

(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
2023年2月16日(16.02.2023)



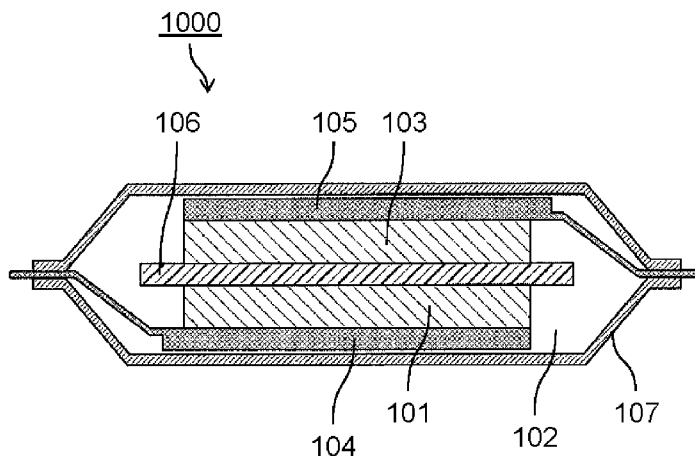
(10) 国際公開番号

WO 2023/017735 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/80 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/028978
- (22) 国際出願日: 2022年7月27日(27.07.2022)
- (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 2021-130966 2021年8月10日(10.08.2021) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207
- 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 藤本 正久(FUJIMOTO Masahisa). 大戸 貴司(OTO Takashi).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) Title: BATTERY

(54) 発明の名称: 電池



(57) Abstract: A battery (1000) according to the present disclosure comprises a first electrode (101), a second electrode (103), and an electrolyte (102). The first electrode (101) has a base material that is a porous body, and an active material layer that is positioned on the surface of the base material. The active material layer includes a Bi- and Ni-including alloy. The active material layer may include the Bi- and Ni-including alloy as the main component of the active material. In the battery (1000), the first electrode (101) may be a negative electrode and the second electrode (102) may be a positive electrode, for example.

(57) 要約: 本開示による電池(1000)は、第一電極(101)と、第二電極(103)と、電解液(102)と、を備える。第一電極(101)は、多孔体である基材と、基材の表面に位置する活物質層と、を有する。活物質層は、BiおよびNiを含む合金を含む。活物質層は、BiおよびNiを含む合金を活物質の主成分として含んでもよい。電池(1000)において、例えば、第一電極(101)が負極であって、第二電極(102)が正極であってよい。

WO 2023/017735 A1

LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：電池

技術分野

[0001] 本開示は、電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池では、用いられる電極により、充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

[0003] 例えば、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が古くから提案されている。特許文献1は、シリコンと錫と遷移金属とを有する合金からなる負極材料を含む負極、正極、および電解質を備えたリチウム二次電池を開示している。

[0004] 特許文献2は、活物質として集電体上に設けられたシリコン薄膜を用いた負極と、正極と、電解質とを備えるリチウム二次電池を開示している。

[0005] リチウムと合金化する金属として、ビスマス（Bi）が挙げられる。非特許文献1には、Bi粉末を用いて作製された、Biを負極活物質として含む負極が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第4898737号公報

特許文献2：特許第3733065号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：山口裕之著「ポリアクリル酸と金属酸化物の反応物からなるリチウム電池用非晶質高分子負極活物質の合成とその電気化学的特性」三重大学、博士論文、2015年

発明の概要

- [0008] 本開示は、改善されたサイクル特性を有する電池を提供する。
- [0009] 本開示の電池は、第一電極と、第二電極と、電解液と、を備え、前記第一電極は、多孔体である基材と、前記基材の表面に位置する活物質層と、を有し、前記活物質層は、BiおよびNiを含む合金を含む。
- [0010] 本開示によれば、改善されたサイクル特性を有する電池を提供できる。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]図1は、本開示の実施形態に係る電池の構成例を模式的に示す断面図である。
- [図2]図2は、本開示の実施形態に係る電池における第一電極の構成例を模式的に示す部分拡大断面図である。
- [図3]図3は、ニッケルメッシュ上に作製されたBiNi薄膜で構成された活物質層のX線回折パターンの一例を示すグラフである。
- [図4A]図4Aは、実施例1に係る試験セルの初期の充放電試験の結果を示すグラフである。
- [図4B]図4Bは、実施例1に係る試験セルの2回目の充放電試験の結果を示すグラフである。
- [図5]図5は、多孔質ニッケル上に作製されたBiNi薄膜で構成された活物質層のX線回折パターンの一例を示すグラフである。
- [図6A]図6Aは、実施例2に係る試験セルの初期の充放電試験の結果を示すグラフである。
- [図6B]図6Bは、実施例2に係る試験セルの2回目の充放電試験の結果を示すグラフである。
- [図7]図7は、実施例に係る試験セルのサイクル数と放電容量密度との関係を示すグラフである。
- [図8A]図8Aは、参考例1に係る試験セルの初期の充放電試験の結果を示すグラフである。
- [図8B]図8Bは、参考例1に係る試験セルの2回目の充放電試験の結果を示す

すグラフである。

[図9]図9は、参考例1に係る試験セルの、サイクル数20までのサイクル数と放電容量密度との関係を示すグラフである。

[図10A]図10Aは、比較例1に係る試験セルの初期の充放電試験の結果を示すグラフである。

[図10B]図10Bは、比較例1に係る試験セルの2回目の充放電試験の結果を示すグラフである。

[図11]図11は、比較例1に係る試験セルの、サイクル数10までのサイクル数と放電容量密度との関係を示すグラフである。

[図12]図12は、実施例1に係る試験セルの、充電前、充電後、放電後の第一電極のX線回折パターンの一例を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] (本開示の基礎となった知見)

[背景技術]の欄に記載したとおり、リチウム二次電池では、電極活物質の改善によって電池特性の向上が図られている。

[0013] 負極活物質としてリチウム金属が用いられる場合、重量当りおよび体積当りともに高いエネルギー密度を有するリチウム二次電池が得られる。しかし、このような構成を有するリチウム二次電池では、充電時にリチウムがデンドライト状に析出する。析出したリチウム金属の一部が電解液と反応するため、充放電効率が低く、サイクル特性が劣るといった問題があった。

[0014] これに対し、炭素、特に黒鉛が負極として使用されることが提案されている。炭素が使用された負極では、炭素へのリチウムの挿入および離脱によって、充電および放電が行われる。このような構成を有する負極では、充放電機構上、リチウム金属がデンドライト状に析出しない。また、このような構成を有する負極が採用されたリチウム二次電池では、反応がトポクティクなたため可逆性が非常に良好であり、充放電効率がほぼ100%である。これらのことから、炭素、特に黒鉛が使用された負極が採用されたリチウム二次電池が実用化されている。しかし、黒鉛の理論容量密度は372 mA h /

gであり、これはリチウム金属の理論容量密度 3884mAh/g の $1/10$ 程度である。したがって、黒鉛が使用された負極の活物質容量密度は低い。さらに、黒鉛の実容量密度がほぼ理論容量密度まで達しているため、黒鉛が使用された負極においては、高容量化が限界にきている。

[0015] これらに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が古くから提案されている。リチウムと合金化する金属の容量密度は、黒鉛の容量密度より格段に大きい。特にシリコンの理論容量密度は大きい。したがって、リチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などが用いられた電極は、高い容量を示す電池用負極として有望であり、これを負極とする種々の二次電池が提案されている（特許文献1）。

[0016] しかし、上記のようなリチウムと合金化する金属が用いられた負極は、リチウムを吸蔵すると膨張し、リチウムを放出すると収縮する。充放電においてこのような膨張および収縮を繰り返すと、電極活物質である合金自体が充放電により微粉化し負極の集電特性が悪化することから、十分なサイクル特性が得られていなかった。このような欠点を改良しようと、次のようないくつかの試みがなされている。例えば、表面を荒らした集電体上にシリコンをスパッタリングまたは蒸着で堆積させる、あるいは錫を電気めっきで堆積させる試みがなされている（特許文献2）。この試みでは、活物質、すなわちリチウムと合金化する金属が薄膜となって集電体と密着しているので、リチウムの吸蔵および放出により負極が膨張および収縮を繰り返しても、集電性がほとんど低下しない。

[0017] しかし、上記のようにスパッタリングまたは蒸着で活物質を形成した場合は、製造コストが高く、実用的ではない。製造コストの安価な電気めっきで活物質を形成するのが実用的であるが、シリコンは電気めっきが非常に困難である。また、電気めっきの安易な錫には、放電平坦性が乏しく、電池の電極として使いにくいという問題があった。

[0018] また、リチウムと合金化する金属として、ビスマス（Bi）が挙げられる

。Biは、リチウム(Li)と、LiBiおよびLi₃Biという化合物を作る。LiBiの電位およびLi₃Biの電位は、互いにほとんど差がない。一方、放電平坦性が乏しい錫では、リチウムと形成される化合物が数種あり、それぞれの化合物の電位が互いにかなり異なる。すなわち、Biは、錫のような、リチウムと形成される複数種の化合物間で電位が大きく異なるという性質を持たない。このため、Biを活物質として含む電極は、電位がフラットであるため放電平坦性に優れている。したがって、Biを活物質として含む電極は、電池の電極として適していると考えられる。

[0019] しかし、Biは、展性延性に乏しく、金属板または金属箔という形態での製造は困難であり、得られる形態は小球または粉末となる。このため、Biを活物質として含む電極としては、Bi粉末を集電体上に塗布することによって製造される電極が検討されている。しかし、このようなBi粉末を用いて製造された電極は、充放電を繰り返すことによって微粉化し集電特性が悪化することから、十分なサイクル特性は得られていなかった。例えば、非特許文献1では、Bi粉末を用い、かつPVdF（ポリフッ化ビニリデン）またはPI（ポリイミド）を結着剤として用いてBiを活物質として含む電極が作製されている。非特許文献1では、この電極を用いて作製された電池の充放電がなされている。しかし、作製された電極の初期充放電カーブとサイクル特性の結果はいずれも非常に劣悪である。0.042C相当という非常に低いレートで測定されているが、初期の充放電効率は低く、サイクル劣化も激しいことより実用に供せるものではない。このサイクル劣化については、非特許文献1に、Li挿入時にBi活物質が膨張、Li脱離時にBi活物質が収縮するに当たって、活物質が微細化して電子伝導パスがとれなくなり容量の低下が起きると考えられる、と示されている。

[0020] 本発明者らは、上述のように、Liと形成される複数種の化合物間で電位が大きく異なるという性質を持たず、放電平坦性に優れているBiに着目し、サイクル特性を向上し得る電池について鋭意検討を行った。その結果、本発明者らは、BiおよびNiを含む合金を活物質として用いた場合、電池の

サイクル特性が向上するという新たな技術思想を見出し、本開示を完成するに至った。

[0021] (本開示に係る一態様の概要)

本開示の第1態様に係る電池は、第一電極と、第二電極と、電解液と、を備え、前記第一電極は、多孔体である基材と、前記基材の表面に位置する活物質層と、を有し、前記活物質層は、BiおよびNiを含む合金を含む。

[0022] 第1態様に係る電池は、多孔体である基材と、当該基材の表面に位置する、BiおよびNiを含む合金を活物質として含む活物質層と、を有する電極を備えている。したがって、第1態様に係る電池は、改善されたサイクル特性を有する。

