

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6295200号
(P6295200)

(45) 発行日 平成30年3月14日(2018.3.14)

(24) 登録日 平成30年2月23日(2018.2.23)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/139	(2010.01)	HO 1 M	4/139	
HO 1 M	4/48	(2010.01)	HO 1 M	4/48	
HO 1 M	4/66	(2006.01)	HO 1 M	4/66	A

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-537204 (P2014-537204)	(73) 特許権者	390010227 株式会社三五 愛知県みよし市福田町宮下1番1
(86) (22) 出願日	平成26年3月7日(2014.3.7)	(74) 代理人	100108671 弁理士 西 義之
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/056004	(72) 発明者	伊豆原 浩一 愛知県みよし市三好町八和田山5番地35 株式会社三五八和田山工場内
(87) 国際公開番号	W02014/136946	(72) 発明者	大福 誠 愛知県みよし市三好町八和田山5番地35 株式会社三五八和田山工場内
(87) 国際公開日	平成26年9月12日(2014.9.12)	(72) 発明者	大内 俊輔 愛知県みよし市三好町八和田山5番地35 株式会社三五八和田山工場内
審査請求日	平成29年2月1日(2017.2.1)		
(31) 優先権主張番号	特願2013-47306 (P2013-47306)		
(32) 優先日	平成25年3月8日(2013.3.8)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

鉄箔又は鉄基合金箔の表面にレーザービームを照射して走査することにより該鉄箔又は鉄基合金箔表面を熱処理して凹曲面形状の窪みを有する鉄箔又は鉄基合金箔からなり、該鉄箔又は鉄基合金箔の表層部の表面がリチウム二次電池用電解液と接触する表面である負極材料を形成することを特徴とするリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項2】

該窪みは、孔又は溝であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項3】

該鉄箔又は鉄基合金箔は、負極集電体を兼ねていることを特徴とする請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項4】

該鉄箔又は鉄基合金箔の厚みが5 μm ~ 20 μmであり、該凹曲面形状の窪みの縁部の平面から該窪みの最低部までの深さが0.5 μm ~ 2.5 μmであることを特徴とする請求項1 ~ 3のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用負極材料の製造方法、並びに該負極材料を用いたリチウ

ム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電気自動車などの車両のモータ駆動用電源として、高性能な二次電池の開発が進んでいる。モータ駆動用の二次電池としては、特に高容量であることやサイクル特性に優れていることが求められる。このため、高い理論エネルギーを有するリチウムイオン二次電池の改良が活発に行われている。

【0003】

従来、リチウムイオン二次電池の負極材料としては、炭素系材料、黒鉛系材料、 CoO 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 などの酸化物系材料、 Ge_3N_4 、 Zn_3N_2 、 Cu_3N などの金属窒化物系材料、 Mg_2Si 、 CrSi_2 、 NiSi などのLi-Si-M系材料、Li金属又はLi合金が知られているが、実用的には主に炭素系材料及び黒鉛系材料が用いられていた。その他に、 Cr_4C 、 VC_2 、 Fe_2C 、 FeC 等の金属炭化物を負極材料とする非水電解質二次電池も知られている（特許文献1）が、その試験セルの放電容量は比較例の黒鉛負極材料の場合の350mAh/gに比べて500mAh/g程度であり、高容量化は困難である。

【0004】

炭素系材料及び黒鉛系材料等のインターカレーション材料に代わり、更なる高容量化、高エネルギー密度化が可能な材料としてLiと合金化するSn、Siやこれらの合金系負極材料が注目されている（非特許文献1）。

【0005】

さらに、負極活物質として、 Fe_2O_3 等の鉄酸化物は、インターカレーション材料とは異なり、コンバージョン型（分解・再生型）の充放電反応を行い、例えば、 Fe_2O_3 の場合、式； $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Fe}$ で示されるように、充電時にLiイオンを吸蔵すると還元を伴って分解し、鉄（Fe）と酸化リチウム（ Li_2O ）が生成し、放電時にLiイオンが脱離すると鉄酸化物（ Fe_2O_3 ）が再生することが報告されている。このようなコンバージョン型負極活物質として、粗面を備えた導電性基体の粗面上に鉄酸化物膜を設けた負極を用いるリチウム二次電池（特許文献2）や、粒径が1～20 μm で結晶子サイズが600以下の鉄酸化物粉末を用いるリチウム二次電池（特許文献3）に関して特許出願がなされている。

【0006】

通常、負極活物質は導電助剤やバインダと混合して負極集電体に塗布して用いられる。集電体としては、アルミニウム、チタン、銅、鉄、ステンレス鋼などが用いられる。リチウム箔又はリチウム合金箔を負極活物質として使用したリチウム電池において、前記リチウム箔又は前記リチウム合金箔が直接接触するステンレス鋼などの金属集電板の主表面がレーザー加工により径20～100 μm 、高低差0.5 μm ～5 μm 程度のクレータ状のスポットを形成して粗面化されていることを特徴とするリチウム電池に関して特許出願がなされている（特許文献4）が、粗面化は集電板とリチウム箔の密着性を高めるために設けられるものである。

