

特許から見た リチウム電池負極材の最新動向

2010年9月発行

定価55,000円（消費税込み）

住ベリサーチの調査研究レポート

住ベリサーチ株式会社
技術調査部
〒140-0002 品川区東品川2-5-8
天王洲パークサイドビル16F
TEL 03-5462-7036
FAX 03-5462-7040

目 次

第1章	はじめに	1
1.1	特許の抽出	2
1.2	最近の新聞情報から	4
第2章	リチウム電池の種類と使われる負極材	8
2.1	リチウム金属電池	8
2.2	リチウムイオン電池	9
2.3	ポリマー電池	11
2.4	リチウム-空気電池	11
第3章	種々の負極材	13
3.1	炭素系	13
3.1.1	黒鉛・黒鉛化炭素材料	13
1	改質・結晶構造制御	13
	球状化・等方化、細孔分布制御、水素プラズマ改質、微小黒鉛質粒子、六角形状 ナノカーボン集合体など	
2	異種黒鉛粒子の複合	21
3	メソフェーズピッチ・小球体	24
	黒鉛化触媒、CVDによる処理、楕円形状 MCMB、天然黒鉛被覆など	
4	炭素繊維・針状炭素	29
5	タップ密度と比表面積の制御による特性の改善	31
3.1.2	非晶質・低結晶性炭素材料	32
1	構造・結晶性の制御	32
	閉孔、三次元相互貫通孔、リン化合物の含有など	
2	原料・組成	37
	フェノール樹脂・キシレン樹脂由来、植物由来、モノマー配合物の低温焼成、 添加元素など	
3	導電剤不要の負極活物質	45
4	金属配位高分子化合物を鋳型として用いる多孔質炭素材料	45
5	高速充放電特性に優れた繊維状活物質	46

3.1.3	活性炭	46
1	原材料	46
	フェノール樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、植物など	
2	改質・精製	48
	精製、細孔壁の改質、炭素被覆など	
3.1.4	ナノカーボン	51
1	カーボンナノチューブ (CNT)	51
	酸化・フッ素化・リチオ化、プラズマ処理、架橋、バクテリアセルロースなど	
2	C ₆₀ ピーパー	56
3	グラフェン	57
3.1.5	複合炭素体	57
1	異なる炭素材料の複合	57
2	金属 (金属化合物) - 炭素 複合体	67
	ケイ素-炭素系マトリクス、Si-C-O 無定形材料、Sn-メソフェーズ系球晶黒鉛、アルカリ金属錯体など	
3	糖類由来の電子伝導性炭素質層で被覆された電極活物質	86
4	繊維状炭素を用いた複合炭素体	87
	繊維状導電材料、フィブリル状ポリマー、酸化ルテニウム・CNT-P 複合体など	
5	結合金属によって炭素材料と活物質間の密着力を高めた複合炭素体	90
6	多孔質膜表皮による膨張抑制	90
7	結晶性、安定性、電子電導度が付与された黒燐炭素複合体	91
8	炭素原子の一部を窒素原子で置換した炭素材料を含む複合材料	92
9	リチウム空気電池に用いるナノ複合材料負極	92
3.2	金属	94
3.2.1	リチウム金属	94
1	カルボン酸リチウム層およびカーボン層による分極抑制	94
2	重負荷連続放電特性に優れるアルミ箔積層一次電池	95
3	Li 金属に安定な固体電解質被膜の形成	96
4	気層堆積法によるリチウムの形成	97
5	縮径可能なセパレータをもつボビン型リチウム電池	98
6	正極の工夫	99
7	リチウム空気電池	100
8	酸化リチウムのイオン伝導通路をもつ全固体型リチウムポリマー電池	102
3.2.2	その他の金属	103
1	サイクル特性に優れるルテニウム金属負極	103
2	タンタル金属多孔質体による高導電性負極	104
3	安定な結晶面を持つケイ素	104
4	急速充電に適した膜厚 0.05 μ m 以下の金属負極	104

