

(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2007-207443

(P2007-207443A)

(43) 公開日 平成19年8月16日(2007.8.16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 A	5HO29
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 D	5HO50
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-21517 (P2006-21517)	(71) 出願人	000006183
(22) 出願日	平成18年1月30日 (2006.1.30)		三井金属鉱業株式会社
			東京都品川区大崎1丁目11番1号
		(74) 代理人	100076532
			弁理士 羽鳥 修
		(74) 代理人	100101292
			弁理士 松嶋 善之
		(72) 発明者	トドロフ ヤンコ マリノフ
			埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属
			鉱業株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	坂口 善樹
			埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属
			鉱業株式会社総合研究所内

最終頁に続く

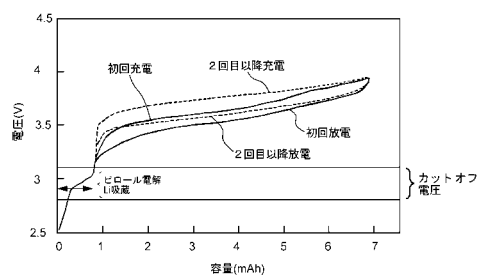
(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高い放電電圧が得られ、またサイクル特性が向上した非水電解液二次電池を提供すること。

【解決手段】 本発明の非水電解液二次電池は、ピロールが含有されている電解液を用いたことを特徴とする。電解液におけるピロールの濃度は0.2～2mol/lである。電解液における支持電解質の濃度は0.5～2mol/lであることが好ましい。負極活物質としてリチウムの吸蔵が可能な物質を用いることが好ましい。負極活物質としてはシリコン又はスズを含む材料を用いることが好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ピロールが $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$ 含有されている電解液を用いたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】

前記電解液における支持電解質の濃度が $0.5 \sim 2 \text{ mol/l}$ である請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】

前記支持電解質が LiPF_6 である請求項 2 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】

負極活物質としてリチウムの吸蔵が可能な物質を用いた請求項 1 ないし 3 の何れかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】

負極活物質としてシリコン又はスズを含む材料を用いた請求項 4 記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池等の非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

アルキル置換ベンゼン類やアリール置換ベンゼン類、ハロゲン置換アニソール類などの芳香族化合物を含有する非水電解液二次電池用の電解液が提案されている（特許文献 1 参照）。これらの芳香族化合物を添加する目的は、電池の過充電防止や高温保存後の充放電特性の低下防止にあるとされている。これらの芳香族化合物はその酸化分解電圧が低く、且つ酸化分解電流が大きいことに起因して過充電防止作用を発揮する。しかしこれらの芳香族化合物は、電池のサイクル特性等の向上に寄与するものではない。

【0003】

芳香族化合物を含む非水電解液に関連して、金属リチウムを負極活物質として用いたりリチウム二次電池において、芳香族化合物の一種であるピロールを 0.2 mol/l 以下の濃度で非水電解液に含有させることが提案されている（特許文献 2 参照）。ピロールを添加する目的は、負極活物質である金属リチウムの表面にピロールを吸着させて、電解液とリチウムとの間の自己放電反応やリチウムの析出形態を変化させ、充放電効率を向上させることにあるとされている。しかしこの技術は、金属リチウムを負極活物質として用いることが前提なので、金属リチウム以外の負極活物質、例えばシリコンやスズなどのリチウムを吸蔵可能な金属を用いた場合には所望の効果が奏されない。

【0004】

ところで、非水電解液二次電池の負極活物質に予めリチウムを吸蔵させておき、電池のサイクル特性を向上させることが提案されている（特許文献 3 参照）。リチウムを予め吸蔵させるための方法としては、例えば電池外において、負極と金属リチウム等の対極とを非水電解液に接して対向させ電気化学的セルを構成し、電気化学的にリチウムを負極に吸蔵させる方法が提案されている。しかしこのような方法は技術的に容易ではなく、また生産性が良好でない。

【0005】

【特許文献 1】特開 2005-135906 号公報

【特許文献 2】特公平 5-64429 号公報

【特許文献 3】特開平 7-29602 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、従来の非水電解液二次電池よりも各種性能が一層向上した非水電解液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】

