

(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2008-153084

(P2008-153084A)

(43) 公開日 平成20年7月3日(2008.7.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 10/40 (2006.01)	H01M 10/40 A	5H029
H01M 4/02 (2006.01)	H01M 4/02 D	5H050
H01M 4/38 (2006.01)	H01M 4/38 Z	
H01M 4/04 (2006.01)	H01M 4/04 A	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2006-340626 (P2006-340626)	(71) 出願人	590002817 三星エスディアイ株式会社 大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5 7 5 番地
(22) 出願日	平成18年12月19日 (2006.12.19)	(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
		(72) 発明者	小林 直哉 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7 株式 会社サムスン横浜研究所内

最終頁に続く

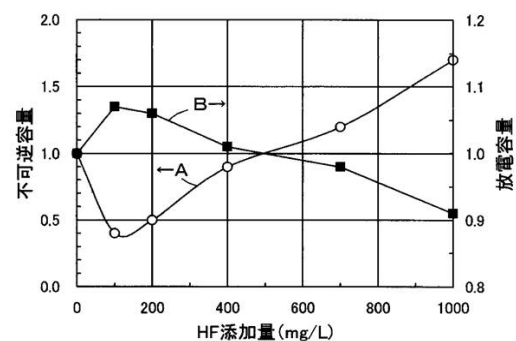
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】高容量化を図ることのできるリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】正極 3 と、リチウムと合金化可能な Si、Sn、Al、Si 合金、Sn 合金及び Al 合金等の金属材料を有する負極 4 と、金属材料の酸化物を溶解する酸、アルカリ、フッ化物等から成る添加剤を含む電解質とから成り、負極酸化工程で一定量酸化した負極 4 を正極 3 とともに電解質に浸漬してケース 2 を封口した。

【選択図】図 3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

正極と、リチウムと合金化可能な金属材料を有する負極と、前記金属材料の酸化物を溶解する添加剤を含む電解質とから成ることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】

前記負極は前記金属材料を一定量酸化した酸化物を前記添加剤により溶解して形成され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。

【請求項 3】

前記添加剤が、酸、アルカリまたはフッ化物から成ることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】

前記添加剤が、ハロゲン化水素、硫酸または有機酸から成ることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

前記添加剤が、フッ化アルカリ金属またはフッ化アンモニウムから成ることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】

前記金属材料が Si、Sn、Al、Si 合金、Sn 合金及び Al 合金から選択される一種以上から成ることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】

正極と、リチウムと合金化可能な金属材料を有する負極と、電解質とから成るリチウム二次電池の製造方法において、前記金属材料を一定量酸化させる負極酸化工程を備え、前記金属材料の酸化物を溶解する添加剤を含む前記電解質に酸化した前記負極を浸漬したことを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、リチウムと合金化可能な金属材料から成る負極を有したリチウム二次電池及びその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

リチウムと合金化可能な金属材料を負極活物質として設けた負極を有する従来のリチウム二次電池は特許文献 1 に開示されている。このリチウム二次電池は Si や Sn 等の金属が負極活物質として用いられ、リチウム化合物等を正極活物質とした正極とともに非水電解質に浸漬される。非水電解質は非プロトン性有機溶媒に LiPF₆ 等のリチウム塩から成る溶質が混合される。Si や Sn 等の金属を負極活物質とすることにより、黒鉛を用いた負極に比して高い放電容量を得ることができる。

【0003】

【特許文献 1】 特開 2006 - 59704 号公報 (第 3 頁 - 第 15 頁)

【特許文献 2】 特開 2003 - 231307 号公報 (第 3 頁 - 第 10 頁)

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかしながら、上記従来のリチウム二次電池によると、金属材料から成る負極活物質はリチウム二次電池の製造工程中に酸化し易く、負極の表面に酸化物が形成される。負極に酸化物が形成されたリチウム二次電池は充放電の 1 サイクル目で酸化物がリチウムと反応して化合物を形成し、不可逆容量が増加する。このため、放電容量が低下し、リチウム二次電池を十分高容量化できない問題があった。