3.3	金属化合物・合金系	105
3.3.1	Si(ケイ素)系	105
1	微細構造・非晶質構造	105
	水素シルセスキオキサン由来、合金マトリクス、シリコン粉末の分割・被覆など	
2	体積膨張の抑止	110
	水素還元ケイ素化合物、Si-C結合、金属の添加など	
3	安定性の向上	112
	表面保護層、C, Nの添加	
4	導電性・集電性の向上	113
	強磁性金属元素、Ti, Al, Si固溶体、ウィスカー含有粒子、CNTの直接成長など	
5	シリコンワイヤーネットワーク	117
6	金属酸化物による初期不可逆容量の低減	118
7	シリコン由来のSiCO-Li系複合体	119
8	種々の添加物を含むSi系負極	119
9	正負両極に使用できるシリコンナノシート	120
10	リチウム含有酸化ケイ素負極の有機ラジカル電池	120
11	鉄を含む高レート成膜	122
3.3.2	Sn(スズ)系	122
1	結晶性・微細構造	122
2	体積膨張・ウィスカー発生の抑止	124
	集電体をかねたスズ合金箔、モノマーキャッピングなど	
3	種々の添加物を含むSn系負極	126
4	高容量とサイクル特性の両立	128
5	高速充電可能な錫合金負極	128
6	ファイバー状金属粒子の添加	129
3.3.3	Ti(チタン)系	129
1	結晶構造	129
	チタン酸ブロンズ型構造、スピネル型・ラムスデライト構造、 空間群P ₄ 32結晶構造、レピドクロサイト型構造など	
2	チタン酸リチウムの結晶構造制御	136
3	細孔制御	138
4	化合物・添加物	140
3.3.4	バナジウム(V)系	143
3.3.5	ニオブ(Nb)系	146
3.3.6	モリブデン(Mo)、タングステン(W)系	146
3.3.7	ランタノイド系	149
3.3.8	酸化鉄超微粒子	149
3.3.9	リン化合物	150
3.3.10	マンガン酸リチウム	151

3.3.11	窒化物系	151
1	窒化ケイ素	151
2	窒化タンタル	153
3	リチウム含有遷移金属窒化物	154
3.3.12	低温特性	155
3.4	有機化合物系	156
3.4.1	有機ラジカル化合物	156
1	高容量、高出力、良好な繰返し特性を有するアレン化合物	157
2	カーボンナノチューブによる π 電子共役雲を有する有機化合物の溶出抑制	158
3	電解質中のイオンと結晶質の塩を形成する有機化合物	159
4	有機溶媒に溶けにくい架橋ポリラジカル化合物	161
5	(メタ)アクリル酸系架橋有機ラジカル重合体	163
3.4.2	配位高分子錯体化合物	163
3.4.3	オルトキノン化合物	165
3.4.4	ポリフルオレン	166
3.4.5	導電性高分子	167
1	電子伝導度を向上させる新規なドーピング法	167
2	チオフェンオリゴマー	168
3.4.6	有機高分子繊維を含む負極	168
3.4.7	含フッ素重合体樹脂シート状活物質	169
3.4.8	蓄電性ゴム	170
3.5	負極合剤	170
3.5.1	ポリフッ化ビニリデン(PVDF)系バインダー	170
1	フッ化ビニル系コポリマー	170
2	直鎖状 PVDF の混合による結晶化促進	171
3	ニトリル系重合体による耐膨潤性の向上	171
4	ビニルピロリドンによる電解質親和性の向上	172
3.5.2	ポリイミド(PI)系バインダー	172
1	可溶性ポリイミド	172
2	密着性と機械的強度に優れるポリイミドバインダー	174
3	イミド化反応による空孔形成	174
4	低分子量ポリイミドによる点結着性の向上	176
5	ポリイミドに充放電容量を発現させる	177
6	イミド結合による IV 抵抗値の安定化	177
7	モノリシック多孔性カーボンディスク	177
8	トータルバランスに優れたポリアミドイミド樹脂	178
9	高柔軟性高分子の添加によるソリ防止	179
10	ポリアクリル酸による結着性の向上	179

