

(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2009-32644  
(P2009-32644A)

(43) 公開日 平成21年2月12日(2009.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	5H050
C 2 2 C 30/04 (2006.01)	C 2 2 C 30/04	
C 2 2 F 1/02 (2006.01)	C 2 2 F 1/02	
C 2 2 F 1/16 (2006.01)	C 2 2 F 1/16 Z	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 B	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-271412 (P2007-271412)	(71) 出願人	000003713 大同特殊鋼株式会社
(22) 出願日	平成19年10月18日 (2007.10.18)		愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番10号
(31) 優先権主張番号	特願2007-167108 (P2007-167108)	(74) 代理人	100095669 弁理士 上野 登
(32) 優先日	平成19年6月26日 (2007.6.26)	(72) 発明者	多湖 雄一郎 愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番地 大同特殊鋼株式会社研究開発本部内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	齋藤 貴伸 愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番地 大同特殊鋼株式会社研究開発本部内
		(72) 発明者	藤田 雄一郎 愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番地 大同特殊鋼株式会社研究開発本部内

最終頁に続く

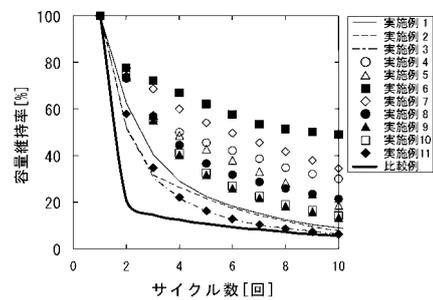
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極活物質およびリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性を向上させることができ、生産性も良好なリチウム二次電池用負極活物質を提供する。

【解決手段】 多数のSi核と、上記Si核の周囲を取り囲む合金マトリクスとを有し、上記合金マトリクスを構成する合金は、Al、Sn、Ag、BiおよびZnから選択される1種または2種以上の元素(x)と、Co、Ni、Ag、Al、Fe、Zr、Cr、Cu、P、V、Mn、Nb、Mo、Inおよび希土類元素から選択される1種または2種以上の上記元素(x)とは異なる元素(y)とを含有している。上記合金マトリクスを構成する合金は、上記元素(x)および上記元素(y)とは異なる元素(z)として、Ag、Al、Bi、P、Sn、TiおよびZnから選択される1種または2種以上の元素を含有していると良い。

【選択図】 図6



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

多数の Si 核と、前記 Si 核の周囲を取り囲む合金マトリクスとを有し、前記合金マトリクスを構成する合金は、Al、Sn、Ag、Bi および Zn から選択される 1 種または 2 種以上の元素 ( x ) と、Co、Ni、Ag、Sn、Al、Fe、Zr、Cr、Cu、P、Bi、V、Mn、Nb、Mo、In および希土類元素から選択される 1 種または 2 種以上の前記元素 ( x ) とは異なる元素 ( y ) とを含有することを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質。

## 【請求項 2】

前記合金マトリクスを構成する合金は、前記元素 ( x ) として Al、前記元素 ( y ) として Co、Ni および Ag から選択される 1 種または 2 種以上を含有す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負極活物質。

## 【請求項 3】

前記合金マトリクスを構成する合金は、前記元素 ( x ) および前記元素 ( y ) とは異なる元素 ( z ) として、

Ag、Al、Bi、P、Sn、Ti および Zn から選択される 1 種または 2 種以上の元素を含有す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負極活物質。

## 【請求項 4】

前記 Si 核は、1 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 3 の何れかに記載のリチウム二次電池用負極活物質。

## 【請求項 5】

前記合金マトリクスを構成する合金は、前記元素 ( x ) として Al、前記元素 ( y ) として Fe、Ni、Cr および Zr から選択される 1 種または 2 種以上を含有す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負極活物質。

## 【請求項 6】

前記 Si 核は、40 nm 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

## 【請求項 7】

当該負極活物質の全質量に対して Si を 10 質量% 以上含むことを特徴とする請求項 1 から 6 の何れかに記載のリチウム二次電池用負極活物質。

## 【請求項 8】

請求項 1 から 7 の何れかに記載のリチウム二次電池用負極活物質を含む負極を有するリチウム二次電池。

## 【請求項 9】

Si と、Co、Ni、Ag、Sn、Al、Fe、Zr、Cr、Cu、P、Bi、V、Mn、Nb、Mo、In および希土類元素から選択される 1 種または 2 種以上の元素とを含む合金溶湯を急冷し、Si 基アモルファス合金を得る工程と、

得られた前記 Si 基アモルファス合金を熱処理する工程と、を有することを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウム二次電池用負極活物質およびリチウム二次電池に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウム二次電池としては、例えば、黒鉛などの炭素材料を負極に用い、コバルト酸化物などのリチウム含有化合物を正極に用い、LiPF<sub>6</sub> などのリチウム塩を電解質に用い

10

20

30

40

50

た電池が知られている。リチウム二次電池では、正負両極間をリチウムイオンが移動することにより充放電が行われる。

【0003】

近年、携帯用電気・電子機器は、CPU、カラー液晶ディスプレイなど、消費電力のより大きなデバイスが搭載されるようになってきている。また、多機能化に伴い消費電力も増大している。そのため、電源として使用されるリチウム二次電池に対する高容量化への要求が強くなってきている。

【0004】

しかしながら、現在広く使用されている負極活物質の黒鉛は、リチウムイオンの黒鉛結晶中へのインターカレーションを充放電の原理としている。そのため、最大リチウム導入化合物である $\text{LiC}_6$ の理論容量である $372\text{mAh/g}$ 以上の充放電容量が得られないといった欠点があった。

10

【0005】

それ故、最近では、炭素系負極活物質の代替材料として、リチウムイオンを挿入・脱離できる金属材料に関する研究が盛んになされている。これまで、Si、Snなどの金属材料が、黒鉛の充放電容量よりも大きな容量が得られることが報告されており、大容量の負極活物質として注目を集めている。

【0006】

例えば、特許文献1には、スパッタリング法などのドライプロセスにより形成したSi薄膜を負極活物質として用いたリチウム二次電池が記載されている。具体的には、上記Si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た柱状構造を有している。

20

【0007】

【特許文献1】特開2006-286312号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、負極活物質としてSiなどの金属材料を用いたリチウム二次電池は、以下の問題があった。

【0009】

30

すなわち、リチウム二次電池が充電されると、正極から負極にリチウムイオンが移動し、負極においてリチウムイオンがSiに挿入される。このときSiの体積膨張が生じる。一方、放電時には、Siからリチウムイオンが脱離して正極側に移動する。このリチウムイオンの脱離に伴い膨張状態にあったSiが元の体積に収縮する。

【0010】

このように充放電の繰り返しの伴ってSiの膨張収縮が生じ、これが原因で金属が微粉化され、サイクル特性が低下するといった問題があった。

【0011】

この点、特許文献1に記載の技術は、Si薄膜の物理的な形状により、Siの膨張収縮を緩和しようとするものであるが、薄膜は非常に生産性が低いため、実際の電池の量産化は難しいものと考えられる。

