

(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2013-229299

(P2013-229299A)

(43) 公開日 平成25年11月7日(2013.11.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/38 (2006.01)	HO 1M 4/38	Z
HO 1M 4/36 (2006.01)	HO 1M 4/36	E
HO 1M 4/48 (2010.01)	HO 1M 4/48	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2013-50346 (P2013-50346)  
 (22) 出願日 平成25年3月13日 (2013. 3. 13)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-70948 (P2012-70948)  
 (32) 優先日 平成24年3月27日 (2012. 3. 27)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003067  
 TDK株式会社  
 東京都港区芝浦三丁目9番1号  
 (72) 発明者 池田 泰大  
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内  
 (72) 発明者 佐野 篤史  
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内  
 (72) 発明者 蘇武 正樹  
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内  
 (72) 発明者 ▲高▼石 哲男  
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

最終頁に続く

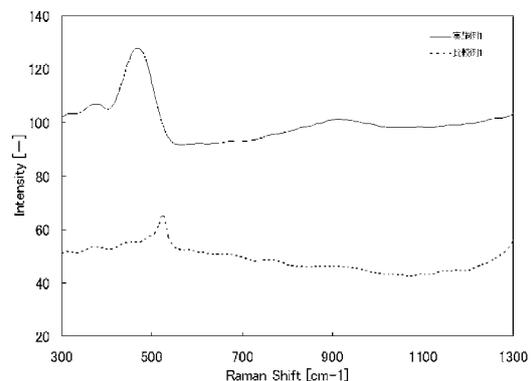
(54) 【発明の名称】 負極活物質、これを含む電極、当該電極を用いるリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高レートにおいても十分に高い放電容量をもつ負極活物質、これを含む電極、当該電極を用いるリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 シリコンと酸化シリコンを主成分とする負極活物質において、アルゴンレーザーラマンスペクトルにおける  $950 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$  (A) と  $480 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$  (B) のピークを有し、その強度比 (B/A) が 1 ~ 10 である負極活物質を用いる。

【選択図】 図2



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

シリコンと酸化シリコンを主成分とする負極活物質において、アルゴンレーザーラマンスペクトルにおける  $950 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$  (A) と  $480 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$  (B) のピークを有し、その強度比 (B/A) が 1 ~ 10 であることを特徴とする負極活物質。

**【請求項 2】**

請求項 1 に記載の負極活物質を含むことを特徴とする負極。

**【請求項 3】**

請求項 2 記載の負極を用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、負極活物質、これを含む電極、当該電極を用いるリチウムイオン二次電池に関する。

**【背景技術】****【0002】**

リチウムイオン二次電池は、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池等と比べ、軽量、高容量であるため、携帯電子機器用電源として広く応用されている。また、ハイブリッド自動車や、電気自動車用に搭載される電源として有力な候補ともなっている。そして、近年の携帯電子機器の小型化、高機能化に伴い、これらの電源となるリチウムイオン二次電池への更なる高容量化が期待されている。

**【0003】**

リチウムイオン二次電池の容量は主に電極の活物質に依存する。負極活物質には、一般に黒鉛が利用されているが、上記の要求に対応するためにはより高容量な負極活物質を用いることが必要である。そのため、黒鉛の理論容量 ( $372 \text{ mAh/g}$ ) に比べてはるかに大きな理論容量 ( $4210 \text{ mAh/g}$ ) をもつシリコンが注目されている。

**【0004】**

また、シリコンと酸化シリコンの混合物は、シリコンの充放電時の膨張収縮による応力を酸化シリコンが緩和するため、シリコンに比べ、サイクル特性が優れるとされる。しかし、シリコンと酸化シリコンの混合物は、電気伝導性に乏しく、電池容量に対して放電時の電流密度が高い場合の放電容量が著しく低下するため、高レートでの放電容量を特に必要とする、上記のハイブリッド自動車、電気自動車用の電源として利用するために克服すべき大きな課題となっている。