【0007】

なお、レーザーによって各種材料の表面に文字や図柄、模様を刻む加工としてレーザーマーキングが行われている。例えば、Tiやステンレス鋼の表面に20～80 μm のスポット径のYVO₄レーザーを照射して耐久性、美的外観に優れた装飾品を形成する表面処理方法（特許文献5）が知られているが、この方法は、化学反応などの機能性を持つ表層部を形成するものではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平10-50299号（特許第3048953号）公報

【特許文献2】特開2011-129344号公報

【特許文献3】特開2011-29139号公報

10

20

30

40

50

【特許文献4】特開2005-158397号公報

【特許文献5】特開2003-138384号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】境 哲男「次世代リチウムイオン電池用合金系負極の開発とナノ材料技術」、電気製鋼、第77巻、4号、301～309頁(2006年12月)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従来のリチウムイオン二次電池は主に炭素系や黒鉛系材料を負極活物質として使用し、炭酸エチレンとジアルキル炭酸エステルを混合した溶媒に LiPF_6 を溶解した電解液を用いているが、炭素系材料のインターカレーション電圧は $0.05 \sim 0.25\text{V}$ と低い。また、炭素系や黒鉛系材料を負極活物質とするリチウムイオン二次電池は、初回の充電により負極表面にSEI(Solid Electrolyte Interphase)と呼ばれる数nm程度の厚さの皮膜が形成されるために初回不可逆容量が大きくなる。また、炭素系や黒鉛系材料では過充放電等によってLi金属の析出が起こり発火しやすい。さらに、炭素系や黒鉛系材料に代わる Fe_2O_3 は、理論容量が 1008mAh/g であり、極めて高容量な材料であるが、コンバージョン反応を利用した場合、不可逆容量が極めて大きく、耐久性に劣ることが報告されている。

10

【0011】

炭素系や黒鉛系材料では更なる高容量化は困難であるため、Sn, Siやこれらの合金系材料を負極活物質としたリチウムイオン二次電池が提案されているが、Sn, Siやこれらの合金系材料を負極活物質の場合、高容量が得られ、かつ従来の導電助剤やバインダを用いた電極作成プロセスが不要になる利点はあるが、これらの金属は、Liの吸蔵、放出により体積変化が大きいため、充放電の繰り返しにより微粉化し、サイクル特性が劣化し、長寿命化が困難である。したがって、合金系材料を負極活物質とした場合は、高容量を保持しつつ耐久性を向上させることが課題となっていた。リチウム二次電池のエネルギー密度の向上には、正極及び負極の高容量化と高作動電圧化が必要であり、炭酸エチレン以外の溶媒を用いた難燃性及び耐酸化性を有する新規な電解液の開発も進められている。

20

【0012】

本発明は、従来の負極材料とは異なる材料を用いて、充放電の可逆性向上を図った高容量のリチウム二次電池を安価に提供し、また従来使用されている電解液を用いても発火や過熱などの危険性が小さいリチウム二次電池を提供することを課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、従来、集電体として用いられていた鉄箔又は鉄基合金箔の表面にレーザービームを照射し表層部に孔や溝などの微小な凹曲面形状の窪みを形成した鉄箔又は鉄基合金箔の表面をリチウム二次電池用電解液と直接接触させてリチウム二次電池を構成すれば、従来のように活物質層を集電体表面に塗布した負極を用いずに、高容量と充放電特性に優れたリチウム二次電池を提供できることを見出した。

40

【0014】

すなわち、本発明は、(1)鉄箔又は鉄基合金箔の表面にレーザービームを照射して走査することにより該鉄箔又は鉄基合金箔表面を熱処理して凹曲面形状の窪みを有する鉄箔又は鉄基合金箔からなり、該鉄箔又は鉄基合金箔の表層部の表面がリチウム二次電池用電解液と接触する表面である負極材料を形成することを特徴とするリチウム二次電池用負極材料の製造方法、である。

【0015】

また、本発明は、(2)該窪みは、孔又は溝であることを特徴とする上記(1)のリチウム二次電池用負極材料の製造方法、である。また、本発明は、(3)該鉄箔又は鉄基合金箔は、負極集電体を兼ねていることを特徴とする上記(1)又は(2)のリチウム二次

50

電池用負極材料の製造方法、である。

【0016】

また、本発明は、(4)該鉄箔又は鉄基合金箔の厚みが $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ であり、該凹曲面形状の窪みの縁部の平面から該窪みの最低部までの深さが $0.5\mu\text{m} \sim 2.5\mu\text{m}$ であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかのリチウム二次電池用負極材料の製造方法、である。

【0017】

図1に、従来例の代表的なリチウム二次電池の構造と対比して本発明の製造方法で得られた負極材料を用いたリチウム二次電池の断面構造を模式的に示す。リチウム電池は、通常、正極集電体1と正極活物質2からなる正極と、電解液3、セパレータ4、負極活物質5と負極集電体6からなる負極から構成されるが、本発明の製造方法で得られた負極材料はその表面に負極活物質層5を塗布により形成する必要がない。本発明の製造方法で得られた負極材料を用いたリチウム二次電池は、従来例の集電体と同程度の厚みの鉄箔又は鉄基合金箔だけで負極7を構成している。この負極7を用いると、充電によって電解液と負極の鉄箔又は鉄基合金箔の表層部の反応が進行して、図1のTEM観察像に示すように、負極と電解液との界面に化合物層が生成する。