[0023] 本開示の第2態様において、例えば、第1態様に係る電池では、前記活物質層は、BiNiを含んでいてもよい。

[0024] 第2態様に係る電池は、より向上した容量および改善されたサイクル特性を有する。

[0025] 本開示の第3態様において、例えば、第2態様に係る電池では、前記BiNiは、空間群がC₂/mに帰属する結晶構造を有してもよい。

[0026] 第3態様に係る電池は、より向上した容量および改善されたサイクル特性を有する。

[0027] 本開示の第4態様において、例えば、第2または第3態様に係る電池では、前記活物質層は、前記BiNiを活物質の主成分として含んでもよい。

[0028] 第4態様に係る電池は、より向上した容量および改善されたサイクル特性を有する。

[0029] 本開示の第5態様において、例えば、第2から第4態様のいずれか1つに係る電池では、前記活物質層は、活物質として実質的に前記BiNiのみを含んでもよい。

[0030] 第5態様に係る電池は、より向上した容量および改善されたサイクル特性を有する。

[0031] 本開示の第6態様において、例えば、第1から第5態様のいずれか1つに

係る電池では、前記活物質層は、 LiBi および Li_3Bi からなる群より選択される少なくとも1つを含んでもよい。

[0032] 第6態様に係る電池は、より向上した容量および改善されたサイクル特性を有する。

[0033] 本開示の第7態様において、例えば、第1から第6態様のいずれか1つに係る電池では、前記活物質層は固体電解質を含まなくてもよい。

[0034] 第7態様に係る電池は、より向上した容量および改善されたサイクル特性を有する。

[0035] 本開示の第8態様において、例えば、第1から第7態様のいずれか1つに係る電池では、前記基材は、 Ni を含んでもよい。

[0036] 第8態様に係る電池は、より向上した容量および改善されたサイクル特性を有する。

[0037] 本開示の第9態様において、例えば、第1から第8態様のいずれか1つに係る電池では、前記活物質層は、熱処理されためっき層であってもよい。

[0038] 第9態様に係る電池は、より向上した容量および改善されたサイクル特性を有する。

[0039] 本開示の第10態様において、例えば、第1から第9態様のいずれか1つに係る電池では、前記電解液は、非プロトン性溶媒と、前記非プロトン性溶媒に溶解したリチウム塩と、を含んでもよい。

[0040] 第10態様に係る電池は、向上した容量および改善されたサイクル特性を有するリチウムイオン電池を実現し得る。

[0041] 本開示の第11態様において、例えば、第10態様に係る電池では、前記非プロトン性溶媒は、ビニレンカーボネートを含んでもよい。

[0042] 第11態様に係る電池は、より向上した容量および改善されたサイクル特性を有する。

[0043] 本開示の第12態様において、例えば、第1から第11態様のいずれか1つに係る電池では、前記第一電極は、負極であり、前記第二電極は、正極であってもよい。

[0044] 第12態様に係る電池は、より向上した容量および改善されたサイクル特性を有する。

[0045] (本開示の実施形態)

以下、本開示の実施形態が、図面を参照しながら説明される。以下の説明は、いずれも包括的又は具体的な例を示すものである。以下に示される数値、組成、形状、膜厚、電気特性、二次電池の構造などは、一例であり、本開示を限定する主旨ではない。

[0046] 図1は、本開示の実施形態に係る電池1000の構成例を模式的に示す断面図である。

[0047] 電池1000は、第一電極101と、第二電極103と、電解液102と、を備える。図2は、本開示の実施形態に係る電池1000における第一電極101の構成例を模式的に示す部分拡大断面図である。図2に示すように、第一電極101は、多孔体である基材108と、基材108の表面に位置する活物質層109と、を有する。活物質層109は、BiおよびNiを含む合金を含む。活物質層109は、BiおよびNiを含む合金として、例えばBiNiを含む。

[0048] 活物質層109がBiNiを含む場合、BiNiは、例えば、空間群がC2/mに帰属する、単斜晶の結晶構造を有していてもよい。

[0049] 図1に示されているように、本実施形態に係る電池1000は、例えば第一電極101と接する第一集電体104をさらに備えていてもよい。また、本実施形態に係る電池1000は、例えば第二電極103と接する第二集電体105をさらに備えていてもよい。第一電極101および第二集電体105が設けられることにより、電池1000から高い効率で電気を取り出すことができる。

[0050] 電池1000は、例えば、セパレータ106および外装107をさらに備える。セパレータ106は、第一電極101と第二電極103との間に配置されている。セパレータ106を介して、第一電極101と第二電極103とが互いに向かい合っている。第一電極101、第二電極103、セパレー

タ106、および電解液102は、外装107に収められている。電解液102は、例えば、第一電極101、第二電極103、およびセパレータ106に含浸された電解液である。電解液102は、外装107の内部空間に満たしていてもよい。

[0051] 電池1000では、活物質層109が、活物質としてBiおよびNiを含む合金を含んでいる。BiおよびNiを含む合金が活物質として用いられることにより、Bi粉末を用いて形成されたBi活物質の充放電における微粉化および電解液との副反応の課題が解決される。したがって、充放電が繰り返されることによる活物質層109内の電子伝導経路の低減が抑制される。これにより、電池1000は、改善されたサイクル特性を有する。

[0052] また、電池1000では、第一電極101において、BiおよびNiを含む合金を含む活物質層109が、多孔体である基材108の表面上に形成されている。活物質層109は、例えば、図2に示されているように、基材108の孔の内壁上にも形成される。このため、電池1000では、活物質と電解液とが接し得る面積に関して、活物質層109が、箔状の基材の表面上よりも、多孔体である基材108の表面上に形成される方が、活物質層109の面積が大きくなる。したがって、本実施形態に係る電池1000は、容量を向上させることができる。

[0053] なお、図2に示された第一電極101においては、基材108の孔の内壁上に活物質層109が薄膜状に形成されており、空隙率が比較的高い状態で孔が存在している。しかし、第一電極101は、この構成に限定されない。第一電極101は、例えば、活物質層109が基材108の孔の内部をほぼ満たしており、空隙率が低くなっているものであってもよい。第一電極101がこのような構造を有する場合であっても、基材108と活物質層109との境界は明確に確認可能であり、第一電極101において、基材108は多孔体であり、活物質層109は基材108の表面上に形成されているといえる。活物質層109は、複数の孔の内壁の一部に形成されていてもよく、ほぼ全部に形成されていてもよい。

- [0054] 電池1000は、例えば、リチウム二次電池である。以下、電池1000の充放電時に、第一電極101の活物質層109および第二電極103において吸蔵および放出される金属イオンがリチウムイオンである場合を例に挙げて説明する。
- [0055] 基材108は、上述のとおり、多孔体である。本明細書において、多孔体とは、複数の孔を有しており、かつそれらの孔が外部に開口した開放孔を含む構造体のことを意味する。本明細書における多孔体として、例えば、メッシュおよび多孔質構造体が挙げられる。多孔質構造体は、複数の細孔が設けられている多孔質材料で構成された構造体であって、細孔の大きさは特に限定されない。多孔質構造体の例として、発泡体が挙げられる。また、多孔質構造体は、細孔が互いに連通している三次元網面構造体であってもよい。なお、本明細書において、「孔」とは、その内部に例えば活物質層が詰まっているものも、詰まっていないものも、両方を含む。すなわち、その内部に例えば活物質層が詰まっているものも、「孔」とみなす。
- [0056] 基材108は、例えば導電性を有する。基材108は、金属等の導電性材料で形成されていてもよいし、例えば樹脂のような非導電性材料からなる多孔体（例えば、発泡樹脂）の表面に導電性材料からなる導電膜が設けられているものであってもよい。基材108は、例えば、金属メッシュおよび多孔質金属であってもよい。基材108は、第一電極101の集電体として機能し得る。すなわち、第一集電体104が設けられている場合は、例えば、第一集電体104および基材108が第一電極101の集電体として機能する。第一集電体104が設けられない場合は、例えば、基材108が第一電極101の集電体として機能する。
- [0057] 基材108は、例えばNiを含んでいてもよい。基材108は、例えば、ニッケルメッシュまたは多孔質ニッケルであってもよい。
- [0058] 上述のとおり、活物質層109は、BiおよびNiを含む合金として、例えばBiNiを含む。活物質層109は、BiNiを主成分として含んでいてもよい。ここで、「活物質層109がBiNiを主成分として含む」とは

、「活物質層109におけるBiNiの含有割合が50質量%以上である」と定義する。なお、活物質層109におけるBiNiの含有割合は、例えば、EDX（エネルギー分散型X線分析）による元素分析によってBiおよびNiが活物質層109含まれていることを確認し、活物質層109のX線回折結果をリートベルト解析することで含まれる化合物の比率を算出することによって、求めることができる。

[0059] 以上の構成によれば、改善された充放電サイクル特性を得られる。

[0060] BiNiを主成分として含む活物質層109は、例えば、薄膜状に形成されたBiNi（以下、「BiNi薄膜」という）によって構成されてもよい。

[0061] BiNi薄膜で構成された活物質層109は、例えば、電気めっきによって作製することができる。活物質層109を電気めっきによって作製することによって第一電極101を製造する方法は、例えば以下のとおりである。

[0062] まず、電気めっきの基材が準備される。電気めっきの基材としては、例えば、第一電極101が形成された際に基材108を構成し得る多孔体が用いられる。電気めっきの基材として、例えば、金属メッシュまたは多孔質金属が用いられる。電気めっきの基材として、例えば、ニッケルメッシュまたは多孔質ニッケルが用いられてもよい。電気めっきの基材として用いられる多孔体は、例えば、電気めっきおよび加圧処理等のプロセスを経て第一電極が形成された際に基材108を構成できればよいため、その構造は特には限定されず、目的とする第一電極101の構造に応じて適宜選択され得る。一例として、電気めっきの基材として用いられる多孔体は、例えば $0.014 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以上 $0.036 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以下の比表面積を有していてもよい。

[0063] 一例として、電気めっきの基材として、ニッケルメッシュを準備する。ニッケルメッシュを有機溶剤により予備脱脂した後、酸性溶剤に浸漬することで脱脂を行い、ニッケルメッシュ表面を活性化させる。活性化させたニッケルメッシュは、電流が印加できるように電源と接続される。電源と接続されたニッケルメッシュは、ビスマスめっき浴に浸漬される。ビスマスめっき浴

として、例えば、 Bi^{3+} イオンと有機酸とを含む有機酸浴が用いられる。その後、電流密度および印加時間を制御してニッケルメッシュに電流を印加することにより、ニッケルメッシュ表面にBiを電気めっきする。電気めっき後に、ニッケルメッシュをめっき浴から回収し、マスクングを外した後に純水により洗浄、乾燥する。これらの方法により、ニッケルメッシュ表面にBiめっき層が作製される。なお、Biめっき層の作製に用いられるビスマスめっき浴は、特には限定されず、Bi単体薄膜を析出させることが可能な公知のビスマスめっき浴の中から適宜選択することができる。ビスマスめっき浴では、有機酸浴として、有機スルホン酸浴、グルコン酸およびエチレンジアミン四酢酸(EDTA)浴、またはクエン酸およびEDTA浴が用いられ得る。また、ビスマスめっき浴には、例えば硫酸浴が用いられてもよい。また、ビスマスめっき浴には添加剤が加えられていてもよい。

[0064] 電気めっきの基材として例えば多孔質ニッケルが用いられる場合であっても、上記と同様の方法でBiめっき層が作製され得る。

[0065] ここで、ニッケル箔、ニッケルメッシュ、および多孔質ニッケルを電気めっきの基材として用いた場合に、上述の方法で作製されたBiのめっき質量を表1に示す。なお、電気めっきの基材としてニッケル箔を用いた場合は、ニッケル箔を有機溶剤により予備脱脂した後、片面をマスクングして酸性溶剤に浸漬することで脱脂を行い、ニッケル箔表面を活性化させた。そして、ニッケル箔をビスマスめっき浴に浸漬して、マスクングをしていないニッケル箔表面にBiを電気めっきした。