【0007】

本発明は、ピロールが $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$ 含有されている電解液を用いたことを特徴とする非水電解液二次電池を提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明の非水電解液二次電池によれば、高い放電電圧が得られ、またサイクル特性が向上する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の非水電解液二次電池は、典型的には、負極及び正極並びに両極間に介在配置されたセパレータを備えている。負極と正極との間には非水電解液が存在している。負極は、集電体の少なくとも一面に活物質層が形成されてなる。活物質層は、負極活物質を含んでいる。負極活物質としては、リチウムの吸蔵が可能な物質を特に制限なく用いることができる。ここで言うリチウムの吸蔵が可能な物質には金属リチウムそのものは含まれない。リチウムの吸蔵が可能な物質の例としてはグラファイト等の炭素系材料、シリコン、スズ、ゲルマニウム等の第14族元素の単体、合金、金属間化合物、酸化物、窒化物、ホウ化物等、アルミニウム等の第13族元素の単体、合金、金属間化合物、酸化物、窒化物、ホウ化物等を用いることができる。特に負極活物質として、シリコンやスズを含む材料を用いると、現在非水電解液二次電池の負極材料として用いられているグラファイトに比較して高容量の二次電池を実現できるという利点がある。この観点から、シリコンを含む材料を負極活物質として用いることがとりわけ好ましい。

【0010】

本発明で用いられる負極活物質としてシリコンを含む材料を用いる場合、該材料は、シリコン単体のみならず、シリコンと他の金属との合金、シリコンと他の金属との金属間化合物、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコンホウ化物などを用いることができる。他の金属としては、Co、Ni、Cu、Fe、V、Ti、Mn、Cr、W、Mg、Ndなどのリチウム化合物の形成能の低い金属が挙げられる。「リチウム化合物の形成能の低い」とは、リチウムと金属間化合物若しくは固溶体を形成しないか、又は形成したとしてもリチウムが微量であるか若しくは非常に不安定であることを意味する。また、他の金属としてLiを用いることもできる。

【0011】

負極活物質は、例えば薄膜の形状であり得る。この場合、化学気相蒸着法、物理気相蒸着法、スパッタリング法等の各種薄膜形成手段によって、集電体の少なくとも一面に薄膜からなる活物質層が形成される。この薄膜をエッチングしてその厚み方向に延びる空隙を多数形成してもよい。エッチングには、水酸化ナトリウム水溶液等を用いた湿式エッチング法その他、ドライガスやプラズマ等を用いた乾式エッチング法が採用できる。

【0012】

負極活物質は粒子の形状でもあり得る。粒子としては、例えば本出願人の先の出願に係る特開2005-63767号公報に記載のものを用いることができる。具体的には、イ)シリコン単体の粒子、ロ)シリコンの粒子と炭素の粒子との混合粒子、ハ)シリコンの粒子と金属の粒子との混合粒子、ニ)シリコン及び金属の化合物粒子、ホ)シリコン及び金属の化合物粒子と、金属の粒子との混合粒子などが挙げられる。粒子は、結着剤及び溶剤等と混合されてなるスラリーの状態で、集電体の少なくとも一面に塗布される。これによって該スラリーの塗膜からなる活物質層が形成される。この塗膜を焼成して粒子どうしを焼結させてもよい。焼結の方法としては、例えば、シリコンを含む粒子の焼結法として、特開2002-260637号公報に記載の方法を用いることができる。或いは、粒子

10

20

30

40

50

間にリチウム化合物の形成能の低い金属が浸透していることも好ましい。粒子間に金属が浸透していることで、充放電で体積変化することに起因して微粉化した活物質の脱落を効果的に防ぐことができる。ここで言う浸透とは、リチウム化合物の形成能の低い金属材料が、粒子の表面を被覆するように粒子間の空間に存在している状態を指し、粒子間の空間が当該金属材料で埋め尽くされていることを要しない。むしろ当該金属材料は、粒子間に空間が存在するように粒子の表面を被覆していることが好ましい。当該金属材料がこのような状態で存在していることで、電解液が活物質層の深部にまで確実に到達するという利点がある。また、リチウムを吸蔵した粒子が膨張することに起因する体積の増加分が緩和されるという利点もある。

