

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4907246号
(P4907246)

(45) 発行日 平成24年3月28日 (2012. 3. 28)

(24) 登録日 平成24年1月20日 (2012. 1. 20)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M	10/0567	(2010. 01)	HO 1 M	10/00	1 1 2
HO 1 M	10/0569	(2010. 01)	HO 1 M	10/00	1 1 4
HO 1 M	10/0568	(2010. 01)	HO 1 M	10/00	1 1 3
HO 1 M	10/052	(2010. 01)	HO 1 M	10/00	1 0 2
HO 1 M	4/505	(2010. 01)	HO 1 M	4/50	1 0 2

請求項の数 12 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-188518 (P2006-188518)
(22) 出願日	平成18年7月7日 (2006. 7. 7)
(65) 公開番号	特開2007-19027 (P2007-19027A)
(43) 公開日	平成19年1月25日 (2007. 1. 25)
審査請求日	平成18年7月7日 (2006. 7. 7)
(31) 優先権主張番号	10-2005-0061126
(32) 優先日	平成17年7月7日 (2005. 7. 7)
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)

(73) 特許権者	590002817
	三星エスディアイ株式会社
	大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞 4 2 8
	- 5
(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	崔 南順
	大韓民国京畿道水原市靈通区▲シン▼洞 5
	7 5 番地

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 のエチレンカーボネート系化合物、非水性有機溶媒及びリチウム塩を含む電解質と；

リチウムと可逆的に化合物を形成することができる下記化学式 2 のシリコン含有合金を含む負極活物質を含む負極と；

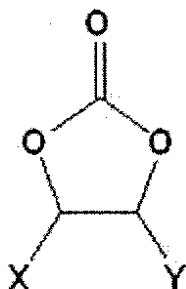
リチウムの可逆的な挿入及び脱離が可能な化合物またはリチウムと可逆的に反応してリチウム含有化合物を形成することができる物質を含む正極活物質を含む正極とを含み、

上記エチレンカーボネート系化合物は電解質全質量に対して 0 . 1 質量 % 以上 1 0 質量 % 未満の量で含まれ、

0 . 0 5 乃至 0 . 5 C で 1 乃至 2 回充放電した時、負極表面に L i F を含む S E I 皮膜が形成されることを特徴とする、リチウム二次電池；

【化 1】

[化1]



10

[化 2]

S i - M

(上記化学式 1 及び 2 で、X と Y はそれぞれ独立的に水素、ハロゲン基、及びフッ素化された炭素数 1 乃至 5 のアルキル基からなる群より選択され、上記 X と Y のうちの少なくとも一つはハロゲン基及びフッ素化された炭素数 1 乃至 5 のアルキル基からなる群より選択され、上記 M は A l、S n、A g、F e、B i、M g、Z n、I n、G e、P b、及び T i からなる群より選択される 1 種以上の金属元素である。)

20

【請求項 2】

上記 S E I 皮膜は皮膜全質量に対して 1 乃至 2 0 質量 % の L i F を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】

上記 S E I 皮膜は 5 乃至 5 0 の厚さを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。

【請求項 4】

上記エチレンカーボネート系化合物はフルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピレンカーボネート、フルオロガンマブチロラクトン、クロロエチレンカーボネート、クロ

30

ロプロピレンカーボネート、クロロガンマブチロラクトン、ブromoエチレンカーボネート、ブromoプロピレンカーボネート、ブromoガンマブチロラクトン及び、これらの混合物からなる群より選択される 1 種以上のものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

上記エチレンカーボネート系化合物は電解質全質量に対して 3 乃至 7 質量 % の量で含ま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 6】

上記エチレンカーボネート系化合物は電解質全質量に対して 1 乃至 5 質量 % の量で含まれ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。

【請求項 7】

上記負極活物質は負極活物質全質量に対して S i を 3 0 乃至 8 0 質量 % 含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

40

【請求項 8】

上記負極活物質は 5 乃至 3 0 μm の平均粒子サイズを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。

【請求項 9】

上記非水性有機溶媒はベンゼン、トルエン、フルオロトルエン、1, 2 - ジフルオロベンゼン、1, 3 - ジフルオロベンゼン、1, 4 - ジフルオロベンゼン、1, 2, 3 - トリフルオロベンゼン、1, 2, 4 - トリフルオロベンゼン、クロロベンゼン、1, 2 - ジクロロベンゼン、1, 3 - ジクロロベンゼン、1, 4 - ジクロロベンゼン、1, 2, 3 - ト

50

リクロロベンゼン、1, 2, 4 - トリクロロベンゼン、ヨードベンゼン、1, 2 - ジヨードベンゼン、1, 3 - ジヨードベンゼン、1, 4 - ジヨードベンゼン、1, 2, 3 - トリヨードベンゼン、1, 2, 4 - トリヨードベンゼン、フルオロトルエン、1, 2 - ジフルオロトルエン、1, 3 - ジフルオロトルエン、1, 4 - ジフルオロトルエン、1, 2, 3 - トリフルオロトルエン、1, 2, 4 - トリフルオロトルエン、クロロトルエン、1, 2 - ジクロロトルエン、1, 3 - ジクロロトルエン、1, 4 - ジクロロトルエン、1, 2, 3 - トリクロロトルエン、1, 2, 4 - トリクロロトルエン、ヨードトルエン、1, 2 - ジヨードトルエン、1, 3 - ジヨードトルエン、1, 4 - ジヨードトルエン、1, 2, 3 - トリヨードトルエン、1, 2, 4 - トリヨードトルエン、R - CN (Rは炭素数2乃至50個の炭化水素基を有し、この炭化水素基は直鎖状、分枝状、環構造でも良く、また、その基の中に二重結合、芳香環、又はエーテル結合を含んでいても良い)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセテート、キシレン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、エタノール、イソプロピルアルコール、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルプロピオン酸塩、エチルプロピオン酸塩、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ジメトキシエタン、1, 3 - ジオキソラン、ジグライム、テトラグライム、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ - ブチロラクトン、及びスルホランからなる群より選択される1種以上のものである、請求項1に記載のリチウム二次電池。

10

【請求項10】

20

上記リチウム塩は LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_x\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ここで、 x 及び y は自然数である)、 LiCl 、 LiI 及びリチウムビスオキサレートボレートからなる群より選択される1種以上のものである、請求項1に記載のリチウム二次電池。