40

【0012】

本発明は、上記問題に鑑みてなされたもので、本発明が解決しようとする課題は、サイクル特性を向上させることができ、生産性も良好なりチウム二次電池用負極活物質を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決するため、本発明に係るリチウム二次電池用負極活物質は、多数のSi核と、上記Si核の周囲を取り囲む合金マトリクスとを有し、上記合金マトリクスを構成する合金は、Al、Sn、Ag、BiおよびZnから選択される1種または2種以上の元

50

素(x)と、Co、Ni、Ag、Sn、Al、Fe、Zr、Cr、Cu、P、Bi、V、Mn、Nb、Mo、Inおよび希土類元素から選択される1種または2種以上の上記元素(x)とは異なる元素(y)とを含有することを要旨とする。

【0014】

ここで、本発明に係る負極活物質において、上記合金マトリクスを構成する合金としては、第1の好適な選択として、上記元素(x)としてAl、上記元素(y)としてCo、NiおよびAgから選択される1種または2種以上を含有する合金が挙げられる。

【0015】

また、上記合金マトリクスを構成する合金は、上記元素(x)および上記元素(y)とは異なる元素(z)として、Ag、Al、Bi、P、Sn、TiおよびZnから選択される1種または2種以上の元素を含有していることが好ましい。

10

【0016】

これら負極活物質では、上記Si核は、1 $\mu$ m以下であることが好ましい。

【0017】

また、本発明に係る負極活物質において、上記合金マトリクスを構成する合金は、第2の好適な選択として、上記元素(x)としてAl、上記元素(y)としてFe、Ni、CrおよびZrから選択される1種または2種以上を含有する合金が挙げられる。

【0018】

この負極活物質では、上記Si核は、40nm以下であることが好ましい。

【0019】

上述した負極活物質は、その全質量に対してSiを10質量%以上含んでいることが好ましい。

20

【0020】

本発明に係るリチウム二次電池は、上記リチウム二次電池用負極活物質を含む負極を有することを要旨とする。

【0021】

本発明に係るリチウム二次電池用負極活物質の製造方法は、Siと、Co、Ni、Ag、Sn、Al、Fe、Zr、Cr、Cu、P、Bi、V、Mn、Nb、Mo、Inおよび希土類元素から選択される1種または2種以上の元素とを含む合金溶湯を急冷し、Si基アモルファス合金を得る工程と、得られた上記Si基アモルファス合金を熱処理する工程とを有することを要旨とする。

30

【0022】

ここで、上記熱処理温度は、400以上～上記Si基アモルファス合金の融点以下の範囲内にあることが好ましい。

【0023】

また、上記熱処理時間は、10分～2時間の範囲内にあることが好ましい。

【0024】

また、上記合金溶湯中に占めるSiの含有量は、10質量%以上であることが好ましい。

【発明の効果】

40

【0025】

本発明に係るリチウム二次電池用負極活物質は、多数のSi核を有し、Si核の周囲が、特定の元素を含有した合金マトリクスにより取り囲まれた微細組織を有している。

【0026】

上記負極活物質は、急冷凝固時にSiと相分離し、かつ、合金化してリチウムに不活性となる元素(x)に、これら元素(x)と合金化しやすい元素(y)が添加されることで、上記微細組織が構成されている。

【0027】

上記負極活物質の微細構造によれば、リチウムイオンの挿入・脱離に伴うSi核の膨張収縮に起因する割れを抑制することができる。これにより、リチウム二次電池のサイクル

50

特性を向上させることが可能になる。また、薄膜化によりSiの膨張収縮を制御する必要がないので、生産性が良好であり、電池の量産化にも寄与しやすい。

【0028】

ここで、本発明に係る負極活物質において、上記合金マトリクスを構成する合金は、第1の好適な選択として、Al-Co系合金、Al-Ni系合金、Al-Ag系合金、Al-Co-Ni系合金、Al-Co-Ag系合金、Al-Co-Ni-Ag系合金などが挙げられる。Co、Ni、AgはAlと化合物をつくりやすく（Alと合金化しやすく）、これら合金は、電気伝導性が良好だからである。さらに、Alベースとすることで低コスト化を図ることも可能になる。

【0029】

また、上記合金マトリクスを構成する合金に、特定の元素(z)が添加されている場合には、Si核が小さくなりやすい。そのため、サイクル特性を一層向上させやすくなる。これは、Si核が小さくなると、個々のSi核の膨張収縮量が小さくなるため、Si核の破壊を一層抑制しやすくなるためであると推測される。

【0030】

これら負極活物質において、上記Si核が1 $\mu$ m以下である場合には、サイクル特性を一層向上させやすくなる。

【0031】

また、本発明に係る負極活物質において、上記合金マトリクスを構成する合金は、第2の好適な選択として、Al-Fe系合金、Al-Ni系合金、Al-Cr系合金、Al-Zr系合金、Al-Fe-Ni系合金、Al-Fe-Cr系合金、Al-Fe-Zr系合金、Al-Fe-Ni-Cr系合金、Al-Fe-Ni-Zr系合金、Al-Fe-Ni-Cr-Zr系合金などであることが好ましい。

【0032】

負極活物質の製造時に、合金溶湯を急冷することでSi基アモルファス合金になりやすく、その後の熱処理により微細な結晶性のSi核を析出させやすいからである。

【0033】

上述した負極活物質が、その全質量に対してSiを10質量%以上含んでいる場合には、サイクル特性の向上効果と高容量化とのバランスに優れる。

【0034】

本発明に係るリチウム二次電池は、上記負極活物質を含む負極を有している。そのため、負極活物質が微粉化したり、集電体から剥離したりし難く、サイクル特性を向上させることができる。

【0035】

本発明に係るリチウム二次電池用負極活物質の製造方法は、Siと、Co、Ni、Ag、Sn、Al、Fe、Zr、Cr、Cu、P、Bi、V、Mn、Nb、Mo、Inおよび希土類元素から選択される1種または2種以上の元素とを含む合金溶湯を急冷し、Si基アモルファス合金を得る工程と、得られたSi基アモルファス合金を熱処理する工程とを有している。

【0036】

上記製造方法によれば、Si基アモルファス合金を熱処理することにより、数十nm~300nm程度の微細な結晶性のSi核を析出させることができる。そのため、熱処理しない場合に比較して、サイクル特性に優れた負極活物質を得ることが可能になる。

【0037】

この際、上記熱処理温度が、400以上~上記Si基アモルファス合金の融点以下の範囲内にある場合には、微細なSi核を析出させやすくなる。

【0038】

また、上記熱処理時間が15分~2時間の範囲内にある場合には、微細なSi核を析出させやすいうえ、生産性も低下させ難い。

【発明を実施するための最良の形態】

10

20

30

40

50

## 【0039】

以下、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池用負極活物質（以下、「本負極活物質」ということがある。）、本負極活物質を用いたリチウム二次電池（以下、「本電池」ということがある。）について詳細に説明する。

## 【0040】

## 1. 本負極活物質

初めに、本負極活物質の構成について説明する。本負極活物質は、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池などのリチウム二次電池の負極に用いられる材料である。

## 【0041】

本負極活物質は、多数のSi核（シリコン核）と、合金マトリクスとを備えた微細組織を有している。

## 【0042】

本負極活物質におけるSi核は、Siを主に含有している。リチウムイオンの挿入量が大きくなるなどの観点から、好ましくは、Si核はSi単相よりなると良い。もっとも、Si核中には不可避免的な不純物が含まれていても良い。

