

(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2007-335283

(P2007-335283A)

(43) 公開日 平成19年12月27日(2007.12.27)

| (51) Int. Cl.                         | F I            | テーマコード (参考) |
|---------------------------------------|----------------|-------------|
| HO 1 M 4/02 (2006.01)                 | HO 1 M 4/02 D  | 5HO17       |
| HO 1 M 10/40 (2006.01)                | HO 1 M 10/40 Z | 5HO29       |
| HO 1 M 4/38 (2006.01)                 | HO 1 M 4/38 Z  | 5HO50       |
| HO 1 M 4/48 (2006.01)                 | HO 1 M 4/48    |             |
| HO 1 M 4/62 (2006.01)                 | HO 1 M 4/62 Z  |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 22 頁) 最終頁に続く |                |             |

(21) 出願番号 特願2006-167201 (P2006-167201)

(22) 出願日 平成18年6月16日 (2006.6.16)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄

(74) 代理人 100109667

弁理士 内藤 浩樹

(74) 代理人 100109151

弁理士 永野 大介

(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

(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

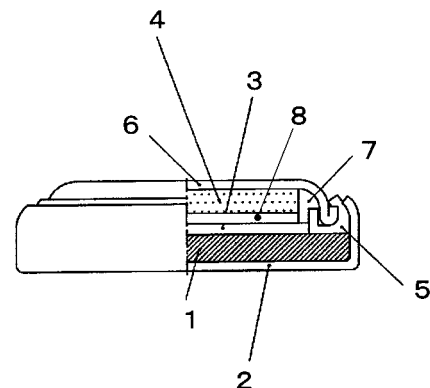
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高容量を有し、優れたサイクル特性を有する非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な正極1および負極4と非水電解質とを含む非水電解質二次電池であって、該負極4が電極の形態を保持する多孔質導電性基材と、前記多孔質導電性基材の平均空孔径より径の小さい導電材と、SiおよびSnからなる群より選ばれた少なくとも1種を含有する合金あるいは化合物とを有する成型体である非水電解質二次電池。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極と負極と非水電解質とを含む非水電解質二次電池であって、前記負極が電極の形態を保持する多孔質導電性基材と、前記多孔質導電性基材の平均空孔径より径の小さい導電材と、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な金属元素および半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を含有した単体、合金あるいは化合物とを活物質として含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【請求項 2】

前記多孔質導電性基材がニッケル、銅、チタン、ステンレスおよび炭素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種からなる請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

10

## 【請求項 3】

前記導電材がニッケル、銅、チタン、ステンレスおよび炭素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 4】

前記導電材が粒子状および / または繊維状のいずれかである請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 5】

前記多孔質導電性基材の平均空孔径が  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  であり、前記粒子状の導電材の平均直径が  $5 \sim 100 \text{nm}$  である請求項 4 に記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 6】

前記多孔質導電性基材平均空孔径が  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  であり、前記繊維状の導電材の平均直径が  $5 \sim 50 \text{nm}$ 、長さが  $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$  である請求項 4 に記載の非水電解質二次電池。

20

## 【請求項 7】

前記多孔質導電性基材がニッケル、銅、チタン、ステンレスからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の発泡体、焼結体のいずれかである請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 8】

前記多孔質導電性基材が炭素であり、クロス、フェルトおよびペ - パ - からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の状態である請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 9】

前記導電材がカ - ボンナノチューブ、カ - ボンナノファイバ - から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 4 に記載の非水電解質二次電池。

30

## 【請求項 10】

前記負極の多孔度が  $5 \sim 50\%$  である請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 11】

前記負極の活物質が Si または Sn を少なくとも含むことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 12】

前記合金が少なくとも異なる 2 相からなり、一方は Si を含む相であり、もう一方は、Ti、Zr、Ni および Cu からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む相であり、かつ少なくとも一方の相が、アモルファス状態あるいは低結晶状態から選ばれる少なくとも 1 種の状態である請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

40

## 【請求項 13】

前記化合物が  $\text{SiO}_x$  ( $0.1 \leq x \leq 2.0$ ) および  $\text{SnO}_y$  ( $0.1 \leq y \leq 2.0$ ) から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の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の改良に関し、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供するものである。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

非水電解質二次電池は、高電圧で高エネルギー密度を実現できることから、多くの研究が行われている。非水電解質二次電池の正極には、遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲン化合物である  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 等が用いられている。これらはリチウムイオンが出入り可能な層状もしくはトンネル状の結晶構造を有している。一方負極には、リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能であり、サイクル寿命と安全性に優れた炭素材料が用いられており、黒鉛系の炭素材料を負極に用いたリチウムイオン電池が実用化されている。

## 【0003】

しかし黒鉛材料は、理論容量が  $372 \text{ mAh/g}$ 、理論密度が  $2.2 \text{ g/cm}^3$ といずれも比較的小さいことから、黒鉛材料以上の高容量を実現可能な金属材料を負極として利用することが期待されている。このような材料の中でも、特に、ケイ素 ( $\text{Si}$ ) は理論容量が  $4199 \text{ mAh/g}$  (理論密度  $2.33 \text{ g/cm}^3$ ) と高容量であり、多くの研究開発が行われている。

## 【0004】

しかしながら、 $\text{Si}$  は高容量な負極としての期待が大きい、電池の充放電サイクル特性に重大な課題を有する。それは、充電反応および放電反応の際に、リチウムの挿入および脱離に伴って  $\text{Si}$  の膨張および収縮が繰り返され、負極内部の粒子間の接触抵抗が増大し、集電ネットワークが劣化することにより生じる問題である。集電ネットワークの劣化は、充放電サイクル寿命を短くする主要因となる。

## 【0005】

上記の課題に対して、既に多くの提案がなされている。例えば、特許文献4では、すでに、固相Aと固相Bとを含み、かつ、低結晶あるいは非晶質の合金材料を提案している。

## 【0006】

これは、サイクル劣化抑制のため、充放電に伴う活物質内の集電劣化を改良する目的で、2相組織を持つ合金の結晶子サイズを適正化するというものである。特許文献4はサイクル劣化を抑制できる点では大きな効果を有するが、その合金材料を用いても充放電時の電極体の膨張収縮は生じる。

## 【0007】

この課題に対しては、例えば特許文献1では、発泡金属に負極活物質としての黒鉛を充填することにより、集電に優れた負極とすることによって、充放電サイクルを改良する提案がなされている。

## 【0008】

また、特許文献2では、 $\text{Si}$  とカーボンナノチューブ ( $\text{CNT}$ ) を含む負極によって、負極の集電状況を改良し、充放電サイクルを改善する提案がなされている。

## 【0009】

さらに、特許文献3では、 $\text{Si}$  表面に触媒金属 ( $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ ) を用いて  $\text{CNT}$  を成長させる提案がある。これも、集電効果を高めることによって充放電サイクルを改良する提案である。

## 【特許文献1】特開2004-265718号公報

## 【特許文献2】特開2004-220910号公報

## 【特許文献3】特開2001-196064号公報

## 【特許文献4】特開2004-103340号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

各特許文献の技術によれば、合金材料の膨張および収縮時に、サイクル特性劣化の主要因である集電ネットワークの劣化を抑制できる点で一定の効果を有するが、下記のような理由で、十分な効果が得られない場合があることが明らかになった。

10

20

30

40

50

## 【0011】

まず、特許文献1では、発泡金属に負極活物質としての黒鉛を充填している。しかし、活物質は黒鉛のみが記載されており、SiやSnに関する検討は全くなされていない。SiやSnは、黒鉛に比べて、充電時の膨張率が約4倍大きいので、この提案では、発泡金属近傍の合金粉は集電を確保できる可能性があるが、合金粉同志は、特に放電時の体積収縮によって、集電不良となる恐れが大きく、不十分な対策と思われる。

