

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4910235号
(P4910235)

(45) 発行日 平成24年4月4日 (2012.4.4)

(24) 登録日 平成24年1月27日 (2012.1.27)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 5
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 1
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 5
HO 1 M 4/1395 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 1 2

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2001-33428 (P2001-33428)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成13年2月9日 (2001.2.9)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2002-237295 (P2002-237295A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成14年8月23日 (2002.8.23)	(74) 代理人	100109667
審査請求日	平成20年2月7日 (2008.2.7)		弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(74) 代理人	100120156
			弁理士 藤井 兼太郎
		(72) 発明者	秋山 崇
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内
		(72) 発明者	森 辰男
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及びその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、リチウムの吸蔵・放出が可能な金属材料にリチウムを電気化学的に吸蔵させてなる負極、セパレータ及び有機電解液から構成されるリチウム二次電池であって、

負極を構成する前記金属材料のセパレータと対向する表面に、リチウムの吸蔵・放出が可能な導電性被膜を配し、さらに負極と合金化される金属リチウムの10～50%を電池封口時に正極側に配したことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】

導電性被膜が、黒鉛、ポリアセン、ポリアニリンの少なくとも1種からなる請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】

正極、リチウムの吸蔵・放出が可能な金属材料にリチウムを電気化学的に吸蔵させてなる負極、セパレータ及び有機電解液から基本構成されるリチウム二次電池であって、

負極にて合金化される金属リチウムの一部が正極側に配置されており、前記負極が、電池組み立て時に正極側に配置された金属リチウムを吸蔵することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 4】

正極側に配置される金属リチウムの量が、電池容器内に収容される金属リチウムの全量に対して10%から50%である請求項3記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

正極、金属リチウム及びリチウムと合金化可能な金属からなり、電気化学的に合金を形成してなる負極がセパレータを介して対向配置されたりチウム二次電池の製造法であって、

負極にて合金化される前記金属リチウムの一部を正極側に配置した状態で電池容器を密封し、初充電時に正極側に配置された金属リチウムを負極に吸蔵させることを特徴とするリチウム二次電池の製造法。

【請求項 6】

リチウムと合金化される金属は、その金属リチウムと接する表面に、リチウムの吸蔵・放出が可能な導電性被膜を配する請求項 5 記載のリチウム二次電池の製造法。

【請求項 7】

正極側に配置される金属リチウムの量が、電池容器内に収容される金属リチウムの全量に対して 10 % から 50 % である請求項 5 記載のリチウム二次電池の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気化学的にリチウムと合金化された負極を備え、リチウムの挿入・離脱に伴う負極の劣化を抑制したリチウム二次電池、及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機電解液とリチウムを使用した電池は、エネルギー密度が高く、小型化、軽量化が可能なることから、携帯用電子機器の主電源あるいはバックアップ用電源としてその需要は年々増加する傾向にある。

【0003】

有機電解液を用いた電池のエネルギー密度が高いメリットを十分に生かすには、負極に金属リチウム単体を使用することが最も有利である。しかし、金属リチウムを負極として使用すると、充電時に電析するリチウムが樹枝状に成長し、セパレータを貫通して内部短絡が発生するという問題がある。従って、現在実用化されているリチウム二次電池は、リチウムの吸蔵・放出が可能な材料、例えばアルミニウムなどの金属、あるいは黒鉛などの炭素材料、金属酸化物、ポリアセン、ポリアニリンなどの有機物を使用し、内部短絡の発生の問題を防止している。

【0004】

上記の電池の中で、金属リチウムとリチウムの吸蔵・放出が可能な金属との合金を負極に用いた二次電池は、体積エネルギー密度が比較的高いことから、重量効率が重視される小型電池への適用に優位性がある。特に、リチウム - アルミニウム合金を負極とし、バナジウム酸化物を正極としたバナジウムリチウム二次電池、あるいはマンガン酸化物を正極としたマンガンリチウム二次電池は、情報機器や家電製品のメモリーバックアップ用電源として広く用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

リチウム合金を負極とした電池の製造方法について図面を参照して説明する。図 3 は、従来の偏平形リチウム二次電池の縦断面図である。正極集電体を兼ねた正極ケース 1 は、負極集電体を兼ねた負極ケース 2、ガスケット 3 と共に電池容器を構成しており、正極 4、負極 5 がセパレータ 7 を介して配された発電要素を収容している。