【0018】

炭素材料を負極活物質とするリチウムイオン二次電池は、非水電解質中で初充電を行った場合、電解質中の溶媒が還元されて、負極活物質表面にはSEIと呼ばれる皮膜が形成されることが知られている。このSEIは、 Li_2O や Li_2CO_3 、 LiF 等のリチウム化合物からなるパシベーション膜であり、リチウム化合物の形成に消費されたリチウムイオンは充電容量には寄与できず、初回充電時の不可逆容量、すなわち充電容量と放電容量との差が増大することになる。この不可逆容量はSEIの形成量が多いほど大きくなる。このため、負極表面に形成されるSEIの量はなるべく少なくするのが望ましいとされる。

【0019】

本発明において、レーザービームの照射により形成された表層部を有する鉄箔又は鉄基合金箔を負極材料として用いて充放電の可逆性向上と高容量が得られる原因は明確に解析されてはいないが、充電した後の負極と電解液との界面のTEM観察結果から推定して、従来のLiのインターカレーション現象やSiやSn系活物質のようなLiイオンの合金化反応とは異なり、電解液と直接接触している負極表面が充電の際に電解液と化学反応して厚いLi化合物層が形成される現象によるものと考えられる。この化学反応は、熱処理により改質された結晶粒や生成した Fe_3O_4 ナノ粒子が関与して表層部が強い還元力と低電位をもたらすとともに触媒的な作用を生じるためであろうと推測される。このように、炭素材料を負極活物質としていない本発明の製造方法で得られた負極材料の表面と電解液との界面に形成されるLi化合物層は充放電特性に及ぼす優れた機能やTEM観察結果からみて、従来のSEI膜とは本質的に相違するものと考えられる。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、レーザービームの走査により凹曲面形状の窪みが形成された表層部を有する構造の鉄箔又は鉄基合金箔を負極材料として用いることにより、充放電特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。また、集電体を兼ねさせて鉄箔又は鉄基合金の持つ集電体としての機能、耐食性、耐熱性を併せて有するリチウムイオン二次電池を提供することができる。また、集電体のみでの負極を実現できるので、集電体表面に活物質層を形成するための負極活物質の混練、塗布、乾燥等の工程が不要になるので、製造プロセスが簡単で、コスト低減が可能となる。さらに、原理的に過充放電などによるLi金属の析出が起こり難く発火し難くなるので、安全で大容量の二次電池が実現可能になるなどの顕著な効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】従来例と本発明の製造方法で得られた負極材料を用いたリチウム二次電池の構造を対比して示す断面模式図である。

【図2】ステンレス鋼箔の表面にレーザービーム照射によりドット状に孔を規則的に配列して形成した場合のSIM像を示す図面代用写真である。

【図3】本発明の製造方法で得られた負極材料の表層部の一例である浅いクレーター状の孔の断面構造を示す模式図である。

【図4】実験1でレーザー熱処理したステンレス鋼箔表面のSIM像を示す図面代用写真である。

【図5】実験1の試験セルの初回充電後の負極と電解液界面の断面TEM観察像(倍率80万倍)を示す図面代用写真である。

10

【図6】実験1の試験セルの初回充電特性を示すグラフである。

【図7】実験2の試験セルの初回放電後の負極と電解液界面の断面TEM観察像(倍率24万倍)を示す図面代用写真である。

【図8】実験2の試験セルの初回充放電特性を示すグラフである。

【図9】実施例1のフルセルの充放電特性を示すグラフである。

【図10】実験2でレーザー熱処理した電磁軟鉄箔表面のSIM像を示す図面代用写真である。

【図11】実験3の試験セルの充放電特性を示すグラフである。

【図12】実施例2のフルセルの充放電特性を示すグラフである。

【図13】実験3でレーザー熱処理した炭素鋼箔表面の光学顕微鏡像を示す図面代用写真である。

20

【図14】実験3の試験セルの充放電特性を示すグラフである。

【図15】実施例3のフルセルの充放電特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下に、本発明の負極材料の製造方法及び得られた負極材料について、詳細に説明する。本発明の製造方法で得られた負極材料は、鉄箔又は鉄基合金箔の表面にレーザービームを走査することにより表層部の結晶を熱処理により改質して形成される。この鉄箔又は鉄基合金箔は負極集電体を兼ねることができる。