## 【0012】

また、特許文献2では、SiとCNTを含む負極が提案されているが、集電には一定の効果があるが、充放電時の電極体の形態の維持という点では、充分とは言えない。最悪の場合には、電極のクラックや崩壊が生じる恐れがある。

10

## 【0013】

さらに、特許文献3では、Si表面に触媒金属(Co、Ni、Fe)を用いてCNTを成長させる提案がある。これも、集電効果はあるが、電極体の形態の維持には同様に充分とは言えない。通常、電極体は合金と導電材と結着剤および気孔からなる複合体のため、膨張収縮は必ずしも各部分で均一には発生しない場合が多い。このように体積変化が大きく、しかも局所的に不均一に発生する体積変化によって、充放電サイクルの過程で、下記の状況が生じる場合がある。

## 【0014】

(a) 電極合剤にクラックや崩壊が起こり、電流集中(不均一な充放電)が起こり、電極体の中で、深い充電状態の部分と浅い充電状態の部分が存在する。これが原因となって、負極合剤のサイクル性が不良な状態となり易い場合がある。

20

## 【0015】

(b) このような大きな体積変化によって、合金粒子間の集電ネットワークも悪化し、孤立化した負極活物質が発生し、負極合剤全体としてのサイクル劣化が起こる場合がある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0016】

本発明者らは、サイクル特性の向上の目的に対し、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な金属元素および半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含有した単体、合金あるいは化合物を活物質として有する成型体に関して、詳細に検討し、正極と負極と非水電解質とを含む非水電解質二次電池であって、前記負極が電極の形態を保持する多孔質導電性基材と、前記多孔質導電性基材の平均空孔径より径の小さい導電材と、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な金属元素および半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含有した単体、合金あるいは化合物とを活物質として含むことがサイクル特性の改良に有効であるという知見を得るに至った。

30

## 【0017】

また、前記多孔質導電性基材あるいは前記導電材がニッケル、銅、チタン、ステンレスおよび炭素からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、さらに、前記導電材が粒子状および/または繊維状のいずれかであることが好ましい。

## 【0018】

また、前記多孔質導電性基材の平均空孔径が1~100 $\mu$ mであり、粒子状の導電材の平均直径が5~100nmであることが適している。

40

## 【0019】

前記多孔質導電性基材平均空孔径が1~100 $\mu$ mであり、繊維状の導電材の平均直径が5~50nm、長さが0.05~50 $\mu$ mであることが好ましい。

## 【0020】

また、前記多孔質導電性基材がニッケル、銅、チタン、ステンレスからなる群より選ばれる少なくとも1種である発泡体、焼結体のいずれかであることが好ましい。

## 【0021】

また、前記多孔質導電性基材が炭素からなる布、不織布およびフェルトからなる群より

50

選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

【００２２】

さらに、前記導電材としては、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバおよび気相成長炭素繊維からなる群より選ばれる少なくとも１種の状態であることを特徴としている。前記負極の多孔度としては、５～５０％であることが好ましい。

【００２３】

前記合金は少なくとも異なる２相からなり、一方はＳｉを含む相であり、もう一方は、Ｔｉ、Ｚｒ、ＮｉおよびＣｕからなる群より選ばれる少なくとも１種を含む相であり、かつ、いずれかあるいは両方の相が、アモルファス状態あるいは低結晶状態から選ばれる少なくとも１種の状態であるものが適している。

10

【００２４】

前記化合物が $SiO_x$ （ $0.1 \leq x \leq 2.0$ ）、 $SnO_y$ （ $0.1 \leq y \leq 2.0$ ）から選ばれる少なくとも１種であるものが適している。

【発明の効果】

【００２５】

上記構成によれば、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することが可能である。

【００２６】

本発明によると、以下のような作用によって、充放電時においても安定した集電状況が期待でき、その結果、優れた充放電サイクルを得ることが出来る。

20

【００２７】

すなわち、多孔質導電材基材によって、充放電時の大きな体積膨張や収縮に対しても、電極体のクラックや崩壊を防止し、電極形態を保持することができるとともに、多孔質導電性基材の平均空孔径よりも径の小さい導電材によって、合金粒子同志の集電ネットワーク機能を維持することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２８】

まず、本発明に用いることが出来る負極活物質について詳細に述べる。

【００２９】

本発明に係る負極材料は、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な金属元素および半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも１種の元素を含有した単体、合金あるいは化合物である。これらの元素としては、Ｍｇ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｃａ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｐ、Ｂ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ａｌ、Ｉｎ、Ｓ、Ｓｅ、Ｔｅ、Ｚｎ、Ｐｂ、Ｓｉ、Ａｇ、Ｓｎ、Ｃｄ、Ｔｌ、Ｈｇなどがあげられるが、容量の観点から特に好ましくは、Ｓｉ、またはＳｎを含有する材料である。

30

【００３０】

また本発明に係る合金材料は、Ｓｉを主体とするＡ相と、Ｔｉ、Ｚｒ、ＮｉあるいはＣｕとＳｉとの金属間化合物からなるＢ相とを含む。この合金材料は、膨張による影響が緩和されているだけでなく、その膨張および収縮に伴う負極の電子伝導性の低下を抑制する。よって、この合金材料と黒鉛とを含む本発明の非水電解質二次電池用負極は、高容量で

40

【００３１】

ここでＡ相は、Ｌｉの吸蔵および放出を担う相であり、電気化学的にＬｉと反応可能な相である。Ａ相はＳｉを主体とする相であればよいが、好ましくはＳｉ単体からなる相である。Ａ相がＳｉ単体からなる場合、単位重量もしくは単位体積あたりの合金材料が吸蔵および放出するＬｉ量を非常に多量にすることができる。ただし、Ｓｉ単体は半導体であるため、電子伝導性に乏しい。よって、微量の添加元素、例えばリン（Ｐ）、ホウ素（Ｂ）、水素（Ｈ）等、あるいは遷移金属元素等を５重量％程度までＡ相に含ませることが有効である。

【００３２】

50

一方B相は、遷移金属元素とSiとの金属間化合物からなる。Siを含む金属間化合物はA相との親和性が高く、特に充電時の合金体積の膨張時においてもA相とB相との界面での割れ等が生じにくい。またB相は、Si単体相に比較して電子伝導性が高く、硬度も高い。よって、B相はA相の低い電子伝導性を補うとともに、膨張応力に対抗して合金粒子の形状を維持させるように働く。なおB相は、複数種存在していてもよく、組成の異なる2種以上の金属間化合物がB相として存在してもよい。例えば遷移金属元素をMで表すと、 $MSi_2$ と $MSi$ とが合金粒子内に存在してもよい。また、それぞれ異なる遷移金属元素を含む金属間化合物、例えば $M^1Si_2$ と $M^2Si_2$  ( $M^1 \neq M^2$ )とが合金粒子内に存在してもよい。

#### 【0033】

10

A相および/またはB相は、それらの結晶性を特に限定するものではないが、低結晶または非晶質の合金材料を用いる場合に、Liの吸蔵に伴う膨張による合金粒子の割れが発生しにくいため、低結晶または非晶質の領域からなることが好ましい。

#### 【0034】

A相および/またはB相を構成する合金材料が低結晶または非晶質の場合には、結晶子(結晶粒)のサイズが100nm以下であることが好ましく、5nm以上100nm以下であることが更に好ましい。結晶子サイズが100nmより大きい場合、結晶子間の粒界が減少するため、粒子割れを抑制する効果が小さくなる。また、結晶子サイズが5nm未満の場合、結晶子間の粒界が多くなることで、合金中の電子伝導性が低下することがある。そして、合金の電子伝導性が低下すると、負極の分極が上昇し、電池容量の低下を招くことがある。

