層の厚さは、平均厚さの±50%以内の範囲である請求項1~3のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 5】

前記合金が、SiまたはSnと、Ti、Co、Ni、Cu、Mg、Zr、V、Mo、W、MnおよびFeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素とからなる請求項1記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

20

【請求項 6】

前記合金が、少なくともSi相またはSn相と、SiまたはSn、ならびにTi、Co、Ni、Cu、Mg、Zr、V、Mo、W、MnおよびFeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む合金相とからなる請求項1記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 7】

薄膜状または粉末状である請求項1~6のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 8】

非晶質Si相を含む請求項1~7のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質

30

【請求項 9】

請求項1~8のいずれかに記載の負極活物質を用いた非水電解質二次電池。

【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用負極活物質に関し、さらに詳しくは、高い電気容量を有し、サイクル寿命特性および高温保存特性に優れた非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

40

従来より、移動体通信機器、携帯電子機器などの主電源として、ニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・水素蓄電池等のアルカリ蓄電池に比べて起電力が大きく、エネルギー密度が高いリチウム二次電池が汎用されている。リチウム二次電池の負極材料には、リチウム金属や黒鉛粉末が用いられる。

【0003】

しかし、リチウム金属をリチウム二次電池の負極材料として用いた場合には、充電時に負極においてデンドライトが析出する。このデンドライトが、充放電の繰り返しにともない成長すると、セパレータを貫通して、内部短絡を引き起こす可能性がある。このため、サイクル寿命が短くなる場合がある。

また、黒鉛粉末をリチウム二次電池の負極材料として用いた場合には、黒鉛粉末の理論

50

容量 (3 7 2 m A h / g) がリチウム金属単体の理論容量の 1 0 % 程度であるため、リチウム金属を負極材料に用いた場合よりも電池容量が小さくなる。このため、近年における高エネルギー密度化の要請に充分に応えることができないという欠点がある。

【 0 0 0 4 】

そこで、近年、新規な負極材料として、理論容量が黒鉛粉末のそれに比べてはるかに大きいケイ素 (理論容量 : 4 1 9 9 m A h / g) やスズ (理論容量 : 9 9 3 m A h / g)、またそれらの元素を含む合金が検討されている (例えば、特許文献 1 および 2)。

例えば、特許文献 1 では、 $M_{1-x/100}Si_{x/100}$ (式中、M は、Ni、Fe、Co または Mn であり、x (a t %) は、x 5 0 である。) で表される負極材料が開示されている。

10

【 0 0 0 5 】

また、その製造方法としては、M と Si とを所定のモル比 (1 - X / 1 0 0) : X / 1 0 0 で秤量し、大気中にて高周波溶解により合金溶湯とする。この合金溶湯を単ロール法等で急冷凝固させて $M_{1-x/100}Si_{x/100}$ の合金塊とする。そして、この合金塊をジェットミルにて微粉碎して、負極材料としての合金粉末とする方法が開示されている。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、発明者らが検討した結果、上記の材料は高容量であるが、サイクル寿命特性は不十分であることが分かった。例えば、上述した公報の実施例 3 と同様の電池について充放電試験を行った結果、初期の電池容量は約 1 3 0 0 m A h / g と高いことを確認した。しかし、さらに充放電サイクルを繰り返すと、1 0 0 サイクル後では、その電池容量が 1 サイクル目の 3 0 % にまで減少し、十分なサイクル寿命特性が得られなかった。

20

【 0 0 0 7 】

このようにサイクル寿命特性が不十分であった理由は、以下のように考えられる。

大気中にて高周波溶解して合金溶湯を作製する際、酸素が混入し、合金表面に酸化ケイ素の層が形成される。酸化ケイ素は抵抗率が $1 0^{12} \cdot m$ (モスクワ冶金出版所「最新酸化物便覧」) と大きい。このため、充放電反応する際、合金表面での Li イオンの吸蔵・放出がスムーズに行われず、反応抵抗が大きくなりやすい。

【 0 0 0 8 】

実際、合金表面を X 線光電子分光法 (X P S) にて測定した結果、酸化ケイ素の存在が認められた。酸化ケイ素の層の平均厚さは 1 1 0 0 n m であった。さらに、1 0 0 サイクル後の酸化ケイ素の層の平均厚さは、1 3 0 0 n m まで増大していた。この充放電の繰り返しにより、この層の厚さが増大する詳細なメカニズムは分かっていない。しかし、反応抵抗の高い酸化ケイ素が合金表面に存在するため、合金と Li イオンの電気化学反応以外に、電解液中の酸素と合金との間で副反応が起こりやすくなる。このため、酸化ケイ素の層の厚さは充放電の繰り返しにともない増大したものと推定される。そして、この酸化ケイ素の層の厚さが増大し、反応抵抗がさらに増大するため、サイクル寿命特性が不十分となると考えられる。

30

【 0 0 0 9 】

また、上記の合金粉末以外に、例えば、特許文献 3 では、高容量かつ優れたサイクル寿命特性を得ることを目的として、負極にシリコン薄膜を用いることが提案されている。しかし、シリコン薄膜における表面酸化層の厚さに関する検討は十分に行われていない。

40

このことから、発明者らが鋭意検討した結果、この問題を解決するためには、合金粉末および薄膜の表面における酸化ケイ素の層の厚さを規定することが有効であることが分かった。

【特許文献 1】特開平 1 0 - 2 9 4 1 1 2 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 2 5 0 5 4 0 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 8 3 5 9 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

50

そこで、本発明は、上記の従来の問題を解決するために、リチウムの吸蔵量が大きく、かつ反応抵抗の小さい非水電解質二次電池用負極活物質を提供することを目的とする。また、この負極活物質を用いることにより、高容量を有し、かつサイクル寿命特性および高温保存特性に優れた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】

【0011】

本発明の非水電解質二次電池用負極活物質は、リチウムの吸蔵・放出が可能であって、Si、Sn、Siを含む合金、およびSnを含む合金よりなる群より選択される少なくとも1種で構成された内層と、前記内層上に形成された酸化ケイ素または酸化スズからなる平均厚さ0.2~1000nmの表面層とを有することを特徴とする。

10

前記表面層の平均厚さが、1~100nmであるのが好ましい。

前記表面層の平均厚さが、1~10nmであるのが好ましい。

前記表面層の厚さが、平均厚さの±50%以内の範囲にあることが好ましい。

【0012】

前記合金が、SiまたはSnと、Ti、Co、Ni、Cu、Mg、Zr、V、Mo、W、MnおよびFeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素とからなることが好ましい。

