

(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2005-293900

(P2005-293900A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40 A	5 HO 1 7
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02 D	5 HO 2 9
HO 1 M 4/04	HO 1 M 4/04 A	5 HO 5 0
HO 1 M 4/38	HO 1 M 4/38 Z	
HO 1 M 4/64	HO 1 M 4/64 A	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)		

(21) 出願番号 特願2004-103931 (P2004-103931)

(22) 出願日 平成16年3月31日 (2004. 3. 31)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠

(74) 代理人 100086597

弁理士 宮▲崎▼主税

(72) 発明者 佐藤 和之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 田村 宜之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 シリコンを主成分とする活物質を用いた負極と、正極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、活物質の不可逆な膨張による電池厚みの増加を抑制する。

【解決手段】 シリコンを主成分とする活物質を含む負極と、正極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、非水電解質に、モノアルキルアンモニウムのハロゲン化物（但し、アルキル基は、炭素数8～18の飽和炭化水素である。）が添加されていることを特徴としている。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコンを主成分とする活物質を含む負極と、正極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、

前記非水電解質に、モノアルキルアンモニウムのハロゲン化物（但し、アルキル基は、炭素数 8 ～ 18 の飽和炭化水素である。）が添加されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】

前記モノアルキルアンモニウムのハロゲン化物がセチルトリメチルアンモニウムクロライドであ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。

10

【請求項 3】

前記負極が、集電体上にシリコンを主成分とする活物質薄膜を堆積して形成したものであり、薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、かつ該柱状部分の底部が集電体と密着していることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】

前記集電体表面の算術平均粗さ R_a が $0.1 \sim 1 \mu m$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

前記活物質が、CVD 法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法またはめっき法により形成された薄膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

20

【請求項 6】

前記活物質が、非晶質または微結晶であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】

前記非水電解質が 2 種類以上の溶媒からなる混合溶媒を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】

前記混合溶媒が、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含む混合溶媒であることを特徴とする請求項 7 に記載のリチウム二次電池。

30

【請求項 9】

前記環状カーボネートとしてエチレンカーボネートが含まれていることを特徴とする請求項 8 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

40

【0002】

近年、高出力及び高エネルギー密度の新型二次電池の 1 つとして、非水電解質を用い、リチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電を行うリチウム二次電池が利用されている。

【0003】

このようなリチウム二次電池用電極として、リチウムと合金化する材料を負極活物質として用いたものが検討されている。リチウムと合金化する材料としては、例えばシリコンが検討されている。

【0004】

しかしながら、シリコン等のリチウムと合金化する材料は、リチウムを吸蔵・放出する

50

際に活物質が膨張・収縮するために、内部応力により集電体から脱落するという問題があった。

【0005】

本出願人は、非晶質シリコン薄膜や微結晶薄膜などのリチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に堆積して形成した電極が、高い充放電容量を示し、かつ優れた充放電サイクル特性を示すことを見い出している（特許文献1）。

【0006】

このような電極において、活物質薄膜はその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、該柱状部分の底部が集電体と密着した構造を有している。このような構造を有する電極では、柱状部分の周囲に隙間が形成されており、この隙間によって充放電サイクルに伴う薄膜の膨張・収縮による応力が緩和され、活物質が集電体から剥離するような応力の発生を抑制することができるため、優れた充放電サイクル特性が得られる。

10

【0007】

しかしながら、このようなシリコンを電極活物質とした電極において、充放電の繰り返しにより、活物質が不可逆的に膨張し、電池厚みが増加するという問題がある。特にこの柱状構造のシリコン電極は、充放電サイクルによって柱状構造が膜厚方向に延びることにより、電極厚みが増加し、さらには電池厚みが増加する。

【特許文献1】国際公開第01/29913号パンフレット

【特許文献2】特開昭63-30065号公報

【特許文献3】特開平8-321313号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、シリコンを主成分とする活物質を用いた負極を備えるリチウム二次電池において、活物質の不可逆な膨張による電池厚みの増加を抑制することができる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】

【0009】

本発明は、シリコンを主成分とする活物質を含む負極と、正極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池であり、非水電解質に、モノアルキルアンモニウムのハロゲン化物（但し、アルキル基は、炭素数8～18の飽和炭化水素である。）が添加されていることを特徴としている。

30

【0010】

本発明においては、非水電解質に、モノアルキルアンモニウムのハロゲン化物が添加されている。このモノアルキルアンモニウムのハロゲン化物は、溶媒中に存在することにより、リチウムイオンが活物質とスムーズに反応するように働くものと思われる。従って、活物質表面でのリチウムの挿入脱離が均一に行われるようになるため、活物質がリチウムを吸蔵・放出し、活物質が膨張・収縮する際の活物質の形状の崩れや微細な割れの発生を抑制し、電極の厚みが増加するのを抑制するものと思われる。

