

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3570128号

(P3570128)

(45) 発行日 平成16年9月29日(2004.9.29)

(24) 登録日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int. Cl.⁷

F I

H O 1 M 4/04

H O 1 M 4/04

A

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

D

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

Z

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-325626	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成8年12月5日(1996.12.5)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開平10-172540		東京都品川区北品川6丁目7番35号
(43) 公開日	平成10年6月26日(1998.6.26)	(74) 代理人	100067736
審査請求日	平成14年8月16日(2002.8.16)		弁理士 小池 晃
		(74) 代理人	100086335
			弁理士 田村 榮一
		(74) 代理人	100096677
			弁理士 伊賀 誠司
		(72) 発明者	安田 寿和
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
			ニー株式会社内
		(72) 発明者	遠藤 英司
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
			ニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム及びリチウムを含む合金のいずれかからなる負極と、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な正極と、リチウム塩からなる電解質が非水溶媒に溶解してなる電解液とからなる非水電解液二次電池を製造するに際して、
不活性ガス雰囲気下で上記負極表面をエッチング処理することで上記負極表面の抵抗被膜を除去した後に、カーボン被膜層を成膜可能な気相中でプラズマ化学気相成長法を上記負極に施すことにより、上記負極表面に当該カーボン被膜層を成膜することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項2】

エチレングラスからなる上記気相中で上記負極表面に上記カーボン皮膜層を形成することを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項3】

上記負極のエッチング処理をプラズマで行うとともに、上記カーボン被膜層の成膜をプラズマ化学気相成長法により行うことを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項4】

上記負極のエッチング処理をプラズマで行い、連続して上記カーボン被膜層の成膜をプラズマ化学気相成長法により行うことを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池の製造方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、軽金属及び軽金属を含む合金からなる負極と、軽金属イオンをドーブ・脱ドーブ可能な正極と、非水電解液とからなる非水電解液二次電池の製造方法に関するものであり、特に負極の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、VTR、通信機器の各種の電子機器の小型化、軽量化に伴い、それらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まり、負極活物質にリチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属を用いた電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されている。

10

【0003】

既に、負極活物質としてリチウム等の軽金属を用い、正極活物質として二酸化マンガン (MnO_2)、フッ化炭素 $[(\text{CF})_n]$ 、塩化チオニル (SOCl_2) 等を用いた一次電池は、電卓、時計等の電源やメモリのバックアップ電池として多用されている。

【0004】

一方、負極活物質としてリチウム等の軽金属を用い、正極活物質として金属カルコゲン化物あるいは金属酸化物を用い、電解液として炭酸プロピレン (PC)、1, 2-ジメトキシエタン (DME) 等の非水溶媒に LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等の電解質塩を溶解したものをを用いた二次電池が広く研究されている。

20

【0005】

しかしながら、上述した二次電池は、未だ実用化されていない。上述した二次電池は、充放電効率が低く、かつサイクル寿命 (充放電回数) が低いためである。この原因は、リチウムの析出・溶解反応を妨げるリチウム表面及びリチウム合金表面の抵抗被膜の存在や、リチウムと電解液との反応によるリチウムの劣化によるところが大きいと考えられている。

【0006】

すなわち、負極活物質である軽金属がリチウムの場合、リチウムにより構成される負極は、電池の放電時にリチウムの溶解反応が進行し、充電時にリチウムの析出反応が進行する。しかし、リチウムの表面には、大気中の水や酸素等と反応することによって、充放電前からリチウムの析出・溶解反応を妨げる抵抗被膜が存在しており、その一部が既に不活性化されている。また、リチウム析出時に電解液と反応し、リチウム表面がさらに不活性化される。そのため、充放電を繰り返していくと、リチウムの析出が負極表面の特定の場所に集中し、針状のデンドライトを形成したり、球状に析出したり、リチウムが集電体より剥離するなどの現象が生じる。また、負極活物質の不活性化・劣化による内部抵抗の増加により電池特性の劣化が生じる。また、成長したデンドライト状の金属リチウムが、セパレータを貫通、もしくはセパレータの周辺部より回り込んで正極に接し、短絡が生じる。

30

【0007】

これまで、このような負極の変性に伴う電池特性の劣化を制御するために、溶媒の種類を変える、電解液中にデンドライト防止の添加剤を加える等が試みがなされている。

40

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これまでの電解液、添加剤では、リチウムと電解液との反応によるリチウムの劣化を抑制できておらず、上述した問題を解決していない。