【0023】

30

本発明の製造方法において負極材料として用いる鉄箔は、JIS C 2504に規定される電磁軟鉄などの純鉄箔、JIS G 3141に規定される炭素鋼箔などが用いられる。電磁軟鉄の規格には、SUY-0からSUY-3の4種がある。化学組成は、質量%で、いずれも、C:0.03%以下、Mn:0.50%以下、Si:0.20%以下、残部Feおよび不可避の不純物である。炭素鋼のSPCCは最も一般的な冷間圧延鋼であり、化学組成は、質量%で、C:0.15%以下、Mn:0.60%以下、P:0.100%以下、S:0.035%以下、残部Feおよび不可避の不純物である。一般に、鉄含有量が50重量%以上の合金は鉄合金又は鉄基合と呼ばれることがある。ステンレス鋼も鉄基合金に含まれる。本明細書において、「鉄基合金」は、そのような意味で使用する。鉄基合金箔としては、鉄ニッケル合金、鉄クロム合金、鉄モリブデン合金などの鉄を主体とした合金、ステンレス鋼、低合金鋼等が挙げられる。

40

【0024】

ステンレス鋼としては、JIS G 4305:2005「冷間圧延ステンレス鋼板及び鋼帯」に規定されるオーステナイト系(SUS304,SUS304-L,SUS302,SUS301,SUS310S,SUS321,SUS316,SUS316-Lなど)、フェライト系(SUS430,SUS434など)、マルテンサイト系(SUS410S,SUS420J2など)、析出硬化系(SUS631,ASL-350など)ステンレス鋼箔など、いずれの鋼種のステンレス鋼箔でも使用できる。

【0025】

鉄箔又は鉄基合金箔の厚みについては特に限定されず、1mm程度以下であれば差し支えないが、従来集電体として用いられている5 μ m~100 μ m程度であればより好ましく

50

、実用的には5 ~ 20 μm がさらに好ましい。

【0026】

レーザーの種類には、 CO_2 レーザー、Arレーザー、又はエキシマレーザーなどの各種気体レーザーや、YAGレーザー、YLFレーザー 又は YVO_4 レーザーなどの各種固体レーザーがあるが、 YVO_4 レーザーは、シングルモード発振が可能なので、ビーム径を極小に調整するため、及び高精度かつ微細な周期的に配列したドットや溝を形成するには有利である。

【0027】

ステンレス鋼などの金属材料の表層部にレーザービームを照射して文字や模様などを形成する手段としてレーザーマーカが知られている。レーザーマーカ自体は、レーザー光を使って物質表層部の一部を蒸発させたり、傷を付けたり、熱的又は化学的に変成させたりする加工方法であり、本発明の製造方法において熱処理による表層部の改質もこのような市販のレーザーマーカ装置をそのまま使用して熱処理することができる。

10

【0028】

本発明の場合、レーザービームの照射によって鉄箔又は鉄基合金箔箔を溶融貫通するほどの深い窪みを形成する必要はないので、弱い熱加工に適する波長532 nmの YVO_4 /SHGレーザーが好ましい。吸収率の高いSHGレーザーを極限まで絞り込むことでパワー密度を大幅にアップして効率の良い熱処理ができる。

【0029】

鉄箔又は鉄基合金箔の表層部が熱処理されるように、レーザー光の照射条件を調整するとともに、レーザービームを照射して走査することにより、規則的に配列した孔形状や溝形状などの凹曲面形状の窪みを形成することが好ましいが、凹曲面形状の窪みの2次元平面のパターンは特に限定されない。凹曲面形状の窪みは浅いクレータ状の孔に限らず、浅い樋状の溝等でもよい。レーザービームを照射する雰囲気は限定されないが、生産性からは大気中でのよい。

20

【0030】

ステンレス鋼の場合は、他の鉄箔又は鉄基合金箔と異なり、その表面には通常1 ~ 3 nm程度の厚さの酸化クロム膜とFe, Cr水酸化物膜からなる構造の不動態皮膜が生成しているが、レーザーマーカ機のレーザービーム照射によってステンレス鋼の表層部が瞬間的に加熱されて融解することにより融解しなかった凹曲面形状の窪みの縁部を除いて不動態皮膜は除去される。

30

【0031】

図2は、ステンレス鋼箔の表面にレーザービーム照射によりドット状に孔を規則的に配列して形成した場合のSIM像を示す。図3は、1個の孔の断面を示す模式図である。図3に示すように、凹曲面形状の窪みとして、浅いクレータ状の孔をステンレス鋼箔表面に配列した場合について見れば、レーザー熱処理によりステンレス鋼1の表層部が瞬間的に溶融して変形し、縁部2と傾斜部3を持つ浅いクレータ状の孔が形成される。その際に、ステンレス鋼1の表層部が熱処理されて、孔の表面の主にクロム酸化物からなる不動態皮膜が除去され、ステンレス鋼基材の結晶面が露出するとともに、孔が形成される際に、縁部2から孔の底にかけて冷却速度が遅くなり、縁部2から底にかけての傾斜部3の表面に Fe_3O_4 のナノ粒子が生成しているものと推測される。また、凹曲面形状の窪みが形成されることにより平滑面と比べて負極の表面積が拡大すること、電池容量を大きくするのに寄与する。

40

【0032】

図3に示すとおり、ステンレス鋼箔の表面Sから僅かに盛り上がって形成された縁部2の平面から窪みの最底部までの深さD2は、特に限定されず、最大でステンレス鋼箔を貫通しない程度であればよいが、ステンレス鋼箔の厚みが実用的な5 ~ 20 μm の場合、約0.5 ~ 2.5 μm 程度が好ましい。深さは、レーザー顕微鏡にて測定できる。深さD2が2.5 μm 程度となる熱処理時間で熱処理による表層部の改質の効果は得られるので、深さD2が2.5 μm を越えて深くなるようにレーザービームを照射しなくてもよい。ド