20

#### 【0035】

合金材料を構成するA相およびB相の状態は、X線源としてCuK $\alpha$ を用い、回折角 $2\theta$ が $10^\circ \sim 80^\circ$ の範囲でX線回折測定を行い、その際に得られる回折スペクトル中に、A相および/またはB相の結晶面に帰属されるピークが存在するかどうかで判定する。

#### 【0036】

例えばSiからなるA相の場合、Siの結晶面を反映して、回折角 $2\theta = 28.4^\circ$ に結晶面(111)に対応するピークが観測され、 $47.3^\circ$ に結晶面(220)に対応するピークが観測され、 $56.1^\circ$ に結晶面(311)に対応するピークが観測され、 $69.1^\circ$ に結晶面(400)に対応するピークが観測され、 $76.4^\circ$ に結晶面(331) 30  
に対応するピークが観測される。また、回折角 $2\theta = 28.4^\circ$ に観測される結晶面(111)に対応するピークは、強度が最も強くなる場合が多い。ただし、相が微結晶の領域からなる場合には、鋭いピークは観測されず、比較的ブロードなピークが観測される。一方、合金材料が非晶質な領域からなる場合、X線回折測定で得られる合金粒子の回折スペクトルには、半価幅を認識できない程度のブロードなハローパターンが観測される。

#### 【0037】

結晶子サイズは、X線回折測定により求めることができる。具体的には、X線回折測定で得られる合金粒子の回折スペクトルのうち、各相に帰属されるピークの半価幅を求め、その半価幅とScherrerの式から算出することができる。各相に帰属されるピークが複数存在する場合には、最も強度の大きなピークの半価幅を求め、これにScherrer 40  
の式を適用する。

#### 【0038】

Scherrerの式によれば、結晶子サイズDの大きさは(数1)で表される(ただし、 $\lambda$ : X線波長(nm、CuK $\alpha$ の場合では $1.5405\text{ nm}$ )、 $\beta$ : 上記ピークの半値幅(rad)、 $\theta$ : 上記ピーク角度 $2\theta$ の半分の値(rad))。

#### 【0039】

##### 【数1】

$$D(\text{nm}) = 0.9 \times \lambda / (\beta \times \cos \theta)$$

#### 【0040】

通常は、回折角 $2\theta$ が $10^\circ \sim 80^\circ$ の範囲における最も強度の大きなピークに注目す 50

ればよいが、回折角  $2\theta$  が  $20^\circ \sim 35^\circ$  の範囲における最も強度の大きなピークに注目することがより好ましい。

#### 【0041】

線源として Cu K $\alpha$  線を用いて合金材料の X 線回折測定を行う場合、得られる回折スペクトルの回折角  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$  もしくは回折角  $2\theta = 20^\circ \sim 35^\circ$  の範囲に観測される最も強度の強い回折ピークの半価幅は、 $0.09^\circ$  以上であることが望ましい。この場合、結晶子サイズは  $100\text{ nm}$  以下であると判定できる。

#### 【0042】

その他、AFM (原子間力顕微鏡)、TEM (透過型電子顕微鏡) 等を用い、合金粒子の断面を観察し、直接結晶子のサイズを測定することもできる。また、合金中の A 相と B 相との存在割合 (相組成) は、EDX (エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS)) 等を用いて測定することができる。

#### 【0043】

また合金材料において、A 相と B 相との合計重量に占める A 相の割合は、5 重量% 以上 95 重量% 以下であることが好ましい。A 相の割合が多い方が、効果的に高容量を達成することができるが、同時に充放電時の体積変化が増加するので、電極体内部での集電性を維持することが重要となる。したがって、サイクル特性を高いレベルで維持するという観点からは、A 相と B 相との合計重量に占める A 相の割合は、80 重量% 以下が望ましく、さらには 50 重量% 以下であることが特に好ましい。

#### 【0044】

遷移金属元素は、Ti、Zr、Ni および Cu からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、好ましくは Ti および Zr からなる群より選ばれる少なくとも一種である。これらの元素のケイ化物は、他の元素のケイ化物よりも高い電子伝導性と高い硬度を有する。この遷移金属元素が Ti である場合には、B 相は  $\text{TiSi}_2$  を含むことが望ましい。

#### 【0045】

上記のような合金材料においては、Li を吸蔵する際の A 相の膨張に伴う転移移動が、結晶子間の粒界でせき止められるため、粒子割れの発生が顕著に抑制されると考えられる。このように負極に含まれる合金材料の粒子割れを抑制することで、充放電サイクルに伴う劣化の少ない非水電解質二次電池を得ることができる。

#### 【0046】

特に、サイクル特性の高レベルでの維持には、A 相や B 相を非晶質あるいは低結晶状態とすることが肝要であり、その実現のために、製造方法としては、具体的には、メカニカルアロイング法をあげることができるが、この他に、鑄造法やガスアトマイズ法、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、気相化学反応法のいずれであってもよい。

#### 【0047】

各相の結晶子の状態制御を容易に行うことができる点で、Si を含む原材料と、遷移金属元素を含む原材料とを混合し、メカニカルアロイング処理を行うメカニカルアロイ法が特に好適である。メカニカル合成法においては、異なる金属元素を機械的な衝撃エネルギーを用いて合金化反応を起こさせ、非晶質あるいは低結晶状態とすることが可能である。

#### 【0048】

このようなメカニカル合成法は従来の代表的な合金材料の製造法である急冷法などと比較して、原料元素同志の反応均質性は極めて高い。急冷法では合金の熔融状態からの急速な冷却凝固のために、反応が不均質や非平衡な状態になりやすいと考えられ、この点において、メカニカル合成法は、非晶質あるいは低結晶状態を得やすい合成方法であるとともに、均質な合金化反応をしやすいという異なる特徴を持っているといえる。

#### 【0049】

上記の負極材料の原料としては、負極材料として必要な構成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、負極材料を構成する元素単体を、目的とする構成比率に混合したものや、目的とする構成比率を有する合金、固溶体、金属間化合物などを

10

20

30

40

50

用いることができる。

【0050】

また、メカニカルアロイング処理を行う前に、原材料の混合物を溶融し、溶融物を急冷して凝固させる工程を行っても良いが、複合化の効果（異種の元素の混合による結晶子の微細化）を効率的にSiを含む原材料に与えるためには、最初から、Siを含む原材料と遷移金属元素を含む原材料とを混合し、メカニカルアロイング処理を行うメカニカルアロイ法が特に好ましい。

【0051】

中でも、Siを含む原材料と、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、さらには、合金材料に含有させるFeを含む原材料を混合し、メカニカルアロイング法を負極材料の作製工程の中で用いれば、状態の制御を容易に行うことができ、Si負極の好ましい作製方法といえる。また、メカニカルアロイング処理を行う工程の前に、溶融する工程や上記溶融した溶融物を急冷して凝固させ、凝固物を形成する工程があっても良い。

【0052】

上記のメカニカルアロイング処理による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場合がある。そのため合成後に、粒度を整えるための粉碎処理や分級処理を行っても良い。

【0053】

また、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、ビーズミル、ジェットミルなどの装置を用いることができる。

【0054】

また、負極材料としては、化合物材料も好ましい。化合物材料としては、酸化物、窒化物、炭化物が挙げられるが、特に、 $\text{SiO}_x$  ( $0.1 < x < 2.0$ )、 $\text{SnO}_y$  ( $0.1 < y < 2.0$ ) から選ばれる少なくとも1種が適している。これらの材料においても、上記と同様な理由から、微結晶状態あるいは非晶質状態であることがサイクル寿命の観点から好ましい。