【0009】

また、負極表面にリチウムイオン伝導性を有する高分子化合物を被膜することで、電解液との反応を抑える試みもなされている。しかし、リチウム表面の抵抗被膜を除去せずに高分子化合物被膜を直接負極上に形成すると、電気抵抗が大きくなり、この電気抵抗が直接電池の内部抵抗増大の原因となり、電池特性の大きな低下を生む要因となってしまう。

50

【0010】

本発明は、上述のような問題点を解決するために提案されたものであり、電解液と負極活物質との反応、及び電池の内部抵抗の増加を抑制し、リチウムの析出・溶解反応の可逆性を向上させ、充放電サイクルの高寿命化を図ることができる非水電解液二次電池の製造方法を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法は、リチウム及びリチウムを含む合金のいずれかからなる負極と、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な正極と、リチウム塩からなる電解質が非水溶媒に溶解してなる電解液とからなる非水電解液二次電池を製造するに際して、不活性ガス雰囲気下で負極表面をエッチング処理することで負極表面の抵抗被膜を除去した後に、カーボン被膜層を成膜可能な気相中でプラズマ化学気相成長法を負極に施すことにより、負極表面にカーボン被膜層を成膜することを特徴とする。

10

【0013】

また、負極の表面処理に際しては、負極のエッチング処理をプラズマで行うとともに、カーボン被膜層の成膜をプラズマ化学気相成長法により行うことが好ましい。

【0014】

例えば、リチウムまたはリチウム合金よりなる負極の表面には、大気中の水や酸素等と反応することによって電気抵抗値の高い抵抗被膜が形成されている。このような負極にエッチング処理を施して、この抵抗被膜を除去する。そして、抵抗被膜が除去された負極表面に連続してリチウムイオン伝導性を有するカーボン被膜層を成膜する。

20

【0015】

このように、抵抗被膜を除去すると、この後に連続してリチウムイオン伝導性のカーボン被膜層を形成しても、エッチング処理を施さずに直接被膜層を形成するのに比べて電気抵抗が低く抑えられる。

【0016】

また、ここで、このリチウムイオン伝導性を有するカーボン被膜層は、抵抗被膜が除去された負極と電解液との間で、リチウムイオンを通過させる、いわばトンネル層として作用する。そして、このカーボン被膜層は、電解液と負極との反応を抑制し、電池の内部抵抗が増加するのを抑制し、リチウムの析出・溶解反応の可逆性を向上させることにより、充放電サイクルの高寿命化を図ることができる。

30

【0017】

しかも、この負極では、抵抗被膜が除去されていることで、表面の電気抵抗が低く抑えられているので、良好な電池特性が得られる。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法について詳細に説明する。本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法は、軽金属及び軽金属を含む合金からなる負極の改良に関するものである。すなわち、軽金属及び軽金属を含む合金からなる負極と、軽金属イオンをドーブ・脱ドーブ可能な正極と、軽金属塩からなる電解質が非水溶媒に溶解してなる電解液とからなる非水電解液二次電池を製造するに際して、先ず始めに、不活性ガス雰囲気下において負極表面をエッチング処理して、負極表面の抵抗被膜を除去する。そして、その後連続して負極表面に軽金属イオン伝導性を有する被膜層を成膜する。

40

【0019】

ここでは、本発明を適用し、例えば軽金属にリチウムを用い、負極にリチウムまたはリチウム合金を用いた非水電解液二次電池の製造方法について説明する。

【0020】

まず始めに、不活性ガス雰囲気下においてリチウムまたはリチウム合金のいずれかからなる負極表面の抵抗被膜をエッチング処理により除去する。

【0021】

50

上記不活性ガス雰囲気下におけるエッチング処理は、リチウムの析出・溶解反応を妨げる負極表面の抵抗被膜を除去することを目的とする。抵抗被膜を除去すると、この後連続してリチウムイオン伝導性の被膜層を形成しても、エッチング処理を施さずに直接被膜層を形成するのに比べて電気抵抗を低く抑えることができる。

【0022】

なお、エッチング処理は、不活性ガス雰囲気下、好ましくは真空中でのプラズマ下で行うとよい。このエッチング処理は、気相で行うことが重要であり、液相により行った場合には、エッチングするそばからリチウムと溶媒とが接触して反応し、新たな抵抗被膜を生じてしまう。

