

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年9月12日(12.09.2014)



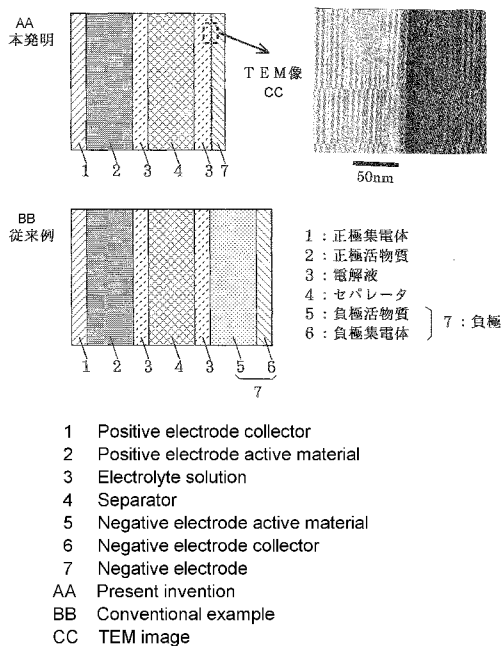
(10) 国際公開番号

WO 2014/136946 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056004
- (22) 国際出願日: 2014年3月7日(07.03.2014)
- (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 2013-047306 2013年3月8日(08.03.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社三五(SANGO CO., LTD.) [JP/JP];
〒4700294 愛知県みよし市福田町宮下1番1号
Aichi (JP).
- (72) 発明者: 伊豆原 浩一(IZUHARA Kouichi); 〒
4700224 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 Aichi (JP).
大福 誠(DAIFUKU Makoto); 〒4700224 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 Aichi (JP). 大内 俊輔(OUCHI
Shunsuke); 〒4700224 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
Aichi (JP).
- (74) 代理人: 西 義之(NISHI Yoshiyuki); 〒2350033 神
奈川県横浜市磯子区杉田1-17-1-704
西特許事務所 Kanagawa (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, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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,
IR, IS, JP, KE, KG, 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, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用負極材料及びその製造方法



(57) Abstract: [Problem] To provide a high-capacity lithium secondary battery that has improved reversibility of charging and discharging at low cost by using a negative electrode material that is different from conventional negative electrode materials. In addition, to provide a lithium secondary battery which is at a low risk of ignition, overheating or the like even in cases where a conventional electrolyte solution is used therein. [Solution] A negative electrode material for lithium secondary batteries, which is characterized by being formed of an iron foil or an iron-based alloy foil that has a concave recess which is formed by a heat treatment by means of laser beam irradiation, and which is also characterized in that the surface of a surface layer thereof is in contact with an electrolyte solution for lithium secondary batteries. A lithium secondary battery which is composed of a negative electrode that is formed of this negative electrode material, a positive electrode that contains a lithium compound as an active material, an electrolyte solution that is arranged between the positive electrode and the negative electrode, and a separator that separates the positive electrode and the negative electrode from each other.

(57) 要約: 【課題】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。【解決手段】レーザービーム照射により熱処理されて形成された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ことを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。この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、からなるリチウム二次電池。

WO 2014/136946 A1

明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池用負極材料及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池用負極材料、及び該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 $\text{Li}-\text{Si}-\text{M}$ 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 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ で結晶子サイズが $600 \text{ \AA}$ 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 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 、高低差 $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 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 $20 \sim 80 \mu\text{m}$ 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

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0.05～0.25V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。

[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ので、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。

[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。

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なくて、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。

[0014] すなわち、本発明は、（１）レーザービーム照射により熱処理されて形成された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ことを特徴とするリチウム二次電池用負極材料、である。

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、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）のリチウム二次電池用負極材料、である。

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、である。

[0015] また、本発明は、（５）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形成することを特徴とする上記（１）～（４）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。

[0016] また、本発明は、（６）上記（１）～（４）のいずれかに記載の負極材料からなる負極と、リチウム化合物を活物質とする正極と、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、からなるリチウム二次電池、である。

[0017] 図1に、従来例の代表的なりチウム二次電池の構造と対比して本発明の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り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負極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とともに、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SEM像を示す図面代用写真である。

[図3]本発明の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SEM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。

[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。

[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、本発明の負極材料について、詳細に説明する。本発明の負極材料は、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] 本発明の負極材料として用いる鉄箔は、JIS C2504に規定される電磁軟鉄などの純鉄箔、JIS G3141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金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。

[0024] ステンレス鋼としては、JIS G4305:2005「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 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度であればより好ましく、実用的には $5\sim 20\mu\text{m}$ 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。

[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 532nm 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ー状の孔に限らず、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よい。

[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（レーザービーム照射機）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。

