

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4201509号
(P4201509)

(45) 発行日 平成20年12月24日 (2008. 12. 24)

(24) 登録日 平成20年10月17日 (2008. 10. 17)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/38 (2006. 01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/02 (2006. 01)	HO 1 M 4/02 1 O 5
HO 1 M 4/04 (2006. 01)	HO 1 M 4/02 1 1 2
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 A
HO 1 M 4/66 (2006. 01)	HO 1 M 4/66 A

請求項の数 14 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-23369 (P2002-23369)	(73) 特許権者	000001889
(22) 出願日	平成14年1月31日 (2002. 1. 31)		三洋電機株式会社
(65) 公開番号	特開2003-7295 (P2003-7295A)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(43) 公開日	平成15年1月10日 (2003. 1. 10)	(74) 代理人	100095382
審査請求日	平成16年10月1日 (2004. 10. 1)		弁理士 目次 誠
(31) 優先権主張番号	特願2001-61805 (P2001-61805)	(74) 代理人	100086597
(32) 優先日	平成13年3月6日 (2001. 3. 6)		弁理士 宮▲崎▼主税
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	大下 竜司
(31) 優先権主張番号	特願2001-119094 (P2001-119094)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
(32) 優先日	平成13年4月18日 (2001. 4. 18)		洋電機株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	太田 妙子
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
			洋電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電極及びリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電体上に非晶質シリコン薄膜または微結晶シリコン薄膜を堆積させて形成したリチウム二次電池用電極であって、

コバルト及びクロムのうちの少なくとも1種の元素が、前記非晶質シリコン薄膜または微結晶シリコン薄膜の少なくとも表面に含まれており、前記元素が前記薄膜中でシリコンとの非平衡状態の固溶体を形成して含まれており、前記元素の前記薄膜中の含有量が30重量%以下であることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項 2】

前記元素が前記薄膜全体に含まれていることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 3】

前記薄膜が、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法、またはめっき法により形成された薄膜であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 4】

前記元素を含むことにより、前記薄膜中の単位体積当たりのシリコンの原子密度が同等または増加していることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 5】

10

20

前記元素を含むことにより、前記薄膜中の単位体積当たりの放電容量が同等または増加していることを特徴としている請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 6】

前記薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、かつ該柱状部分の底部が前記集電体と密着していることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 7】

前記集電体が、銅、ニッケル、ステンレス、モリブデン、タングステン、及びタンタルから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

10

【請求項 8】

前記集電体の表面粗さ R_a が $0.01 \sim 1 \mu m$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 9】

前記集電体が銅箔であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 10】

前記銅箔が両面を粗面化された銅箔であることを特徴とする請求項 9 に記載のリチウム二次電池用電極。

20

【請求項 11】

前記銅箔が電解銅箔であることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 12】

前記薄膜に前記集電体の成分が拡散していることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 13】

前記集電体の成分が、集電体近傍において高く集電体から離れるにしたがって低くなるような濃度分布で拡散していることを特徴とする請求項 12 に記載のリチウム二次電池用電極。

30

【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

40

近年、リチウム二次電池の開発が盛んに行われている。リチウム二次電池は、用いられる電極活物質により、充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。

【0003】

リチウムを吸蔵・放出することができる電極活物質の中でも、シリコンは、リチウムと合金化することによりリチウムを吸蔵することができる物質であり、その理論容量が大きいことから、種々検討されている。しかしながら、シリコンは合金化によりリチウムを吸蔵するものであるため、充放電反応に伴う体積の膨張収縮が大きい。このため、活物質の微粉化や集電体からの剥離が起こるなどの理由により、充放電サイクル特性が悪く、実用化されるに至っていない。

50

【0004】

上記の問題を解消するため、シリコン中に不純物をドーピングしたり（特開平10-199524号公報）、シリコンと異種元素との合金粉末を用いたり（特開2000-243389号公報）することにより、活物質としてのシリコンの改良が試みられているが、未だ十分な結果は得られていない。

【0005】

また、シリコンなどの元素と金属または半金属との金属間化合物を、負極活物質として用いることにより、サイクル特性の向上を図る方法も提案されている（特開平10-223221号公報）。しかしながら、単純に金属間化合物とするだけでは、容量維持率は改善されるものの、実質的にサイクル後の放電容量は改善されるには至っていない。この原因としては、金属間化合物には特定の化学量論比が存在するため、単位体積中のリチウムを吸蔵放出する元素の量が少なくなり、その元素単体で用いた場合よりも初期放電容量が大幅に減少してしまうことが考えられる。例えば、 Si_3M 構造（Mは金属または半金属）であれば、リチウムを吸蔵放出するSi原子の密度はSi単体の場合の75原子%程度であり、 Si_2M 構造であれば67原子%程度に減少してしまう。

