

(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2014-186992

(P2014-186992A)

(43) 公開日 平成26年10月2日 (2014. 10. 2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/38 (2006.01)	H O 1 M 4/38 Z	5 E 0 7 8
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M 4/62 Z	5 H 0 5 0
H O 1 M 4/134 (2010.01)	H O 1 M 4/134	
H O 1 G 11/22 (2013.01)	H O 1 G 9/00 3 O 1 A	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2013-170145 (P2013-170145)	(71) 出願人	000180070 山陽特殊製鋼株式会社
(22) 出願日	平成25年8月20日 (2013. 8. 20)		兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3 0 0 7 番地
(31) 優先権主張番号	特願2013-29846 (P2013-29846)	(74) 代理人	100074790 弁理士 椎名 彊
(32) 優先日	平成25年2月19日 (2013. 2. 19)	(72) 発明者	廣野 友紀 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3 0 0 7 番地 山陽特殊製鋼株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	久世 哲嗣 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3 0 0 7 番地 山陽特殊製鋼株式会社内
		(72) 発明者	仮屋 哲朗 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3 0 0 7 番地 山陽特殊製鋼株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電デバイス用 S i 系合金負極材料およびそれを用いた電極

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、組織の微細化、優れたイオン伝導性と電子伝導性、応力緩和効果を高める成分系の制御と S i 相や金属間化合物相の結晶子サイズを制御することで、優れた電池特性を得られる S i 系合金負極材料および電極を提供する。

【解決手段】 充放電時にリチウムイオンの移動が伴う蓄電デバイス用 S i 系合金からなる

る負極材料であって、前記 S i 系合金からなる負極材料が、S i からなる S i 主要相と

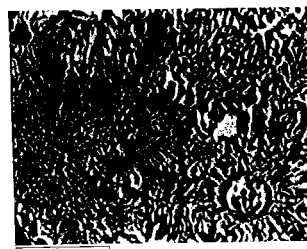
S i と S i 以外的一种以上の元素からなる化合物相を有し、前記化合物相が、S i と C r、あるいは S i と C r と T i からなる相を含んでなる相を有し、前記 S i 主要相の S i 結晶子サイズが 3 0 n m 以下であり、かつ、S i と C r、あるいは S i と C r と T i からなる化合物相の結晶子サイズが 4 0 n m 以下であることを特徴とする蓄電デバイス用 S i 系合金からなる負極材料。

【選択図】 図 3

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

充放電時にリチウムイオンの移動が伴う蓄電デバイス用 S i 系合金からなる負極材料であって、前記 S i 系合金からなる負極材料が、S i からなる S i 主要相と S i と S i 以外の一種以上の元素からなる化合物相を有し、前記化合物相が、S i と C r、あるいは S i と C r と T i からなる相を含んでなる相を有し、前記 S i 主要相の S i 結晶子サイズが 30 nm 以下であり、かつ、S i と C r、あるいは S i と C r と T i からなる化合物相の結晶子サイズが 40 nm 以下であることを特徴とする蓄電デバイス用 S i 系合金からなる負極材料。

【請求項 2】

請求項 1 に記載した蓄電デバイス用 S i 系合金からなる負極材料において、前記 S i 系合金からなる負極材料の C r と T i の合計含有量が 12 ~ 21 at. % 含み、C r と T i の比率である $C r \% / (C r \% + T i \%)$ が 0.15 ~ 1.00 の範囲であることを特徴とする蓄電デバイス用 S i 系合金からなる負極材料。

【請求項 3】

請求項 1 ~ 2 に記載した蓄電デバイス用 S i 系合金からなる負極材料の前記化合物相に、C u、V、M n、F e、N i、N b、Z n、A l からなる群から選択される少なくとも一種以上の元素を含み、合計含有量が 0.05 at. % ~ 5 at. % であることを特徴とする蓄電デバイス用 S i 系合金からなる負極材料。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載した蓄電デバイス用 S i 系合金からなる負極材料の前記化合物相に、M g、B、P、G a からなる群から選択される少なくとも一種以上の元素を含み、合計含有量が 0.05 at. % ~ 5 at. % であることを特徴とする蓄電デバイス用 S i 系合金からなる負極材料。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載した蓄電デバイス用 S i 系合金からなる負極材料を用いた電極において、特にポリイミド系バインダーを含むことを特徴とする蓄電デバイス用 S i 系合金からなる負極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池やハイブリットキャパシタ、全固体リチウムイオン二次電池など、充放電時にリチウムイオンの移動を伴う蓄電デバイスの導電性に優れる S i 系合金負極材料およびそれを用いた電極に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯機器の普及に伴い、リチウムイオン電池を中心とした高性能二次電池の開発が盛んに行われている。さらに、自動車用や家庭用定置用蓄電デバイスとしてリチウムイオン二次電池やその反応機構を負極に適用したハイブリットキャパシタの開発も盛んになっている。それらの蓄電デバイスの負極材料としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出することができる、天然黒鉛や人造黒鉛、コークスなどの炭素質材料が用いられている。しかし、これらの炭素質材料はリチウムイオンを炭素面間に挿入するため、負極に用いた際の理論容量は 372 mAh / g が限界であり、高容量化を目的とした炭素質材料に代わる新規材料の探索が盛んに行われている。

【0003】

一方、炭素質材料に代わる材料として、S i が注目されている。その理由は、S i は $L i_{22} S i_5$ で表される化合物を形成して、大量のリチウムを吸蔵することができるため、炭素質材料を使用した場合に比較して負極の容量を大幅に増大でき、結果としてリチウムイオン二次電池やハイブリットキャパシタ、全固体電池の蓄電容量を増大することができる可能性を持っているためである。

【 0 0 0 4 】

しかし、S i を単独で負極材として使用した場合には、充電時にリチウムと合金化する際の膨張と、放電時にリチウムと脱合金化する際の収縮との繰返しによって、S i 相が微粉化されて、使用中に電極基板からS i 相が脱落したり、S i 相間の電気伝導性が取れなくなるなどの不具合が生じるために、蓄電デバイスとしての寿命が極めて短いといった課題があった。

【 0 0 0 5 】

また、S i は炭素質材料や金属系材料に比べて電気伝導性が悪く、充放電に伴う電子の効率的な移動が制限されているため、負極材としては炭素質材料など導電性を補う材料と組合せて使用されるが、その場合でも特に初期の充放電や高効率での充放電特性も課題となっている。

10

【 0 0 0 6 】

このようなS i 相を負極として利用する際の欠点を解決する方法として、S i などの親リチウム相の少なくとも一部を、S i と遷移金属に代表される金属との金属間化合物で包囲した材料やその製造方法が、例えば、特開 2 0 0 1 - 2 9 7 7 5 7 号公報（特許文献 1）や特開平 1 0 - 3 1 2 8 0 4 号公報（特許文献 2）に提案されている。

【 0 0 0 7 】

また、別の解決方法として、S i 相を含む活物質の相をリチウムと合金化しないC u などの導電性材料で被覆した電極やその製造方法が、例えば、特開 2 0 0 4 - 2 2 8 0 5 9 号公報（特許文献 3）や特開 2 0 0 5 - 4 4 6 7 2 号公報（特許文献 4）に提案されている。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 1 - 2 9 7 7 5 7 号公報

【 特許文献 2 】 特開平 1 0 - 3 1 2 8 0 4 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 4 - 2 2 8 0 5 9 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 5 - 4 4 6 7 2 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

30

【 0 0 0 9 】

しかしながら、上述した活物質の相をC u などの導電性材料で被覆する方法では、S i 相を含む活物質を電極に形成する工程の前または後に、C u めっきなどの方法で被覆する必要があり、また、被覆膜厚の制御など工業的に手間がかかるという問題がある。

また、S i などの親リチウム相の少なくとも一部を金属間化合物で包囲した材料は、溶融後の凝固プロセス中に親リチウム相と金属間化合物が形成されるため、工業的に好ましいプロセスといえるが、それだけでは十分な充放電サイクル特性が得られないといった問題がある。

【 0 0 1 0 】

そこで、本発明が解決しようとする課題は、S i 系合金中のS i 相や金属間化合物相の化学組成、構造、組織の大きさ等を高位に制御することで、リチウムイオン二次電池やハイブリットキャパシタ、全固体電池など、充放電時にリチウムイオンの移動を伴う蓄電デバイスに関し、充放電特性に優れるS i 系合金負極材料を提案することである。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