[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SEM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、浅いクレーター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ー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Fe₃O₄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。

[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り形成された縁部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5～20 μm 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。

[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。

[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（ LiPF_6 ）、四フ

ッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化ヒ酸リチウム (LiAsF_6)、ビス(ペンタフルオロエタンスルホン)イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビス(トリフルオロメタンスルホン)イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホン)メチド ($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)、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。

[0038] 本発明の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 Li_2O_3 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ので、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。

[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。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15 μm 、深さD2は約1.0 μm 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SEM観察像を示す。

[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、ポリプロピレンーポリエチレンー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10 μA でCC充電、0V到達時点で終止した。

[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、192.6 μAh であった。

[0044] [実験2]

本発明の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20 μm 、深さD2は約1.5 μm 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。

[0045] 充放電条件は、恒温槽60℃とし、充電を10 μA でCC充電、0V到達時点で終止、休止10分、放電を10 μA 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555.0 μAh 、放電容量が483.9 μAh と大きな容量が得られた。

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1.6 mAh/cm^2 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30 μA でCC充電、充放電電圧4.3～2.5 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 μAh 、放電容量が1466 μAh 、2サイクル目の充電容量が1458 μAh 、放電容量が1441 μAh であった。不可逆容量を大幅に低減でき、初回充放電効率ほぼ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 μm の電磁軟鉄箔(SUYP JIS C 2504)を一辺が50 mmの正形状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4 W×25%、スキャン速度を1200 mm/s、周波数80 KHzで、実験1と同様にクレータ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。クレータ状の孔の直径D1は約15 μm 、深さD2は約1.2 μm 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。

[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 Ah、26 μ Ah、23 μ Ahであり、放電容量は、それぞれ24 μ Ah、21 μ Ah、19 μ Ahであった。

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 Ah、3169 μ Ah、2080 μ Ahであり、放電容量は、それぞれ2608 μ Ah、1882 μ Ah、1268 μ Ah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の正形状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マーカースUNX 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。

[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 Ah、放電容量は、43 μ Ahであった。

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 3 mAh/cm^2 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、 $2960 \mu\text{Ah}$ 、放電容量は、 $1344 \mu\text{Ah}$ であった。