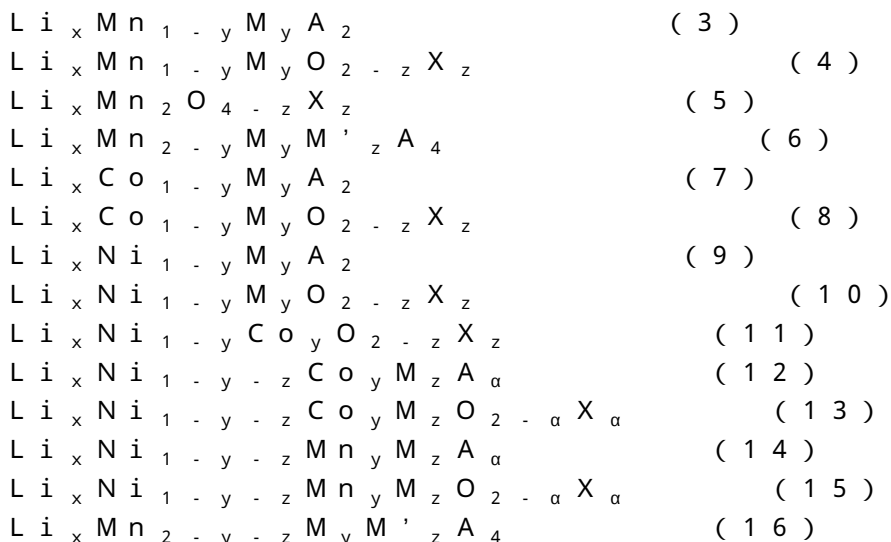
【請求項11】

上記リチウム塩は0.1乃至2Mの濃度で使用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12】

30

上記正極は下記(3)乃至(16)からなる群より選択されるリチウム化合物を正極活物質として含むことを特徴とする、請求項1に記載のリチウム二次電池：



40

(上記式で、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq \alpha \leq 2$ ；MとM'は同一または互いに異なって、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、Sn、V、Ge、Ga、B、As、Zr、Ni、Mn、Cr、Fe、Sr、V及び、希土類元素からなる群より選択され、AはO、F、S及びPからなる群より選択され、XはF

50

、S及びPからなる群より選択する。)

【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に関し、より詳しくは、改善した寿命特性を有する高容量リチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

非水電解液を利用したリチウム二次電池は、高電圧及び高エネルギー密度を有し、また、保管特性や低温動作性が優れているため、携帯用電気製品に広く利用されている。最近

10

【0003】

このような高容量化に対する要求は負極活物質に対する研究を促進させて、現在炭素系負極活物質に代替することができ、より高容量を示すSi、Sn、Alなどの金属材料を中心に活発に研究されている。

【0004】

しかし、上記Si、Sn、Alなどの金属は、充放電時にリチウムと合金化して体積膨張及び収縮が発生し、これは金属微粉化を招いて寿命特性、つまり、サイクル特性を低下させるために、まだ実用化されていない。

【0005】

20

したがって、サイクル特性を向上させるために、非晶質合金酸化物を負極活物質に使用することが提案されたことがあり(Y. Idota, et al: Science, 276, 1395 (1997))、「第43回電池討論会予告集」、社団法人電気化学会電池技術委員会、平成14年10月12日、p. 308 - 309には非晶質組織を有する合金を負極活物質として使用することが提案された。

【0006】

しかし、高容量化が期待できる元素として知られているSiは、従来からSi自体を単独で非晶質化することが非常に難しい。Siを含む合金もやはり非晶質化が難しいということが知らされていたが、最近開発された機械的合金方法によってSi系材料を容易に非晶質化できるようになった。

30

【0007】

非晶質Si合金材料のサイクル特性は、結晶質合金材料に比べてサイクル初期容量維持率は高いが、その後急激に低下する傾向があり、結晶質材料のようにその構造が一つでないため充電による膨張率が結晶質材料より低く、結晶質材料に比べて充放電による劣化が少ないと知られている(「第43回電池討論会予告集」、社団法人電気化学会電池技術委員会、平成14年10月12日、p. 308 - 309)。

【0008】

なお、機械的な合金法のように、粉碎/圧縮を繰り返して、結晶性を徐々に減少させながら組み立てて、非晶質化または未晶質化する方法で製造された材料の場合、X線回折分析で区別できない微小な合金組織間の界面が壊れて、リチウムの挿入放出によって組織の破壊が発生しやすく、微分化することによって寿命劣化が発生しやすいという問題があった。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

そこで、本発明はこのような問題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、改善された寿命特性を有する高容量リチウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために、本発明は、下記化学式1のエチレンカーボネート系化合物

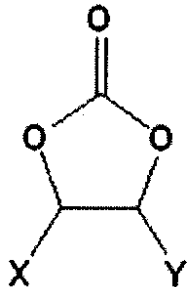
50

、非水性有機溶媒及びリチウム塩を含む電解質、リチウムと可逆的に化合物を形成することができる下記化学式 2 のシリコン含有合金を含む負極活物質を含む負極及び、リチウムの可逆的な挿入及び脱離が可能な化合物またはリチウムと可逆的に反応してリチウム含有化合物を形成することができる物質を含む正極活物質を含む正極を含むリチウム二次電池を提供する：

【 0 0 1 1 】

【 化 1 】

〔化1〕



10

〔化2〕

S i - M

20

(上記化学式 1 及び 2 で、X と Y はそれぞれ独立的に水素、ハロゲン基及び、フッ素化された炭素数 1 乃至 5 のアルキル基からなる群より選択され、上記 X と Y のうちの少なくとも一つはハロゲン基及び、フッ素化された炭素数 1 乃至 5 のアルキル基からなる群より選択され、上記 M は A l 、S n 、A g 、F e 、B i 、M g 、Z n 、I n 、G e 、P b 、及び T i からなる群より選択される 1 種以上の金属元素である。)

【 0 0 1 2 】

上記リチウム二次電池は 0 . 0 5 乃至 0 . 5 C で 1 乃至 2 回充放電した時、負極表面に L i F を含む S E I (S o l i d E l e c t r o l y t e I n t e r p h a s e) 皮膜が形成され、好ましくは、皮膜全質量に対して 1 乃至 2 0 質量 % の L i F を含む S E I 皮膜が形成される。

30

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明によるリチウム二次電池は、負極表面でエチレンカーボネート系化合物によって形成された S E I 皮膜により、電解質の分解が抑制されて優れた寿命特性を示す。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明についてより詳しく説明する。

