

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4030397号  
(P4030397)

(45) 発行日 平成20年1月9日(2008.1.9)

(24) 登録日 平成19年10月26日(2007.10.26)

(51) Int. Cl.		F I		
HO 1 M	4/38	(2006.01)	HO 1 M	4/38 Z
HO 1 M	10/36	(2006.01)	HO 1 M	10/00 1 O 2
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	10/00 1 1 3
			HO 1 M	4/62 Z

請求項の数 6 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2002-275555 (P2002-275555)	(73) 特許権者	000001889
(22) 出願日	平成14年9月20日(2002.9.20)		三洋電機株式会社
(65) 公開番号	特開2004-47405 (P2004-47405A)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(43) 公開日	平成16年2月12日(2004.2.12)	(74) 代理人	100095382
審査請求日	平成17年1月7日(2005.1.7)		弁理士 目次 誠
(31) 優先権主張番号	特願2002-148581 (P2002-148581)	(74) 代理人	100086597
(32) 優先日	平成14年5月23日(2002.5.23)		弁理士 宮▲崎▼主税
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	古賀 英行
			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	藤本 正久
			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】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

C u を活物質として含む正極と、非水電解質と、リチウムを吸蔵・放出する材料を含む負極とを備え、L i F が、前記正極、前記非水電解質、及び前記負極の少なくともいずれかに含まれている非水電解質二次電池であって、

前記正極または前記正極の活物質の表面がリチウムイオン伝導体で被覆されていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】

L i F が、前記正極に含まれていることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記リチウムイオン伝導体が、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリレート、及びトリプロピレングリコールジアクリレートの重合体から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記非水電解質が、フッ素を含むリチウム塩を溶質として含有していることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】

前記フッ素を含むリチウム塩が、L i P F<sub>6</sub>、L i B F<sub>4</sub>、L i F · (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B、L i C l · (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B、L i A s F<sub>6</sub>、及びL i S b F<sub>6</sub>から選ばれる少なくとも1種のリチ

ウム塩であることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記負極の材料が、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、及び錫から選ばれる少なくとも 1 種からなることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

CuF<sub>2</sub>は、高い容量密度が期待されるので、正極活物質としてリチウム二次電池の研究初期に検討された（非特許文献 1 ~ 4）。しかしながら、電解液への溶解性が高いこと、並びに充放電効率が悪いことから、CuF<sub>2</sub>を用いたリチウム二次電池は実用化されていない。

【0003】

【非特許文献 1】

K.M.Abraham, J.Power.Sourcs, 7(1981/82)

【非特許文献 2】

D.P.Boden, H.R, Buhner and V.J.Spera, Final Rep.Contract DA28-043-AMC-c1394(E) September, 1966; Rep.AD639709, Nat.Tech.Info.Ser., Va., U.S.A. 1976

【非特許文献 3】

碓真一著, 新しい電池 (第 2 版 3 刷), 東京電機大学出版局 (1982) P.118

【非特許文献 4】

吉沢四郎著, 電池ハンドブック (第 1 版 2 刷), 電気書院 (1975) P.3-167 ~ 3-168

【0004】

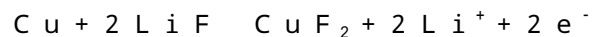
【発明が解決しようとする課題】

CuF<sub>2</sub>の充放電機構において、放電時には以下の反応が生じ、CuとLiFが生成する。

【0005】



また、充電時には、以下の反応が生じ、CuF<sub>2</sub>に戻る。



しかしながら、実際には、充電時に、CuF<sub>2</sub>の生成反応と同時に副反応としてCuの溶解反応 (Cu → Cu<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>) が生じる。この副反応は、充放電効率を低下させる原因となっている。従って、Cuの溶解反応を抑制することができれば充放電効率を向上させることができる。

【0006】

本発明の目的は、正極からのCuの溶解反応を抑制することができ、充放電効率を向上させることができる非水電解質二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、Cuを活物質として含む正極と、非水電解質と、リチウムを吸蔵・放出する材料を含む負極とを備え、LiFが、正極、非水電解質、及び負極の少なくともいずれかに含まれている非水電解質二次電池であり、正極または正極の活物質の表面がリチウムイオン伝導体で被覆されていることを特徴としている。

【0008】

正極の表面または正極の活物質の表面を、リチウムイオン伝導体で被覆することにより、充電の際に銅の溶解によって生成するCuイオンは、リチウムイオン伝導膜を通過できず、正極表面に残る。このため、電極表面のCuイオン濃度が増加し、Cuの溶解反応を抑制することができる。従って、本発明によれば、充放電効率を向上させることができる。