【0005】

10

20

30

40

50

本発明は、高容量化を図ることのできるリチウム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】

【0006】

上記目的を達成するために本発明は、正極と、リチウムと合金化可能な金属材料を有する負極と、前記金属材料の酸化物を溶解する添加剤を含む電解質とから成ることを特徴としている。この構成によると、負極活物質としてSi等のリチウムと合金化可能な金属材料を有する負極が正極とともに電解質に浸漬される。金属材料が酸化した酸化物は電解質内に含まれる添加剤により溶解され、リチウムと酸化物との反応で形成される化合物による不可逆容量の増加が抑制される。また、電池組立工程において、電解液注液工程で金属材料から成る負極活物質表面の酸化物を除去でき、その後、液によって大気と遮断されるので、再酸化を抑制できる。また、密閉化前でこの酸化物除去時に発生するガスも揮散するので、電池内に残存しないようにすることができる。

10

【0007】

また本発明は、上記構成のリチウム二次電池において、前記負極は前記金属材料を一定量酸化した酸化物を前記添加剤により溶解して形成されることを特徴としている。この構成によると、金属材料から成る負極活物質は製造工程中に強制的に一定量酸化されるため、形成される酸化物の量を把握して、添加する酸化物除去剤の量を必要最小限にすることが可能となる。

20

【0008】

また本発明は、上記構成のリチウム二次電池において、前記添加剤が、酸、アルカリまたはフッ化物から成ることを特徴としている。

【0009】

また本発明は、上記構成のリチウム二次電池において、前記添加剤が、ハロゲン化水素、硫酸または有機酸から成ることを特徴としている。

【0010】

また本発明は、上記構成のリチウム二次電池において、前記添加剤が、フッ化アルカリ金属またはフッ化アンモニウムから成ることを特徴としている。

【0011】

また本発明は、上記構成のリチウム二次電池において、前記金属材料がSi、Sn、Al、Si合金、Sn合金及びAl合金から選択される一種類以上から成ることを特徴としている。

30

【0012】

また本発明は、正極と、リチウムと合金化可能な金属材料を有する負極と、電解質とから成るリチウム二次電池の製造方法において、前記金属材料を一定量酸化させる負極酸化工程を備え、前記金属材料の酸化物を溶解する添加剤を含む前記電解質に酸化した前記負極を浸漬したことを特徴としている。

【発明の効果】

【0013】

本発明によると、負極がリチウムと合金化可能な金属材料を有し、金属材料の酸化物を溶解する添加剤が電解質に含まれるので、製造工程中に金属材料に形成される酸化物が添加剤により溶解される。これにより、充放電の1サイクル目にリチウムと酸化物とが反応して生成される化合物による不可逆容量の増加が抑制される。また、電池組立工程において、電解液注液工程で金属材料から成る負極活物質表面の酸化物を除去でき、その後、液によって大気と遮断されるので、再酸化を抑制できる。また、密閉化前でこの酸化物除去時に発生するガスも揮散するので、電池内に残存しないようにすることができる。従って、放電容量の低下を抑制し、リチウム二次電池の高容量化を図ることができる。また、酸化物を溶解した際に金属材料に形成されるポアによって負極の比表面積が増加し、急速充放電性能を向上することができる。

40

【0014】

50

また本発明によると、負極は金属材料を一定量酸化した酸化物を添加剤により溶解して形成されるので、必要最小限の添加剤によって過不足無く溶解することができる。即ち、必要以上の酸化物除去剤を添加することにより非水二次電池の性能を悪化させる可能性もあるが、金属酸化物の量をコントロールすることにより、酸化物除去剤の添加量を必要最小限にすることができるため、非水二次電池の性能低下を防止できる。さらに、負極活物質である金属材料を予め酸化しておくことにより、非水二次電池の製造工程において金属材料の酸化の進行を抑制でき、金属材料の酸化物量がばらつくことを抑制することができる。これにより、酸化物の除去不足による放電容量のばらつきを低減することができる。