3.5.3	ポリアクリル酸系バインダー	180
1	分子量を規定した非架橋型ポリアクリル酸	180
2	プロピレンカーボネートを含有する非水電解液に適した水溶性ポリアクリル酸バインダー	181
3	ポイントバインディング	181
4	種々の樹脂による最適化配合	182
3.5.4	カルボキシメチルセルロース (CMC) 系バインダー	183
1	エーテル化度の規定	183
2	分子量・重合度の規定	184
3.5.5	相互浸透型架橋ネットワーク	185
3.5.6	水性バインダー	186
1	結晶性含フッ素ポリマー	186
2	ラテックス系結着材	187
3	スチレン-ブタジエンゴム (SBR)	188
4	ポリウレタン	189
5	エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体	189
6	スルホン酸イオン基を有する重合体	189
7	オレフィン系重合体	190
8	水溶性高分子の添加による結着剤樹脂の局在化抑制	191
9	デンプン型多糖を含む有機結合剤	191
10	結着性を殆ど有しないバインダー	192
3.5.7	非水系バインダー	192
1	非水系溶媒の工夫	192
2	有機溶媒で膨潤させた SBR 粒子	193
3	密着性とリチウムイオンの移動度に優れる電池電極用バインダー組成物	194
4	多価金属化合物を含む長期安定性に優れたバインダー組成物	194
3.5.8	ガラス合材	195
1	イオン伝導性ガラスセラミックス	195
2	ガラス粉体の活物質を溶融固着した電極材料	196
3.5.9	フィラーの工夫	196
1	活物質の粒径と円形度	196
2	負極合剤層の空隙率	197
3	ナノセラミックによる複合 SEI 皮膜の形成	197
4	結着剤とナノセラミック粒子の複合化	198
5	粘土鉱物による電解液濡れ性の向上	199
6	高温貯蔵性を高める電極添加剤	199

3.5.10	分散性の向上	199
1	導電助剤用分散剤	199
2	マレイン酸共重合体による分散	201
3	塩基性官能基と酸性官能基による分散	202
3.5.11	可とう性の向上	202
3.5.12	その他の負極合材	203
1	アラミド	203
2	導電性ポリマー	203
3	ポリアルキレンイミン系樹脂	203
4	ヒドロキシアルキルキトサン	204
5	DNA の添加	204
6	単量体をインサイチュ重合したバインダー	205
7	弾性率の異なる二種類のバインダー	205
8	結着剤を含有した感圧性マイクロカプセル	205
9	ホットメルト接着剤によるスプリングバックの防止	206
10	多孔性バインダー	206
11	結着補助剤	207
12	エチレンプロピレン共重合体モノマーによる SEI 被膜形成	207
13	多層構造重合体粒子からなるバインダー	208
14	合剤の粘度管理	208
15	金属アルコキシド	209
16	粉末バインダー	210

第4章 負極材の製造方法	211
4.1 物理気相成長法	211
4.1.1 ポーラス黒鉛ターゲットを用いた黒鉛粒子とアモルファスカーボンの同時形成	211
4.1.2 溶剤溶解性基材上に形成する合金化活物質	212
4.1.3 多層構造による微細シリコン薄膜の形成	212
4.1.4 水蒸気雰囲気下で形成する空隙を含む活物質薄膜	213
4.1.5 Si とポリマーの共蒸着	213
4.1.6 二次ドラムによる応力緩和	214
4.1.7 イオンプレーティング法による集電体-活物質界面層の形成	214
4.2 化学気相成長(CVD)法	215
4.2.1 黒鉛の改質	215
4.2.2 垂直配向二層カーボンナノチューブ・バルク構造体の形成	215
4.2.3 元素状のケイ素で被覆された炭素粒子の製造	217
4.2.4 炭化シリコン薄膜の形成	217
4.2.5 銅イオンとキレート結合を形成する形成基の導入	218
4.3 溶射	219
4.4 ガスデポジション(GD)・エアロゾルデポジション(AD)	220
4.5 塗布、焼成	226
4.5.1 撥水性物質による端面のダレ防止	226
4.5.2 溶媒使用量の低減を目的とした高分子乳剤の焼成	226
4.5.3 無溶媒塗布	227
4.5.4 超臨界CO ₂ による溶媒の除去	229
4.5.5 インクジェットによるパターン形成	229
4.5.6 噴霧乾燥法	229
4.5.7 活性酸化水素の除去方法	230
4.6 圧延・プレス成形	230
4.6.1 冷間プレス	230
4.6.2 金型の摩擦係数と硬度	231
4.6.3 放電プラズマ焼結	232
4.6.4 集電体への活物質の埋設	233