【0011】

40

本発明における負極活物質は、集電体上にシリコンを主成分とする活物質薄膜を堆積して形成したものであることが好ましい。また、この薄膜は、その厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、かつ該柱状部分の底部が集電体と密着していることが好ましい。このような厚み方向の切れ目は、活物質薄膜が充放電によって膨張・収縮する際に形成されたものであってもよいし、予め形成されたものであってもよい。このような柱状構造の活物質である場合、特に柱状部分の側部の表面におけるモノアルキルアンモニウムのハロゲン化物の作用が重要になる。すなわち、溶媒中にモノアルキルアンモニウムのハロゲン化物が溶解することにより、柱状部分の側部の表面において、活物質と電解液との界面におけるリチウムイオンの移動がスムーズとなり、活物質表面でのリチウムの挿入脱離が均一に行われるようになる。このため、柱状部分同士の応力も均一となり、柱

50

状部分の膨張・収縮の際に、柱状部分の形状の崩れや微細な割れの発生を抑制することができる。この結果、充放電による電極厚みの増加を抑制することができる。

【0012】

特許文献2においては、少なくとも1個の芳香環を有する4級アンモニウム塩を添加したリチウム二次電池用電解液が開示されている。しかしながら、ここで用いられている負極活物質は、リチウム金属であり、リチウム金属を負極活物質として用いた場合に、充放電効率が向上することが開示されているにすぎない。従って、本発明のようにシリコンを主成分とする活物質を用いたときの活物質の不可逆な体積膨張を抑制し、電極厚みの増加を抑制することができるという効果については何ら記載されていない。

【0013】

また、特許文献3においては、本発明の実施例において用いているセチルトリメチルアンモニウムクロライドを非水電解液に添加したリチウム二次電池が開示されている。しかしながら、その作用効果は、保存特性の改善であり、充放電保存時における活物質と電解液の反応を抑制するというものである。本発明のように、活物質の不可逆な膨張による電池厚みの増加を抑制することについては、何ら記載されていない。また、負極として、金属リチウム圧延板が用いられており、負極活物質は金属リチウムである。従って、本発明のようなシリコンを主成分とする活物質ではなく、本発明の活物質のようにリチウムを合金化することによって、リチウムを吸蔵し、その体積が膨張するような活物質ではない。

【0014】

本発明における非水電解質中のモノアルキルアンモニウムのハロゲン化物の含有量は、0.01～20重量%の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは0.1～10重量%の範囲内である。含有量が少なすぎると、活物質の不可逆な膨張による電池厚みの増加を抑制するという本発明の効果が十分に得られない場合があり、含有量が多すぎると、電解液中のイオン移動抵抗が大きくなり、負荷特性等の他の電池の特性が低下する場合がある。また、添加剤自体の分解反応が生じる可能性が高くなる。

【0015】

本発明において、シリコンを主成分とする活物質としては、シリコンを50原子%以上含むものが挙げられる。このようなものとして、例えば、Si単体、Si-C合金、Si-Fe合金、Si-Zn合金、Si-Zr合金などが挙げられる。

【0016】

本発明における活物質は、リチウムを吸蔵すると体積が膨張し、リチウムを放出すると体積が収縮する。本発明における活物質が、上述のように集電体上に形成された薄膜である場合、このような体積の膨張及び収縮により、活物質薄膜に切れ目が形成されることが好ましい。特に集電体表面に凹凸が存在すると、切れ目が発生し易くなる。すなわち、表面に凹凸を有する集電体の上に活物質の薄膜を堆積して形成することにより、活物質の薄膜の表面にも、下地層である集電体表面の凹凸に対応した凹凸を形成することができる。このような薄膜凹凸の谷部と、集電体表面の凹凸の谷部を結ぶ領域に、低密度領域が形成されやすく、このような低密度領域に沿って、切れ目が形成され、これによって薄膜が柱状に分離される。

【0017】

本発明において、集電体表面は、上述のように凹凸が形成されていることが好ましい。従って、集電体表面は粗面化されていることが好ましい。集電体表面の算術平均粗さRaは0.1μm以上であることが好ましく、0.1～1μmであることがさらに好ましい。算術平均粗さRaは、日本工業規格(JIS B 0601-1994)に定められている。算術平均粗さRaは、例えば、表面粗さ計により測定することができる。