上述のような問題を解消するために、発明者らは鋭意開発を進めた結果、組織の微細化、優れたイオン伝導性と電子伝導性、応力緩和効果を高める成分系の制御とS i 相や金属間化合物相の結晶子サイズを制御することで、優れた電池特性が得られるS i 系合金負極材料を見出した。

【 0 0 1 2 】

50

そこで、本発明の課題を解決するための手段として、請求項1の手段では、充放電時にリチウムイオンの移動が伴う蓄電デバイス用Si系合金からなる負極材料であって、前記Si系合金からなる負極材料が、SiからなるSi主要相とSiとSi以外の一種以上の元素からなる化合物相を有し、前記化合物相が、SiとCr、あるいはSiとCrとTiからなる相を含んでなる相を有し、前記Si主要相のSi結晶子サイズが30nm以下であり、かつ、SiとCr、あるいはSiとCrとTiからなる化合物相の結晶子サイズが40nm以下であることを特徴とする蓄電デバイス用Si系合金からなる負極材料である。

【0013】

請求項2の手段では、請求項1に記載した蓄電デバイス用Si系合金からなる負極材料において、前記Si系合金からなる負極材料のCrとTiの合計含有量が12~21at.%含み、CrとTiの比率である $Cr\% / (Cr\% + Ti\%)$ が0.15~1.00の範囲であることを特徴とする蓄電デバイス用Si系合金からなる負極材料である。

【0014】

請求項3の手段では、請求項1~2に記載した蓄電デバイス用Si系合金からなる負極材料の前記化合物相に、Cu、V、Mn、Fe、Ni、Nb、Zn、Alからなる群から選択される少なくとも一種以上の元素を含み、合計含有量が0.05at.%~5at.%であることを特徴とする蓄電デバイス用Si系合金からなる負極材料である。

【0015】

請求項4の手段では、請求項1~3のいずれか1項に記載した蓄電デバイス用Si系合金からなる負極材料の前記化合物相に、Mg、B、P、Gaからなる群から選択される少なくとも一種以上の元素を含み、合計含有量が0.05at.%~5at.%であることを特徴とする蓄電デバイス用Si系合金からなる負極材料。

【0016】

請求項5の手段では、請求項1~4のいずれか1項に記載した蓄電デバイス用Si系合金からなる負極材料を用いた電極において、特にポリイミド系バインダーを含むことを特徴とする蓄電デバイス用Si系合金からなる負極である。

【発明の効果】

【0017】

本発明合金においてCrはSi相と微細共晶組織の形成に有効な Si_2Cr を生成する必須元素であり、TiはCrに置換し Si_2Cr の格子定数を増加させ、リチウムイオン伝導性を高めると推測される。さらに、Si相が結晶子サイズ30nm以下に、またSiとCrの化合物相、SiとCrとTiの化合物相の結晶子サイズが、40nm以下とすることで、Siへのリチウムの吸蔵・放出時の体積膨張により生じる応力の緩和、Siの微粉化による電氣的孤立を防ぐ役割を果たし、優れた充放電サイクル特性が得られる。

【0018】

また、前記蓄電デバイス用Si系合金負極材料の化学成分の制御することで、優れた充放電サイクル特性が得られる。SiとCr、あるいはSiとCrとTiからなる相のCrとTiの合計含有量が12~21at.%含み、 $Cr\% / (Cr\% + Ti\%)$ が0.15~1.00の範囲に制御した場合に、その効果が大きい。

【0019】

また、蓄電デバイス用Si系合金負極材料のSiとCr、SiとCrとTi試料にCu、V、Mn、Fe、Ni、Nb、Pd、Zn、Alといった添加元素を一種以上、合計量が0.05at.%~5at.%含み、結晶子サイズを制御することで、化合物相が微細Si相の周囲を取り囲み、Siの微粉化、Siへのリチウムの吸蔵・放出時の体積膨張により生じる応力を緩和し、電極の崩壊、Siの電氣的孤立を防ぐ役割を果たす。これらの蓄電デバイス用Si系合金負極材料を用いた電極において、特に結合力の高いポリイミドバインダーを含んだ場合、優れた電池特性が提供される。

【0020】

また、蓄電デバイス用Si系合金負極材料のSiとCr、SiとCrとTi試料に、M

10

20

30

40

50

g、B、P、Gaといった添加元素を一種以上、合計量が0.05at.%~5at.%含有し、結晶子サイズを制御することで、化合物相が微細Si相の周囲を取り囲み、Siの微粉化、Siへのリチウムの吸蔵・放出時の体積膨張により生じる応力を緩和し、電極の崩壊、Siの電氣的孤立を防ぐ役割を果たす。また、B添加によるP型半導体構造をとることで、Siの電気伝導性の向上の役割を果たす。P添加によるN型半導体構造をとることで、Siの電気伝導性の向上の役割を果たす。これらの蓄電デバイス用Si系合金負極材料を用いた電極において、特に結合力の高いポリイミドバインダーを含んだ場合、優れた電池特性が提供される。

【0021】

以上述べたように、本発明は高容量かつ繰り返し充放電時のサイクル特性に優れた蓄電デバイス用Si系合金負極材料を提供できる極めて優れた効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】Si-Si₂Cr共晶合金の断面のSEM画像を示す図である。

【図2】Cr/Ti比を変化させたSi-Si₂Cr共晶合金のXRDである。

【図3】CrとTiの合計量を変化させたSi-Si₂Cr共晶合金のSEM画像を示す図である。(a)はCrとTiの合計量が17%の場合、(b)はCrとTiの合計量が19%の場合

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下に、本発明について詳細に説明する。

リチウムイオン二次電池の充放電容量はリチウムの移動量で決まってくる。リチウムを多量に吸蔵・放出できる物質が求められている。そこで、負極材料にはリチウム金属を使用すれば一番効率が良いのだが、充放電に伴うデンドライドの形成により引き起こされる電池の発火など安全性に問題がある。そこで、現在はリチウムをより多く吸蔵・放出できる合金の研究が進んでおり、それら合金の中でもSiは多量にリチウムを吸蔵・放出できる物質として有望視されている。そのため、合金相の主要相としてSiを採用する。

【0024】

しかし、Siはリチウムの吸蔵・放出時に約400%もの体積膨張を引き起こすため、電極からSiが剥離・脱落したり、Siが集電体との接触を保てなくなることで、サイクルに伴う充放電容量の急激な低下が起こる。また、SiはSi相サイズが大きすぎると、内部のSi相までリチウムと反応せずに、Siのリチウムと反応しやすい表層から膨張し、亀裂が生じ、次に内部の未反応Si相が膨張し、また亀裂が生じるといったことを繰り返すSiの微粉化が引き起こされる。これにより、電極からSiが剥離・脱落したり、Siが集電体との接触を保てなくなることで、サイクルに伴う充放電容量の急激な低下が起こる。

【0025】

本発明における特徴は、共晶合金を得るための添加元素としてCrを用いたことである。図1は、本発明に係るSi-Si₂Crの共晶合金の走査型電子顕微鏡写真による断面組織図で、黒い相がSi相、白い相がSi₂Cr相である。この図1に示す通り、Si相およびCrSi₂相ともに極めて微細である。なお、FeやVなど他の元素と比較し、Cr添加が極端に微細な共晶組織となり、充放電特性にも優れる原因については、以下のことが推測される。

【0026】

Si相と珪化物の共晶を得るために必要な添加元素量は元素の種類により決まっており、例えばFeの場合は26.5%、Vの場合は3%の添加が必要である。なお、これらはいずれもSiと添加元素の状態図から読み取ることができる。ここで、共晶を得るためにFeのように比較的多くの添加量が必要な場合は必然的に珪化物の量が多くなり粗大化しやすく、Liを吸蔵・放出するSi相の割合が低下し、高い放電容量が得られない。

【0027】

10

20

30

40

50

一方、Vのように極端に少ない添加量で共晶となる場合、共晶組織中の珪化物の割合が少なく、必然的にSi相が粗大化しやすくなり、充放電時のSi相の体積変化を制御する珪化物の効果が得られない。一方、Crは共晶となる添加量がこれらの中間であり、Si相および珪化物の両者が微細になると考えられる。したがって、Si-Si₂Cr共晶合金は高い放電容量と優れたサイクル寿命を兼備することができる。