【 0 0 1 5 】

シリコン系電極はカーボン電極とは異なって、下記のように S i が空気中の H₂O、O₂ 等と反応して形成された網状構造のシリコン酸化物 (S i O_x) 層 (n a t i v e l a y e r) で表面が覆われている：

40

- (S i)_n + H₂O → - (S i)_n O H₂ : ジェミナルシラノール (g e m i n a l s i l a n o l)

- (S i) O H₂ → - (S i)_n O H + H⁺ + e⁻ : 遊離シラノール (f r e e s i l a n o l)

【 0 0 1 6 】

したがって、リチウムイオンが挿入するカーボン系電極とは異なって、リチウムイオンがシリコンと直接反応して合金化 (a l l o y i n g) するシリコン系電極の場合には、充放電の間に電解液中に含まれている L i P F₆ 等のリチウム塩の分解産物である P F₅ や H F のようなルイス酸 (L e w i s a c i d) によって S i 系統活物質における S i

50

- S i 活物質ネットワーク構造が途切れて非可逆的な S i - F 結合が形成される。このように形成された S i - F は結合強さが大きくて安定であるため、S i 含有活物質の非可逆的な反応を招き、その結果 S i はそれ以上活物質として作用できなくなって容量が減少する問題があった。また、リチウムアルキルカーボネート及び陰イオン分解産物を含む S E I 皮膜が負極表面に形成されることによって、充放電可逆性が低下するなどの問題があった。それだけでなく、S i 粉末は充電時にリチウムと合金を形成してその体積が膨張し、微細粉末化して電解質の分解反応をさらに促進するという問題もあった。

【 0 0 1 7 】

これについて、本発明は S i 含有合金の負極活物質を含むリチウム二次電池でエチレンカーボネート系化合物を添加剤として使用した。

10

【 0 0 1 8 】

上記 S i 含有合金の負極活物質は、S i 単一活物質に比べて活物質表面に自然生成されるシリコン酸化物層内の S i - O - H のような反応基の濃度が低い。したがって、S i 活物質に比べてより安定な構造の S E I 皮膜形成物質を形成することができるので、電池寿命特性を向上させることができた。また、上記エチレンカーボネート系化合物の添加剤は有機溶媒及びリチウム塩を含む電解質より先に還元分解して S i 含有活物質粒子表面に L i F などの S E I 皮膜を形成することによって、S i - F の非可逆反応発生を防止し、高容量リチウム二次電池の寿命特性を改善することができた。また、生成された L i F は電解質中に溶解されないため、サイクルの間に安定な S E I 皮膜を維持して電解質の追加的な分解反応を抑制することができた。

20

【 0 0 1 9 】

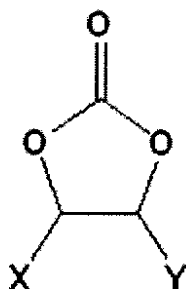
つまり、本発明のリチウム二次電池は、下記化学式 1 のエチレンカーボネート系化合物、非水性有機溶媒及びリチウム塩を含む電解質；リチウムと可逆的に化合物を形成することができる下記化学式 2 のシリコン含有合金を含む負極活物質を含む負極及び、リチウムの可逆的な挿入及び脱離が可能な化合物またはリチウムと可逆的に反応してリチウム含有化合物を形成することができる物質を含む正極活物質を含む正極を含む；

【 0 0 2 0 】

【化 2】

【化 1】

30



【化 2】

40

S i - M

(上記化学式 1 及び 2 で、X と Y はそれぞれ独立的に水素、ハロゲン基、及びフッ素化された炭素数 1 乃至 5 のアルキル基からなる群より選択され、上記 X と Y のうちの少なくとも一つはハロゲン基及び、フッ素化された炭素数 1 乃至 5 のアルキル基からなる群より選択され、上記 M は A l 、 S n 、 A g 、 F e 、 B i 、 M g 、 Z n 、 I n 、 G e 、 P b 、 及び T i からなる群より選択される 1 種以上の金属元素である。)

【 0 0 2 1 】

上記負極表面には化学式 1 のエチレンカーボネート系化合物の反応物を含む S E I 皮膜が形成されてもよい。具体的に、上記リチウム二次電池は 0 . 0 5 乃至 0 . 5 C で 1 乃至 2 回充放電した時、負極表面に L i F を含む S E I 皮膜が形成され、好ましくは、S E I

50

皮膜全質量に対して1乃至20質量%、より好ましくは10乃至20質量%のLiFを含むSEI皮膜が形成される。その他、上記SEI皮膜は少量のリチウムアルキルカーボネートなどを含むこともできる。上記SEI皮膜内に存在するLiF成分は負極表面における電解質の分解を防止してリチウム二次電池の寿命特性を向上させ、電解質の充放電サイクルによる追加的な分解反応を起こさない安定なSEI皮膜成分であるが、電解質から活物質内部へのリチウムイオンの伝達性はリチウムアルキルカーボネート系化合物に比べて劣るので、LiFはSEI皮膜成分の20質量%以下で含まれるのが好ましい。

【0022】

上記SEI皮膜は負極表面に5乃至50の厚さで形成されるのが好ましく、より好ましくは10乃至30、最も好ましくは20乃至30の厚さで形成される。SEI皮膜の厚さが5未満であれば、反復的な充放電及び温度に対するSEI皮膜の耐久性が減少して好ましくなく、50を超過すれば、皮膜抵抗によって充放電効率が減少して好ましくない。

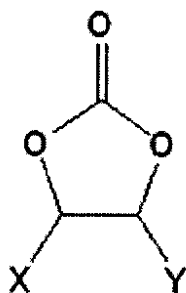
10

【0023】

上記エチレンカーボネート系化合物は下記化学式1の構造を有するのが好ましい：

【化3】

[化1]



20

(上記化学式1及び2で、XとYはそれぞれ独立的に水素、ハロゲン基、及びフッ素化された炭素数1乃至5のアルキル基からなる群より選択され、上記XとYのうちの少なくとも一つはハロゲン基及び、フッ素化された炭素数1乃至5のアルキル基からなる群より選択される)

30

【0024】

より好ましくは、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピレンカーボネート、フルオロガンマブチロラクトン、クロロエチレンカーボネート、クロロプロピレンカーボネート、クロロガンマブチロラクトン、ブromoエチレンカーボネート、ブromoプロピレンカーボネート、ブromoガンマブチロラクトン及び、これらの混合物からなる群より選択される1種以上であるのが好ましく、フルオロエチレンカーボネートがより好ましい。