[0066]

[表1]

	ニッケル箔	ニッケルメッシュ	多孔質ニッケル
サイズ(縦×横)	10cm×10cm	10cm×10cm	10cm×10cm
厚み	10 μ m	50 μ m	1600 μ m
めっき質量	0.512g	1.032g	0.526g
備考	株式会社ニラコ製 Ni/箔 NI-313173	株式会社ニラコ製 Ni/金網 NI-318200	株式会社ニラコ製 Ni/多孔体 NI-318161

[0067] 次に、ニッケルメッシュおよびニッケルメッシュ上に作製されたBiめっき層が、加熱される。この熱処理により、基材であるニッケルメッシュからBiめっき層へとNiを固相内拡散させて、BiNi薄膜で構成された活物質層を作製できる。ここでは、ニッケルメッシュにBiを電気めっきしたサンプルに、例えば、非酸化雰囲気中で250℃以上の温度で30分以上100時間未満の熱処理が施されることによって、ニッケルメッシュからBiめっき層へとNiが固相内拡散し、BiNi薄膜で構成された活物質層が作製され得る。

[0068] 上記ニッケルメッシュにBiを電気めっきした上記サンプルについては、アルゴン雰囲気中で400℃の温度で60時間の熱処理をすることによって、BiNi薄膜で構成された活物質層が作製された。

[0069] また、ニッケルメッシュ上に作製されたBiNi薄膜で構成された活物質層について、表面X線回折測定により表面の構造解析も行われた。

[0070] 図3は、ニッケルメッシュ上に作製されたBiNi薄膜で構成された活物質層のX線回折パターンの一例を示すグラフである。X線回折パターンは、活物質層の表面、つまり活物質層の厚み方向よりX線回折装置（RIGAKU製、Mini Flex）を用いて、波長1.5405Åおよび1.5444ÅであるCu-K α 線をX線として用いた $\theta-2\theta$ 法で測定したものである。図3に示されたX線回折パターンより、結晶構造として空間群がC2

／mに帰属するBiNiと、基材としてのニッケルメッシュ及び活物質層内に含まれているNiの相が同定された。

[0071] 多孔質ニッケルのような多孔体を基材として用いた場合に形成されるBiNiについても、同様に、電気めっきおよび熱処理することにより空間群がC2/mに帰属するBiNiを合成することが可能である。すなわち、本実施形態に係る電池1000において、第一電極101に含まれるBiNiを含む活物質層109は、例えば上述のようにして作製された、熱処理されためっき層であってもよい。さらに、本実施形態に係る電池1000において、第一電極101の活物質層109に含まれるBiNiは、例えば、空間群がC2/mに帰属する結晶構造を有する。

[0072] 以下、第一電極101が負極であり、かつ第二電極103が正極である場合を例に挙げて、本実施形態の電池1000の各構成についてより詳しく説明する。

[0073] [第一電極]

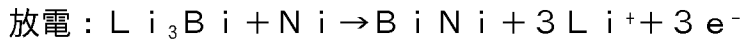
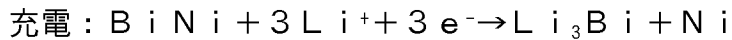
上述のとおり、第一電極101は、多孔体である基材108と、基材108の表面に位置する活物質層109とを有する。基材108および活物質層109の構成は、上述したとおりである。

[0074] 第一電極101は、負極として機能する。したがって、活物質層109は、リチウムイオンを吸蔵かつ放出する特性を有する負極活物質を含む。活物質層109はBiおよびNiを含む合金を含んでおり、このBiおよびNiを含む合金は負極活物質として機能する。活物質層109は、例えばBiNiを活物質として含む。活物質層109におけるBiNiは、例えば空間群がC2/mに帰属する結晶構造を有する。

[0075] Biは、リチウムと合金化する金属元素である。一方、Niは、リチウムと合金化しないため、Niを含む合金は、充放電に伴うリチウム原子の脱離および挿入の際、負極活物質の結晶構造への負荷が低減され、電池の容量維持率の低下が抑えられると推測される。BiNiが負極活物質として機能する場合は、充電時にBiがリチウムと合金を形成することによって、リチウ

ムが吸蔵される。すなわち、活物質層109において、電池1000の充電時に、リチウムビスマス合金が生成される。生成されるリチウムビスマス合金は、例えば、LiBiおよびLi₃Biからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。すなわち、電池1000の充電時に、活物質層109は、例えばLiBiおよびLi₃Biからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。電池1000の放電時に、リチウムビスマス合金からリチウムが放出され、リチウムビスマス合金がBiNiに戻る。

[0076] 負極活物質としてのBiNiは、電池1000の充電時および放電時に、例えば以下のように反応する。なお、以下の反応の例は、充電時に生成されるリチウムビスマス合金がLi₃Biである場合の例である。



活物質層109は、活物質として実質的にBiNiのみを含んでもよい。この場合、電池1000は、向上した容量および改善されたサイクル特性を有することができる。なお、「活物質層109が活物質として実質的にBiNiのみを含む」とは、例えば、活物質層109に含まれる活物質において、BiNi以外の他の活物質が1質量%以下であることである。活物質層109は、活物質としてBiNiのみを含んでもよい。

[0077] 活物質層109は、固体電解質を含んでいなくてもよい。

[0078] 活物質層109は、基材108の表面に直接接して配置されていてもよい。さらに、電池1000が第一集電体104を備えている場合、基材108は、第一集電体104に接して配置されていてもよい。

[0079] 活物質層109は、薄膜状であってもよい。

[0080] 活物質層109は、熱処理されためっき層であってもよい。活物質層109は、基材108の表面に直接接して設けられた、熱処理されためっき層であってもよい。すなわち、上述のように、活物質層109は、Niを含む基材108の表面上に形成されたBiめっき層に熱処理を施すことによって形成された層であってもよい。

- [0081] 活物質層109が、基材108の表面に直接接して設けられた、熱処理されためっき層であると、活物質層109が基材108に強固に密着する。これにより、活物質層109が膨張および収縮を繰り返した場合に起こる第一電極101の集電特性の悪化をさらに抑制することができる。したがって、電池1000の充放電特性がより向上する。さらに、活物質層109が熱処理されためっき層であると、活物質層109にリチウムと合金化するBiが高密度で含まれるため、さらなる高容量化も実現できる。
- [0082] 活物質層109は、BiおよびNiを含む合金以外の他の材料を含んでいてもよい。
- [0083] 活物質層109は、導電材をさらに含んでいてもよい。
- [0084] 導電材として、炭素材料、金属、無機化合物、および導電性高分子が挙げられる。炭素材料として、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウィスカ、ニードルコークス、および炭素繊維が挙げられる。黒鉛として、天然黒鉛および人造黒鉛が挙げられる。天然黒鉛として、塊状黒鉛および鱗片状黒鉛が挙げられる。金属として、銅、ニッケル、アルミニウム、銀、および金が挙げられる。無機化合物として、タングステンカーバイド、炭化チタン、炭化タンタル、炭化モリブデン、ホウ化チタン、およびチッ化チタンが挙げられる。これらの材料は単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。
- [0085] 活物質層109は、結着剤をさらに含んでいてもよい。
- [0086] 結着剤として、含フッ素樹脂、熱可塑性樹脂、エチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）ゴム、スルホン化EPDMゴム、および天然ブチルゴム（NBR）が挙げられる。含フッ素樹脂として、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、およびフッ素ゴムが挙げられる。熱可塑性樹脂として、ポリプロピレンおよびポリエチレンが挙げられる。これらの材料は単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。
- [0087] 活物質層109の厚みは、特に限定されず、例えば、0.1 μm 以上、1

00 μm以下であってもよい。

[0088] 基材108の材料は、例えば、単体の金属または合金である。より具体的には、銅、クロム、ニッケル、チタン、白金、金、アルミニウム、タングステン、鉄、およびモリブデンからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む単体の金属又は合金であってもよい。基材100は、ステンレス鋼であってもよい。

[0089] 基材108は、ニッケル(Ni)を含んでもよい。

[0090] 基材108の構造については、上述のとおりである。基材108は、第一電極101の集電体または集電体の一部とみなされてもよい。

[0091] 第一電極101の厚みは、10 μm以上かつ2000 μm以下であってもよい。すなわち、表面上に活物質層109が設けられた、多孔体である基材108の全体の厚みが、10 μm以上かつ2000 μm以下であってもよい。第一電極101がこのような厚みを有することにより、電池が高出力で動作し得る。

[0092] [第一集電体]

本実施形態に係る電池1000において、第一集電体104は、設けられていてもよいし、設けられていなくてもよい。第一集電体104は、例えば、第一電極101と接して設けられる。第一集電体104は、例えば、第一電極101の基材108と接して設けられる。第一集電体104が設けられることにより、電池1000から高い効率で電気を取り出すことができる。

[0093] 第一集電体104の材料は、例えば、単体の金属または合金である。より具体的には、銅、クロム、ニッケル、チタン、白金、金、アルミニウム、タングステン、鉄、およびモリブデンからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む単体の金属又は合金であってもよい。第一集電体104は、ステンレス鋼であってもよい。

[0094] 第一集電体104は、ニッケル(Ni)を含んでもよい。

[0095] 第一集電体104は、板状又は箔状であってもよい。高い導電性を確保しやすい観点から、第一集電体104は、金属箔であってもよい。第一集電体

104の厚みは、例えば、5 μ m以上20 μ m以下であってもよい。

[0096] 第一集電体104は、積層膜であってもよい。

[0097] [電解液]

電解液102は、例えば、非プロトン性溶媒と、当該非プロトン性溶媒に溶解したリチウム塩とを含む。

[0098] 非プロトン性溶媒は、特に限定されない。非プロトン性溶媒の例は、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、またはフッ素溶媒である。環状炭酸エステル溶媒の例は、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、またはブチレンカーボネートである。鎖状炭酸エステル溶媒の例は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、またはジエチルカーボネートである。環状エーテル溶媒の例は、テトラヒドロフラン、2メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、または1,3-ジオキサランである。鎖状エーテル溶媒の例は、1,2-ジメトキシエタン、または1,2-ジエトキシエタンである。環状エステル溶媒の例は、 γ -ブチロラクトンである。鎖状エステル溶媒の例は、酢酸メチルである。フッ素溶媒の例は、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、またはフルオロジメチレンカーボネートである。電解液102は、これらから選択される1種の溶媒を含んでいてもよいし、これらから選択される2種以上の非水溶媒の混合物を含んでいてもよい。

[0099] 電解液102は、非プロトン性溶媒として、ビニレンカーボネート、2メチルテトラヒドロフラン、フルオロエチレンカーボネート、およびエチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1つを含んでいてもよい。電解液102がこれらの溶媒を含むことにより、電池1000は、より改善されたサイクル特性を有する。

[0100] 電解液102は、非プロトン性溶媒として、ビニレンカーボネートを含んでいてもよい。電解液102がビニレンカーボネートを含むことにより、電

池1000は、より改善されたサイクル特性を有する。

[0101] リチウム塩の例は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、または $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ である。これらから選択される1種のリチウム塩が単独で使用されてもよい。あるいは、これらから選択される2種以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。

[0102] [第二電極]

第二電極103は、正極として機能する。第二電極103は、リチウムイオンのような金属イオンを吸蔵および放出可能な材料を含有する。当該材料は、例えば、正極活物質である。