【0006】

はじめにリチウムの吸蔵・放出が可能な金属を円盤状あるいはカップ状に打ち抜いた負極金属 5 a を負極ケース 2 と接合させる。負極ケース 2 には、通常ステンレス材が使われている。また、リチウムの吸蔵・放出が可能な金属としては、アルミニウム、鉛、ビスマス、カドミウム、錫などの金属が用いられている。これらの金属は、比較的融点が高いことから負極ケース 2 へ直接溶接するのは困難である。そこで、ケースの内面にステンレスの金網を溶接し、金網に対して負極金属を油圧プレスにて圧着する方法、あるいは負極金

10

20

30

40

50

属とステンレスとの二層クラッド材を打ち抜き、ステンレス面を負極ケース 2 側にして溶接するという方法が用いられている。この後、負極ケース 2 と接合された負極金属 5 a の内面に金属リチウム 5 b を所定量圧着し、セパレータ 7、正極 4、電解液を充填した後、正極ケース 1 を内方へ屈曲させることでかしめ封口される。そして電池容器の内部にて、金属リチウム 5 b と負極金属 5 a は、電解液の存在下で電気化学的に合金化することで、合金化された負極 5（以下、負極合金）として機能するようになる。

【 0 0 0 7 】

金属リチウムと負極金属の合金を用いた二次電池は、容量の大きな電池が得られる。反面、炭素材料や金属酸化物などを負極に用いた二次電池に比較して、充放電サイクル回数が極端に小さい。特に、100%の放電深度まで使用する場合には、20～30回程度で電池寿命に達してしまう。然し乍、放電深度が浅い使用形態では、リチウムの挿入・離脱に伴う体積変化が小さいことから、寿命に至るまでの充放電サイクル回数が指数関数的に増加する。従って、この種の電池は、メモリーバックアップ等の負荷の小さな用途等、通常時には充放電深度の浅い領域で使用される用途に適用するのが一般的である。

【 0 0 0 8 】

一方、上記の深い充放電の繰り返しによって劣化する原因としては、次のように説明される。すなわち、負極においてリチウムを吸蔵する負極合金は、充電時にリチウムの吸蔵により膨張し、放電時にリチウムの放出により収縮するという体積変化を繰り返す。この体積変化によって負極合金は、構造的に破壊され、亀裂の発生、微細化が生じ、劣化に至るのが主要因であると説明されている。この現象は、充電時の電流値が大きいほど促進され、経験上、定電圧充電時の平均電流値が $0.35 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以上になると充放電サイクル特性の劣化が顕著に見られる。そこで、抵抗素子などを用いて充電電流を規制するように充電回路を設計するのが一般的であるが、充電時間を要するという問題点を有している。

【 0 0 0 9 】

本発明の目的とするところは、リチウムの吸蔵・放出が可能な金属を負極に用いた二次電池において、充放電に伴う負極金属の膨張・収縮に起因する劣化を抑制し、サイクル寿命特性に優れた電池を提供することを目的とする。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、上記問題点について入念な検討を行い、リチウムの吸蔵・放出が可能な金属を負極に用いた電池の製造工程における劣化要因の解析を行い、以下のような知見を得た。

【 0 0 1 1 】

電池容器に収容された金属リチウムと負極金属とを電解液の存在下で電気化学的に合金化反応させる工程は、他の二次電池系における初期充電を行う工程に相当するといえる。さらに金属リチウムと負極金属が直接接していることから、短絡状態での充電反応にあるといえる。このため、電池の実使用で想定される充電反応よりも急峻な速度で反応が進行することから、合金化反応時における負極合金の組織破壊は通常の充電に比べて極めて大きくなってしまふ。実際に、合金化反応が施された直後の電池を分解し、負極合金の状態を顕微鏡で観察すると、合金表面に微少な亀裂が見られた。さらに詳細な検討を行った結果、この亀裂は負極金属の重量に対して金属リチウムの重量が多いほど、換言すれば負極金属中のリチウム濃度を高く設定するほど亀裂の発生が顕著に見られた。このことから、上記従来の製造法は、合金化反応時に負極金属へ大きなダメージを与えており、充放電サイクル特性を悪化させる主因であると考えられる。

【 0 0 1 2 】

上記を鑑み、本願の第 1 の発明に係るリチウム二次電池は、正極、リチウムの吸蔵・放出が可能な金属材料にリチウムを電気化学的に吸蔵させてなる負極、セパレータ及び有機電解液から基本構成され、負極を構成する金属材料のセパレータと対向する表面に、リチウムの吸蔵・放出が可能な導電性被膜を配し、さらに負極と合金化される金属リチウムの