【0018】

集電体表面を粗面化する方法としては、めっき法、気相成長法、エッチング法、及び研磨法などが挙げられる。めっき法及び気相成長法は、金属箔からなる集電体の上に、表面に凹凸を有する薄膜層を形成することにより、表面を粗面化する方法である。めっき法としては、電解めっき法及び無電解めっき法が挙げられる。また、気相成長法としては、ス

10

20

30

40

50

パッタリング法、CVD法、蒸着法等が挙げられる。エッチング法としては、物理的エッチングや化学的エッチングによる方法が挙げられる。また、研磨法としては、サンドペーパーによる研磨やブラスト法による研磨等が挙げられる。

【0019】

本発明における集電体は、導電性金属箔から形成されていることが好ましい。導電性金属箔としては、例えば、銅、ニッケル、鉄、チタン、コバルト等の金属またはこれらの組み合わせからなる合金のものを挙げることができる。特に、活物質材料中に拡散し易い金属元素を含有するものが好ましい。このようなものとしては、銅元素を含む金属箔、特に銅箔または銅合金箔が挙げられる。銅合金箔としては、耐熱性銅合金箔を用いることが好ましい。耐熱性銅合金とは、200℃1時間の焼鈍後の引張り強度が300MPa以上である銅合金を意味している。このような耐熱性銅合金として、例えば表1に挙げたものが使用できる。このような耐熱性銅合金箔の上に、算術平均粗さRaを大きくするために、電解法により銅層または銅合金層を設けた集電体が好ましく用いられる。

【0020】

【表1】

(%は重量%)

名 称	組 成
錫入り銅	銅に錫を0.05～0.2%，燐を0.04%以下添加
銀入り銅	銅に銀を0.08～0.25%添加
ジルコニウム銅 (実施例で使用)	銅にジルコニウムを0.02～0.2%添加
クロム銅	銅にクロムを0.4～1.2%添加
チタン銅	銅にチタンを1.0～4.0%添加
ベリリウム銅	銅にベリリウムを0.4～2.2%と少量のコバルト、ニッケル及び鉄を添加
鉄入り銅	銅に鉄を0.1～2.6%，燐を0.01～0.3%添加
高力黄銅	銅55.0～60.5%の黄銅にアルミニウム2.0%以下、マンガン3.0%以下、鉄1.5%以下を添加
錫入り黄銅	銅80.0～95.0%，錫1.5～3.5%，残り亜鉛からなる
燐青銅	銅を主成分として、錫3.5～9.0%，燐0.03～0.35%を含む
アルミニウム青銅	銅77.0～92.5%，アルミニウム6.0～12.0%，鉄1.5～6.0%，ニッケル7.0%以下、マンガン2.0%以下を含む
白銅	銅を主成分として、ニッケル9.0～33.0%，鉄0.40～2.3%，マンガン0.20～2.5%，亜鉛1.0%以下を含む
コルソン合金	銅にニッケル3%，シリコン0.65%，マグネシウム0.15%を含む
Cr・Zr銅合金	銅にクロム0.2%，ジルコニウム0.1%，亜鉛0.2%を含む

【0021】

本発明において、活物質は、非晶質または微結晶であることが好ましい。従って、活物質がシリコンである場合には、非晶質シリコンまたは微結晶シリコンであることが好ましい。

【0022】

本発明において、活物質は、CVD法、スパッタリング法、蒸着法またはめっき法により集電体上に堆積して形成された薄膜であることが好ましい。

【0023】

本発明において、非水電解質の溶質は、特に限定されるものではないが、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。

【0024】

本発明のリチウム二次電池に用いる非水電解質の溶媒は、特に限定されるものではなく、リチウム二次電池の溶媒として用いることができるものであればよい。溶媒としては、環状カーボネートあるいは鎖状カーボネートが好ましい。環状カーボネートとしては、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、ビニレンカーボネート等が挙げられる。これらの中でも、特にエチレンカーボネートが好ましく用いられる。鎖状カーボネートとしては、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等が挙げられる。さらに溶媒としては、2種以上の溶媒を混合した混合溶媒であることが好ましい。特に、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含む混合溶媒であることが好ましい。

10

【0025】

また、上記環状カーボネートと、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン等のエーテル系溶媒との混合溶媒も好ましく用いられる。

【0026】

また、本発明においては、電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル等のポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質であってもよい。

20

【0027】

本発明における正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入、脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【発明の効果】

【0028】

本発明によれば、活物質の不可逆な膨張による電池厚みの増加を抑制することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0030】

(実験1)