上記化学式1のエチレンカーボネート系化合物は電解質全質量に対して好ましくは0.1乃至10質量%、より好ましくは3乃至7質量%、最も好ましくは1乃至5質量%の量で含まれてもよい。エチレンカーボネート系化合物の添加量が0.1質量%未満であれば、負極表面における皮膜形成が不十分であるため寿命特性が低下するおそれがあるが好ましくなく、また、エチレンカーボネート系化合物の添加量が10質量%を超過すれば、電解質の粘度が増大して寿命特性が低下するおそれがあるために好ましくない。

40

【0025】

上記負極活物質としてはリチウムと可逆的に化合物を形成できる下記化学式2のシリコン含有合金を使用することができる。

【0026】

[化2]

Si - M

(上記化学式2で、上記MはAl、Sn、Ag、Fe、Bi、Mg、Zn、In、Ge

50

、Pb、及びTiからなる群より選択される1種以上の金属元素である。)

より好ましくは、Al、Fe及びInからなる群より選択される1種以上の物質を使用してもよい。

【0027】

なお、上記負極活物質は負極活物質全質量に対してSiを30乃至80質量%で含むのが好ましく、40乃至60質量%含むのがより好ましい。Siが含量が30質量%未満であれば、充放電時に寄与するSiの効果が微々であるため充放電が実施できなくて好ましくない。また、Siの含量が80質量%を超過すれば、充放電時に負極活物質全体の膨張収縮量が大きくなって、負極活物質が微分化されやすいため寿命特性が低下される場合があつて好ましくない。

10

【0028】

上記負極活物質粉末の平均粒径は5 μ m乃至30 μ mであるのが好ましい。一般にSiが含有合金を活物質として使用するためにはリチウムイオン電池の従来負極材料として使用されている黒鉛粉末より抵抗が高いため、導電材を使用するのが好ましいが、平均粒径が5 μ m以下に導電材の粒径より小さい場合には活物質の役割が小さくなって容量及び寿命特性などの電池特性が低下するおそれがあつて好ましくない。また、平均粒径が30 μ mを超過すれば、リチウム電池における負極活物質の充電密度が低下して好ましくない。

【0029】

上記負極活物質は通常のSi合金製造方法によって製造することができ、具体的に、機械的な合金法によって製造することができる。

20

【0030】

上記非水性有機溶媒は電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動できる媒質の役割を果たす。上記非水性有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、フルオロトルエン、1,2-ジフルオロベンゼン、1,3-ジフルオロベンゼン、1,4-ジフルオロベンゼン、1,2,3-トリフルオロベンゼン、1,2,4-トリフルオロベンゼン、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン、1,2,3-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ヨードベンゼン、1,2-ジヨードベンゼン、1,3-ジヨードベンゼン、1,4-ジヨードベンゼン、1,2,3-トリヨードベンゼン、1,2,4-トリヨードベンゼン、フルオロトルエン、1,2-ジフルオロトルエン、1,3-ジフルオロトルエン、1,4-ジフルオロトルエン、1,2,3-トリフルオロトルエン、1,2,4-トリフルオロトルエン、クロロトルエン、1,2-ジクロロトルエン、1,3-ジクロロトルエン、1,4-ジクロロトルエン、1,2,3-トリクロロトルエン、1,2,4-トリクロロトルエン、ヨードトルエン、1,2-ジヨードトルエン、1,3-ジヨードトルエン、1,4-ジヨードトルエン、1,2,3-トリヨードトルエン、1,2,4-トリヨードトルエン、R-CN(Rは炭素数2乃至50個の炭化水素基を有し、この炭化水素基は直鎖状、分枝状、環構造でも良く、また、その基の中に二重結合、芳香環、又はエーテル結合を含んでいても良い)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセテート、キシレン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、エタノール、イソプロピルアルコール、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルプロピオン酸塩、エチルプロピオン酸塩、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、ジグライム、テトラグライム、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン及び、スルホランからなる群より選択される非水性有機溶媒を一つまたは二以上を混合して使用することができる。上記有機溶媒を一つ以上混合して使用する場合の混合比率は、目的とする電池性能によって適切に調節することができ、これは当該分野に従事する者であればよく分かる。

30

40

【0031】

リチウム塩は、有機溶媒に溶解されて電池内でリチウムイオンの供給源として作用して基本的なリチウム二次電池の作動を可能にし、正極と負極との間のリチウムイオンの移動

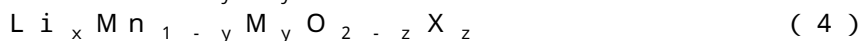
50

を促進する役割を果たす物質である。このようなリチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ここで、 x 及び y は自然数である）、 LiCl 、 LiI 及びリチウムビスオキサレートボレートからなる群より選択される１種以上の化合物を支持電解質として含む。リチウム塩の濃度は 0.1 乃至 2 M の範囲内で使用するのが好ましい。リチウム塩の濃度が 0.1 M 未満であれば、電解質の電導度が低くなって電解質性能が低下し、 2 M を超過すれば、電解質の粘度が増加してリチウムイオンの移動性が減少する問題点がある。

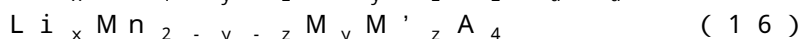
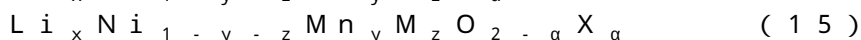
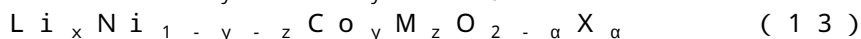
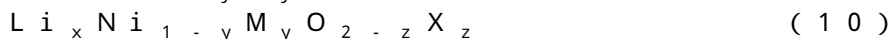
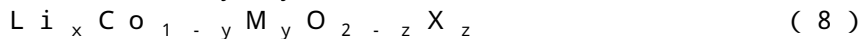
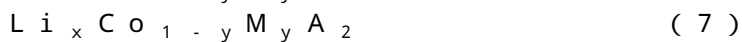
【0032】

10

上記正極活物質としては、リチウムの可逆的な挿入及び脱離が可能な化合物（リチエテッド挿入化合物）、またはリチウムと可逆的に反応してリチウム含有化合物を形成することができる物質などを使用することができ、好ましくはコバルト、マンガン、ニッケルから選択される少なくとも１種及びリチウムとの複合酸化物のうちの１種以上のものを使用することができる。より好ましくは、下記に記載されたリチウム含有化合物を使用することができる：