10

20

30

40

50

10 ~ 50 %を電池封口時に正極側に配したことを特徴とする。

【0013】

上記の構成によれば、負極金属の金属リチウムに接する面にリチウムの挿入・離脱が可能な導電性被膜が形成されており、この被膜が金属リチウムと優先的に反応し飽和した後、負極金属との反応が開始する。すなわち、負極金属に圧着された金属リチウムは、導電性皮膜部分と優先的に反応し、皮膜部分のリチウム吸蔵量が飽和した後、金属リチウムと負極金属との反応が開始する。従って、導電性皮膜は、リチウムを一時的に保持するバッファとしての機能を果たす。一方、リチウムの拡散速度が遅い負極金属では、金属リチウムと直接接触させる従来構成に比べて表面のリチウム濃度が低下し、さらに吸蔵反応が緩やかに進行することから、負極金属の組織破壊が低減される。

10

【0014】

また、本願の第2の発明に係るリチウム二次電池は、正極、金属リチウム及びリチウムと合金化可能な金属からなり、電気化学的に合金を形成してなる負極がセパレータを介して対向配置されたりチウム二次電池であって、負極にて合金化される金属リチウムの一部が正極側に配置されており、負極が、電池組み立て時に正極側に配置された金属リチウムを吸蔵することを特徴とする。

【0015】

本願の第2の発明に係るリチウム二次電池は、別の観点においては、正極、金属リチウム及びリチウムと合金化可能な金属からなり、電気化学的に合金を形成してなる負極がセパレータを介して対向配置されたりチウム二次電池の製造法であって、負極にて合金化される金属リチウムの一部を正極側に配置した状態で電池容器を密封口し、初充電時に正極側に配置された金属リチウムを負極に吸蔵させることを特徴とする。

20

【0016】

上記の第2の発明に係る構成及び製造法によれば、負極金属と電気化学的に反応する金属リチウムの一部を正極側に配置し、これを正極活物質及び導電剤と電気化学的に反応させている。すなわち、負極金属と合金化されるリチウムの一部を、一旦、正極活物質及び導電剤に吸蔵させ、合金化反応時に負極金属へ挿入されるリチウム量を抑制することが可能になる。このため、負極金属の組織破壊が軽減され、充放電サイクル特性に優れた二次電池を得ることができる。また、正極に吸蔵されたりチウムは初充電時に負極側へ移動し、負極金属内部で拡散することで、負極合金と合金化する。このため、負極金属とリチウムの合金化は、上記の合金化反応に比べて緩やかに反応が進行するため、負極金属の組織破壊を防止できる。

30

【0017】

さらに、負極金属と金属リチウムとの合金を用いたりチウム二次電池では、回路電圧値及び内部抵抗値の安定化、保存特性の向上を目的として、電池容量の1% ~ 30%を強制放電させる予備放電工程を実施していたが、本発明の製造法では、正極側にも金属リチウムが配置され、これの一部が電池組み立て時に正極側に取り込まれ、電池容量の一部が放電された状態となる。このため、回路電圧値及び内部抵抗値が安定され、且つ保存性能の高い電池を得ることができる。さらに、予備放電工程の簡素化、あるいは削除が可能となり、製造工程の簡略化がなされるものである。

40

【0018】

一方、正極側に配置された金属リチウムは、正極合剤中の反応活物質あるいは導電剤として含まれる炭素材と電気化学的に反応し、これらに吸蔵される。この時の反応も負極と同様に金属リチウムとの間で短絡状態となっている。しかし、吸蔵に伴う体積変化が極めて小さいことから、反応活物質や炭素材への影響は負極金属の劣化に比べて極めて微少であり、無視できるといえる。

【0019】

電池を組み立てる際に正極に金属リチウムを配置する構成として、従来から様々なものが提案されている。中でも、正極ケースに金属リチウム箔を介在させるもの（特開昭62-154561号公報）、セパレータと正極合剤の間に金属リチウム箔を介在させるもの（