**【0005】**

さらに、高レートでの放電容量を向上するため、カーボンでシリコンと酸化シリコンを被覆する技術が提案されている。しかしながら、上記特許文献 1 及び 2 に記載された方法では、負極活物質の表面の多くがカーボンによって覆われ、電解液との接触が乏しいため、高レートでの放電容量の向上が十分でなかった。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0006】**

【特許文献 1】特開 2001 - 15101 号

【特許文献 2】特開 2004 - 55505 号

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

本発明は上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、高レートにおいても十分に高い容量をもつ負極活物質、これを用いた電極並びにリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

**【課題を解決するための手段】**

10

20

30

40

50

## 【0008】

上記目的を達成するために本発明に係る負極活物質は、シリコンと酸化シリコンを主成分とする負極活物質において、アルゴンレーザーラマンスペクトルにおける  $950 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$  (A) と  $480 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$  (B) のピークを有し、その強度比 (B/A) が  $1 \sim 10$  であることを特徴とする。

## 【0009】

このような負極活物質を用いることにより、負極活物質の強度を維持し、かつ、負極活物質内でのシリコンと酸素が過度に架橋することがなく、リチウムの拡散パスを十分に設けられ、高レートで十分に高い放電容量を得ることができる。

## 【0010】

本発明の負極は、上述した負極活物質を含み、これにより高レートで十分に高い放電容量を有する負極を得ることができる。

## 【0011】

本発明のリチウムイオン二次電池は、上述した負極を用いることにより、高レートで十分に高い放電容量を有するリチウムイオン二次電池を得ることができる。

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明によれば、高レートにおいても十分に高い容量をもつ負極活物質、これを含む電極、当該電極を用いるリチウムイオン二次電池を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0013】

【図1】本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の模式断面図である。

【図2】本実施形態に係る負極活物質のラマンスペクトルである。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0014】

以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。また以下に記載した構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のものが含まれる。さらに以下に記載した構成要素は、適宜組み合わせることができる。

## 【0015】

図1に示すように、リチウムイオン二次電池100は、正極10と、正極10に対向する負極20と、正極10及び負極20の間に介在し、正極10の主面及び負極20の主面にそれぞれに接触するセパレータ18とを備える積層体30と、リチウムイオンを含む電解液を備える。リチウムイオン二次電池100は、主として、積層体30、積層体30を密閉した状態で収容するケース50、及び積層体30に接続された一対のリード60、62を備えている。

## 【0016】

正極10は、正極集電体12と、正極集電体12上に形成された正極活物質層14と、を有する。また、負極20は、負極集電体22と、負極集電体22上に形成された負極活物質層24と、を有する。セパレータ18は、負極活物質層24と正極活物質層14との間に位置している。

## 【0017】

正極活物質層14は、少なくとも正極活物質と導電助剤を含有する。正極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入(インターカレーション)、又は、リチウムイオンと該リチウムイオンのカウンターアニオン(例えば、 $\text{PF}_6^-$ )とのドーブ及び脱ドーブを可逆的に進行させることが可能であれば特に限定されず、公知の電極活物質を使用できる。

## 【0018】

例えば、コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムマンガンスピネル( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、及び、一般式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}$

10

20

30

40

50

$z M_a O_2$  ( $x + y + z + a = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < a < 1$ 、 $M$ はAl、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn、Crより選ばれる1種類以上の元素)で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物( $LiV_2O_5$ )、オリビン型 $LiMPO_4$ (ただし、 $M$ は、Co、Ni、Mn又はFe、Mg、Nb、Ti、Al、Zrより選ばれる1種類以上の元素またはVOを示す)、チタン酸リチウム( $Li_4Ti_5O_{12}$ )等の複合金属酸化物が挙げられる。

#### 【0019】

導電助剤としては、カーボンブラック類等の炭素材料、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属粉、炭素材料及び金属粉の混合物、ITOのような導電性酸化物が挙げられる。炭素材料は、タップ密度が $0.03 \sim 0.09 \text{ g/ml}$ であるカーボンと、タップ密度が $0.1 \sim 0.3 \text{ g/ml}$ であるカーボンと、を含むことが好ましい。正極活物質層は活物質及び導電助剤を結着するバインダーを含んでもよい。正極活物質層14は、正極活物質と、バインダーと、溶媒と、導電助剤等を含む塗料を正極集電体12上に塗布する工程によって形成される。