## 【0043】

なお、後述する合金マトリクスを構成する元素は、基本的には急凝固時にSiと相分離する、もしくは、Siへの固溶量が極めて小さい元素である。そのため、これら元素はSi核中に含まれ難い。しかし、本負極活物質の製造時におけるSi核の生成時に、これら元素の一部がSi核中に取り込まれることも考えられる。それ故、本発明の趣旨を損なわない範囲内であれば、Si以外にも、合金マトリクスを構成する元素の一部が含有されていても良い。

## 【0044】

Si核の形状は、特に限定されるものではなく、粒子等のようにその外形が比較的均一に整っていても良いし、その外形が不揃いであっても良い。また、個々のSi核はそれぞれ分離していても良いし、部分的にSi核同士が連なっても良い。

## 【0045】

本負極活物質において、合金マトリクスは、上記多数のSi核の周囲を取り囲んでいる。

## 【0046】

ここで、上記合金マトリクスを構成する合金は、特定の元素(x)と、特定の元素(y)とを含有している。

## 【0047】

元素(x)は、基本的には、急凝固時にSiと相分離する、もしくは、Siへの固溶量が極めて小さい元素である。

## 【0048】

元素(x)としては、具体的には、Al、Sn、Ag、BiおよびZnから選択される1種または2種以上の元素が挙げられる。

## 【0049】

上記元素(x)としては、合金溶湯の製造性、コストなどの観点から、Alおよび/またはSnが好ましい。より好ましくは、電気導電性が高い、Siと固溶化合物を生成し難く、相分離しやすいなどの観点から、Alであると良い。

## 【0050】

一方、元素(y)は、基本的には、急凝固時にSiと相分離する元素であって、上記元素(x)と合金化しやすく、合金化したときにリチウムに対して不活性となる元素である。

## 【0051】

元素(y)としては、具体的には、Co、Ni、Ag、Sn、Al、Fe、Zr、Cr、Cu、P、Bi、V、Mn、Nb、Mo、Inおよび希土類元素から選択される1種ま

10

20

30

40

50

たは2種以上の元素が挙げられる。但し、元素(y)は、元素(x)とは異なる元素が選択される。

【0052】

上記合金マトリクスとしては、具体的には、Al-Co系合金、Al-Ni系合金、Al-Ag系合金、Al-Fe系合金、Al-Cr系合金、Al-Zr系合金、Al-Fe-Ni系合金、Al-Fe-Cr系合金、Al-Fe-Zr系合金、Al-Fe-Ni-Cr系合金、Al-Fe-Ni-Zr系合金、Al-Fe-Ni-Cr-Zr系合金、Sn-Co系合金、Sn-Ni系合金、Sn-Ag系合金、Sn-Fe系合金、Sn-Al系合金、Sn-Cr系合金、Sn-Zr系合金、Ag-Co系合金、Ag-Ni系合金、Ag-Fe系合金、Ag-Al系合金、Ag-Cr系合金、Ag-Zr系合金、Bi-Co系合金、Bi-Ni系合金、Bi-Ag系合金、Bi-Fe系合金、Bi-Al系合金、Bi-Cr系合金、Bi-Zr系合金、Zn-Co系合金、Zn-Ni系合金、Zn-Ag系合金、Zn-Fe系合金、Zn-Al系合金、Zn-Cr系合金、Zn-Zr系合金などを例示することができる。

10

【0053】

上記元素(y)のうち、第1の好適な選択としては、製造コスト、合金製造の容易さなどの観点から、Co、NiおよびAgから選択される1種または2種以上の元素を挙げることができる。より好ましくは、合金マトリクスの安定性などの観点から、Coであると良い。

【0054】

この場合、上記合金マトリクスとしては、具体的には、製造コスト、合金製造の容易さなどの観点から、Al-Co系合金、Al-Ni系合金、Al-Ag系合金、Al-Co-Ni系合金、Al-Co-Ag系合金、Al-Co-Ni-Ag系合金、Al-Fe系合金、Sn-Co系合金、Sn-Ni系合金、Sn-Ag系合金、Sn-Fe系合金、Sn-Al系合金などが好ましい。より好ましくは、電気伝導性の高さ、合金製造の容易さなどの観点から、Al-Co系合金、Al-Ni系合金、Al-Ag系合金、Al-Co-Ni系合金、Al-Co-Ag系合金、Al-Co-Ni-Ag系合金などである。

20

【0055】

また、上記元素(y)のうち、第2の好適な選択としては、本負極活物質の製造時にSi基アモルファス合金になりやすい、その後の熱処理により微細な結晶性のSi核を析出させやすいなどの観点から、Fe、Zr、NiおよびCrから選択される1種または2種以上の元素を挙げることができる。

30

【0056】

この場合、上記合金マトリクスとしては、具体的には、Al-Fe系合金、Al-Ni系合金、Al-Cr系合金、Al-Zr系合金、Al-Fe-Ni系合金、Al-Fe-Cr系合金、Al-Fe-Zr系合金、Al-Fe-Ni-Cr系合金、Al-Fe-Ni-Zr系合金、Al-Fe-Ni-Cr-Zr系合金などが挙げられる。

【0057】

上記合金マトリクスは、上記元素(x)および元素(y)以外に、さらに、特定の元素(z)を含有していても良い。

40

【0058】

上記元素(z)としては、具体的には、Ag、Al、Bi、P、Sn、TiおよびZnから選択される1種または2種以上の元素などが挙げられる。但し、元素(z)は、元素(x)および元素(y)とは異なる元素が選択される。

【0059】

上記元素(z)としては、Si核を小さく生成させやすく、サイクル特性の向上に寄与しやすいなどの観点から、Bi、Snなどが好ましい。より好ましくは、Si核サイズ低減効果を大きくしやすい傾向があるなどの観点から、Biであると良い。

【0060】

上記元素(x)は、電気伝導性の高さ、膨張・収縮抑制効果の向上などの観点から、本

50

負極活物質の全質量に対して、好ましくは、5質量%以上、より好ましくは、10質量%以上、さらにより好ましくは、20質量%以上含まれていると良い。

【0061】

一方、上記元素(x)は、活物質中のSi量を確保し、高容量化を図るなどの観点から、本負極活物質の全質量に対して、好ましくは、75質量%以下、より好ましくは、50質量%以下、さらにより好ましくは、40質量%以下含まれていると良い。

【0062】

また、上記元素(y)は、元素(x)に固溶可能な量(元素系によって異なる)の元素(y)をLiに不活性化させる範囲で添加するなどの観点から、本負極活物質の全質量に対して、好ましくは、0質量%超、より好ましくは、10質量%以上、さらにより好ましくは、15質量%以上含まれていると良い。

10

【0063】

一方、上記元素(y)は、第1元素に固溶可能な上限(元素系によって異なる)以下にする、活物質中のSi量を確保し、高容量化を図るなどの観点から、本負極活物質の全質量に対して、好ましくは、75質量%以下、より好ましくは、50質量%以下、さらにより好ましくは、40質量%以下含まれていると良い。

【0064】

また、上記元素(z)は、Si核の大きさを小さくしやすくなるなどの観点から、本負極活物質の全質量に対して、好ましくは、0質量%超、より好ましくは、1質量%以上、より好ましくは、5質量%以上、さらにより好ましくは、10質量%以上含まれていると良い。