【0028】

また、Crの一部をTiで置換することにより、さらに、充放電特性を改善できる。発明者は、Si-Si₂Cr共晶合金において、CrをTiに置換する検討を詳細に行った結果、TiはSi₂CrのCrに置換され、その結晶構造を変化させることなく格子定数を増加させると考えられた。

10

【0029】

図2は、Cr/Ti比を変化させたSi-Si₂Cr共晶合金のX線回折を示す図である。この図に示すように、Crの一部をTiに置換することにより、Si₂Crは結晶構造を変化させることなく回折ピーク位置が低角度側にシフトしており、格子定数が増加しているものと考えられる。

【0030】

本発明におけるCrへのTi置換によるSi₂Crの格子定数増加は、珪化物中のLiの通過をスムーズにし、これに伴う体積変化を軽減する役割を果たしている可能性が推測される。このように、Siと珪化物の共晶系合金をリチウムイオン電池負極活物質に利用する検討で、珪化物の構造にまで踏み込んだ研究はこれまでにほとんど見られない。

20

【0031】

上記SiとCr、SiとCrとTiの共晶組織に加えて、結晶子サイズを制御することで、さらにリチウムイオン二次電池特性の改善が見込まれる。SiはSi相サイズが大きすぎると、内部のSi相までリチウムと反応せずに、Siのリチウムと反応しやすい表層から膨張し、亀裂が生じ、次に内部の未反応Si相が膨張し、また亀裂が生じるといったことを繰り返すSiの微粉化が引き起こされる。これにより、電極からSiが剥離・脱落したり、Siが集電体との接触を保てなくなること、サイクルに伴う充放電容量の急激な低下が起こる。このことから、微粉化が起こらないサイズまで微細組織にする必要があり、前記リチウムイオン二次電池用負極材料のSi相の結晶子サイズを30nm以下に制御するのが好ましい。より好ましくは、25nm以下であることが望ましい。特に、好ましくは10nm以下であることが望ましい。

30

【0032】

Si相の結晶子サイズの制御については、上記に定めた成分の制御に加えて、原料粉末を溶解した後の凝固時の冷却速度の制御によって可能である。製造方法としては、水アトマイズ、単ロール急冷法、双ロール急冷法、ガスアトマイズ法、ディスクアトマイズ法、遠心アトマイズ等があるが、この限りではない。また、上記プロセスで冷却効果が不十分な場合、メカニカルミリング等を行うことも可能である。ミリング方法としては、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、アトライタ、振動ボールミル等があるが、この限りではない。

【0033】

また、Si主要相のSi結晶子サイズは、透過型電子顕微鏡(TEM)により直接観察できる。または、粉末X線回折を用いることによって確認することができる。X線源として波長1.54059ÅのCuK α 線を用い、2 θ =20度~80度の範囲で測定を行う。得られる回折スペクトルにおいては、結晶子サイズが小さくなるにつれて、比較的にブロードな回折ピークが観測される。粉末X線回折分析で得られるピークの半値幅から、Scherrerの式を用いて求めることができる($D(\text{nm}) = (K \times \lambda) / (\beta \times \cos \theta)$) D: 結晶子の大きさ、K: Scherrerの定数、 λ : 使用X線管球の波長、 β : 結晶子の大きさによる回折線の広がり、 θ : 回折角)。

40

【0034】

結晶子サイズにおいて、Si主要相のみならず、金属間化合物相の結晶子サイズも重要

50

になる。 Si と Cr 、 Si と Cr と Ti 等の金属間化合物の結晶子サイズを小さくすることで、金属間化合物の降伏応力を高めることや延性、韌性の向上が期待ができるため、膨張等の影響を受けた際に、亀裂の発生等を抑制し、良好なイオン伝導性、電子伝導性を確保できる。また、金属間化合物の結晶子サイズが小さくなることで大きな粒子よりも Si 相とより大きな比表面積で接触し、 Si 相の体積膨張収縮による応力を効率良く吸収・緩和することが可能になる。さらに、 Si 相とより大きな比表面積で接触することで、リチウムイオン伝導性や電子伝導性パスが増え、よりスムーズな充放電反応を行うことが期待される。そのため、結晶子サイズを 40 nm 以下に制御するのが好ましい。より好ましくは、 20 nm 以下であることが望ましい。特に、好ましくは 10 nm 以下であることが望ましい。

10

【0035】

金属間化合物の結晶子サイズにおいても、透過型電子顕微鏡（TEM）により直接観察できる。または、粉末X線回折を用いることによって確認することができる。X線源として波長 1.54059 の $\text{Cu K}\alpha$ 線を用い、 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ の範囲で測定を行う。得られる回折スペクトルにおいては、結晶子サイズが小さくなるにつれて、比較的ブロードな回折ピークが観測される。粉末X線回折分析で得られるピークの半値幅から、Scherrerの式を用いて求めることができる（ $D(\quad) = (K \times \lambda) / (\beta \times \cos \theta)$ ） D ：結晶子の大きさ、 K ：Scherrerの定数、 λ ：使用X線管球の波長、 β ：結晶子の大きさによる回折線の広がり、 θ ：回折角）。金属間化合物の結晶子サイズの制御については、原料粉末を溶解した後の凝固時の冷却速度の制御によって可能である。製造方法としては、水アトマイズ、単ロール急冷法、双ロール急冷法、ガスアトマイズ法、ディスクアトマイズ法、遠心アトマイズ等があるが、この限りではない。また、上記プロセスで冷却効果が不十分な場合、メカニカルミリング等を行うことも可能である。ミリング方法としては、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、アトライタ、振動ボールミル等があるが、この限りではない。

20

【0036】

さらに、 Cr の一部を Ti へ置換する効果については、詳細な原因は不明であるが、次のような意外な利点も見出された。通常の共晶組織は、添加元素量が一点の特異的な組織であり、少しでも添加量が前後に振れると、亜共晶もしくは過共晶合金となり、著しく粗大な初晶が晶出してしまうため、厳密に共晶組織を得るためには、高い製造技術を要する。しかしながら、 Cr の一部を Ti に置換した本発明合金では、 Cr と Ti の合計が約 $12 \sim 21\%$ 程度の広い範囲で微細な組織が得られ、製造ロットにより多少は添加量が前後に振れても極端な組織変化がない。なお、図3は Cr と Ti の合計量を変化させた $\text{Si}-\text{Si}_2\text{Cr}$ 系共晶合金の走査型電子顕微鏡写真による断面組織図である。なお、図3(a)は Cr と Ti の合計量が 17% の場合であり、図3(b)は Cr と Ti の合計量が 19% の場合である。

30

【0037】

Cr と Ti を合計 $12 \sim 21\%$ 含み（ただし Ti が $0\text{ at.}\%$ の場合を含む）、 $\text{Cr}\% / (\text{Cr}\% + \text{Ti}\%)$ が $0.15 \sim 1.00$ の範囲とした理由は、本発明合金において Cr は Si 相と微細共晶組織を形成する Si_2Cr を生成する必須元素であり、 Ti は Cr に置換し Si_2Cr の格子定数を増加させる有効な元素である。その合計量が 12% 未満では亜共晶組織となり粗大な初晶 Si 相を晶出し、 21% を超えると過共晶組織となり粗大な Si_2Cr を晶出し、いずれもサイクル寿命に何らかの影響を及ぼす。また、 $\text{Cr}\% / (\text{Cr}\% + \text{Ti}\%)$ が 0.15 未満では Si_2Cr 相の他に Si_2Ti 相が生成するとともに、 Si 相を粗大化させ、上記同様にサイクル寿命に何らかの影響を及ぼす。したがって、 Cr と Ti の合計において、好ましい範囲は $13 \sim 20$ 、より好ましくは $14 \sim 19$ とした。また、 $\text{Cr}\% / (\text{Cr}\% + \text{Ti}\%)$ の好ましい範囲は、 $0.15 \sim 0.90$ 、より好ましくは $0.20 \sim 0.80$ とした。

40

【0038】

さらに、 Si と金属間化合物を形成する Cr との合金である Si_xCr_y 合金、 Cr 、

50

Tiとの合金である $Si_x(Cr, Ti)_y$ 合金において、 $Si_x(Cr, Ti)_y$ 相の組成が $x > y$ であることが必要である。高容量に欠かせないSi主要相が晶出するのが $x > y$ の時であり、好ましくは $x = 2$ 、 $y = 1$ とする。

