

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年10月9日 (09.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/120411 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/40 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/069812
- (22) 国際出願日: 2007年10月11日 (11.10.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-085497 2007年3月28日 (28.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎1丁目11番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西田 琢磨

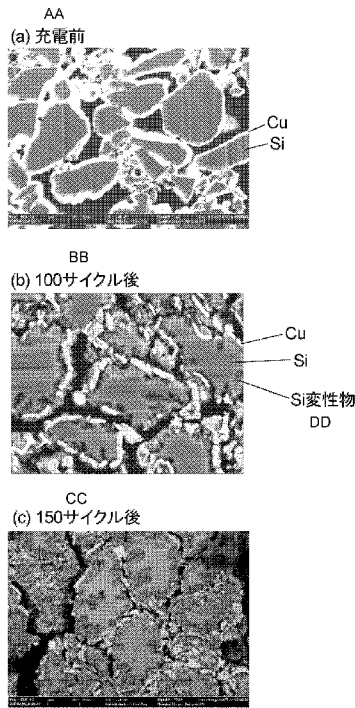
- (74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目8番6号赤坂HKNビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池及びその製造方法

[図2]



AA... (a) BEFORE CHARGE
 BB... (b) AFTER 100 CYCLES
 CC... (c) AFTER 150 CYCLES
 DD... Si DEGENERATED SUBSTANCE

(57) Abstract: A nonaqueous electrolyte secondary battery including a negative electrode containing silicon as an active material and a nonaqueous solvent inclusive of a fluorinated solvent. The battery is so built that in the negative electrode taken out from the battery after at least 100 cycles of charge and discharge of the battery at 50% or higher of the battery capacity, the ratio of the amount of fluorine contained in the active material layer to the amount of silicon contained in the active material layer is in the range of 5 to 30 wt.%. This battery can be appropriately produced by sequentially performing application of active material particles consisting of silicon on a collector so as to form a coating film; electroplating of the coating film by the use of an over pH 7 plating bath to thereby deposit copper on the particle surface; acid pickling to thereby obtain a negative electrode; assemblage of the negative electrode together with a positive electrode, a separator and a nonaqueous electrolyte containing a fluorinated solvent into a nonaqueous electrolyte secondary battery; and initial charging of the assembled battery at a rate as low as 0.005 to 0.03C.

(57) 要約: シリコンを活物質として用いた負極を備え、且つフッ素含有溶媒を含む非水溶媒を用いた非水電解液二次電池である。電池に対して電池容量の50%以上の充放電を少なくとも100回行った後に該電池から取り出された負極の活物質層に含まれるシリコンに対する、同活物質層に含まれるフッ素の量が、5~30重量%となるように構成されている。該電池はシリコンからなる活物質の粒子を集電体上に塗布して形成された塗膜に対して、pH7超のめっき浴を用いた電解めっきを行い、該粒子の表面に銅を析出させた後に、酸洗浄を行って負極を製造し、製造された該負極を、正極、セパレータ及びフッ素含有溶媒を含む非水電解液と共に用いて非水電解液二次電池を組み立て、組み立てられた電池の初回充電を、0.005~0.03Cの低レートで行うことで

好適に製造される。

WO 2008/120411 A1



OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

非水電解液二次電池及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池などの非水電解液二次電池及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 負極活物質としてシリコンを用いた非水電解液二次電池においては、充放電を繰り返すに連れてシリコンが微粉化することが知られている。そして、シリコンが微粉化することに起因して負極活物質層内における導電ネットワークが崩壊し、サイクル劣化が生じると言われている。この理由は、活物質層の全体がリチウムの吸蔵放出に関与せず、活物質層の表面に近い部位に存在するシリコンだけが局所的にリチウムの吸蔵放出に関与する結果、リチウムの吸蔵放出に起因する体積変化が局所的に甚だしくなるからであると考えられる。そこで本出願人は先に、活物質層の全体が均一にリチウムを吸蔵放出し得る構造の負極を提案した(特許文献1参照)。この負極によれば、二次電池のサイクル特性の向上が図られるという利点がある。しかし、この負極を用いた場合であっても、充放電サイクルの末期には導電ネットワークの崩壊が生じ、サイクル特性が劣化することがあった。

[0003] 非水電解液二次電池のサイクル特性が劣化する原因としては、上述の導電ネットワークの崩壊の他に、シリコンからなる活物質の劣化が挙げられる。例えば特許文献2には、二次電池の充放電を繰り返すことで、シリコンが酸化されて活物質が変質し、多孔質化することが記載されている。そしてシリコンの酸化を防止することを目的として、シリコンの酸化を抑制する添加剤を、正極に含有させることが提案されている。

[0004] 特許文献1:JP2007-27102A

特許文献2:US2006/0222944A1

発明の開示

[0005] 本発明の目的は、前述した従来技術よりも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。

[0006] 本発明は、シリコンを活物質として用いた負極を備え、且つフッ素含有溶媒を含む非水溶媒を用いた非水電解液二次電池であって、

前記電池に対して電池容量の50%以上の充放電を少なくとも100回行った後に該電池から取り出された負極の活物質層に含まれるシリコンに対する、同活物質層に含まれるフッ素の量が5~30重量%となるように構成されている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。