10

20

30

40

50

## 【0009】

本発明において、LiFは、正極、非水電解質、及び負極の少なくともいずれかに含まれる。非水電解質中に溶解したLiFが、充放電反応に関与するので、非水電解質中にLiFが含まれていることが好ましい。しかしながら、非水電解質には多量のLiFを溶解させることができないので、LiFは正極及び/または負極に含ませることができる。一般には、正極にLiFを含ませることが好ましい。

## 【0010】

LiFは、放電生成物の形態であり、充電によりLiFをLiとFに分け、Liを放出するとともに、Fを貯蔵する必要がある。放電の際には、LiとFからLiFを生成させる必要がある。

10

## 【0011】

本発明において正極活物質として含まれるCu及びCu化合物は、充電の際に生じたFを貯蔵するものである。Cuを活物質として用いた場合には、CuF<sub>2</sub>の形態でFを貯蔵する。

## 【0012】

また、Cu化合物を活物質として用いてFを貯蔵することができる。Cu化合物としては、Cu<sub>2</sub>O、CuS、Cu<sub>2</sub>S、CuCl、CuCl<sub>2</sub>、CuBr、CuBr<sub>2</sub>、及びCuIから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

## 【0013】

また、本発明に従う他の局面においては、CuF<sub>2</sub>を正極活物質として含んでもよい。すなわち、本発明の他の局面に従う非水電解質二次電池は、CuF<sub>2</sub>を活物質として含む正極と、非水電解質と、リチウムを吸蔵・放出する材料を含む負極とを備え、正極または正極活物質の表面がリチウムイオン伝導体で被覆されていることを特徴としている。

20

## 【0014】

本発明におけるリチウムイオン伝導体としては、リチウムイオンを通過させることができ、それ自体が電解液に溶解しないものであれば特に限定されない。このようなものとして、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレートの重合体、ポリエチレンなどのポリオレフィン系誘導体重合物、ポリアクリロニトリルなどのビニル系重合体、ポリエチレンオキシドのようなポリエーテルなどが挙げられる。これらの中でも特に、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリレート、及びトリプロピレングリコールジアクリレートの重合体が好ましく用いられる。

30

## 【0015】

正極の表面をリチウムイオン伝導体で被覆する場合、リチウムイオン伝導体の被膜の厚みは特に限定されるものではないが、1 μm以上の厚みであることが好ましく、さらに好ましくは1 μm ~ 100 μmである。

## 【0016】

正極活物質の表面をリチウムイオン伝導体で被覆する場合には、正極活物質100重量部に対し、1重量部以上のリチウムイオン伝導体を被覆することが好ましく、さらに好ましくは1 ~ 100重量部のリチウムイオン伝導体で被覆する。

## 【0017】

本発明において用いる非水電解質の溶媒としては、非水電解質二次電池に一般に用いられている溶媒を用いることができる。例えば、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などの環状カーボネートと、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などの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。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-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。

40

## 【0018】

また、本発明者らは、トリフルオロプロピレンカーボネート(TFPC)のようなフッ素化炭酸エステル及びCF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-CO-OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>のようなフッ素化炭酸エステル等のフッ素化された有機溶媒が、CuF<sub>2</sub>を溶解しにくいことを見出している。従って、こ

50

これらの有機溶媒を用いてもよい。

#### 【0019】

T F P C は、環状炭酸エステルであるプロピレンカーボネート ( P C ) をフッ素化したものであるが、同じ炭酸エステルであるエチレンカーボネート ( E C ) をフッ素化したものや、鎖状の炭酸エステルをフッ素化したもの、さらには - ブチロラクトン ( B L ) などのエステルや T H F などのエーテルをフッ素化したものも、C u F<sub>2</sub> を溶解しない溶媒として使用できる可能性がある。

#### 【0020】

本発明において、非水電解質には、フッ素を含むリチウム塩が溶質として含有されていることが好ましい。フッ素を含むリチウム塩としては、L i P F<sub>6</sub>、L i B F<sub>4</sub>、L i A s F<sub>6</sub>、L i S b F<sub>6</sub>、L i F · ( C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> )<sub>3</sub>B、及び L i C l · ( C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> )<sub>3</sub>B などのルイス酸塩を挙げることができる。これらのフッ素を含むリチウム塩が電解質中に含有されていると、これらが媒介となって、C u と L i F との反応が進行するものと思われる。

10

#### 【0021】

本発明における負極材料は、リチウムを吸蔵・放出し得る材料であれば特に限定されるものではないが、炭素材料や、ケイ素、ゲルマニウム及び錫などのリチウムと合金化し得る材料が好ましく用いられる。

#### 【0022】

##### 【発明の実施の形態】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明を逸脱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。