【0023】

さらに、この製造方法では、この後、連続してリチウムイオン伝導性の被膜層を成膜する。この被膜層は、エッチング処理を行ったのと同じの反応器内で連続して気相析出によって成膜する。エッチング処理と連続して成膜を行うことによって、負極表面に新たな抵抗被膜を形成せずにリチウムイオン伝導性を有する被膜層を成膜することができる。エッチング処理を気相で行っても、大気中にリークすると、大気中の水、窒素、酸素等の成分と反応して新たな抵抗被膜を生じてしまうため、上述したように連続して行う必要がある。

【0024】

また、このリチウムイオン伝導性を有する被膜層の気相析出は、均一な薄膜を形成するために、プラズマ化学気相成長法（以下、プラズマCVD法と称す。）によるとよい。

【0025】

上記リチウムイオン伝導性を有する被膜層としては、 10^{-5} S/cm 以下の電子伝導率をもち、 10^{-5} S/cm 以上のイオン伝導率をもつ無機化合物及び有機化合物からなる低抵抗薄膜であればよく、炭素等を用いることができる。具体的には、エチレンガス等を反応器内に導入し、プラズマCVD法により被膜層（カーボン膜）を成膜するとよい。

【0026】

このようにして成膜されたリチウムイオン伝導性を有する被膜層は、抵抗被膜が除去された負極と電解液との間で、リチウムイオンを通過させる、いわばトンネル層として作用する。そして、この被膜層は、電解液と負極との反応を抑制し、電池の内部抵抗が増加するのを抑制し、リチウムの析出・溶解反応の可逆性を向上させる。これにより、負極からのデンドライト生成による両極の短絡現象等が防止され、充放電サイクルの高寿命化を図ることができる。しかも、この負極では、抵抗被膜が除去されていることで、表面の電気抵抗が低く抑えられているので、良好な電池特性が得られる。

【0027】

以上、上述した製造方法により得られる負極と、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な正極とをセパレータを介して積層し、リチウム塩からなる電解質が溶媒に溶解してなる非水電解液を注入することにより、非水電解液二次電池を得ることができる。

【0028】

なお、上記正極に用いられる正極活物質としては、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物、もしくは特定のポリマーを正極活物質として用いることが出来る。例えば、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 等のリチウムを含有しない金属硫化物や金属酸化物、もしくは Li_xMO_2 （但し、Mは1種類以上の遷移金属を表し、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である）を主体とするリチウム複合酸化物を使用することができる。

【0029】

特に、リチウム複合酸化物は、エネルギー密度的に優れた正極活物質となり、適当な負極と適当な電解液と共に用いて高電圧を発生する電池を作製することができる。このリチウム複合酸化物 Li_xMO_2 の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、 x 、 y は、電池の充放電状態によって異なり、通常 $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.02$ である。）が挙げられ、リチウム複合酸化物を構成する遷移金属Mとしては、Co、Ni、Mn等が好ましい。このリチウム複合酸化物は、リチウムの炭

10

20

30

40

50

酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、コバルト、マンガンあるいはニッケル等の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所定の組成に応じて粉碎混合し、酸素雰囲気下で600～1000℃の温度範囲で焼成することにより得ることができる。

【0030】

上記電解液には、リチウム塩を電解質とし、これを非水溶媒に溶解したものが用いられる。非水溶媒としては、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル等の中から選ばれた少なくとも1種と、炭酸プロピレン、または炭酸エチレンから選ばれた溶媒との混合溶媒等が好ましく用いられる。この場合、炭酸プロピレン、または炭酸エチレンから選ばれた溶媒の混合比としては、電解質の解離度、導電率等の観点からモル比で0.3～0.6であることが望ましい。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 等、従来公知のものを用いることができる。

10

【0031】

さらに、これまで負極にリチウムまたはリチウム合金を用いた非水電解液二次電池について言及したが、負極活物質としては、リチウム及びリチウム合金に限定されず、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム等の軽金属や、それらを含む合金を用いてもよく、リチウムの場合と同じ効果を得ることができる。

【0032】

また、非水電解液二次電池の他の構成、例えばセパレータ、電池缶等については、従来の非水電解液二次電池と同様にすることができ、特に限定されるものではなく、巻型、積層タイプ、もしくは円筒型、角型、コイン型、ボタン型等種々の形状にすることができる。