【0055】

製法としては、金属原料を加熱酸化する方法、ゾルゲル法、CVD法、蒸着法、スパッタ法、高次酸化物からの還元法などを挙げることができ、特に、微結晶状態あるいは非晶質状態を得るという観点であれば、その製法を限定するものではない。

【0056】

次に、本発明で重要な役割を果たす電極の形態を保持する多孔質導電性基材と、多孔質導電性基材の平均空孔径より径の小さい導電材とについて説明する。

【0057】

多孔質導電性基材は電極体の形態を保持し、しかも導電性を持つことで電極全体の大きな集電ネットワークを確保し、封口板との安定的な接触状況を構築する働きを担う。

【0058】

前記多孔質導電性基材はニッケル、銅、チタン、ステンレスおよび炭素からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる。この理由は、導電性が高く、電解液に対しても安定で、充放電時の負極電位範囲で電気化学的にリチウムを吸蔵放出せず、溶解が生じない観点で好ましい金属成分である。

【0059】

また、前記多孔質導電性基材の平均空孔径は $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、前記粒子状導電材の平均直径が $5 \sim 100 \text{nm}$ であることが好ましい。

【0060】

平均空孔径が $1 \mu\text{m}$ より小さい場合には、空孔内に充填されるべき負極活物質の粒径を少なくとも $1 \mu\text{m}$ より小さくする必要がある。充電時の膨張を考慮すればさらに小さな負極活物質を用いる必要がある。このような過度に微細な粒子を活物質に使用することは、

10

20

30

40

50

その粉碎などの微細加工が煩雑や高コストになるばかりではなく、活物質の非表面積が過度に大きくなり、粒子間界面抵抗の増大や電解液との副反応の増加など、電池性能や電池信頼性を損なう恐れが大きい。

【0061】

一方、平均空孔径が100  $\mu\text{m}$ より大きい場合には、充填された活物質粒子から見ると、集電バスまでの距離が遠く、効率的な集電ネットワークを構成するには不向きである。その結果、多孔質導電性基材の平均空孔径は1～100  $\mu\text{m}$ の程度が、適度な範囲であると考えられる。

【0062】

また、粒子状導電材の平均直径が5 nmより小さい場合には、過度に小さな導電材となり、見かけ密度が小さいので、電極内での体積効率が悪く、しかも、導電材粒子間の接触抵抗が大きい恐れがある。一方、粒子状導電材の平均直径が100 nmより大きい場合には、基材の空孔や負極活物質間の隙間空間をうまく利用して集電ネットワークを作ることが困難な状態となると思われる。

【0063】

さらに、前記多孔質導電性基材平均空孔径が1～100  $\mu\text{m}$ であり、前記繊維状導電材の平均直径が5～50 nm、長さが0.05～50  $\mu\text{m}$ であっても良い。

【0064】

前記繊維状導電材の径については、上記と同じ理由と考えられる。一方、繊維状導電材の長さが0.05 nmより小さい場合には負極活物質粒子間や基材との橋渡し役を重文意は果たすことが難しい。また、50  $\mu\text{m}$ より大きい場合には、基材の空孔や負極活物質間の隙間空間をうまく利用して集電ネットワークを作ることが困難な状態となると思われる。

【0065】

また、前記多孔質導電性基材はニッケル、銅、チタン、ステンレスからなる群より選ばれる少なくとも1種である発泡体、焼結体のいずれかであることが好ましい。

【0066】

また、前記多孔質導電性基材が炭素からなるクロス、フェルトおよびペーパーからなる群より選ばれる少なくとも1種であっても良い。

【0067】

ここで述べるクロス、フェルトおよびペーパーの分類については、例えば「炭素繊維協会ホームページ」の記載が一例として挙げられ、クロスとは織布であり、フェルトとは炭素短繊維状原糸を有機バインダーでマット化したものであり、ペーパーとは炭素短繊維状原糸を湿式または乾式抄紙したものである。

【0068】

本発明における多孔質導電性基材はどのような形態をとっても構わないが、布状やフェルト状、もしくは一軸方向に配置したシート状の構造体が好ましい形態となる。布状あるいはフェルト状などの構造体としては、織物、編物、組物、レス、網、フェルト、紙、不織布、マットなどが挙げられる。中でも、織物やフェルトなどが好ましい。

【0069】

また、上記の金属の場合には、焼結金属などのような三次元的に多孔を有する導電性基材であればいずれでも使用することが出来る。

【0070】

金属の発泡体の製造方法としては、一例として、発泡樹脂にメッキにて金属コートを行い、更に熱処理して得られる。代表的な例としては住友電工(株)製(商品名セルメット)を発泡ニッケル基材として挙げる事が出来る。なお、発泡金属へ金属粉末を含むスラリーを塗着した後、熱処理して得ることも出来る。

【0071】

また、金属の焼結体としては、金属微粒子を成型し多孔質化した後、熱処理を行って得られる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 2 】

次に、前記導電材についても上記と同様の理由から、ニッケル、銅、チタン、ステンレスおよび炭素からなる群より選ばれる少なくとも1種からなるものを用いることができ、さらに、前記導電材は粒子状および/または繊維状のいずれかを用いることが出来る。

## 【 0 0 7 3 】

特に、導電材としては、例えば天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛、膨張黒鉛等の黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、カ-ボンナノチューブ、金属繊維等の導電性繊維類、銅粉、ニッケル粉等の金属粉末類、ポリフェニレン誘導体等の有機導電性材料等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、複数を組み合わせて用いてもよい。カ-ボンナノチューブ、カ-ボンナノファイバ-および気相成長炭素繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

10

## 【 0 0 7 4 】

カ-ボンナノチューブあるいはカ-ボンナノファイバ-は単重壁（single wall）、多重型（multi wall）、コイル型（coil）、カップスタック型（cup stack）形態でありうる。

## 【 0 0 7 5 】

さらには、カ-ボンナノチューブ、カ-ボンナノファイバ-の成長過程で、触媒を使用することもあり得る。触媒元素としては、遷移金属、半金属、非金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属を使用することが出来る。好ましくは、Ni、Co、Fe、MoまたはCrの遷移金属、B、Al、Ga、Si、SnまたはBiの半金属、F、P、S、Se、Br、Kr、IまたはXeの非金属、NaまたはKのアルカリ金属または、MgまたはCaのアルカリ土類金属を使用することが出来る。

20

## 【 0 0 7 6 】

これらのうちでは、密度、電解液に対する安定性、容量等の観点から、炭素類を用いることが、より好ましい。

## 【 0 0 7 7 】

次に、前記負極の多孔度は5～50%であることが好ましい。ここで多孔度が5%より小さい場合には、電解液が充分には反応界面に満たされず、かつ、充電時の負極活物質の膨張体積を吸収することが困難になる。

30

## 【 0 0 7 8 】

一方、50%より大きい場合には、上記の電解液と体積膨張に見合う体積としては過剰に大きく、その結果、各粒子間や基材との集電ネットワークの構築が不十分な状態となり易い。

## 【 0 0 7 9 】

負極に含ませる導電材の量は特に限定されないが、合金材料100重量部に対して1重量部～50重量部が好ましく、1重量部～40重量部が特に好ましい。

## 【 0 0 8 0 】

負極は、例えば合金材料と、必要に応じて導電材と、結着剤と、分散媒とを混合して、負極合剤を調製し、これを多孔質導電性基材に充填あるいは注入し、乾燥すれば得ることができる。必要に応じて、圧延やプレス加工を行っても良い。

40

## 【 0 0 8 1 】

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、他の物質にできるだけ影響を及ぼさない材料であることが好ましい。例えばスチレン-ブタジエン共重合ゴム、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、メチルセルロース等が適している。本発明で用いる負極は充電時の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であるスチレン-ブタジエン共重合ゴムや、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等が好ましい。結着剤の添加量は、負極の構造維持の観点からは多いほど好ましいが、電池容量の向上および放電特性の向上の観