【0015】

また本発明によると、添加剤が、酸、アルカリまたはフッ化物から成るので、金属材料の酸化物を溶解できるリチウム二次電池を簡単に実現することができる。

10

【0016】

また本発明によると、添加剤が、ハロゲン化水素、硫酸または有機酸から成るので、金属材料の酸化物を溶解できるリチウム二次電池を簡単に実現することができる。

【0017】

また本発明によると、添加剤が、フッ化アルカリ金属またはフッ化アンモニウムから成るので、金属材料の酸化物を溶解できるリチウム二次電池を簡単に実現することができる。

【0018】

また本発明によると、金属材料がSi、Sn、Al、Si合金、Sn合金及びAl合金から選択される一種以上から成るので、リチウムイオンと合金化できるとともに酸化した際の酸化物を容易に溶解できる金属材料を簡単に実現することができる。

20

【0019】

また本発明のリチウム二次電池の製造方法によると、金属材料を一定量酸化させる負極酸化工程を備え、金属材料の酸化物を溶解する添加剤を含む電解質に酸化した負極を浸漬したので、負極酸化工程で形成される酸化物を必要最小限の添加剤によって過不足無く溶解することができる。即ち、必要以上の酸化物除去剤を添加することにより非水二次電池の性能を悪化させる可能性もあるが、金属酸化物の量をコントロールすることにより、酸化物除去剤の添加量を必要最小限にすることができるため、非水二次電池の性能低下を防止できる。さらに、負極活物質である金属材料を予め酸化しておくことにより、それ以降の製造工程を大気中で取り扱ったとしても、金属材料の酸化の進行を抑制し、金属材料の酸化物量がばらつくことを抑制することができる。これにより、酸化物の除去不足による放電容量のばらつきを低減することができる。また、負極活物質の酸化を考慮する必要が現象するため、製造上の自由度を広げることが可能となる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下に本発明の実施形態を図面を参照して説明する。図1は一実施形態の非水二次電池を示す縦断面図である。非水二次電池1はスパイラル式円筒型のリチウム二次電池から成る。非水二次電池1にはセンターピン6が設けられ、正極3と負極4との間にセパレータ5が挟まれて成る積層体10がセンターピン6に多重に巻かれている。これにより、積層体10は円筒状構造を成している。

40

【0021】

正極3は正極活物質、導電材及びバインダーを混合した正極合材3aが正極集電体3bの表面及び裏面の2層を挟んで形成される。負極4は負極活物質、導電材及びバインダーを混合した負極合材4aが負極集電体4bの表面及び裏面の2層を挟んで形成される。円筒状の積層体10は中空円柱状のケース2内に収納され、非水電解質（不図示）に浸漬されている。ケース2によって正極3が接続されるとともに下端が突出した正極端子7が形成されている。

【0022】

積層体10の上下にはそれぞれ絶縁板9b、9aが設けられる。正極集電体3bは、絶

50

縁板 9 a を貫通して正極リード 1 1 により正極端子 7 に接続されている。ケース 2 の開口側の絶縁板 9 b 上には、絶縁板 9 b 方向に凸形状を有する安全弁 1 3 が設けられる。安全弁 1 3 の上方には、安全弁 1 3 とは反対方向に凸形状を有するキャップ状の負極端子 8 が形成されている。負極集電体 4 b は絶縁板 9 b を貫通して負極リード 1 2 により負極端子 8 に接続されている。また、安全弁 1 3 及び負極端子 8 の縁面はガスケット 1 4 によりシールされ、正極端子 7 から離間している。

【 0 0 2 3 】

本実施形態のリチウム二次電池では、正極として、リチウムの挿入、脱離が可能な正極活物質と導電助材と結着剤とが含有されてなる正極合材と、正極合材に接合される正極集電体とからなるシート状の電極を用いることができる。また、正極の電極として、上記の正極合材を円板状に成形させてなるペレット型若しくはシート状の電極も用いることができる。