50

ット形状に照射する場合は、隣接するドット間隔はできるだけ詰めて形成した方が望ましいが、レーザーマーカ機の印字分解能を考慮すれば、図3に示すドットの直径D1を約5~20μm程度とすることが好ましい。溝を形成する場合も隣接する溝の間隔はドットの場合と同様でよい。

【0033】

本発明の製造方法で得られた負極材料は、リチウム二次電池用の構成要素として用いる。すなわち、本発明の製造方法で得られた負極材料からなる負極と、リチウム化合物を活性物質とする正極と、この正負極間に配置される電解液と、正負極間を隔離するセパレータと、からリチウム二次電池を形成することができる。電解液の有機溶媒と電解質、正極、セパレータ、並びにこの二次電池を構成する外容器の構造や大きさ等については、特に制限はなく、従来公知のものを用いることができる。本発明の製造方法で得られた負極材料は、負極集電体を兼ねることができるので、別途集電体を用いる必要はないが、導電性を高めるために、鉄箔又は鉄基合金箔の電解液と接触する面と反対側は銅やアルミニウム等の導電性箔との積層体や銅やアルミニウム等の被膜を付着させたものでもよい。

10

【0034】

前記正極集電体は、例えば、アルミニウム、ニッケル又はステンレス鋼などでよい。正極活性物質は、リチウム酸化物、リチウムと遷移金属とを含む複合酸化物、リチウム硫化物、リチウムを含む層間化合物、リチウムリン酸化合物などでよい。

【0035】

セパレータは、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)などのポリオレフィン製の多孔質膜、セラミック製の多孔質膜でよい。

20

【0036】

非水有機溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートが好適である。電解液の難燃性を向上させるためにフルオロエーテルを用いてもよい。非水有機溶媒は有機珪素化合物などの添加剤を含有してもよい。

【0037】

電解質塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化ヒ酸リチウム(LiAsF₆)、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム(LiN(C₂F₅SO₂)₂)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム(LiN(CF₃SO₂)₂)、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド(LiC(CF₃SO₂)₃)、塩化リチウム(LiCl)あるいは臭化リチウム(LiBr)などが挙げられる。また、イオン液体を用いてもよい。ゲル状の電解質を用いてもよい。

30

【0038】

本発明の製造方法で得られた負極材料を用いたリチウム二次電池を初回充電した際の電解液と負極との界面の生成物をTEM観察すると、数十nm~100nm程度の厚い化合物層が形成されていることが分かる。充電・放電状態のXPS深さ方向分析によれば、満充電状態で負極表面に主にLi₂O₃が存在し、その他にLiの水酸化物、炭酸化物、フッ化物、リン酸化物が混在して数十nm~100nm程度の厚さの層が形成されLiが吸蔵されているものと推定される。このLi化合物層は放電により薄くなり、完全放電状態では大部分が消失しているため、従来の炭素系や黒鉛系材料の負極表面に形成されるSEIとは異なり可逆反応が進行するものと推定される。

40

【0039】

以下、本発明を実験及び実施例に基づいて詳細に説明する。なお、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[実験1]

【0040】

本発明の製造方法で得られた負極材料を用いる試験セルを作製して充電状態を確認した

50

。厚さ1mmのSUS316ステンレス鋼箔（新日鉄住金ステンレス社製NSSC TP-316）を一辺が40mmの正形状に打ち抜いて負極材料を用意した。ステンレス鋼箔表面の不動態被膜はそのままとした。レーザー装置としてレーザーマーカ―MD-T1010（株式会社キーエンス製）を使用した。波長532nm、平均出力4W、印字速度最大12000mm/sのYVO4レーザーを用い、出力を4w×25%、スキャン速度を1600mm/s、周波数80KHzで、ステンレス鋼箔表面に垂直方向から縦横規則的に走査してレーザー光を照射して熱処理し、クレーター状の浅い孔を縦横規則的に開けた。全面のドット加工に要した時間は72秒であった。クレーター状の孔の直径D1は約15μm、深さD2は約1.0μmであった。深さD2はレーザー顕微鏡VKシリーズにて測定した。図4に、レーザービーム照射により熱処理されたステンレス鋼表面のSIM観察像を示す。

10

【0041】

上記の方法でレーザービームを照射して熱処理したステンレス鋼箔を直径16mmの円板状に打ち抜き、負極集電体を兼ねる負極として、その表面を電解液と接触させ、対極をリチウム金属として試験セル用のコイン電池を構成し、その充電特性を測定した。評価設備は、Solatron社製CELLTEST-8システム(1470E)を用いた。

【0042】

セパレータとして、ポリプロピレン-ポリエチレン-ポリプロピレン微孔質3層電池セパレータ（セルガード；登録商標）を用い、電解液は、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート=1：2（v/v%）とし、電解質は六フッ化リン酸リチウム、濃度は1mol/Lとした。充電条件は、恒温槽60とし、充電を10μAでCC充電、0V到達時点で終了した。