50

点からは少ない方が好ましい。

【0082】

本発明の非水電解質二次電池は、上記の負極と、Liを電気化学的に吸蔵および放出可能な正極と、非水電解液とを具備する。

【0083】

非水電解液は、ゲル状電解質や固体電解質でもよいが、一般には非水溶媒とそれに溶解する溶質からなる電解液が用いられる。非水溶媒としては、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)等の環状カーボネート類、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)、ジプロピルカーボネート(DPC)等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等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(DME)、1、2-ジエトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)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-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、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、ジオキソラン誘導体、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TON、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、 $\gamma$ -ブチラクトン等の非プロトン性有機溶媒等を挙げることができる。これらは複数を組み合わせて用いることが好ましい。

【0084】

非水溶媒に溶解させる溶質としては、例えばLiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiSCN、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、低級脂肪族カルボン酸リチウム、LiCl、LiBr、LiI、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、複数を組み合わせて用いてもよい。これらの溶質の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、0.2mol/L~2.0mol/Lが好ましく、0.5mol/L~1.5mol/Lがより好ましい。

【0085】

正極は、非水電解質二次電池の正極として提案されているものであれば、特に限定なく用いることができる。

【0086】

また、正極は、一般に正極活物質と、導電材と、結着剤とを含む。正極活物質としては、非水電解質二次電池の正極活物質として提案されているものであれば、特に限定なく用いることができるが、リチウム含有遷移金属化合物が好ましい。

【0087】

リチウム含有遷移金属化合物の代表的な例としては、Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>、Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>、Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>、Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>、Li<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Ni<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>M<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Li<sub>x</sub>Mn<sub>2-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>4</sub>、LiCo<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>1-y-z</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub>等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0088】

なお、これらのリチウム含有遷移金属化合物において、Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、SbおよびBからなる群より選択さ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。また、 $x$ 値は、電池の充放電により増減する。

【0089】

また、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を正極活物質として用いることも可能である。さらに、複数の活物質を組み合わせ用いることも可能である。

#### 【0090】

正極と負極との間に介在させるセパレータとしては、大きなイオン透過度、所定の機械的強度、および電子絶縁性を有する微多孔性薄膜が用いられる。非水溶媒に対する耐性と疎水性に優れていることから、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、ポリイミド等の材質からなる微多孔性薄膜や不織布が好ましく用いられる。これらの材質は単独で用いてもよく、複数を組み合わせ用いてもよい。製造コストの観点からは、安価なポリプロピレン等を用いることが有

10

#### 【0091】

また、電池に耐リフロー性を付与する場合には、熱変形温度が230以上のポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド等を用いることが好ましい。また、ガラス繊維等からなるシート、不織布、織布等も用いられる。セパレータの厚みは、一般的には10 $\mu$ m～300 $\mu$ mであり、セパレータの空孔率は、電子伝導性、イオン透過性、素材等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。

#### 【0092】

本発明は、円筒型、扁平型、コイン型、角形等の様々な形状の非水電解質二次電池に適用可能であり、電池の形状は特に限定されない。本発明は、金属製の電池缶やラミネートフィルム製のケースに、電極、電解液等の発電要素を収容した電池を含め、様々な封止形態の電池に適用可能であり、電池の封止形態は特に限定されない。

20

#### 【0093】

本発明における非水電解質二次電池の作製方法としては、負極缶と正極缶とをガasketを介して封止してなる電池容器を用いるコイン型非水電解液電池において、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質あるいは正極合剤よりなる正極ペレットを前記正極缶内に接して配し、Siを含有する負極活物質あるいは負極合剤よりなる負極ペレットを前記負極缶内に接して配し、セパレータを前記負極ペレットと前記正極ペレットの間に介し、リチウムイオン導電性の非水電解質を正極ペレット、負極ペレットおよびセパレータに含浸させた後に前記負極缶と前記正極缶とをガasketを介して封止して作製するのが好ま

30

#### 【実施例1】

#### 【0094】

##### (実施例1)

次に、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明する。なお、下記の実施例は本発明の好ましい形態を例示するものであり、本発明が下記の実施例に限られるものではない。本実施例では、多孔質導電性基材と各種の負極活物質と導電材を含む成型体についての検討を行った。

#### 【0095】

以下の要領で負極およびコイン型電池を作製し、その初回の放電容量とサイクル寿命について評価した。

40

#### 【0096】

##### (負極の作製)

##### (1) 負極活物質の作製

##### (TiSi<sub>2</sub>合金)

原料の金属TiはTi粉末(純度99.9%、粒径100 $\mu$ m～150 $\mu$ m)を用い、Siは、Si粉末(純度99.9%、平均粒径3 $\mu$ m)を用いた。

#### 【0097】

B相がTiSi<sub>2</sub>を構成すると仮定した場合に、生成する合金材料中のSi相とTiSi<sub>2</sub>相の合計重量に占めるSi相の割合が20%となるように、TiとSiを混合した。

50

## 【0098】

混合粉を3.5kg秤量し、振動ミル装置（中央化工機（株）製、型番FV-20）に投入し、さらにステンレス鋼製ボール（直径2cm）をミル装置内容量の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、アルゴンガス（純度99.999%、日本酸素（株）製）を導入して、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。ミル装置の作動条件は、振幅8mm、回転数1200rpmとした。これらの条件でメカニカルアロイング操作を80時間行った。

## 【0099】

上記操作によって得られたTi-Si合金を回収し、線源としてCuK $\alpha$ 線を用い、X線回折測定で分析したところ、微結晶を示すスペクトルが得られた。また、X線回折測定で得られた回折スペクトルにおいて、回折角 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ の範囲に観測される最も強度の強い回折ピークの半価幅と、Scherrerの式に基づいて算出した合金aの結晶粒（結晶子）の粒径は10nmであった。

10

## 【0100】

X線回折測定の結果から、Si単体相とTiSi<sub>2</sub>相とが存在していると推定された。これらの2相が主に存在すると仮定し、Si単体相とTiSi<sub>2</sub>相との存在割合を計算すると、Si:TiSi<sub>2</sub>=20:80（重量比）であることが判明した。

## 【0101】

Ti-Si合金の断面を透過電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、非晶質領域と、粒径10nm程度の結晶粒（結晶子）からなるSi単体相と、粒径15nm~20nm程度の結晶粒結晶子を有するTiSi<sub>2</sub>相とが、それぞれ存在していることが判明した。他の3種類の合金についても同様の測定を行ったところ、上記と同様の結果が得られた。

20

## 【0102】

（Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>合金）

原料のTiも上記と同じものを用い、SnはSn粉（純度99.9%、平均粒径3 $\mu$ m）を用いて、上記TiSi<sub>2</sub>と同様にメカニカルアロイ法にて合成した。

## 【0103】

合金組成の確認を上記と同様に行ったところTi<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>の組成比率であり、また、X線回折測定から非晶質であることが確認された。

## 【0104】

30

（SiO材料、SnO材料）

市販のSiO（住友チタニウム製）とSnO（高純度化学製）を粉碎し、篩によって、20 $\mu$ mアンダ-に分級した後に使用した。

## 【0105】

（2）多孔質導電性基材

ここでは、特に、炭素の基材について詳細に検討した。

## 【0106】

クロスとしては、三菱レイヨン製（商品名 パイロフィルクロス）を用い、フェルトとしては、クレハ製（商品名 クレハ炭素繊維不織布）を用い、ペ-パ-としては、東レ製（商品名 カ-ボンペ-パ-）を用いた。なお、いずれも厚さ300 $\mu$ m、多孔度20%に圧延した後に使用した。