【0013】

10

粒子間に金属を浸透させるには、スラリーの塗膜に対して電解めっきを行い、粒子間にリチウム化合物の形成能の低い金属を析出させればよい。電解めっきによって粒子間に金属を析出させるには、例えば本出願人の先の出願に係る特開2005-63929号公報に記載の方法を用いることができる。具体的には、集電体上に、活物質の粒子を含むスラリーを塗布して塗膜を形成する。スラリーは、活物質の粒子、導電性炭素材料の粒子、結着剤及び希釈溶媒などを含んでいる。結着剤としてはポリビニリデンフルオライド、ポリエチレン、エチレンプロピレンジエンモノマー、スチレンブタジエンラバーなどが用いられる。希釈溶媒としてはN-メチルピロリドン、シクロヘキサンなどが用いられる。スラリーの塗膜の形成後、リチウム化合物の形成能の低い金属材料を含むめっき浴中に浸漬して電解めっきを行う。電解めっきの条件としては、例えば銅を用いる場合、硫酸銅系溶液を用いるときには、銅の濃度を30~100 g/l、硫酸の濃度を50~200 g/l、塩素の濃度を30 ppm以下とし、液温を30~80℃、電流密度を1~100 A/dm²とすればよい。ピロリン酸銅系溶液を用いる場合には、銅の濃度2~50 g/l、ピロリン酸カリウムの濃度100~700 g/lとし、液温を30~60℃、pHを8~12、電流密度を1~10 A/dm²とすればよい。これらの電解条件を適宜調節することで、リチウム化合物の形成能の低い金属材料が塗膜内に浸透して、目的とする活物質層が形成される。

20

【0014】

一方、正極は、集電体の少なくとも一面に活物質層が形成されてなる。活物質層は正極活物質を含んでいる。正極活物質としては含Li化合物が用いられる。含Li化合物としては、電気化学的にリチウムを吸蔵・放出可能な物質が用いられる。例えば、リチウムを含む層状化合物であるLiCoO₂やLiNiO₂などを用いることができる。或いは、リチウムを含むスピネル構造の化合物であるLiMo₂O₄などを用いることができる。活物質層は、これら正極活物質の粒子が、結着剤及び溶剤等と混合されてなるスラリーの状態で、集電体の少なくとも一面に塗布されて形成される。

30

【0015】

負極において、活物質層を支持する集電体は、リチウム化合物の形成能の低い金属材料から一般に構成される。そのような金属材料としては、例えば銅、ニッケル、鉄、コバルト又はこれらの合金などが挙げられる。一方、正極において、活物質層を支持する集電体としては、一般にアルミニウム箔が用いられる。

40

【0016】

正極と負極とを隔てるセパレータの種類には特に制限はなく、従来この種の材料として用いられているものと同様のものを用いることができる。例えば合成樹脂製不織布、ポリエチレンやポリプロピレンの多孔質フィルム等が好ましく用いられる。

【0017】

非水電解液としては、非水溶媒に支持電解質を溶解してなるものが用いられる。非水溶媒としては、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、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネートなどが挙げられる。これらの非水溶媒は2種以上を組み合わせて用いることもできる。

【0018】

50

特に、負極活物質としてシリコンを含む材料を用いる場合には、非水電解液の溶媒として、プロピレンカーボネート（以下、P Cともいう）と、ジエチルカーボネート（以下、D E Cともいう）やジメチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート（以下、D A Cともいう）との混合溶媒を用いることが好ましい。これによって、温度特性やサイクル特性を高めることができる。詳細には、P Cを用いることで電池のサイクル特性が向上し、D A Cを用いることで電池の温度特性が向上する。

【0019】

P CとD A Cとは広い容積比の範囲で混合可能である。具体的には、混合溶媒におけるP CとD A Cとの容積比（前者：後者）は好ましくは5：95～95：5であり、更に好ましくは20：80～70：30である。P Cの容積比が95%超になると、非水電解液二次電池において一般的に使用されるセパレーターとの濡れ性が低くなる傾向にあり、電解質の流通が円滑にならないことがある。一方、D A Cの容積比が95%超になると、混合溶媒全体としての極性が低下し、電解質の溶解が困難になる場合がある。

【0020】

D A Cとしては、例えばジエチルカーボネート又はジメチルカーボネートの何れか一方を用いることもでき、或いは両者を併用することもできる。特にジエチルカーボネートは凝固点が低く、氷点下での電池使用が可能となることから好ましい。

【0021】

なお、非水電解液の溶媒としてP CとD A Cの混合溶媒を用いる場合、P C及びD A C以外の溶媒を更に用いることは何ら妨げられない。尤も、P CとD A Cの混合溶媒を用いた場合の効果を最大限発揮させるためには、P C及びD A Cのみを用い、且つ他の非水溶媒は用いないことが最も好ましい。

【0022】

非水溶媒に溶解される支持電解質としては、この種の物質として従来用いられているものと同様のものを特に制限なく用いることができる。例えば LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等が挙げられる。これらの支持電解質は単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0023】