[0007] また本発明は、シリコンからなる活物質の粒子を含むスラリーを集電体上に塗布して形成された塗膜に対して、pH7超のめっき浴を用いた電解めっきを行い、該粒子の表面の少なくとも一部に銅を析出させ該粒子を被覆した後に、酸洗浄を行って負極を製造し、

製造された前記負極を、正極、セパレータ及びフッ素含有溶媒を含む非水電解液と共に用いて非水電解液二次電池を組み立て、

組み立てられた前記二次電池の初回充電を、0.005~0.03Cの低レートで行うことを特徴とす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。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、本発明の非水電解液二次電池に用いられる負極の一例を示す断面図である。

[図2]図2は、実施例1で得られた二次電池の負極における活物質層の断面の反射電子像である。

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、正極、負極及び両極間に介在配置されたセパレータを有している。正極と負極との間は、支持電解質としてのリチウム塩が非水溶媒中に溶解してなる非水電解液で満たされている。本発明の二次電池は、これらの部材を含んで構成されるコイン型やジェリーロール型のものを包含する。ジェリーロール型の場合、例えば円筒形や角形の形態とすることができる。

[0010] 二次電池における正極は、正極活物質並びに必要により導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、正極合剤を作製し、これを集電体の片面又は両面に塗布、乾燥

した後、ロール圧延、プレスし、更に裁断、打ち抜きすることにより得られる。正極活物質としては、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物を始めとする従来公知の正極活物質が用いられる。

[0011] セパレータとしては、合成樹脂製不織布、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、又はポリテトラフルオロエチレンの多孔質フィルム等が好ましく用いられる。電池の過充電時に生じる電極の発熱を抑制する観点からは、ポリオレフィン微多孔膜の片面又は両面にフェロセン誘導体の薄膜が形成されてなるセパレータを用いることが好ましい。セパレータは、突刺強度が $0.2\text{N}/\mu\text{m}$ 厚以上 $0.49\text{N}/\mu\text{m}$ 厚以下であり、巻回軸方向の引張強度が 40MPa 以上 150MPa 以下であることが好ましい。充放電に伴い大きく膨張・収縮する負極活物質を用いても、セパレータの損傷を抑制することができ、内部短絡の発生を抑制することができるからである。

[0012] 二次電池における負極は、シリコンを活物質として用いた活物質層が、集電体の片面又は両面に形成されたものである。活物質層は、シリコンからなる粒子を含む塗布層（例えばEP1566855A1及びEP1617497A1に記載されている）、シリコンからなる粒子を含む焼結層（例えばUS2004/0043294A1に記載されている）、シリコンからなるカラム構造の連続薄膜層（例えばJP2003-17040Aに記載されている）等であり得る。本明細書に言う「シリコンを活物質として用いた活物質層」とは、シリコン単体を活物質として用いた層のことである。但し、不可避免的に少量（例えば3重量%以下）含まれる不純物の存在は許容される。

[0013] 本発明の二次電池は、充放電を繰り返した後であっても、負極活物質としてのシリコンの劣化の程度が抑制され、また微粉化の程度が抑制されたものであることによつて特徴付けられる。本発明者らの検討の結果、充放電の繰り返しに起因するシリコンの劣化は、充放電に起因する非水溶媒やリチウム塩（例えば LiPF_6 など）の分解物（例えば LiF ）がシリコンの表面に堆積することや、該分解物がシリコンと反応することによつて生ずる変性物（例えば Li_2SiF_6 ）によつてシリコンが変性することが原因の一つであることが判明した。この分解物や変性物は、充電時におけるシリコンとリチウムとの反応抵抗を増大させる原因となる。つまり、この分解物や変性物の生成によつて

、負極におけるリチウムの可逆性(吸蔵放出性)が低下する。この変性物の生成は、充放電の繰り返しに連れ、シリコンの表面から内部へと徐々に進行していく。したがって、このようなシリコンの劣化を抑制するためには、シリコンの表面にその劣化を抑制する被膜を形成し、前記の分解物や変性物が生成することや、その生成がシリコンの内部に進行していくことを抑制するのが有効であることを本発明者らは見出した。

[0014] シリコンの劣化を抑制するためにシリコンの表面に形成する被膜としては、シリコンが主としてフッ素系非水溶媒と反応して生ずる含フッ素被膜を用いることが有効であることが、本発明者らの検討の結果判明した。この被膜を構成する具体的な物質の詳細については明確でなく今後の更なる検討が必要とされる。しかし少なくとも、所定の条件で充放電を繰り返した後の活物質層におけるフッ素原子とシリコン原子との比率が特定の範囲となることによって、所望の特性を有する被膜の状態が実現できることが、本発明者らの検討の結果判明した。