10

【0006】

本出願人は、CVD法やスパッタリング法などの薄膜形成方法により、集電体上にシリコン薄膜を堆積して形成した電極が、高い充放電容量を示し、かつ優れた充放電サイクル特性を示すことを見出している。

【0007】

20

本発明の目的は、集電体上にシリコン薄膜を堆積して形成したリチウム二次電池用電極において、さらに充放電サイクル特性を向上させることができるリチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、集電体上に非晶質シリコン薄膜または微結晶シリコン薄膜を堆積させて形成したリチウム二次電池用電極であり、コバルト及びクロムのうちの少なくとも1種の元素が、非晶質シリコン薄膜または微結晶シリコン薄膜の少なくとも表面に含まれており、元素が薄膜中でシリコンとの非平衡状態の固溶体を形成して含まれており、元素の薄膜中の含有量が30重量%以下であることを特徴としている。

30

【0013】

本発明においては、上記元素が、非晶質シリコン薄膜または微結晶シリコン薄膜の少なくとも表面に含まれている。該元素が表面に含まれることにより、薄膜表面と電解液との反応を抑制することができるものと考えられる。

【0014】

また、上記元素が、薄膜全体に含まれていてもよい。該元素が薄膜に含有されることにより、充放電反応に伴う薄膜の膨張収縮の量を減少させることができるものと考えられる。また、上記元素が薄膜に含まれることにより、薄膜の機械的物性を変化させ、薄膜の微粉化を抑制することができるものと考えられる。また、薄膜の膨張収縮量を減少させることができるので、充放電の際に薄膜から集電体に働く応力を減少させることができ、集電体にしわが発生するのを抑制することができるものと考えられる。集電体のしわの発生を抑制することにより、電池を組み立てた際の体積容量密度を向上させることができる。

40

【0015】

また、上記元素が薄膜に含有されることにより薄膜の緻密化が生じる。このため、上記元素含有させても単位体積当たりの活物質元素の量の割合の低下が抑制される。また、含有させる元素の量を特定の範囲にした場合には、単位体積当たりの活物質元素の量が同等に維持されるかまたは増加する。このとき、単位体積当たりの放電容量も同等かそれ以上の値が得られる。

【0016】

本発明において、上記元素は、薄膜中でシリコンとの固溶体を形成していることが好まし

50

い。例えば、上記元素がコバルトの場合、シリコンとコバルトの金属間化合物ではなく、シリコンとコバルトの固溶体が形成され、固溶体の形態でコバルトが含有されていることが好ましい。

【0017】

また、固溶体は、非平衡状態の固溶体であることが好ましい。平衡状態においてシリコンと固溶体を形成するものはゲルマニウムしか知られておらず、上記元素とシリコンとの固溶体は、非平衡状態においてのみ存在する。

【0018】

例えば元素がコバルトである場合、シリコンとコバルトの2元状態図によれば、シリコンとコバルトが組成比の広い範囲において種々の金属間化合物を形成する。しかしながら、固溶体は組成比の広い範囲では形成されず、いずれか一方がわずかに含まれる範囲でのみ形成される可能性が認められるだけである。ここで、金属間化合物とは、金属同士が特定の比率で化合した特定の結晶構造を有する化合物をいう。2元状態図は平衡状態に基づくものであるため、2元状態図からは非平衡状態の固溶体が形成されるか否かを判断することはできない。固溶体が非平衡状態の固溶体であることにより、充放電反応によっても薄膜構造が崩壊することなく、リチウムを吸蔵・放出することが可能になるものと考えられる。

10

【0019】

上記元素の薄膜中の含有量は、30重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは20重量%以下である。上記元素の薄膜中における含有量が高くなり過ぎると、薄膜の充放電容量が低下するため好ましくない。また、上記元素の薄膜中の含有量は、0.1重量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは1重量%以上である。上記元素の含有量が少なくなり過ぎると、電解液との反応を抑制し、充放電サイクル特性を向上させるという本発明の効果が十分に得られない場合がある。従って、上記元素の含有量は、0.1～30重量%であることが好ましく、さらに好ましくは1～20重量%である。

20

【0020】

上記元素の薄膜中の含有量は、17原子%以下であることが好ましい。理由は明らかではないが、上記元素の薄膜中における含有量が高くなり過ぎると、上記元素の凝集が生じ易くなり、それによって活物質層の微粉化が生じ易くなるため、サイクル特性の改善の効果が減少してしまうものと考えられる。

30

【0021】

本発明における薄膜は、その厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されていることが好ましい。柱状部分の周囲には隙間が存在しているので、この隙間によって充放電サイクルに伴う薄膜の膨張収縮による応力が緩和され、薄膜が集電体から剥離するような応力が発生するのを抑制することができる。従って、柱状部分の底部における集電体との密着状態を良好に保つことができる。