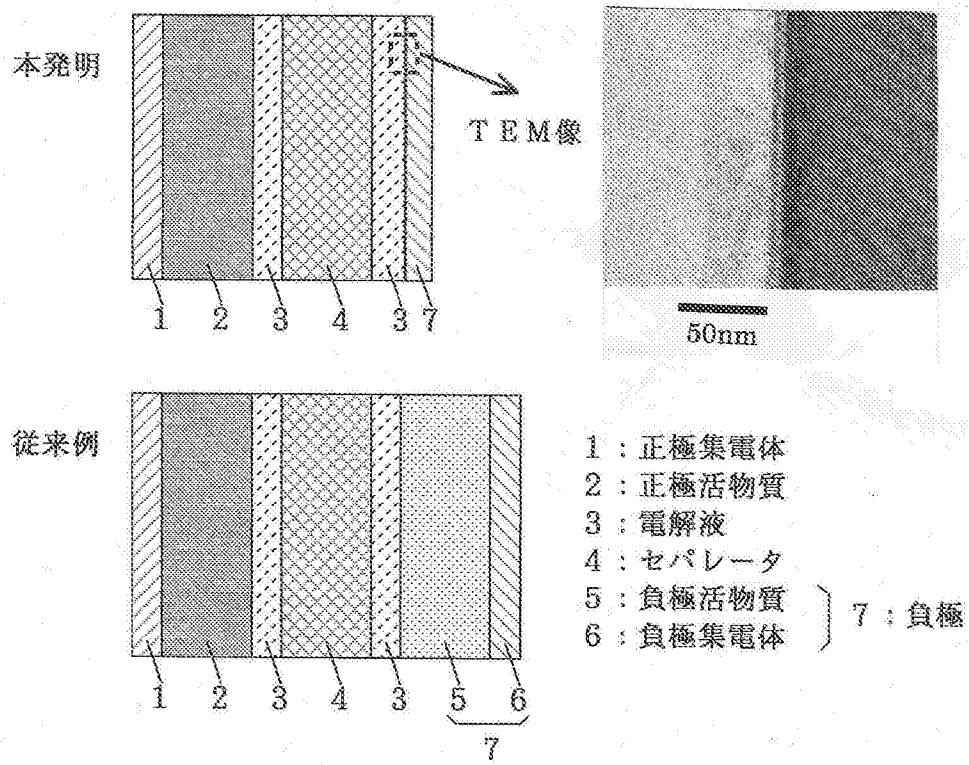
産業上の利用可能性

[0054] 本発明の負極材料は、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。

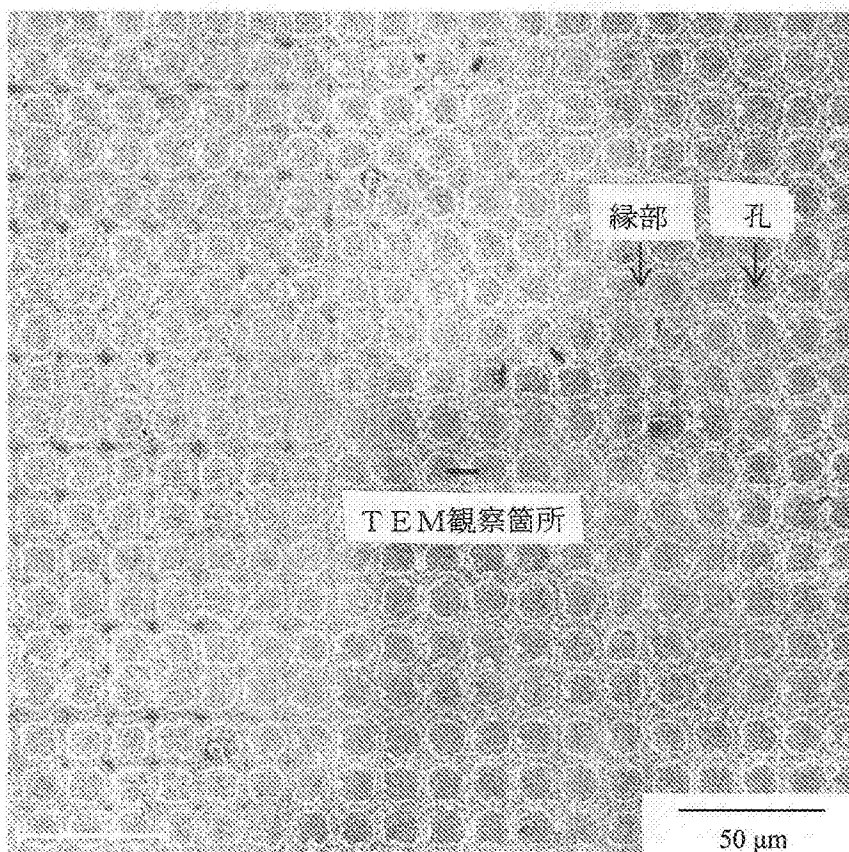
請求の範囲

- [請求項1] レーザービーム照射により熱処理されて形成された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ことを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。
- [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。
- [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。
- [請求項4] 該鉄箔又は鉄基合金箔の厚みが $5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ 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 $0.5\mu\text{m}$ ～ $2.5\mu\text{m}$ 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。
- [請求項5] 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形成することを特徴とする請求項1～4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。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれかに記載の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、からなることを特徴とするリチウム二次電池。

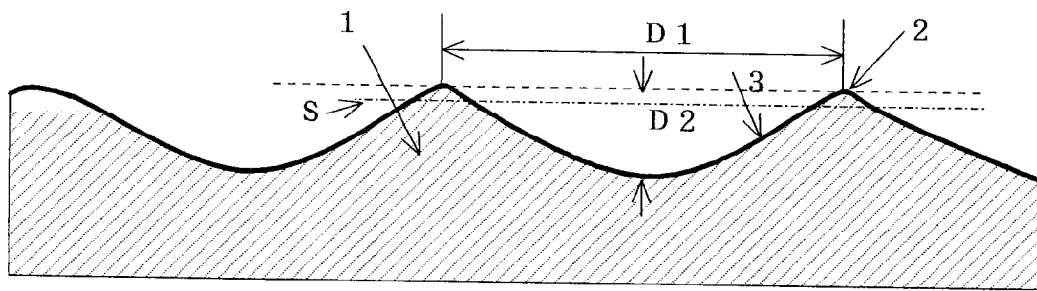
[図1]