前記合金が、少なくともSi相またはSn相と、SiまたはSn、ならびにTi、Co、Ni、Cu、Mg、Zr、V、Mo、W、MnおよびFeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む合金相とからなることが好ましい。

20

【0013】

また、前記負極活物質は、薄膜状または粉末状であることが好ましい。

さらに、前記負極活物質は、非晶質Si相を含むことが好ましい。

また、本発明は、上記の負極活物質を用いた非水電解質二次電池に関する。

【発明の効果】

【0014】

以上のように本発明によれば、リチウムの吸蔵量が大きく、かつ反応抵抗の小さい非水電解質二次電池用負極活物質を提供することができる。また、この負極活物質を用いることにより、高容量を有し、かつサイクル寿命特性および高温保存特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明は、リチウムの吸蔵・放出が可能であって、Si、Sn、Siを含む合金、およびSnを含む合金よりなる群より選択される少なくとも1種で構成された内層と、前記内層上に形成された酸化ケイ素または酸化スズからなる平均厚さ0.2~1000nmの表面層とを有することを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質に関する。

【0016】

表面層の平均厚さが1000nm以下では、反応抵抗は小さく、充放電を繰り返した場合でも反応抵抗の増大が抑制されるため、良好なサイクル寿命特性が得られる。一方、表面層の平均厚さが1000nmを超えると、層が厚すぎるため、反応抵抗が高くなり、サイクル寿命特性は不十分となる。

40

【0017】

一方、高温保存特性について詳細に調べたところ、表面層の平均厚さが0.2nm以上では高温保存特性は良好であるが、0.2nm未満の場合は高温保存特性が悪くなることが分かった。高温保存特性が良好であるとは、充電状態の電池を高温下で保存した後に、放電容量が大きいことをいう。

【0018】

詳細なメカニズムは分かっていないが、表面層が高温状態で起こりやすい合金表面と電解液との間の副反応を防御していると考えられる。表面層の厚さが薄すぎるまたは存在しないと、その副反応を防御できないため、反応抵抗が増大し、放電容量が減少し、高温保

50

存特性が悪くなると考えられる。

【0019】

したがって、Si、Sn、Siを含む合金、およびSnを含む合金よりなる群より選択される少なくとも1種で構成された内層上に形成された酸化ケイ素または酸化スズ層の平均厚さが、0.2~1000nmのとき、良好なサイクル寿命特性かつ高温保存特性が得られる。

【0020】

表面層の平均厚さが、1~100nmであるのが好ましい。さらに、サイクル寿命特性および高温保存特性が向上する。更に好ましくは、表面層の平均厚さは、1~10nmである。良好な高温保存特性を維持した状態で、さらに、サイクル寿命特性が向上する。

10

表面層の厚さは、上述した平均厚さの50%以内であるのが好ましい。このとき、電極反応が均一化され、さらにサイクル寿命特性および高温保存特性が向上する。

【0021】

SiまたはSnを含む合金が、SiまたはSnと、Ti、Co、Ni、Cu、Mg、Zr、V、Mo、W、MnおよびFeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素とからなることが好ましい。このような合金を用いることにより、負極活物質を安定化させ、充放電の繰り返しにともなう負極活物質の微粉化を抑制できる。負極活物質の微粉化が生じると、負極活物質の反応性が低下し、サイクル寿命が短くなりやすい。

なお、SiまたはSnと合金化させる元素の割合が多くなると、得られる合金の容量が減少するので、必要以上にSiまたはSnと合金化させる元素の割合を多くすることは好ましくない。

20

【0022】

SiまたはSnを含む合金が、少なくともSi相またはSn相と、SiまたはSn、ならびにTi、Co、Ni、Cu、Mg、Zr、V、Mo、W、MnおよびFeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む合金相とからなることが好ましい。

このような合金を用いることにより、充放電サイクルの繰り返しにともなう負極活物質の微粉化を抑制する効果をさらに大きくすることができ、さらなるサイクル寿命特性の向上が期待できる。

【0023】

上記の負極活物質は、薄膜状または粉末状のいずれでもよい。

30

薄膜を作製する方法としては、真空蒸着法、化学的気相成長法(CVD法)、スパッタ法、メッキ法、溶射法など、薄膜が得られる方法であればいずれの方法を用いてもよい。薄膜の厚さは100μm以下が好ましく、緻密な膜でも多孔質な膜でもよい。多孔質な膜としては、孔の形状が柱状のものや、複数の層からなり、層間に隙間が設けられた積層構造などが挙げられる。

【0024】

粉末を作製する方法としては、はじめに合金塊を作製し、粉碎して粉末を得る方法、粉末を直接得る方法など、粉末になる方法であればいずれの方法を用いてもよい。例えば、溶解法にて合金塊を作製し、スタンプミルやボールミルにて粉碎する方法や、アトマイズ法やメカニカルアロイング法にて粉末を直接得る方法などが挙げられる。他の合金塊の作製方法としては、ロール急冷法、回転電極法などの急冷法が挙げられる。

40

【0025】

また、前記負極活物質は、非晶質Si相を含むことが好ましい。非晶質Si相は結晶質Si相に比べ、充放電サイクルの繰り返しにともなう微粉化を抑制することができるため、サイクル寿命特性が向上する。

なお、非晶質Si相とは、広角X線回折法により得られたSiの回折パターンにおいて、Si相の結晶面に帰属する回折角(2θ)に位置するピークの半価幅からシェラーの式によって算出した結晶子サイズが30nm以下のものをいう。非晶質Si相は、非晶質相や微結晶質相からなる。

【実施例】

50

【 0 0 2 6 】

以下に本発明の実施例を詳しく説明する。また、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

《 実施例 1 ～ 1 2 、 比較例 1 ～ 9 》

(1) 負極活物質の作製

実施例 1 ～ 6 、 および比較例 1 ～ 4 では、S i または S n を含む合金を以下の方法で合成した。各合金の組成を表 1 に示す。

【 0 0 2 7 】

【 表 1 】

	材料組成	熱処理条件		
		体積比 (O ₂ :Ar)	温度(℃)	時間(hr)
実施例 1	TiSi ₃	0.5:99.5	300	1
実施例 2	TiSi ₃	10:90	700	1
実施例 3	TiSi ₃	0.01:99.99	100	1
実施例 4	Ti ₂ Sn ₃	0.5:99.5	150	1
実施例 5	Ti ₂ Sn ₃	10:90	200	1
実施例 6	Ti ₂ Sn ₃	0.01:99.99	100	1
比較例 1	TiSi ₃	大気中	800	1
比較例 2	TiSi ₃	熱処理無し	—	—
比較例 3	Ti ₂ Sn ₃	大気中	220	1
比較例 4	Ti ₂ Sn ₃	熱処理無し	—	—