[0103] 第二電極103は、正極活物質を含む。

[0104] 第二電極103は、第二集電体105の表面に、第二集電体105に直接接して配置されていてもよい。

[0105] 正極活物質として、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン材料、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属硫化物、遷移金属オキシ硫化物、または遷移金属オキシ窒化物、などが用いられうる。リチウム含有遷移金属酸化物の例としては、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($(x+y) < 1$)、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($(x+y) < 1$) または LiCoO_2 、などが挙げられる。特に、正極活物質として、リチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合には、電極の製造コストを安くでき、電池の平均放電電圧を高めることができる。例えば、正極活物質は、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ を含んでもよい。

[0106] 第二電極103は、固体電解質を含んでもよい。固体電解質としては、リチウム二次電池に用いられる公知の固体電解質が使用可能である。例えば、ハロゲン化物固体電解質、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、または錯体水素化物固体電解質が用いられてもよい。

[0107] ハロゲン化物固体電解質は、ハロゲン元素を含有する固体電解質を意味する。ハロゲン化物固体電解質は、ハロゲン元素だけでなく、酸素を含有して

いてもよい。ハロゲン化物固体電解質は、硫黄（S）を含まない。

[0108] ハロゲン化物固体電解質は、例えば、下記の組成式（1）により、表される材料であってもよい。

[0109] $Li_{\alpha}M_{\beta}X_{\gamma}$ ……式（1）

ここで α 、 β 、および γ は、0より大きい値であり、Mは、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つであり、Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも1つである。

[0110] 「半金属元素」とは、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeである。

[0111] 「金属元素」とは、水素を除く周期表1族から12族中に含まれるすべての元素、ならびに、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S、およびSeを除く全ての第13族から第16族中に含まれる元素である。すなわち、ハロゲン元素と無機化合物を形成した際に、カチオンとなりうる元素群である。

[0112] 組成式（1）において、Mは、Yを含み、Xは、ClおよびBrを含んでもよい。

[0113] 硫化物固体電解質は、硫黄（S）を含有する固体電解質を意味する。硫化物固体電解質は、硫黄だけでなく、ハロゲン元素を含有していてもよい。

[0114] 硫化物固体電解質としては、例えば、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 Li_2S-SiS_2 、 $Li_2S-B_2S_3$ 、 Li_2S-GeS_2 、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 、または $Li_{10}GeP_2S_{12}$ などが用いられうる。

[0115] 酸化物固体電解質としては、例えば、 $LiTi_2(PO_4)_3$ およびその元素置換体を代表とするNASICON型固体電解質、 $(LaLi)TiO_3$ 系のペロブスカイト型固体電解質、 $Li_{14}ZnGe_4O_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 $LiGeO_4$ およびその元素置換体を代表とするLISICON型固体電解質、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ およびその元素置換体を代表とするガーネット型固体電解質、 Li_3PO_4 およびそのN置換体、ならびに、 $LiBO_2$ および Li_3BO_3 などのLi-B-O化合物をベースとして、 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 などが添加されたガ

ラスまたはガラスセラミックス、などが用いられうる。

[0116] 高分子固体電解質としては、例えば、高分子化合物と、リチウム塩との化合物が用いられうる。高分子化合物はエチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有する高分子化合物は、リチウム塩を多く含有することができる。このため、イオン導電率をより高めることができる。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、および $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、などが使用されうる。例示されたりチウム塩から選択される1種のリチウム塩が、単独で使用されうる。もしくは、例示されたりチウム塩から選択される2種以上のリチウム塩の混合物が使用されうる。

[0117] 錯体水素化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 、などが用いられうる。

[0118] 正極活物質は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。正極活物質が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上のメジアン径を有する場合、正極活物質および固体電解質が良好な分散状態を形成できる。これにより、電池の充放電特性が向上する。正極活物質が $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有する場合、リチウム拡散速度が向上する。これにより、電池が高出力で動作し得る。

[0119] 正極活物質は、固体電解質よりも大きいメジアン径を有していてもよい。これにより、正極活物質および固体電解質が良好な分散状態を形成できる。

[0120] 電池のエネルギー密度および出力の観点から、第二電極103において、正極活物質の体積および固体電解質の体積の合計に対する正極活物質の体積の比は、 0.30 以上かつ 0.95 以下であってもよい。

[0121] 固体電解質が正極活物質と反応するのを防ぐために、正極活物質の表面には、被覆層が形成されてもよい。これにより、電池の反応過電圧の上昇を抑制できる。被覆層に含まれる被覆材料の例は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、またはハロゲン化物固体電解質である。

- [0122] 第二電極103の厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以上かつ $500\mu\text{m}$ 以下であってもよい。第二電極103の厚みが $10\mu\text{m}$ 以上である場合、十分な電池のエネルギー密度を確保し得る。第二電極103の厚みが $500\mu\text{m}$ 以下である場合、電池が高出力で動作し得る。
- [0123] 第二電極103は、電子導電性を高める目的で、導電材を含んでもよい。
- [0124] 第二電極103は、結着剤を含んでもよい。
- [0125] 導電材および結着剤として、第一電極101に使用可能な材料と同じ材料が使用されてもよい。
- [0126] 第二電極103は、リチウムイオンの授受を容易にし、電池の出力特性を向上する目的で、非水電解液、ゲル電解質、またはイオン液体を含有していてもよい。
- [0127] 非水電解液は、非水溶媒および当該非水溶媒に溶けたリチウム塩を含む。非水溶媒の例は、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、またはフッ素溶媒である。環状炭酸エステル溶媒の例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、またはブチレンカーボネートである。鎖状炭酸エステル溶媒の例は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、またはジエチルカーボネートである。環状エーテル溶媒の例は、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、または1,3-ジオキソランである。鎖状エーテル溶媒の例は、1,2-ジメトキシエタン、または1,2-ジエトキシエタンである。環状エステル溶媒の例は、 γ -ブチロラクトンである。鎖状エステル溶媒の例は、酢酸メチルである。フッ素溶媒の例は、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、またはフルオロジメチレンカーボネートである。これらから選択される1種の非水溶媒が単独で使用されてもよい。あるいは、これらから選択される2種以上の非水溶媒の混合物が使用されてもよい。
- [0128] リチウム塩の例は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、L

i SO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、または $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ である。これらから選択される1種のリチウム塩が単独で使用されてもよい。あるいは、これらから選択される2種以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。リチウム塩の濃度は、例えば、 0.5mol/l ／リットル以上 2mol/l ／リットル以下の範囲にある。

[0129] ゲル電解質として、非水電解液を含浸させたポリマー材料が使用され得る。ポリマー材料の例は、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、またはエチレンオキシド結合を有するポリマーである。

[0130] イオン液体に含まれるカチオンの例は、(i) テトラアルキルアンモニウムまたはテトラアルキルホスホニウムのような脂肪族鎖状4級塩類、(ii) ピロリジニウム類、モルホリニウム類、イミダゾリニウム類、テトラヒドロピリミジニウム類、ピペラジニウム類、またはピペリジニウム類のような脂肪族環状アンモニウム、または(iii) ピリジニウム類またはイミダゾリウム類のような含窒素ヘテロ環芳香族カチオンである。

[0131] イオン液体に含まれるアニオンの例は、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SO_3CF_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、または $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ である。

[0132] イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。

[0133] [第二集電体]

本実施形態に係る電池1000において、第二集電体105は、設けられていてもよいし、設けられていなくてもよい。第二集電体105は、例えば、第二電極103と接して設けられる。第二集電体105が設けられることにより、電池1000から高い効率で電気を取り出すことができる。

[0134] 第二集電体105の材料は、例えば、単体の金属または合金である。より具体的には、銅、クロム、ニッケル、チタン、白金、金、アルミニウム、タングステン、鉄、およびモリブデンからなる群より選ばれる少なくとも1つ

を含む単体の金属又は合金であってもよい。第二集電体105は、ステンレス鋼であってもよい。

[0135] 第二集電体105は、ニッケル(Ni)を含んでもよい。

[0136] 第二集電体105は、板状又は箔状であってもよい。高い導電性を確保しやすい観点から、第二集電体105は、金属箔であってもよい。第二集電体105の厚みは、例えば、5 μ m以上20 μ m以下であってもよい。

[0137] [セパレータ]

セパレータ106は、リチウムイオン伝導性を有している。リチウムイオンの通過が許容される限り、セパレータ106の材料は特に限定されない。セパレータ106の材料は、固体電解質、ゲル電解質、リチウムカチオン交換樹脂などのイオン交換樹脂膜、半透膜及び多孔質膜からなる群より選ばれる少なくとも1つでありうる。これらの材料でセパレータ106が作られていると、電池1000の安全性を十分に確保できる。固体電解質としては、 $Li_2S-P_2S_5$ などの硫化物固体電解質、 $Li_7La_3Zr_{12}O_{12}$ (LLZ)などの酸化物固体電解質などが挙げられる。ゲル電解質としては、PVdFなどのフッ素樹脂を含むゲル電解質が挙げられる。イオン交換樹脂膜としては、カチオン交換膜、アニオン交換膜などが挙げられる。多孔質膜としては、ポリオレフィン樹脂製の多孔質膜、ガラス繊維を不織布に織り込むことによって得られたガラスペーパーからなる多孔質膜などが挙げられる。

[0138] [外装]

外装107は、例えば、アルミニウム箔などの金属箔をポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムなどの樹脂フィルムでラミネートすることによって得られた材料で作られている。外装107は、樹脂製または金属製の容器であってもよい。

[0139] 上記においては、第一電極101が負極であって、第二電極103が正極である構成例について説明したが、第一電極101が正極であってもよく、第二電極103は負極であってもよい。

[0140] 第一電極101が正極であり、第二電極103が負極である場合、活物質

層109は、正極活物質層である。すなわち、活物質層109に含まれるBiが、正極活物質として機能する。この場合、負極である第二電極103は、例えばリチウム金属から構成される。

[0141] 電池1000は、第一電極101、電解液102、第二電極103を基本構成として、大気および水分が混入しないように密閉容器内に封入する。電池1000の形状は、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、および積層型、などが挙げられる。

実施例

[0142] 以下、実施例および参考例を用いて、本開示の詳細が開示される。以下の実施例は一例であって、本開示は以下の実施例のみに限定されない。

[0143] (実施例1)

<第一電極の作製>

前処理として、ニッケルメッシュ(10cm×10cm、厚み:50μm、株式会社ニラコ製「NI-318200」)を有機溶剤により予備脱脂した後、酸性溶剤に浸漬することで脱脂を行い、ニッケルメッシュ表面を活性化させた。メタンスルホン酸1.0mol/Lに、可溶性ビスマス塩としてメタンスルホン酸ビスマスをBi³⁺イオンが0.18mol/Lとなる様に加えて、めっき浴が作製された。活性化させたニッケルメッシュは、電流を印加できるように電源に接続した後、めっき浴内に浸漬させた。その後、電流密度を2A/dm²に制御することにより、ニッケルメッシュ表面に、およそ1μmの厚みとなるようにBiを電気めっきした。電気めっき後に、ニッケルメッシュを酸性浴から回収した後に純水により洗浄、乾燥した。

[0144] その後、アルゴン雰囲気とした電気炉内でBiを電気めっきしたニッケルメッシュを400°Cで60時間熱処理した。熱処理後、X線回折でBiNiが生成していることを確認した後、2cm×2cmの大きさに切り出すことによって、第一電極が得られた。すなわち、実施例1の第一電極は、ニッケルメッシュからなる基材108上に、BiNiからなる活物質層109が設けられた構成を有していた。得られたBiNiからなる活物質層109につ