20



30

（上記式で、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq \alpha \leq 2$ ； M と M' は同一または互いに異なって、 Mg 、 Al 、 Co 、 K 、 Na 、 Ca 、 Si 、 Ti 、 Sn 、 V 、 Ge 、 Ga 、 B 、 As 、 Zr 、 Ni 、 Mn 、 Cr 、 Fe 、 Sr 、 V 及び、希土類元素からなる群より選択され、 A は O 、 F 、 S 及び P からなる群より選択され、 X は F 、 S 及び P からなる群より選択する。）

【0033】

なお、 LiFeO_2 、 V_2O_5 、 TiS 、 MoS 、有機ジスルファイド化合物または有機ポリスルファイド化合物など、リチウムの挿入／脱離が可能になるものを利用してよい。

【0034】

40

また、本発明のリチウム二次電池は、上記正極、負極及び電解質に限定されず、必要に応じて他の部材などを含んでも良く、例えば、正極と負極を隔離するセパレータをさらに含んでも良い。上記セパレータとしては、例えば、ポリプロピレンまたはポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂からなる微細多孔質膜が好ましい。

【0035】

本発明によるリチウム二次電池は負極表面にエチレンカーボネート系化合物によるSEI皮膜を含んで、電解質の分解が抑制されて優れた寿命特性を示す。

【0036】

以下、本発明の好ましい実施例及び比較例を記載する。

【0037】

50

しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例に過ぎず、本発明が下記の実施例に制限されるわけではない。

【 0 0 3 8 】

[実施例 1 及び 2、参考例、及び比較例 1 - 6]

下記表 1 に示された組成を有する電解質を製造した。

【 0 0 3 9 】

表 1 で、非水電解質に添加されるエチレンカーボネート系化合物の添加量は質量%で、非水性有機溶媒の組成比は体積%で、リチウム塩の含量は電解質に対して mol/L の単位で記載した。また、表 1 で FEC はモノフルオロエチレンカーボネート、VC はビニレンカーボネート、EC はエチレンカーボネート、DEC はジエチルカーボネート、LiBOB はリチウムビス(オキサレート)ボレーートの略称である。

10

【 0 0 4 0 】

【表 1】

	負極活物質	非水性有機溶媒 (体積%)		電解塩	エチレンカーボネート系化合物(重量%)
実施例 1	SiAlFe 合金粉末 (Si:Al:Fe=52:28:20 重量比)	EC (30)	DEC (70)	LiPF ₆ 1.3M	FEC (0.1)
実施例 2	SiAlFe 合金粉末 (Si:Al:Fe=52:28:20 重量比)	EC (30)	DEC (70)	LiPF ₆ 1.3M	FEC (3)
参考例	SiAlFe 合金粉末 (Si:Al:Fe=52:28:20 重量比)	EC (30)	DEC (70)	LiPF ₆ 1.3M	FEC (10)
比較例 1	SiAlFe 合金粉末 (Si:Al:Fe=52:28:20 重量比)	EC (30)	DEC (70)	LiPF ₆ 1.3M	—
比較例 2	SiAlFe 合金粉末 (Si:Al:Fe=52:28:20 重量比)	EC (30)	DEC (70)	LiBF ₄ 1.3M	—
比較例 3	SiAlFe 合金粉末 (Si:Al:Fe=52:28:20 重量比)	EC (30)	DEC (70)	LiBOB 1.3M	—
比較例 4	SiAlFe 合金粉末 (Si:Al:Fe=52:28:20 重量比)	EC (30)	DEC (70)	LiPF ₆ 1.3M	FEC (15)
比較例 5	SiAlFe 合金粉末 (Si:Al:Fe=52:28:20 重量比)	EC (30)	DEC (70)	LiPF ₆ 1.3M	VC (3)
比較例 6	Si 粉末	EC (30)	DEC (70)	LiPF ₆ 1.3M	FEC (3)

【0041】

コバルト酸リチウム (LiCoO₂) 正極活物質とカーボンブラックの導電剤を混合して混合物を製造した。フッ化ポリピリデンのバインダーを N - メチル - 2 - ピロリドン溶媒に溶解してバインダー溶液を製造し、このバインダー溶液に上記混合物を添加して正極スラリーを製造した。製造された正極スラリーをドクターブレード法によって厚さ 20 μm アルミ箔に塗布し、真空雰囲気下で 120℃、24 時間乾燥して N - メチル - 2 - ピロリドンを揮発させた後、圧延して正極を製造した。

【0042】

フッ化ポリピリデンが溶解されている N - メチルピロリドン溶液に、上記表 1 に記載された負極活物質を混合して負極スラリーを製造した。この負極スラリーをドクターブレード

10

20

30

40

50

ード法によって厚さ $14\ \mu\text{m}$ 銅薄に塗布し、真空雰囲気下で 120°C 、 24 時間乾燥して N - メチル - 2 - ピロリドン揮発させた後、圧延して負極を製造した。

【0043】

製造された正極と負極、セパレータ及び、上記実施例 1 及び 2、参考例、及び比較例 1 ~ 6 における電解液を利用して通常の方法でリチウム二次電池を製造した。

(電池の初期可逆効率測定)

【0044】

上記実施例 1 及び 2、参考例、及び、比較例 1、4、5、6 で製造されたリチウム二次電池をそれぞれ $0.2\ \text{C}$ の電流で $4.2\ \text{V}$ に到達するまで充電した後、 $0.2\ \text{C}$ で電圧が $3.0\ \text{V}$ になるまで放電する充放電を 1 回実施した後、初期可逆効率を測定した。結果は下記表 2 に示した。

【0045】

【表 2】

	初期可逆効率
実施例 1	88.1%
実施例 2	90.0%
参考例	87.2%
比較例 1	87.8%
比較例 4	86.0%
比較例 5	87.9%
比較例 6	87.0%

【0046】

上記表 2 に示されているように、実施例 1 及び 2、参考例、及び、比較例 1、4、5、6 のリチウム二次電池はほとんど同様な初期可逆効率を示した。しかし、Si 粉末を負極活物質として含む比較例 6 と Si 含有合金を含む実施例 1 及び 2、及び参考例を比較すれば、比較例 6 のリチウム二次電池の初期可逆効率が実施例 1 及び 2、及び参考例に比べて劣っている。これは Si 単独活物質を含む比較例 6 の負極の場合、Si が空気中の H_2O 、 O_2 等と反応して Si 負極活物質表面に形成される網状構造のシリコン酸化物層内の Si - O - H のような反応基の濃度が Si 含有合金の負極活物質を含む実施例 1 及び 2、及び参考例に比べて高いためである。そのために Si 単独活物質を含む比較例 6 の場合、シリコン酸化物層内の成分と添加剤が直接反応して Si - O - R または Si - O - Li などのような構造が形成されて添加剤による安定な構造の物質形成効果が減少する。これはまた、電池寿命特性低下の要因となる。