10

#### 【0020】

負極活物質層24は、少なくとも負極活物質と導電助剤を含有する。負極活物質層24は、正極活物質層14の場合と同様に、負極活物質等を含む塗料を負極集電体22上に塗布する工程によって形成される。

#### 【0021】

本実施形態に係る負極活物質は、シリコンと酸化シリコンを主成分とする。酸化シリコンとしては、一酸化シリコン( $SiO$ )、二酸化シリコン( $SiO_2$ )などを用いることができる。これらは1種を単独で使用しても良いし、2種以上を併用してもよい。

20

#### 【0022】

なお、本明細書において、「シリコンと酸化シリコンを主成分とする負極活物質」とは、負極活物質層に含まれる負極活物質の総質量に占めるシリコンと酸化シリコンの質量の和が90質量%以上であることを意味する。より大きい理論容量を達成可能であるという観点からは、好ましくは、当該質量は95質量%以上であり、より好ましくは100質量%である。

#### 【0023】

本実施形態に係る負極活物質は、シリコンと酸化シリコンの混合物のアルゴンレーザーラマンスペクトルにおいて、少なくとも $950 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ (A)と、酸素の結合状態に対して変化しないアモルファスシリコンを表すピークである $480 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ (B)の波数にピークを有し、その強度比( $B/A$ )が $1 \sim 10$ である。さらに、 $1050 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ (C)、 $1100 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ (D)、 $1170 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ (E)の波数に少なくとも一つのピークを持つ負極活物質が好ましい。

30

#### 【0024】

ピークA、C、D、Eは、シリコンと、シリコンに架橋している酸素との間の結合(それぞれ $SiO$ 、 $SiO_2$ 、 $SiO_3$ 、 $SiO_4$ )に対応するピークである。シリコンとシリコンに架橋している酸素間の結合により、当該負極活物質の強度が高まる。このため、上記のピークを有し、強度の高い負極活物質を用いることにより、充放電時の膨張収縮により負極活物質の一部の電氣的接続が断たれ、活性な負極活物質量が低減することを防ぐことができる。

40

#### 【0025】

$B/A$ は、 $1 \sim 10$ が好ましい。更に $B/A$ は $3.5 \sim 5.9$ がより好ましい。 $B/A$ が1未満の場合には、レート特性が落ちる傾向にある。 $B/A$ が10を超える場合も、レート特性が落ちる傾向にあるため好ましくない。

#### 【0026】

ピークAと、酸素の結合状態に対して変化しないアモルファスシリコンを表すピークBとの比を制御することにより、負極活物質の強度を維持し、かつ、負極活物質内でのシリコンと酸素が過度に架橋することがなく、リチウムの拡散パスを十分に設けられ、高レ

50

トにおいても放電容量が十分に高いリチウムイオン二次電池を得ることができるからである。

【0027】

更に本実施形態にかかる前記シリコンと酸化シリコンからなる負極活物質は、アルゴンレーザーラマンスペクトルにおける前記のピークA、C、D、Eの内、最も高い強度をもつピークが、ピークAである負極活物質がより好ましい。

【0028】

ピークAはシリコンと架橋状態にある酸素の個数が一つの場合の結合を表す。ピークEは、最も架橋状態にある酸素が多く、四面体を形成する酸素とシリコンとの間の結合を表す。シリコンと酸素の結合が多い構造が活物質中に多く存在する場合、リチウムイオンの拡散を阻害する。一方で、ピークC、D、Eが表す、架橋状態の多い構造が全く無い場合は、活物質の強度が低下してしまう。

【0029】

なお、言うまでもないがアルゴンレーザーラマンのピークにおいて、複数のピークが重なりあった場合には、例えば *pseudo-voigt* 関数を用いてピーク分離を行った後、所定の振動モードに対応したピークを特定する。

【0030】

本実施形態における負極活物質は、シリコンと酸化シリコンを酸素圧  $5 \text{ atm} \sim 15 \text{ atm}$  中、 $300 \sim 500$  で焼成後、ボールミルにて粉碎し、再度上記条件にて焼成することを繰り返して作製することが望ましい。