いて、表面X線回折測定を行った。図3は、ニッケルメッシュ上に作製されたBiNi薄膜で構成された活物質層のX線回折パターンの一例を示すグラフである。

[0145] <試験セルの作製>

作用極として第一電極が用いられた。対極として厚さ0.34mmのLi金属が用いられた。作用極は、二次電池の負極に対応する。Li金属は、微多孔性セパレータ（旭化成株式会社、セルガード3401）で二重に被覆された。電解液として、LiPF₆を1.0mol/Lの濃度でビニレンカーボネートに溶解させた溶液を準備した。このような作用極、対極、および電解液を用いて、実施例1の試験セルとしての電池を組み立てた。なお、ここで作製された試験セルは、作用極および対極を使用した単極試験セルであり、二次電池における電極の一方の極の性能を試験するために用いられる。詳しくは、作用極には試験対象の電極が用いられ、対極には作用極の反応を賄うに十分な量の適切な活物質が用いられる。本試験セルは、第一電極の負極としての性能を試験するものなので、通常用いられているように大過剰のLi金属が対極として用いられた。このような試験セルを用いて性能が試験された負極は、例えば、上述の実施形態において説明したような正極活物質、例えばLiを含有した遷移金属酸化物等を含む正極と組み合わせることによって、二次電池として使用され得る。

[0146] <充放電試験>

試験セルに対し、充放電試験を行った。0.6mA（0.15mA/cm²）の定電流値で、充電は0Vまで、放電は2Vまで実施した。これを1サイクルとした。放電サイクル試験は、25℃で実施された。

[0147] 図4Aは、実施例1に係る試験セルの初期の充放電試験の結果を示すグラフである。図4Bは、実施例1に係る試験セルの2回目の充放電試験の結果を示すグラフである。

[0148] 実施例1に係る試験セルの充放電試験の結果からわかるように、BiNiを活物質として含む電極を備えた電池は、放電平坦性に優れていた。また、

2回目の充放電では、初期の充放電容量と同程度の充放電容量が得られた。

[0149] <充放電サイクル試験>

充放電試験における条件と同様の条件で、充電および放電を1サイクルとして充放電が繰り返し行われ、サイクル特性が評価された。図7は、実施例に係る試験セルのサイクル数と放電容量密度との関係を示すグラフである。

[0150] (実施例2)

<第一電極の作製>

前処理として、多孔質ニッケル(10cm×10cm、厚み:1.6mm、株式会社ニラコ製「N1-318161」)を有機溶剤により予備脱脂した後、酸性溶剤に浸漬することで脱脂を行い、多孔質ニッケルの表面を活性化させた。メタンスルホン酸1.0mol/Lに、可溶性ビスマス塩としてメタンスルホン酸ビスマスをBi³⁺イオンが0.18mol/Lとなるように加えて、めっき浴が作製された。活性化させた多孔質ニッケルは、電流を印加できるように電源に接続した後、めっき浴内に浸漬させた。その後、電流密度を2A/dm²に制御することにより、多孔質ニッケル表面に、およそ1μmの厚みとなるようにBiを電気めっきした。電気めっき後に、多孔質ニッケルを酸性浴から回収した後に純水により洗浄、乾燥した。

[0151] その後、アルゴン雰囲気とした電気炉内でBiを電気めっきしたニッケルメッシュを400℃で60時間熱処理した。熱処理後、X線回折でBiNiが生成していることを確認した後、2cm×2cmの大きさに切り出すことによって、第一電極が得られた。すなわち、実施例1の第一電極は、ニッケルメッシュからなる基材108上に、BiNiからなる活物質層109が設けられた構成を有していた。得られたBiNiからなる活物質層109について、表面X線回折測定を行った。図5は、多孔質ニッケル上に作製されたBiNi薄膜で構成された活物質層のX線回折パターンの一例を示すグラフである。

[0152] <試験セルの作製>

実施例2の第一電極が作用極として用いられた。これ点以外は、実施例1

と同様の方法で試験セルが作製された。

[0153] <充放電試験>

試験セルに対し、充放電試験を行った。充放電試験は、実施例1と同様の方法で行われた。図6Aは、実施例2に係る試験セルの初期の充放電試験の結果を示すグラフである。図6Bは、実施例2に係る試験セルの2回目の充放電試験の結果を示すグラフである。実施例2に係る試験セルの充放電試験の結果からわかるように、BiNiを活物質として含む電極を備えた電池は、放電平坦性に優れていた。また、2回目の充放電では、初期の充放電容量と同程度の充放電容量が得られた。

[0154] <充放電サイクル試験>

試験セルに対し、充放電サイクル試験を行った。放電試験は、実施例1と同様の方法で行われた。図7は、実施例に係る試験セルのサイクル数と放電容量密度との関係を示すグラフである。

[0155] (参考例1)

<第一電極の作製>

前処理として、銅箔を有機溶剤により予備脱脂した後、片面をマスキングして酸性溶剤に浸漬することで脱脂を行い、銅箔表面を活性化させた。メタンスルホン酸1.0mol/Lに、可溶性ビスマス塩としてメタンスルホン酸ビスマスをBi³⁺イオンが0.18mol/Lとなるように加えて、めっき浴が作製された。活性化させた銅箔は、電流を印加できるように電源に接続した後、めっき浴内に浸漬させた。その後、電流密度を2A/dm²に制御することにより、マスキングをしていない銅箔表面に、およそ1μmの厚みとなるようにBiを電気めっきした。電気めっき後に、銅箔を酸性浴から回収し、マスキングを外した後に純水により洗浄、乾燥し、2cm×2cmの大きさに打ち抜くことによって、第一電極が得られた。すなわち、参考例1の第一電極は、銅箔からなる集電体上に、Biめっき層からなる活物質層が設けられた構成を有していた。

[0156] <試験セルの作製>

参考例 1 の第一電極が作用極として用いられた。この点以外は、実施例 1 と同様の方法で試験セルが作製された。

[0157] <充放電試験>

試験セルに対し、充放電試験を行った。充放電試験は、実施例 1 と同様の方法で行われた。図 8 A は、参考例 1 に係る試験セルの初期の充放電試験の結果を示すグラフである。図 8 B は、参考例 1 に係る試験セルの 2 回目の充放電試験の結果を示すグラフである。図 8 A および図 8 B から、活物質層に B i めっき層が用いられた参考例 1 に係る電池は放電平坦性に優れており、さらに 2 回目の充放電でも充放電容量がほぼ維持されていた。

[0158] <充放電サイクル試験>

試験セルに対し、充放電サイクル試験を行った。放電試験は、実施例 1 と同様の方法で行われた。図 9 は、参考例 1 に係る試験セルのサイクル数と放電容量密度との関係を示すグラフである。図 9 に示されたサイクル数を、実施例 1 のセルの図 7 に示されたサイクル数と比較すると、B i N i を活物質として含む第一電極を備えた電池は、B i を活物質として含む第一電極を備えた電池よりも、優れた充放電サイクル特性を有することがわかる。

[0159] (比較例 1)

<第一電極の作製>

B i 粉末 (株式会社高純度化学研究所製、純度 3 N 微粉末、粒径約 $1 \mu\text{m}$ から $2 \mu\text{m}$) と、導電剤として A B (デンカ株式会社製、「デンカブラック」) とを、P V d F の N M P 溶液に分散させて、スラリーを作製した。なお、P V d F は結着剤として用いられた。このスラリーにおいて、B i 粉末、A B、および P V d F の質量比は、B i 粉末 : A B : P V d F = 8 : 1 : 1 であった。このスラリーを銅箔 ($10 \text{cm} \times 10 \text{cm}$) 上に塗布した後、溶媒である N M P を除去し、 $2 \text{cm} \times 2 \text{cm}$ に成形打ち抜いて第一電極とした。

[0160] <試験セルの作製>

比較例 1 で作製された第一電極を用いた点以外は、実施例 1 と同様にして

試験セルを組立てた。

[0161] <充放電試験>

試験セルに対し、充放電試験を行った。0.6 mA (0.15 mA/cm²) の定電流値で、充電は0 Vまで、放電は2 Vまで実施した。これを1サイクルとした。充放電サイクル試験は、25℃で実施された。

[0162] 図10Aは、比較例1に係る試験セルの初期の充放電試験の結果を示すグラフである。図10Bは、比較例1に係る試験セルの2回目の充放電試験の結果を示すグラフである。図10Aおよび図10Bから、活物質層にBi粉末が用いられた比較例1に係る電池では、初期の放電特性が非常に悪く、2回目の充放電容量はさらに低下した。

[0163] <充放電サイクル試験>

充放電試験における条件と同様の条件で、充電および放電を1サイクルとして充放電が繰り返し行われ、サイクル特性が評価された。図11は、比較例1に係る試験セルの、サイクル数10までのサイクル数と放電容量密度との関係を示すグラフである。図11に示された結果からわかるように、活物質層にBi粉末が用いられた比較例1に係る電池では、サイクル特性が非常に悪かった。

[0164] なお、実施例1の試験セルを用いて、充電前および充電後の状態で活物質層表面よりCu-K α 線を用いた表面X線回折測定を行った。X線回折パターンは、X線回折装置(RIGAKU製、Mini Flex)を用いて、波長1.5405 Åおよび1.5444 ÅであるCu-K α 線をX線として用いた $\theta-2\theta$ 法で測定した。図12は、実施例1に係る試験セルの、充電前、充電後、放電後の第一電極のX線回折パターンの一例を示すグラフである。得られたX線回折パターンによれば、充電前は、BiNiとNiとを同定することができ、それぞれ活物質と基材に由来する化合物が同定できた。充電後は、LiBiとLi₃BiとNiと同定することができた。すなわち、充電後にLiBiとLi₃Biが生成していることが分かった。さらに放電後は、BiNiとNiとを同定することができた。

産業上の利用可能性

[0165] 本開示の電池は、例えば、リチウム二次電池などとして、利用されうる。

符号の説明

- [0166] 1000 電池
- 101 第一電極
- 102 電解液
- 103 第二電極
- 104 第一集電体
- 105 第二集電体
- 106 セパレータ
- 107 外装
- 108 基材
- 109 活物質層