10

【 0 0 2 4 】

正極活物質としては、Li を含んだ化合物、酸化物、硫化物を挙げることができ、含まれる金属としては、例えば、Mn、Co、Ni、Fe、Al、Mg、Ca 等、少なくとも一種以上含む物質を例示できる。更に具体的には LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等を例示できる。また結着剤としてはポリフッ化ビニリデン、ポリ 4 フッ化エチレン等を例示できる。更に導電助材としては、カーボンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素化物を例示できる。更に正極集電体としては、アルミニウム、ステンレス等からなる金属箔または金属網を例示できる。

20

【 0 0 2 5 】

負極 4 はリチウムと合金化可能な金属材料から成る負極活物質を有している。リチウムと合金化可能な金属材料として、Si、Sn、Al、Pb、Cd、Bi、Zn、Si 合金、Sn 合金、Al 合金等の何れか 1 つまたは複数を用いることができる。そして、例えば、負極活物質 87 wt %、アセチレンブラック 3 wt %、結着材 10 wt % を混合して銅集電体上に塗布し、プレス加工して形成されている。なお、金属材料は上記の物質以外にも Li と可逆的に合金化する金属材料を用いることが可能である。Li と可逆的に合金化する金属材料であれば、本発明の効果を得ることが可能である。

【 0 0 2 6 】

負極の結着剤は、有機質または無機質のいずれでも良く、負極活物質と共に溶媒に分散あるいは溶解し、更に溶媒を除去することにより負極活物質を結着させるものであればどのようなものでもよい。また、負極活物質と共に混合し、加圧成形等の固化成形を行うことにより負極活物質を結着させるものでもよい。このような結着剤として例えば、ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、フェノール樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などが使用でき、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンラバー、等の樹脂を例示できる。また、負極活物質及び結着剤の他に、導電助材としてカーボンブラック、黒鉛粉末、炭素繊維、金属粉末、金属繊維等を添加しても良い。更に負極集電体としては、銅からなる金属箔または金属網を例示できる。

30

【 0 0 2 7 】

非水電解質としては、例えば、非プロトン性溶媒にリチウム塩が溶解されてなる非水電解質を例示できる。非プロトン性溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、 γ - ブチロラクトン、ジオキソラン、4 - メチルジオキソラン、N、N - ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1, 2 - ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、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、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル等の非プロトン性溶媒、あるいは

40

50

はこれらの溶媒のうちの二種以上を混合した混合溶媒を例示でき、特にプロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）のいずれか1つを必ず含むとともにジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）のいずれか1つを必ず含むものが好ましい。

【0028】

また、リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiSbF_6 、 LiAlO 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ただし x 、 y は自然数）、 LiCl 、 LiI 等のうちの1種または2種以上のリチウム塩を混合させてなるものを例示でき、特に LiPF_6 を含むものが好ましい。

10

【0029】

また、非水電解質には負極活物質である金属材料の酸化物を溶解する添加剤が添加されている。添加剤として、酸、アルカリ、フッ化物、アンモニウム塩、アミン類等を用いることができる。酸としてハロゲン化水素、硫酸、有機酸等を用いることができる。フッ化物としてフッ化アルカリ金属、フッ化アンモニウム等を用いることができる。

【0030】

例えば、負極活物質がSiやSi合金の場合は添加剤としてHF、NaF、KF、 NH_4F 、その他のアルカリ等が好適である。負極活物質がSn、Al、Sn合金、Al合金の場合は添加剤として酸、NaF、KF、 NH_4F 、その他のアルカリ、その他のアンモ

20

【0031】

図2はリチウム二次電池1の製造工程を示す図である。負極酸化工程は負極活物質である金属材料を一定量酸化する。例えば、酸素とアルゴンの比が1：99vol%の混合ガスで満たした電気炉中に負極活物質を入れて加熱する。負極作製工程は負極酸化工程で酸化した負極活物質、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデンを混合し、銅集電帯上に塗布してプレス加工する。これにより負極4が形成される。