本発明者らの検討の結果、非水電解液に、所定濃度のピロールを含有させることが有利であることが判明した。所定濃度のピロールを含有させることによって、高い放電電圧が得られ、またサイクル特性が向上するという効果が奏される。この理由は次の通りである。

【0024】

例えば負極活物質としてシリコンを含む材料を用い、また正極活物質として LiCoO_2 を用いて二次電池を組み、初回の充電を行うと、ピロールの重合体、即ちポリピロールが正極上に電解しその表面に被膜を形成することが本発明者らの検討の結果判明した。生成したポリピロールは、支持電解質の種類に応じて種々の形態となる。例えば支持電解質として例えば LiPF_6 を用いた場合には、 $[(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}^+)_3\text{PF}_6^-]_x$ の形態になっている。ピロールが電解する電圧は、約2.5～3.2V（対Li）である。この様子を図1に示す。この電解に対応して、負極においては、非水電解液中に存在するリチウムイオンがシリコンに吸蔵される。初回の充電が完了した後、電池に負荷をかけて放電を行うと電圧が次第に低下してくる（図1参照）。この場合、放電のカット・オフ電圧をピロールの電解析出の電圧よりも高い値である約2.9～3.3Vに設定して、シリコン中にLiが吸蔵された状態から2回目の充電を開始すると、2回目以降の充放電がほぼ100%可逆的に行われるようになる。Liが吸蔵された状態にあるシリコンを充電することは、電池に組み込む前からシリコンにLiを吸蔵させておいた状態と同じ状態が実現されることを意味する。これによって、図1に示すように、2回目以降の放電においては、初回の放電よりも高い放電電圧が得られる。また、電池に組み込む前からシリコンにLiを吸蔵させておいた状態と同じ状態が本発明において実現されることは、シリコンへのLiの吸蔵を

容易に且つ生産性よく行えるという点で極めて有利である。

【0025】

その上、各回の放電時には、シリコン中にLiが常時吸蔵された状態になっているので、その電子伝導性が常に良好な状態にあり、負極の分極が小さくなる。これによって、放電末期における負極の電圧の急激な低下が起こりにくくなる。また、正極が4.3V以上の高電位にさらされないので、正極の劣化も防止される。これらの結果、電池のサイクル特性が向上する。

【0026】

しかも、ピロールの電解析出によって正極の表面に形成された被膜によって正極活物質の高温保存性が高くなるという利点もある。特に正極活物質として高温保存性に難のある物質であるリチウムマンガン酸化物を用いた場合であっても、高温保存中におけるマンガンの溶出を効果的に防止できる。

【0027】

先に述べた通り、初回の充電時、負極活物質に吸蔵されるLiは、正極活物質からではなく、電解液中のリチウムイオンから供給される。この観点から、電解液中に含まれる支持電解質の濃度は、従来の非水電解液二次電池における支持電解質の濃度よりも高めに設定しておくことが好ましい。具体的には、0.5~2mol/l、特に1~2mol/lであることが好ましい。支持電解質の種類は先に述べた通りであるが、それらのうち、ポリピロールの形成性の点からLiPF₆を用いることが好ましい。

【0028】

電解液におけるピロールの濃度は、先に述べた通り0.2~2mol/lに設定し、好ましくは0.5~2mol/l、更に好ましくは1~2mol/lに設定する。ピロールの濃度が0.2mol/l未満では、リチウムが負極活物質に十分に供給されないことになってしまう。一方、ピロールの濃度が2mol/l超では、電解液中のリチウム量に対してピロールの量が過剰になってしまう。

【0029】

本発明の二次電池の形態は、コイン型や円筒型、角型であり得る。例えば本発明の二次電池は、負極と正極との間にセパレータを介在させ、これら三者を巻回させて巻回体を形成し、該巻回体を電池容器内に収容してなるジェルロールタイプの電池（円筒型電池や角型電池）とすることができる。

【実施例】

【0030】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲はかかる実施例に制限されるものではない。特に断らない限り「%」及び「部」はそれぞれ「重量%」及び「重量部」を意味する。

【0031】

〔実施例1〕

(1) 負極の製造

厚さ18μmの電解銅箔からなる集電体を室温で30秒間酸洗浄した。処理後、15秒間純水洗浄した。集電体上にSiの粒子を含むスラリーを膜厚15μmになるように塗布し塗膜を形成した。粒子の平均粒径は2μmであった。スラリーの組成は、粒子：スチレンブタジエンラバー（結着剤）=100：1.7（重量比）であった。