4.7	転写	233
4.7.1	活物質層の転写	233
4.7.2	表面平滑層の形成	234
4.7.3	負極表面の三次元形状化	234
4.7.4	電極層の転写	235
4.8	めっき	235
4.8.1	バインダー粒子を分散した合金めっき	235
4.8.2	不均化反応を利用した無電解めっき法	236
4.8.3	集電体上のめっき基点からの活物質形成	237
4.8.4	繊維状負極のめっき	238
4.8.5	前処理・表面改質	239
4.8.6	炭素めっき	239
4.9	層構成・表面処理	241
4.9.1	プレコート	241
1	粒子径 1 μ m 以下の微粒子を含むプレコート層	241
2	多糖類高分子ポリマー架橋物	241
3	接着性の樹脂粒子が表面に露出しためっき層	241
4	導電性粒子を含む導電性接着層	242
5	炭素のコーティング	243
6	ジルコニウム薄膜	243
7	金属酸化物層	243
8	Ni を含む Cu 拡散防止層	243
9	放熱層の形成	244
4.9.2	負極活物質上への積層	244
1	無機層の積層	244
2	有機層の積層	246
3	フッ素系保護膜	248
4	金属 Li・リチウム化合物の積層	249
4.9.3	活物質層の多層化	252
1	Si と炭素材料の 2 層構成	252
2	Ge と Si の 2 層構成	254
3	酸化チタンとシリコンの 2 層ナノシート	254
4	塩が異なるカルボキシメチルセルロース合剤層	255
5	炭素材料よりも貴な電位を有する層を介在させる過放電防止	255
6	Mn, Co 化合物層による電解液分解抑制	256
7	イオン液体と炭素材料からなる複合層	256

8	リチウム合金表面に形成する金属アルコキシド	257
9	開口部を有する樹脂層で合金活物質層表面覆った負極体	257
10	水系および非水系の二層合剤層	258
11	屈曲度の異なる二層	259
12	不均一な表面を有する層を含む活物質	259
13	Sn 活物質の多層化	260
14	かさ密度の傾斜	261
15	注液性向上のための活物質・絶縁性酸化物混在層	262
4.9.4	表面処理	262
1	SEI (Solid Electrolyte Interface) 皮膜形成	262
2	不動態皮膜 (passivation layer) の形成	265
3	酸化型硫黄材料の添加による正極酸化触媒 (ニッケル原子) の被毒	269
4	フッ化物イオンをトラップする高分子ゲル	269
5	濡れ性の改善	269
4.10	リチウムプレドープ	270
4.10.1	不可逆容量の低減	270
1	活物質前駆体へのリチウム蒸着	270
2	柱状活物質間隙へのリチウム粉末の保持	271
3	乾式成膜法によるリチウム供給方法	271
4.10.2	急速充電と高いエネルギー容量が可能なプレドープ型蓄電素子	272
1	水平ドープの最適条件	272
2	電気化学反応を利用したリチウムプレドープ	274
3	均一ドーピングのための集電体孔加工	275
4.10.3	酸化リチウムによる二酸化炭素の吸収	277
4.10.4	正負両極へのドーピング	277
4.10.5	負極内へのリチウムアジドの添加	278
4.10.6	リチウムの付与量	279
4.11	メカノケミカル・メカニカルアロイング処理	280
4.11.1	連続せん断装置	280
4.11.2	メカニカルアロイング処理による合金活物質の製造	281
4.11.3	メカノケミカル処理による親水化	282
4.11.4	電解液との反応を抑制するためのハロゲン導入	283
4.11.5	固体電解質中への電極活物質の分散	283

4.12	負極製造装置	284
4.12.1	真空プロセス装置	284
1	活物質の組成管理	284
2	基材の温度上昇抑制	286
3	酸化珪素に金属珪素を原子状に分散	287
4	スパッタリングと電子ビーム蒸着による界面層と活物質層の連続成膜	287
4.12.2	スラリー塗布装置	289
1	降伏応力調整手段を備えた塗布装置	289
2	遮断部材の開閉により、吐出を制御する塗工装置	291
4.12.3	リチウム金属の薄層化と保護層の堆積を連続して行う装置	291
4.12.4	高温蒸気存在下で溶媒を除去する装置	292
4.12.5	噴霧熱分解装置	294
4.12.6	エレクトロスピンニング装置	295
4.12.7	リチウム吸蔵装置	296
第5章	負極材の形状・構造	299
5.1	活物質の形状	299
5.1.1	柱状活物質	299
1	柱状活物質の屈曲形成	299
2	柱状体配列の工夫による活物質間の接触防止	300
3	硬化性樹脂の凸部に優先的に形成	301
4	二重突起による強固な連結	301
5	膨張・収縮の小さい層を含む柱状活物質	301
6	柱状体中の有機物層	302
7	2種類の活物質粒子をもつ活物質層の形成	303
8	ナノサイズの微小突起に活物質をめっきした負極	304
5.1.2	内部に空隙のある活物質	304
5.1.3	金属酸化物粒子が金属に埋没した表面構造を持つ活物質粒子	305
5.1.4	粒径と粒度分布	306
5.1.5	粒径と BET 比表面積	307
5.2	活物質層の構造	307
5.2.1	活物質層の分割	307
1	溝加工による活物質層の分割	307
2	集電体の凹凸による活物質層の分割	309
3	リチウムの吸蔵・溶出により活物質層を分割	309
4	正極負極で異なる溝深さ	309
5	ストライプ状活物質層	310