10

20

【 0 0 2 8 】

まず、所定の元素を塊状あるいは板状、あるいは粒状のまま任意の比率で混合し、A r 雰囲気中で高周波溶解法により溶融させた後、得られた合金塊を A r 雰囲気中でスタンプミルにて粉砕した。これらの合金粉末を A r 雰囲気中で 4 5 ミクロンメッシュの篩に通すことにより平均粒径 2 8 μ m の負極活物質の粉末を得た。

30

次に、負極活物質粉末の表面上に、種々の厚みの酸化ケイ素または酸化スズからなる表面層を形成するために、各合金を表 1 に示すように雰囲気、温度、および時間を変えて熱処理した。

【 0 0 2 9 】

また、実施例 7 ～ 1 2 および比較例 5 ～ 8 では、S i または S n 粉末を用いて以下のようないな処理を行った。

S i または S n 粉末を、1 重量 % のフッ酸および 4 0 重量 % のフッ化アンモニウムを含む水溶液中に室温で 5 分間浸漬した後、真空中 6 0 で乾燥した。その後、S i または S n 粉末の表面上に、種々の厚みの酸化ケイ素または酸化スズからなる表面層を形成するために、S i および S n 粉末を表 2 に示すように雰囲気、温度、および時間を変えて熱処理した。

40

【 0 0 3 0 】

【表 2】

	材料組成	熱処理条件		
		体積比 (O ₂ :Ar)	温度(℃)	時間(hr)
実施例 7	Si	0.5:99.5	300	1
実施例 8	Si	10:90	700	1
実施例 9	Si	0.01:99.99	100	1
実施例 10	Sn	0.5:99.5	150	1
実施例 11	Sn	10:90	200	1
実施例 12	Sn	0.01:99.99	100	1
比較例 5	Si	大気中	800	1
比較例 6	Si	熱処理無し	—	—
比較例 7	Sn	大気中	220	1
比較例 8	Sn	熱処理無し	—	—

10

【0031】

(2) 負極の作製

上記で得られた実施例 1 ~ 12 および比較例 1 ~ 8 の負極活物質、ならびにさらに比較として黒鉛 (比較例 9) を用いてそれぞれ負極を作製した。

20

表 1 および 2 に示す各負極活物質の粉末と、導電剤としての炭素粉末と、結着剤としての PVdF (ポリフッ化ビニリデン) とを重量比 75 : 20 : 5 の割合で混合し混合物を得た。この混合物を脱水 N - メチルピロリジノンに分散させてスラリーを調製した。このスラリーを負極集電体としての電解銅箔に塗布し、乾燥した後、圧延して負極を得た。なお、負極の作製は、すべて Ar 雰囲気中で行った。

【0032】

(3) 正極の作製

正極活物質としてのコバルト酸リチウム (LiCoO₂) 粉末と、導電剤としての炭素粉末と、結着剤としての PVdF とを重量比 85 : 10 : 5 の割合で混合し、混合物を得た。この混合物を脱水 N - メチルピロリジノンに分散させてスラリーを調製した。このスラリーを正極集電体としてのアルミニウム箔に塗布し、乾燥した後、圧延して正極を得た。

30

【0033】

(4) リチウムイオン二次電池の組み立て

非水電解質二次電池として図 1 に示す構造の円筒形リチウムイオン二次電池を以下のように作製した。図 1 は、円筒形リチウムイオン二次電池の概略縦断面図である。

上記で得られた正極 5 と負極 6 とをセパレータ 7 を介して重ね、渦巻き状に巻回して電極体 4 を作製した。電極体 4 の上部および下部にそれぞれ絶縁リング 8 を配した。正極 5 は正極リード板 5a を介して封口板 2 に、負極 6 は負極リード板 6a を介して電池ケース (負極缶) 1 の底部に、それぞれ接続した。そして、この電極体 4 を電池ケース 1 内に収納し、非水電解液を注液した。非水電解液には、LiPF₆ を 1 mol / L 含むエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒 (体積比 1 : 1) を用いた。

40

【0034】

そして、安全弁を備えた封口板 2 および絶縁パッキング 3 により電池ケース 1 を封口して、直径 18 mm、高さ 65 mm の円筒形の密閉型リチウム二次電池 A1 ~ A12 (実施例 1 ~ 12 の負極活物質を用いた電池)、および X1 ~ X9 (比較例 1 ~ 9 の負極活物質を用いた電池) を組み立てた。なお、円筒形リチウムイオン二次電池の組み立ては、露点が -50 以下の Ar 雰囲気中で行った。

【0035】

[評価]

50

(イ) 酸化ケイ素または酸化スズ層の定性および厚さの測定

酸化ケイ素層の定性には、理学電機工業製 X P S - 7 0 0 0 を用い、X 線源には A l - K を使用した。電圧 1 0 k V、電流 1 0 m A の条件で、測定元素を S i 2 p とし、1 1 4 ~ 9 4 e V の範囲で、0 . 0 8 e V のステップで、ナロースキャンした。

【0036】

また、酸化ケイ素層の厚さを以下のように測定した。

A r イオンによるエッチングを行い、ケイ素に対する酸化ケイ素のピークの積分強度比が 5 0 % 以下になるときの最表面からのエッチング深さを、酸化ケイ素層の厚さとした。エッチング条件は、加速電圧 5 0 0 V、エッチング角度 9 0 °、イオン電流密度 1 6 0 μ A / c m ² とし、エッチングレートは S i O ₂ 換算で 0 . 5 ~ 5 n m / 分の範囲で行った。なお、最小のエッチング深さは、0 . 2 n m である。そして、負極に用いられる粉末状の負極活物質における任意の 5 箇所を測定して得られた値の平均値を平均厚さとした。

10

【0037】

また、酸化スズ層の定性および厚みの測定も、酸化ケイ素と同様に行った。酸化スズの測定では、測定元素を S n 3 d とし、5 0 4 ~ 4 7 6 e V の範囲で、0 . 0 8 e V のステップで、ナロースキャンした。酸化スズ層の厚さの測定では、スズに対する酸化スズのピークの積分強度比が 5 0 % 以下になるときの最表面からのエッチング深さを測定した。