【0039】

また、請求項1に記載したリチウムイオン二次電池用負極材料に関して、Cr、Ti以外にもSiと共晶合金を形成し微細Si相が得られること、Siよりも導電性がよく柔軟な金属間化合物を形成するCu、V、Mn、Fe、Ni、Nb、Zn、Alといった添加元素を一種以上を更に含有させることができる。これらの添加により金属間化合物の結晶子サイズを制御することで、化合物相が微細Si相の周囲を取り囲み、Siの微粉化、Siへのリチウムの吸蔵・放出時の体積膨張により生じる応力を緩和し、電極の崩壊、Siの電氣的孤立を防ぐ役割を果たす。

10

【0040】

また、請求項1に記載したリチウムイオン二次電池用負極材料に関して、Cr、Ti以外にもSiと共晶合金を形成し微細Si相が得られること、Siよりも導電性がよく柔軟な金属間化合物を形成するMg、B、P、Gaといった添加元素を一種以上、合計量が0.05at.%～5at.%含有し、結晶子サイズを制御することで、化合物相が微細Si相の周囲を取り囲み、Siの微粉化、Siへのリチウムの吸蔵・放出時の体積膨張により生じる応力を緩和し、電極の崩壊、Siの電氣的孤立を防ぐ役割を果たす。また、B添加によるP型半導体構造をとることで、Siの電気伝導性の向上の役割を果たす。P添加によるN型半導体構造をとることで、Siの電気伝導性の向上の役割を果たす。

20

【0041】

Siの体積膨張収縮により生じる応力緩和等の効果が小さくする効果を付与するには、Cu、V、Mn、Fe、Ni、Nb、Pd、Zn、Alの合計含有量が0.05at.%以上必要であるが、一方、5at.%を超えであるとリチウム不活性元素量が増えるため、充放電容量の低下を引き起こす。このため、Cu、V、Mn、Fe、Ni、Nb、Pd、Zn、Alから少なくとも一種以上含まれる添加元素の合計含有量が0.05at.%～5at.%が望ましい。より好ましくは0.1at.%～3at.%である。他にも同様の効果を狙った、Co、Zr、Pd、Bi、In、Sb、Sn、Moについても、少なくとも一種以上含まれる添加元素の合計含有量を0.05at.%～5at.%とすることが望ましい。

30

【0042】

Siの体積膨張収縮により生じる応力緩和等の効果が小さくする効果を付与するには、Mg、B、P、Gaの合計含有量が0.05at.%以上必要であるが、一方、5at.%を超えであるとリチウム不活性元素量が増えるため、充放電容量の低下を引き起こす。このため、Mg、B、P、Gaから少なくとも一種以上含まれる添加元素の合計含有量が0.05at.%～5at.%が望ましい。より好ましくは0.1at.%～3at.%である。他にも同様の効果を狙ったCo、Zr、Pd、Bi、In、Sb、Sn、Moについても、少なくとも一種以上含まれる添加元素の合計含有量を0.05at.%～5at.%とすることが望ましい。

【0043】

上記リチウムイオン二次電池負極材料を用いることにより、高容量かつ繰り返し充放電時のサイクル特性に優れ、またサイクル初期の充放電効率に優れた電池特性を示す。また、上記リチウムイオン二次電池負極材料を用いた電極において、結合性に優れるポリイミド系バインダーを含むことで、Cu等の集電体との密着性を高め、高容量を保持したまま、充放電サイクル特性を改善する効果が期待される。

40

【実施例】

【0044】

以下、本発明について、実施例により具体的に説明する。
表1～2に示す組成のリチウムイオン二次電池用負極材料粉末を、以下に述べる単ロール急冷法、ガスアトマイズ法等により作製した。単ロール急冷法である液体急冷法について

50

は、所定組成の原料を底部に細孔を設けた石英管内に入れ、Ar 雰囲気中で高周波溶解して溶湯を形成し、この溶湯を回転する銅ロールの表面に出湯した後、銅ロールによる急冷効果により Si 相の結晶子サイズの微細化を図った急冷リボンを作製した。その後、作製した急冷リボンをジルコニア製あるいは SUS 304 製、SUJ 2 製のポット容器内にジルコニアボールあるいは SUS 304 ボール、SUJ 2 ボールとともに Ar 雰囲気中にて密閉し、粒子状に加工することを目的としたミリングを行った。ミリングに関しては、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、アトライタ、振動ボールミル等が挙げられる。

【0045】

ガスアトマイズ法については、所定組成の原料を、底部に細孔を設けた石英坩堝内に入れ、Ar ガス雰囲気中で高周波誘導溶解炉により加熱溶解した後、Ar ガス雰囲気中で、ガス噴射させるとともに出湯させて、急冷凝固することでガスアトマイズ微粉末を得た。ディスクアトマイズ法については、所定組成の原料を、底部に細孔を設けた石英坩堝内に入れ、Ar ガス雰囲気中で高周波誘導溶解炉により加熱溶解した後、Ar ガス雰囲気中で、40000~60000 r.p.m. の回転ディスク上に出湯させて、急冷凝固することでディスクアトマイズ微粉末を得た。その後、作製したアトマイズ微粉末をジルコニア製あるいは SUS 304 製、SUJ 2 製のポット容器内にジルコニアボールあるいは SUS 304 ボール、SUJ 2 ボールとともに Ar 雰囲気中にて密閉し、メカニカルミリングにより粉末化し、結晶子サイズの制御を行った。メカニカルミリングに関しては、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、アトライタ、振動ボールミル等が挙げられる。メカニカルミリングによる処理では、ミリング時間や回転数等を設定することで、急冷凝固を利用したアトマイズ粉末の Si 結晶子サイズや金属間化合物の結晶子サイズを制御することができる。

【0046】

以下、具体的な負極作製方法について述べる。

上記負極の単極での電極性能を評価するために、対極にリチウム金属を用いた、いわゆる二極式コイン型セルを用いた。まず、負極活物質 (Si-Cr-Ti など)、導電材料 (アセチレンブラック)、結着材料 (ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン等) を電子天秤で秤量し、分散液 (N-メチルピロリドン) と共に混合スラリー状態とした後、集電体 (Cu 等) 上に均一に塗布した。塗布後、真空乾燥機で減圧乾燥し溶媒を蒸発させた後、必要に応じてロールプレスした後、コインセルにあった形状に打ち抜いた。対極のリチウムも同様に金属リチウム箔をコインセルにあった形状に打ち抜いた。前記スラリー塗布電極の真空乾燥において、ポリイミド結着材料使用時は性能を十分に発揮するため 200 以上の温度で乾燥した。ポリフッ化ビニリデン等使用時は約 160 の温度で乾燥した。

【0047】

リチウムイオン電池に使用する電解液はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの 3:7 混合溶媒を用い、支持電解質には LiPF₆ (六フッ化リン酸リチウム) を用い、電解液に対して 1 モル溶解した。その電解液は露点管理された不活性雰囲気中で取り扱う必要があるため、セルの組立ては、全て不活性雰囲気グローブボックス内で行った。セパレータはコインセルにあった形状に切り抜いた後セパレータ内に電解液を十分浸透させるために、減圧下で数時間電解液中に保持した。その後、前工程で打ち抜いた負極、セパレータ、対極リチウムの順に組合せ、電池内部を電解液で十分満たした形で構築した。

【0048】

充電容量、放電容量の測定として、上記二極式セルを用い、温度 25℃、充電は 0.50 mA/cm² の電流密度で、金属リチウム極と同等の電位 (0 V) になるまで行い、同じ電流値 (0.50 mA/cm²) で、放電を 1.5 V まで行い、この充電-放電を 1 サイクルとした。また、サイクル寿命としては、上記測定を繰返し行うことを実施した。

【0049】

【表 1】

備考	S i 系 負 極 材 の 組 成																			(a t %)			結晶子サイズ (nm)	結 着 材 料	初期放電 容量 (mAh/g)	50サイク ル後の放 電容量維 持率(%)
	No	S i 系 負 極 材 の 組 成										(a t %)			S i											
		C r	T i	C u	V	M n	F e	N i	N b	Z n	A l	M g	B	P		G a	その他微量元素									