20

【0043】

初回充電した際の負極材料の表面をTEM観察すると、図5に示すように、負極（黒色部分）と電解液の界面に50nm程度の厚い化合物層（灰色部分）が形成されていることが分かる。図6に、この試験セルの初回充電特性を示す。充電容量は、192.6μAhであった。

【0044】

[実験2]

本発明の製造方法で得られた負極材料を用いる試験セルを作製して放電状態を確認した。レーザー出力を4w×30%としてステンレス鋼箔にレーザービーム照射して熱処理した。クレーター状の孔の直径D1は約20μm、深さD2は約1.5μmであった。深さD2はレーザー顕微鏡VKシリーズにて測定した。得られたステンレス鋼箔を負極として用いた以外は、実験1と同じ条件で試験セルを作成し、評価した。

30

【0045】

充放電条件は、恒温槽60とし、充電を10μAでCC充電、0V到達時点で終止、休止10分、放電を10μAでCC放電、2.5V到達時点で終止とした。初回放電した際の負極材料の表面をTEM観察すると、図7に示すように、実験1で負極（黒色部分）と電解液の界面に生成していた厚い化合物層は消失していることが分かる。図8に、この試験セルの初回充放電特性を示す。充電容量が555.0μAh、放電容量が483.9μAhと大きな容量が得られた。

40

【実施例1】

【0046】

実験2で作製した負極を用いてフルセルを作製した。ステンレス鋼からなる電池容器にセパレータを挟んで両側に正極としてコバルト酸リチウムを容量1.6mAh/cm₂となるように片面塗布したものをを用い、負極に実験2で作製したステンレス鋼箔を電解液と直接接触するように配置して、正極にアルミニウム集電体を接触させ、さらにアルミニウム集電体を電池容器に接触させた。負極材料は負極集電体を兼ねてそのまま電池容器に接触させた。セパレータ、電解液、及び電解質は実験1,2の試験セルと同じにした。

【0047】

充放電条件は、恒温槽25とし、充電を30μAでCC充電、充放電電圧4.3~2

50

．5 Vで充放電した。図9に、フルセルの充放電特性を示す。1サイクル目の充電容量が1467 μ A h、放電容量が1466 μ A h、2サイクル目の充電容量が1458 μ A h、放電容量が1441 μ A hであった。不可逆容量を大幅に低減でき、初回充放電効率はほぼ100%であった。

[実験3]

【0048】

実験1のステンレス鋼箔に代えて厚さ10 μ mの電磁軟鉄箔(SUYP JIS C 2504)を一辺が50mmの正方形に打ち抜いて負極材料を用意した。実験1と同じレーザー装置を用いて、出力を4w \times 25%、スキャン速度を1200mm/s、周波数80KHzで、実験1と同様にクレーター状の浅い孔を縦横規則的に開けた。全面のドット加工に要した時間は181秒であった。クレーター状の孔の直径D1は約15 μ m、深さD2は約1.2 μ mであった。図10に、レーザービーム照射により熱処理された電磁軟鉄箔表面のSEM観察像を示す。

10

【0049】

上記の方法で得られた電磁軟鉄箔を直径16mmの円板状に打ち抜き、負極集電体を兼ねる負極として、実験1及び実験2と同じ条件で、試験セルの作製と充放電容量の測定を行った。図11に、この試験セルの充放電結果を示す。1回目、2回目、3回目の充電容量は、それぞれ49 μ A h、26 μ A h、23 μ A hであり、放電容量は、それぞれ24 μ A h、21 μ A h、19 μ A hであった。

20

【実施例2】

【0050】

実験3で作製した負極を用いて、コバルト酸リチウムの容量3mAh/cm²とした以外は実施例1と同じ条件でフルセルを作製し、充放電特性を評価した。図12に、フルセルの充放電特性を示す。1回目、2回目、3回目の充電容量は、それぞれ4783 μ A h、3169 μ A h、2080 μ A hであり、放電容量は、それぞれ2608 μ A h、1882 μ A h、1268 μ A hであった。

[実験4]

【0051】

実験1のステンレス鋼箔に代えて厚さ1mmの冷間圧延鋼箔(SPCC JIS G 3141)を一辺が50mmの正方形に打ち抜いて負極材料を用意した。レーザー装置としてレーザーメーカーSUNX LP-Z250(パナソニック電気株式会社)を使用した。波長532nm、平均出力1W、印字速度最大12000mm/sのYAGレーザーを用い、レーザーパワー1w、スキャン速度120mm/s、印字パルス10 μ sで、実験1と同様にクレーター状の浅い孔を縦横規則的に開けた。クレーター状の孔の直径D1は約15 μ m、深さD2は約2 μ mであった。図13に、レーザービーム照射により熱処理された冷間圧延鋼箔表面の光学顕微鏡観察像を示す。

30

【0052】

上記の方法で得られた冷間圧延鋼箔を直径16mmの円板状に打ち抜き、負極集電体を兼ねる負極として、実験1～実験3と同じ条件で、試験セルの作製と充放電容量の測定を行った。図14に、この試験セルの充放電結果を示す。1回目の充電容量は、65 μ A h、放電容量は、43 μ A hであった。