【0038】

(ロ) サイクル寿命試験

2 0 の環境下にて、0 . 6 A で 4 . 2 V まで充電した後、0 . 4 A で 2 . 5 V まで放電するサイクルを繰り返し行った。そして、このときの 1 サイクル目の放電容量 C 1 および 1 0 0 サイクル目の放電容量 C 2 を調べた。放電容量 C 1 に対する放電容量 C 2 の比率 P (%) を下記に示す式により算出し、各電池のサイクル寿命特性を評価した。なお、P 値が 8 5 % 以上のとき、サイクル寿命特性が良好であると判断した。

20

$$P (\%) = (C 2 / C 1) \times 1 0 0$$

【0039】

(ハ) 電池の内部抵抗の測定

交流インピーダンス法を用い、周波数 1 k H z 時の電池の内部抵抗を測定した。測定は、上記の充放電サイクルの 1 サイクル目と 1 0 0 サイクル目の放電後に行った。

【0040】

30

(ニ) 高温保存試験

上記と同様の充放電を 5 サイクル繰り返し、5 サイクル目の放電容量 C 3 を求めた。そして、6 サイクル目の充電後に、電池を 8 0 の恒温槽中に 3 日間保存した。保存後、2 0 の環境下で 0 . 4 A で 2 . 5 V まで放電して、放電容量 C 4 を求めた。5 サイクル目の放電容量 C 3 に対する放電容量 C 4 の比率 Q (%) を下記に示す式により算出して、電池の高温保存特性を評価した。なお、Q の値が 8 5 % 以上のとき、高温保存特性が良好であると判断した。

$$Q (\%) = (C 4 / C 3) \times 1 0 0$$

上記の各試験の評価結果を表 3 に示す。

【0041】

40

【表 3】

	電池 番号	表面層の 平均厚さ (nm)	放電容量 (mAh)		比率P (%)	放電容量 (mAh)		比率Q (%)	内部抵抗 (mΩ)	
			C 1	C 2		C 3	C 4		1 サイクル目	100 サイクル目
実施例 1	A1	100	2780	2634	94.7	2773	2522	91.0	40	44
実施例 2	A2	1000	2755	2476	89.9	2741	2526	92.2	43	48
実施例 3	A3	0.2	2793	2687	96.2	2788	2432	87.2	36	39
実施例 4	A4	100	2770	2619	94.5	2762	2472	89.5	41	45
実施例 5	A5	1000	2745	2465	89.8	2731	2511	91.9	44	49
実施例 6	A6	0.2	2783	2640	94.9	2776	2407	86.7	37	40
実施例 7	A7	100	2926	2508	85.7	2905	2500	86.1	42	47
実施例 8	A8	1000	2910	2488	85.5	2889	2510	86.9	45	51
実施例 9	A9	0.2	2942	2530	86.0	2921	2486	85.1	38	42
実施例 10	A10	100	2916	2493	85.5	2895	2485	85.8	43	48
実施例 11	A11	1000	2900	2473	85.3	2879	2495	86.7	46	52
実施例 12	A12	0.2	2932	2515	85.8	2911	2475	85.0	39	43
比較例 1	X1	1100	2711	2133	78.7	2682	2480	92.5	80	125
比較例 2	X2	<0.2	2805	2690	95.9	2799	1500	53.6	35	39
比較例 3	X3	1100	2701	2101	77.8	2671	2458	92.0	82	130
比較例 4	X4	<0.2	2795	2646	94.7	2788	1485	53.3	37	41
比較例 5	X5	1100	2895	1950	67.4	2848	2489	87.4	85	135
比較例 6	X6	<0.2	2950	2531	85.8	2929	1453	49.6	37	41
比較例 7	X7	1100	2890	1942	67.2	2843	2476	87.1	86	138
比較例 8	X8	<0.2	2940	2513	85.5	2919	1429	49.0	38	42
比較例 9	X9	—	2000	1870	93.5	1994	1800	90.3	40	43

10

20

30

【0042】

実施例 1 ~ 12 の負極活物質を用いた電池 A 1 ~ A 12 は、比較例 9 の電池 X 9 に比べて、高容量であり、かつサイクル寿命特性および高温保存特性が同程度に優れていることがわかった。

負極活物質の表面における酸化ケイ素または酸化スズ層の平均厚さは、実施例 1、4、7 および 10 では 100 nm、実施例 2、5、8 および 11 では 1000 nm、実施例 3、6、9 および 12 では 0.2 nm であった。

【0043】

また、それらの負極活物質を用いた電池 A 1 ~ A 12 の比率 P は 85.3 ~ 96.2 % であり、いずれの電池もサイクル寿命特性が良好であることがわかった。同時に、比率 Q は 85.0 ~ 92.2 % であり、いずれの電池も高温保存特性が良好であることがわかった。

40

【0044】

また、電池 A 1 ~ A 12 の 1 サイクル目における内部抵抗は 36 ~ 46 mΩ と高くなく、また、100 サイクル目における内部抵抗の増大は 3 ~ 5 mΩ であり、サイクル時の内部抵抗の上昇はほとんどみられなかった。これにより、酸化ケイ素または酸化スズ層の平均厚さが 1000 nm 以下のときは、初期の反応抵抗は小さく、充放電の繰り返しにともなう反応抵抗の増大は抑制されることがわかった。その結果、良好なサイクル寿命特性が得られることが示された。

50

【 0 0 4 5 】

一方、比較例 1 では、合金粉末表面の酸化ケイ素層の平均厚さは 1 1 0 0 n m であった。また、比較例 1 の電池 X 1 における 1 サイクル目の内部抵抗は 8 0 m Ω と本発明の実施例 1 ~ 1 2 における電池 A 1 ~ A 1 2 の内部抵抗に比べ大きかった。また、1 0 0 サイクル目の内部抵抗は 1 2 5 m Ω とさらに 4 5 m Ω 大きくなった。

【 0 0 4 6 】

このことから、酸化ケイ素層の平均厚さが 1 0 0 0 n m を超えると、その厚さが厚すぎるため反応抵抗が高くなり、内部抵抗が大きくなることがわかった。その結果、比率 P が 7 8 . 7 % となり、サイクル寿命特性は不十分であった。比較例 3、5 および 7 の電池 X 3、5 および 7 でも、比較例 1 の電池 X 1 と同様の理由で、サイクル寿命特性は不十分であ