【0022】

また、薄膜の厚み方向において、少なくとも薄膜の厚みの1/2以上の部分が、切れ目によって柱状に分離されていることが好ましい。

また、薄膜の表面に凹凸が形成されており、該凹凸の谷部を端部とする切れ目が薄膜に形成されている場合には、柱状部分が薄膜表面の少なくとも1つの凸部を含むように切れ目が形成されていてもよい。この場合、複数の凸部を含むように切れ目が形成されていてもよい。

40

【0023】

薄膜に形成される切れ目は、初回以降の充放電で形成されてもよい。このような場合、例えば、充放電前において薄膜の表面に凹凸が形成されており、初回以降の充放電により薄膜表面の凹凸の谷部を端部とする切れ目が形成され、この切れ目によって薄膜が柱状に分離されていてもよい。

【0024】

薄膜表面の凹凸は、下地層である集電体表面の凹凸に対応して形成されていてもよい。す

50

なわち、表面に凹凸を有する集電体を用い、その上に薄膜を形成することにより、薄膜の表面に凹凸を付与することができる。

【0025】

集電体の表面粗さ R_a は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、さらに好ましくは $0.01\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.05\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ である。表面粗さ R_a は、日本工業規格 (JIS B 0601 - 1994) に定められており、例えば表面粗さ計により測定することができる。

【0026】

本発明において、集電体の表面粗さ R_a は、活物質薄膜の厚み t に対して R_a/t の関係を有することが好ましい。また、集電体の表面粗さ R_a と局部山頂の平均間隔 S は、 $100R_a/S$ の関係を有することが好ましい。局部山頂の平均間隔 S は、日本工業規格 (JIS B 0601 - 1994) に定められており、例えば表面粗さ計により測定することができる。

10

【0027】

集電体表面の凹凸の凸部の形状は、特に限定されるものではないが、例えば錐体状であることが好ましい。

また、柱状部分の上方部は、充放電反応における電流の集中を避けるため、丸みを帯びた形状であることが好ましい。

【0028】

本発明において、薄膜に形成される厚み方向の切れ目は、初回以降の充放電で形成されていてもよいし、充放電前に予め形成されていてもよい。

20

このような切れ目を充放電前に薄膜に予め形成させる方法としては、電池を組み立てる前に、電極の薄膜にリチウム等を吸蔵させた後放出させるなどの方法により、薄膜の体積を膨張させた後収縮させて形成させることができる。もちろん、正極にリチウムを含有しない活物質を用いた場合などには、リチウムを吸蔵させた状態で組立ててもよい。また、フォトリソグラフィによりパターンニングしたレジスト膜などを用いて、柱状に薄膜を形成することにより、切れ目によって柱状に分離された薄膜としてもよい。

【0029】

一般に、シリコンは、結晶性の違いにより、非晶質シリコン、微結晶シリコン、多結晶シリコン、及び単結晶シリコンに大別される。非晶質シリコンは、ラマン分光分析において結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークが実質的に検出されないものである。微結晶シリコンは、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークと、非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} 近傍のピークの両方が実質的に検出されるものである。従って、微結晶シリコンは結晶領域と非晶質領域とから実質的に構成される。多結晶シリコン及び単結晶シリコンは、ラマン分光分析において、非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} 近傍のピークが実質的に検出されない。

30

【0031】

本発明において、薄膜を集電体上に形成する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法、またはめっき法などが挙げられる。これらの薄膜形成方法の中でも、CVD法、スパッタリング法、及び蒸着法が特に好ましく用いられる。

40

【0032】

薄膜中に、上記元素を含有させる方法としては、例えばCVD法の場合、シリコンの原料ガス中に、上記元素を含む原料ガスを混合し、この混合ガスを分解して薄膜を形成する方法が挙げられる。また、スパッタリング法の場合には、シリコンのターゲットと上記元素のターゲットを並べて配置し薄膜を形成するなどの方法が挙げられる。蒸着法の場合には、シリコンの蒸着源と上記元素の蒸着源を並べて配置し薄膜を形成するなどの方法が挙げられる。

【0033】

本発明において用いる集電体は、その上に薄膜を良好な密着性で形成できるものであれば

50

特に限定されるものではない。集電体の具体例としては、銅、ニッケル、ステンレス、モリブデン、タングステン、及びタンタルから選ばれる少なくとも１種が挙げられる。

【００３４】

集電体は、厚みの薄いものであることが好ましく、金属箔であることが好ましい。集電体は、リチウムと合金化しない材料から形成されていることが好ましく、特に好ましい材料としては、銅が挙げられる。集電体は銅箔であることが好ましく、その表面が粗面化された銅箔であることが好ましい。このような銅箔としては電解銅箔が挙げられる。電解銅箔は、例えば、銅イオンが溶解された電解液中に金属製のドラムを浸漬し、これを回転させながら電流を流すことにより、ドラムの表面に銅を析出させ、これを剥離して得られる銅箔である。電解銅箔の片面または両面には、粗面化処理や表面処理がなされていてもよい。