【0032】

塗膜が形成された集電体を、以下の浴組成を有するピロリン酸銅浴に浸漬させ、電解めっきにより塗膜中の粒子間に銅を析出させて活物質層を形成した。この電解めっきによって塗膜の厚み方向全域にわたって銅が析出した。このようにして負極を製造した。電解の条件は以下の通りとした。陽極にはDSEを用いた。電源は直流電源を用いた。

- ・ピロリン酸銅三水和物：105g/l
- ・ピロリン酸カリウム：450g/l
- ・硝酸カリウム：30g/l

10

20

30

40

50

- ・浴温度：50℃
- ・電流密度：3 A / dm²
- ・pH：アンモニア水とポリリン酸を添加してpH 8.2になるように調整した。

【0033】

(2) 正極の製造

正極活物質として平均粒径20 μmのLiCoO₂の粉末を用いた。この粉末90部と、導電剤としてのアセチレンブラック5部を、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5部を含む5%のN-メチルピロリドン溶液に混合してスラリーを得た。このスラリーを、集電体であるアルミニウム箔の上に塗布し、乾燥した後圧延して正極を製造した。

【0034】

(3) 二次電池の製造

得られた負極及び正極を、ポリエチレン多孔質フィルムからなるセパレータを介して対向させ、電池ケース内に収容した。電解液としては、PC及びDECを表1に示す容積比で混合した混合溶媒に、表1に示す支持電解質を同表に示す濃度で溶解したものをを用いた。また電解液には、表1に示す濃度のピロールを含有させておいた。

【0035】

(4) 評価

得られた二次電池について、100サイクル容量維持率を以下の方法で測定した。その結果を表1に示す。

【0036】

〔100サイクル容量維持率〕

100サイクル後の放電容量を測定し、その値を最大負極放電容量で除し、100を乗じて算出した。放電のカット・オフ電圧は2.7Vとした。充電は、初回は定電流・定電圧モード、2回目以降は定電流モードとした。放電は、初回は定電流・定電圧モード、2回目以降は定電流モードとした。

【0037】

〔実施例2ないし4及び比較例1〕

電解液における溶媒及び支持電解質の種類として表1に示すものをを用いた以外は実施例1と同様にして二次電池を得た。得られた二次電池について実施例1と同様の評価を行った。この結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

	支持電解質及びピロールの濃度 (M)	溶媒 (容積比)	100サイクル容量維持率 (%)
実施例1	LiPF ₆ (1.5M) + 塩化リチウム (0.5M)	PC:DEC=3:7	85
実施例2	LiPF ₆ (2M) + 塩化リチウム (1.0M)	PC:DEC=3:7	95
実施例3	LiPF ₆ (1.5M) + 塩化リチウム (0.5M)	EC:DEC=3:7	80
実施例4	LiPF ₆ (2M) + 塩化リチウム (1.0M)	EC:DEC=3:7	90
比較例1	LiPF ₆ (1.5M)	EC:DEC=3:7	65

【0039】

表1に示す結果から明らかなように、電解液中にピロールが含有されている各実施例の二次電池は、ピロールが含有されていない比較例の二次電池に比べてサイクル特性が向上することが判る。また、実施例1及び2と実施例3及び4との対比から明らかなように、非水溶媒としてPCとDECの混合溶媒を用いることで、サイクル特性が一層向上するこ

10

20

30

40

50

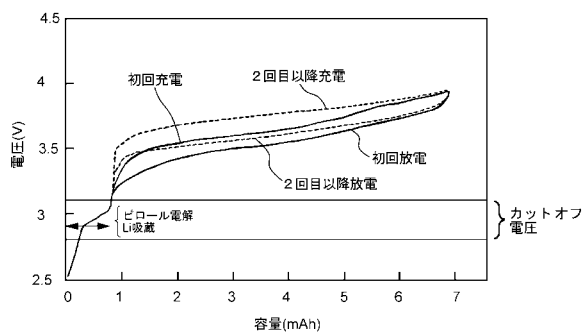
とが判る。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】 本発明の非水電解液二次電池における充放電曲線の一例を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 安田 清隆

埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL01 AL02 AL06 AL07 AL11 AM03 AM06
AM07 HJ10
5H050 AA02 AA07 BA17 CA08 CA09 CB01 CB02 CB07 CB08 CB11
DA13 EA23 HA10