請求の範囲

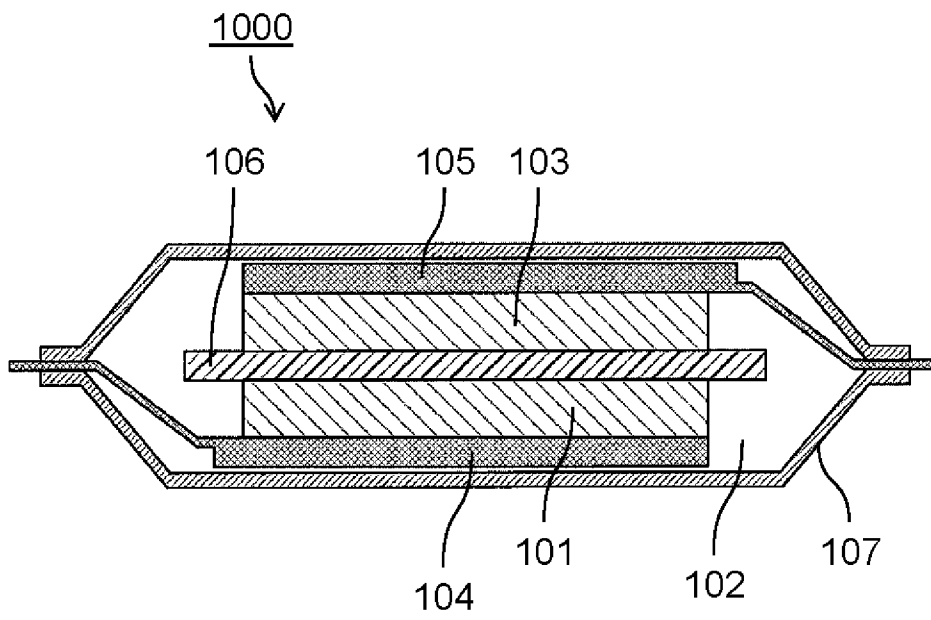
- [請求項1] 第一電極と、
第二電極と、
電解液と、
を備え、
前記第一電極は、
多孔体である基材と、
前記基材の表面に位置する活物質層と、を有し、
前記活物質層は、BiおよびNiを含む合金を含む、
電池。
- [請求項2] 前記活物質層は、BiNiを含む、
請求項1に記載の電池。
- [請求項3] 前記BiNiは、空間群がC2/mに帰属する結晶構造を有する、
請求項2に記載の電池。
- [請求項4] 前記活物質層は、前記BiNiを活物質の主成分として含む、
請求項2または3に記載の電池。
- [請求項5] 前記活物質層は、活物質として実質的に前記BiNiのみを含む、
請求項2から4のいずれか一項に記載の電池。
- [請求項6] 前記活物質層は、LiBiおよびLi₃Biからなる群より選択される少なくとも1つを含む、
請求項1から5のいずれか一項に記載の電池。
- [請求項7] 前記活物質層は、固体電解質を含まない、
請求項1から6のいずれか一項に記載の電池。
- [請求項8] 前記基材は、Niを含む、
請求項1から7のいずれか一項に記載の電池。
- [請求項9] 前記活物質層は、熱処理されためっき層である、
請求項1から8のいずれか一項に記載の電池。
- [請求項10] 前記電解液は、非プロトン性溶媒と、前記非プロトン性溶媒に溶解

したリチウム塩と、を含む、
請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の電池。

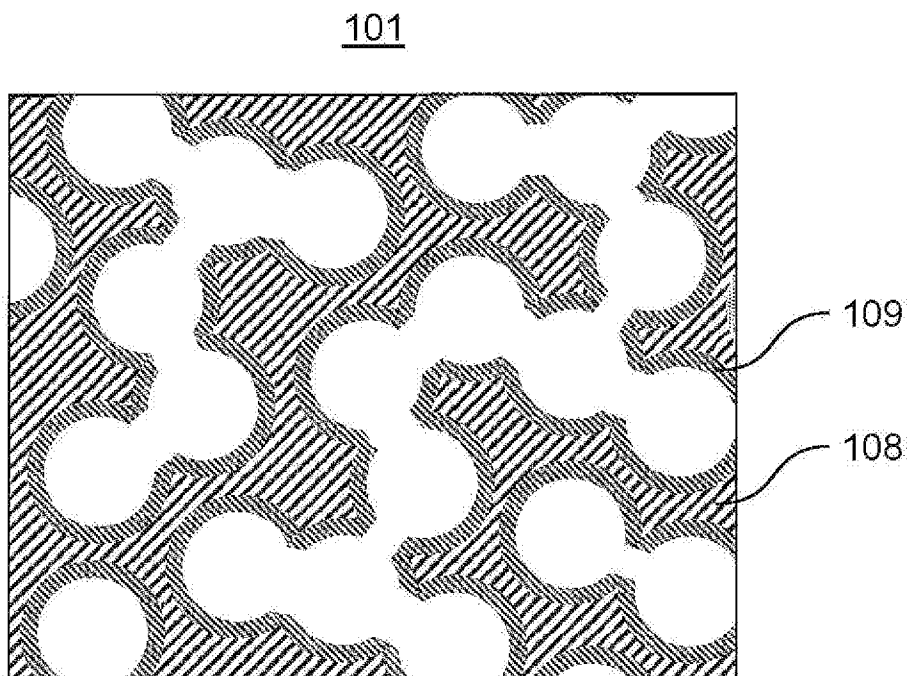
[請求項11] 前記非プロトン性溶媒は、ビニレンカーボネートを含む、
請求項 10 に記載の電池。

[請求項12] 前記第一電極は、負極であり、
前記第二電極は、正極である、
請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の電池。

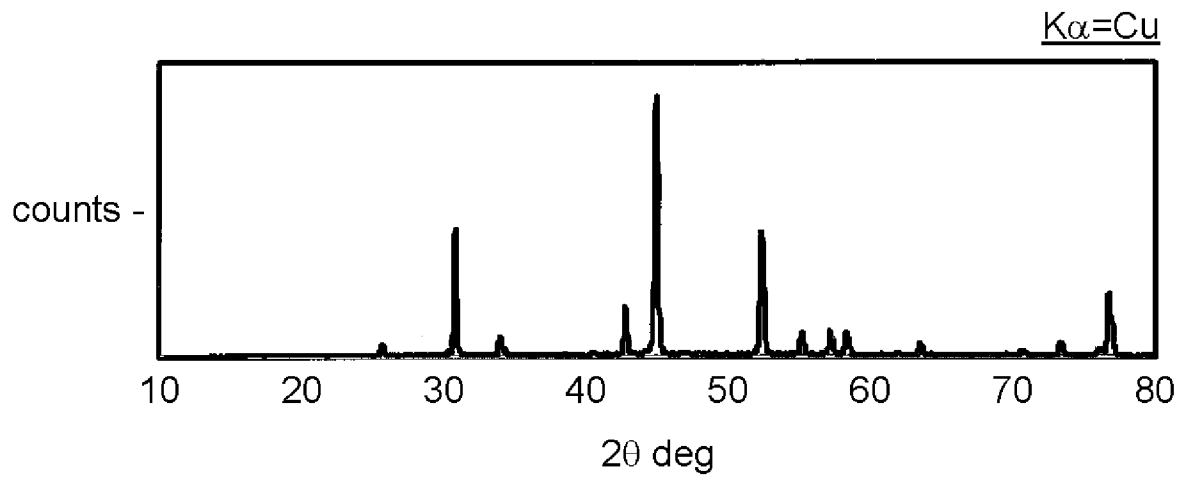
[図1]



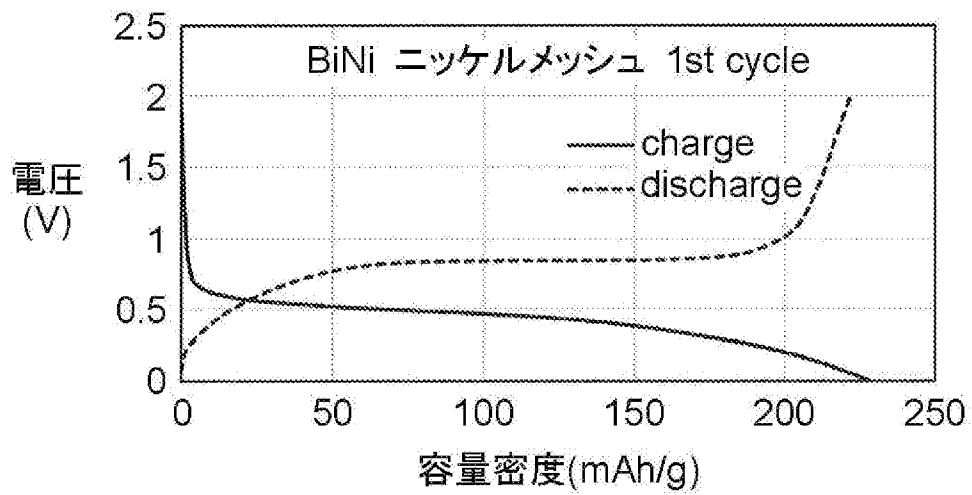
[図2]



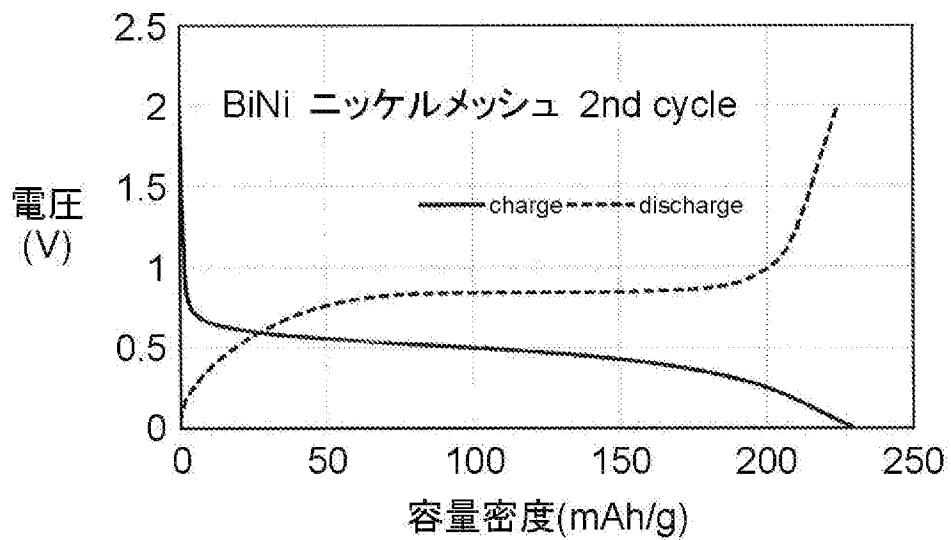
[図3]



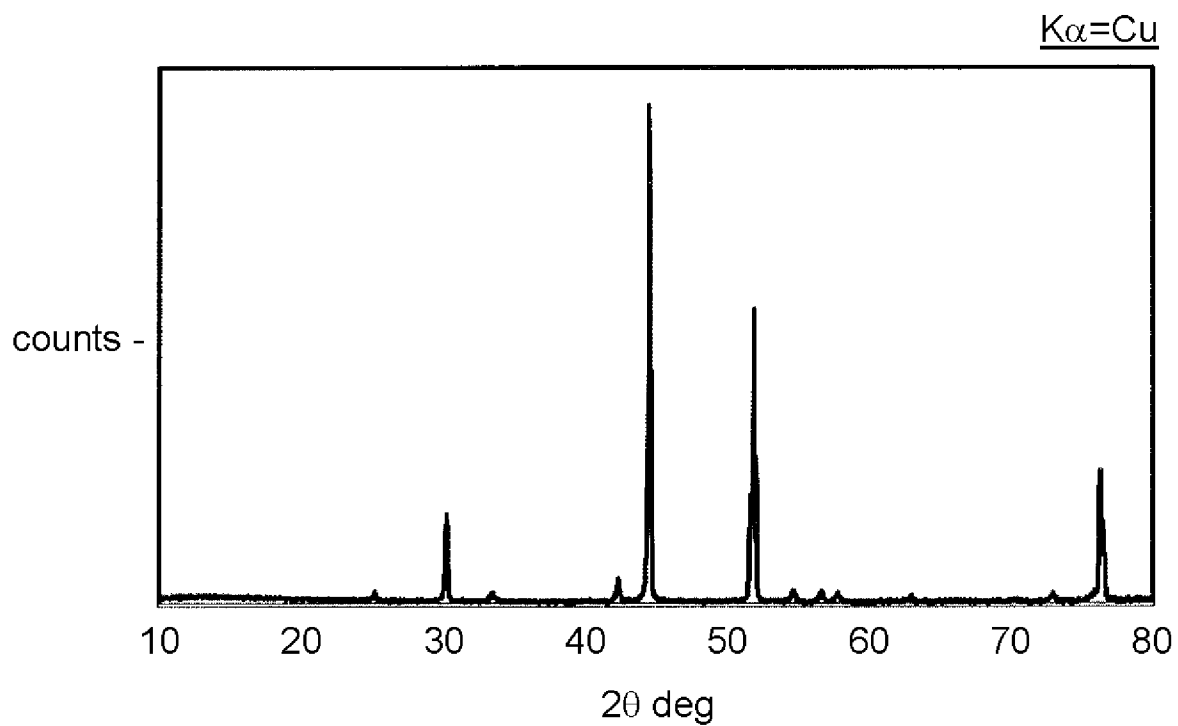
[図4A]