1	6.0	6.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	12.0	0.50	0	17	39	P I	1223	75
2	7.1	7.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	14.1	0.51	0	19	35	P I	1210	81
3	8.6	8.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	17.2	0.50	0	8	20	P I	1139	81
4	9.1	9.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	18.4	0.49	0	4	30	P I	1289	72
5	10.8	10.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	21.0	0.51	0	9	29	P V d F	1231	68
6	2.3	4.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	7.2	0.32	0	8	12	P I	1328	78
7	5.0	5.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	10.0	0.50	0	17	32	P I	1298	71
8	11.0	11.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	22.0	0.50	0	19	27	P V d F	1310	61
9	13.1	14.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	27.5	0.48	0	11	23	P I	1029	62
10	2.0	18.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	20.0	0.10	0	14	35	P I	1342	60
11	1.3	13.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	14.3	0.09	0	19	33	P I	1194	59
12	3.3	22.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	25.4	0.13	0	25	22	P I	1334	51
13	12.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	12.0	1.00	0	11	33	P I	1427	71
14	14.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	14.3	1.00	0	7	15	P I	1389	68
15	16.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	16.7	1.00	0	9	36	P I	1321	79
16	20.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	20.8	1.00	0	8	28	P V d F	1212	74
17	11.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	11.0	1.00	0	15	23	P I	1334	63
18	22.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	22.0	1.00	0	19	35	P I	1423	72
19	17.8	3.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	20.9	0.85	0	9	26	P I	1253	81
20	15.4	4.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	20.3	0.76	0	4	9	P I	1261	90
21	10.5	7.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	18.0	0.58	0	5	7	P I	1321	93
22	7.5	13.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	20.5	0.37	0	18	33	P V d F	1321	62
23	5.4	14.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	20.0	0.27	0	8	16	P I	1174	87
24	3.0	17.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	20.0	0.15	0	13	35	P V d F	1134	61
25	15.0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00	0.10	0	0	0	0	—	残部	15.0	1.00	1.10	2	15	P I	1324	90

本 発 明 例

注1) P I : ポリイミド、P V d F : ポリフッ化ビニリデン
注2) ※1 : C r % + T i %
注3) ※2 : C r % / (C r % + T i %)
注4) ※3 : C u % + V % + M n % + F e % + N i % + N b % + Z n % + A l %

【表 2】

No	S i 系 負 極 材 の 組 成															(a t %)		S i	※ 1	※ 2	※ 3	結 晶 子 サ イ ズ (n m)		結 着 材	初 期 放 電 容 量 m h / g	50 サ イ ク ル 後 の 放 電 容 量 維 持 率 (%)	備 考
	C r	T i	C u	V	M n	F e	N i	N b	Z n	A l	M g	B	P	G a	そ の 他 微 元 素												
26	11.8	0	0	0	0	0	0	0.01	0.01	—	0	0	0	0	Bi:0.05	残部	11.8	1.00	0.02	4	9	P I	1528	78	本 発 明 例		
27	16.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	Bi:0.05, Sn:0.05	残部	16.4	1.00	0.01	3	7	P I	1468	72			
28	8.6	9.4	0	0	0	0	0	0	1.00	0	0	0.10	0	0	—	残部	18.0	0.48	1.00	15	28	P I	1243	82			
29	8.5	8.5	0	0	0	0	0	0	0.50	0	0	0	0.15	0	Sn:0.05	残部	17.0	0.50	0.50	8	16	PvdF	1297	71			
30	15.5	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.10	0	0.20	In:0.05, Sb:0.01, Sn:0.03	残部	16.0	0.97	0	5	10	P I	1328	85			
31	14.6	5.6	0	2.50	0	0.50	1.00	0.50	0	0	0.05	0.10	0.05	0	—	残部	20.2	0.72	4.50	17	38	PvdF	1259	61			
32	5.0	14.8	0.10	0	0.15	0	0	0	1.00	0	0.20	1.00	0.20	0.10	Co:2.10, Bi:0.15	残部	19.8	0.72	1.25	17	32	P I	1183	69			
33	12.6	7.5	0	0.10	0.35	0.25	0	0	2.00	1.00	0.50	0.60	0.21	0.11	Sn:0.25	残部	20.1	0.63	3.70	10	17	P I	1238	72			
34	5.5	10.2	0	0	0.55	0	0	0	0.78	1.40	0.74	0.12	0	0.88	Co:0.35, Zr:0.41, Pd:0.23, In:1.10	残部	15.7	0.35	2.73	18	25	P I	1127	64			
35	6.0	6.5	0	0.29	0.89	0.18	0	0	0	0.68	0.77	0	0	1.82	Co:0.50, Bi:0.20, Sb:0.70, Sn:0.50	残部	12.5	0.48	2.04	8	26	P I	1217	83			
36	15.8	1.0	0	0.68	1.00	0.15	0	0	0.87	0.98	0.11	0.48	0	0.10	Bi:0.10, In:0.05, Sb:0.20, Sn:0.20	残部	16.8	0.94	3.68	1	7	P I	1268	91			
37	9.4	9.6	0	0.39	0.29	0.65	1.32	0	0.67	0.31	0	2.21	0	0	Bi:0.11, In:0.23, Sb:0.43, Sn:0.31	残部	19.0	0.49	3.63	11	24	P I	1242	88			
38	8.4	6.6	0	0.03	0.02	0.01	0.01	0	0.02	0.02	0	0.71	0.82	0	Co:0.01, Bi:0.03, In:0.01, Sb:0.02, Sn:0.01	残部	15.0	0.56	0.11	11	24	P I	1239	72			
39	3.8	15.2	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0	0.02	0.02	1.01	1.79	1.03	1.12	Co:0.01, Bi:0.15, In:0.15, Sb:0.15, Sn:0.15	残部	19.0	0.20	0.11	17	38	P I	1179	80			
40	16.8	3.2	0.01	0.40	0.30	0.20	0.10	0.10	0.02	0.02	1.03	2.51	0	0	Co:0.15, Bi:0.25, In:0.20, Sb:0.20, Sn:0.25	残部	20.0	0.84	1.15	15	26	PvdF	1197	71			
41	14.7	6.3	0.10	0.22	0.11	0.01	0.32	0.10	0.01	0.01	0	3.72	0	0	Co:0.31, Zr:0.01, Bi:0.03, In:0.05, Sb:0.05, Sn:0.10	残部	21.0	0.70	0.88	10	30	P I	1237	79			
42	15.1	0.1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0	4.36	0	0	Co:0.01, Zr:0.01, Pd:0.01, Bi:0.01, In:0.01, Sb:0.01, Sn:0.01	残部	15.2	0.99	0.08	3	10	P I	1234	88			
43	10.5	0	0	0.10	0	0.03	0	0.02	0	0	0	0	3.21	0	—	残部	10.5	1.00	0.15	13	31	P I	1298	71			
44	11.5	0	0	0	0.02	0	0.01	0	0.05	0.10	0	0	0	2.55	Co:0.01, Bi:0.05	残部	11.5	1.00	0.18	9	24	P I	1328	68			
45	25.5	0	0	0.03	0.02	0.07	0.08	0.01	0.01	0.01	3.35	0	0	0	Co:0.01, Zr:0.01, Pd:0.01	残部	25.5	1.00	0.23	18	21	PvdF	1483	56			
46	4.1	5.2	0.10	0.01	0	0	0.04	0	0.05	0	1.23	0.88	0.19	1.18	Zr:0.01, Pd:0.01, Bi:0.01, Sn:0.01	残部	9.3	0.44	0.20	18	38	P I	1279	67			
47	12.8	14.2	0.01	0.02	0	0.07	0.09	0.10	0.01	0.03	1.43	0.63	0	1.14	Co:0.01, Zr:0.01, Pd:0.03, Bi:0.02, In:0.02, Sb:0.01, Sn:0.01	残部	27.0	0.47	0.33	16	19	P I	1328	63			
48	1.2	16.7	0.30	0.11	0.01	0.02	0	0	0.01	0.06	0.13	2.92	1.11	0.05	Sb:0.01, Sn:0.01	残部	17.9	0.07	0.51	12	23	P I	1268	55			
49	2.7	26.3	0.02	0	0.31	0	0.12	0	0.11	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	In:0.02, Bi:0.01	残部	29.0	0.09	0.58	29	33	P I	1259	58			
50	2.3	8.4	0	0.01	0.02	0.10	0.03	0.04	0.20	0	0.82	0.01	0.23	0.39	Co:0.05, Zr:0.11, Pd:0.03, In:0.01	残部	10.7	0.21	0.40	9	23	P I	1398	71			