50

特開平 1 - 2 8 3 7 7 0 号公報)、対極にリチウムを置いたセル中で電気化学的に正極反応物質中にあらかじめリチウムを吸蔵させるもの(特開昭 6 2 - 8 0 9 6 0 号公報)がある。これらの製造法は、いずれも一次電池の製造工程における予備放電工程の改良を目的としている。これに対し、本発明はリチウム二次電池の充放電サイクル特性の改善を目的とし、負極合金の劣化抑制に着目したものである。さらに一次電池においては、正極側に介在させる金属リチウム量を増加させると電池の電気容量自体が減少してしまうことになる。このため、正極側に配される金属リチウムの量は総電気量の 1 0 % 以下の範囲に設定するのが一般的である。一方、本発明に係る電池は、充電により電気容量の回復がなされるため、正極側に配置される金属リチウム量に影響は少ない。このように、本発明と前記各従来例は、作用、効果の点でも全く異なるものである。

10

【 0 0 2 0 】

リチウムの吸蔵・放出が可能な金属とリチウムとの合金を負極に用いたリチウム二次電池では、回路電圧値及び内部抵抗値を安定化させ、さらに保存特性を向上させる目的から、電池容量の 1 % ~ 3 0 % 程度を強制的に放電させる予備放電工程を実施するのが一般的である。本発明に係る製造法では、正極側に配置される金属リチウムの量を調節することで、予備放電を行うことなく、回路電圧値及び内部抵抗値が安定し、且つ保存性能の高い電池を得ることができ、製造工程の簡略化がなされるものである。

【 0 0 2 1 】

【発明の実施の形態】

本発明のリチウム二次電池は、正極、リチウムの吸蔵・放出が可能な金属材料にリチウムを電気化学的に吸蔵させてなる負極、セパレータ及び有機電解液から基本構成されており、負極を構成する金属材料のセパレータと対向する表面に、リチウムの吸蔵・放出が可能な導電性被膜を配したことに最大の特徴を有する。

20

【 0 0 2 2 】

導電性被膜には、被膜形成の容易性、リチウムの吸蔵量及び吸蔵・放出に伴う体積変化を考慮すると黒鉛が好ましく、コロイド状の黒鉛ペーストとして負極金属に塗布することで被膜が形成される。また、コロイド状黒鉛ペーストは金属リチウムとの密着性が良好であることから、黒鉛での吸蔵反応が均一に進行するために好適である。

【 0 0 2 3 】

また、導電性被膜として、リチウムを吸蔵・放出しうる難黒鉛化炭素等の炭素材料、ポリアセン、ポリアニリン等の有機物を用いてもよい。これらを結着剤と共にペースト状の組成物とし、負極金属の表面に塗布、乾燥させることで、コロイド状黒鉛ペーストを塗布した構成と同様の効果が得られる。導電性被膜の厚みは、量産時の作業性の観点も含めて数 μm から 1 0 数 μm に設定するのが好ましい。

30

【 0 0 2 4 】

また、負極金属と合金化される金属リチウムは、導電性被膜が形成された負極金属に圧着させる構成に加え、その一部を正極側に配して電池容器に収容する構成としても良い。正極側に配置される金属リチウムは、負極金属と電気化学的に合金化される量の 1 0 ~ 5 0 % に設定するのが好ましい。

【 0 0 2 5 】

一方、金属リチウムと電気化学的に合金化される負極金属としては、アルミニウム、鉛、ピスマス、カドミウム、錫などリチウムと合金化しやすい金属を単独で、あるいはこれら金属の合金を用いることができる。さらに、列挙した金属とマンガン、鉄、マグネシウムなどの金属との合金を用いても同様の効果が得られる。

40

【 0 0 2 6 】

正極材料としては、リチウムとマンガンを焼成した LiMnO_2 等のリチウム含有複合金属酸化物に加え、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、五酸化ニオブ等の酸化物、二硫化チタン等の硫化物、ポリアセン等の有機化合物を用いても同様の効果が得られる。

【 0 0 2 7 】

上記の負極材料及び正極材料に組み合わされる有機電解液としては、支持電解質として L

50

LiClO_4 を用い、これをプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒に溶かした電解液を用いることができる。さらに溶媒としてエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、スルホラン等を単独、もしくはこれらの混合溶媒を用い、支持電解質として LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、イミド化合物のリチウム塩等を用いても同様の効果が得られる。

【0028】

また、本発明のリチウム二次電池の製造法は、金属リチウムとリチウムの吸蔵・放出が可能な負極金属からなり、これらを電気化学的に合金化した負極を備えたリチウム二次電池の製造法に関し、負極金属と合金化される金属リチウムの一部を正極側に配置した状態で電池容器を密封口する工程を行った後、充電により正極側に配置された金属リチウムを負極に吸蔵させる工程を実施することに特徴を有する。