10

【 0 0 4 7 】

また、比較例 2 の電池 X 2 では、合金表面の酸化ケイ素は、0 . 2 n m のエッチング深さでは、ケイ素に対する酸化ケイ素のピークの積分強度比が 2 0 % 以下であり、その厚さは 0 . 2 n m 未満であると考えられる。従って、酸化ケイ素による反応抵抗はほとんどゼロであり、比率 P が 9 5 . 9 % と良好なサイクル寿命特性が得られた。しかし、比率 Q が 5 3 . 6 % と高温保存特性は不十分であった。

【 0 0 4 8 】

これは、詳細なメカニズムは分かっていないが、高温状態では、合金表面と電解液との副反応が非常に活性になるが、酸化ケイ素または酸化スズはその副反応を防御すると考えられる。したがって、酸化ケイ素または酸化スズ層の厚さが薄すぎるまたは存在しないと、その副反応を防御できなくなる。このため、反応抵抗が増大し、放電容量が減少しやすく、高温保存特性が悪くなると考えられる。比較例 4、6、および 8 の電池 X 4、X 6 および X 8 についても、比較例 2 と同様の理由で、高温保存特性は不十分なものとなった。

20

【 0 0 4 9 】

《 実施例 1 3 ~ 3 4 》

S i と、C o、N i、C u、M g、Z r、V、M o、W、M n 及び F e よりなる群から選択される少なくとも一つを含む元素とを組み合わせる表 4 に示す合金を実施例 1 と同様の方法により作製した（実施例 1 3 ~ 2 3）。また、S n と、C o、N i、C u、M g、Z r、V、M o、W、M n および F e よりなる群から選択される少なくとも一つを含む元素とを組み合わせる表 4 に示す組成の合金を実施例 1 と同様の方法により作製した（実施例 2 4 ~ 3 4）。

30

【 0 0 5 0 】

上記で得られた各合金粉末を負極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により電池 A 1 3 ~ A 3 4 をそれぞれ作製した。これらの負極活物質および電池を実施例 1 と同様の方法により評価した。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 5 1 】

【表 4】

	電池 番号	材料 組成	表面層 の 平均 厚さ (nm)	放電容量 (mAh)		比率P (%)	放電容量 (mAh)		比率Q (%)	内部抵抗 (mΩ)	
				C 1	C 2		C 3	C 4		1 サイクル目	100 サイクル目
実施例 13	A13	CoSi ₃	100	2780	2615	94.1	2772	2510	90.6	41	45
実施例 14	A14	NiSi ₃	100	2771	2609	94.2	2763	2500	90.5	41	45
実施例 15	A15	CuSi	100	2766	2595	93.8	2757	2485	90.1	42	46
実施例 16	A16	MgSi	100	2765	2600	94.0	2757	2491	90.4	41	45
実施例 17	A17	ZrSi ₃	100	2770	2609	94.2	2762	2502	90.6	41	45
実施例 18	A18	VS ₃	100	2771	2590	93.5	2762	2500	90.5	43	47
実施例 19	A19	MoSi ₃	100	2778	2601	93.6	2769	2500	90.3	43	47
実施例 20	A20	WSi ₃	100	2777	2602	93.7	2768	2499	90.3	42	46
実施例 21	A21	MnSi ₃	100	2772	2603	93.9	2764	2498	90.4	42	46
実施例 22	A22	FeSi ₃	100	2773	2600	93.8	2764	2495	90.3	42	46
実施例 23	A23	Co _{0.5} Ni _{0.5} Si ₃	100	2772	2608	94.1	2764	2505	90.6	41	45
実施例 24	A24	CoSn ₃	100	2770	2605	94.0	2762	2465	89.3	42	46
実施例 25	A25	NiSn ₃	100	2761	2599	94.1	2753	2455	89.2	42	46
実施例 26	A26	Cu ₂ Sn ₃	100	2755	2585	93.8	2747	2440	88.8	43	47
実施例 27	A27	MgSn	100	2755	2590	94.0	2747	2449	89.2	42	46
実施例 28	A28	ZrSn ₃	100	2760	2599	94.2	2752	2457	89.3	42	46
実施例 29	A29	VS ₃	100	2761	2580	93.4	2752	2455	89.2	44	48
実施例 30	A30	MoSn ₃	100	2768	2591	93.6	2759	2454	88.9	44	48
実施例 31	A31	WSn ₃	100	2767	2592	93.7	2758	2453	88.9	43	47
実施例 32	A32	MnSn ₃	100	2762	2593	93.9	2754	2455	89.2	43	47
実施例 33	A33	FeSn ₃	100	2763	2590	93.7	2754	2450	89.0	43	47
実施例 34	A34	Co _{0.5} Ni _{0.5} Sn ₃	100	2762	2598	94.1	2754	2460	89.3	42	46

10

20

30

【0052】

電池 A 13 ~ A 34 は、比較例 9 の電池 X 9 に比べて高容量であり、かつサイクル寿命特性および高温保存特性が同程度に優れていることがわかった。また、電池 A 13 ~ A 34 の比率 P は 93.4 ~ 94.2 % であり、いずれの電池もサイクル寿命特性が良好であることがわかった。同時に、比率 Q は 88.8 ~ 90.6 % であり、いずれの電池も高温保存特性が良好であることがわかった。これらの電池における、合金粉末表面の酸化ケイ素または酸化スズ層の平均厚さは、いずれも 0.2 ~ 1000 nm であった。

【0053】

《実施例 35 ~ 38》

表 5 に示す組成の合金を以下の方法により作製した。

まず、所定の元素を塊状あるいは板状、あるいは粒状のまま任意の比率で混合し、Ar 雰囲気中で高周波溶解法により溶融させた後、Ar 雰囲気中でガスアトマイズ法により冷却して、負極活物質としての球状合金粉末を作製した。これらの合金を Ar 雰囲気中で 45 ミクロンメッシュの篩に通すことにより平均粒径 28 μm の粒子からなる合金粉末を得た。そして、これらの合金粉末について、実施例 35 および 37 では実施例 1 と同様の条件で、実施例 36 および 38 では実施例 4 と同様の条件で、熱処理を行った。

【0054】

得られた合金粉末について広角 X 線回折測定したところ、実施例 35 では Si 相と Ti

50

Si₂相からなる2相が、実施例36ではSn相とTi₆Sn₅相からなる2相がそれぞれ確認された。

【0055】

上記で得られた各合金粉末を負極活物質として用いた以外は、実施例1と同様の方法により電池A35～A38をそれぞれ作製した。これらの負極活物質および電池を実施例1と同様の方法により評価した。その結果を表5に示す。