[0015] 上述のフッ素原子とシリコン原子との比率は、電池に対して電池容量の50%以上の充放電を少なくとも100回行った後に、電池から取り出された負極の活物質層を対象として測定される。取り出された負極をジメチルカーボネートで十分に洗浄して非水電解液を除去し、次いで乾燥させた後、活物質層に含まれるシリコン及びフッ素の量を、エネルギー分散型X線分析装置(EDX)を用いて測定する。測定対象となるフッ素は、活物質層に含まれている元素(主としてシリコン)と反応したフッ素である。シリコンと反応していないフッ素は、前記のジメチルカーボネートによる洗浄によって既に除去されているからである。そして測定されたシリコンの量に対するフッ素の量の重量比を算出する。この重量比が5~30重量%、好ましくは7~15重量%であることによって、シリコンの劣化を抑制するために好適な状態となった含フッ素被膜がシリコンの表面に形成される。シリコンの量に対するフッ素の量の重量比が5重量%未満であると、含フッ素被膜が十分に形成されず、その結果、変性物の生成を十分に抑制できず、シリコンが劣化してしまう。一方、前記の重量比が30重量%超であると、含フッ素被膜の生成が過多になり、シリコンとリチウムとの反応抵抗が増大して、やはりシリコンが劣化してしまう。

[0016] なお前記の重量比の算出のために、電池の充放電を100回以上行う理由は、この

程度の回数の充放電を行うことで、負極活物質層の状態が定常化し、再現性の良好な結果が得られることによるものである。充放電の回数の上限值に特に制限はないが、再現性の良い結果を得る観点からは、上限値は120回程度であることが好ましい。また、充放電の程度を、電池容量の50%以上とした理由は、一般に市販されている二次電池では、充放電を行って電池を即使用可能な状態にして市場に出すときの充放電の程度が50%であることが通常であることによるものである。なお、ここでいう50%とは、電池の最大容量に対して50%の充放電を行ったという意味である。電池の最大容量は、正極及び負極の容量のうち、容量が小さい方の極の当該容量に依存する。充放電の程度は50%以上であれば上限値に特に制限はなく、100%でも構わない。なお、各回の充放電の程度は同じでもよく、或いは異なってもよいが、再現性の良好な結果を得る観点から、同じであることが好ましい。充放電の条件に特に制限はないが、充電終止電圧4.2、放電終止電圧2.7、充放電レート0.2Cとすることが、測定の再現性が最も良好になることから好ましい。この充放電条件は、各回で同じでもよく、或いは異なってもよいが、再現性の良好な結果を得る観点から、同じであることが好ましい。但し、例外的に初回の充電条件のみ、後述する条件で行うこととする。

[0017] シリコンの量に対するフッ素の量の重量比が上述の範囲内であることに加えて、本発明の二次電池の負極においては、上述の充放電を行った後の活物質層の元素マッピングにおいて、フッ素原子が25重量%以上存在する領域とシリコン原子が50%以上存在する領域との比率(前者/後者)が、0.05~0.5、特に0.05~0.2であることが好ましい。この比率は、シリコンがリチウムを吸蔵放出することの妨げとなるシリコン変性物の量の尺度になるものである。この比率を0.5以下にすることで、シリコン変性物に起因する反応抵抗の増大を抑制でき、電池のサイクル特性が向上する。この比率は、基本的には小さいほど好ましいが、0.05程度に小さければ、シリコン変性物に起因する反応抵抗の増大の懸念はない。なお、この比率が過度に小さい場合には、含フッ素被膜が十分に形成されないことがあるので、この観点からも下限値は0.05とすることが好ましい。

[0018] シリコン変性物の生成を抑制するための含フッ素被膜をシリコンの表面に形成する

ために用いられるフッ素源としては、フッ素含有非水溶媒を用いることが好ましい。非水電解液二次電池に用いられる非水溶媒としては、環状系のもの及び鎖状系のものが一般的に用いられているところ、本発明においてはフッ素を含有する環状系の非水溶媒を用いることが好適であることが判明した。フッ素を含有する環状系の非水溶媒は、フッ素を含有しない環状系の非水溶媒よりも還元電位が高いので、充電時に分解されやすく、シリコンとの反応物を生成しやすいからである。この観点から、フッ素含有非水溶媒としては、フッ素化環状カーボネートを用いることが更に好ましく、特にフッ素化エチレンカーボネートを用いることが好ましい。フッ素化エチレンカーボネートを用いる場合には、モノフッ素化エチレンカーボネートを用いることが好ましい。

[0019] シリコンの表面に含フッ素被膜を首尾良く形成するためには、正極、負極、セパレータ及びフッ素含有溶媒を含む非水電解液を用いて非水電解液二次電池を組み立てた後に行う初回の充電を低レートで行うことが有利であることが判明した。この理由は、低レートの充電によって、上述のフッ素含有非水溶媒の分解及びシリコンとの反応が、活物質層の全域にわたって均質に進行しやすくなるからである。なお、初回の充電によってシリコンの表面に含フッ素被膜がひとたび形成された後は、その後の放電及び充電を、初回の充電よりも高レートで行っても差し支えはない。前記の含フッ素被膜の形成は不可逆的なものであり、該被膜がひとたび形成されれば、その後の充放電条件によらず該被膜は消失しないからである。

[0020] 初回の充電を低レートで行うことは、シリコンの微粉化の防止の観点からも有利であることが判明した。この理由は、低レートの充電によって、活物質層の全域にわたってリチウムが均一に吸蔵され、それによって充放電の負荷が活物質層の全域にわたって均一になるからである。これに対して初回充電を高レートで行うと、負極の表面に近い部位に存在する活物質が優先的にリチウムを吸蔵し、充電が局所的になってしまう。その結果、充放電の負荷が局所的に加わりやすく、それによってその部分の活物質の膨張収縮が微粉化を起こす程度にまで極めて甚だしくなってしまう。