10

【0029】

正極側に配置される金属リチウムは、負極金属でのリチウムの拡散速度及び、量産における作業性等を考慮すると、電池容器内に組み込まれる金属リチウム総量の10%から50%とするのが望ましく、30%から40%とするのが好ましい。正極側の金属リチウムを10%以下とした場合、電気化学的に合金化を行う際の影響が顕著になり、負極金属の劣化を招いてしまう。一方、50%以上とした場合、負極金属と合金化される金属リチウムの相対量が低下し、合金化が不十分になってしまう。

【0030】

さらに、負極側に配置される金属リチウムと負極金属との間に、リチウムの吸蔵・放出が可能な導電性被膜を設け、合金化反応時に負極金属へ移動するリチウムを一旦吸蔵することで、合金化反応に伴う負極金属の劣化を抑制することが可能になる。

20

【0031】

【実施例】

次に、本発明のリチウム二次電池について、実施例に基づいて具体的に説明する。尚、以下の実施例では、偏平形の電池容器に発電要素を収容したリチウム二次電池について説明するが、これは本発明の一例であって、本発明の技術的範囲を限定するものではない。

【0032】

《実施例1》

実施例1として、負極金属の表面に導電性被膜を形成し、この被膜におけるリチウム吸蔵による負極合金への影響を検討した。本実施例では、導電性被膜としてコロイド状の黒鉛ペーストを用いた。図1は、本実施例で作製した厚さ2.0mm、直径20mmの偏平形マンガンリチウム二次電池の断面図である。

30

【0033】

図1に示す偏平形マンガンリチウム二次電池は、以下のように作製した。負極5は、負極金属5aとしてリチウムの吸蔵・放出が可能なアルミニウム合金を選択し、これと金属リチウム5bを電気化学的に合金化して形成する。負極ケース2はステンレス鋼からなり、その内面平坦部には直径15mm円形状に打ち抜かれたステンレス製の金網6が抵抗溶接されている。負極5を形成するアルミニウム合金は、厚さ0.2mm、直径17mmの形状に打ち抜かれ、金網6が溶接された負極ケース2の内面平坦部に圧着される。この圧着は油圧プレス機を用いて行なわれ、アルミニウム板が平坦部に対して垂直方向になるよう圧着される。

40

【0034】

一方、負極金属5aに塗布されるコロイド状の黒鉛ペーストは、黒鉛を30重量%、水ガラスを20重量%、カルボキシメチルセルロースを2重量%、水を48重量%の比率で混合し、これを攪拌することで形成した。このコロイド状黒鉛ペーストを、負極ケース2に圧着された状態にあるアルミニウムの表面に均一に塗布し、150の熱風乾燥機で12時間乾燥させ、約5 μm の導電性被膜8を形成させた。

【0035】

さらに、導電性被膜8が形成された負極金属5aに対し、箔状の金属リチウムを直径1

50

5 mmの円状に打ち抜いた金属リチウム5 bを積層し、これを圧着することで負極5を形成した。また、負極ケース2の開口端に封止剤のアスファルトピッチを塗布し、さらにポリプロピレン製のガスケット3を嵌合した。

【0036】

一方、正極側については、マンガンとリチウムとの複合酸化物を用いた。正極4は、マンガンとリチウムを焼成して得た LiMnO_2 を90重量%、カーボンブラックを6重量%、およびフッ素樹脂系結着剤を4重量%の比率にて混合した正極合剤を320mg秤量し、これを直径18mm、厚さ0.7mmのペレット状に成型する事によって作製した。正極ケース1は、負極ケース2と同様にステンレス鋼からなり、上部開口した形状に形成されており、ペレット状の正極4を収容した。そして正極4の上部に、ポリプロピレン不織布からなるセパレータ7を配置した。

10

【0037】

また、有機電解液としては、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンを体積比率6:4にて混合したの混合溶媒に、 LiClO_4 を0.5mol/l溶解したものを作製した。得られた有機電解液を正極4及びセパレータ7が載置された正極ケース1に対して200mgを注入した。引き続いて、上部開口した状態にある正極ケース1の端部を内方へ屈曲させ、ガスケット3を介して負極ケース2と嵌合、かしめ封口を実施した。これにより、直径20mm、厚み2.0mmの偏平形マンガンリチウム二次電池が得られた。得られた電池を電池Aとし、5個を作製した。