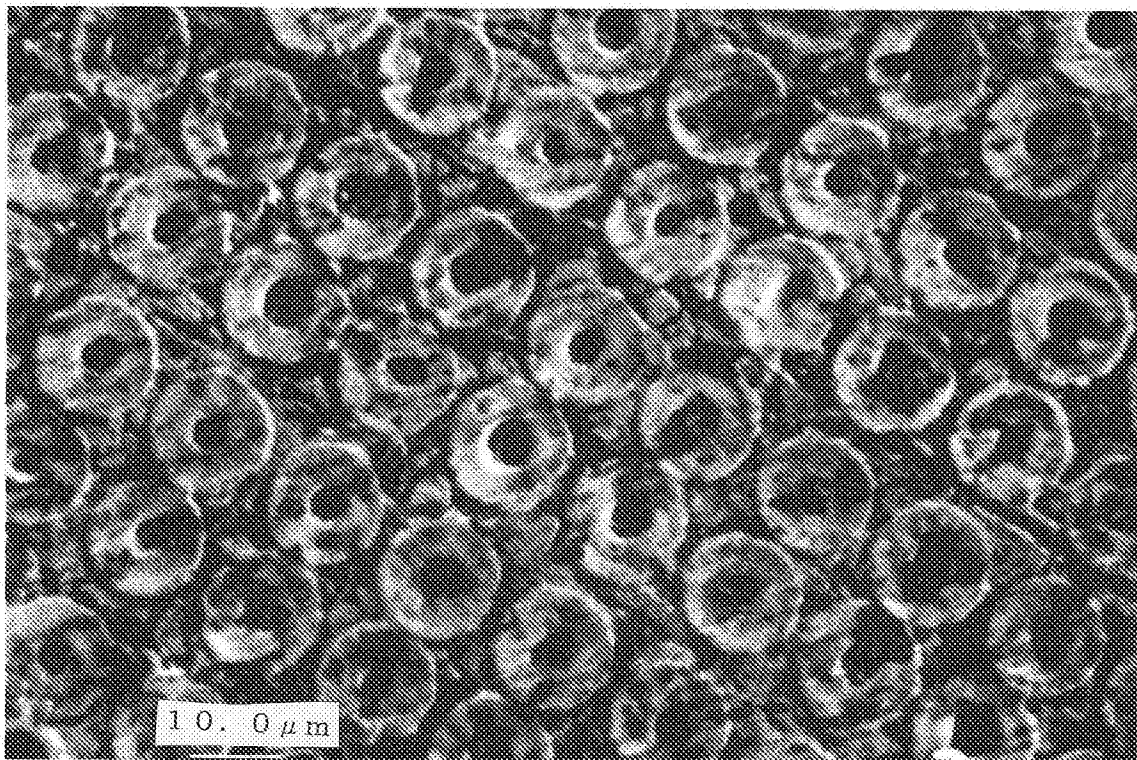
[図2]



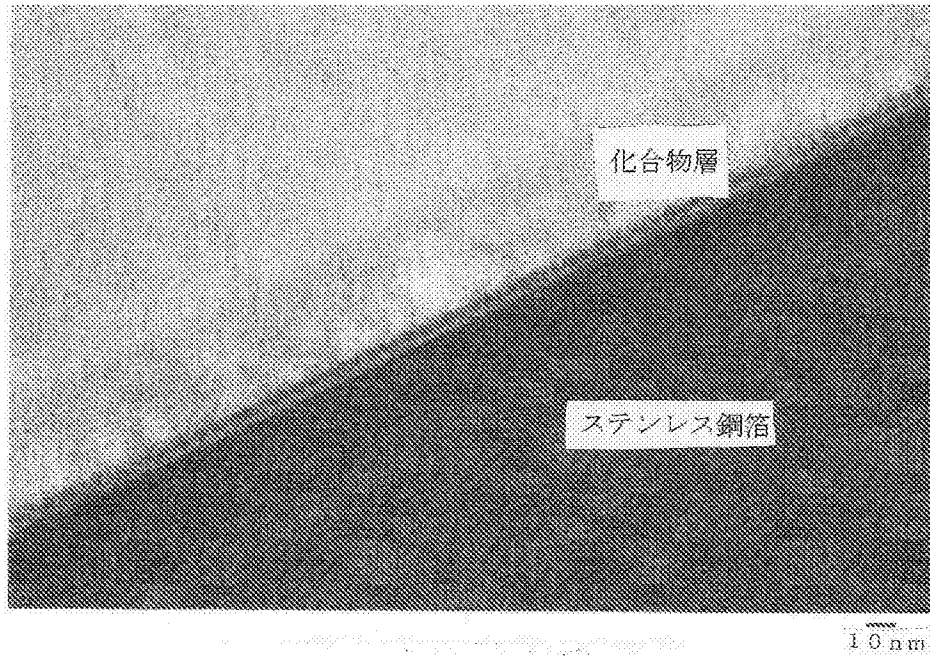
[図3]