【0032】

正極作製工程は LiCoO_2 等の正極活物質、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデンを混合し、銅集電帯上に塗布してプレス加工する。これにより正極3が形成される。容器挿入工程は負極作製工程及び正極作製工程でそれぞれ生成された負極4及び正極3をセパレータ5を介して巻き取り、ケース2に挿入する。

30

【0033】

端子溶接工程は負極4を負極端子8に溶接し、正極3を正極端子7に溶接する。電解液注液工程はケース2内に添加剤を含む電解液を注入して所定時間静置する。封口工程はケース2を封口する。これにより、リチウム二次電池1が得られる。

【0034】

本実施形態によると、負極4が負極活物質としてリチウムと合金化可能な金属材料を有し、金属材料の酸化物を溶解する添加剤が電解質に含まれるので、製造工程中に金属材料に形成される酸化物が添加剤により溶解される。また、電解液注液工程で金属材料からなる負極活物質表面の酸化物を除去でき、その後、液によって大気と遮断されるので、再酸化を抑制できる。また、密閉化前でこの酸化物除去時に発生するガスも揮散するので、電池内に残存しないようにすることができる。

40

【0035】

これにより、充放電の1サイクル目にリチウムと酸化物とが反応して生成される化合物による不可逆容量の増加が抑制される。従って、不可逆容量の増加に伴う放電容量の低下を抑制し、リチウム二次電池1の高容量化を図ることができる。また、酸化物を溶解した際に負極4に形成されるポアによって負極4の比表面積が増加する。これにより、急速放電性能を向上することができる。

【0036】

50

また、負極 4 は負極酸化工程で金属材料が予め決められた量が酸化され、一定量の酸化物を添加剤により溶解して形成される。必要以上の酸化物除去剤を添加することにより非水二次電池 1 の性能を悪化させる可能性もあるが、金属酸化物の量をコントロールすることにより、酸化物除去剤の添加量を必要最小限にすることができるため、非水二次電池の性能低下を防止できる。さらに、負極活物質である金属材料を予め酸化しておくことにより、それ以降の製造工程を大気中で取り扱ったとしても、金属材料の酸化の進行を抑制し、金属材料の酸化物量がばらつくことを抑制することができる。特に、負極の製造工程において、金属材料、溶剤および結合剤等を混合したペーストを負極集電体に塗布した後に乾燥工程を行うが、この工程の際の金属材料の酸化を抑制することが可能となる。これにより、酸化物の除去不足による放電容量のばらつきを低減することができる。また、負極活物質の酸化を考慮する必要が現象するため、製造上の自由度を広げることが可能となる。

10

【実施例 1】

【0037】

以下に、本発明の実施例を説明する。実施例 1 は金属材料から成る負極活物質として Si - Ni - Ag 合金を用いた。各金属の重量比は 60 : 30 : 10 である。負極活物質は負極酸化工程で 40 で 1 時間加熱して酸化される。そして、負極作製工程で負極活物質 87 wt %、アセチレンブラック 3 wt %、ポリフッ化ビニリデン 10 wt % を混合して負極 4 を形成した。

【0038】

正極 3 は正極作製工程において、 LiCoO_2 を 91 wt %、アセチレンブラック 3 wt %、ポリフッ化ビニリデン 6 wt % を混合して形成される。また、非水電解液の溶媒として、 $\text{EC} : \text{DEC} = 3 : 7$ の混合溶媒を用い、電解質は LiPF_6 を用い、添加剤として HF (フッ酸) を加えている。また、電解液注液工程で電解液注入後、1 時間静置した後に封口している。

