

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5768967号
(P5768967)

(45) 発行日 平成27年8月26日(2015.8.26)

(24) 登録日 平成27年7月3日(2015.7.3)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 M 4/38 (2006.01) HO 1 M 4/38 Z
 C 2 2 C 30/00 (2006.01) C 2 2 C 30/00

請求項の数 4 (全 16 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2011-116891 (P2011-116891) (22) 出願日 平成23年5月25日(2011.5.25) (65) 公開番号 特開2012-199213 (P2012-199213A) (43) 公開日 平成24年10月18日(2012.10.18) 審査請求日 平成26年3月18日(2014.3.18) (31) 優先権主張番号 特願2011-48813 (P2011-48813) (32) 優先日 平成23年3月7日(2011.3.7) (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p> <p>(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</p>	<p>(73) 特許権者 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 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 (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</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】リチウムイオン二次電池用負極活物質、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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

4.7質量%超9.5質量%未満のケイ素と、2質量%超4.8質量%未満のアルミニウムと、1質量%超2.3質量%未満のニオブとを含有し、残部が不可避不純物である合金からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質。

【請求項2】

6.1質量%超8.4質量%未満のケイ素と、2質量%超2.5質量%未満のアルミニウムと、2質量%超2.3質量%未満のニオブとを含有し、残部が不可避不純物である合金、又は、

4.7質量%超5.6質量%未満のケイ素と、3.3質量%超4.8質量%未満のアルミニウムと、1質量%超1.6質量%未満のニオブとを含有し、残部が不可避不純物である合金からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項4】

請求項3に記載のリチウムイオン二次電池用負極を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、リチウムイオン二次電池用負極活物質、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に関する。更に詳細には、本発明のリチウムイオン二次電池は、例えば、二次電池として電気自動車、燃料電池自動車、ハイブリッド電気自動車等の車両のモータ等の駆動用電源や補助電源に用いられる。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

近年、大気汚染や地球温暖化に対処するため、二酸化炭素排出量の低減が切に望まれている。自動車業界では、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、これらの実用化の鍵となるモータ駆動用二次電池などの電気デバイスの開発が盛んに行われている。

10

【 0 0 0 3 】

モータ駆動用二次電池としては、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を集めており、現在急速に開発が進められている。リチウムイオン二次電池は、一般に、正極活物質を含む正極スラリを集電体の表面に塗布して形成した正極と、負極活物質を含む負極スラリを集電体の表面に塗布して形成した負極と、これらの上に位置する電解質とが、電池ケースに収納された構成を有する。

【 0 0 0 4 】

リチウムイオン二次電池の容量特性、出力特性などの向上のためには、各活物質の選定が極めて重要である。

20

【 0 0 0 5 】

従来、高い放電容量を維持しつつ、優れたサイクル特性を発揮するリチウム二次電池用負極材料として、複数種の金属成分や、微細炭素材料からなる炭素成分などから構成され、所定の粒径を有する複合粉末からなるリチウム二次電池用負極材料が提案されている（特許文献1参照。）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 6 】

【特許文献1】特許第4406789号

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、上記特許文献1に記載のリチウム二次電池用負極材料にあつては、本発明者らの検討においては、放電容量及びサイクル特性が十分なものとなっていないという問題点があった。

【 0 0 0 8 】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものである。そして、その目的とするところは、高い放電容量を維持しつつ、優れたサイクル特性を発揮し得るリチウムイオン二次電池用負極活物質、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を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた。そして、その結果、リチウムイオン二次電池用負極活物質として、所定量のケイ素（Si）とアルミニウム（Al）とニオブ（Nb）とを含むケイ素合金を用いることにより、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。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質は、4.7質量%超9.5質量%未満のSiと、2質量%超4.8質量%未満のAlと、1質量%超2.3質量%未満のNbとを含有し、残部が不可避不純物である合金からなる。

50

【0011】

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、上記本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質を含む。

【0012】

更に、本発明のリチウムイオン二次電池は、上記本発明のリチウムイオン二次電池用負極を有する。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、リチウムイオン二次電池用負極活物質として、所定量のSiとAlとNbとを含むケイ素合金を用いた。そのため、高い放電容量を維持しつつ、優れたサイクル特性を発揮し得るリチウムイオン二次電池用負極活物質、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を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の一例の概略を示す断面図である。

【図2】Si - Al - Nb系の三元系合金の組成図における各例のプロットを $0.27 < Si(\text{質量}\% / 100) < 1.00$ 、 $0.00 < Al(\text{質量}\% / 100) < 0.73$ 、 $0.00 < Nb(\text{質量}\% / 100) < 0.58$ の領域で囲った図面である。

【図3】Si - Al - Nb系の三元系合金の組成図における各例のプロットを $0.47 < Si(\text{質量}\% / 100) < 0.95$ 、 $0.02 < Al(\text{質量}\% / 100) < 0.48$ 、 $0.01 < Nb(\text{質量}\% / 100) < 0.23$ の領域で囲った図面である。