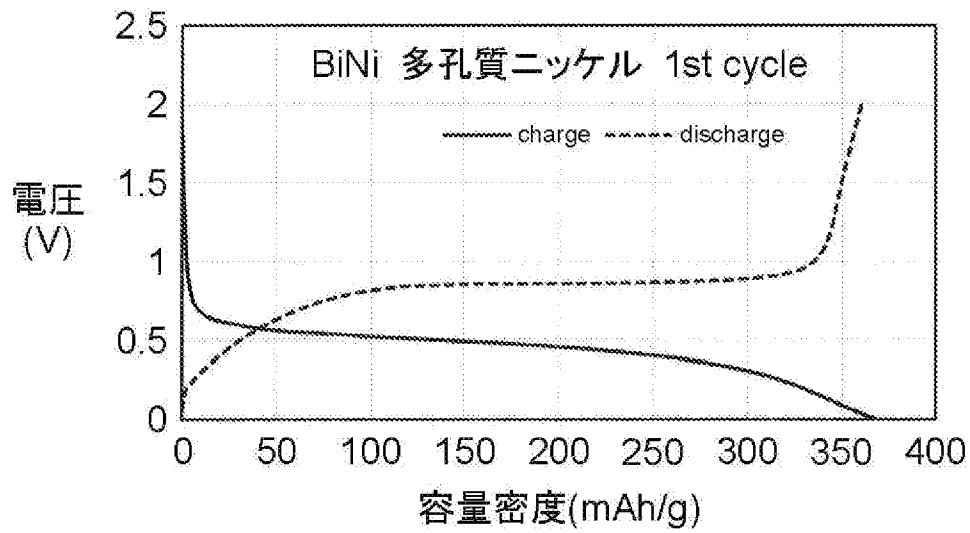
[図4B]



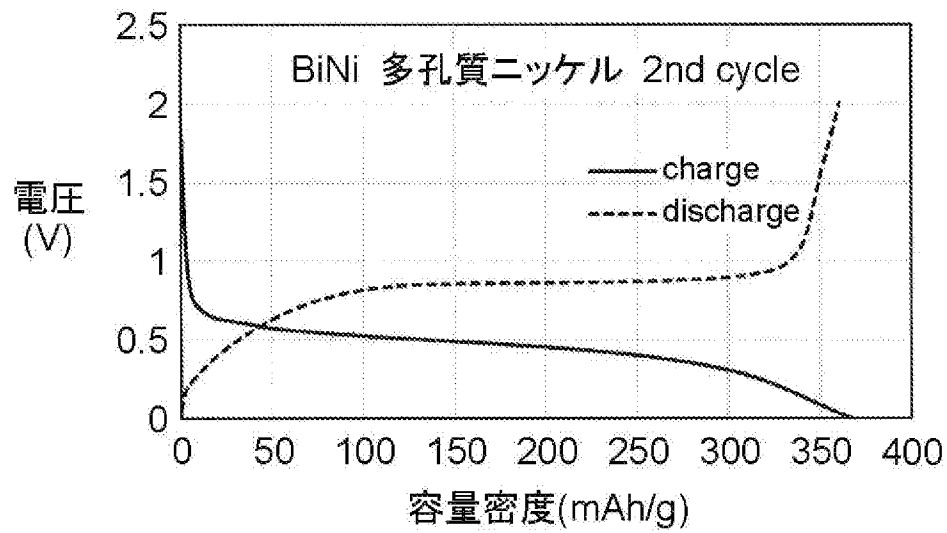
[図5]



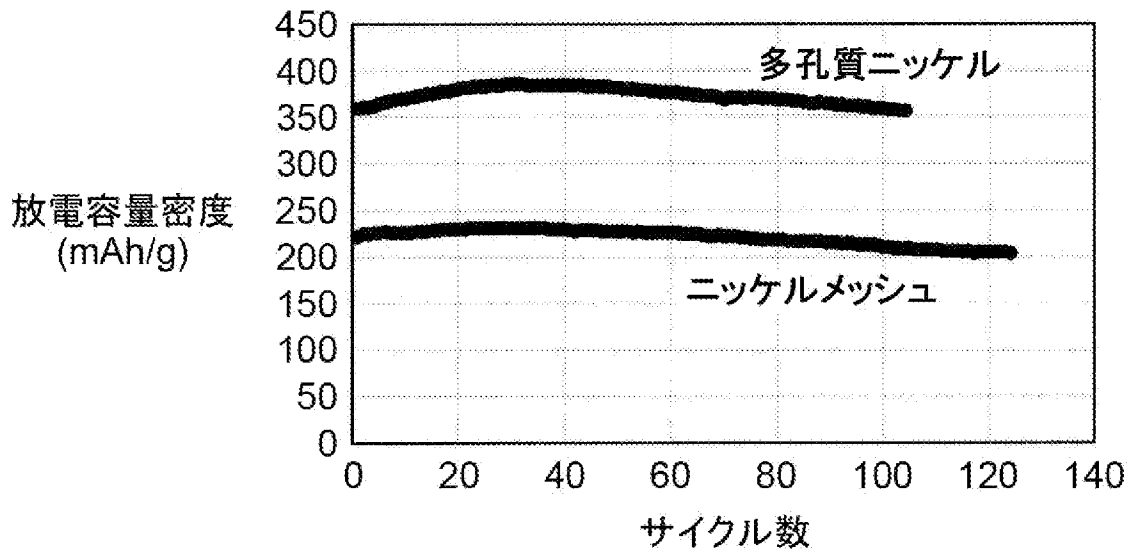
[図6A]



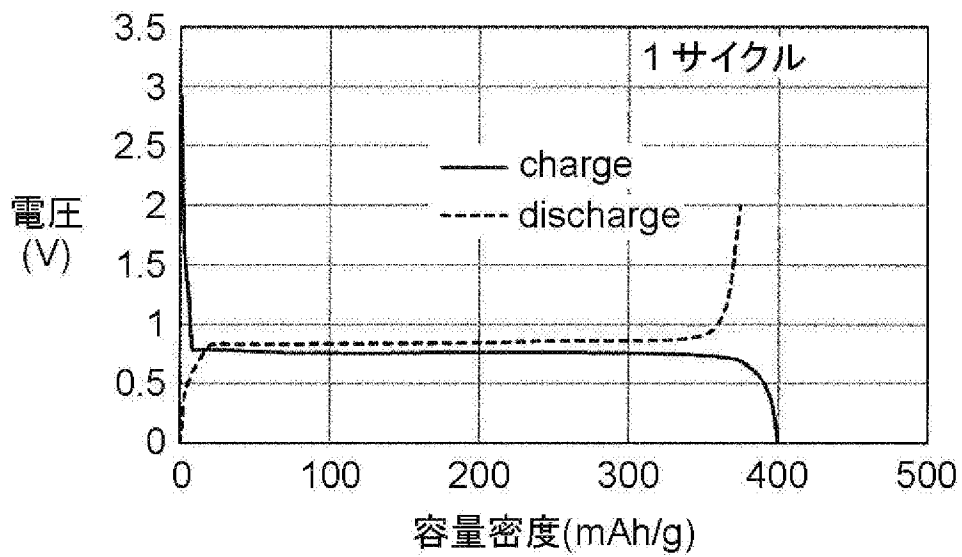
[図6B]



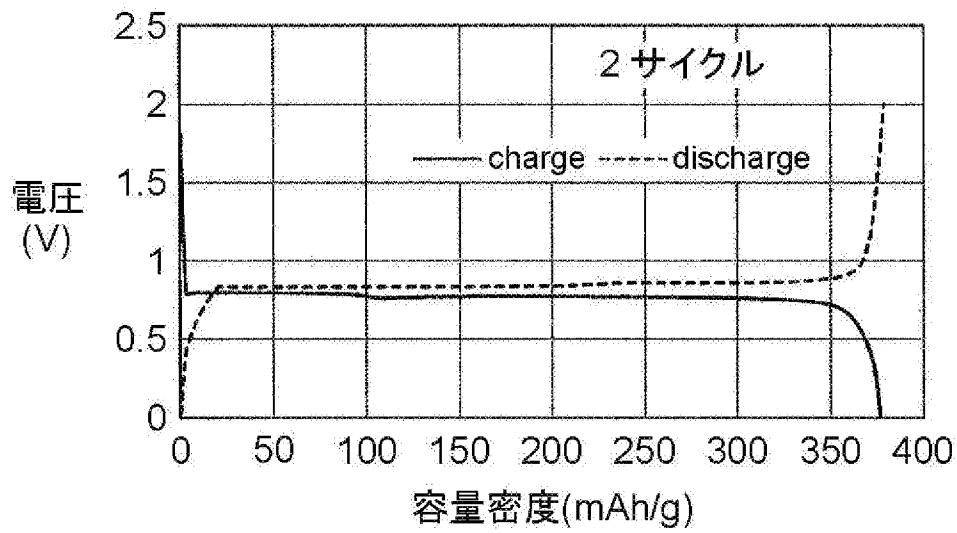
[図7]



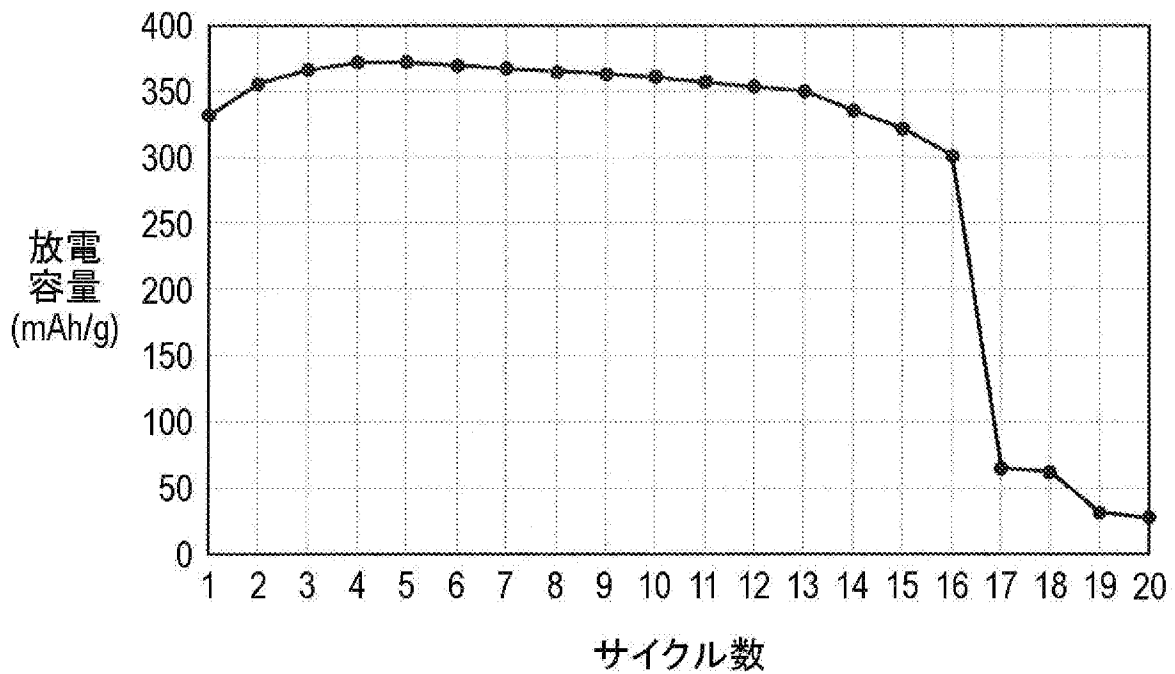
[図8A]