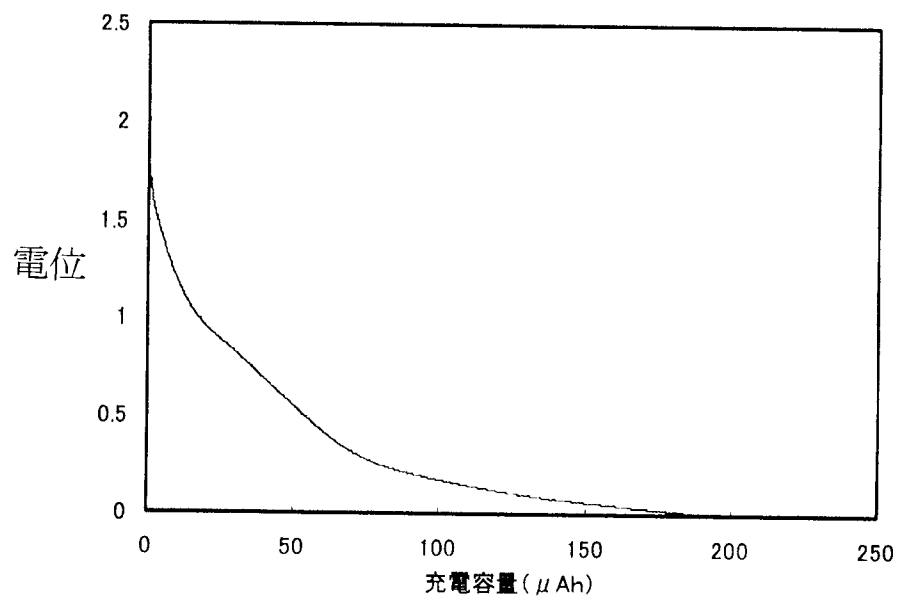
[図4]



[図5]



[図6]

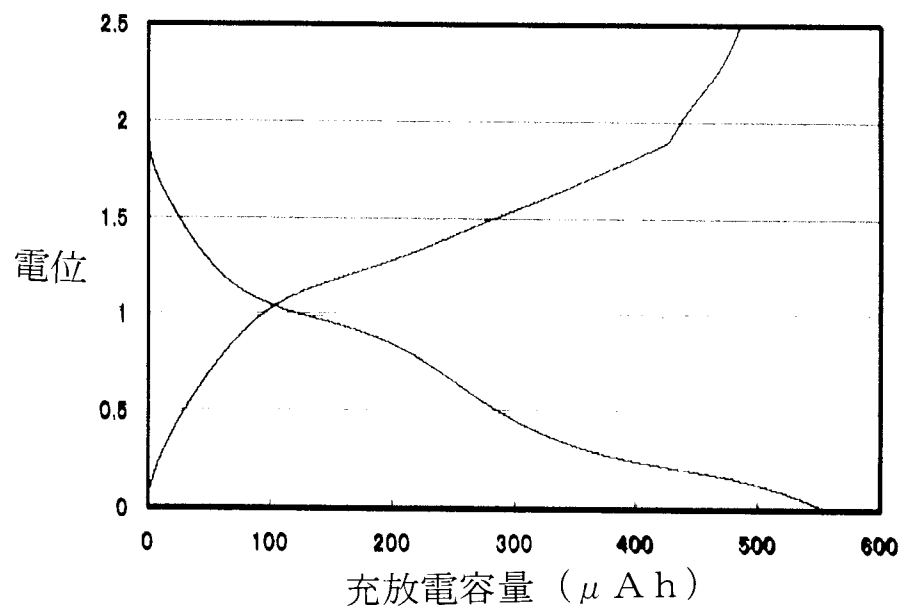


充電容量 (μAh)	192.6
-------------------------	-------

[図7]