[0021] 以上の各観点から、初回の充電は好ましくは0.005～0.03Cとする。このときの充電終止電圧に特に制限はなく、従来の電池と同様に4.2Vとすることができる。

[0022] 先に述べたとおり、本発明の二次電池に用いられる非水電解液は、フッ素含有の

非水溶媒を含んでいる。非水溶媒としては、フッ素含有の非水溶媒のみを用いてもよく、或いはフッ素含有の非水溶媒とフッ素を含有しない非水溶媒とを組み合わせ用いてもよい。フッ素含有の非水溶媒が、上述のとおりフッ素化環状カーボネートである場合には、該カーボネートが比較的高粘性のものであることから、低粘性の非水溶媒である鎖状の非水溶媒、例えば鎖状のカーボネートと併用することが、非水電解液の導電性の向上の点から好ましい。そのような鎖状の非水溶媒としては、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等が挙げられる。フッ素化環状カーボネートとフッ素化されていない鎖状の非水溶媒との使用比率は、フッ素化環状カーボネートが15～40体積%、特に20～40体積%、とりわけ25～40体積%であることが好ましく、フッ素化されていない鎖状の非水溶媒が60～85体積%、特に60～80体積%、とりわけ60～75体積%であることが好ましい。また、非水電解液全体に対し0.5～5重量%のビニレンカーボネート及び0.1～1重量%のジビニルスルホン、0.1～1.5重量%の1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートを含むと、サイクル特性が更に向上するので好ましい。

[0023] 支持電解質であるリチウム塩としては、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等が例示される。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのリチウム塩のうち、耐水分解性が優れている点から、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ を用いることが好ましい。

[0024] 図1には、本発明の二次電池に好適に用いられる負極の一例が模式的に示されている。同図は、電池に組み込む前の状態の負極を表している。同図に示す負極10は、集電体11と、その少なくとも一面に形成された活物質層12を備えている。なお図1においては、便宜的に集電体11の片面にのみ活物質層12が形成されている状態が示されているが、活物質層は集電体の両面に形成されていてもよい。

[0025] 活物質層12は、シリコンからなる活物質の粒子12aを含んでいる。活物質層12においては、粒子12a間に金属材料13が存在している。この金属材料13は、粒子12aの構成材料と異なる材料であり、リチウム化合物の形成能の低い金属材料である。金属材料13は粒子12aの表面の少なくとも一部を被覆している。金属材料13で被覆さ

れた粒子12aの間には空隙が形成されている。つまり金属材料13は、リチウムイオンを含む非水電解液が粒子12aへ到達可能なような隙間を確保した状態で粒子12a間に析出している。図1中、金属材料13は、粒子12aの周囲を取り囲む太線として便宜的に表されている。なお同図は活物質層12を二次元的にみた模式図であり、実際は、各粒子は他の粒子と直接ないし金属材料13を介して接触している。「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。

[0026] 活物質の粒子12aの比表面積が大きいと、シリコン変性物が発生しやすくなる。この観点から、粒子12aの粒径は過度に小さくないことが好ましい。逆に粒子12aの粒径が大きすぎると、粒子12a間に適度な大きさの空隙が形成されづらい。これらの観点から、粒子12aの平均粒径 D_{50} は0.3~4 μm 、特に1.5~3 μm であることが好ましい。なお上述したとおり、本発明の二次電池においては、充放電を繰り返した後も活物質の微粉化が防止されるので、上述の条件の充放電を繰り返した後の負極10における活物質の粒子12aの平均粒径 D_{50} は上述の範囲内が維持される。

[0027] 金属材料13は、活物質層12の厚み方向全域にわたって活物質の粒子12aの表面に存在していることが好ましい。そして金属材料13のマトリックス中に活物質の粒子12aが存在していることが好ましい。これによって、金属材料13を通じて活物質層12全体の電子伝導性が確保される。つまり金属材料13は、活物質層12において導電ネットワークを形成している。金属材料13が活物質層12の厚み方向全域にわたって活物質の粒子12aの表面に析出していることは、該材料13を測定対象とした電子顕微鏡マッピングによって確認できる。

[0028] 金属材料13は、粒子12aの表面を連続に又は不連続に被覆している。金属材料13が粒子12aの表面を連続に被覆している場合には、金属材料13の被覆に、非水電解液の流通が可能な微細な空隙を形成することが好ましい。金属材料13が粒子12aの表面を不連続に被覆している場合には、粒子12aの表面のうち、金属材料13で被覆されていない部位を通じて該粒子12aへ非水電解液が供給される。上述のとおり、粒子12aは充放電を繰り返しても微粉化しないので、上述の条件の充放電を繰り返

した後であっても、金属材料13が粒子12aの表面を被覆している状態が維持される。つまり、粒子12a間の導電ネットワークが維持される。

[0029] 活物質の粒子12aの表面を被覆している金属材料13は、その厚みの平均が好ましくは $0.05\sim 2\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.1\sim 0.25\mu\text{m}$ という薄いものである。つまり金属材料13は最低限の厚みで以て活物質の粒子12aの表面を被覆している。これによって、エネルギー密度を高めつつ、粒子12a間の電子伝導性を確保している。ここでいう「厚みの平均」とは、活物質の粒子12aの表面のうち、実際に金属材料13が被覆している部分に基づき計算された値である。したがって活物質の粒子12aの表面のうち金属材料13で被覆されていない部分は、平均値の算出の基礎にはされない。