40

## 【0107】

（3）導電材の作製

ここでは、特にカ-ボンナノチューブ（以下、CNTと称する）を用いた。

## 【0108】

先ず、カーボン材料を製造するために必要な触媒として、平均粒径が10nm~500nmの範囲内の微粉末を用いた。触媒材料としてはFe系微粉末、具体的には、Fe-Ni合金、Fe-Mn合金、Cu-Ni合金、Co-Ni合金、Co-Fe合金、Co金属、Fe金属やMgO金属酸化物等が挙げられる。触媒材料をあらかじめ、活性化させるため、触媒をHe及びH<sub>2</sub>を含む混合ガス雰囲気下で加熱した。熱処理炉内に微粉末の上記

50

触媒を載せた後、この触媒に原料ガス（CO及びH<sub>2</sub>を含む混合ガスが挙げられる。COの代わりにC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>等を用いてもよい。）を供給し、加熱する。加熱温度は700に設定した。原料ガスを供給しながら加熱し、1時間～10時間保持し、触媒を介してCNTを成長させた。

#### 【0109】

得られたCNTには触媒が含まれているので、硝酸、塩酸、フッ酸等の酸性溶液に浸漬させて、含まれる触媒を除去した。得られたCNTは平均径が20nm、平均長さが20μmであった。

#### 【0110】

##### （4）負極体の作製

上記のようにして得られた多孔質導電性基材と負極活物質と導電材とを結着剤とを用いて、以下の要領で負極を作製した。

#### 【0111】

負極活物質とCNTと結着剤であるポリアクリル酸（和光純薬工業（株）製、平均分子量15万）とを、重量比90：5：5の割合で混合し、ペ－ストとし、上記の3種類の炭素基材に充填した。200℃で12時間乾燥した。その後、圧延し、厚さ250μm、成型体の多孔度を20%とし、直径4mm、厚さ250μmのペレット状の成形体を負極とした。

#### 【0112】

##### （5）正極の作製

二酸化マンガんと、水酸化リチウムとを、モル比で2：1の割合で混合し、混合物を空气中で400℃で12時間焼成し、マンガン酸リチウムを得た。

#### 【0113】

次いで、得られたマンガン酸リチウムと、導電材であるカーボンブラックと、結着剤であるフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン）とを、重量比88：6：6の割合で混合し、正極合剤を得た。結着剤は水性ディスパージョンの状態で使用した。この正極合剤を、直径4mm、厚さ1.0mmのペレット状に成形し、その後、ペレット状の正極を250℃で12時間乾燥した。

#### 【0114】

##### （6）コイン型電池の作製

図1に示すような外径6.8mm、厚み2.1mmの寸法を有するコイン型の非水電解質二次電池を作製した。

#### 【0115】

正極缶2は、正極端子を兼ねており、耐食性に優れたステンレス鋼からなる。負極缶6は、負極端子を兼ねており、正極缶2と同じステンレス鋼からなる。ガスケット5は、正極缶2と負極缶6を絶縁しており、ポリプロピレン製である。正極缶2および負極缶6とガスケット5との接する面には、ピッチが塗布されている。ペレット状の負極合剤は負極4であり、正極合剤は正極1である。

#### 【0116】

ポリエチレン製の不織布からなるセパレータ3を上記で得た正極1と負極4との間に配した。また、負極4とセパレータ3の間には金属リチウム8（厚さ200μm）を配した。

#### 【0117】

電解液7には有機溶媒として、体積比でPC：EC：DME＝1：1：1の混合溶媒を電解質には1mol/LのLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を用いた。

#### 【0118】

##### （比較例1）

表1に示すとおり、実施例1のTi-Si合金に対して、多孔質導電性基材を用いない（負極活物質とCNTと結着剤のみからなる）場合と、CNTを用いない（負極活物質と多孔質導電性基材と結着剤のみからなる）場合とについて検討した。それぞれ使用した多

10

20

30

40

50

孔質導電性基材と導電材は実施例 1 と同様とした。

【 0 1 1 9 】

( 電池の評価 )

2 0 に設定した恒温槽の中で、実施例 1 および比較例 1 の各電池について定電流充放電を、充電電流 2 C ( 1 C は 1 時間率電流 )、放電電流 0 . 2 C で、電池電圧 2 . 0 V ~ 3 . 3 V の範囲で 2 0 0 サイクル繰り返した。

【 0 1 2 0 】

その際、2 サイクル目の放電容量を初回放電容量として求めた。また、2 サイクル目の放電容量に対する 2 0 0 サイクル目の放電容量の割合を百分率 ( % ) で求め、容量維持率とした。容量維持率が 1 0 0 ( % ) に近いほどサイクル寿命が優れていることを示す。

10

【 0 1 2 1 】

【 表 1 】

|       | 負極活物質                    | 基材   | 導電材 | 初回放電容量<br>mAh | 200サイクル後の<br>容量維持率 % |
|-------|--------------------------|------|-----|---------------|----------------------|
| 実施例 1 | TiSi2/Si<br>(Si相量は20wt%) | クロス  | CNT | 6             | 95                   |
|       |                          | フェルト |     | 5.9           | 90                   |
|       |                          | ペーパー |     | 5.9           | 90                   |
|       | Ti6Sn5                   | クロス  | CNT | 6             | 95                   |
|       |                          | フェルト |     | 5.9           | 90                   |
|       |                          | ペーパー |     | 5.9           | 90                   |
|       | SiO                      | クロス  | CNT | 6             | 95                   |
|       |                          | フェルト |     | 5.9           | 90                   |
|       |                          | ペーパー |     | 5.9           | 90                   |
|       | SnO                      | クロス  | CNT | 6             | 95                   |
|       |                          | フェルト |     | 5.9           | 90                   |
|       |                          | ペーパー |     | 5.9           | 90                   |
| 比較例 1 | TiSi2/Si<br>(Si相量は20wt%) | なし   | CNT | 6             | 75                   |
|       |                          |      |     | 5.9           | 70                   |
|       |                          |      |     | 5.9           | 70                   |
|       | TiSi2/Si<br>(Si相量は20wt%) | クロス  | なし  | 6             | 75                   |
|       |                          | フェルト |     | 5.9           | 70                   |
|       |                          | ペーパー |     | 5.9           | 70                   |

20

【 0 1 2 2 】

表 1 から明らかなように、実施例 1 の電池はいずれも比較例 1 の電池に比べて 2 0 0 サイクル目の容量維持率が高いレベルであった。

30

【 0 1 2 3 】

このような効果についての詳しいメカニズムは解っていないが、多孔質導電材基材によって、充放電時の大きな体積膨張や収縮に対しても、電極体のクラックや崩壊を防止し、電極形態を保持できると考えられる。さらに、多孔質導電性基材の平均空孔径よりも径の小さい導電材の働きによって、合金粒子同志の集電ネットワーク機能を維持するという一層の効果を奏するものと考えられる。

【 0 1 2 4 】

( 実施例 2 )

本実施例では、多孔質導電性基材の種類について検討した。表 2 に示すとおり、多孔質導電性基材がニッケル、銅、チタン、ステンレスの場合は発泡体あるいは焼結体を用いた。また、負極活物質には実施例 1 と同じ Ti - Si 合金を用い、導電材としても実施例 1 と同じ CNT を用いた。バインダ - や電極組成比率も実施例 1 と同じであり、電池の作成方法、評価方法も同じである。