20

【図4】Si - Al - Nb系の三元系合金の組成図における各例のプロットを $0.61 < Si(\text{質量}\% / 100) < 0.84$ 、 $0.02 < Al(\text{質量}\% / 100) < 0.25$ 、 $0.02 < Nb(\text{質量}\% / 100) < 0.23$ の領域、又は、 $0.47 < Si(\text{質量}\% / 100) < 0.56$ 、 $0.33 < Al(\text{質量}\% / 100) < 0.48$ 、 $0.01 < Nb(\text{質量}\% / 100) < 0.16$ の領域で囲った図面である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質、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について詳細に説明する。

30

【0016】

まず、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極活物質について詳細に説明する。

本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極活物質は、4.7質量%超9.5質量%未満のSiと、2質量%超4.8質量%未満のAlと、1質量%超2.3質量%未満のNbとを含有し、残部が不可避不純物である合金からなるものである。

【0017】

このような負極活物質は、充放電容量が約300mAh/gである炭素系の負極活物質に比して、高い放電容量を維持しつつ、優れたサイクル特性を発揮し得るため、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に好適に用いられる。

40

その結果、車両の駆動電源用や補助電源用のリチウムイオン二次電池として好適に利用できる。このほかにも、携帯電話などの携帯機器向けのリチウムイオン二次電池にも十分に適用可能である。

【0018】

また、更に優れたサイクル特性を発揮し得るという観点からは、Siの含有量が6.1質量%超8.4質量%未満、Alの含有量が2質量%超2.5質量%未満、Nbの含有量が2質量%超2.3質量%未満であり、残部が不可避不純物である合金であることが好ましい。

Siの含有量が4.7質量%超5.6質量%未満、Alの含有量が3.3質量%超4.8質量%未満、Nbの含有量が1質量%超1.6質量%未満であり、残部が不可避不純物である合金

50

も、更に優れたサイクル特性を發揮し得るという観点から好ましい。

【0019】

なお、不可避不純物は、原料や製造方法により異なることがあるが、その含有量は、例えば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。

【0020】

次に、上述した本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法について説明する。

本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極活物質の一例として、例えば、薄膜状態の合金を挙げることができる。このような合金の製造方法としては、例えば、スパッタ法、抵抗加熱法、レーザーアブレーション法などの多元物理気相蒸着法（多元PVD法）や、化学気相成長法のような多元化学蒸着法（多元CVD法）などを挙げることができる。これらの製造方法では、集電体となる基板上に合金薄膜を直接形成（成膜）して負極とすることができる。そのため、工程の簡略化・簡素化を図ることができるという観点において優れている。更には、バインダや導電助剤などの負極活物質（合金）以外の成分を用いる必要がなく、車両用途の実用化レベルを満足し得る高容量及び高エネルギー密度化を図ることができるという観点において優れている。

【0021】

また、本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極活物質の他の一例として、例えば、粒子形態の合金を挙げることができる。これらの合金の製造方法としては、例えばメカニカルアロイ法やアークプラズマ熔融法などを挙げることができる。このような製造方法で得られた粒子は、バインダや導電助剤、粘度調整溶剤などを加えてスラリを調製し、このスラリを集電体に塗布して負極を形成することができる。上述の製造方法に比して、量産化（大量生産）し易く、実際の電池用電極として実用化し易いという観点において優れている。

リチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法としては、これらに限定されるものではなく、従来公知の各種の製造方法を適用することができる。つまり、製造方法による合金状態・特性の違いはほとんどないので、各種の製造方法を適用することができる。

【0022】

上述した薄膜状態の合金の製造方法としては、例えば、多元DCマグネトロンスパッタ装置として、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ができる。これを用いると、集電体となる基板の表面に種々の合金組成及び厚みでSi、Al及びNbを所定量含んだケイ素合金の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：ケイ素（Si）、ターゲット2：アルミニウム（Al）、ターゲット3：ニオブ（Nb）とし、スパッタ時間を固定し、DC電源のパワーをそれぞれ変化させることにより種々の合金を得ることができる。また、例えば、DC電源のパワーをそれぞれケイ素（Si）：185W、アルミニウム（Al）：30～120W、ニオブ（Nb）：60～120Wなどのようにそれぞれ変化させることにより種々の合金を得ることができる。但し、スパッタ条件は、スパッタ装置ごとに異なるため、スパッタ装置ごとに予備実験などを通じて適宜好適な範囲を把握しておくことが望ましい。

【0023】

次に、本発明の一実施形態に係る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について図面を参照しながら詳細に説明する。なお、以下の実施形態で引用する図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

【0024】

[リチウムイオン二次電池の構成]