[0030] 金属材料13で被覆された粒子12a間に形成された空隙は、リチウムイオンを含む非水電解液の流通の経路としての働きを有している。この空隙の存在によって非水電解液が活物質層12の厚み方向へ円滑に流通するので、サイクル特性を向上させることができる。更に、粒子12a間に形成されている空隙は、充放電で活物質の粒子12aが体積変化することに起因する応力を緩和するための空間としての働きも有する。充電によって体積が増加した活物質の粒子12aの体積の増加分は、この空隙に吸収される。その結果、負極10の著しい変形が効果的に防止される。

[0031] 負極全体に対する活物質の量が少なすぎると電池のエネルギー密度を十分に向上させにくく、逆に多すぎると強度が低下し活物質の脱落が起こりやすくなる傾向にある。これらを勘案すると、活物質層12の厚みは好ましくは $10\sim 40\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $15\sim 30\mu\text{m}$ 、一層好ましくは $18\sim 25\mu\text{m}$ である。

[0032] 金属材料13は導電性を有するものであり、その例としては銅、ニッケル、鉄、コバルト又はこれらの金属の合金などが挙げられる。特に金属材料13は、活物質の粒子12aが膨張収縮しても該粒子12aの表面の被覆が破壊されにくい延性の高い材料であることが好ましい。そのような材料としては銅を用いることが好ましい。

[0033] 活物質層12は、好適には粒子12a及び結着剤を含むスラリーを銅箔やステンレス箔等からなる集電体上に塗布し乾燥させて得られた塗膜に対し、所定のめっき浴を用いた電解めっきを行い、粒子12a間に金属材料13を析出させることで形成される。その詳細な方法は、例えば本出願人の先の出願に係る特許文献1に記載されている

。

[0034] 金属材料13が銅である場合には、前記のめっき浴としてpHが7超、特に7.1~11のめっき浴を用いることが、活物質の粒子12aの過度の溶解を抑制しつつ、該粒子12aの表面が清浄化されて、粒子表面へのめっきが促進され、同時に粒子間に適度な空隙が形成される点から好ましい。なお、ここで言うpHは、めっき時の温度における値である。pH7超のめっき浴としては、特にピロリン酸銅を含むめっき浴(以下、単にピロリン酸銅浴という)を用いることが好ましい。ピロリン酸銅浴を用いると、活物質層12を厚くした場合であっても、該層の厚み方向全域にわたって、粒子12a間の空隙を容易に形成し得るので好ましい。また、活物質の粒子12aの表面には金属材料13が析出し、且つ該粒子12a間では金属材料13の析出が起こりづらくなるので、該粒子12a間の空隙が首尾良く形成されるという点でも好ましい。ピロリン酸銅浴を用いる場合、その浴組成、電解条件及びpHは次のとおりであることが好ましい。

- ・ピロリン酸銅三水和物:85~120g/l
- ・ピロリン酸カリウム:300~600g/l
- ・硝酸カリウム:15~65g/l
- ・浴温度:45~60°C
- ・電流密度:1~7A/dm²
- ・pH:アンモニア水とポリリン酸を添加してpH7.1~9.5になるように調整する。

[0035] ピロリン酸銅浴を用いる場合には特に、 P_2O_7 の重量とCuの重量との比(P_2O_7/Cu)で定義されるP比が5~12であるものを用いることが好ましい。P比が5未満のものを用いると、活物質の粒子12aを被覆する金属材料13が厚くなる傾向となり、粒子12a間に所望の空隙を形成させづらい場合がある。また、P比が12を超えるものを用いると、電流効率が悪くなり、ガス発生などが生じやすくなることから生産安定性が低下する場合がある。更に好ましいピロリン酸銅浴として、P比が6.5~10.5であるものを用いると、活物質の粒子12a間に形成される空隙のサイズ及び数が、活物質層12内の非水電解液の流通に非常に有利になる。

[0036] 上述したピロリン酸銅浴のpHはアルカリ性側である。したがって、ピロリン酸銅浴を用いた電解めっきを行い、活物質の粒子12aの表面の少なくとも一部に銅を析出さ

せた負極10を得ると、該負極10にはアルカリ残渣が含まれていることがある。このアルカリ残渣は、活物質であるシリコンを侵す原因物質となる。アルカリ残渣によってシリコンが侵されると四価のシリコンが生成する。四価のシリコンは電池中に存在するフッ素やリチウムと反応しやすく、それによって上述したシリコンの変性物が生じやすい。これを防止する観点から、ピロリン酸銅浴を用いた電解めっきによって得られた負極を酸洗浄して、アルカリ残渣を中和することが好ましい。酸洗浄には、例えば希酸水溶液、例えば0.001~1規定のポリリン酸水溶液を用いることができる。

[0037] 負極を酸洗浄してアルカリ残渣を中和した後、負極10を防錆処理することが好ましい。防錆処理としては、例えばベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール等のトリアゾール系化合物及びイミダゾール等を用いる有機防錆や、コバルト、ニッケル、クロメート等を用いる無機防錆を採用できる。