表 2

【表 3】

注1) P I : ポリイミド、P V d F : ポリフッ化ビニリデン
注2) ※1 : Cr % + T i %
注3) ※2 : Cr % / (Cr % + T i %)
注4) ※3 : Cu % + V % + M n % + F e % + N i % + N b % + Z n % + A l %
注5) テンダーラインは本発明条件外

備考	例明	S i 系 負 極 材 の 組 成																(a t %)		結 晶 子 大 小 x (n m) 金 属 間 材 料	結 構	初 期 放 電 容 量 m a h / g	50 サイクル後の放電容量維持率(%)			
		No	C r	T i	C u	V	M n	F e	N i	N b	Z n	A l	M g	B	P	G a	その他微量元素	S i	※1					※2	※3	
		51	8.8	28.1	0.01	0.03	0.02	0	0.11	0.10	0	0.02	0.12	0.33	0.21	0.82	Sn:0.02	残部	36.9	0.24	0.29	6	14	P I	1021	69
		52	0.9	9.9	0.03	0	0.06	0.09	0.08	0.07	0.10	0	0.43	0.23	0.24	0.01	Zr:0.21, Pd:0.13	残部	10.8	0.08	0.43	12	23	P I	1372	67
		53	1.1	18.2	0	0.01	0.07	0.10	0.11	0.01	0	0	0.71	0.44	0.42	0.13	Co:0.01, Bi:0.01, In:0.01, Sb:0.01, Sn:0.01	残部	19.3	0.06	0.30	21	36	P I	1328	79
		54	1.9	26.1	0.11	0.18	0.01	0.02	0.06	0.11	0.02	0.01	0.12	0.05	0.22	0.01	Sb:0.01, Sn:0.01	残部	28.0	0.07	0.52	17	29	P I	1002	60
		55	1.8	18.3	0.12	0	0.11	0.01	0	0.01	0	0.01	0.20	0.30	0.33	0.03	Sb:0.01	残部	20.1	0.09	0.26	19	22	P I	1387	78
		56	0	2.8	0	0	0	0	0	0	0	1.1	0.2	0	0	0	Bi:0.03	残部	2.8	0	1.30	27	24	P I	1478	73
		57	0	15.3	0	0	0	0	0.03	0.11	0	0	0.10	0.22	0	0	—	残部	15.3	0	0.14	13	35	P V d F	1369	62
		58	0	22.2	0	0	0	0	1.3	0.01	1.3	0.1	0	0	0.12	0.32	—	残部	22.2	0	2.71	8	11	P I	1412	87
		59	0	1.2	0	0	0	0	0	0	0	1.1	0.01	0	0.23	0	Zr:0.01, Bi:0.01	残部	1.2	0	1.10	41	39	P I	1728	41
		60	0	14.1	0	0.02	0.03	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.14	0.32	0.11	0	Zr:0.01	残部	14.1	0	0.13	48	30	P I	1320	67
		61	0	23.1	0	0	0	0.10	0.01	0	0	0	0	0.91	0.74	0	Pd:0.01, Bi:0.01	残部	23.1	0	0.11	32	33	P V d F	1025	45
		62	0	1.1	0.01	0	0.01	0.02	0.02	0	0	0.03	0.22	0.31	0.62	0.03	Zr:0.01	残部	1.1	0	0.09	21	46	P I	1842	23
		63	0	12.3	0	0	0.04	0	0.01	0.03	0.01	0.03	1.21	0.03	1.04	0.21	—	残部	12.3	0	0.12	28	57	P I	1437	43
		64	0	22.0	0	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0	0.01	0.50	0	0	0	Pd:0.01	残部	22.0	0	0.08	11	52	P V d F	1112	51
		65	0	3.3	0.03	0.01	0	0	0.10	0.01	0	0.03	0	0.55	0.01	0.01	Co:0.01, Zr:0.01, Pd:0.01, Bi:0.03, Sb:0.01, Sn:0.01	残部	3.3	0	0.18	52	47	P I	1698	34
		66	0	18.9	0.01	0	0	0.02	0.19	0.03	0.01	0.01	0.17	0.24	0.43	0.04	In:0.03	残部	18.9	0	0.27	59	68	P I	1236	17
		67	0	32.3	0.01	0	0.13	0	0	0.01	0.01	0.01	0	0.18	0.03	0.18	Sn:0.03	残部	32.3	0	0.17	50	59	P I	887	33
		68	0	0	1.2	1.8	0	0	0	0	0	1.1	0	0.12	0	0.21	—	残部	0	—	4.10	19	36	P V d F	1829	32
		69	0	0	0	0.3	1.0	1.1	0.01	0.01	0	0	0.13	1.71	0	0.27	Co:0.01, Zr:0.01, Bi:0.02	残部	0	—	2.42	11	27	P I	1738	55
		70	0	0	0.10	0.03	0.21	0.01	0.01	0.02	0.01	0.10	0.19	0.44	1.19	0	Bi:0.01	残部	0	—	0.49	38	32	P I	1428	62
		71	0	0	0.01	0.01	0.02	0.07	0.09	0.01	0	0.01	1.94	0	0.81	2.14	—	残部	0	—	0.22	21	56	P I	1654	56
		72	0	0	0.01	0	0.03	0.02	0.19	0.21	0	0	0.16	0.47	0.68	0	Co:0.01	残部	0	—	0.46	44	55	P I	1523	57
		73	2.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	2.1	1.00	0	38	37	P I	1529	57
		74	11.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	11.2	1.00	0	42	23	P V d F	1321	41
		75	24.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	24.2	1.00	0	49	37	P I	1103	39

表 4

備考	比較例	(at%)																結晶サイズ (nm)	結合材料	初期放電容量 mAh/g	50サイクル後の放電容量維持率(%)					
		Si系負極材の組成																								
		No	Cr	Ti	Cu	V	Mn	Fe	Ni	Nb	Zn	Al	Mg	B	P	Ga	その他微量元素					Si				
		76	3.1	0	0	0.20	0.21	0.14	0	0	0.01	0.01	1.23	0.42	0.01	0.03	Bi:0.02	残部	※1	※2	※3	47	25	P I	1426	58
		77	18.3	0	0.21	0.10	0	0	0.12	0	0	0.01	0.01	1.41	0	0.51	Bi:0.05, In:0.01	残部	18.3	1.00	0.44	31	24	P I	1318	54
		78	23.8	0	0	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0	0	1.01	0	2.02	0	In:0.01, Sb:0.01	残部	23.8	1.00	0.07	40	32	P I	938*	65
		79	2.2	8.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	10.5	0.21	0	34	35	P I	1329	48
		80	3.2	14.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	17.5	0.18	0	45	25	PvGF	1333	39
		81	5.3	19.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	24.3	0.22	0	42	31	P I	1123	56
		82	0.7	6.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	7.0	0.10	0	36	23	P I	1466	70
		83	1.1	12.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	13.1	0.08	0	31	42	P I	1221	49
		84	2.1	19.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	21.9	0.10	0	42	36	P I	1076	46
		85	2.4	8.3	0.01	0.02	0.11	0.04	0	0.01	0.01	0.01	1.01	1.21	0	1.33	Bi:0.01, Sb:0.01	残部	10.7	0.22	0.21	34	34	P I	1328	63
		86	9.2	9.8	0.21	0.10	0	0	0.12	0	0	0.01	0	0.88	0	0.24	Bi:0.05, In:0.01	残部	19.0	0.48	0.44	35	38	P I	1423	68
		87	3.9	20.3	0.01	0	0.12	0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.11	0.21	0.11	0.11	Bi:0.01, In:0.01, Sb:0.01	残部	24.2	0.16	0.17	44	31	P I	839	24
		88	0.2	8.9	0	0	0.03	0.19	0.11	0.01	0	0.21	0.40	0.20	0.10	0.10	Co:0.02	残部	9.1	0.02	0.55	48	38	P I	1462	66
		89	1.4	14.3	0	0.01	0.01	0.03	0.02	0.51	0.11	0.01	0.21	0.10	0	0.31	Sn:0.02	残部	15.7	0.10	0.70	53	32	P I	1366	46
		90	1.5	24.4	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	Co:0.02, Zr:0.01, Pd:0.01, Bi:0.02, In:0.02, Sb:0.01, Sn:0.02	残部	25.9	0.06	0.10	58	39	P I	1327	37
		91	4.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	24.3	1.00	0	19	44	P I	1718	66
		92	17.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	17.1	1.00	0	7	54	PvGF	1213	53
		93	26.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	26.8	1.00	0	15	41	P I	1008	42
		94	4.3	0	0.02	0.02	0.05	0.09	0.08	0	0.09	0	0.24	1.31	0.81	0	Bi:0.02, Sb:0.01	残部	4.3	1.00	0.35	22	67	P I	1534	45
		95	13.3	0	0	0.08	0.08	0.06	0.09	0	0	0	1.00	0.35	0.24	0.24	Bi:0.01, In:0.01	残部	13.3	1.00	0.31	10	51	P I	1273	33
		96	27.8	0	0.08	0	0	0.06	0.07	0.07	0.02	0.01	0.05	1.41	0.05	0.05	Sb:0.01	残部	27.8	1.00	0.32	8	58	P I	943	65
		97	3.2	7.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	19.4	0.31	0	10	45	P I	1128	23
		98	6.5	13.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	19.8	0.33	0	4	44	PvGF	1349	42
		99	6.5	20.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	26.5	0.25	0	9	56	PvGF	1341	51
		100	1.2	8.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	10.1	0.12	0	11	50	P I	1313	62