10

【００３５】

また、圧延銅箔の表面に、電解法により銅を析出させ、表面を粗面化した銅箔であってもよい。

また、集電体の上に中間層を形成し、この中間層の上に薄膜を形成してもよい。この場合、中間層としては、薄膜中に拡散し易い成分を含むものが好ましく、例えば銅層が好ましい。例えば、表面が粗面化されたニッケル箔（電解ニッケル箔など）の上に、銅層を形成した集電体を用いてもよい。また、ニッケル箔の上に電解法により、銅を析出させ、これによって粗面化したニッケル箔を用いてもよい。

【００３６】

20

本発明において薄膜に形成される切れ目は、予め薄膜中に厚み方向に延びるように形成された低密度領域に沿って形成されたものであってもよい。このような低密度領域は、例えば、集電体表面の凹凸の谷部から上方に向かって延びるように形成されている。

【００３７】

本発明においては、薄膜に集電体の成分が拡散していることが好ましい。このような集電体成分の薄膜内への拡散により、集電体と薄膜の密着性を高めることができる。また、集電体成分として、リチウムと合金化しない銅などの元素が拡散している場合、拡散領域においてリチウムとの合金化が抑制されるため、充放電反応に伴う薄膜の膨張・収縮を抑制することができる。活物質薄膜の集電体からの剥離を生じさせるような応力の発生を抑制することができる。

30

【００３８】

また、薄膜内に拡散した集電体成分の濃度は、集電体近傍で高く、薄膜表面に近づくにつれて減少していることが好ましい。このような集電体成分の濃度勾配を有することにより、充放電反応に伴う薄膜の膨張・収縮の抑制が、集電体近傍においてより強く働くため、活物質薄膜の剥離を生じさせる応力が集電体近傍で発生するのを抑制することができ易くなる。また、薄膜表面に近づくにつれて集電体成分の濃度が減少することにより、高い充放電容量を維持することができる。

【００３９】

また、拡散した集電体成分は、薄膜中において、薄膜成分と金属間化合物を形成せずに、固溶体を形成していることが好ましい。ここで、金属間化合物とは、金属同士が特定の比率で化合した特定の結晶構造を有する化合物をいう。薄膜成分と集電体成分が薄膜中において、金属間化合物ではなく、固溶体を形成することにより、薄膜と集電体との密着状態がより良好となり、より高い充放電容量を得ることができる。

40

【００４０】

本発明における薄膜には、上記元素以外の不純物がドーブされていてもよい。このような不純物としては、例えば、リン、アルミニウム、ヒ素、アンチモン、ホウ素、ガリウム、インジウム、酸素、窒素等の元素を挙げることができる。

【００４１】

また、本発明における薄膜は、複数の層を積層して形成されていてもよい。積層された各層においては、組成、結晶性、上記元素や不純物の濃度等が異なってもよい。また、

50

薄膜の厚み方向に傾斜構造を有するものであってもよい。例えば、組成、結晶性、上記元素や不純物の濃度等を厚み方向に変化させた傾斜構造とすることができる。

【0042】

また、本発明における薄膜には、予めリチウムが吸蔵または添加されていてもよい。リチウムは、薄膜を形成する際に添加してもよい。すなわち、リチウムを含有する薄膜を形成することにより、薄膜にリチウムを添加してもよい。また、薄膜を形成した後に、薄膜にリチウムを吸蔵または添加させてもよい。薄膜にリチウムを吸蔵または添加させる方法としては、電気化学的にリチウムを吸蔵または添加させる方法が挙げられる。

【0043】

また、本発明の薄膜の厚みは特に限定されるものではないが、例えば20 μm以下の厚みとすることができる。また、高い充放電容量を得るためには、厚みは1 μm以上であることが好ましい。

【0044】

本発明のリチウム二次電池は、上記本発明の電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴としている。

本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒や、γ - ブチロラクトン、スルホラン、酢酸メチル等の鎖状エステル等との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶媒としてのLi化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

【0045】

本発明のリチウム二次電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0048】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0049】

(実験1)

〔負極の作製〕

集電体として電解銅箔(厚み18 μm、表面粗さ $R_a = 0.188 \mu\text{m}$)を用い、この電解銅箔の上にRFスパッタリング法により薄膜を形成した。薄膜としては、シリコン - コバルト薄膜、シリコン - クロム薄膜、及びシリコン薄膜を形成した。シリコン - コバルト薄膜については、コバルトの含有量が異なる5種類の薄膜を形成した。