実施例

[0038] 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ない。

[0039] [実施例1]

厚さ18 μ m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15 μ mになるように塗布し塗膜を形成した。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):アセチレンブラック=100:1.7:2(重量比)であった。Siの粒子の平均粒径 D_{50} は2.5 μ mであった。平均粒径 D_{50} は、日機装(株)製のマイクロラック粒度分布測定装置(No. 9320-X100)を使用して測定した。

[0040] 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、電解により、塗膜に対して銅の電解めっきを行い、活物質層を形成した。電解の条件は以下のとおりとした。陽極にはDSEを用いた。電源は直流電源を用いた。

- ピロリン酸銅三水合物:105g/l
- ピロリン酸カリウム:450g/l
- 硝酸カリウム:30g/l
- P比:7.7

- ・浴温度:50°C
- ・電流密度:3A/dm²
- ・pH:アンモニア水とポリリン酸を添加してpH8.2になるように調整した。

[0041] 電解めっきは、塗膜の厚み方向全域にわたって銅が析出した時点で終了させた。その後、電極を水洗し、更に0.01規定のポリリン酸水溶液で60秒間洗浄を行った。更に水洗を行い、最後にベンゾトリアゾールによる防錆処理を施して目的とする負極を得た。

[0042] 得られた負極を用いてコイン型のリチウム二次電池を製造した。正極としては厚さ20 μmのアルミニウム箔の各面に、正極活物質としてLiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂を塗布したものをを用いた。塗布には、正極活物質をアセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデンと共に、溶媒であるN-メチルピロリドンに懸濁させて得られたスラリーを用いた。電解液としては、モノフッ素化エチレンカーボネート(F-EC)とジエチルカーボネート(DEC)の25:75体積%混合溶媒に1mol/lのLiPF₆を溶解した溶液を用いた。セパレータとしては、20 μm厚のポリプロピレン製多孔質フィルムを用いた。得られた二次電池に対し初回の充電を行った。充電レートは0.01C、終止電圧は4.2Vとした。

[0043] [比較例1]

負極の製造において、電解めっき後の負極に対して酸洗浄を行わなかった。また電解液として、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の50:50体積%混合溶媒に1mol/lのLiPF₆を溶解した溶液に対して、ビニレンカーボネートを2体積%外添したものをを用いた。更に初回の充電レートを0.5Cとした。これら以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を得た。

[0044] [比較例2]

負極の製造において、電解めっき後の負極に対して酸洗浄を行わなかった。また初回の充電レートを0.5Cとした。これら以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を得た。

[0045] [評価]

実施例及び比較例で得られた電池について、50%の充放電を150サイクル繰り返した。充放電条件は、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.7V、充放電レート0.

2Cとした。150サイクルの充放電の途中、充放電を100サイクル繰り返した電池について、該電池から負極を取り出し、これをジメチルカーボネートで十分に洗浄した。負極の縦断面を切り出し、その面についてEDX装置(EDAX製のPegasus system)を用いて、負極活物質層中のシリコンの量に対するフッ素の量の重量比を求めた。測定対象視野は $15\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ の矩形領域とした。測定箇所は $N=3$ とした。更にEDX装置を用いて、活物質層の元素マッピングを行い、フッ素原子が25重量%以上存在する領域とシリコン原子が50%以上存在する領域との比率(前者/後者)を求めた。測定視野は $15\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ の矩形領域とした。測定箇所は $N=3$ とした。それらの結果を以下の表1に示す。なお、EDX装置による測定条件は以下のとおりである。

- ・加速電圧 5kV
- ・測定対象元素 C、O、F、Cu、Si、P
(これらの元素の合計を100重量%とする)
- ・解像度 512×400
- ・フレーム 64
- ・ドリフト補正 オン

[0046] また、(a)初回充電を行う前の負極、(b)100サイクル充放電した電池から取り出した負極、及び(c)150サイクル充放電した電池から取り出した負極について、それらの活物質層の断面の反射電子像を撮影し、シリコン粒子における変性物の発生の有無、シリコン粒子表面の銅の被覆状態、シリコン粒子の微粉化の有無を観察した。それらの結果を図2(a)ないし(c)に示す。

[0047] 前記の測定とは別に、実施例及び比較例で得られた電池について、100サイクル目の容量維持率を測定した。容量維持率は、100サイクル目の放電容量を測定し、その値を初期放電容量で除し、100を乗じて算出した。充電条件は0.5C、4.2Vで、定電流・定電圧とした。放電条件は0.5C、2.7Vで、定電流とした。但し、1サイクル目の放電は0.05Cとし、2~4サイクル目の充放電は0.1C、5~7サイクル目の充放電は0.5C、8~10サイクル目の充放電は1Cとした。その結果を表1に示す。

[0048] [表1]

| | 負極の酸洗浄 | 非水溶媒 (体積%) | 初回充電レート | シリコンに対するフッ素の重量比 (重量%) | フッ素が2.5重量%以上存在する領域とシリコンが5.0%以上存在する領域との比率 | 100サイクル容量維持率 (%) |
|-------|--------|-------------------|---------|-----------------------|--|------------------|
| 実施例 1 | あり | F-EC 25 DEC 75 | 0.01C | 10 | 0.23 | 92 |
| 比較例 1 | なし | EC 50 DEC 50 | 0.5C | 3 | 0.02 | 83 |
| 比較例 2 | なし | F-EC 25 DEC 75 | 0.5C | 34 | 0.57 | 90 |