40

【 0 1 2 5 】

【表 2】

|      | 基材     | 導電材 | 初回放電容量<br>mAh | 200サイクル後の<br>容量維持率 % |
|------|--------|-----|---------------|----------------------|
| 実施例2 | Ni発泡体  | CNT | 6             | 90                   |
|      | Cu発泡体  |     | 5.9           | 85                   |
|      | Ti発泡体  |     | 6             | 85                   |
|      | SUS発泡体 |     | 5.9           | 90                   |
|      | N焼結体   | CNT | 6             | 90                   |
|      | Cu焼結体  |     | 5.9           | 85                   |
|      | Ti焼結体  |     | 6             | 85                   |
|      | SUS焼結体 |     | 5.9           | 90                   |
| 比較例2 | なし     | CNT | 6             | 75                   |
|      |        |     | 5.9           | 70                   |
|      |        |     | 5.9           | 70                   |
|      | Ni発泡体  | なし  | 6             | 75                   |
|      | N焼結体   |     | 5.9           | 70                   |

10

## 【0126】

また、比較例についても表2に示される負極活物質と基材、負極活物質と導電材という  
場合について検討した。

20

## 【0127】

なお、それぞれの金属発泡体の製造方法としては、ここでは、発泡ウレタン樹脂へそれ  
ぞれの金属粉末（平均粒径 1  $\mu\text{m}$ 以下）を含むスラリーを塗着した後、500にて熱  
処理して得ることができる。

## 【0128】

市販されている代表的な例としては住友電工（株）製 商品名セルメットを発泡ニッケ  
ル基材として挙げる事が出来る。

## 【0129】

また、金属の焼結体としては、金属微粒子（平均粒径 1  $\mu\text{m}$ 以下）を成型し多孔質化  
した後、熱処理を行って得ることができる。

30

## 【0130】

表2から明らかなように、実施例2の電池はいずれも比較例2の電池に比べて200サ  
イクル目の容量維持率が高いレベルであり、作用についても実施例1と同様なメカニズム  
であると推定できる。

## 【0131】

また、この結果は、発泡体や焼結金属に限らず、三次元的に多孔を有する導電性基材で  
あれば、同様の効果を得られることは言うまでもない。

## 【0132】

（実施例3）

本実施例では、導電材について、特に、粒子状、繊維状の炭素について検討した。

40

## 【0133】

表3に示されるように、粒子状炭素としては 市販のアセチレンブラック、ケッチェン  
ブラックを使用し、繊維状炭素としてはカ-ボンナノチューブ（CNT）、カ-ボンナノ  
ファイバ-（CNF）を合成して使用した。CNTの合成方法は実施例1と同様である。  
また、CNFの合成方法は、この合成方法の中で、熱処理温度を1000として得た。

## 【0134】

得られたCNTの平均径は20nm、平均長さは20 $\mu\text{m}$ であり、CNFの平均径は2  
0nm、平均長さは20 $\mu\text{m}$ であった。

## 【0135】

50

また、負極活物質には実施例 1 と同じ T i - S i 合金を用い、バインダ - や電極組成比、電池の作成方法、評価方法も実施例 1 と同様とした。

【 0 1 3 6 】

【 表 3 】

|      | 基材    | 導電材 | 初回放電容量<br>mAh | 200サイクル後の<br>容量維持率 % |
|------|-------|-----|---------------|----------------------|
| 実施例3 | Cペーパー | AB  | 6             | 85                   |
|      |       | KB  | 5.9           | 85                   |
|      |       | CNT | 6             | 95                   |
|      |       | CNF | 5.9           | 95                   |

10

【 0 1 3 7 】

表 3 から明らかなように、実施例 3 の電池は、200 サイクル目の容量維持率が高くなったが、この作用についても実施例 1 と同様なメカニズムであると推定できる。

【 0 1 3 8 】

また、この結果は、基材として、炭素のクロス、フェルトの場合においても同様の効果を得られることは言うまでもない。

【 0 1 3 9 】

( 実施例 4 )

本実施例では、導電材について、特に、粒子状、繊維状の金属（ニッケル、銅、チタン、ステンレス）について検討した。

20

【 0 1 4 0 】

それぞれ粒子状金属の平均径は 50 nm であり、繊維状金属の平均繊維径は 20 nm、平均繊維長は 20 μm であった。

【 0 1 4 1 】

また、負極活物質には実施例 1 と同じ T i - S i 合金を用い、バインダ - や電極組成比、電池の作成方法、評価方法も実施例 1 と全く同じである。

【 0 1 4 2 】

【 表 4 】

|      | 基材    | 導電材 |    | 初回放電容量<br>mAh | 200サイクル後の<br>容量維持率 % |
|------|-------|-----|----|---------------|----------------------|
| 実施例4 | Cペーパー | Ni  | 粉  | 5.8           | 80                   |
|      |       |     | 繊維 | 5.9           | 85                   |
|      |       | Ti  | 粉  | 5.8           | 80                   |
|      |       |     | 繊維 | 5.8           | 85                   |
|      |       | Cu  | 粉  | 5.8           | 80                   |
|      |       |     | 繊維 | 5.8           | 85                   |
|      |       | SUS | 粉  | 5.8           | 80                   |
|      |       |     | 繊維 | 5.8           | 85                   |

30

【 0 1 4 3 】

表 4 から明らかなように、実施例 4 の電池は、200 サイクル目の容量維持率が高くなったが、この作用についても実施例 1 と同様なメカニズムであると推定できる。

40

【 0 1 4 4 】

またこの結果は、基材として炭素のクロス、フェルトを用いた場合においても同様の効果を得られることは言うまでもない。

【 0 1 4 5 】

( 実施例 5 )

本実施例では、多孔質導電性基材（炭素）の平均空孔径と粒子状導電材（炭素）の平均径について詳細に検討した。

【 0 1 4 6 】

50

多孔質導電性基材（炭素）の平均空孔径が  $0.5 \sim 150 \mu\text{m}$  と粒子状導電材（炭素）の径が  $1 \sim 150 \text{nm}$  について検討した。

【0147】

また、負極活物質には実施例1と同じTi-Si合金を用い、バインダ-や電極組成比率、電池の作成方法、評価方法も実施例1と全く同じである。

【0148】

【表5】

|      | Cペーパー<br>平均孔径<br>$\mu\text{m}$ | 導電材平均径<br>$\text{nm}$ | 初回放電容量<br>$\text{mAh}$ | 200サイクル後の<br>容量維持率 % |
|------|--------------------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|
| 実施例5 | 0.5                            | 20                    | 5.8                    | 60                   |
|      | 1                              |                       | 5.9                    | 85                   |
|      | 5                              |                       | 5.8                    | 80                   |
|      | 20                             |                       | 5.8                    | 85                   |
|      | 50                             |                       | 5.8                    | 80                   |
|      | 100                            |                       | 5.8                    | 85                   |
|      | 150                            |                       | 5.8                    | 60                   |
|      | 20                             | 1                     | 5.8                    | 60                   |
|      |                                | 5                     | 5.9                    | 85                   |
|      |                                | 10                    | 5.8                    | 80                   |
|      |                                | 20                    | 5.8                    | 85                   |
|      |                                | 50                    | 5.8                    | 80                   |
|      |                                | 100                   | 5.8                    | 85                   |
|      |                                | 150                   | 5.8                    | 60                   |

10

20

【0149】

表5から明らかなように、実施例5の電池の中で、多孔質導電性基材（炭素）の平均空孔径が  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  の範囲でより優れたサイクル特性を示した。同様に導電材の平均径としては、 $5 \sim 100 \text{nm}$  の範囲でより優れたサイクル特性を示した。

【0150】

平均空孔径が  $1 \mu\text{m}$  より小さい場合には、空孔内に充填されるべき負極活物質の粒径を少なくとも  $1 \mu\text{m}$  より小さくする必要がある。充電時の膨張を考慮すればさらに小さな負極活物質を用いる必要がある。このような過度に微細な粒子を活物質に使用することは、その粉碎などの微細加工が煩雑や高コストになるばかりではなく、活物質の非表面積が過度に大きくなり、粒子間界面抵抗の増大や電解液との副反応の増加など、電池性能や電池信頼性を損なう恐れが大きい。