【0056】

【表5】

	電池 番号	材料 組成	合金相	表面層 の 平均 厚さ (nm)	放電容量 (mAh)		比率P (%)	放電容量 (mAh)		比率Q (%)	内部抵抗 (mΩ)	
					C1	C2		C3	C4		1 サイクル 目	100 サイクル 目
実施例35	A35	TiSi ₃	Si+TiSi ₂	100	2780	2655	95.5	2774	2530	91.2	40	43
実施例36	A36	Ti ₂ Sn ₃	Sn+Ti ₆ Sn ₅	100	2770	2643	95.4	2764	2473	89.5	41	44
実施例37	A37	TiSi ₂	TiSi ₂	100	2605	2381	91.4	2594	2366	91.2	40	44
実施例38	A38	Ti ₆ Sn ₅	Ti ₆ Sn ₅	100	2600	2377	91.4	2589	2319	89.6	41	45

10

【0057】

実施例37、38の単相からなる合金を負極活物質に用いた電池A37、A38では、優れたサイクル寿命特性および高温保存特性が得られた。実施例35、36の2相からなる合金を負極活物質に用いた電池A35、A36では、A37、A38と比べてさらに優れたサイクル寿命特性が得られた。

20

【0058】

《実施例39～45》

Si薄膜を以下に示す種々の方法を用いて作製した。

真空蒸着法では、Siの塊を約0.00003 Torrの真空中で、電子ビームにて蒸発させ、電解銅箔上にSi薄膜を形成した(実施例39)。

【0059】

また、化学的気相成長法(CVD法)では、原料ガスとしてシランを用い、キャリアガスとして水素を用いた。そして、真空度を0.3 Torrとし、ヒーターで電解銅箔を200℃に加熱しながら、電解銅箔上にSi薄膜を形成した(実施例40)。

30

【0060】

また、スパッタ法では、高周波電力を200 W、真空度を0.1 Torrとし、電解銅箔上にSi薄膜を形成した(実施例41)。

上記で得られた各Si薄膜について、体積比が0.5:99.5の酸素とArの雰囲気中で、300℃にて1時間熱処理を行った。

【0061】

TiSi₂合金薄膜を以下に示す真空蒸着法により作製した(実施例43)。

SiとTiの塊を約0.00003 Torrの真空中で、電子ビームにて蒸発させ、電解銅箔上にTiSi₂合金薄膜を形成した。この合金薄膜について、体積比が0.5:99.5の酸素とArの雰囲気中で、300℃にて1時間熱処理を行った。

40

【0062】

Sn薄膜を以下に示す無電解めっき法により作製した(実施例42)。

めっき用の液組成としては、0.1 mol/LのH₂SO₄水溶液にSnSO₄を0.1 mol/L溶解したものをを用いた。このめっき液100 mlに電解銅箔を浸漬した。浴温度は40℃とし、浸漬時間は15分間とした。そして、このSn薄膜について、体積比が0.5:99.5の酸素とArの雰囲気中で、150℃にて1時間熱処理を行った。

【0063】

CoSn合金薄膜を以下に示す無電解めっき法により作製した(実施例44)。

50

めっき用の液組成としては、 0.1 mol/L の H_2SO_4 水溶液に SnSO_4 と CoSO_4 をそれぞれ 0.1 mol/L 溶解したものをを用いた。このめっき液 100 ml に電解銅箔を浸漬した。浴温度は 40°C とし、浸漬時間は 15 分間とした。そして、この合金薄膜について、体積比が $0.5:99.5$ の酸素と Ar の雰囲気中で、 150°C にて 1 時間熱処理を行った。

【0064】

結晶質 Si 相からなる薄膜を以下の方法により作製した（実施例45）。

実施例40と同様の方法により Si 薄膜を作製した。この Si 薄膜について、 Ar 雰囲気中で 800°C にて 1 時間熱処理を行った。その後、体積比が $0.5:99.5$ の酸素と Ar の雰囲気中で、 300°C にて 1 時間熱処理を行った。なお、広角X線回折法により得られた Si の回折パターンにおいて、 Si 相の結晶面に帰属する回折角（ 2θ ）に位置するピークの半価幅からシェラーの式によって算出した結晶子サイズが 40 nm であった。このことから、この薄膜が結晶質 Si 相からなることが確認された。

【0065】

また、上記で得られた各薄膜は、いずれも緻密な膜であった。

銅箔上に形成された各薄膜状の負極活物質を負極として用いた以外は、実施例1と同様の方法により電池A39～A45をそれぞれ作製した。これらの負極活物質および電池を実施例1と同様の方法により評価した。なお、薄膜の表面に形成された酸化ケイ素または酸化スズ層の平均厚さは、薄膜上の任意の5箇所を測定した値の平均値とした。その結果を表6に示す。

【0066】

【表6】

	電池 番号	材料 組成	表面層 の 平均 厚さ (nm)	放電容量 (mAh)		比率P (%)	放電容量 (mAh)		比率Q (%)	内部抵抗 (mΩ)	
				C1	C2		C3	C4		1 サイクル目	100 サイクル目
実施例39	A39	Si	100	2930	2670	91.1	2917	2585	88.6	41	45
実施例40	A40	Si	100	2932	2667	91.0	2919	2578	88.3	41	45
実施例41	A41	Si	100	2935	2672	91.0	2922	2590	88.6	41	45
実施例42	A42	Sn	100	2950	2521	85.5	2929	2506	85.6	43	48
実施例43	A43	TiSi_2	100	2600	2390	91.9	2590	2321	89.6	40	44
実施例44	A44	CoSn	100	2450	2214	90.4	2438	2192	89.9	41	45
実施例45	A45	Si	100	2930	2530	86.3	2910	2545	87.5	42	47

【0067】

実施例39～45の電池A39～A45は、比較例9の電池X9に比べて高容量であり、かつ同程度の優れたサイクル寿命特性および高温保存特性が得られた。電池A39～A45の比率Pは $85.5\sim 91.9\%$ であり、いずれの電池もサイクル寿命特性が良好であった。同時に、比率Qは $85.6\sim 89.9\%$ であり、いずれの電池も高温保存特性が良好であった。

【0068】

また、実施例40の Si 薄膜は、広角X線回折測定により、結晶子サイズが 10 nm であり、非晶質 Si 相からなることが確認された。そこで、この薄膜と実施例45の結晶質 Si 相からなる薄膜とを比較すると、表4に示すように、実施例40の電池A40の比率Pは 91.0% であり、実施例45の電池A45の比率P（ 86.3% ）に比べ、優れたサイクル寿命特性が得られた。