20

#### 【0023】

##### 〔正極の作製〕

C u 粉末が 20 重量%、L i F 粉末が 20 重量%、導電剤としてのアセチレンブラックが 40 重量%、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンが 20 重量%となるように混合し、この混合物を N - メチル - 2 - ピロリドン ( N M P ) に添加してスラリーを調製し、これをアルミニウム箔上に塗布した。その後、110 で真空乾燥し、圧延した後、2 c m × 2 c m のサイズに切り出した。なお、塗布量は、2 m g / c m<sup>2</sup>となるようにした。

#### 【0024】

次に、ポリフッ化ビニリデンを 10 重量%溶解した N M P 溶液を、正極活物質層の上に塗布した後、110 で真空乾燥した。塗布量は、乾燥後の厚みが 10 μ m となるように塗布した。これにより、リチウムイオン伝導体で被覆した正極を得た。

30

比較として、リチウムイオン伝導体で被覆しない正極を作製した。

#### 【0025】

##### 〔試験セルの作製〕

得られた正極を用いて、図 2 に示すような構造の試験セルを作製した。図 2 に示すように、容器 5 内には電解液が入れられており、この電解液中に正極 1、負極 2、及び参照極 3 が挿入されている。正極 1 と負極 2 の間にはセパレータ 4 が設けられている。負極 2 及び参照極 3 としてはリチウム金属を用いた。セパレータ 4 としては、ポリプロピレンを用いた。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比 1 : 1 の混合溶媒に、1 モル / リットルの濃度の L i P F<sub>6</sub> と、500 m g / リットルの濃度の L i F を溶解させたものを用いた。

40

#### 【0026】

##### 〔充放電試験〕

上記の実施例及び比較例の試験セルについて、充放電試験を行った。充電は、一定電流 0 . 1 m A で 3 時間行い、放電は一定電流 0 . 1 m A で 1 . 5 V ( v s . L i / L i<sup>+</sup> ) まで行った。試験結果を図 1 に示す。図 1 は、充放電特性を示しており、横軸は充放電容量であり、縦軸は電圧である。

#### 【0027】

図 1 に示すように、リチウムイオン伝導体で被覆していない比較例の電極では、3 時間充

50

電を行った後、放電を行うと、 $3.4\text{ V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) 付近でプラトーが認められた。その後、電圧は急激に減少し、充放電効率は $30\%$ であった。これに対し、リチウムイオン伝導体で被覆した実施例の電極においては、 $3.3\text{ V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) において放電のプラトーが認められ、充放電効率は $87\%$ であった。以上の結果から、本発明に従い正極の表面をリチウムイオン伝導体で被覆することにより、充放電効率が向上することがわかる。

【0028】

上記の実施例では、リチウムイオン伝導体の被膜を形成するための溶液として、ポリフッ化ピニリデンのNMP溶液を用いているが、この溶液中にさらにリチウム塩を溶解させたものを用いて、リチウムイオン伝導体の被膜を形成してもよい。

10

【0029】

【発明の効果】

本発明によれば、正極からのCuの溶解反応を抑制することができ、充放電効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における充放電特性を示す図。

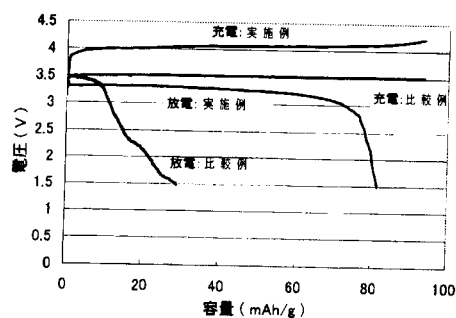
【図2】本発明の実施例において作製した試験セルを示す模式図。

【符号の説明】

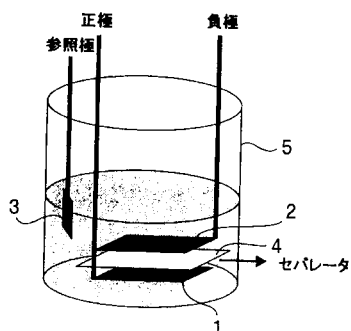
- 1 ... 正極
- 2 ... 負極
- 3 ... 参照極
- 4 ... セパレータ
- 5 ... 容器

20

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 樽井 久樹  
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 藤谷 伸  
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

審査官 富士 美香

- (56)参考文献 特開平11-097027(JP,A)  
特開平02-114464(JP,A)  
特開2000-173663(JP,A)  
特開平11-162520(JP,A)  
特開2001-313077(JP,A)  
特開平08-213053(JP,A)  
特開昭57-049170(JP,A)  
特開2002-033103(JP,A)  
特開2002-015727(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/02  
H01M 4/38  
H01M 4/58  
H01M 4/62  
H01M 10/36