20

【0038】

また、本発明に係る導電性被膜による効果を確認するための比較例として、負極金属5 aと金属リチウム5 bとの界面に導電性被膜8を配さず、他の構成については図1と同一とした従来構成を有する電池を作製した。得られた電池を比較電池とし、電池Aと同様に、5個を作製した。

【0039】

次に、作製された各電池に関する充放電サイクル特性の評価を行った。サイクル特性の評価は、充放電を繰り返して行い、電池寿命に至るまでの繰り返し数を用いた。

【0040】

作製された電池を45℃の環境下に7日間放置した後、20℃の環境において2mAの電流にて2時間の予備放電を行った。続いてこれらの電池に対し、初充電として同環境下において、1サイクル目の充放電として、電池と電源の間に150Ωの抵抗を介在させ、3.1Vの定電圧で50時間の充電を行い、引き続いて同環境下で3kΩの負荷に接続し、終止電圧を2.0Vとして放電を行うと同時に放電容量の測定を行った。さらに、前記の各条件にて充放電を繰り返して行い、放電容量が2サイクル目における放電容量に対して50%以下になった時点を電池寿命とし、電池寿命に至るまでの充放電回数を測定した。電池A、比較電池が寿命に至るまでの充放電回数を(表1)に示す。

30

【0041】

【表1】

電池番号	2サイクル目放電容量 (mAh) 放電容量範囲・平均		各試験電池の充放電回数(回)					平均
			No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	
電池 A	3.5 ~ 4.6	4.1	40	45	45	42	43	43
比較電池 I	3.6 ~ 4.5	4.1	28	24	35	18	38	29

40

【0042】

(表1)から明らかなように、本発明に係る電池Aは、充放電サイクル回数が43回に達し、回数が29回である比較電池Iに対して約1.5倍の寿命を有する。また、電池Aは寿命に至るまでのバラツキが小さいが、比較電池Iではサイクル数の最大値は最小値に対して2倍近くにもなり、寿命に至るまでの期間が大きくばらついている。このことから

50

、負極金属の表面に導電性被膜を形成し、電池組み立て時に金属リチウムから負極金属へ移動するリチウムを導電性被膜にて一旦吸蔵し、導電性被膜から負極金属へ緩やかに拡散させることで、負極金属の組織破壊が低減され、充放電サイクル特性の向上につながったと考えられる。

【0043】

《実施例2》

実施例1と同様に偏平形リチウム二次電池を作製し、評価を行った。本実施例におけるリチウム二次電池は、実施例1における導電性被膜を負極金属の表面に設ける構成に替えて、正極及び負極に金属リチウムを配する構成とした。図2は、実施例2における偏平形マンガンリチウム二次電池の断面図である。この図2に示す電池は以下のように作成した。

【0044】

負極5は、実施例1と同様に負極金属5aとしてリチウムの吸蔵・放出が可能なアルミニウム合金を用い、金属リチウム5bと電気化学的に合金化して形成する。負極ケース2はステンレス鋼からなり、その内面平坦部には直径15mm円形状に打ち抜かれたステンレス製の金網6が抵抗溶接されている。アルミニウム合金は、厚さ0.2mm、直径17mmの形状に打ち抜かれ、金網6が溶接された負極ケース2の内面平坦部に油圧プレス機にて圧着される。さらに圧着されたアルミニウム板に対し、所定の厚みにある箔状の金属リチウムを直径15mmの円状に打ち抜き、金属リチウム5bを形成する。これを負極金属5aに積層、圧着した。さらに、負極ケース2の開口端に封止剤のアスファルトピッチを塗布し、さらにポリプロピレン製のガスケット3を嵌合した。

【0045】

一方、正極4についても実施例1と同様にマンガンとリチウムとの複合酸化物を用いた。正極4は、実施例1と同じくマンガンとリチウムを焼成して得た LiMnO_2 を、カーボンブラック及びフッ素樹脂系結着剤とを所定の比率にて混合した正極合剤を形成し、これをペレット状に成型した。さらに、正極側に配置される金属リチウムとしてはリチウム箔を用いた。正極側の金属リチウム42は、正極ケース1の内底面にペレット状の正極4を配置し、その上面に配置される。正極ケース1は、負極ケース2と同様にステンレス鋼からなり、上部開口した形状に形成される。また、正極4の上部に、ポリプロピレン不織布からなるセパレータ7を配置した。