[0049] 表1に示す結果から明らかなように、実施例1の電池は、比較例の電池に比べて100サイクル後の容量維持率が高く、サイクル特性に優れていることが判る。

[0050] また、図2(a)に示すように、初回充電を行う前の負極においては、シリコンの粒子の周囲を銅が被覆している。100サイクル後の図2(b)では、シリコンの粒子の表面近傍に、充放電に悪影響を与えるシリコン変性物と考えられる黒色の斑点状に生成しているが、その量は僅かである。また、シリコンの粒子は微粉化していない。更に、シリコンの粒子の表面を被覆している銅は、やや分断された状態になっているが、被覆状態自体は保たれている。150サイクル後の図2(c)では、黒色の斑点の生成が図2(b)よりも進行しているものの、シリコンの状態のままの部位の方が多い。またシリコンの粒子は微粉化していない。更に、シリコンの粒子の表面を被覆している銅は、図2(b)よりも分断されているが、シリコンの粒子の表面を被覆している状態は保たれている。

産業上の利用可能性

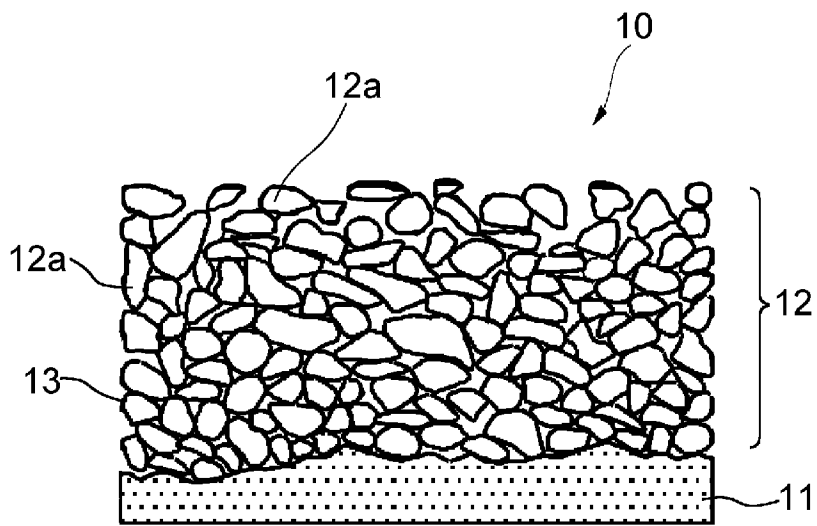
[0051] 以上、詳述したとおり、本発明によれば、充放電を繰り返しても、シリコンからなる活物質の変質や微粉化が防止される。その結果、本発明の二次電池はサイクル特性に優れたものとなる。また本発明の製造方法によれば、サイクル特性に優れた電池を効率よく製造できる。

請求の範囲

- [1] シリコンを活物質として用いた負極を備え、且つフッ素含有溶媒を含む非水溶媒を用いた非水電解液二次電池であって、
前記電池に対して電池容量の50%以上の充放電を少なくとも100回行った後に該電池から取り出された負極の活物質層に含まれるシリコンに対する、同活物質層に含まれるフッ素の量が5~30重量%となるように構成されていることを特徴とする非水電解液二次電池。
- [2] 電池から取り出された前記負極の活物質層の元素マッピングにおいて、フッ素原子が25重量%以上存在する領域とシリコン原子が50%以上存在する領域との比率(前者/後者)が0.05~0.5である請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池。
- [3] 前記フッ素含有溶媒が、フッ素化環状カーボネートである請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池。
- [4] 前記活物質がシリコンの粒子からなり、電池から取り出された前記負極の活物質層に含まれるシリコンの粒子の平均粒径 D_{50} が0.3~4 μm である請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池。
- [5] 前記粒子の表面の少なくとも一部がリチウム化合物の形成能の低い金属材料で被覆されていると共に、該金属材料で被覆された該粒子どうしの間隙が形成されている請求の範囲第4項記載の非水電解液二次電池。
- [6] 前記金属材料が、pH7超のめっき浴を用いた電解めっきによる析出によって前記粒子の表面の少なくとも一部を被覆しており、
前記負極が、前記電解めっき後に酸洗浄されて製造されたものである請求の範囲第5項記載の非水電解液二次電池。
- [7] 初回充電が、0.005~0.03Cの低レートで行われたものである請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池。
- [8] シリコンからなる活物質の粒子を含むスラリーを集電体上に塗布して形成された塗膜に対して、pH7超のめっき浴を用いた電解めっきを行い、該粒子の表面の少なくとも一部に銅を析出させ該粒子を被覆した後に、酸洗浄を行って負極を製造し、
製造された前記負極を、正極、セパレータ及びフッ素含有溶媒を含む非水電解液

