

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4673289号
(P4673289)

(45) 発行日 平成23年4月20日 (2011.4.20)

(24) 登録日 平成23年1月28日 (2011.1.28)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/1395 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 1 2
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 5
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 6 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2006-502192 (P2006-502192)	(73) 特許権者	509205124
(86) (22) 出願日	平成16年1月16日 (2004.1.16)		ネクセオン リミテッド
(65) 公表番号	特表2006-517719 (P2006-517719A)		イギリス国 オックスフォードシャー オ
(43) 公表日	平成18年7月27日 (2006.7.27)		ーエックス14 4エスビー, アビンドン
(86) 国際出願番号	PCT/GB2004/000208		, ミルトン パーク 136
(87) 国際公開番号	W02004/070861	(74) 代理人	100082005
(87) 国際公開日	平成16年8月19日 (2004.8.19)		弁理士 熊倉 禎男
審査請求日	平成18年12月21日 (2006.12.21)	(74) 代理人	100084009
(31) 優先権主張番号	0302834.7		弁理士 小川 信夫
(32) 優先日	平成15年2月7日 (2003.2.7)	(74) 代理人	100084663
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーコートしたアノードを有する2次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

錫又はシリコンを含むアノードを作製し；前記アノード、リチウムイオンを含むカソード、及びリチウムイオンを含む電解質を含む電池を組み立て；前記電池に電流を流し、錫又はシリコンにリチウムイオンを挿入して前記電池を充電し、次いで前記電池を放電し；電池からアノードを取り外して錫又はシリコンの表面を洗浄し；錫又はシリコンを高分子材料を含む層でコーティングすることを含む2次リチウム電池用アノードの製造方法。

【請求項2】

錫又はシリコンを高分子材料を含む層でコーティングすることが、錫又はシリコンを、高分子材料を含む溶液と接触させることを含む請求項1記載の方法。

【請求項3】

高分子材料を含む溶液で被覆した、錫又はシリコンを減圧下に置いて表面クラックから気体を除去することを補助することを含む請求項2記載の方法。

【請求項4】

高分子材料の層がさらにリチウム塩を含む、請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

高分子材料がフッ化ビニリデンのホモポリマー又はコポリマーである、請求項1～4のいずれか1項記載の方法。

【請求項6】

アノードが錫を含む、請求項1～5のいずれか1項記載の方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、初めて充電及び放電したときに構造が変化する材料（例えば、シリコン又は錫）をアノードが含む2次電池、及び前記電池の製造方法に関する。

【0002】

リチウム金属アノード及びリチウムイオンがインターカレート又は挿入され得る材料のカソードを有する電池を製造することが、長年知られてきた。多種多様のインターカレーション又は挿入材料が再充電可能なリチウム電池用カソード材料（例えば、 TiS_2 又は V_6O_{13} ）として知られる。繰り返し使用の際、リチウム金属アノードでの樹枝状結晶成長から生じる問題を回避するために、アノード材料として炭素などのインターカレーション材料を使用することが提案されている。この場合、カソード材料は、一般に最初にリチウムイオンを含むインターカレーション材料（例えば、 Li_xCoO_2 （式中、 x は1未満である））である。アノード及びカソードの両方がインターカレートしたリチウムイオンを含む、このタイプの再充電可能な電池は、現在市販されており、リチウムイオン電池、又はスウィング又はロッキングチェア電池と呼ばれている。コークス、グラファイト又はカーボンファイバーのようないくつかの異なる炭素質材料がアノード用として提案されている。グラファイトは商業的に一般に使用されているが、市販の電池におけるこの材料の容量は、 LiC_6 についての理論限界（372mA h/g）に近い。したがって、代替のアノード材料は電極容量を高めるために提案されており、これに関して、錫及びシリコン電極は際立って高いという利点を有する理論上の容量（ $Li_{4.4}Sn$ について994mA h/g及び $Li_{4.4}Si$ について4198mA h/g）をもつ。しかしながら、リチウムイオンの挿入の際に、非常に大きな体積変化が生じ、これは電極材料の破壊をもたらし、そのため非常に悪いサイクル特性となる。

【0003】

本発明は、初めて充電及び放電したときに構造が変化する材料を含むアノードにリチウムイオンを電気化学的に挿入し、次いでリチウムイオンを電気化学的に移動させ、その後高分子材料を含む層を構造が変化する材料に適用することを含む2次リチウム電池用アノードの製造方法を提供する。

本発明によれば、2次リチウム電池用アノードは、初めて充電及び放電したときに構造が変化する材料を含むアノードを作製し；前記アノード、リチウムイオンを含むカソード、及びリチウムイオンを含む電解質を含む電池を組み立て；前記電池に電流を流し、構造が変化する材料にリチウムイオンを挿入して前記電池を充電し、次いで前記電池を放電し；電池からアノードを取り外して構造が変化する材料の表面を洗浄し；構造が変化する材料を高分子材料を含む層でコーティングすることを含む方法によって作製される。