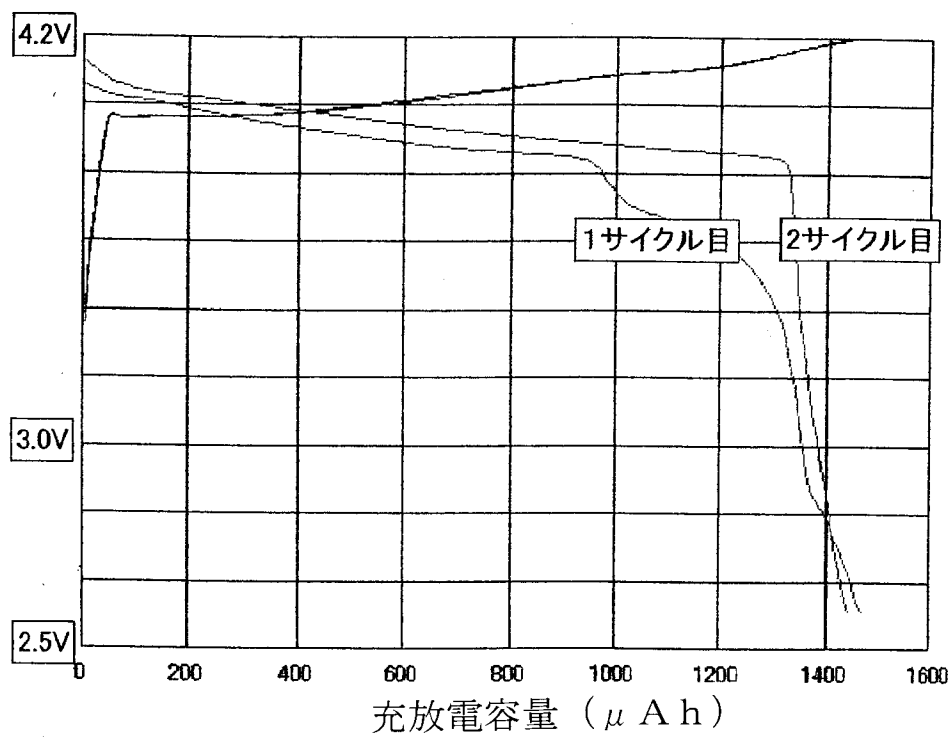


[図8]

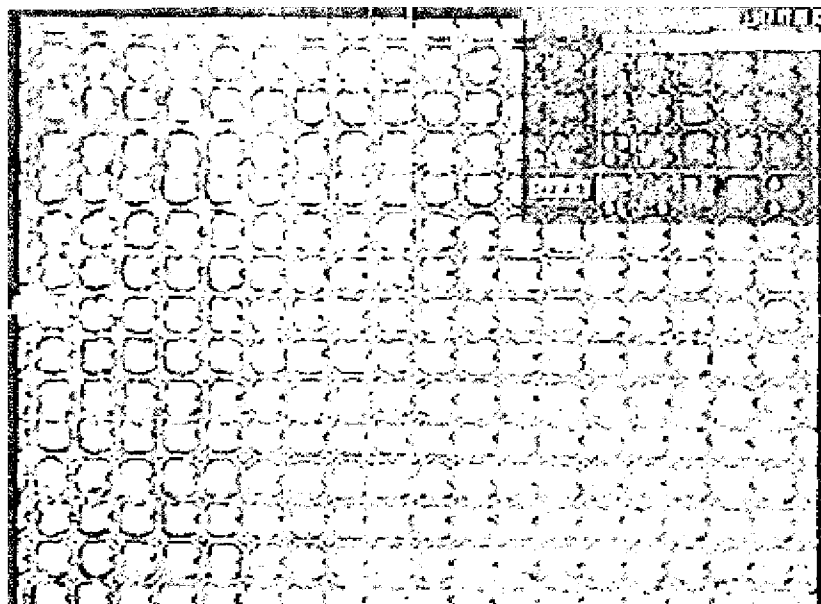


充電容量 (μAh)	555.0
放電容量 (μAh)	483.9

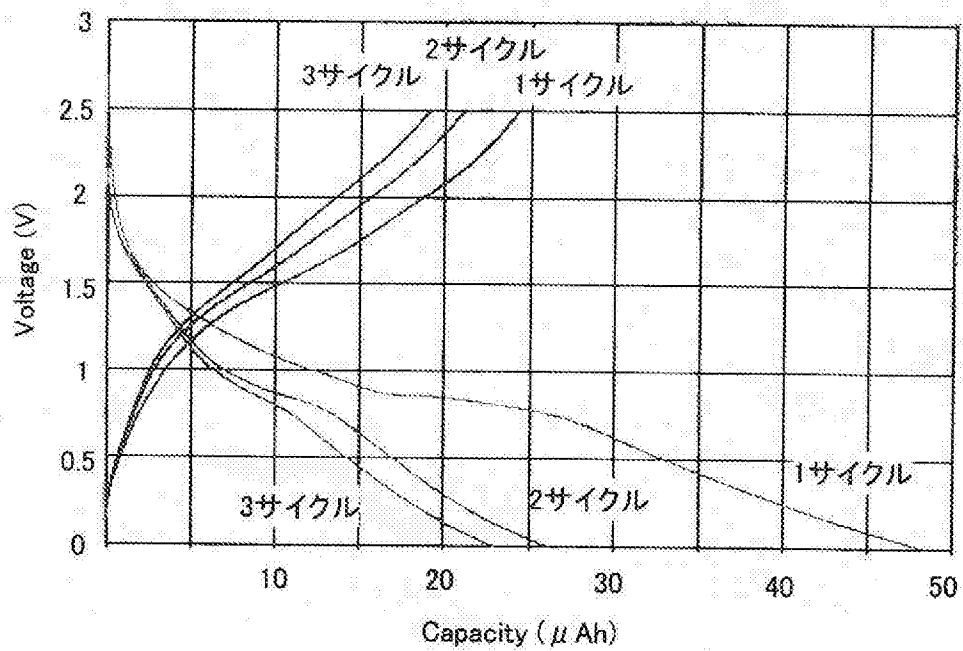
[図9]