20

【0065】

一方、上記元素(z)は、活物質容量を低下させ過ぎない(Si量を確保する)などの観点から、本負極活物質の全質量に対して、好ましくは、50質量%以下、より好ましくは、40質量%以下、さらにより好ましくは、30質量%以下含まれていると良い。

【0066】

本負極活物質において、Si核の大きさは、サイクル特性の向上を図りやすいなどの観点から、その上限値が、好ましくは、1 $\mu$ m以下、より好ましくは、0.7 $\mu$ m以下、さらにより好ましくは、0.5 $\mu$ m以下であると良い。

【0067】

とりわけ、上記合金マトリクスを構成する合金が、上記元素(x)としてAl、上記元素(y)としてFe、Zr、NiおよびCrから選択される1種または2種以上を含有する合金である場合、Si核の大きさは、サイクル特性の向上を図りやすいなどの観点から、その上限値が、好ましくは、300nm以下、より好ましくは、100nm以下、より好ましくは、75nm以下、より好ましくは、50nm以下、最も好ましくは40nm以下であると良い。

30

【0068】

なお、Si核は、小さいほど良いため、Si核の大きさの下限値は特に限定されることはない。

【0069】

また、上記Si核の大きさは、本負極活物質の微細組織写真(1視野)から任意に選択したSi核20個について測定したSi核の大きさの平均値である。

40

【0070】

本負極活物質において、Siは、本負極活物質の全質量に対して、好ましくは、10質量%以上、より好ましくは、20質量%以上、さらにより好ましくは、30質量%以上含まれていると良い。リチウムイオンを挿入するSiが過度に少なくなれば、負極活物質の容量が低下し、黒鉛の代替材料としての意味が小さくなる。Si含有量が上記範囲内であれば、サイクル特性の向上効果と高容量化とのバランスに優れるからである。

【0071】

一方、Siは、本負極活物質の全質量に対して、好ましくは、80質量%以下、より好

50

ましくは、60質量%以下含まれていると良い。Siが過度に多くなれば、合金マトリクス量が低下し、Si核の膨張収縮を抑制する効果が小さくなる傾向がある。上記範囲であれば、サイクル特性の向上効果と高容量化とのバランスに優れるからである。

【0072】

本負極活物質の形態は、特に限定されるものではない。具体的には、薄片状、粉末状などの形態を例示することができる。好ましくは、負極の製造に適用しやすいなどの観点から、粉末状であると良い。また、本負極活物質は、適当な溶媒中に分散されていても構わない。

【0073】

次に、本負極活物質の製造方法について説明する。本負極活物質の製造方法としては、具体的には、例えば、Si、元素(x)および元素(y)を少なくとも含有する合金溶湯を急冷して急冷合金を形成する工程を経る方法などを例示することができる。

10

【0074】

得られた急冷合金が粉末状でない場合には、急冷合金を適当な粉碎手段により粉碎して粉末状にする工程を追加しても良い。また、必要に応じて、得られた急冷合金を分級処理して適当な粒度に調整する工程などを追加しても良い。

【0075】

上記製造方法において、合金溶湯は、具体的には、例えば、所定の化学組成となるように各原料を量り取り、量り取った各原料を、アーク炉、高周波誘導炉、加熱炉などの溶解手段を用いて溶解させるなどして得ることができる。

20

【0076】

合金溶湯を急冷する方法としては、具体的には、例えば、ロール急冷法、アトマイズ法などを例示することができる。好ましくは、組織を微細化させやすいなどの観点から、ロール急冷法を好適に用いることができる。

【0077】

合金溶湯の最大急冷速度としては、上記微細組織を得やすいなどの観点から、好ましくは、 $10^3$  K/秒以上、より好ましくは、 $10^6$  K/秒以上であると良い。

【0078】

ここで、Siと、Co、Ni、Ag、Sn、Al、Fe、Zr、Cr、Cu、P、Bi、V、Mn、Nb、Mo、Inおよび希土類元素から選択される1種または2種以上の元素とを含む合金溶湯を用いて、本負極活物質を製造する場合には、以下の方法によると良い。

30

【0079】

すなわち、この場合、まず、Siと、Co、Ni、Ag、Sn、Al、Fe、Zr、Cr、Cu、P、Bi、V、Mn、Nb、Mo、Inおよび希土類元素から選択される1種または2種以上の元素とを含む合金溶湯を急冷し、Si基アモルファス合金を得るようにする。

【0080】

合金のアモルファス化は、合金溶湯の急冷速度や、合金溶湯の組成を調整することによれば良い。なお、アモルファス化を容易にするなどの観点から、上記選択される元素は、Alと、Fe、Zr、NiおよびCrから選択される1種または2種以上の元素であることが好ましい。

40

【0081】

また、上記合金溶湯は、上述した通りに準備すれば良い。この際、上記合金溶湯中に占めるSiの含有量は、負極活物質としての容量を確保し、黒鉛との代替を図りやすくするなどの観点から、好ましくは、10質量%以上、より好ましくは、20質量%以上、さらにより好ましくは、30質量%以上含まれていると良い。

【0082】

一方、Siは、上記合金溶湯中に占めるSiの含有量は、アモルファス化が容易になるなどの観点から、好ましくは、80質量%以下、より好ましくは、60質量%以下、さら

50

により好ましくは、45質量%以下含まれていると良い。

【0083】

次いで、上記工程を経て得たSi基アモルファス合金を熱処理する。基本的には、以上の工程を経ることにより、Si基アモルファス合金中に数十nm~300nm程度の微細な結晶性のSi核を析出させることができ、微細な結晶性のSi核を有する負極活物質を得ることができる。

【0084】

なお、熱処理の前または後に、粉碎工程や分級処理工程などを任意に追加しても構わない。

【0085】

この際、上記熱処理温度は、Si基アモルファス合金の融点以下であることが好ましい。Si核の粗大化を抑制するなどの観点から、上記熱処理温度は、その上限値が、好ましくは、700以下、より好ましくは、650以下、さらにより好ましくは、600以下であると良い。

【0086】

一方、上記熱処理温度は、微結晶のSi核を効率良く析出させるなどの観点から、その下限値が、好ましくは、400以上、より好ましくは、420以上、さらにより好ましくは、450以上であると良い。

【0087】

また、上記熱処理時間は、生産性などの観点から、その上限値が、好ましくは、3時間以下、より好ましくは、2.5時間以下、さらにより好ましくは、2時間以下であると良い。

【0088】

一方、上記熱処理時間は、微結晶のSi核を効率良く析出させるなどの観点から、その下限値が、好ましくは、0分超、より好ましくは、1分以上、より好ましくは、10分以上、さらにより好ましくは、30分以上であると良い。

【0089】

なお、上記熱処理は、公知の熱処理炉などを用いて行うことができる。また、熱処理雰囲気は、合金の酸化を防止するなどの観点から、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、常圧で行うことが好ましい。

【0090】

2. 本電池

本電池は、上述した本負極活物質を含む負極を有している。上記負極としては、具体的には、例えば、集電体表面に本負極活物質を含む層を形成したものなどを例示することができる。