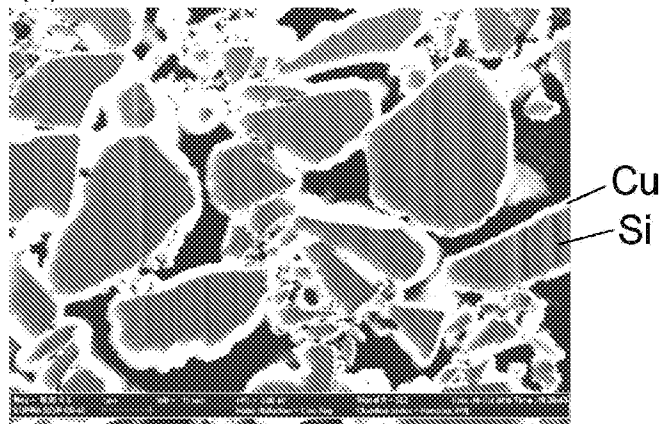
と共に用いて非水電解液二次電池を組み立て、
組み立てられた前記二次電池の初回充電を、0.005～0.03Cの低レートで行うこ
とを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

[図1]

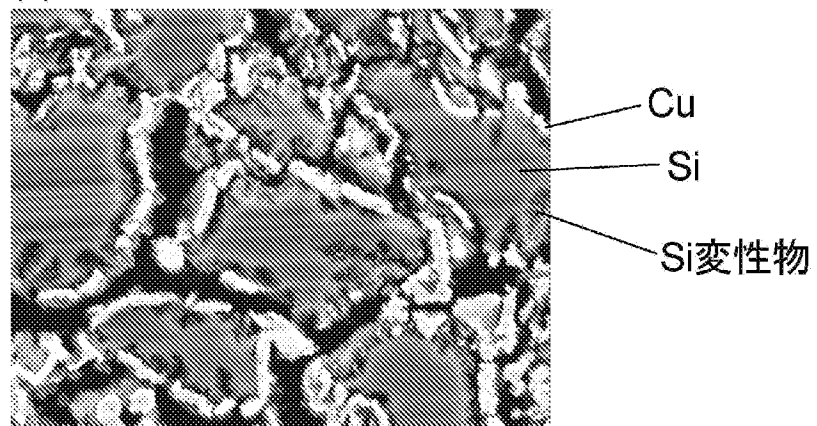


[図2]

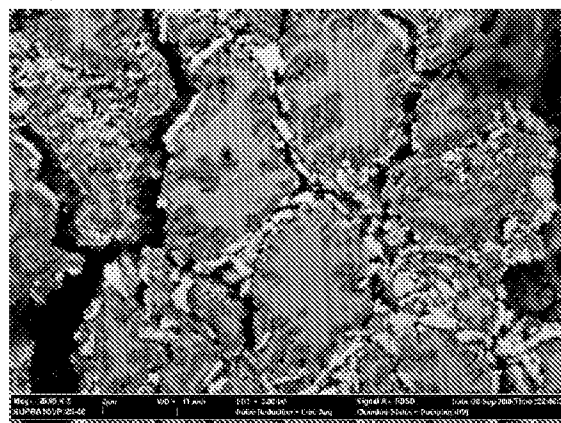
(a) 充電前



(b) 100サイクル後



(c) 150サイクル後



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/40(2006.01) i, H01M4/02(2006.01) i, H01M4/04(2006.01) i, H01M4/38(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/00-4/62, 10/36-10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2007 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2007 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2007 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-------------|--|-----------------------|
| X Y A | JP 2007-42329 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 15 February, 2007 (15.02.07), Full text (Family: none) | 1-3, 7 4-6 8 |
| X Y A | JP 2006-86058 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 March, 2006 (30.03.06), Full text & EP 1806806 A1 | 1-3, 7 4-6 8 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
29 November, 2007 (29.11.07)

Date of mailing of the international search report
11 December, 2007 (11.12.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069812

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y A | JP 2005-63767 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 10 March, 2005 (10.03.05), Claims 1, 3 to 5; Par. Nos. [0068] to [0069] & EP 1566855 A1 & EP 1617497 A1 | 4-6 1-3, 7, 8 |
| A | JP 2007-27102 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 01 February, 2007 (01.02.07), (Family: none) | 1-8 |

| | | | |
|---|--|--|---------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/40(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i | | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/00-4/62, 10/36-10/40 | | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年 | | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 | |
| X Y A | JP 2007-42329 A (三井化学株式会社) 2007. 2. 15, 全文 (ファミリーなし) | 1-3, 7 4-6 8 | |
| X Y A | JP 2006-86058 A (三菱化学株式会社) 2006. 03. 30, 全文 & EP 1806806 A1 | 1-3, 7 4-6 8 | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 | |
| 国際調査を完了した日 29. 11. 2007 | | 国際調査報告の発送日 11. 12. 2007 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 高木 正博 | 4 X 9 5 4 1 |
| | | 電話番号 03-3581-1101 内線 3477 | |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y A | JP 2005-63767 A (三井金属鉱業株式会社) 2005. 03. 10, [請求項 1], [請求項 3]-[請求項 5], [0068]-[0069] & EP 1566855 A1 & EP 1617497 A1 | 4-6 1-3, 7, 8 |
| A | JP 2007-27102 A (三井金属鉱業株式会社) 2007. 02. 01 (ファミリーなし) | 1-8 |