注1) PI: ポリアイミド、PVDf: ポリフッ化ビニリデン
 注2) ※1: Cr % + T i %
 注3) ※2: Cr % / (Cr % + T i %)
 注4) ※3: Cu % + V % + M n % + F e % + N i % + N b % + Z n % + A l %
 注5) テンダーラインは本発明条件外

【表 4】

【 0 0 5 3 】

【表 5】

No	S i 系 負 極 材 の 組 成														(a t %)		結 晶 子 サ イ ズ (n m) S i	結 着 材	初 期 放 電 容 量 mAh/g	50 サ イ ク ル 後 の 放 電 容 量 維 持 率 (%)	備 考				
	C r	T i	C u	V	M n	F e	N i	N b	Z n	A l	M g	B	P	G a	そ の 他 微 量 元 素	S i						※ 1	※ 2	※ 3	
101	0.2	14.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	14.2	0.01	0	21	51	P I	1129	59	比 較 例
102	1.1	22.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	23.9	0.05	0	29	43	P I	1111	44	
103	3.9	4.3	0.03	0.12	0.01	0	0.01	0	0	0.01	0.21	0	0.11	0	Bi:0.02, Sb:0.02	残部	8.2	0.48	0.18	23	48	P I	1234	45	
104	9.7	10.1	0.11	0	0.01	0	0.02	0.01	0	0.01	0.35	0.14	0	0	Pd:0.01, Bi:0.05, In:0.02	残部	19.8	0.49	0.16	11	55	P I	1452	67	
105	5.3	19.2	0.03	0.09	0.08	0.09	0.05	0	0.01	0	0.28	0.83	0	0.03	Pd:0.01, Bi:0.02, In:0.02, Sb:0.02, Sn:0.03	残部	24.5	0.22	0.35	17	61	P I	924	33	比 較 例
106	0.4	7.7	0	0	0.03	0.19	0.11	0.01	0	0.21	0	1.43	0	1.32	Co:0.01, Sn:0.02	残部	8.1	0.05	0.55	22	38	P I	1322	63	
107	1.1	16.9	0.01	0.02	0	0	0	0.22	0.01	0	0.33	1.64	0.01	0.01	Sn:0.01, In:0.02	残部	18.0	0.06	0.26	17	32	PvdF	1266	52	
108	2.4	27.3	0.01	0.02	0	0.02	0.03	0.04	0.01	0	0.01	0.40	0.21	0.01	Co:0.01, Zr:0.01, Bi:0.02, In:0.01, Sb:0.01, Sn:0.01	残部	29.7	0.08	0.13	9	67	P I	1127	42	
109	3.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	3.1	1.00	0	45	49	P I	1623	23	比 較 例
110	14.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	14.0	1.00	0	39	51	PvdF	1327	42	
111	26.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	26.3	1.00	0	54	66	P I	942	22	
112	7.4	0	0.01	0	0	0.01	0.02	0.01	0	0.01	0.52	1.38	0.04	0	Bi:0.12, Sb:0.01	残部	7.4	1.00	0.06	47	56	P I	1328	63	
113	19.2	0	0.02	0	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0	0.34	0	0	0.03	—	残部	19.2	1.00	0.10	53	72	P I	1432	47	比 較 例
114	33.8	0	0	0	0	0.02	0	0.01	0.04	0.05	0.94	2.41	0.01	0	Bi:0.11, In:0.11, Sb:0.01	残部	33.8	1.00	0.12	42	62	P I	1029	53	
115	5.4	4.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	9.6	0.56	0	45	48	P I	1637	43	
116	3.7	15.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	18.9	0.20	0	52	55	PvdF	1142	56	
117	8.5	16.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	25.4	0.33	0	37	42	P I	938	62	比 較 例
118	1.2	9.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	10.4	0.12	0	53	45	P I	1439	42	
119	0.2	15.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	16.0	0.01	0	49	56	P I	1286	46	
120	1.3	23.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	残部	24.6	0.05	0	61	54	P I	1011	66	
121	3.2	7.3	0.02	0	0.02	0.11	0.01	0	0.11	0.01	1.00	0.02	0.91	0.84	Sb:0.01	残部	10.5	0.30	0.23	43	43	P I	1321	45	比 較 例
122	9.8	10.1	0.11	0.01	0.02	0.02	0.03	0.01	0.05	0.11	0	0	1.02	1.01	Bi:0.05, In:0.01, Sb:0.01	残部	19.9	0.49	0.36	33	53	P I	1481	87	
123	4.5	19.3	0.05	0.08	0.09	0.06	0.08	0.01	0.01	0.05	1.73	0.12	1.11	0.11	Bi:0.01	残部	23.8	0.19	0.43	54	44	P I	987	34	
124	1.3	8.3	0.01	0	0.07	0.08	0.09	0.05	0.01	0.10	1.04	1.00	0.48	0.14	Bi:0.02, In:0.02	残部	9.6	0.14	0.41	42	51	P I	1495	57	
125	0.4	13.8	0.01	0.04	0	0.03	0.08	0.10	0.09	0.01	0.01	0.58	0.01	0.23	Co:0.01, Zr:0.01, Bi:0.02, In:0.01, Sb:0.01, Sn:0.01	残部	14.2	0.03	0.35	39	56	PvdF	1198	61	比 較 例
126	2.9	31.9	0.01	0	0.02	0.01	0.01	0.05	0.31	0.01	0.61	0.24	1.38	0.01	Sb:0.01	残部	34.8	0.08	0.42	52	67	P I	617	42	

注1) P I : ホ リ イ ミ ト、 P V d F : ホ リ ャ ッ 化 ビ ニ リ デ ン
注2) ※1 : C r % + T i %
注3) ※2 : C r % / (C r % + T i %)
注4) ※3 : C u % + V % + M n % + F e % + N i % + N b % + Z n % + A l %
注5) テ ン ダ ー ラ イ ン は 本 発 明 条 件 外

表 1 ~ 3 に示すように、No. 1 ~ 55 は本発明例であり、表 3 ~ 5 に示すように No. 56 ~ 126 は比較例を示す。これらの特性として、初期放電容量と 50 サイクル後の放電容量維持率にて判断する。1000 mAh/g 以上であり、かつサイクル寿命が 60 % 以上〔50 サイクル後の放電容量維持率 (%)〕であることを基準とする。

【0055】

本発明例の No. 1 ~ 12 は Si 主要相と Si と Cr と Ti からなる相を含み、Si の結晶子サイズが 30 nm 以下であり、Si と Cr と Ti からなる化合物相の結晶子サイズが 40 nm 以下の条件を満足している。