20

【0039】

図 3 は添加剤の HF の添加量を可変した時のリチウム二次電池 1 の充放電特性を示している。充電は定電流 - 定電圧 (4.2 V) で行い、放電は放電終止電圧 (2.75 V) まで行っている。縦軸は不可逆容量及び放電容量を示しており、HF を添加していない場合に対する比で表わしている。横軸は HF の添加量 (単位: mg / L) である。また、図中 A は不可逆容量の変化を示し、B は放電容量の変化を示している。

30

【0040】

同図によると、HF の添加量を約 100 mg / L にすると、不可逆容量を抑制して放電容量を向上することができる。負極酸化工程で生成される酸化物の量によって最適な添加剤の量は変化する。しかしながら、金属材料の酸化膜を厚くすると酸化工程で製造工数がかかるとともに、添加剤の濃度が濃くなることによるケース 2 や正極 3 への影響が生じる。このため、少量の添加剤で除去できる程度の量に酸化物を形成するのが望ましい。この時同図に示すように、50 ~ 300 mg / L の添加剤を添加することにより、正極 3 等への影響を抑制するとともに、放電容量を向上することができる。

【実施例 2】

40

【0041】

実施例 2 では金属材料から成る負極活物質として Si と黒鉛との混合物 (Si : 10 wt %、黒鉛 : 90 wt %) を用いた。負極酸化工程では負極活物質を 40 で 1 時間加熱して酸化する。そして、負極作製工程で負極活物質 87 wt %、アセチレンブラック 3 wt %、ポリフッ化ビニリデン 10 wt % を混合して負極 4 を形成した。非水電解液の溶媒として、 $\text{EC} : \text{DEC} = 3 : 7$ の混合溶媒を用い、電解質は LiPF_6 を用い、添加剤として 50 mg / L の HF を加えている。その他の部分は実施例 1 と同様である。

【0042】

その結果、HF を添加していない場合に対して、不可逆容量が 70 % に減少し、放電容量が 108 % に向上した。従って、リチウム二次電池 1 の放電容量を向上することができ

50

る。

【実施例 3】

【0043】

実施例 3 では金属材料から成る負極活物質として Sn を用いた。負極酸化工程では Sn から成る負極活物質を 100 で 1 時間加熱して酸化する。非水電解液の溶媒として、EC : DEC = 3 : 7 の混合溶媒を用い、電解質は LiPF₆ を用い、添加剤として 200 mg / L の NH₄F を加えている。その他の部分は実施例 1 と同様である。

【0044】

その結果、NH₄F を添加していない場合に対して、不可逆容量が 40 % に減少し、放電容量が 115 % に向上した。従って、リチウム二次電池 1 の放電容量を向上することができる。

10

【実施例 4】

【0045】

実施例 4 では金属材料から成る負極活物質として Ni - Al 合金 (Ni / Al = 1) を用いた。負極酸化工程では Ni - Al 合金から成る負極活物質を 150 で 1 時間加熱して酸化する。非水電解液の溶媒として、EC : DEC = 3 : 7 の混合溶媒を用い、電解質は LiBF₄ を用い、添加剤として 100 mg / L の NH₄F を加えている。その他の部分は実施例 1 と同様である。

【0046】

その結果、NH₄F を添加していない場合に対して、不可逆容量が 75 % に減少し、放電容量が 107 % に向上した。従って、リチウム二次電池 1 の放電容量を向上することができる。

20

【実施例 5】

【0047】

実施例 5 では負極活物質として Si 5 wt % を複合化させた人造黒鉛を用いた。負極酸化工程では負極活物質を 40 で 1 時間加熱して酸化する。非水電解液の溶媒として、EC : DEC = 3 : 7 の混合溶媒を用い、電解質は LiBF₄ を用い、添加剤として 80 mg / L の NH₄F を加えている。その他の部分は実施例 1 と同様である。

【0048】

その結果、NH₄F を添加していない場合に対して、不可逆容量が 60 % に減少し、放電容量が 111 % に向上した。従って、リチウム二次電池 1 の放電容量を向上することができる。

30

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明は、リチウムと合金化可能な金属材料から成る負極を有したリチウム二次電池に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図 1】本発明の実施形態のリチウム二次電池を示す斜視図