【0031】

本実施形態の負極活物質がアルゴンレーザーラマンスペクトルにおいて所望のピークを有するために、負極活物質の粉碎条件や、熱処理条件などの製造条件を適宜調整することができる。

【0032】

これによりシリコン、酸素間の結合量を適度に制御し、高レートでも十分に放電容量をもつ負極活物質を作製することができる。

【0033】

セパレータ18は、電気絶縁性の多孔質構造から形成されていればよく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリオレフィンからなるフィルムの単層体、積層体や上記樹脂の混合物の延伸膜、或いは、セルロース、ポリエステル及びポリプロピレンからなる群より選択される少なくとも1種の構成材料からなる繊維不織布が挙げられる。

【0034】

電解液としては、リチウム塩を非水溶媒（有機溶媒）に溶解したものが使用される。リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 、 $\text{LiBOB}$ 等の塩が使用できる。なお、これらの塩は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0035】

また、有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、及び、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等が好ましく挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を任意の割合で混合して使用してもよい。有機溶媒は環状カーボネートと鎖状カーボネートを混合して用いることが好ましい、放電容量とサイクル特性のバランスの観点から少なくともエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの2種を含むことが特に好ましい。

【実施例】

【0036】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

10

20

30

40

50

## [ 実施例 1 ]

## 【 0037 】

本実施例における負極活物質は以下の手順で行った。SiとSiOをSi/SiO = 1 / 2 (重量比)で混合し、遊星ボールミルを用いて粉碎混合を行った後、酸素圧10 atm中、400 で焼成後、遊星ボールミルにて粉碎し、再度上記条件にて焼成することを繰り返して作製した。SiとSiOを混合する際、遊星ボールミルのメディアは直径3 mmのアルミナビーズを用い、回転数は450 rpmとし、粉碎混合時間は60 minとし、負極活物質を得た。

## 【 0038 】

上記負極活物質83質量部、アセチレンブラック2質量部、ポリアミドイミド15質量部、及びN-メチルピロリドン82質量部を混合し、負極活物質層形成用のスラリーを調製した。このスラリーを、厚さ14 μmの銅箔の一面に、負極活物質の塗布量が2.0 mg/cm<sup>2</sup>となるように塗布し、100 で乾燥することで負極活物質層を形成した。その後、ローラープレスにより負極を加圧成形し、真空中、350 で3時間熱処理することで、負極活物質層の厚さが18 μmである負極を得た。上記で作製した負極を用いて、銅箔にリチウム金属箔を貼り付けたものを対極とし、それらの間にポリエチレン多孔膜からなるセパレータを挟んで、アルミラミネートパックに入れ、このアルミラミネートパックに、電解液として1MのLiPF<sub>6</sub>溶液(溶媒:エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート = 3/7 (体積比))を注入した後、真空シールし、評価用のリチウムイオン二次電池を作製した。

10

20

## [ 実施例 2 ~ 13 ]

## 【 0039 】

上記焼成後の粉碎時の遊星ボールミル回転数を、それぞれ下記表1に示すものに変更したこと以外は実施例1と同様にして、実施例2~13に用いる負極活物質を得た。また、得られた負極活物質を用いて、実施例1と同様にして実施例2~13の負極及び評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

## [ 比較例 1 ]

## 【 0040 】

上記ボールミル処理と熱処理を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして、比較例1の負極及び評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

30

## [ 比較例 2 ]

## 【 0041 】

上記ボールミル回転数を1000 rpmとしたこと以外は実施例1と同様にして、比較例2の負極及び評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

## 【 0042 】

実施例及び比較例で作製した評価用リチウムイオン二次電池について、二次電池充放電試験装置を用い、電圧範囲を0.005 Vから2.5 Vまでとし、1C = 1600 mAh/gとしたときの1C、5Cでの電流値で充放電を行った。これにより、1Cに対する5Cにおける放電容量維持率を測定し、高レート特性を評価した。結果を表1に示す。