20

【0033】

【実施例】

以下、本発明の好適な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

【0034】

実施例1

先ず、始めに、図1に示すように、常法により露点-40℃以下のドライエアー雰囲気下において、正極缶1に厚さ1.0mm・直径15mmのリチウムメタル電極2を密着し、負極缶3に厚さ1.0mm・直径15mmのリチウムメタル電極4を密着した。

【0035】

そして、ガラス製ベルジャ及びステンレス製フランジからなる反応器内にステンレス製の平行平板電極を対向させて設置し、カソード電極上に、先のリチウムメタル電極2と、リチウムメタル電極4をそれぞれ設置した。次に、反応器内にアルゴンガスを10ml/分でフローさせた状態で、排気により反応器中の圧力を0.08 Torrに保ちながら、加速電圧0.7kV、電流値7mAの直流電力を印加し、プラズマエッチング処理を5分間行なった。これにより、リチウムメタル電極2、4表面の抵抗被膜をそれぞれ除去した。

30

【0036】

次に、反応器内のアルゴンガスを全て排気した後、系をリークすることなくエチレンガスを10ml/分でフローさせた状態で、排気により反応器中の圧力を0.08 Torrに保ちながら、加速電圧1.2kV、電流値7mAの直流電力を印加し、プラズマCVD法により気相析出を1分間行なった。これにより、リチウムメタル電極2、4表面にカーボン膜を成膜した。

40

【0037】

このようにしてリチウムメタル電極2、4表面の抵抗被膜をエッチング処理により除去した後、連続してリチウムメタル電極2、4表面にリチウムイオン伝導性を有するカーボン膜を気相析出処理により成膜した。

【0038】

そして、図1に示すように、上記表面処理が施されたリチウムメタル電極2、4を密着させた正極缶1と負極缶3とを電気絶縁性のセパレータ5を介して積層し、これに電解液6を注液し、ガasket7によりかしめて封口した。電解液には、炭酸プロピレン、炭酸エチルメチルが4：6の割合で混合され、この混合溶媒に LiPF_6 が1mol/lの割合

50

で混合されたものを用いた。

【0039】

これにより、直径20mm・高さ2.5mmの電池特性評価用コインセルAを得た。

【0040】

比較例1

リチウムメタル電極2、及びリチウムメタル電極4に対してカーボン膜を成膜しなかった。そして、それぞれリチウムメタル電極2、4が直接電解液に接触するような構成とした。これ以外は、実施例1と同様に、直径20mm・高さ2.5mmの電池特性評価用コインセルBを得た。

【0041】

なお、リチウムメタル電極の扱いは、常法により露点-40℃以下のドライエアー雰囲気で行った。これは、リチウムメタル電極を評価する上での標準的なサンプルである。

【0042】

電池特性評価

以上のように作製された実施例1のコインセルAと比較例1のコインセルBについて、電極面積に対して0.25mA/cm²の電流密度で、リチウムメタル電極1のリチウムの溶解、リチウムメタル電極3のリチウムの析出を1時間行った。続いて、リチウムメタル電極3の溶解、リチウムメタル電極1の析出を1時間行い、その後のセルインピーダンスの経時変化を測定した。その結果を図2に示す。また、その後17日経過した後のセルインピーダンスの経時変化を測定した。その結果を図3に示す。

【0043】

なお、セルインピーダンスは、図中、グラフの円弧の直径 $(z''^2 + z''')^{0.5}$ で示される。また、ここでは、電池の負極評価のため、コインセルA及びコインセルBの正極及び負極共に、リチウムを用いる電池構成をとった。このコインセルA、Bのリチウムメタル電極2、4の析出・溶解は、実際の電池における負極の充電・放電に相当する。

【0044】

図2及び図3の結果から、プラズマCVD処理を施した実施例1のコインセルA、及びプラズマCVD処理を施さなかった比較例1のコインセルBにおけるセルインピーダンス経時変化は、共に増大する傾向があることがわかる。しかしながら、実施例1のコインセルAにおけるインピーダンスの絶対値は、比較例1のコインセルBに比べて小さく、また、実施例1のコインセルAにおけるインピーダンスの増加は、比較例1のコインセルBに比べて抑制されていることがわかる。以上の結果から、リチウムメタル金属表面の抵抗被膜を除去し、連続してカーボン膜を成膜することによって、セルインピーダンスを小さくできることがわかる。