【0046】

また、有機電解液は、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒に、 LiClO_4 を溶解した実施例1と同一の電解液である。この電解液を正極4及びセパレータ7が載置された正極ケース1に対して200mgを注入した。引き続いて、上部開口した状態にある正極ケース1の端部を内方へ屈曲させ、ガスケット3を介して負極ケース2と嵌合、かしめ封口を実施した。これにより、直径20mm、厚み2.0mmの偏平形マンガンリチウム二次電池を作成した。

【0047】

実施例2は、正極側及び負極側に配置される金属リチウムの総量を一定とし、リチウム箔の厚みを変化させることで、正極側、負極側での配分比率の調整を行った。正極側の金属リチウム42及び負極側の金属リチウム5bは、いずれも負極金属との反応、リチウムの移動面から正極4、負極5の形状に対応させる必要があり、円盤状に打ち抜いている。本実施例では、正極側の直径を13mmに、負極側の直径を15mmとしており、さらに正極側に配置される金属リチウムの比率が7~60%、負極側の比率が93~40%とした所定の配分比率になるよう、予め各リチウム箔の面積からリチウム箔の厚みを算出している。正負極に配置される金属リチウムの配分比率、正極側の金属リチウム42及び負極側の金属リチウム5bの形状を(表2)に示す通りとし、各リチウム箔を用いて電池を構成した。得られた電池を電池B~電池Hに関し、それぞれを5個ずつ作製した。また、比較電池として実施例1における比較電池Iを準用した。

【0048】

【表2】

10

20

30

40

50

電池番号			正極側の金属リチウム		負極側の金属リチウム	
			配分比率 (%)	箔厚み (mm)	配分比率 (%)	箔厚み (mm)
電池	B		7	0.02	93	0.19
電池	C		10	0.03	89	0.18
電池	D		19	0.05	81	0.16
電池	E		30	0.08	70	0.14
電池	F		39	0.10	61	0.12
電池	G		50	0.14	50	0.10
電池	H		60	0.16	40	0.08

10

【0049】

作製された電池は、実施例1と同様の評価方法にて、充放電サイクル特性の評価を行った。電池B～H及び比較電池が寿命に至るまでの充放電回数を(表3)に示す。

【0050】

【表3】

電池番号		2サイクル目放電容量 (mAh)		各試験電池の充放電回数(回)					平均
		放電容量範囲	平均	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	
電池	B	35～46	42	45	36	30	22	48	36
電池	C	35～46	41	69	55	62	63	58	60
電池	D	35～45	41	65	57	58	61	62	61
電池	E	34～45	40	68	72	67	69	66	68
電池	F	33～44	40	73	72	70	75	77	73
電池	G	32～45	39	75	76	78	74	77	76
電池	H	26～41	36	74	75	74	73	73	74

20

●正極側のリチウムの配分比率を多く設定した場合、サイクル寿命特性は伸びるが、その反面放電容量が安定するまでに充放電を繰り返す必要がある。
正極側の配分比率を60%に設定すると放電容量が安定するのに4～5サイクルの充放電を要し、2サイクル目で見ると容量は36mAhと少なく、またバラツキ幅も大きい。
このように、安定した容量を得るのに4～5サイクルの充放電を繰り返すことは電池の量産においては生産工程が複雑になるので望ましくない。
したがって、正極側への配分は10%から50%の範囲が好ましい。

30

【0051】

(表3)からも明らかのように、本発明に係る電池C～電池G、及び正極側のリチウム金属の配分比率を60%にした電池Hは、充放電サイクル回数が60回以上になり、負極側のみに金属リチウムを配した比較電池Iに比べて2倍以上の寿命を有する。また、正極側の配分比率を7%に設定した電池Bでは、電池組み立て後における金属リチウムとの反応による組織破壊の影響が大きいと推察され、本発明による効果が認められない。

40

【0052】

また、予備放電が施された状態の電池、及び寿命に到達した電池をそれぞれ分解し、負極金属として用いたアルミニウム板の表面観察を行った。比較電池Iでは、予備放電直後においてもアルミニウム板の表面に微細な亀裂が生じており、合金化反応に伴う組織破壊が顕著に見られた。さらにサイクル末期の各電池の負極合金をピンセットで触れて観察すると、いずれの電池も負極合金の脆化が生じ、組織の微細化が見られることから、負極合金の劣化が認められた。合金組織の微細化状態から判断すると、比較電池Iの劣化が最も大きく、正極側の配分比率が少ない電池から順にアルミニウム合金の微細化が進行していた。従って、電池組み立て直後、寿命到達後の負極合金の状態から、正極側に充填する金属リチウムを増加させるほど、電池組み立て時における負極金属へのダメージが低減され、