〔負極の作製〕

耐熱性圧延銅合金箔の表面上に、電解法により銅を析出させて表面を粗面化させた銅合金箔(算術平均粗さ R_a : $0.25\mu\text{m}$ 、厚み: $25\mu\text{m}$)を集電体として用いた。この集電体の上に、表2に示す条件で非晶質シリコン薄膜を堆積し、電極を作製した。ここでは、スパッタリング用の電力として直流パルスを供給しているが、直流や高周波でも同様の条件でスパッタリングが可能である。なお、表2において、流量の単位である sccm は、 $\text{standard cubic centimeter per minutes}$ である。

40

【0031】

【表 2】

直流パルス周波数	1 0 0 k H z
直流パルス幅	1 8 5 6 n s
直流パルス電力	2 0 0 0 W
アルゴン流量	6 0 s c c m
ガス圧力	2 . 0 ~ 2 . 5 × 1 0 ⁻¹ P a
形成時間	1 4 6 分
膜厚	5 μ m

10

【0 0 3 2】

得られた薄膜を、集電体と共に 2 5 m m × 2 5 m m の大きさに切取り、負極とした。

【0 0 3 3】

〔正極の作製〕

出発原料として、L i ₂ C O ₃ 及び C o C O ₃ を用いて、L i : C o の原子比が 1 : 1 となるように秤量して乳鉢で混合し、これを直径 1 7 m m の金型でプレスし、加圧成形した後、空気中において、8 0 0 ° C で 2 4 時間焼成し、L i C o O ₂ の焼成体を得た。これを乳鉢で粉砕し、平均粒子径 2 0 μ m に調製した。

【0 0 3 4】

得られた L i C o O ₂ 粉末 9 0 重量部と、導電剤としての人工黒鉛粉末 5 重量部を、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン 5 重量部を含む 5 重量 % の N - メチルピロリドン溶液に混合し、正極合剤スラリーとした。

20

【0 0 3 5】

この正極合剤スラリーを、集電体であるアルミニウム箔の上に塗布し、乾燥した後圧延した。得られたものを 2 0 m m × 2 0 m m に切り抜き、正極とした。

【0 0 3 6】

〔電解液 A の作製〕

エチレンカーボネート (E C) とジエチルカーボネート (D E C) を体積比 3 : 7 で混合した溶媒に、L i P F ₆ を 1 モル / リットル溶解し、さらにセチルトリメチルアンモニウムクロライドを 1 . 0 重量 % 添加し、電解液 A を作製した。

30

【0 0 3 7】

〔電解液 B の作製〕

電解液 A の作製において、セチルトリメチルアンモニウムクロライドを添加しないことを以外は上記と同様にして電解液 B を作製した。

【0 0 3 8】

〔電池の作製〕

上記の正極及び負極に、それぞれ正極集電タブ及び負極集電タブを取り付けた後、正極及び負極の間に多孔質ポリエチレンからなるセパレータを挟んで電極群とし、この電極群をアルミニウムラミネートからなる外装体内に挿入した。次に、上記電解液 A 及び B を 5 0 0 μ l 注入し、電池 A 1 及び電池 B 1 を作製した。電池の設計容量は、1 4 m A h である。

40

【0 0 3 9】

〔充放電特性の評価〕

上記の電池 A 1 及び B 1 について、充放電サイクル特性を評価した。各電池を 2 5 ° C において、電流値 1 4 m A で 4 . 2 V まで充電した後、電流値 1 4 m A で 2 . 7 5 V まで放電し、これを 1 サイクルの充放電とした。各電池について、サイクル前後の負極の厚みの変化を測定した。測定結果を表 3 に示す。

【0 0 4 0】

【表 3】

電池	負極厚み (μm)	
	充放電前	100サイクル後
A 1	38	75
B 1	38	85

【0041】

表3に示す結果から明らかなように、本発明に従いセチルトリメチルアンモニウムクロライドを添加した電解液Aを用いた電池A1は、電池B1よりも負極厚みの増加量が小さくなっていることがわかる。これは、非水電解質中に溶解したアルキルアンモニウムカチオンが、活物質と電解液との界面におけるリチウムイオンの移動をスムーズにし、これによって柱状構造が安定化し、シリコン活物質の不可逆な膨張を抑制することができたためであると考えられる。

フロントページの続き

(72)発明者 神野 丸男

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS02 AS10 DD01 HH03

5H029 AJ05 AK02 AK03 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ04

BJ12 CJ24 CJ25 DJ07 DJ17 DJ18 HJ04

5H050 AA07 BA16 CA05 CA08 CA09 CB12 DA03 DA04 FA19 FA20

GA24 GA25 HA04