30

【0151】

一方、平均空孔径が  $100 \mu\text{m}$  より大きい場合には、充填された活物質粒子から見ると、集電バスまでの距離が遠く、効率的な集電ネットワークを構成するには不向きである。その結果、多孔質導電性基材の平均空孔径は  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  の程度が、適度な範囲であると考えられる。

40

【0152】

また、粒子状導電材の平均直径が  $5 \text{nm}$  より小さい場合には、過度に小さな導電材となり、見かけ密度が小さいので、電極内での体積効率が悪く、しかも、導電材粒子間の接触抵抗が大きい恐れがある。一方、粒子状導電材の平均直径が  $100 \text{nm}$  より大きい場合には、基材の空孔や負極活物質間の隙間空間をうまく利用して集電ネットワークを作ることが困難な状態となると思われる。

【0153】

（実施例6）

本実施例では、繊維状導電材（CNT）の平均径が  $1 \sim 70 \text{nm}$ 、平均長さが  $0.01$

50

～ 70  $\mu\text{m}$ について検討した。

【0154】

また、負極活物質には実施例1と同じTi-Si合金を用い、バインダ-や電極組成比率、電池の作成方法、評価方法も実施例1と同様とした。

【0155】

【表6】

|      | Cペーパー<br>平均孔径<br>$\mu\text{m}$ | 導電材平均径<br>$\text{nm}$ | 導電材平均長<br>$\mu\text{m}$ | 200サイクル後の<br>容量維持率 % |
|------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------|
| 実施例6 | 50                             | 20                    | 0.01                    | 60                   |
|      |                                |                       | 0.1                     | 85                   |
|      |                                |                       | 0.5                     | 80                   |
|      |                                |                       | 2                       | 85                   |
|      |                                |                       | 20                      | 80                   |
|      |                                |                       | 50                      | 85                   |
|      |                                |                       | 70                      | 60                   |
|      | 50                             | 1                     | 20                      | 60                   |
|      |                                | 5                     |                         | 85                   |
|      |                                | 10                    |                         | 80                   |
|      |                                | 20                    |                         | 85                   |
|      |                                | 30                    |                         | 80                   |
|      |                                | 50                    |                         | 85                   |
|      |                                | 70                    |                         | 60                   |

10

20

【0156】

表6から明らかなように、実施例6の電池の中で、CNTの平均径が5～50nm、平均長が0.05～50 $\mu\text{m}$ の範囲でより優れたサイクル特性を示した。

【0157】

さらに、前記多孔質導電性基材平均空孔径が1～100 $\mu\text{m}$ であり、前記繊維状導電材の平均直径が5～50nm、長さが0.05～50 $\mu\text{m}$ であっても良い。

30

【0158】

前記繊維状導電材の径の作用については、上記と同じ理由と考えられる。一方、繊維状導電材の長さが0.05nmより小さい場合には負極活物質粒子間や基材との橋渡し役を十分に果たすことが難しい。また、50 $\mu\text{m}$ より大きい場合には、基材の空孔や負極活物質間の隙間空間をうまく利用して集電ネットワークを作ることが困難な状態となると考えられる。

【0159】

(実施例7)

本実施例では、負極体の多孔度について、詳細に検討した。

【0160】

負極活物質には実施例1と同じTi-Si合金を用い、バインダ-や電極組成比率、電池の作成方法、評価方法も実施例1と同様とした。

40

【0161】

【表 7】

|      | Cペーパー<br>平均孔径<br>$\mu\text{m}$ | 導電材平均径<br>$\text{nm}$ | 導電材平均長<br>$\mu\text{m}$ | 成型体の多孔度<br>% | 200サイクル後の<br>容量維持率 % |
|------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------|----------------------|
| 実施例7 | 50                             | 20                    | 2                       | 2            | 60                   |
|      |                                |                       |                         | 5            | 90                   |
|      |                                |                       |                         | 10           | 90                   |
|      |                                |                       |                         | 20           | 95                   |
|      |                                |                       |                         | 30           | 95                   |
|      |                                |                       |                         | 50           | 90                   |
|      |                                |                       |                         | 70           | 60                   |

10

## 【0162】

表 7 に示されるとおり、多孔度が 5 ～ 50 % の範囲でより優れたサイクル特性を示した。

## 【0163】

多孔度が 5 % より小さい場合には、電解液が充分には反応界面に満たされず、かつ、充電時の負極活物質の膨張体積を吸収することが困難になる。

## 【0164】

また、50 % より大きい場合には、上記の電解液と体積膨張に見合う体積としては過剰に大きく、その結果、各粒子間や基材との集電ネットワークの構築が不十分な状態となり易いと考えられる。

20

## 【0165】

このように、電極の形態を保持する多孔質導電性基材と、前記多孔質導電性基材の平均孔径より径の小さい導電材と、Si および Sn からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含有する合金あるいは化合物とを有する成型体を構成することによって、サイクル特性に優れた負極を得ることが出来ることがわかった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0166】

本発明は、特に、携帯電話、デジタルカメラ等の各種電子機器の主電源およびメモリーバックアップ用電源として最適な非水電解質二次電池を提供するものであり、さらに、高い電気容量が要求されるとともに、充放電を行う場合にも優れたサイクル特性が要求される用途に対しても、かつ、過放電保存後の容量回復性にも優れた非水電解質二次電池を提供するものである。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0167】

【図 1】本発明の非水電解質二次電池の一例であるコイン型電池の断面図

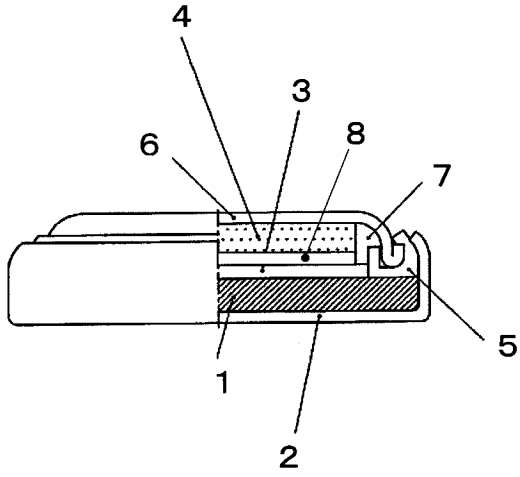
## 【符号の説明】

## 【0168】

- 1 正極
- 2 正極缶
- 3 セパレ - タ
- 4 負極
- 5 ガスケット
- 6 負極缶

40

【図 1】



## フロントページの続き

|                               |  |              |   |            |
|-------------------------------|--|--------------|---|------------|
| (51)Int.Cl.                   |  | F I          |   | テーマコード(参考) |
| <b>H 0 1 M 4/66 (2006.01)</b> |  | H 0 1 M 4/66 | A |            |
| <b>H 0 1 M 4/80 (2006.01)</b> |  | H 0 1 M 4/80 | C |            |

(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

F ターム(参考) 5H017 AA03 CC05 EE04 EE05 EE06 HH02 HH03  
 5H029 AJ05 AK02 AK03 AK05 AL01 AL02 AL11 AM02 AM03 AM04  
 AM05 AM07 BJ03 DJ07 DJ08 DJ13 DJ15 DJ16 EJ01 EJ04  
 HJ02 HJ06 HJ09  
 5H050 AA07 BA16 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB01 CB02  
 CB11 DA03 DA04 DA06 DA07 DA10 EA02 EA03 EA04 EA08  
 FA16 FA17 HA02 HA06 HA09