図1は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の一例の概略を示す断面図である。

図1に示すように、本実施形態のリチウムイオン二次電池1は、正極タブ21及び負極タブ22が取り付けられた電池要素10が外装体30の内部に封入された構成を有してい

10

20

30

40

50

る。そして、本実施形態においては、正極タブ 2 1 及び負極タブ 2 2 が、外装体 3 0 の内部から外部に向かって、反対方向に導出されている。なお、図示しないが、正極タブ及び負極タブが、外装体の内部から外部に向かって、同一方向に導出されていてもよい。また、このような正極タブ及び負極タブは、例えば超音波溶接や抵抗溶接などにより後述する正極集電体及び負極集電体に取り付けることができる。

【 0 0 2 5 】

[正極タブ及び負極タブ]

正極タブ 2 1 及び負極タブ 2 2 は、例えば、アルミニウムや銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼 (S U S)、これらの合金などの材料により構成されている。しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用のタブとして用いられている従来公知の材料を用いることができる。

10

なお、正極タブ及び負極タブは、同一材質のものを用いてもよく、異なる材質のものを用いてもよい。また、本実施形態のように、別途準備したタブを後述する正極集電体及び負極集電体に接続してもよいし、後述する各正極集電体及び各負極集電体をそれぞれ延長することによってタブを形成してもよい。図示しないが、外装体から取り出された部分の正極タブ及び負極タブは、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品 (例えば、自動車部品、特に電子機器等) に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆することが好ましい。

また、電池外部に電流を取り出す目的で、集電板を用いてもよい。集電板は集電体やリードに電氣的に接続され、電池外装材であるラミネートシートの外部に取り出される。

20

集電板を構成する材料は、特に限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の集電板として従来用いられている公知の高導電性材料を用いることができる。集電板の構成材料としては、例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼 (S U S)、これらの合金等の金属材料が好ましく、より好ましくは軽量、耐食性、高導電性の観点からアルミニウム、銅などが好ましい。なお、正極集電板と負極集電板とでは、同一の材質が用いられてもよいし、異なる材質が用いられてもよい。

【 0 0 2 6 】

[外装体]

外装体 3 0 は、例えば、小型化、軽量化の観点から、フィルム状の外装材で形成されたものであることが好ましいが、これに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の外装体に用いられている従来公知の材料を用いることができる。即ち、金属缶ケースを適用することもできる。

30

なお、高出力化や冷却性能に優れ、電気自動車、ハイブリッド電気自動車の大型機器用電池に好適に利用することができるという観点から、例えば、熱伝導性に優れた高分子 - 金属複合ラミネートシートを挙げることができる。より具体的には、P P、アルミニウム、ナイロンをこの順に積層して成る 3 層構造のラミネートフィルム等の外装材で形成された外装体を適用することができる。

【 0 0 2 7 】

[電池要素]

図 1 に示すように、電池要素 1 0 は、正極集電体 1 1 A の両方の主面上に正極活物質層 1 1 B が形成された正極 1 1 と、電解質層 1 3 と、負極集電体 1 2 A の両方の主面上に負極活物質層 1 2 B が形成された負極 1 2 とを複数積層した構成を有している。

40

このとき、一の正極 1 1 の正極集電体 1 1 A の片方の主面上に形成された正極活物質層 1 1 B と該一の正極 1 1 に隣接する負極 1 2 の負極集電体 1 2 A の片方の主面上に形成された負極活物質層 1 2 B とが電解質層 1 3 を介して向き合う。このようにして、正極、電解質層及び負極が、この順に複数積層されている。

【 0 0 2 8 】

これにより、隣接する正極活物質層 1 1 B、電解質層 1 3 及び負極活物質層 1 2 B は、1 つの単電池層 1 4 を構成する。従って、本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 は、単電池層 1 4 が複数積層されることにより、電氣的に並列接続された構成を有するものとな

50

る。なお、電池要素10の最外層に位置する負極集電体12aには、片面のみに、負極活物質層12Bが形成されている。また、単電池層の外周には、隣接する正極集電体や負極集電体の間を絶縁するための絶縁層(図示せず)が設けられていてもよい。このような絶縁層は、電解質層などに含まれる電解質を保持し、単電池層の外周に、電解質の液漏れを防止する材料により形成されることが好ましい。具体的には、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、ポリウレタン(PUR)、ポリアミド系樹脂(PA)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリスチレン(PS)などの汎用プラスチックや熱可塑オレフィンゴムなどを使用することができる。また、シリコンゴムを使用することもできる。

【0029】

[正極集電体及び負極集電体]

正極集電体11A及び負極集電体12Aは、導電性材料から構成される。集電体の大きさは、電池の使用用途に応じて決定することができる。例えば、高エネルギー密度が要求される大型の電池に用いられるのであれば、面積の大きな集電体を用いられる。集電体の厚さについても特に制限はない。集電体の厚さは、通常は1~100 μ m程度である。集電体の形状についても特に制限されない。図1に示す電池要素10では、集電箔のほか、網目形状(エキスパンドグリッド等)等を用いることができる。