【0050】

スパッタリングの条件は、スパッタガス(Ar)流量: 10 sccm、基板温度: 室温(

10

20

30

40

50

加熱なし)、反応圧力： 0.665 Pa ($5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$)、高周波電力 500 W の条件とした。ターゲットとしては、単結晶シリコンのターゲット(直径4インチ(100 mm))を用い、異種元素としてコバルトを含有させたものについてはコバルト(Co)のチップを、異種元素としてクロムを含有させたものについてはクロム(Cr)のチップをシリコン(Si)ターゲットの上に配置した。薄膜は、 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ の電解銅箔の上にその厚みが約 $5 \mu\text{m}$ となるように形成した。

【0051】

得られた各薄膜について、ラマン分光分析を行ったところ、 480 cm^{-1} 近傍のピークは検出されたが、 520 cm^{-1} 近傍のピークは検出されなかった。このことから、得られた薄膜は、非晶質シリコンを主体とする薄膜であることがわかった。また、コバルトまたはクロムを含有させた薄膜については、蛍光X線分析によりそれぞれの元素の含有量を定量した。それぞれの薄膜における異種元素の含有量と、スパッタリングの際のターゲットにおけるチップの配置状態を表1に示す。

【0052】

【表1】

異 種 元 素		チップの配置状態
種類	含 有 量	
Co	1 重量%	$1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ の Co チップ 1 枚を Si ターゲット上に配置
Co	5 重量%	$5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ の Co チップ 1 枚を Si ターゲット上に配置
Co	10 重量%	$10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の Co チップ 1 枚を Si ターゲット上に配置
Co	20 重量%	$5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ の Co チップ 4 枚を Si ターゲット上に配置
Co	40 重量%	$10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の Co チップ 4 枚を Si ターゲット上に配置
Cr	5 重量%	$10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の Cr チップ 4 枚を Si ターゲット上に配置

【0053】

表1に示した薄膜における Co の含有量を原子%に換算すると、1重量%、5重量%、10重量%、20重量%、及び40重量%は、それぞれ0.5原子%、2原子%、5原子%、11原子%、及び24原子%となる。また、 Cr 5重量%は、3原子%である。

【0054】

薄膜を形成した電解銅箔を $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ の大きさに切り出し、 100°C 2時間真空下に乾燥した。コバルトを1重量%含有するものを電極A1、5重量%含有するものを電極A2、10重量%含有するものを電極A3、20重量%含有するものを電極A4、40重量%含有するものを電極A5、クロムを5重量%含有するものを電極B1、異種元素を含有しない非晶質シリコン薄膜のものを電極X1とした。これらの電極を、以下の電池の作製において負極として用いた。

【0055】

〔正極の作製〕

平均粒径 $10 \mu\text{m}$ の LiCoO_2 粉末 85重量%と、導電剤としての炭素粉末 10重量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末 5重量%とを混合し、得られた混合物に N -メチルピロリドンを加えて混練しスラリーを作製した。このスラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の片面にドクターブレード法により塗布した。これを 100°C 2時間真空下に乾燥した後、 $2.0 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$ の大きさに切り出し、正極とした。

【0056】

〔電解液の作製〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に対し、 LiPF_6 を 1 モル / リットル溶解して電解液を作製した。

【0057】

〔電池の作製〕

アルゴンガス雰囲気下のグローボックス中にて、上記正極と上記負極とをポリエチレン製微多孔膜を介して貼り合わせ、アルミニウム製ラミネート材からなる外装体に挿入した。これに、上記電解液を500 μ l注入し、リチウム二次電池を作製した。電池の設計容量は14mAhである。

【0058】

図1は、作製したリチウム二次電池を示す平面図である。図1に示すように、ポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータ2を介して、正極1と負極3とが組合わされて外装体4内に挿入されている。外装体4に挿入した後に、電解液を注入し、外装体4の封止部4aを封止することにより、リチウム二次電池が作製されている。

【0059】

図2は、電池内部における電池の組合せ状態を示すための断面図である。図2に示すように、セパレータ2を介して正極1と負極3が対向するように組み合わされている。正極1においてはアルミニウムからなる正極集電体1bの上に、正極活物質層1aが設けられており、この正極活物質層1aがセパレータ2と接している。また、負極3においては、銅からなる負極集電体3bの上に、負極活物質層3aが設けられおり、この負極活物質層3aがセパレータ2に接している。

【0060】

図2に示すように、正極集電体1bには、外部取り出しのためのアルミニウムからなる正極タブ1cが取り付けられている。また、負極集電体3bにも、外部取り出しのためのニッケルからなる負極タブ3cが取り付けられている。