【0047】

(電池特性評価)

実施例 2 及び比較例 1 のリチウム二次電池に対して寿命特性を測定した。

【0048】

実施例 2 及び比較例 1 のリチウム二次電池を $0.2\ \text{C}$ の電流で電圧が $4.2\ \text{V}$ になるまで充電した後、 $0.2\ \text{C}$ で電圧が $3.0\ \text{V}$ になるまで放電する充放電を 70 回実施し、70 回までの容量維持率を測定して、その結果を図 1 に示した。70 回充放電後の容量維持率とは、寿命 1 回充放電時の放電容量に対する 70 回充放電後の放電容量の比率である。

【0049】

図 1 に示されているように、サイクル数が 30 であるまでは実施例 2 及び比較例 1 のリ

チウム二次電池の容量維持率が類似していた。しかし、サイクル数30回後、実施例2のリチウム二次電池は容量維持率低下が微々であるが、比較例1の容量維持率は急激に低下してサイクル数60回からは容量維持率が80%未満になった。これから、FECによって負極表面にSEI皮膜を形成させた実施例2の場合、添加剤を使用していない比較例1に比べて優れた寿命特性を示すことが分かった。

(SEI皮膜成分分析)

【0050】

上記電池特性試験と同様な方法で上記実施例2及び比較例1のリチウム二次電池を0.2Cの電流で電圧が4.2Vになるまで充電した後、0.2Cで電圧が3.0Vになるまで放電する充放電を100回実施した後、負極をジメチルカーボネートで洗浄し、薄膜を銅集電体から剥離してシリコンウエハー上にコーティングした。負極表面に形成されたSEI皮膜に対してFT-IR(fourier transform infrared spectroscopy)を測定し、その結果を下記図2に示した。

10

【0051】

図2のグラフで、 $P-F(Li_xPF_y: 0.01 \times 1, 1 \times 6)$: 866 cm^{-1} ; Li_2CO_3 : $1510 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ 及び、 $875 - 860 \text{ cm}^{-1}$; $ROCO_2Li$ (R=メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基): 1640 cm^{-1} , $1450 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, $1350 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ 及び 1100 cm^{-1} を意味する。

【0052】

20

図2に示されているように、比較例1と実施例2のリチウム二次電池の電極上に形成されたSEI皮膜成分は互いに異なっていた。添加剤を添加していない比較例1の場合、SEI皮膜は主に陰イオン分解産物と準安定性化合物である線状カーボネート系化合物($ROCO_2Li$: R=メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基)からなっていた。しかし、実施例2の場合にはこれら化合物がほとんど観察されなかった。これは実施例2に添加されたFECが電解液であるECまたはDECより先に還元分解して電極表面にSEI皮膜を形成することによって、陰イオンの分解及び $ROCO_2Li$ 形成を抑制するためである。

(表面構造分析)

【0053】

30

電解質と添加物質間変化による負極の寿命特性差を糾明するために、実施例2及び比較例1乃至3の電池を上記皮膜成分分析と同様に、0.2Cの電流で電圧が4.2Vになるまで充電した後、0.2Cで電圧が3.0Vになるまで放電する充放電を100回実施し、充放電後の負極に対してX線光電子分光器(x-ray photoelectron spectroscopy: XPS-monochromated Al K α source)を利用して表面構造分析を実施した。その結果を下記表3及び図3A乃至3Gに示した。

【0054】

図3A乃至Gで、x軸は元素間結合エネルギー(eV)であり、y軸は強度を示す。

【0055】

40

【表 3】

	C (%)	Li (%)	P (%)	B (%)	Si (%)	O (%)	F (%)
実施例2	39.3	24.7	1.5	0.0	0.3	25.2	8.9
比較例1	43.8	23.2	0.4	0.0	0.4	30.1	2.2
比較例2	26.6	38.2	0.0	2.0	0.2	8.4	24.6
比較例3	69.8	6.0	0.0	1.7	0.0	22.5	0.0

10

【0056】

20

上記表3に示されているように、電解質及び添加剤によってSEI皮膜の成分が変わることが確認できた。

【0057】

皮膜成分と共に検出されたシリコンの含量のみを比較した時、 LiPF_6 を含む比較例1のSEI皮膜の厚さが最も薄く、 LiBOB を含む比較例3のSEI皮膜が最も厚かった。また、図3A乃至3Gに示されているように、SEI皮膜成分に対する分析結果、FEC添加剤を添加—実施例2の場合、SEI皮膜の主成分は LiF であった。これに反し、比較例1は Li_2CO_3 であり、比較例2の場合、 LiF 及び LiBF_4 であり、比較例3は炭化水素であった。

【0058】

30

特に、比較例2の場合、 LiF とともに分解されていない LiBF_4 が検出されたが、カーボネート系の皮膜生成は抑制される傾向を示した。また、比較例3の場合、カーボネートと区別される他の酸素の結合相が発見されたが、正確な結合は区分できなかった。

【0059】

また、上記充放電後に得られた電池の負極に対して1.0mAピーム電流で3kV Ar+スパッタリング銃を発射して、深さ様相を測定し、その結果を図4A乃至4Eに示した。

【0060】

図4A乃至Eで、x軸はスパッタリング時間(単位:分)であり、y軸は濃度(単位:%)を示す。

40

【0061】

深さ様相に対する測定結果、図4A乃至4Eに示されているように、スパッタリング後のシリコンの化学相から推定してみる時、実施例2及び比較例1乃至3はシリコン表面に相当な差を示した。つまり、追加的なスパッタリングによって実施例2及び比較例1では Si-O 及び Si-Si の結合相が増加する傾向であるが、比較例2及び3ではこのような傾向は見られなかった。また、スパッタリングによって露出された Si-Si からなる結合相($\text{Eb } 99.6\text{ eV}$)の検出から、実施例2に比べて比較例1で Si-O 酸化膜これより厚く形成されていると考えられる。

【0062】

比較例2は初期にのみ表面で Si-Si の結合相が存在して、スパッタリングによって

50

無くなった。その後には継続して１％未満のシリコンが検出された。これはＳＥＩ皮膜の厚さまたは脱離されて表面に形成されたシリコンの副反応が持続的に検出されたためであると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【００６３】