40

【実施例3】

【0053】

実験4で作製した負極を用いて、コバルト酸リチウムの容量3mAh/cm²とした以外は実施例1と同じ条件でフルセルを作製し、充放電特性を評価した。図15に、フルセルの充放電特性を示す。1回目の充電容量は、2960 μ A h、放電容量は、1344 μ A hであった。

【産業上の利用可能性】

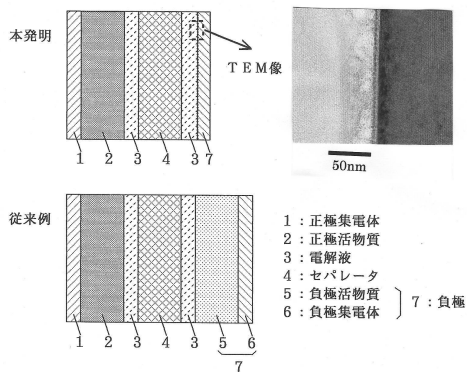
【0054】

本発明の製造方法で得られた負極材料は、一般的な鉄箔又は鉄基合金箔とレーザーマー

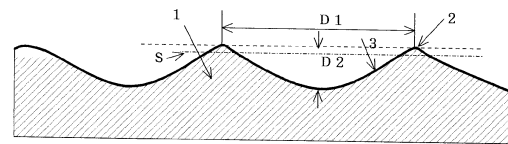
50

キングの技術を用いて容易に製作することができ、従来技術のような高価な活物質を負極表面に塗布する工程が不要であるから安価に製造でき、耐熱性にも優れ、リチウム二次電池の安全性や信頼性が向上し、高容量化を実現できる画期的な新規負極材料として利用されることが期待される。