< B/Aの算出方法 >

40

## 【 0043 】

ホリバ・ジヨバンイボン社製アルゴンレーザーラマン装置をもちいて、波長514.532 nmのアルゴンイオンレーザーを用いてラマンスペクトルを測定した。得られたラマンスペクトルをpseudo-voigt関数でピーク分離を行い、950 cm<sup>-1</sup>ピーク強度をA、480 cm<sup>-1</sup>ピーク強度をBとし、その強度比であるB/Aを算出した。

【表 1】

	ボールミル回転数(rpm)	酸素圧(atm)	焼成温度(°C)	B/A	放電容量維持率(%)
実施例1	450	10	400	10.0	70
実施例2	500	10	400	7.3	72
実施例3	550	10	400	5.9	76
実施例4	600	10	400	5.0	78
実施例5	650	10	400	4.2	77
実施例6	700	10	400	3.5	76
実施例7	750	10	400	2.1	71
実施例8	800	10	400	1.3	70
実施例9	850	10	400	1.0	69
実施例10	500	5	400	7.5	71
実施例11	500	15	400	4.6	77
実施例12	500	10	300	7.8	71
実施例13	500	10	500	4.2	77
比較例1	—	—	—	11.0	55
比較例2	1000	10	400	0.6	54

10

20

## 【0044】

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 13 では良好な高レート特性が得られたが、比較例 1 , 2 では十分な高レート特性が得られなかった。

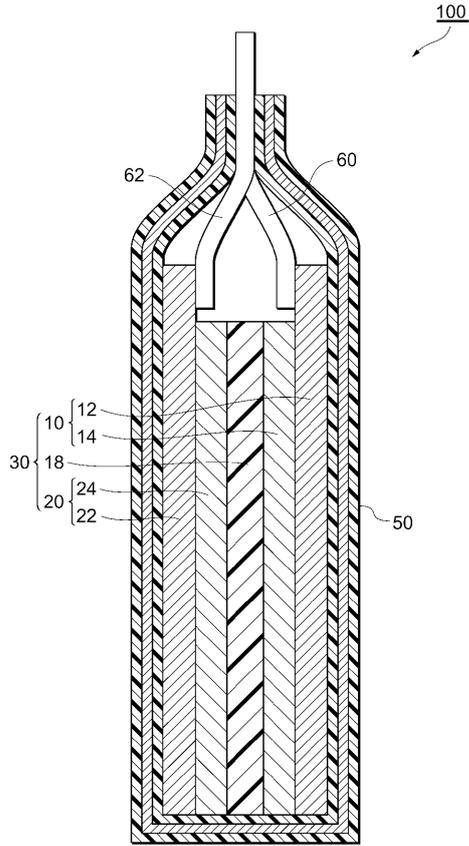
## 【符号の説明】

## 【0045】

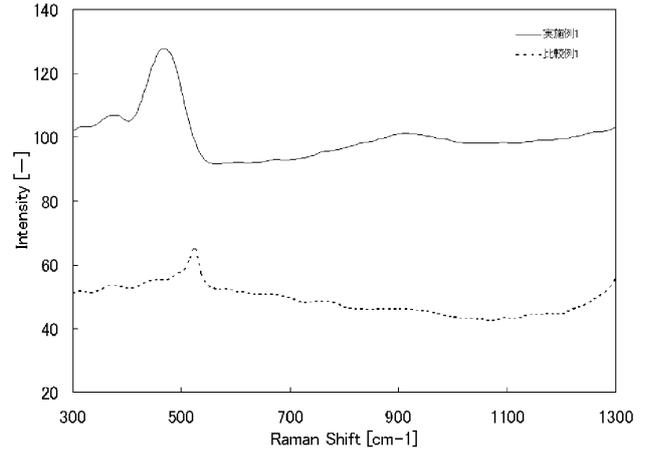
10 ... 正極、12 ... 正極集電体、14 ... 正極活物質層、18 ... セパレータ、20 ... 負極、22 ... 負極集電体、24 ... 負極活物質層、30 ... 積層体、50 ... ケース、60 , 62 ... リード、100 ... リチウムイオン二次電池。

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA08 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CB02 CB11 CB29 FA02  
HA13