【図 2】本発明の実施形態のリチウム二次電池の製造工程を示す工程図

40

【図 3】本発明の実施例 1 のリチウム二次電池の充放電特性を示す図

【符号の説明】

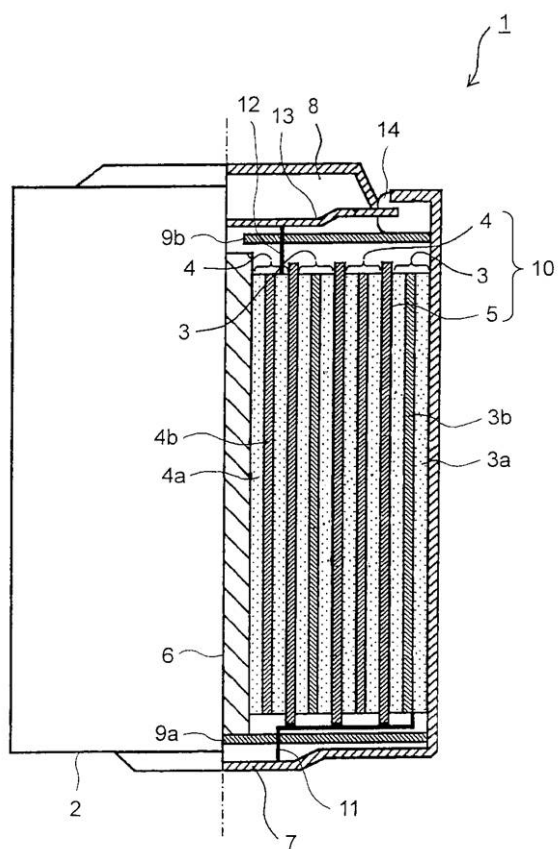
【0051】

- 1 非水二次電池
- 2 ケース
- 3 正極
- 4 負極
- 5 セパレータ
- 6 センターピン
- 7 正極端子

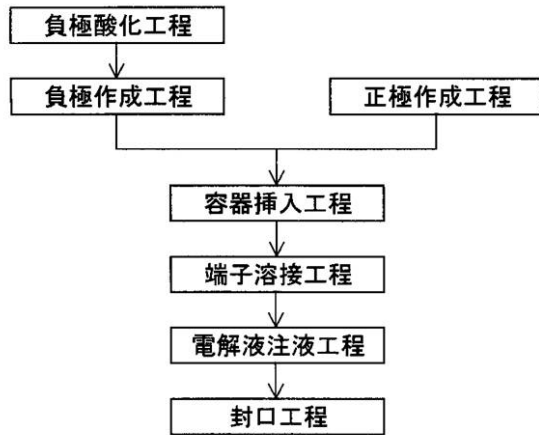
50

$$\begin{array}{r} 8 \\ 10 \end{array}$$

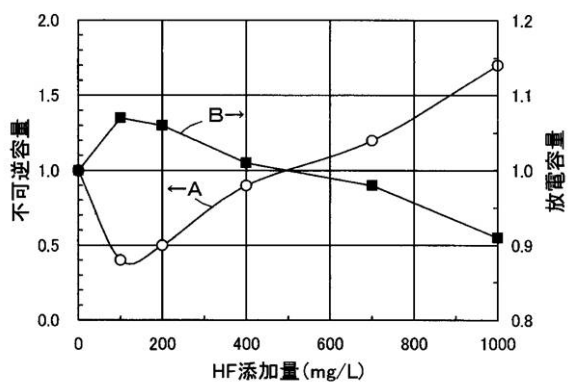
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 高瀬 浩成

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 株式会社サムスン横浜研究所内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AK05 AL01 AL11 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ02 BJ14 DJ08 DJ09 EJ03 EJ11
5H050 AA02 AA07 AA08 BA18 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB01
CB11 CB14 DA09 DA13 EA06 EA24