【図１】本発明の実施例２及び比較例１のリチウム二次電池のサイクル数による容量維持率を示すグラフである。

【図２】本発明の実施例２及び比較例１において、負極表面に形成されたＳＥＩ皮膜に対するＦＴ－ＩＲ測定結果を示すグラフである。

【図３Ａ】本発明の実施例２及び比較例１乃至３において、電池の充放電後負極の表面構造をＸ線光電子分光器を利用して分析した結果を示すグラフである。

10

【図３Ｂ】本発明の実施例２及び比較例１乃至３において、電池の充放電後負極の表面構造をＸ線光電子分光器を利用して分析した結果を示すグラフである。

【図３Ｃ】本発明の実施例２及び比較例１乃至３において、電池の充放電後負極の表面構造をＸ線光電子分光器を利用して分析した結果を示すグラフである。

【図３Ｄ】本発明の実施例２及び比較例１乃至３において、電池の充放電後負極の表面構造をＸ線光電子分光器を利用して分析した結果を示すグラフである。

【図３Ｅ】本発明の実施例２及び比較例１乃至３において、電池の充放電後負極の表面構造をＸ線光電子分光器を利用して分析した結果を示すグラフである。

【図３Ｆ】本発明の実施例２及び比較例１乃至３において、電池の充放電後負極の表面構造をＸ線光電子分光器を利用して分析した結果を示すグラフである。

20

【図３Ｇ】本発明の実施例２及び比較例１乃至３において、電池の充放電後負極の表面構造をＸ線光電子分光器を利用して分析した結果を示すグラフである。

【図４Ａ】本発明の実施例２及び比較例１乃至３において、電池の充放電後の負極に対する深さ様相を観察した結果を示すグラフである。

【図４Ｂ】本発明の実施例２及び比較例１乃至３において、電池の充放電後の負極に対する深さ様相を観察した結果を示すグラフである。

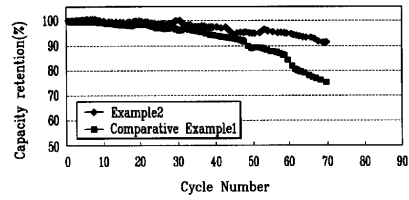
【図４Ｃ】本発明の実施例２及び比較例１乃至３において、電池の充放電後の負極に対する深さ様相を観察した結果を示すグラフである。

【図４Ｄ】本発明の実施例２及び比較例１乃至３において、電池の充放電後の負極に対する深さ様相を観察した結果を示すグラフである。

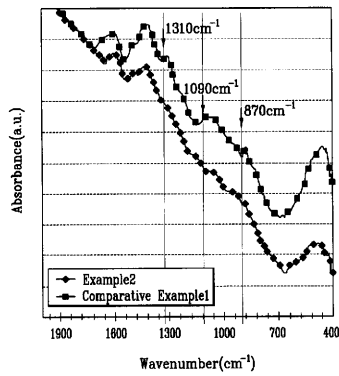
30

【図４Ｅ】本発明の実施例２及び比較例１乃至３において、電池の充放電後の負極に対する深さ様相を観察した結果を示すグラフである。

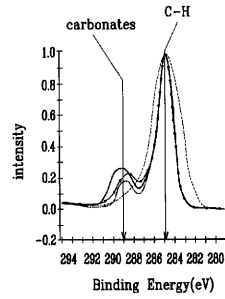
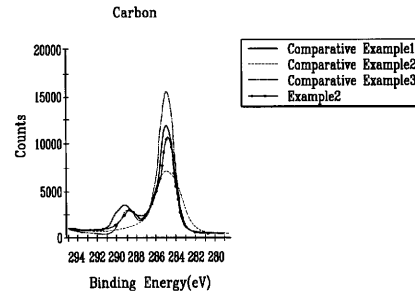
【 図 1 】



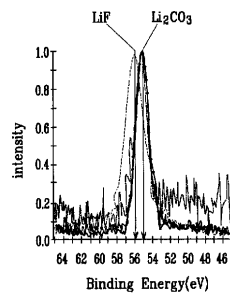
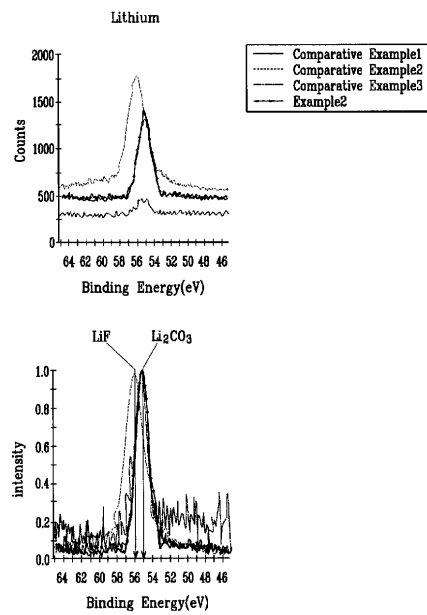
【 図 2 】



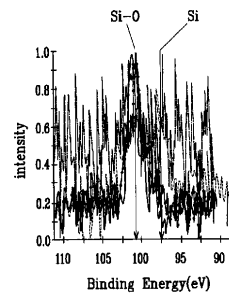
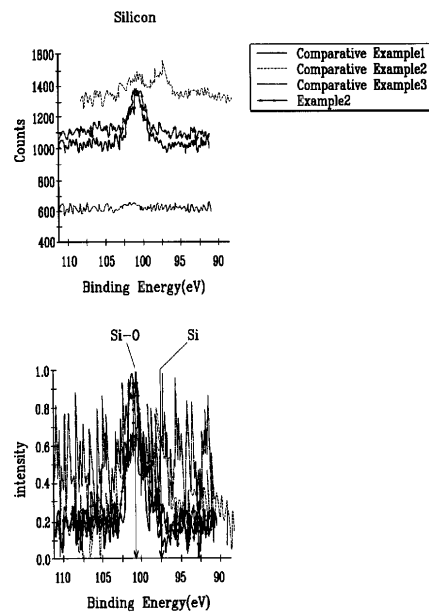
【 図 3 A 】