50

サイクル特性の向上につながっていることが確認できる。

【0053】

一方、正極側のリチウム金属の配分比率を60%にした電池Hは、実施例2における電池B～電池Gと同等に電池のサイクル寿命特性は改善される。しかしながら、電池組立直後における放電容量にバラツキが生じやすく、安定した放電容量を示すに至るまで充放電を複数回繰り返す必要がある。具体的には、電池Hの放電容量が安定するまでに4～5サイクルの充放電を要し、2サイクル目における放電容量は36mAh程度しかなく、また同時に作成した複数の電池を比較してもその放電容量は大きくバラツキが生じてしまう。このような放電容量のバラツキが生じた電池に複数回の充放電を施し、放電容量を安定化させることは、電池の量産面において工数の増加、生産工程の煩雑化を招くことにつながり、工業的には好ましいものではない。したがって、正極側における金属リチウムの配分比率は50%以下とするのが好ましい。

10

【0054】

上述のように本実施例における金属リチウムの正極への配分比率は、電池容器内に収容されるリチウムの全量に対して10%～50%に設定するのが、充放電サイクル特性、及び工業的な生産性の面で好ましいことがわかる。

【0055】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、負極を構成する金属材料にリチウムの吸蔵・放出が可能な導電性被膜を配し、この導電性被膜にて金属リチウムを一旦保持した後、金属材料と合金化する構成、あるいは正極側に金属リチウムを配し、金属材料と合金化する構成を採用することで、充放電に伴う負極金属の膨張・収縮に起因する劣化を抑制し、サイクル寿命特性に優れた電池を提供することができ、その工業的価値は大なるものである。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における偏平形リチウム二次電池の縦断面図

【図2】実施例2における偏平形リチウム二次電池の縦断面図

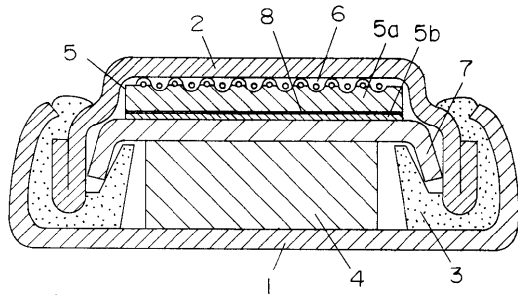
【図3】従来の偏平形リチウム二次電池の縦断面図

【符号の説明】

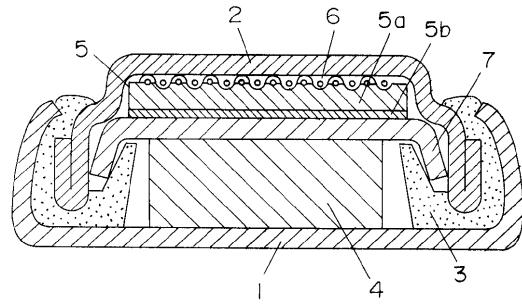
- 1 正極ケース
- 2 負極ケース
- 3 ガスケット
- 4 正極
- 4 2 正極側の金属リチウム
- 5 負極
- 5 a 負極金属
- 5 b 金属リチウム
- 7 セパレータ

30

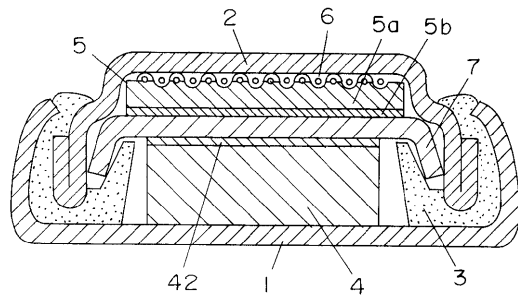
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 浅香 えみ
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 近山 浩一
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

審査官 土橋 敬介

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 0 9 2 4 1 4 (J P , A)
特開昭 6 2 - 1 4 0 3 5 8 (J P , A)
特開平 0 5 - 1 4 4 4 7 1 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 2 3 2 5 9 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 5 5 6 3 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 10/058
H01M 4/134
H01M 4/1395
H01M 10/052
H01M 10/0566