【0091】

このような負極は、例えば、本負極活物質と結着剤とを含むペーストを集電体表面に塗布するなどして製造することができる。ペースト中には、本負極活物質および結着剤以外にも、必要に応じて、導電助剤などが含まれていても良い。

【0092】

上記集電体としては、具体的には、例えば、銅箔などの金属箔などを例示することができる。

【0093】

上記結着剤としては、具体的には、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリテトラフルオロエチレンなどを例示することができる。これらは1種または2種以上含まれていても良い。

【0094】

上記導電助剤としては、具体的には、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛などを例示することができる。これらは1種または2種以上含まれていても良い。

【0095】

10

20

30

40

50

本電池において、上記負極以外の電池の基本構成要素である正極、電解質、セパレータなどについては、特に限定されるものではない。

【0096】

上記正極としては、具体的には、例えば、アルミニウム箔などの集電体表面に、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ などの正極活物質を含む層を形成したものなどを例示することができる。なお、このような正極の製造方法は、上記負極に準ずる。

【0097】

上記電解質としては、具体的には、例えば、非水溶媒にリチウム塩を溶解した電解液などを例示することができる（リチウムイオン二次電池）。その他にも、ポリマー中にリチウム塩が溶解されたもの、ポリマーに上記電解液を含浸させたポリマー固体電解質などを用いることもできる（リチウムポリマー二次電池）。

10

【0098】

上記非水溶媒としては、具体的には、例えば、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、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどを例示することができる。これらは1種または2種以上含まれていても良い。

【0099】

上記リチウム塩としては、具体的には、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiA}_3\text{F}_3$ などを例示することができる。これらは1種または2種以上含まれていても良い。

20

【0100】

また、その他の電池構成要素としては、セパレータ、缶（電池ケース）、ガスケット等が挙げられるが、これらについても、リチウム二次電池で通常採用される物であれば、何れの物であっても適宜組み合わせることで本電池を構成することができる。

【0101】

なお、電池形状は、特に限定されるものではなく、筒型、角型、コイン型など何れの形状であっても良く、その具体的用途に合わせて適宜選択することができる。

【実施例】

【0102】

以下、本発明を実施例を用いてより具体的に説明する。

30

【0103】

1. 負極活物質の作製

1.1 第1の例

表1に示す合金組成（質量%）となるように各原料を秤量した。秤量した各原料を加熱、溶解し、各合金溶湯とした。

【0104】

得られた各合金溶湯を、液体単ロール超急冷法を用いて急冷し、各急冷合金リボンを得た。なお、ロール周速は42 m/s（実施例11は、10 m/s）、ノズル距離は3 mmとした。

40

【0105】

得られた各急冷合金リボンを、乳鉢を用いて機械的に粉碎し、粉末状の各負極活物質を作製した。

【0106】

## 【 表 1 】

	組成 (質量%)	元素(x)			元素(y)			元素(z)					Si核の 大きさ ( $\mu\text{m}$ )	
		—	Al	Co	Ni	Ag	Bi	Sn	Ag	P	Ti			
実施例1	Si-Al-Co	46	37	17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
実施例2	Si-Al-Ni	45	32	—	23	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
実施例3	Si-Al-Ag	46	41	—	—	13	—	—	—	—	—	—	—	0.5
実施例4	Si-Al-Co-Bi	45	36	16	—	—	—	3	—	—	—	—	—	0.5
実施例5	Si-Al-Co-Bi	43	35	15	—	—	—	7	—	—	—	—	—	0.5
実施例6	Si-Al-Co-Bi	34	27	12	—	—	—	27	—	—	—	—	—	0.3
実施例7	Si-Al-Co-Sn	38	31	14	—	—	—	—	—	17	—	—	—	0.4
実施例8	Si-Al-Co-Ag	39	31	14	—	—	—	—	—	—	16	—	—	0.5
実施例9	Si-Al-Co-P	46	36.99	17	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	0.5
実施例10	Si-Al-Co-Ti	46	36.8	17	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2	0.5
実施例11	Si-Al-Co	46	37	17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.2
比較例1	Si	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

10

20

30

## 【 0 1 0 7 】

40

## 1. 2 第2の例

Si : 41 質量%、Al : 20 質量%、Fe : 16 質量%、Ni : 12 質量%、Cr : 11 質量%の合金組成(1)、および、Si : 42 質量%、Al : 15 質量%、Fe : 15 質量%、Zr : 13 質量%、Ni : 8 質量%、Cr : 7 質量%の合金組成(2)となるように各原料を秤量した。秤量した各原料を加熱、溶解し、合金溶湯(1)、合金溶湯(2)とした。

## 【 0 1 0 8 】

得られた合金溶湯(1)、合金溶湯(2)を、液体単ロール超急冷法を用いて急冷し、急冷合金リボン(1)、急冷合金リボン(2)を得た。なお、ロール周速は42 m/s、ノズル距離は3 mmとした。

50

## 【0109】

得られた急冷合金リボン(1)、急冷合金リボン(2)につき、X線回折法(XRD)を用いて調べたところ、ともに、ハローピークが確認され、それらの結晶構造はアモルファス相から構成されていることが分かった。そこで、本実施例では、急冷合金リボン(2)を選択し、以下の熱処理を行った。

## 【0110】

すなわち、得られた急冷合金リボン(2)を、450、520、700の温度でそれぞれ熱処理した。

## 【0111】

その後、得られた各熱処理後の急冷合金リボン(2)を、乳鉢を用いて機械的に粉碎し、粉末状の各負極活物質を作製し、表2に示す実施例12~14とした。

10

## 【0112】

## 【 表 2 】

	組成(質量%)	元素(x)				元素(y)				Si基アモルファス合金の熱処理温度(°C)	Si基アモルファス合金の熱処理時間(h)	Si核の大きさ(nm)
		—	Si	Al	Fe	Zr	Ni	Cr				
実施例12	Si-Al-Fe-Ni-Cr-Zr	42	15	15	15	13	8	7	450	0.5	11	
実施例13	Si-Al-Fe-Ni-Cr-Zr	42	15	15	15	13	8	7	520	0.5	37	
実施例14	Si-Al-Fe-Ni-Cr-Zr	42	15	15	15	13	8	7	700	0.5	250	

10

20

30

40

## 【 0 1 1 3 】

## 2. 負極活物質の組織観察等

代表例として、図1に実施例1(Si-Al-Co)、図2に実施例4(Si-Al-Co-Bi)、図3に実施例7(Si-Al-Co-Sn)、図4に実施例17(Si-Al-Fe-Ni-Cr-Zr)に係る負極活物質断面の走査型電子顕微鏡(SEM)による反射電子像をそれぞれ示す。

## 【 0 1 1 4 】

50

図1～4によれば、何れの合金組成を有する負極活物質も、多数の核(図中、黒色)を有しており、当該核の周囲がマトリクス(図中、灰色、灰色+白点)により取り囲まれた微細組織を有していることが分かる。

【0115】

また、エネルギー分散X線分光法(EDX)により、核およびマトリクスの元素分析を行ったところ、核の元素は主にSiであり、マトリクス中の元素は、表1または表2に示したSi以外の各元素であった。但し、いずれも分析装置の分解能の下限値以下のため、定量性はない。