【0061】

〔充放電サイクル特性の測定〕

上記の各電池について、充放電サイクル特性を評価した。充電は14mAの定電流で4.20Vまで行い、サイクル4.20Vの定電圧充電を0.7mAまで行った。放電は14mAの定電流で2.75Vまでとし、これを1サイクルとした。90サイクル後の容量維持率を以下の計算式より求めた。結果を表2に示す。なお、測定は25℃で行った。

【0062】

容量維持率(%) = (90サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100
また、表2には、各電極に形成した薄膜のX線回折分析(XRD:線源CuK α)による結果を示した。

【0063】

【表2】

電極	異 種 元 素		1サイクル目 放電容量 (mAh)	90サイクル目 放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)	XRD結果
	種類	含有量				
A1	Co	1重量%	13.5	6.8	50	Si-Co化合物ピークなし
A2	Co	5重量%	13.6	9.9	73	Si-Co化合物ピークなし
A3	Co	10重量%	13.7	11.8	86	Si-Co化合物ピークなし
A4	Co	20重量%	13.6	11.4	84	Si-Co化合物ピークなし
A5	Co	40重量%	4.9	0	0	Si-Co化合物ピークあり
B1	Cr	5重量%	13.4	5.6	42	Si-Cr化合物ピークなし
X1	—	0	13.4	3.5	26	—

【0064】

表2から明らかなように、コバルトを1～20重量%含有した電極A1～A4を用いた電池及びクロムを5重量%含有した電極B1を用いた電池においては、異種元素を含有していない非晶質シリコン薄膜の電極X1を用いた電池に比べ、容量維持率が高くなっており、充放電サイクル特性が向上していることがわかる。

【0065】

電極A5においては、X線回折分析の結果、薄膜中にシリコンとコバルトの金属間化合物

のピークが認められている。これに対し、電極 A 1 ~ A 4 においては、このような金属間化合物のピークが認められておらず、コバルトが薄膜中でシリコンと固溶体を形成していることがわかる。同様に電極 B 1 においては、クロムが薄膜中においてシリコンと固溶体を形成していることがわかる。

【 0 0 6 6 】

(実験 2)

実験 1 と同様に、電解銅箔の上に R F スパッタリング法により薄膜を形成した。薄膜としては、シリコン - 亜鉛薄膜、シリコン - 鉄薄膜、シリコン - ニッケル薄膜、シリコン - ジルコニウム薄膜、シリコン - 銀薄膜、シリコン - マンガン薄膜、シリコン - モリブデン薄膜、シリコン - タンタル薄膜、シリコン - ニオブ薄膜、シリコン - チタン薄膜、シリコン - タングステン薄膜、及びシリコン - バナジウム薄膜を形成した。

10

【 0 0 6 7 】

ターゲットとしては、実験 1 と同様に、単結晶シリコンターゲットの上に上記異種元素のチップを配置して用いた。各チップの大きさ及び枚数を表 3 に示す。得られた各薄膜について、ラマン分光分析を行い、非晶質シリコンを主体とする薄膜であることを確認した。

【 0 0 6 8 】

薄膜を形成した電解銅箔を用いて、実験 1 と同様にリチウム二次電池を作製し、実験 1 と同様に充放電サイクル特性を評価した。結果を表 3 に示す。なお、表 3 には実験 1 における比較電極 X 1 を用いたリチウム二次電池の結果も併せて示す。

【 0 0 6 9 】

20

【 表 3 】

電極	異種元素		チップ大きさ (mm) 及び枚数	1サイクル目 放電容量 (mAh)	90サイクル目 放電容量 (mAh)	容 量 維持率 (%)	XRD結果
	種類	含有量 (重量%)					
C	Zn	3	8×8 (4枚)	13.8	11.6	84	Si-Zn化合物 ピークなし
D	Fe	8	10×10 (1枚)	14.0	12.2	87	Si-Fe化合物 ピークなし
E	Ni	7	5×5 (1枚)	14.0	11.3	82	Si-Ni化合物 ピークなし
F	Zr	12	10×10 (2枚)	13.6	11.1	84	Si-Zr化合物 ピークなし
G	Ag	20	10×10 (1枚)	13.6	10.2	71	Si-Ag化合物 ピークなし
H	Mn	10	10×10 (1枚)	13.6	8.8	65	Si-Mn化合物 ピークなし
I	Mo	20	10×10 (2枚)	11.9	5.8	49	Si-Mo化合物 ピークなし
J	Ta	13	10×10 (2枚)	10.6	4.4	37	Si-Ta化合物 ピークなし
K	Nb	25	10×10 (3枚)	13.3	3.4	39	Si-Nb化合物 ピークなし
L	Ti	5	10×10 (2枚)	14.0	2.3	27	Si-Ti化合物 ピークなし
M	W	20	10×10 (2枚)	12.6	3.1	27	Si-W化合物 ピークなし
N	V	5	10×10 (1枚)	11.8	2.9	27	Si-V化合物 ピークなし
X 1	—	—	—	13.4	3.5	26	—