次いで、2次リチウム電池は、このコートされたアノードを適したカソード及び電解質と組み立てることによって作製される。

初めて充電及び放電したときに構造が変化する材料は、好ましくはIV族元素であり、より好ましくはシリコン又は錫であり、最も好ましくは錫である。前記材料は、典型的にはアノードにおける層の形態である。

【0004】

好ましい実施態様において、2次リチウム電池用アノードの製造方法は、錫層を含むアノードにリチウムイオンを電気化学的に挿入し、次いでリチウムイオンを電気化学的に移動させ、その後高分子材料を含む層を錫層に適用することを含む。

別の好ましい実施態様において、2次リチウム電池用アノードの製造方法は、錫層を含むアノードを作製し；前記アノード、リチウムイオンを含むカソード、及びリチウムイオンを含む電解質を含む電池を組み立て；前記電池に電流を流し、錫にリチウムイオンを挿入して前記電池を充電し、次いで前記電池を放電し；電池からアノードを取り外して錫の表面を洗浄し；錫層を高分子材料を含む層でコーティングすることを含む。

当然のことながら、コーティングで使用される高分子材料は2次電池で使用される電

10

20

30

40

50

解質に適合する必要がある、構造が変化する材料へ、又はそれからリチウムイオンが移動することを妨げてはならない。したがって、高分子材料は高分子電解質で使用されるタイプであってもよい。例えば、PVdF（フッ化ポリビニリデン）ホモポリマー、又はフッ化ポリビニリデンコポリマー、又はポリエチレンオキッドポリマーなどが挙げられる。高分子材料は、マイクロポラスポリマー、可塑化ポリマー、ゲルポリマー、又は高分子電解質であってもよい。それは、適したキャストリング溶媒の溶液からのコーティング又はラミネーションによって適用してもよい。驚いたことに、前記コーティングは、前記電池がその後繰り返し使用される場合、電池特性の劣化を抑制することが分かった。

好ましくは、コーティング工程は、構造が変化する材料の真空含浸を含み、前記ポリマーが確実に層のすべてのクラックに浸透するようにする。

10

ここで、本発明を、ほんの一例として、及び以下の添付図面を参照してさらに詳細に説明する。

【0005】

錫アノードは酸処理された銅はく上に錫を電気メッキすることによって作製された。電気メッキ後、電着錫アノードをアニールした。図1は錫表面を示す。次いで、アノードはLiCoO₂カソード及び1MのLiPF₆を含むエチレンカルボナート及びプロピレンカルボナート（体積で1：2）の電解質と共に電池に組み立てられた。電池を0.125mA/cm²で3.8時間充電し、次いで完全に放電した。電池を分解し、錫電極をジメチルカルボナートですすぎ、乾燥させた。図2はこの段階での錫表面を示す。当然のことながら、有意な構造変化が生じていた。特に、錫にはクラックが発生していた。スケールの表示として、バーは15μmの長さを示す。

20

【0006】

実施例1

1gのPVdFを3gのEC及び32gのDMCに溶解し、この混合物を暖めて確実に溶解することによって、ホモポリマーPVdFのジメチルカルボナート/エチレンカルボナート溶液を調製した。充電放電した錫電極をポリマー溶液に浸し、この溶液を10秒間真空下に置いて錫表面のクラックから気体が確実に排出するようにし、そうしてポリマーが前記クラックに浸透する。電極を取り出し、風乾し、室温で16時間減圧乾燥した。このようにポリマーコートした電極を形成した。

試験電池を作製した。各電池は上述のように作製されたコートされた錫アノード、リチウム金属参照電極及びLiCoO₂を含むカソードを有する3つの電極の試験電池である。電解質は1MのLiPF₆を含むエチレンカルボナート及びプロピレンカルボナート（体積で2：1）からなっていた。電極を多孔質PVdFポリマーセパレータによって分離し、電池をアルミニウム積層パッケージング材料中で真空パックした。

30

次いで、試験電池を0.01~2.00Vの電圧限界間（これはリチウム参照電極に対するアノードの電圧である）で0.125mAcm⁻²の定電流で繰り返し充電及び放電させた。ここで、図3を参照すると、このようにして作製した種々の電圧のサイクル効率は連続サイクルで示される（Aで示す）。比較のために、あらかじめ充電及び放電サイクルさせていないことを除いて、全く同じ方法でアノードをコートした比較電池についても結果を示す（これをCとして示す）。50回の充電及び放電サイクルに対する電池の効率の劣化は、約98.5%から本発明の電池については約94.0%に、比較電池については約93.2%になった。

40

当然のことながら、ポリマーコーティングはこの例に記載されるものと異なってもよく、いくつかの他のポリマーコーティングは以下の実施例に記載される。

【0007】

実施例2

6%のヘキサフルオロプロピレンを含むフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレンコポリマーの溶液を、3gのEC及び30gのDMCに1gのコポリマーを溶解することによって調製し（この混合物を暖めて確実に溶解した）、0.4gのLiPF₆もこの混合物に溶解した。次いで、実施例1と同様に、充電及び放電した錫電極をポリマー溶液に浸し、気体が錫の表面のクラックから確実に排出されるようにするために溶液を10秒間減圧下に置