なお、負極活物質をスパッタ法等により薄膜合金を負極集電体12A上に直接形成する場合には、集電箔を用いるのが望ましい。

【0030】

集電体を構成する材料に特に制限はない。例えば、金属や、導電性高分子材料又は非導電性高分子材料に導電性フィラーが添加された樹脂を採用することができる。

具体的には、金属としては、アルミニウム、ニッケル、鉄、ステンレス、チタン、銅などが挙げられる。これらのほか、ニッケルとアルミニウムとのクラッド材、銅とアルミニウムとのクラッド材、又はこれらの金属の組み合わせのめっき材などを用いることが好ましい。また、金属表面にアルミニウムが被覆されてなる箔であってもよい。中でも、電子伝導性や電池作動電位、集電体へのスパッタリングによる負極活物質の密着性等の観点からは、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケルが好ましい。

【0031】

また、導電性高分子材料としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアクリロニトリル、ポリオキサジアゾールなどが挙げられる。このような導電性高分子材料は、導電性フィラーを添加しなくても十分な導電性を有するため、製造工程の容易化又は集電体の軽量化の点において有利である。

【0032】

非導電性高分子材料としては、例えば、ポリエチレン(PE;高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)など)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテルニトリル(PEN)、ポリイミド(PI)、ポリアミドイミド(PAI)、ポリアミド(PA)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリアクリロニトリル(PAN)、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)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリスチレン(PS)などが挙げられる。このような非導電性高分子材料は、優れた耐電位性又は耐溶媒性を有する。

【0033】

上記の導電性高分子材料又は非導電性高分子材料には、必要に応じて導電性フィラーを添加することができる。特に、集電体の基材となる樹脂が非導電性高分子のみからなる場合は、樹脂に導電性を付与するために必然的に導電性フィラーが必須となる。導電性フィラーは、導電性を有する物質であれば特に制限なく用いることができる。例えば、導電性、耐電位性又はリチウムイオン遮断性に優れた材料として、金属、導電性カーボンなどが挙げられる。金属としては、特に制限はないが、Ni、Ti、Al、Cu、Pt、Fe、

10

20

30

40

50

Cr、Sn、Zn、In、Sb及びKからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属若しくはこれらの金属を含む合金又は金属酸化物を含むことが好ましい。また、導電性カーボンとしては、特に制限はない。好ましくは、アセチレンブラック、バルカン、ブラックパール、カーボンナノファイバー、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノバルーン及びフラーレンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。導電性フィラーの添加量は、集電体に十分な導電性を付与できる量であれば特に制限はなく、一般的には、5～35質量%程度である。

しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の集電体として用いられている従来公知の材料を用いることができる。

【0034】

[負極活物質層]

負極活物質層12Bは、負極活物質として、上述した本発明の電気デバイス用の負極活物質を含んでおり、必要に応じて、バインダや導電助剤を含んでいてもよい。

なお、負極活物質層は、上述した本発明の電気デバイス用の負極活物質に加えて、他の負極活物質を含んでいてもよい。他の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: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)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。しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の負極活物質として用いられている従来公知の材料を用いることができる。これらの負極活物質は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0035】

バインダとしては、特に限定されるものではないが、例えば、以下の材料が挙げられる。

ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテルニトリル(PEN)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリイミド(PI)、ポリアミド(PA)、セルロース、カルボキシメチルセルロース(CMC)、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル(PVC)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体及びその水素添加物などの熱可塑性高分子、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)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、ポリフッ化ビニル(PVF)等のフッ素樹脂、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-HFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-HFP-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-PFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン-

10

20

30

40

50

テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF - PFP - TFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド - パーフフルオロメチルビニルエーテル - テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF - PFMVE - TFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド - クロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF - CTFE系フッ素ゴム）等のビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、エポキシ樹脂等が挙げられる。中でも、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、スチレン・ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアミドであることがより好ましい。これらの好適なバインダは、耐熱性に優れ、さらに電位窓が非常に広く正極電位、負極電位双方に安定であり負極（及び正極）活物質層に使用が可能である。

しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用のバインダとして従来用いられている公知の材料を用いることができる。これらのバインダは、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0036】

負極活物質層に含まれるバインダ量は、負極活物質を結着することができる量であれば特に限定されるものではないが、好ましくは負極活物質層に対して、0.5～15質量%であり、より好ましくは1～10質量%である。

【0037】

導電助剤とは、負極活物質層の導電性を向上させるために配合されるものである。導電助剤としては、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、気相成長炭素繊維などの炭素材料を挙げることができる。負極活物質層が導電助剤を含むと、負極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に寄与し得る。

しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の導電助剤として用いられている従来公知の材料を用いることができる。これらの導電助剤は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0038】

また、上記導電助剤とバインダの機能を併せ持つ導電性結着剤をこれら導電助剤とバインダに代えて用いてもよいし、又はこれら導電助剤とバインダの一方若しくは双方と併用してもよい。導電性結着剤としては、例えば、既に市販のTAB-2（宝泉株式会社製）を用いることができる。

【0039】

[正極活物質層]