30

40

50

【 0 0 7 0 】

表 3 に示した電極 C ~ N について、重量 % と原子 % の関係を表 4 に示す。

【 0 0 7 1 】

【表 4】

電極	種類	含有量	
		重量%	原子%
C	Z n	3	1
D	F e	8	4
E	N i	7	4
F	Z r	1 2	4
G	A g	2 0	6
H	M n	1 0	5
I	M o	2 0	7
J	T a	1 3	2
K	N b	2 5	9
L	T i	5	3
M	W	2 0	4
N	V	5	3

10

20

【 0 0 7 2 】

表 3 から明らかなように、異種元素を含有させた非晶質シリコン薄膜を用いた電極 C ~ N を用いた電池は、異種元素を含有していない非晶質シリコン薄膜の電極 X 1 を用いた電池に比べ、容量維持率が高くなっており、充放電サイクル特性が向上していることがわかる。また、X 線回折分析の結果、薄膜中にはシリコンと異種元素の金属間化合物のピークが認められていないので、異種元素は薄膜中でシリコンと固溶体を形成していることがわかる。

30

【 0 0 7 3 】

上記の異種元素の中でも、亜鉛、鉄、ニッケル、ジルコニウム、銀、及びマンガンを含む電極 G ~ H は良好な容量維持率を示しており、この中でも、特に、亜鉛、鉄、ジルコニウム、及びニッケルは 8 0 % 以上の良好な容量維持率を示している。

【 0 0 7 4 】

(実験 3)

集電体として電解銅箔 (厚み $18 \mu\text{m}$ 、表面粗さ $R_a = 0.188 \mu\text{m}$) を使い、この電解銅箔の上に DC パルス放電を用いたスパッタリング法により薄膜を形成した。薄膜としては、シリコン - コバルト薄膜、シリコン - 亜鉛薄膜、シリコン - 鉄薄膜、及びシリコン - ジルコニウム薄膜を形成した。

40

【 0 0 7 5 】

スパッタリングの条件は、スパッタガス (A r) 流量 : 85 sccm 、基板温度 : 室温 (加熱なし)、反応圧力 : 0.532 Pa ($4 \times 10^{-3} \text{ Torr}$)、DC パルス周波数 : 100 kHz 、パルス幅 : $1.696 \mu\text{s}$ 、印加電圧 1300 W の条件とした。薄膜は、 $175 \text{ mm} \times 400 \text{ mm}$ の電解銅箔の領域の上にその厚みが約 $6 \mu\text{m}$ となるように形成した。

【 0 0 7 6 】

ターゲットとしては、コバルト、亜鉛、鉄、ジルコニウムの各元素をシリコンと混合して焼結することにより得られる、 $35 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ の大きさのシリコン合金ターゲットを用いた。各ターゲット中の混合元素の種類及び濃度、並びに得られた薄膜中の混合元素の

50

濃度を表 5 に示した。なお、薄膜中の元素濃度は蛍光 X 線分析により測定した。

【 0 0 7 7 】

また、得られた各薄膜については、ラマン分光分析を行い、非晶質シリコンを主体とする薄膜であることを確認した。

薄膜を形成した電解銅箔を用いて、実験 1 及び実験 2 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実験 1 及び実験 2 と同様にして充放電サイクル特性を評価した。結果を表 5 に示す。なお、比較として、結晶シリコンをターゲットとして用いて非晶質シリコン薄膜を形成した比較電極 X 2 を作製した。この比較電極 X 2 を用いたリチウム二次電池の結果も表 5 に併せて示す。

【 0 0 7 8 】

【表 5】

電極	混合元素				1 サイクル目 放電容量 (mAh)	90 サイクル目 放電容量 (mAh)	容量 維持率 (%)	XRD 結果
	種類	ターゲット 中濃度 (重量%)	膜中濃度 (重量%)	膜中濃度 (原子%)				
O	Co	20	20	11	13.6	9.1	67	Si-Co 化合物 ピークなし
P	Co	30	30	17	12.5	9.0	72	Si-Co 化合物 ピークなし
Q	Zn	5	4	2	13.9	8.5	61	Si-Zn 化合物 ピークなし
R	Fe	10	10	5	13.4	10.3	77	Si-Fe 化合物 ピークなし
S	Zr	10	11	4	13.7	9.2	67	Si-Zr 化合物 ピークなし
X2	—	—	—	—	14.2	6.2	44	—