50

き、その結果ポリマーは前記クラックのすべてに浸透した。次いで、電極を取り出し、風乾し、室温で16時間減圧乾燥した。こうしてポリマーコートした電極を形成した（ポリマーコーティングはP V d F / H F P コポリマー、E C 可塑剤及びリチウム塩を含む）。

試験電池を実施例 1 と全く同じに作製し、同様に充電及び放電させた。

【 0 0 0 8 】

実施例 3

P V d F ホモポリマーを含む溶液を、15 g のエチレンカルボナート及び30 g のジメチルカルボナートの混合物に 5 g の前記ポリマー及び0.36 g の L i B F ₄ を溶解することによって調製した。溶解を確実にするためにこの溶液を温めた。実施例 1 と同様に、充電及び放電させた錫電極をポリマー溶液に浸し、取り出し、過剰の溶液を除いた。電極を一晚減圧乾燥させた。こうしてポリマーコートした電極を形成した（ポリマーコーティングは P V d F ポリマー、E C 可塑剤及びリチウム塩を含む）。

10

この場合に、電解質が 1 M の L i B F ₄ を含むエチレンカルボナート / ジエチルカルボナートであることを除いて、試験電池を実施例 1 と同様に作製した。

これと同じポリマー溶液を用いて充電及び放電させていない錫電極をコートしたが、ポリマーフィルムは十分に付着していなかった。

【 0 0 0 9 】

実施例 4

47 g のジメチルカルボナート及び14 g のエチレンカルボナートに2.7 g の P E O 及び0.8 g の L i B F ₄ を溶解することによって、ポリ（エチレンオキシド）を含む溶液を作製した。先の実施例と同様に、充電及び放電させた錫電極を溶液に浸し、取り出し、過剰の溶液を除いた。電極を一晚減圧乾燥した。この場合、ポリマーコーティングは P E O ポリマー、E C 可塑剤及びリチウム塩を含む。

20

試験電池を実施例 3 と同様に作製した。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 0 】

【 図 1 】 最初の充電放電サイクル前の錫電極の走査型電子顕微鏡写真を示す。

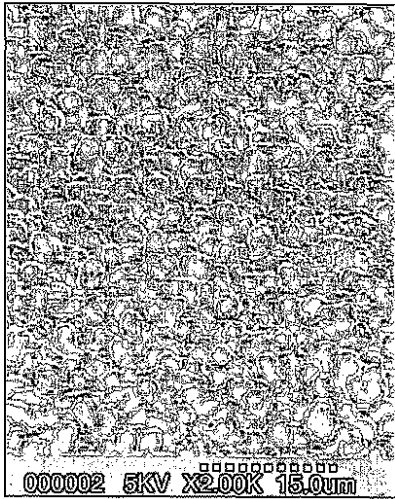
【 図 2 】 最初の充電放電サイクル後の錫電極の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【 図 3 】 異なる電池について、連続して繰り返し使用した場合の電池の効率の変化をグラフで示す。

30

【 図 1 】

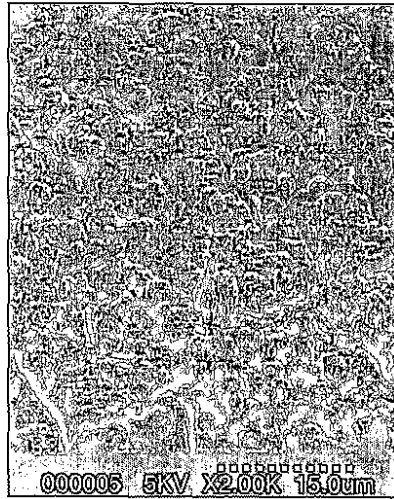
Fig.1.



15μm

【 図 2 】

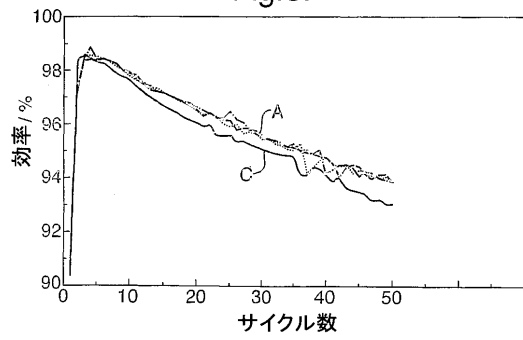
Fig.2.



15μm

【 図 3 】

Fig.3.



フロントページの続き

(72)発明者 ジャーヴィス クリスティン ルス
イギリス オックスフォードシャー オーエックス11 92エル デイドコット ブルーバリー
ミルブルック クローズ 3

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特開2004-179136(JP, A)
特開平09-069362(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00-4/62、10/05-10/0587、10/36-10/39