これは、非晶質 Si 相は結晶質 Si 相に比べ、充放電の繰り返しにともなう微粉化を抑制する効果が大きいためであると考えられる。

【 0 0 6 9 】

《 実施例 4 6 ~ 4 9 》

実施例 1 と同様の方法により作製した TiSi_3 合金について、厚さの異なる表面層を形成するために、表 7 に示す条件で熱処理を行った。

【 0 0 7 0 】

【 表 7 】

	熱処理条件		
	体積比 ($\text{O}_2:\text{Ar}$)	温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(hr)
実施例 46	5:95	500	1
実施例 47	0.3:99.7	250	1
実施例 48	0.1:99.9	200	1
実施例 49	0.05:99.95	150	1

10

【 0 0 7 1 】

上記で得られた各合金粉末を負極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により電池 A 4 6 ~ A 4 9 をそれぞれ作製した。これらの負極活物質および電池を実施例 1 と同様の方法により評価した。その結果を、実施例 1 ~ 3 および比較例 1、2 の結果とともに表 8 に示す。

20

【 0 0 7 2 】

【 表 8 】

	電池 番号	材料 組成	表面層 の 平均 厚さ (nm)	放電容量 (mAh)		比率 P (%)	放電容量 (mAh)		比率 Q (%)	内部抵抗 (mΩ)	
				C 1	C 2		C 3	C 4		1 サイクル目	100 サイクル目
比較例 1	X1	TiSi_3	1100	2711	2133	78.7	2682	2480	92.5	80	125
実施例 2	A2	TiSi_3	1000	2755	2476	89.9	2741	2526	92.2	43	48
実施例 46	A46	TiSi_3	500	2770	2547	91.9	2759	2515	91.2	42	47
実施例 1	A1	TiSi_3	100	2780	2634	94.7	2773	2522	91.0	40	44
実施例 47	A47	TiSi_3	50	2785	2643	94.9	2778	2527	91.0	39	43
実施例 48	A48	TiSi_3	10	2788	2678	96.1	2783	2528	90.9	38	41
実施例 49	A49	TiSi_3	1	2790	2682	96.1	2785	2513	90.2	37	40
実施例 3	A3	TiSi_3	0.2	2793	2687	96.2	2788	2432	87.2	36	39
比較例 2	X2	TiSi_3	0	2805	2690	95.9	2799	1500	53.6	35	38

30

【 0 0 7 3 】

合金粉末表面の酸化ケイ素または酸化スズ層の平均厚さが 0 . 2 ~ 1 0 0 0 nm の範囲であるとき、いずれの電池もサイクル寿命特性および高温保存特性が良好であった。平均厚さが 1 nm 以上になると、高温保存特性がさらに良好になった。また、平均厚さが 1 0 0 nm 以下になると、サイクル寿命特性がさらに良好になった。このことから、合金粉末表面の酸化ケイ素または酸化スズ層の平均厚さが 1 ~ 1 0 0 nm が好ましいことがわかった。

40

【 0 0 7 4 】

また、さらに好ましくは、合金粉末表面の酸化ケイ素または酸化スズ層の平均厚さが 1 ~ 1 0 nm である。このとき、良好な高温保存特性を維持した状態で、さらにサイクル寿命特性が向上した。

【 0 0 7 5 】

50

《実施例 50～55 および比較例 10～11》

実施例 39 と同様の方法により作製した Si 薄膜について、厚さの異なる表面層を形成するために、表 9 に示す条件で熱処理を行った。

【0076】

【表 9】

	熱処理条件		
	体積比 (O ₂ :Ar)	温度(℃)	時間(hr)
実施例 50	10:90	700	1
実施例 51	5:95	500	1
実施例 52	0.3:99.7	250	1
実施例 53	0.1:99.9	200	1
実施例 54	0.05:99.95	150	1
実施例 55	0.01:99.99	100	1
比較例 10	大気中	800	1
比較例 11	熱処理無し	—	—

10

【0077】

上記で得られた各薄膜状の負極活物質を負極として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により電池 A 50～A 55 および電池 X 10～X 11 をそれぞれ作製した。これらの負極活物質および電池を実施例 1 と同様の方法により評価した。その結果を、実施例 39 の結果とともに表 10 に示す。

20

【0078】

【表 10】

	電池 番号	材料 組成	表面層 の 平均 厚さ (nm)	放電容量 (mAh)		比率 P (%)	放電容量 (mAh)		比率 Q (%)	内部抵抗 (mΩ)	
				C 1	C 2		C 3	C 4		1 サイクル目	100 サイクル目
比較例 10	X10	Si	1100	2873	2438	84.9	2851	2567	90.0	80	125
実施例 50	A50	Si	1000	2905	2536	87.3	2887	2588	89.7	44	49
実施例 51	A51	Si	500	2920	2580	88.4	2903	2580	88.9	43	48
実施例 39	A39	Si	100	2930	2670	91.1	2917	2585	88.6	41	45
実施例 52	A52	Si	50	2936	2683	91.4	2923	2587	88.5	40	44
実施例 53	A53	Si	10	2939	2720	92.5	2928	2586	88.3	39	42
実施例 54	A54	Si	1	2942	2721	92.5	2931	2573	87.8	38	41
実施例 55	A55	Si	0.2	2948	2731	92.6	2937	2521	85.8	37	40
比較例 11	X11	Si	0	2957	2733	92.4	2946	1679	57.0	36	39

30

40

【0079】

薄膜表面の酸化ケイ素層の平均厚さが 0.2～1000 nm の範囲であるとき、いずれの電池もサイクル寿命特性および高温保存特性が良好であった。平均厚さが 1 nm 以上になると、高温保存特性がさらに良好になった。また、平均厚さが 100 nm 以下になると、サイクル寿命特性がさらに良好になった。このことから、薄膜表面の酸化ケイ素層の平均厚さが 1～100 nm が好ましいことがわかった。

また、さらに好ましくは、薄膜表面の酸化ケイ素層の平均厚さが 1～10 nm である。このとき、良好な高温保存特性を維持した状態で、さらにサイクル寿命特性が向上した。

【0080】

50

酸化ケイ素層の平均厚さが100nmであるSi粉末を用いた実施例7よりも、酸化ケイ素層の平均厚さが100nmであるSi薄膜を用いた実施例39の方がサイクル寿命特性は良好であった。さらに、酸化ケイ素層の平均厚さが100nmであるSi粉末を用いた実施例7よりも、酸化ケイ素層の平均厚さが1000nmであるSi薄膜を用いた実施例50の方がサイクル寿命特性は良好であった。