正極活物質層11Bは、正極活物質として、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な正極材料のいずれかが1種又は2種以上を含んでおり、必要に応じてバインダや導電助剤を含んでいてもよい。なお、バインダや導電助剤は上記説明したものをを用いることができる。

リチウムを吸蔵及び放出することが可能な正極材料としては、例えば容量、出力特性の観点からリチウム含有化合物が好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えばリチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物や、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物、リチウムと遷移金属元素とを含む硫酸化合物、リチウムと遷移金属元素と含む固溶体が挙げられる。より高い容量、出力特性を得る観点からは、特にリチウム - 遷移金属複合酸化物が好ましい。

【0040】

リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物の具体例としては、リチウムコバルト複合酸化物（ LiCoO_2 ）、リチウムニッケル複合酸化物（ LiNiO_2 ）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（ LiNiCoO_2 ）、リチウムニッケルマンガン複合酸化物（ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ）、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（ $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ ）、 $\text{Li}(\text{LiNiMnCo})\text{O}_2$ ）、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物（ LiMn_2O_4 ）などが挙げられる。また、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物の具体例としては、リチウム鉄リン酸化合物（ LiFePO_4 ）

10

20

30

40

50

4) やリチウム鉄マンガンリン酸化合物 (LiFeMnPO_4) などが挙げられる。なお、これらの複合酸化物において、構造を安定化させる等の目的から、遷移金属の一部を他の元素で置換したものを挙げることもできる。

【0041】

リチウムと遷移金属元素と含む固溶体の具体例としては、 $x\text{LiM}^{\text{I}}\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{M}^{\text{I I}}\text{O}_3$ ($0 < x < 1$ 、 M^{I} は平均酸化状態が $3+$ 、 $\text{M}^{\text{I I}}$ は平均酸化状態が $4+$ である 1 種類以上の遷移金属元素)、 $\text{LiM}^{\text{I I I}}\text{O}_2 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$ ($\text{M}^{\text{I I I}}$ は Ni 、 Mn 、 Co 、 Fe 等の遷移金属元素) などが挙げられる。

【0042】

なお、上記以外の正極活物質を用いてもよく、例えばリチウム金属を用いることもできる。

10

また、各活物質層 (集電体片面の活物質層) の厚さについても特に限定されるものではなく、電池についての従来公知の知見を適宜参照することができる。一例を挙げると、各活物質層の厚さは、電池の使用目的 (出力重視、エネルギー重視など)、イオン伝導性を考慮し、通常 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

更に、活物質それぞれ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混合して用いればよく、全ての活物質の粒径を均一化させる必要はない。

例えば、負極活物質として粒子形態の合金を用いる場合、合金の平均粒子径は、既存の負極活物質層に含まれる負極活物質の平均粒子径と同程度であればよく、特に制限されない。高出力化の観点からは、好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であればよい。なお、本明細中において、「粒子径」とは、走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) などの観察手段を用いて観察される活物質粒子 (観察面) の輪郭線上の任意の 2 点間の距離のうち、最大の距離を意味する。「平均粒子径」の値としては、走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) などの観察手段を用い、数～数十視野中に観察される粒子の粒子径の平均値として算出される値を採用するものとする。他の構成成分の粒子径や平均粒子径も同様に定義することができる。

20

ただし、このような範囲に何ら制限されるものではなく、本実施形態の作用効果を有効に発現できるものであれば、この範囲を外れていてもよいことは言うまでもない。

【0043】

30

[電解質層]

電解質層 13 としては、例えば、後述するセパレータに保持させた電解液や高分子ゲル電解質、固体高分子電解質を用いて層構造を形成したものの、更には、高分子ゲル電解質や固体高分子電解質を用いて積層構造を形成したものを挙げることもできる。

電解液としては、例えば、通常リチウムイオン二次電池で用いられるものであることが好ましく、具体的には、有機溶媒に支持塩 (リチウム塩) が溶解した形態を有する。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩の中から選ばれる、少なくとも 1 種類のリチウム塩等を挙げることもできる。また、有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC) 等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (EMC)、ジエチルカーボネート (DEC) 等の鎖状カーボネート類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等のエーテル類； γ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトニトリル等のニトリル類；プロピオン酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；酢酸メチル、蟻酸メチルの中から選ばれる少なくとも 1 種類又は 2 種類以上を混合した、非プロトン性溶媒等の有機溶媒を用いたものなどが使用できる。なお、セパレータ (不織布を含む) 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なる微多孔膜や多孔質の平板、更には不織布を挙げることもできる。

40

50

高分子ゲル電解質としては、高分子ゲル電解質を構成するポリマーと電解液を従来公知の比率で含有したものを挙げるができる。例えば、イオン伝導度などの観点から、数質量%～98質量%程度とするのが望ましい。

高分子ゲル電解質は、イオン導伝性を有する固体高分子電解質に、通常リチウムイオン二次電池で用いられる上記電解液を含有させたものである。しかしながら、これに限定されるものではなく、リチウムイオン導伝性を持たない高分子の骨格中に、同様の電解液を保持させたものも含まれる。