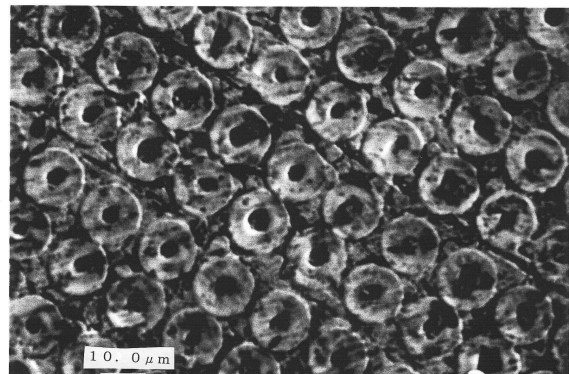
【図1】



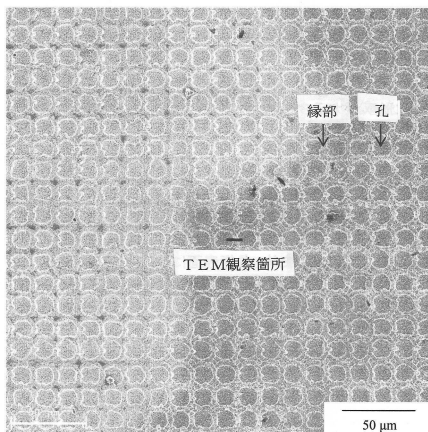
【図3】



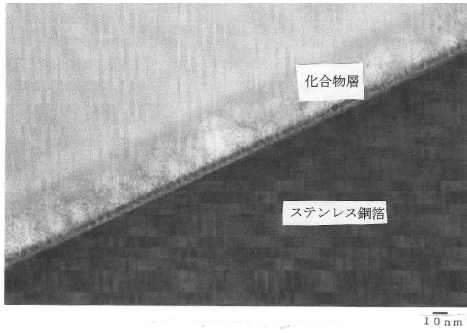
【図4】



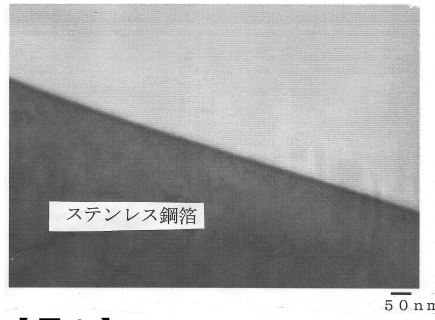
【図2】



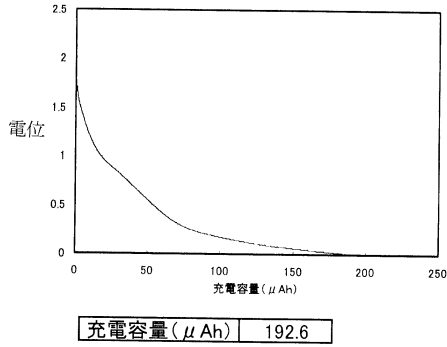
【図5】



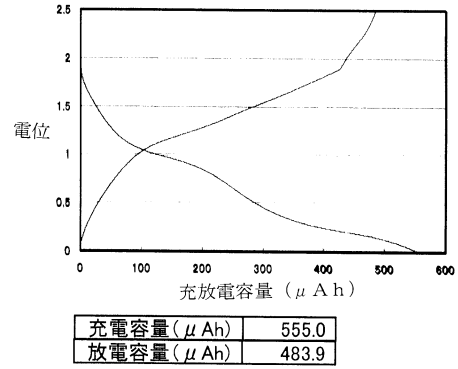
【図7】



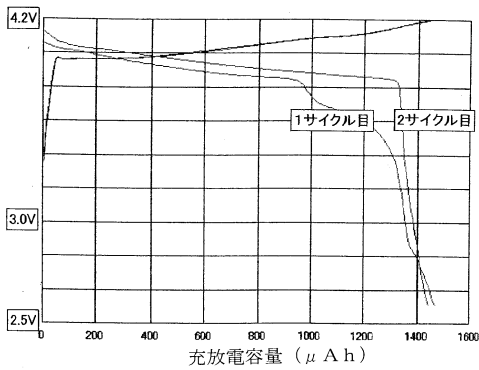
【図6】



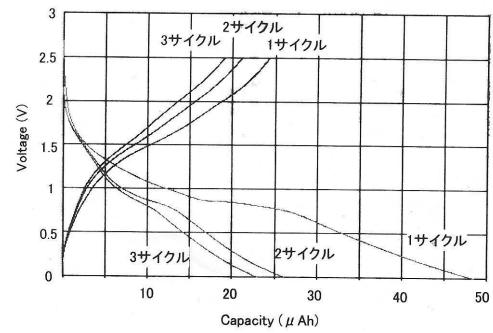
【図8】



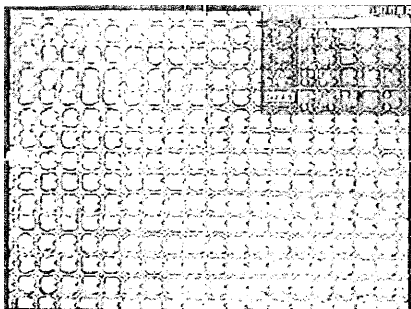
【図9】



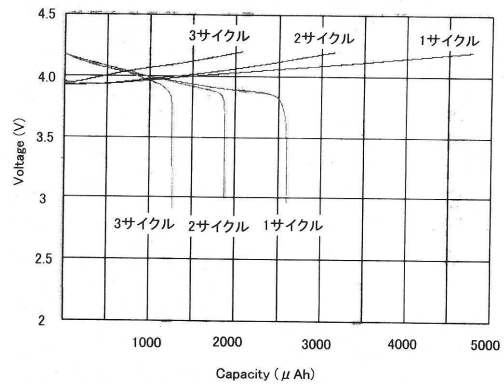
【図11】



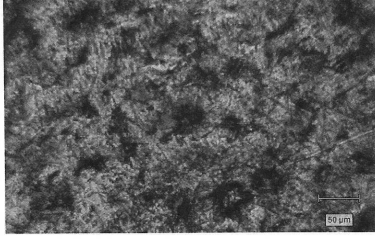
【図10】



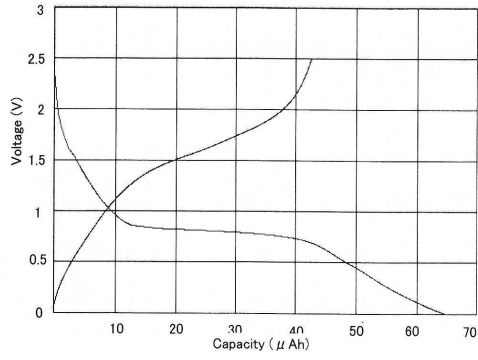
【図12】



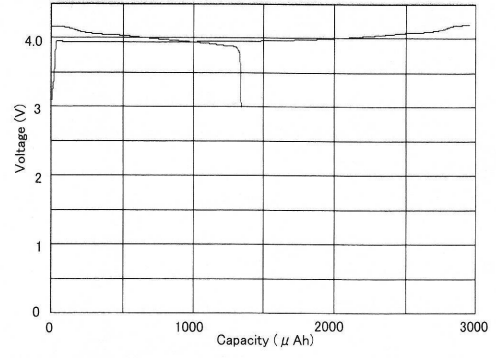
【 13 】



【 14 】



【 15 】



フロントページの続き

審査官 宮田 透

- (56)参考文献 特開2011-129344(JP,A)
特開2005-158397(JP,A)
特開2006-066696(JP,A)
特開2004-342519(JP,A)
国際公開第2003/092098(WO,A1)
S. GRUGEON et al., Combining Electrochemistry and Metallurgy for New Electrode Designs in Li-Ion Batteries, Chemistry of Materials, 2005年 9月 9日, Vol.17, No.20, p.5041-5047
L. DUPONT et al., Structure, texture and reactivity versus lithium of chromium-based oxides films as revealed by TEM investigations, Journal of Power Sources, 2007年 1月20日, Vol.164, No.2, pp.839-848

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/36 - 4/62
H01M 4/13 - 4/1399
H01M 4/64 - 4/84
H01M 10/05 - 10/0587