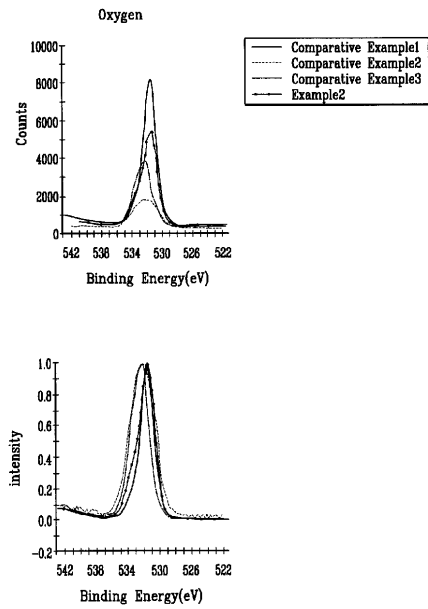
【 図 3 B 】



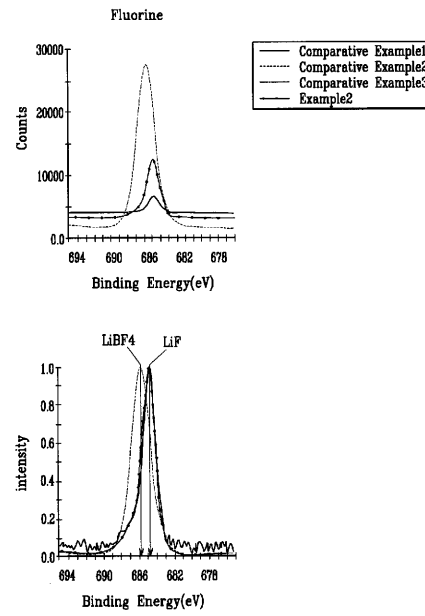
【 図 3 C 】



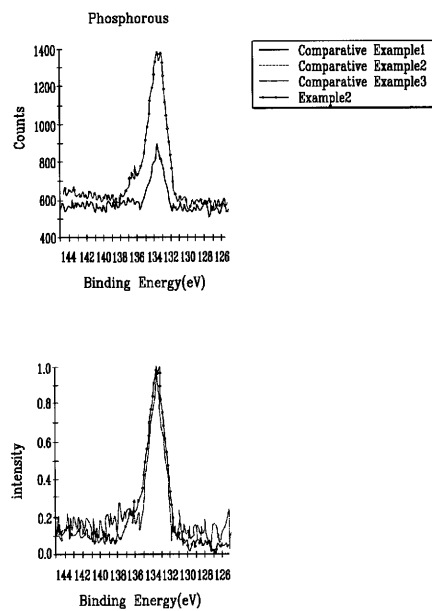
【 図 3 D 】



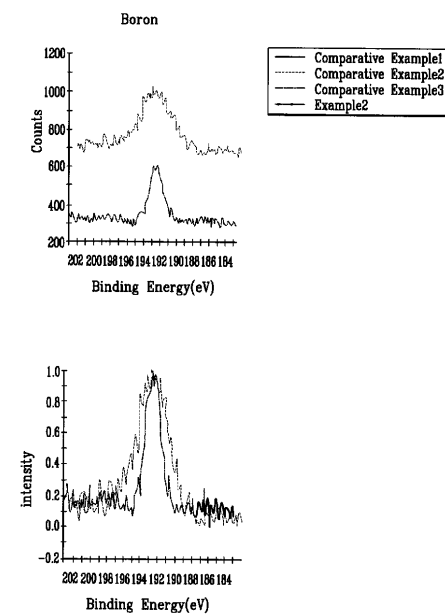
【 図 3 E 】



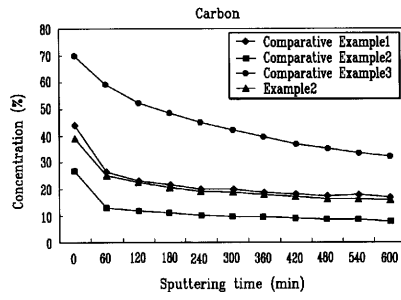
【 図 3 F 】



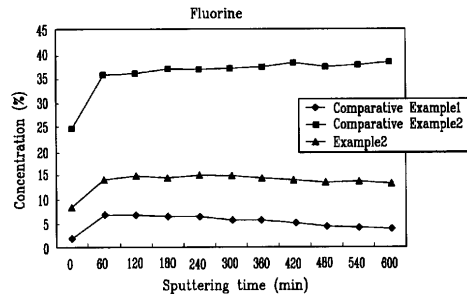
【 図 3 G 】



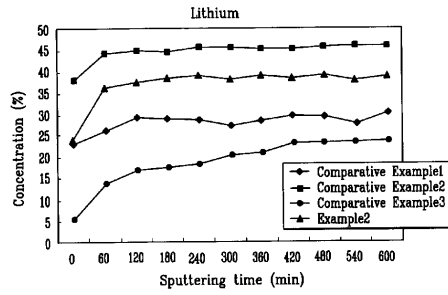
【 4 A 】



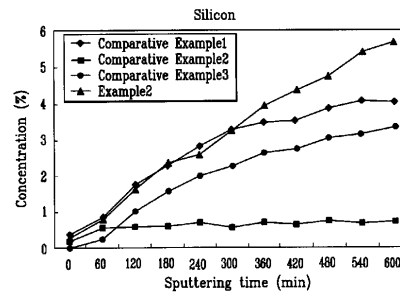
【 4 C 】



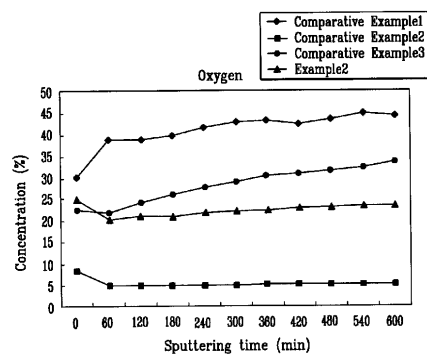
【 4 B 】



【 4 D 】



【 4 E 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	4/525	(2010.01)	H 0 1 M	4/52	1 0 2
H 0 1 M	4/38	(2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z

(72)発明者 金 性洙
大韓民国京畿道水原市霊通区▲シン▼洞 5 7 5 番地

(72)発明者 柳 京漢
大韓民国京畿道水原市霊通区▲シン▼洞 5 7 5 番地

(72)発明者 李 圭烈
大韓民国京畿道水原市霊通区▲シン▼洞 5 7 5 番地

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 0 3 8 7 2 2 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 3 8 7 3 7 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 1 6 3 8 9 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 2 8 5 6 5 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 7 4 9 2 5 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 1 6 3 9 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5、4 / 0 0 - 4 / 6 2