高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない高分子としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリビニルクロライド(PVC)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。なお、PAN、PMMAなどは、どちらかと言うとイオン伝導性がほとんどない部類に入るものであるため、上記イオン導伝性を有する高分子とすることもできるが、ここでは高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない高分子として例示したものである。

固体高分子電解質は、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)などに上記リチウム塩が溶解して成る構成を有し、有機溶媒を含まないものを挙げるができる。したがって、電解質層が固体高分子電解質から構成される場合には電池からの液漏れの心配がなく、電池の信頼性が向上させることができる。

電解質層の厚みは、内部抵抗を低減させるという観点からは薄い方が好ましい。電解質層の厚みは、通常1～100μmであり、好ましくは5～50μmである。

なお、高分子ゲル電解質や固体高分子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させることができる。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。

【0044】

次に、上述した本実施形態のリチウムイオン二次電池の製造方法の一例について説明する。

まず、正極を作製する。例えば粒状の正極活物質を用いる場合には、正極活物質と必要に応じて導電助剤、バインダ及び粘度調整溶剤とを混合し、正極スラリを作製する。

次いで、この正極スラリを正極集電体に塗布し、乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層を形成する。

【0045】

また、負極を作製する。例えば粒状の負極活物質を用いる場合には、負極活物質と必要に応じて導電助剤、バインダ及び粘度調整溶剤とを混合し、負極スラリを作製する。この後、この負極スラリを負極集電体に塗布し、乾燥させ、圧縮成型して負極活物質層を形成する。

【0046】

次いで、正極に正極タブを取り付けるとともに、負極に負極タブを取り付けた後、正極、セパレータ及び負極を積層する。更に、積層したものを高分子-金属複合ラミネートシートで挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状の外装体とする。

【0047】

しかる後、六フッ化リン酸リチウムなどのリチウム塩と、炭酸エチレンなどの有機溶媒を含む非水電解質を準備し、外装体の開口部から内部に注入して、外装体の開口部を熱融着し封入する。これにより、ラミネート型のリチウムイオン二次電池が完成する。

【実施例】

【0048】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0049】

(実施例1～実施例11、比較例1～比較例10)

<リチウムイオン二次電池用負極の作製>

スパッタ装置として、独立制御の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)を用い、下記に示すスパッタ条件、ターゲット仕様、電極サンプル仕様にて、各例のリチウムイオン二次電池用負極を作製した。

【0050】

(スパッタ条件)

- (1) ベース圧力: $\sim 7 \times 10^{-6}$ Pa
- (2) スパッタガス種: Ar (99.9999%以上)
- (3) スパッタガス導入量: 10 sccm
- (4) スパッタ圧力: 30 mTorr
- (5) DC電源: Si (185W)、Al (30~120W)、Nb (60~120W)
- (6) プレスパッタ時間: 1min
- (7) スパッタ時間: 10min
- (8) 基板加熱: 室温

10

【0051】

(ターゲット仕様)

- (1) Siターゲット(株式会社高純度化学研究所製、4N、直径:2インチ、厚さ:3mm)+無酸素銅バックングプレート(厚さ:2mm)
- (2) Alターゲット(株式会社高純度化学研究所製、5N、直径:2インチ、厚さ:5mm)
- (3) Nbターゲット(株式会社高純度化学研究所製、3N、直径:2インチ、厚さ:5mm)

20

【0052】

(電極サンプル仕様)

- (1) 集電体となる基板: Ni箔(厚さ:20 μ m)
- (2) スパッタ膜厚: Siは常に100nmで添加元素(Al、Nb)の分はスパッタパワーごとに適宜変化させた。具体的には、添加元素(Al、Nb)濃度の増加に伴い、添加元素濃度の分が厚くなるようにスパッタパワーごとにDC電源をそれぞれ変化させて行った。

30

(3) 合金の組成比(質量%)は、下記表1によるものとした。すなわち、Siターゲット、Alターゲット及びNbターゲットを使用し、スパッタ時間は固定し、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り、Ni基板上にアモルファス状態の合金薄膜を成膜し、評価用電極として種々の合金サンプルを得た。ここで、サンプル作製の例を示せば、実施例5では、DC電源1(Siターゲット):185W、DC電源2(Alターゲット):60W、DC電源3(Nbターゲット):90Wとした。また、比較例3では、DC電源1(Siターゲット):185W、DC電源2(Alターゲット):72W、DC電源3(Nbターゲット):0Wとした。比較例9では、DC電源1(Siターゲット):185W、DC電源2(Alターゲット):0W、DC電源3(Nbターゲット):55Wとした。

40

【0053】

(電極サンプルの分析)

得られた合金サンプルの分析は、下記の分析法、分析装置を用いて行った。

- (1) 組成分析: SEM・EDX分析(JEOL社)、EPMA分析(JEOL社)
- (2) 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)
- (3) 膜状態分析: ラマン分光測定(ブルカー社)