【0116】

この結果から、実施例に係る負極活物質は、多数のSi核と、表1または表2に示したSi以外の各元素を含有する合金マトリクスよりなることが確認できた。

10

【0117】

このような微細組織が得られたのは、Si以外の元素として、急凝固時にSiと相分離しやすいAlなどの元素(x)と、元素(x)と合金化しやすいCo、Ni、Agなどの元素(y)やBiなどの元素(z)とを組み合わせた合金設計としたためであると考えられる。

【0118】

なお、合金マトリクスを構成する元素(x)は、それ単体ではリチウムイオンを挿入・脱離可能な元素であるが、元素(y)と合金化されているので、リチウムイオンに対して活性が低下していると推測される。

20

【0119】

次に、各実施例に係る負極活物質につき、Si核の大きさを測定した。なお、Si核の大きさは、SEM像(1視野)の任意のSi核20個について測定したSi核の大きさの平均値である。

【0120】

表1、図1～図3によれば、元素(z)を添加することにより、Si核の大きさを小さくすることができることが分かる。後述するように、Si核の大きさと、リチウム二次電池の容量維持率とは相関がある。Si核の大きさは、サイクル特性の向上を図る観点からは、小さいほうが好ましい。

【0121】

また、Biの添加量が異なる実施例4～6を比較すると、Biの添加量を増量することにより、Si核を一層小さくすることが可能であることも分かる。このため、元素(z)としては、Biを使用することが好ましいといえる。

30

【0122】

このことから、Biなどの元素(z)の添加量を最適化することにより、Si核サイズの低減を図りやすくなることが分かる。

【0123】

この理由としては、詳細は不明であるが、急凝固時に、Si核と元素(z)を含む析出物が競合して析出することにより、Si核の成長が抑制され、Si核の大きさが小さくなるものと推察される。

40

【0124】

なお、元素(z)としてBiを用いる場合、負極活物質は、その組成中にBiを0質量%超、好ましくは5質量%以上、より好ましくは15質量%含有していると良い。

【0125】

また、表2、図4によれば、上記合金組成(2)の合金溶湯を急冷して得たSi基アモルファス合金を熱処理することで、数十nm～300nm程度の微細な結晶性のSi核が析出可能なが分かる。また、熱処理温度が低くなるにつれ、Si核の大きさも小さくすることができる。このことから、熱処理温度は、Si核が析出する温度以上で、比較的低くした方が良いと考えられる。

【0126】

50

図5は、急冷合金リボン(2)について、熱処理前、400、420、520、700の温度で熱処理した後の、XRD測定結果である。

【0127】

また、図5の420~700の範囲でSi核のピークがシャープに出ていることから、この温度範囲は好適なものと考えられる。なお、合金組成(1)についても同様な傾向を示す結果が得られた。

【0128】

### 3. 負極活物質の評価

#### 3.1 充放電試験用コイン型電池の作製

初めに、分級により25 $\mu$ m以下に調整した各負極活物質粉末85質量部と、導電助剤としてアセチレンブラック5質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)10質量部と、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)とを混合し、各負極活物質を含む各ペーストを作製した。

【0129】

次いで、負極集電体となる銅箔(厚み18 $\mu$ m)表面に、ドクターブレードを用いて、78 $\mu$ mになるように各ペーストを塗布し、乾燥させ、各負極活物質層を形成した。

【0130】

次いで、各負極活物質層が形成された銅箔を、直径11mmの円板状に打ち抜き、各試験負極を作製した。

【0131】

次いで、リチウム金属箔(厚み500 $\mu$ m)を上記試験負極と略同形に打ち抜き、各正極を作製した。また、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との等量混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/lの濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。

【0132】

次いで、対極としてLi箔、試験極として上述の試験負極を、ポリプロピレンおよびポリエチレンを含む多孔質のセパレータを介して配置した。

【0133】

次いで、各缶内に上記非水電解液を注入し、各負極缶と各正極缶とをそれぞれ加締め固定した。

【0134】

以上により、各コイン型電池を作製した。

【0135】

#### 3.2 充放電試験

各コイン型電池を用い、電流値0.1mAの定電流を流し、充放電試験を実施した。電圧範囲は0~1.0Vとした。この充放電時に使用した容量(mAh)を活物質質量(g)で割った値を各充放電容量(mAh/g)とした。

【0136】

ここで、実施例1~11については、上記充放電サイクルを10回行うことにより、サイクル特性の評価を行った。また、実施例12~14については、上記充放電サイクルを20回行うことにより、サイクル特性の評価を行った。

【0137】

そして、得られた各充電容量から容量維持率(各サイクル後の充電容量/初期充電容量 $\times$ 100)を求めた。

【0138】

図6に、実施例1~11については、初期充電容量(1サイクル目の充電容量)を100%としたときのサイクル数と充電容量維持率との関係を示す。

【0139】

図6によれば、次のことが分かる。すなわち、負極活物質として純粋なSiを用いた比較例に係る電池は、2サイクル目で急激に充電容量維持率が劣化していることが分かる。

10

20

30

40

50

また、図6に良く示すように、ロール周速を遅くしたSi核 $1.2\mu\text{m}$ (実施例11)は、他のものに比べて充電容量維持率が低下している。このことから、Si核の大きさは、サイクル特性をより向上させる観点より、 $1\mu\text{m}$ 以下、特に、 $0.5\mu\text{m}$ 以下が好ましいと言える。

【0140】

これは、充放電の繰り返しに伴ってSiの膨張収縮が生じ、これが原因でSiが微粉化され、サイクル特性が低下したものと推察される。

【0141】

これに対し、実施例1~11に係る電池は、2サイクル目以降の充電容量維持率が、比較例に係る電池のそれと比較して高くなっており、サイクル特性が向上していることが分かる。

10

【0142】

これは、実施例1~11に係る電池は、その負極活物質が、特定の合金マトリクスによりSi核が取り囲まれた微細組織を有している。そのため、リチウムイオンの挿入・脱離に伴うSi核の膨張収縮応力が緩和され、割れが抑制できたためであると推察される。

【0143】

また、実施例1~11に係る電池は、ペースト状に調製した実施例1~11に係る負極活物質を負極集電体に塗布等することにより、簡易に負極活物質層を形成することができる。つまり、実施例1~11に係る電池は、スパッタリング法などの薄膜成膜法を用いなくても上述の通りサイクル特性の向上を図ることができる。そのため、従来に比較して、生産性に優れ、電池の量産化にも寄与しやすい。

20

【0144】

また、実施例1~11に係る電池同士を比較すると、次のことが分かる。すなわち、合金マトリクスであるAl-Co合金に、Bi、Ag、Snなどの元素(z)を添加すると、劣化がより緩やかになり、サイクル特性を一層向上させることができることが分かる。

【0145】

これは、上記元素(z)の添加により、急冷時のSi核の成長が抑制され、個々のSi核の膨張収縮量が小さくなって、Si核の破壊が一層抑制されるためであると推測される。

【0146】

図7に、実施例1~11について、Si核の大きさをパラメータに取ったときのサイクル数と充電容量維持率との関係を示す。

30

【0147】

図7によれば、Si核の大きさと充電容量維持率の間には相関があり、Si核を小さくすることにより、さらなるサイクル特性の改善を図ることが可能であることが分かる。

【0148】

また、図8に、実施例12~14について、初期充電容量(1サイクル目の充電容量)を100%としたときのサイクル数と充電容量維持率との関係を示す。

【0149】

図8によれば、Si基アモルファス合金を熱処理して微結晶のSi核を析出させることで、サイクル特性を向上させることができることが確認できた。また、長期にわたって容量維持率が緩やかに変化しており、耐久性に優れることも確認できた。