【0056】

例えば、本発明例 No. 4 では、Si 主要相と Si と Cr と Ti を含み、Si の結晶子サイズは 4 nm であり、Si の結晶子サイズ 30 nm 以下の条件を満たしている。かつ、Si と Cr と Ti からなる化合物相の結晶子サイズが 30 nm であり、Si と Cr と Ti からなる化合物相の結晶子サイズ 40 nm 以下の条件を満足している。また、上記のように本発明条件を満たし、初期放電容量が 1289 mAh/g、50 サイクル後の放電容量維持率が 72 % と充放電容量とサイクル寿命のいずれも良好な特性を示した。

【0057】

本発明例の No. 13 ~ 18 は Si 主要相と Si と Cr からなる相を含み、Si の結晶子サイズが 30 nm 以下であり、Si と Cr からなる化合物相の結晶子サイズが 40 nm 以下の条件を満足している。

【0058】

例えば、No. 14 では、Si 主要相と Si と Cr を含み、Si の結晶子サイズは 7 nm であり、Si の結晶子サイズ 30 nm 以下の条件を満たしている。かつ、Si と Cr からなる化合物相の結晶子サイズが 15 nm であり、Si と Cr からなる化合物相の結晶子サイズ 40 nm 以下の条件を満足している。また、上記のように本発明条件を満たし、放電容量が 1389 mAh/g、50 サイクル後の放電容量維持率が 68 % と充放電容量とサイクル寿命のいずれも良好な特性を示した。

【0059】

本発明例の No. 19 ~ 24 は Si 主要相と Si と Cr と Ti からなる相を含み、Si の結晶子サイズが 30 nm 以下であり、Si と Cr と Ti からなる化合物相の結晶子サイズが 40 nm 以下の条件を満足している。

【0060】

例えば、No. 23 では、Si 主要相と Si と Cr と Ti を含み、Si の結晶子サイズは 8 nm であり、Si の結晶子サイズ 30 nm 以下の条件を満たしている。かつ、Si と Cr と Ti からなる化合物相の結晶子サイズが 16 nm であり、Si と Cr と Ti からなる化合物相の結晶子サイズ 40 nm 以下の条件を満足している。また、上記のように本発明条件を満たし、放電容量が 1174 mAh/g、50 サイクル後の放電容量維持率が 87 % と充放電容量とサイクル寿命のいずれも良好な特性を示した。

【0061】

本発明例の No. 25 ~ 55 は Si 主要相と Si と Cr、あるいは Si と Cr と Ti からなる相を含み、Si 主要相の Si 結晶子サイズが 30 nm 以下であり、Si と Cr、あるいは Si と Cr と Ti からなる化合物相の結晶子サイズが 40 nm 以下の条件を満足している。また、Cu、V、Mn、Fe、Ni、Nb、Zn、Al から少なくとも一種以上含まれる添加元素の合計含有量は、0.05 at. % ~ 5 at. % である。また、Mg、B、P、Ga から少なくとも一種以上含まれる添加元素の合計含有量は 0.05 at. % ~ 5 at. % である。同様の効果を狙った、Co、Zr、Pd、Bi、In、Sb、Sn 等の微量添加も含む。

【0062】

例えば、No. 39 では、Si 主要相と Si と Cr と Ti を含み、Si の結晶子サイズは 17 nm であり、Si の結晶子サイズ 30 nm 以下の条件を満たしている。かつ、Si と Cr と Ti からなる化合物相の結晶子サイズが 38 nm であり、Si と Cr と Ti から

10

20

30

40

50

なる化合物相の結晶子サイズ40nm以下の条件を満足している。加えて、0.01at.%Cu、0.03at.%V、0.01at.%Mn、0.01at.%Fe、0.01at.%Ni、0.02at.%Zn、0.02at.%Alを含んでいる。また、1.01at.%Mg、1.79at.%B、1.03at.%P、1.12at.%Gaを含んでいる。上記のように本発明条件を満たし、放電容量が1179mAh/g、50サイクル後の放電容量維持率が80%と充放電容量とサイクル寿命のいずれも良好な特性を示した。

【0063】

比較例No.56~58、68~69はCrを含まないため、本発明条件を満たさない。比較例No.59~61、70はCrを含まず、Siの結晶子サイズ30nm以下の条件を満たさないため、本発明条件を満たさない。比較例No.62~64、71はSiの結晶子サイズ30nm以下の条件を満たすが、Crを含まず、化合物相の結晶子サイズが40nm以下の条件を満たさないため、本発明条件を満たさない。比較例No.65~67、72はCrを含まず、Siの結晶子サイズ30nm以下の条件を満たさず、化合物相の結晶子サイズが40nm以下の条件も満たさないため、本発明条件を満たさない。

10

【0064】

比較例No.73~90はSiとCr、あるいはSiとCrとTiからなる相を含んでおり、SiとCr、あるいはSiとCrとTiからなる化合物相の結晶子サイズが40nm以下の条件を満たしているが、Si主要相のSi結晶子サイズが30nm以下の条件を満たさないため、本発明条件を満たさない。比較例No.91~108はSiとCr、あるいはSiとCrとTiからなる相を含んでおり、Si主要相のSi結晶子サイズが30nm以下の条件を満たしているが、SiとCr、あるいはSiとCrとTiからなる化合物相の結晶子サイズが40nm以下の条件を満たさないため、本発明条件を満たさない。比較例No.109~126はSiとCr、あるいはSiとCrとTiからなる相を含んでいるが、Si主要相のSi結晶子サイズが30nm以下の条件を満たさず、SiとCr、あるいはSiとCrとTiからなる化合物相の結晶子サイズも40nm以下の条件を満たしていないため、本発明条件を満たさない。

20

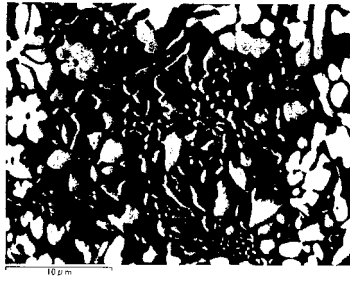
【0065】

以上のように、組織の微細化、優れたイオン伝導性と電子伝導性、応力緩和効果を高める成分の制御と、Si相結晶子サイズの制御、あるいはさらに金属間化合物相の結晶子サイズも制御することによって、よりスムーズな充放電反応を行うことができ、充放電サイクル特性の向上を可能とする。さらに、ポリイミド系バインダーを含むことで、Cu等の集電体との密着性を高め、かつSiの体積膨張収縮による応力にも耐えうる強度を有するため、高い充放電容量と優れたサイクル寿命を兼備する極めて優れた効果を有する。

30

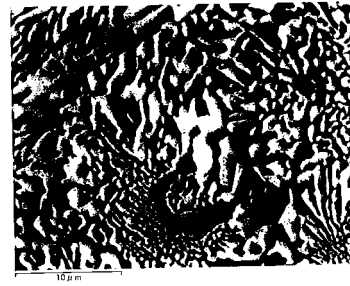
特許出願人 山陽特殊製鋼株式会社
代理人 弁理士 椎 名 彊

【図 1】

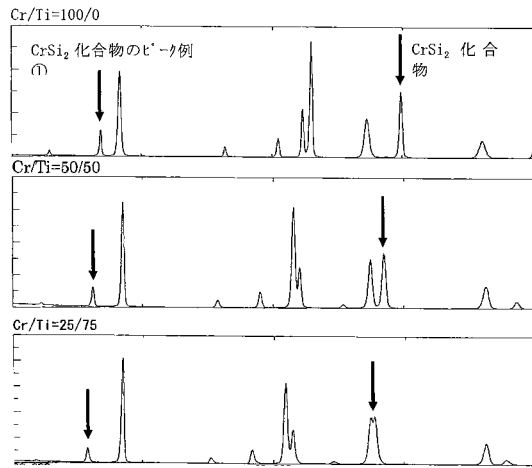


【図 3】

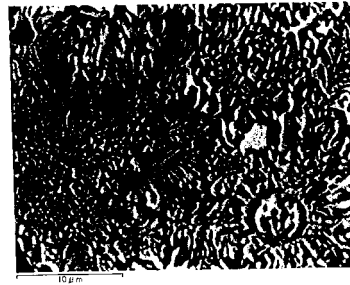
(a)



【図 2】



(b)



フロントページの続き

(72)発明者 澤田 俊之

兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3 0 0 7 番地 山陽特殊製鋼株式会社内

Fターム(参考) 5E078 AA05 AB06 BA26 BA42 BA62 BA71

5H050 AA07 BA17 CA17 CB11 DA03 DA11 EA23 HA01 HA02 HA04