【0054】

<評価用リチウムイオン二次電池(CR2032型コインセル)の作製>

- (1) 対極: Li箔(直径15mm、厚さ200 μ m、本城金属株式会社製)

50

- (2) コインセル：CR2032型
 (3) セパレータ：セルガード2400（セルガード社製）
 (4) 電解液：1M LiPF_6 / EC+DEC（1：1（体積比））
 (5) 評価用電極：上記作製した合金サンプル（実施例1～実施例10、比較例1～比較例11）。

すなわち、評価用電極をLi箔（対極）、セパレータ及び電解液と組み合わせることによって、評価用セル（CR2032型コインセル）を構築した。

各例の仕様の一部を表1に示す。

【0055】

【表1】

	Si (質量%)	Al (質量%)	Nb (質量%)	初期放電容量 (mAh/g)	50サイクル後の 放電容量維持率 (%)	100サイクル後の 放電容量維持率 (%)
実施例1	94.28	2.76	2.96	2376	93	45
実施例2	83.98	2.46	13.56	1818	94	55
実施例3	75.71	2.22	22.08	1350	92	60
実施例4	73.14	24.56	2.30	1752	96	53
実施例5	66.79	22.42	10.79	1408	98	71
実施例6	61.45	20.63	17.92	1010	95	70
実施例7	59.75	38.37	1.88	1363	95	45
実施例8	55.44	35.60	8.95	1152	94	53
実施例9	51.71	33.21	15.08	900	88	60
実施例10	50.50	47.91	1.59	1216	96	59
実施例11	47.39	44.96	7.65	1001	94	69
比較例1	77.30	22.70	0.00	2217	83	40
比較例2	78.04	21.96	0.00	2254	83	43
比較例3	78.82	21.18	0.00	2334	63	36
比較例4	79.64	20.36	0.00	2508	46	26
比較例5	80.52	19.48	0.00	2601	28	17
比較例6	81.45	18.55	0.00	2541	34	17
比較例7	100.00	0.00	0.00	3232	47	22
比較例8	94.02	0.00	5.98	2696	87	39
比較例9	90.70	0.00	9.30	2586	83	38
比較例10	84.06	0.00	15.94	2624	68	34

【0056】

〔性能評価〕

10

20

30

40

50

評価用セルは、下記充放電試験条件下、下記充放電試験機を使用して、下記評価温度に設定された恒温槽中にて、充電過程（評価用電極へのLi挿入過程を言う）では、定電流・定電圧モードとし、0.1mAにて2Vから10mVまで充電した。その後、放電過程（評価用電極からのLi脱離過程を言う）では、定電流モードとし、0.1mA、10mVから2V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、同じ充放電条件にて、初期サイクル（1サイクル）～50サイクル、更には100サイクルまで充放電試験を行った。充放電容量は、合金重量当りで算出した。得られた結果を表1に併記する。

【0057】

（充放電試験条件）

（1）充放電試験機：HJ0501SM8A（北斗電工株式会社製）

10

（2）充放電条件：[充電過程]0.1mA、2V 10mV（定電流・定電圧モード）

：[放電過程]0.1mA、10mV 2V（定電流モード）

（3）恒温槽：PFU-3K（エスベック株式会社製）

（4）評価温度：300K（27℃）

【0058】

表1及び図2より、ケイ素（Si）の含有量が27質量%超100質量%未満であり、アルミニウム（Al）の含有量0質量%超73質量%未満であり、ニオブ（Nb）の含有量が0質量%超58質量%未満であり、残部が不可避不純物である合金であるリチウムイオン二次電池は、充放電容量が約300mAh/gである炭素系の負極活物質に比して、高い放電容量を維持しつつ、優れたサイクル特性を示すことが分かる。

20

特に、ケイ素（Si）の含有量が47質量%超95質量%未満であり、アルミニウム（Al）の含有量が2質量%超48質量%未満であり、ニオブ（Nb）の含有量が1質量%超23質量%未満であり、残部が不可避不純物である合金（実施例1～実施例11に相当。）であると、50サイクル後における放電容量維持率が優れていることが分かる（表1及び図3参照。）。

更に、ケイ素（Si）の含有量が61質量%超84質量%未満であり、アルミニウム（Al）の含有量が2質量%超25質量%未満であり、ニオブ（Nb）の含有量が2質量%超23質量%未満であり、残部が不可避不純物である合金（実施例2～実施例6に相当。）、又は、ケイ素（Si）の含有量が47質量%超56質量%未満であり、アルミニウム（Al）の含有量が33質量%超48質量%未満であり、ニオブ（Nb）の含有量が1質量%超16質量%未満であり、残部が不可避不純物である合金（実施例8～実施例11に相当。）であると、100サイクル後における放電容量維持率も優れていることが分かる（表1及び図4参照。）。