40

【0150】

また、図8に示すように、実施例12( $11\text{nm}$ )、実施例13( $37\text{nm}$ )は、ともにSi核が $40\text{nm}$ 以下となっているため、特に3~8サイクル目の容量維持率(%)が実施例14( $250\text{nm}$ )よりも良好である。つまり、Si核を $40\text{nm}$ 以下とすることにより、サイクル特性を一層向上させることが確認できた。

【0151】

以上、本発明に係るリチウム二次電池用負極活物質、リチウム二次電池について説明したが、本発明は、上記実施形態、実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を

50

逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0152】

【図1】実施例1 (Si-Al-Co) に係る負極活物質断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) による反射電子像である。

【図2】実施例4 (Si-Al-Co-Bi) に係る負極活物質断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) による反射電子像である。

【図3】実施例7 (Si-Al-Co-Sn) に係る負極活物質断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) による反射電子像である。

【図4】実施例17 (Si-Al-Fe-Ni-Cr-Zr) に係る負極活物質断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) による反射電子像である。

【図5】急冷合金リボン(2) について、熱処理前、400、420、520、700の温度で熱処理した後の、XRD測定結果である。

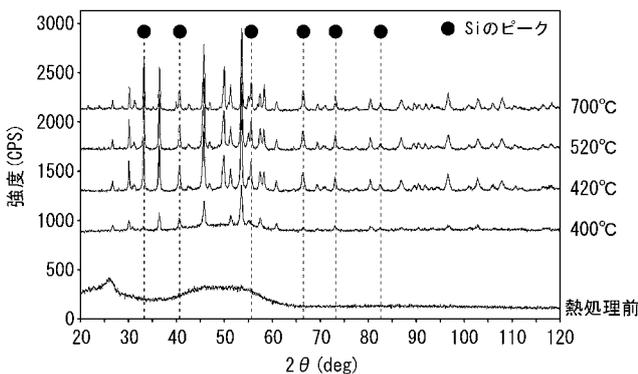
【図6】実施例1~11 について、初期充電容量(1サイクル目の充電容量)を100%としたときのサイクル数と充電容量維持率との関係を示す図である。

【図7】実施例1~11 について、Si核の大きさをパラメータに取ったときのサイクル数と充電容量維持率との関係を示す図である。

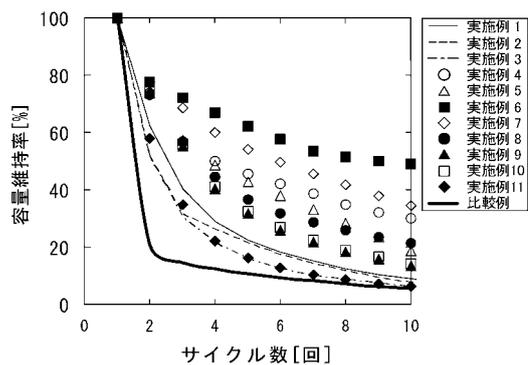
【図8】実施例12 について、初期充電容量(1サイクル目の充電容量)を100%としたときのサイクル数と充電容量維持率との関係を示す図である。