5.2.2	活物質層の径	310
5.2.3	活物質と集電体の厚み比	311
5.2.4	空隙率の規定	311
5.2.5	BET 比表面積の規定	311
5.2.6	比表面積と厚み	312
5.2.7	ハンダ耐熱性	312
5.2.8	凹部に活物質を配置した導電性活物質層基体	313
5.2.9	ガス吸着剤の配置	314
5.2.10	負極活物質と正極活物質の比率	314
5.2.11	負極の最大利用効率	315
5.2.12	正極と同一組成の負極活物質	315
5.3	保護膜・保持部材の形状	317
5.3.1	繊維シートで脱落防止	317
5.3.2	アンカー部材で脱落防止	317
5.3.3	電子伝導を保持する支持材料粉末	318
5.4	電極構造	319
5.4.1	捲回に関する工夫 センターピンの配置	319
5.4.2	捲回型電池の終端部処理	319
5.4.3	充放電特性の異なる負極の組み合わせ	322
5.4.4	内周部と外周部で異なる材質	323
5.4.5	内周部と外周部で異なる配合	324
5.4.6	集電体の粗面を外側に配置	324
5.4.7	結着剤及び集電体を含まない構造	325
5.4.8	多数のセルを平面に配置した集積型電源	325
5.4.9	電極の千鳥状配列	325
5.4.10	正極・負極を並列配置	326
5.5	電池構造	327
5.5.1	活物質層の位置合わせが容易な電極構成	327
5.5.2	保護外皮が設けられたリチウム・マイクロ電池	328
5.5.3	糸型フレキシブル電池	328

第6章 集電体	330
6.1 材料	330
6.1.1 アルミニウムを被覆した銅箔	330
6.1.2 導電性金属酸化物	330
6.1.3 布基材集電体	331
6.1.4 樹脂基材集電体	331
6.2 形状	332
6.2.1 孔、突出部を有する集電体	332
6.2.2 発泡金属	332
6.2.3 多孔質支持体	334
6.2.4 空隙を有するように導電性粒子が結合した集電体	335
6.2.5 繊維電極	335
6.2.6 角柱形中空部が集積された集電体	337
6.3 集電体の加工	338
6.3.1 炭素被覆	338
6.3.2 導電性樹脂層の形成	340
6.3.3 防錆層の形成	340
6.3.4 熱処理により結晶子を大型化した集電体	340
6.3.5 Cr 微粒子層と銅めっき層を形成した銅箔	340
6.3.6 化学的表面処理	341
6.3.7 表面粗さよりも薄い高分子層の形成	341
6.3.8 内部応力の調節	342
6.3.9 活物質層未形成部分に酸化物層を形成した負極集電体	342
6.3.10 突起製造法	343
1 加熱処理による方法	343
2 エッチングによる方法	343
3 熱インプリントによる方法	344
4 圧縮加工による形成	344
6.3.11 突起部の配列	345
6.3.12 突起部のメッキ	347
6.4 集電体物性	348
6.4.1 銅の結晶構造	348
6.4.2 比例限度の規定	348

第7章 安全性	349
7.1 過電流遮断機能部位の形成	349
7.1.1 多孔質集電体の溶解による導通消失	349
7.1.2 粒子嵌入による集電体の局所的薄膜化	349
7.1.3 低融点負極活物質を用いた熱暴走の防止	350
7.2 櫛型集電体による電流集中の防止	350
7.3 導電経路の遮断	351
7.3.1 金属被覆高分子材料による導電ネットワークの切断	351
7.3.2 リチウム-アルミニウム-銅合金の溶解による過放電防止	352
7.3.3 熱可塑性樹脂の溶融による活物質表面の不活性化	352
7.3.4 低融点ワックスによる導電経路の遮断	353
7.4 正の抵抗温度特性をもつ PTC 素子	353
7.5 酸化アルミニウム放熱材	354
7.6 耐熱性の向上	354
7.6.1 高耐熱のリチウムイオン伝導性微粒子の添加	354
7.6.2 絶縁性多孔質層による短絡防止	355
7.6.3 絶縁性材料による部分被覆	355
7.7 難燃化・不燃化	356
7.7.1 硫黄を含む結着材	356
7.7.2 ホスファゼンの配合	356
おわりに	357