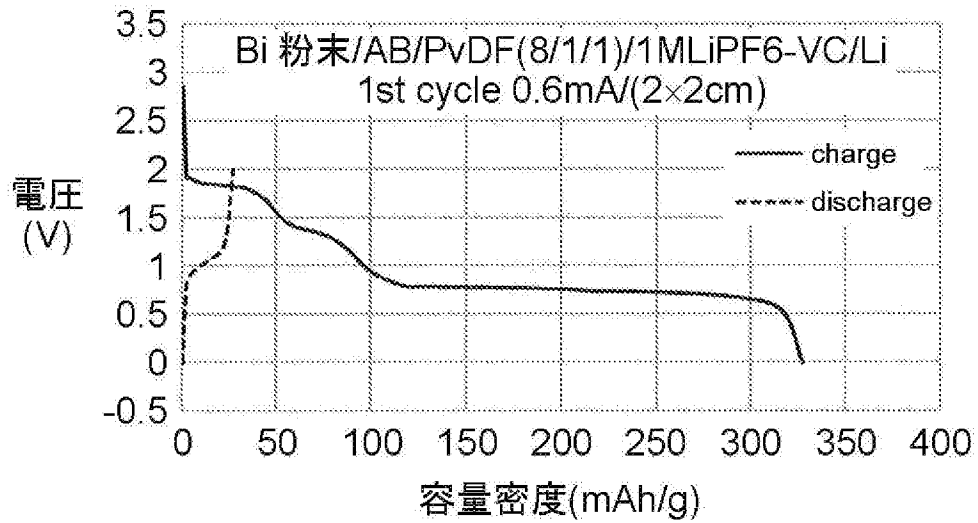
[図8B]



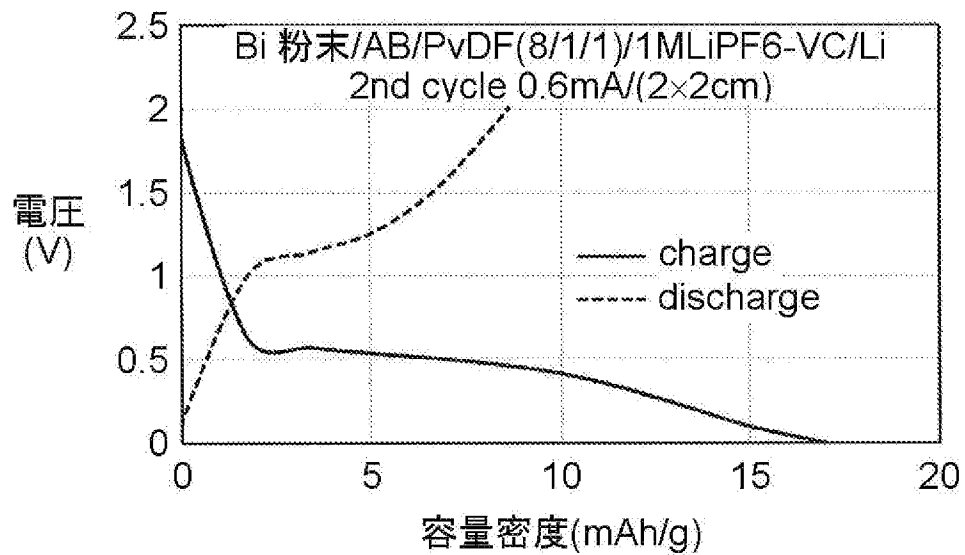
[図9]



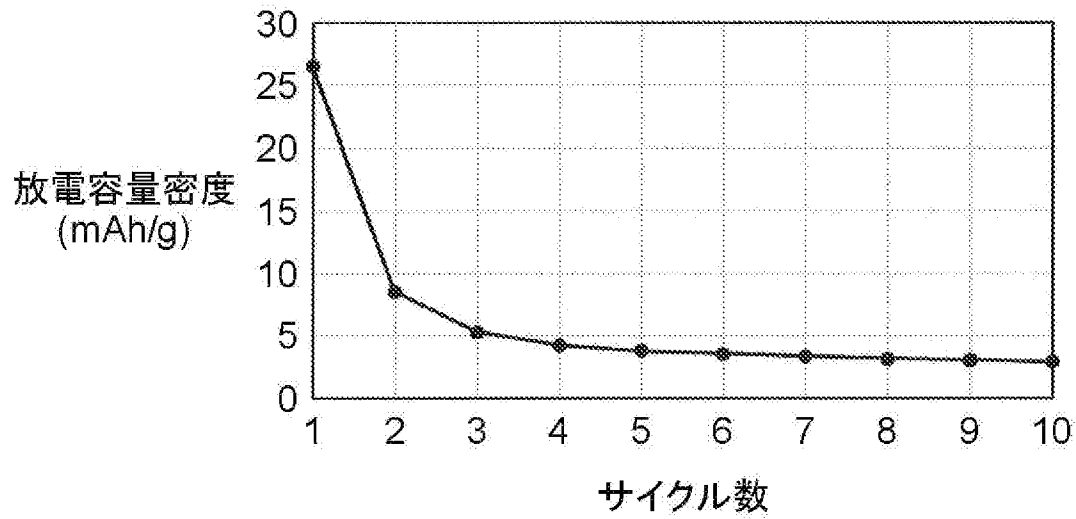
[図10A]



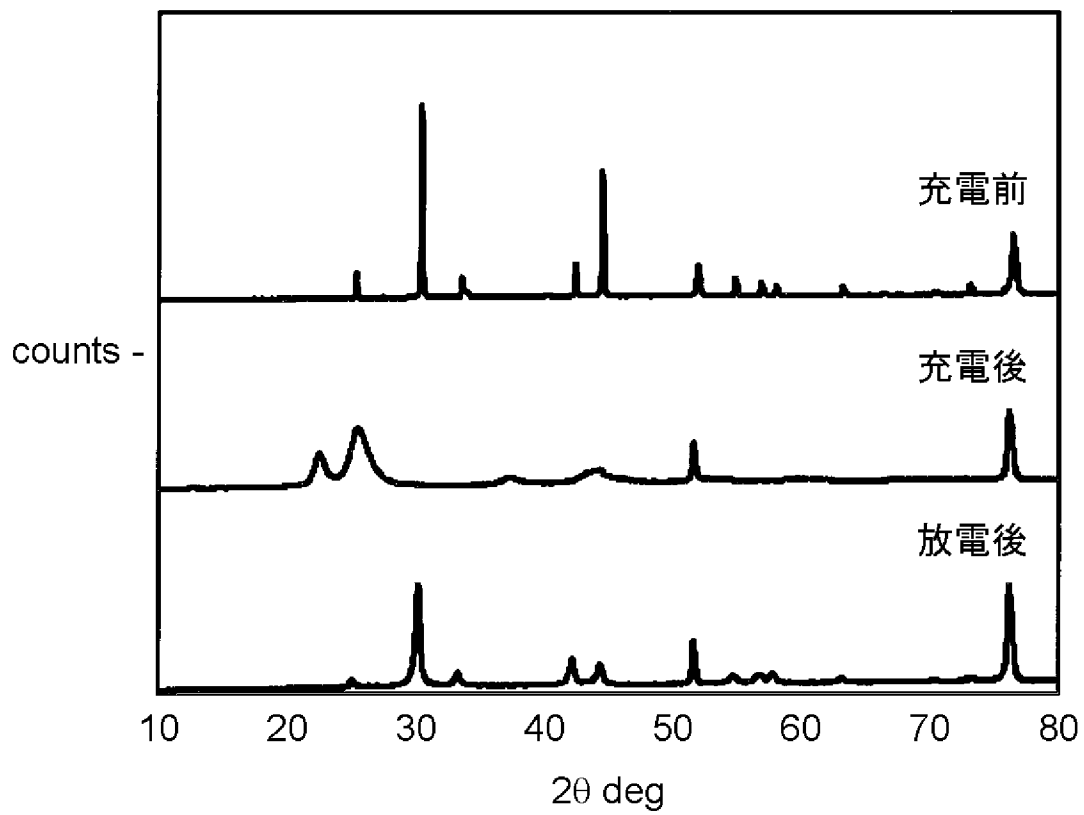
[図10B]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/028978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/134</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/66</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/80</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0568</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0569</i> (2010.01)i FI: H01M4/134; H01M4/38 Z; H01M4/80 C; H01M4/66 A; H01M10/0569; H01M10/0568; H01M10/052		
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; H01M4/80; H01M10/052; H01M10/0568; H01M10/0569		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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 2019-164961 A (GS YUASA CORP) 26 September 2019 (2019-09-26) claims, paragraph [0053]	1-12
A	JP 2018-139172 A (GS YUASA CORP) 06 September 2018 (2018-09-06) claims	1-12
A	JP 2005-078991 A (NISSAN MOTOR CO LTD) 24 March 2005 (2005-03-24) claims	1-12
A	JP 2013-062114 A (PANASONIC CORP) 04 April 2013 (2013-04-04) claims	1-12
A	JP 2018-046012 A (GS YUASA CORP) 22 March 2018 (2018-03-22) claims	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 20 September 2022		Date of mailing of the international search report 04 October 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/028978

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-164961 A	26 September 2019	(Family: none)	
JP 2018-139172 A	06 September 2018	(Family: none)	
JP 2005-078991 A	24 March 2005	US 2005/0048371 A1 claims	
JP 2013-062114 A	04 April 2013	(Family: none)	
JP 2018-046012 A	22 March 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 4/80(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i FI: H01M4/134; H01M4/38 Z; H01M4/80 C; H01M4/66 A; H01M10/0569; H01M10/0568; H01M10/052		
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）） H01M4/134; H01M4/38; H01M4/66; H01M4/80; H01M10/052; H01M10/0568; H01M10/0569 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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 2019-164961 A（株式会社GSユアサ）26.09.2019（2019-09-26） 特許請求の範囲, [0053]	1-12
A	JP 2018-139172 A（株式会社GSユアサ）06.09.2018（2018-09-06） 特許請求の範囲	1-12
A	JP 2005-078991 A（日産自動車株式会社）24.03.2005（2005-03-24） 特許請求の範囲	1-12
A	JP 2013-062114 A（パナソニック株式会社）04.04.2013（2013-04-04） 特許請求の範囲	1-12
A	JP 2018-046012 A（株式会社GSユアサ）22.03.2018（2018-03-22） 特許請求の範囲	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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抵触するものではなく、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	20.09.2022	国際調査報告の発送日 04.10.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 富士 美香 4X 9271 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/028978

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-164961 A	26.09.2019	(ファミリーなし)	
JP 2018-139172 A	06.09.2018	(ファミリーなし)	
JP 2005-078991 A	24.03.2005	US 2005/0048371 A1 特許請求の範囲	
JP 2013-062114 A	04.04.2013	(ファミリーなし)	
JP 2018-046012 A	22.03.2018	(ファミリーなし)	