10

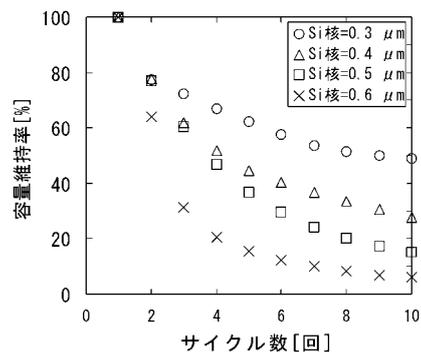
【図5】



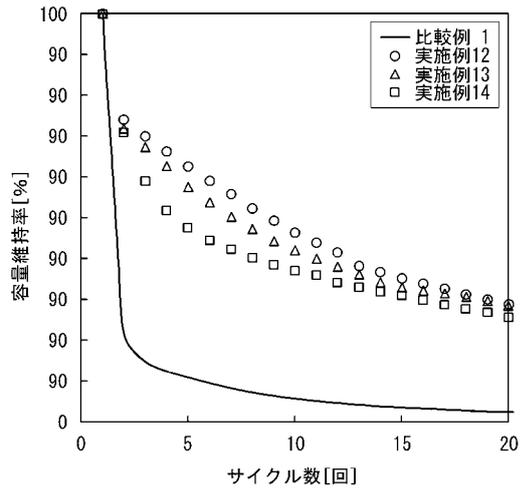
【図6】



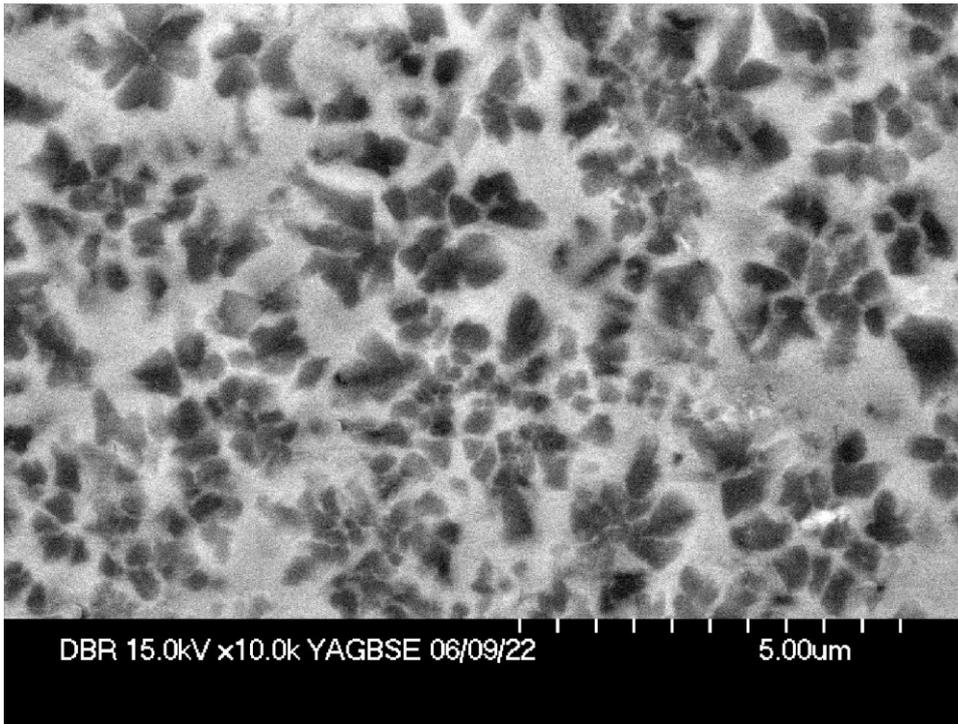
【図7】



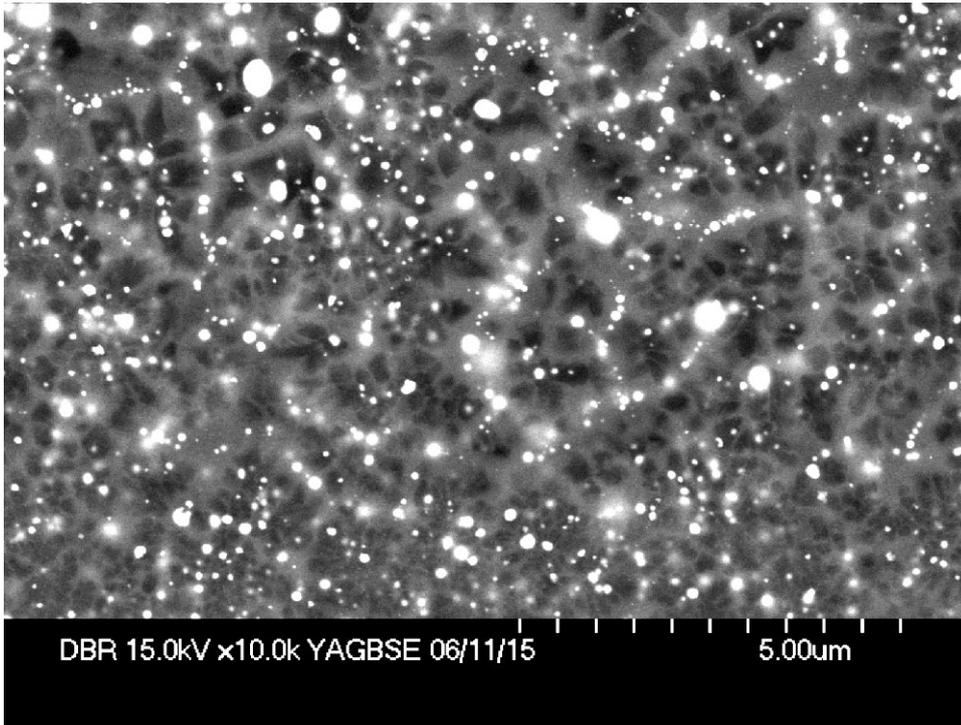
【 図 8 】



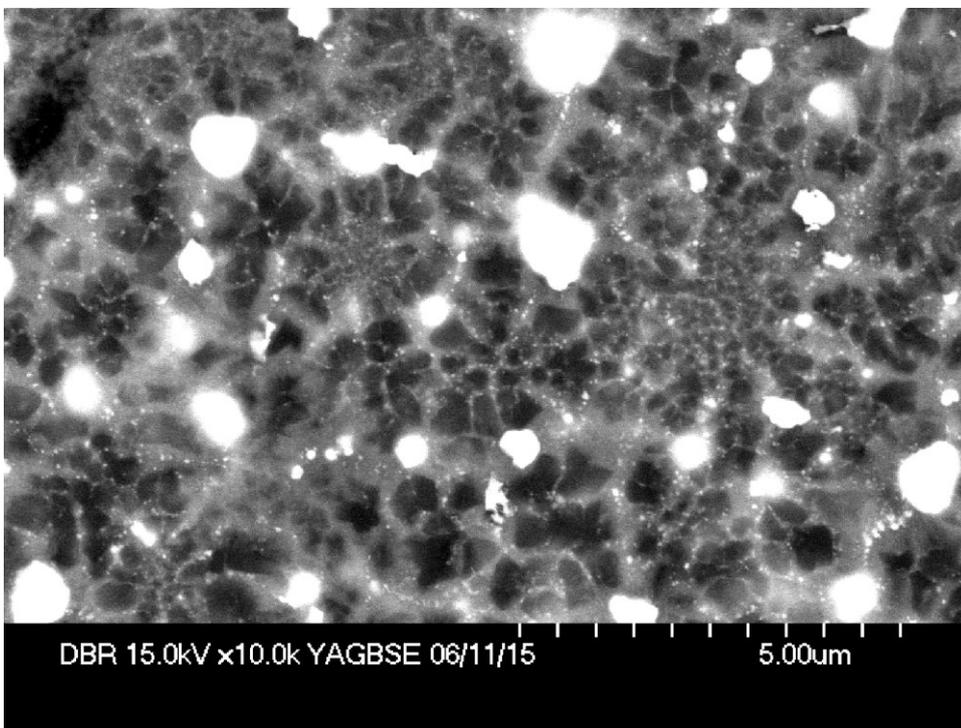
【 図 1 】



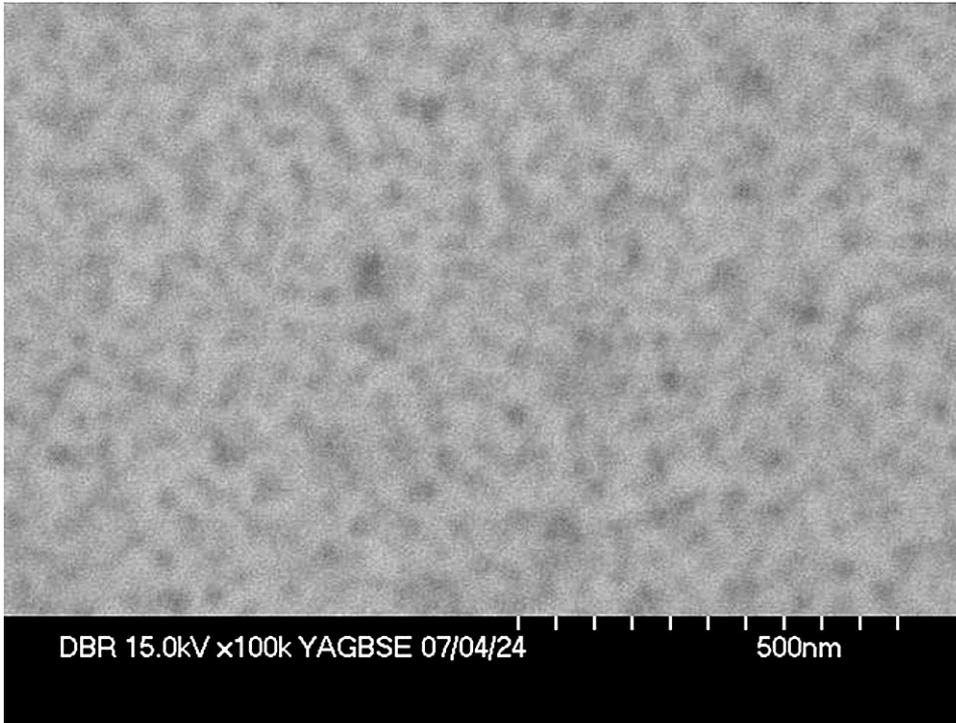
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 2 2 F 1/00 (2006.01)	C 2 2 F 1/00 6 0 4	
	C 2 2 F 1/00 6 2 1	
	C 2 2 F 1/00 6 6 1 C	
	C 2 2 F 1/00 6 8 1	
	C 2 2 F 1/00 6 8 2	
	C 2 2 F 1/00 6 9 1 B	
	C 2 2 F 1/00 6 9 1 C	
	C 2 2 F 1/00 6 9 1 Z	

(72)発明者 小玉 健二

愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番地 大同特殊鋼株式会社研究開発本部内

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA19 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CB11 FA17 FA18  
FA20 GA02 HA01 HA05