【0045】

同様に、実施例1のコインセルAと比較例1のコインセルBについて、電極面積に対して0.25mA/cm²の電流密度で、リチウムメタル電極1のリチウムの溶解、リチウムメタル電極3のリチウムの析出を12時間行った。続いて、リチウムメタル電極3の溶解、リチウムメタル電極1の析出を12時間行った。そして、析出・溶解反応の合間に15分間の休止時間を設け、以上の析出・溶解のサイクルを何度も繰り返し行った。そして、休止時間の間に、セルインピーダンスの経時変化を測定した。その結果を図4に示す。

【0046】

図4の結果から、プラズマCVD処理を施した実施例1のコインセルAにおけるセルインピーダンスのサイクル変化は、プラズマCVD処理を施さなかった比較例1のコインセルBに比べ、小さくなることがわかる。以上の結果から、リチウムメタル電極の表面の抵抗被膜を除去し、連続してカーボン膜を成膜することによって、セルインピーダンスのサイクル変化を小さくできることがわかる。

【0047】

なお、本実施例においては、電解液として炭酸プロピレン、炭酸エチルメチルの混合溶媒にLiPF₆が1mol/lの割合で混合されたものを用いたが、特にこの材料、組成比

10

20

30

40

50

に限定されるものではなく、従来公知のものがいずれも使用でき、同様の効果が得られることは言うまでもない。また、本実施例においては、電流密度を 0.25 mA/cm^2 として実験を行ったが、特にこの電流密度条件に限定する必要はなく、電流密度を変えても同様の効果が得られることは言うまでもない。

【0048】

【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、負極表面の抵抗被膜層を除去し、カーボン被膜層を負極表面に設けることにより、電解液と負極との反応を抑制し、電池の内部抵抗の増加を抑制し、リチウムの析出・溶解反応の可逆性を向上させることができる。したがって、本発明によれば、充放電サイクル寿命の長い非水電解液二次電池を提供する

10

【図面の簡単な説明】

【図1】 本実施例で作製されたコインセルの断面図である。

【図2】 本実施例で作製されたコインセルのセルインピーダンスの経時変化を示す特性図である。

【図3】 本実施例で作製されたコインセルのセルインピーダンスの経時変化を示す特性図である。

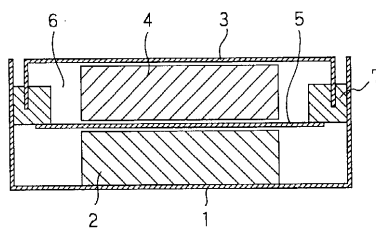
【図4】 本実施例で作製されたコインセルのセルインピーダンスのサイクル変化を示す特性図である。

【符号の説明】

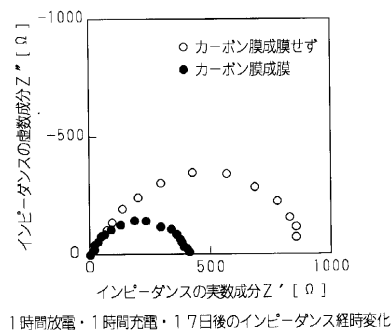
20

1 正極缶、2 リチウムメタル電極、3 負極缶、4 リチウムメタル電極、5 セパレータ、6 電解液、7 ガスケット

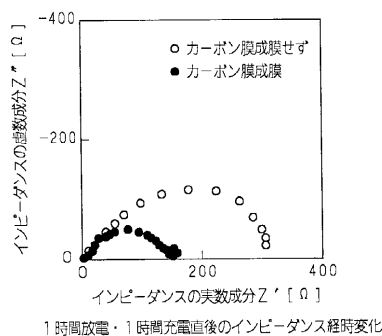
【図1】



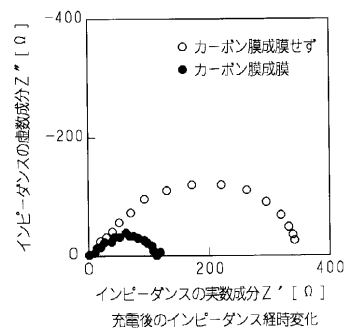
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

審査官 植前 充司

- (56)参考文献 特開平06-124700 (JP, A)
特開平06-223820 (JP, A)
特開平08-213008 (JP, A)
特開平07-201357 (JP, A)
特開平06-275277 (JP, A)
特開平06-168739 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01M 4/04

H01M 4/02

H01M 10/40