【0081】

このように、Si薄膜では、Si粉末に比べ、酸化ケイ素層の平均厚さが比較的厚い領域においても、サイクル寿命特性がより良好であった。この理由については以下のように推察する。

電池の充放電に伴い、負極では、Liイオンと電子が供給または放出される。例えば、負極活物質が薄膜状である場合、集電体上にSi薄膜を形成した後に、熱処理を行うため、集電体とSi薄膜との間には酸化ケイ素層は存在しない。このため、充電時における電子の経路は、集電体、Si内層の順であり、表面に形成された酸化ケイ素の層を通る電子の割合は少ない。

【0082】

一方、負極活物質が粉末状である場合、Si粒子の表面が酸化ケイ素の層で被覆されている。このため、充電時における電子の経路は、集電体、Si粒子表面の酸化ケイ素層、および粒子内部のSi層の順であり、酸化ケイ素を通る電子の割合が多い。また、酸化ケイ素は抵抗率が大きいため、電子の伝導を妨げやすい。

【0083】

従って、粉末の場合に比べて薄膜の場合では、充放電の際に、電子のほとんどが酸化ケイ素層を通らないため、Liイオンの吸蔵・放出がスムーズに行われ、反応抵抗の増大をより抑制することができる。以上のことから、負極活物質が薄膜の場合、酸化ケイ素層の厚さが比較的厚くても、良好なサイクル寿命特性が得られる。

なお、上記では、薄膜にSiを用いた場合を説明したが、Sn、Siを含む合金、およびSnを含む合金を用いた場合でも同様の効果が得られる。

【0084】

《実施例56》

実施例1～55では、粉末状および薄膜状の負極活物質における酸化ケイ素または酸化スズからなる表面層の厚さは、いずれも平均厚さの±50%以内の範囲であった。そこで、平均厚さは実施例40と同様であるが、測定した5箇所のうち少なくとも1箇所が、平均厚さの±50%を超える場合を検討した。

【0085】

実施例40と同様の方法によりSi薄膜を作製した。このSi薄膜について、体積比が0.3:99.7の酸素とArの雰囲気中で、250℃で1時間熱処理を行った。次に、Si薄膜の表面の一部をマスキングした後、体積比が0.7:99.3の酸素とArの雰囲気中で、350℃にて1時間熱処理をさらに行った。

上記で得られた薄膜状の負極活物質を用いた以外は、実施例40と同様の方法により電池A56を作製した。この薄膜および電池を実施例40と同様の方法により評価した。その評価結果を実施例40の結果とともに表11に示す。

【0086】

【表11】

	電池 番号	材料 組成	表面層 の 平均 厚さ (nm)	放電容量 (mAh)		比率P (%)	放電容量 (mAh)		比率Q (%)	内部抵抗 (mΩ)	
				C1	C2		C3	C4		1 サイクル目	100 サイクル目
実施例40	A40	Si	100	2932	2667	91.0	2919	2578	88.3	41	45
実施例56	A56	Si	100	2920	2578	88.3	2903	2498	86.1	42	47

10

20

30

40

【0087】

Si 薄膜上に形成された酸化ケイ素層の厚さの測定値は、それぞれ40nm、110nm、110nm、120nm、および120nmであり、平均値は100nmであった。しかし、40nmの測定値は平均値に対して-60%であり、±50%以内の範囲を超えた。そして、実施例56では、電極反応が不均一となり、実施例40に比べてサイクル寿命特性と高温保存特性が若干低下した。

【0088】

なお、上記の実施例では、酸化ケイ素または酸化スズ層の厚さを制御する方法として、雰囲気中の酸素の濃度、温度、および時間を調整して熱処理を行ったが、厚さの制御方法はこれに限定されない。例えば、合金粉末または薄膜を、ふっ酸およびフッ化アンモニウムを含む水溶液中に浸漬した後、真空中で乾燥し、表面の酸化ケイ素または酸化スズ層を除去する酸処理を行ってもよい。また、熱処理と酸処理を併用してもよい。

10

【0089】

また、上記の実施例では、負極集電体に電解銅箔を用いたが、これに限定されない。例えば、圧延銅箔でもよい。また、銅箔表面は平滑でも、凹凸が付いていてもよい。また、正極活物質として LiCoO_2 を用いたが、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 など充放電に対して可逆性を有する正極活物質であればよい。

【0090】

さらに、上記の実施例では、粉末状の負極活物質を含むスラリーを電解銅箔に塗布し、乾燥した後、圧延して負極を得たが、これ以外の方法でもよい。例えば、負極活物質の粉末を電解銅箔上で焼結させてもよい。

20

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明の負極活物質は、円筒形、コイン形、角形、扁平形のリチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0092】

【図1】本発明の実施例における円筒形リチウムイオン二次電池の概略縦断面図である。

【符号の説明】

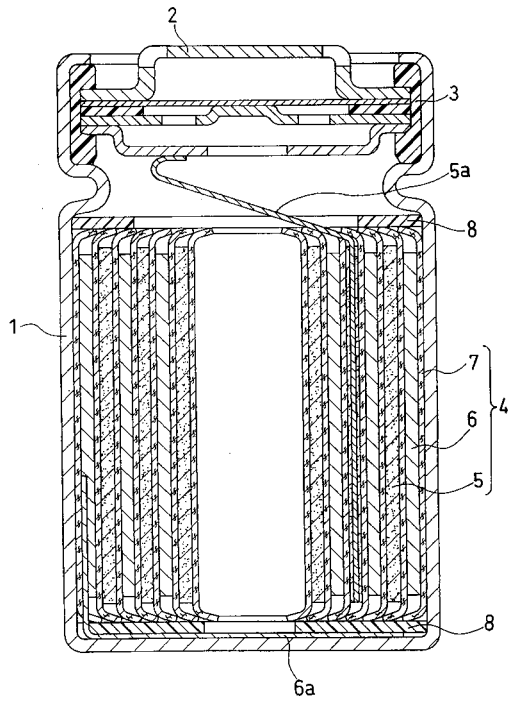
【0093】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 電極体
- 5 正極
- 6 負極
- 7 セパレータ
- 5a 正極リード板
- 6a 負極リード板
- 8 絶縁リング

30

40

【図 1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ06 AK03 AL02 AL11 AL18 AM03 AM05 AM07 BJ02
BJ14 DJ16 DJ17 HJ04 HJ12
5H050 AA08 AA12 BA17 CA08 CB02 CB11 CB29 DA03 FA05 FA17
FA18 HA04 HA12