30

【0059】

以上、本発明を若干の実施形態及び実施例によって説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。

即ち、上記実施形態及び実施例においては、リチウムイオン二次電池を例示したが、これに限定されるものではなく、他のタイプの二次電池にも適用できる。

つまり、本発明の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は、負極活物質として所定の合金を含むものであればよく、他の構成要件に関しては、特に限定されるものではない。

40

【0060】

例えば、本発明は、上述したラミネート型電池だけでなく、ボタン型電池や缶型電池など従来公知の形態・構造についても適用することができる。

また、例えば、本発明は、上述した積層型（扁平型）電池だけでなく、巻回型（円筒型）電池など従来公知の形態・構造についても適用することができる。

更に、例えば、本発明は、リチウムイオン二次電池内の電氣的な接続形態（電極構造）を見た場合、上述した通常（内部並列接続タイプ）電池だけでなく、双極型（内部直列接続タイプ）電池など従来公知の形態・構造についても適用することができる。

50

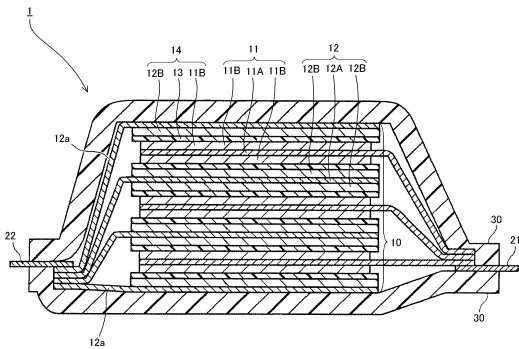
なお、双極型電池における電池要素は、一般的に、集電体の一方の表面に負極活物質層が形成され、他方の表面に正極活物質層が形成された双極型電極と、電解質層とを複数積層した構成を有している。

【符号の説明】

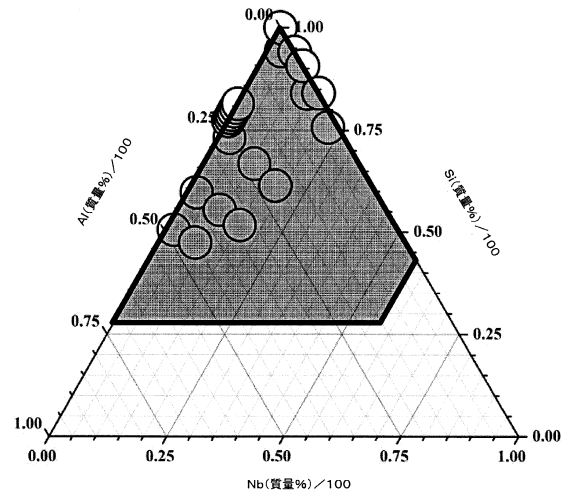
【0061】

- 1 リチウムイオン二次電池
- 10 電池要素
- 11 正極
- 11A 正極集電体
- 11B 正極活物質層
- 12 負極
- 12A 負極集電体
- 12B 負極活物質層
- 13 電解質層
- 14 単電池層
- 21 正極タブ
- 22 負極タブ
- 30 外装体

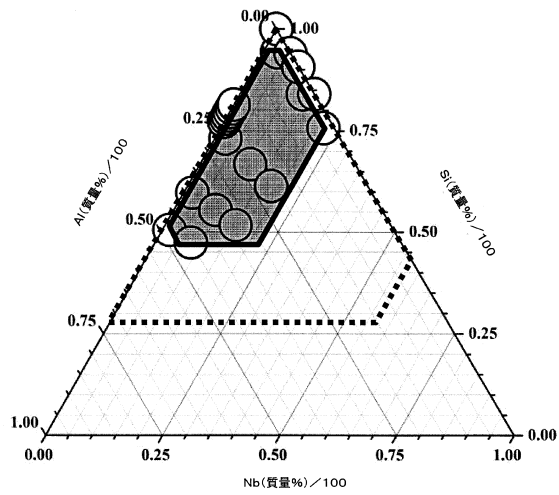
【図1】



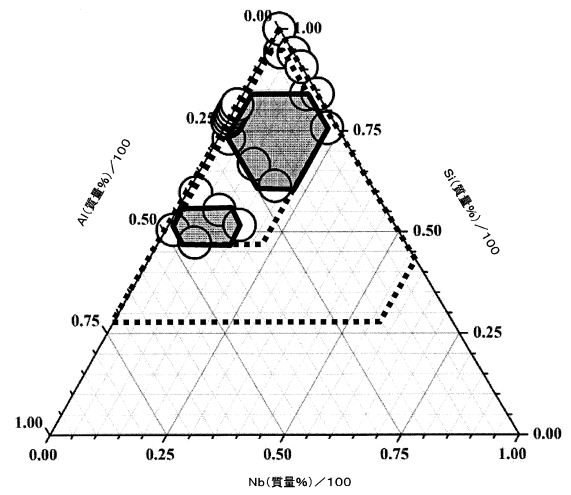
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特表2009-517850(JP,A)
特開2009-032644(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/38
JSTPlus/JST7580(JDreamII)