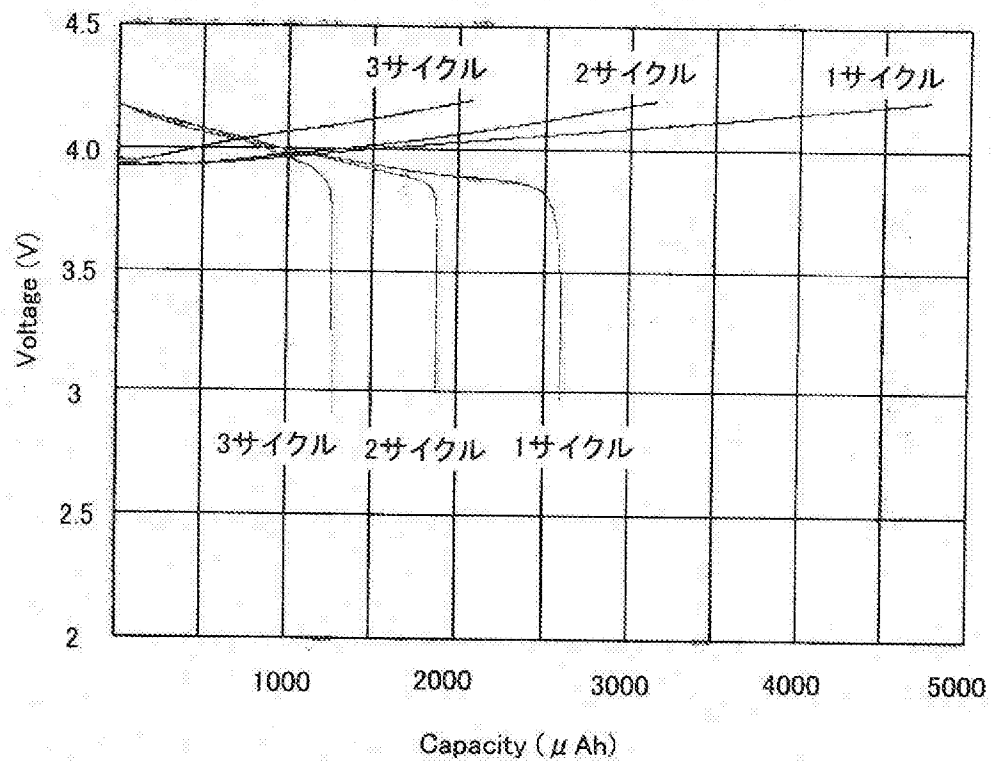
[図10]



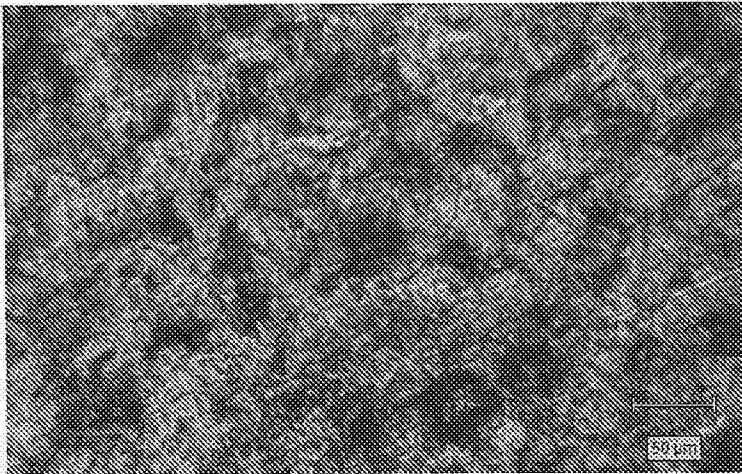
[図11]