【 0 0 7 9 】

表 5 から明らかなように、異種元素を含有させた非晶質シリコン薄膜を用いた電極 O ~ S を用いた電池は、同じ条件で形成した異種元素を含有していない非晶質シリコン薄膜の電極 X 2 を用いた電池に比べ、容量維持率が高くなっており、充放電サイクル特性が向上していることがわかる。また、X 線回折分析の結果、薄膜中にはシリコンと異種元素の金属間化合物のピークが認められなかった。従って、異種元素は薄膜中でシリコンと固溶体を形成していることがわかる。

【 0 0 8 0 】

電極 O について、4 サイクル終了時点で取り出して、SEM 観察を行った。その結果、薄膜全体にわたって薄膜表面の凹凸の谷部を端部とする切れ目が厚み方向に形成され、この切れ目によって薄膜が柱状に分離されていることが確認された。

【 0 0 8 1 】

また、蛍光 X 線分析により定量される単位面積当たりの Si 重量を、膜厚で規格化し、単位体積当たりの Si の重量密度を求めた。電極 X 2 では、 2.22 g/cm^3 であったのに対して、電極 O では、コバルトを 20 重量% (11 原子%) 含有しているにもかかわらず、 2.13 g/cm^3 であった。これは、コバルトを添加しても、Si の重量密度及び原子密度の低下が抑制されていることを示している。

【 0 0 8 2 】

さらに、単位体積当たりの放電容量密度は良好なサイクル特性が得られる範囲で、この値が大きければ大きいほど、より狭い面積及びより薄い厚みの活物質層とすることが可能であるため、電池の設計上重要な値である。電極 X 2 及び電極 O のいずれも、単位体積当たりの放電容量密度は 6.8 Ah/cm^3 であった。すなわち、電極 O においてはコバルトを 20 重量% (11 原子%) 含有しているにもかかわらず、電極 X 2 と同程度の放電容量が

得られている。これは、上記の結果とともに、電極 O において、活物質の薄膜の緻密度が向上していることを示している。

【 0 0 8 3 】

また、電極 P の単位体積当たりの放電容量密度は $6.3 \text{ Ah} / \text{cm}^3$ であり、電極 X 2 と比べて若干低下していた。しかしながら、電極 P はコバルトを 30 重量% (17 原子%) 含有しており、このことを考慮すると、高い値が得られている。また、容量維持率は高くなっており、サイクル特性は大幅に向上している。

【 0 0 8 4 】

【発明の効果】

本発明によれば、放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極とすることができる。 10

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例において作製したリチウム二次電池を示す平面図。

【図 2】図 1 に示すリチウム二次電池における電極の組合せ構造を示す断面図。

【符号の説明】

1 ... 正極

1 a ... 正極活物質層

1 b ... 正極集電体

1 c ... 正極タブ

2 ... セパレータ

3 ... 負極

3 a ... 負極活物質層

3 b ... 負極集電体

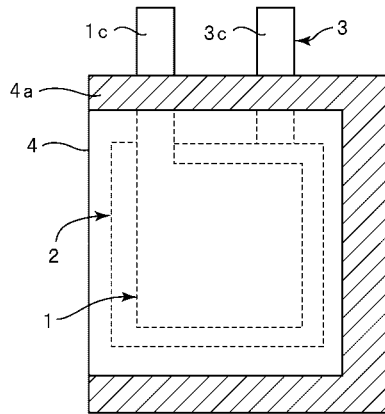
3 c ... 負極タブ

4 ... 外装体

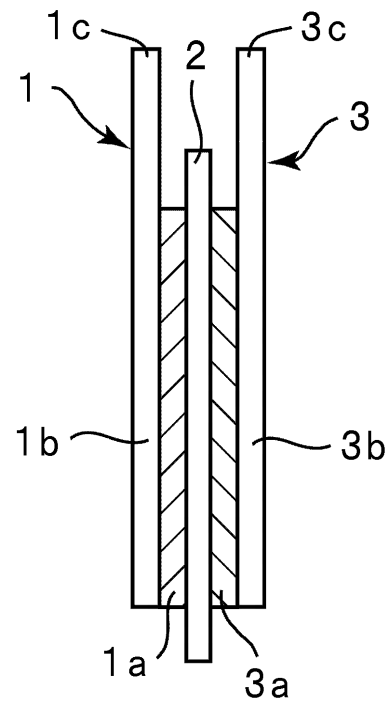
4 a ... 外装体の封止部

20

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/70 (2006.01) H 0 1 M 4/70 A

- (72)発明者 神野 丸男
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 樽井 久樹
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 藤本 正久
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 藤谷 伸
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 佐山 勝信
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

審査官 山下 裕久

- (56)参考文献 特開平11-135115(JP,A)
特開平10-162823(JP,A)
特開平07-029602(JP,A)
特開平06-260168(JP,A)
特開2000-012088(JP,A)
特開2000-012092(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/02-66
H01M 10/40