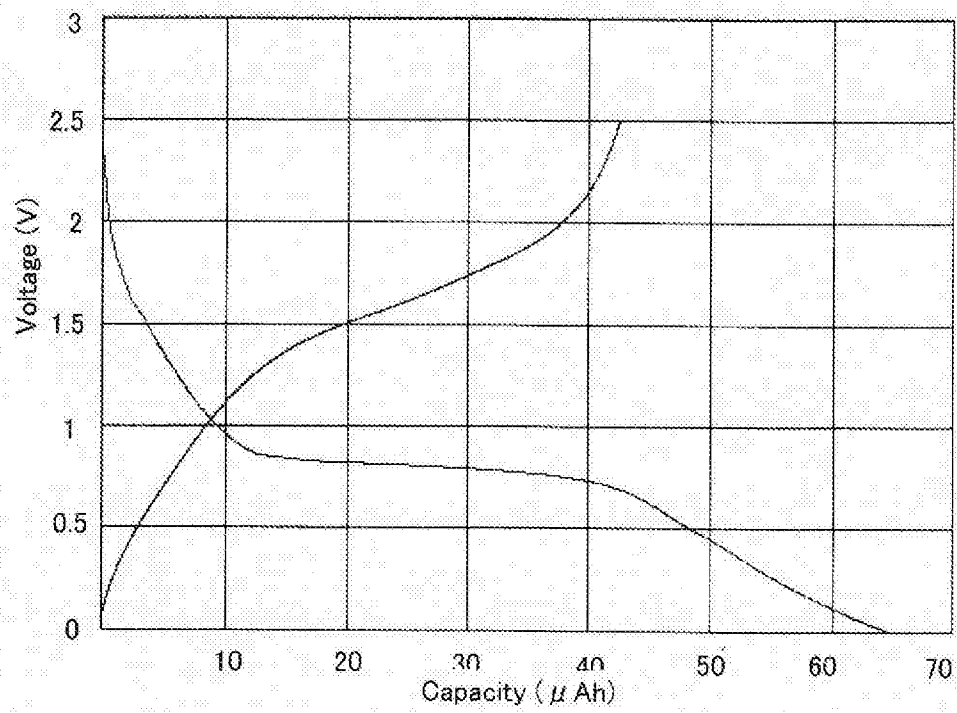
[図12]



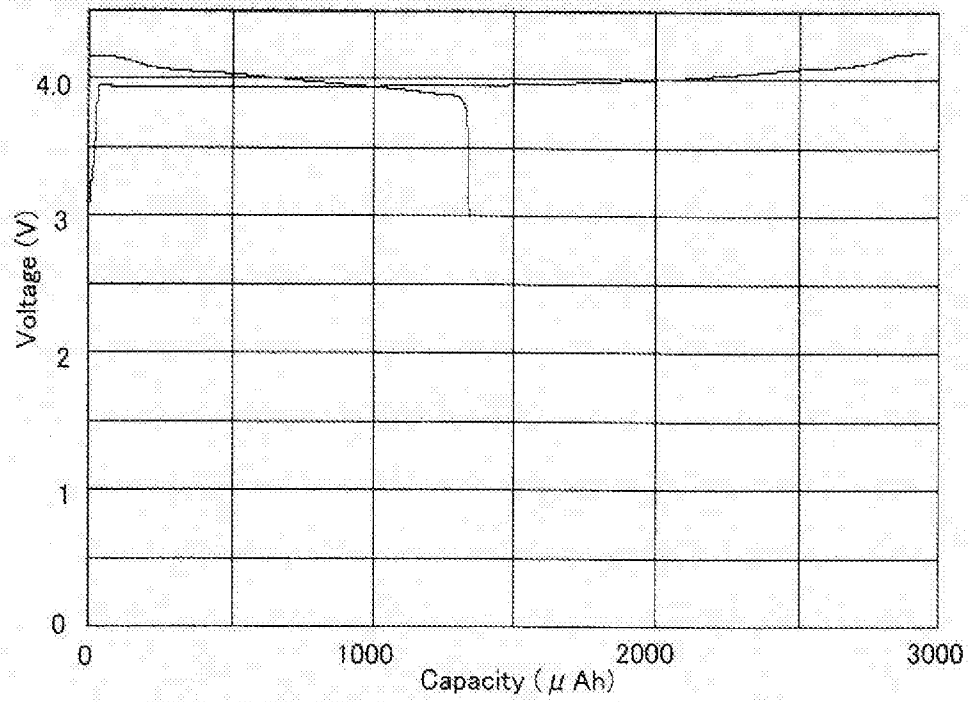
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/134(2010.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)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)

H01M4/134, H01M4/38, H01M4/66, H01M10/052, H01M10/0566

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2011-129344 A (Toyota Motor Corp.), 30 June 2011 (30.06.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2005-158397 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 16 June 2005 (16.06.2005), entire text; all drawings & US 2005/0112469 A1 & EP 1542297 A2	1-6
A	JP 2006-066696 A (TDK Corp.), 09 March 2006 (09.03.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 March, 2014 (31.03.14)

Date of mailing of the international search report
08 April, 2014 (08.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/134(2010.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i,
H01M10/0566(2010.01)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（I P C））

Int.Cl. H01M4/134, H01M4/38, H01M4/66, H01M10/052, H01M10/0566

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 請求項の番号
A	JP 2011-129344 A（トヨタ自動車株式会社）2011.06.30, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2005-158397 A（日本特殊陶業株式会社）2005.06.16, 全文, 全図 & US 2005/0112469 A1 & EP 1542297 A2	1-6
A	JP 2006-066696 A（TDK株式会社）2006.03.09, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-6

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

3 1 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

國島 明弘

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

4 8 6 3