

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-100804

(P2005-100804A)

(43) 公開日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int.C1.⁷

H01M 4/02
H01M 4/38
H01M 4/58
H01M 4/66
H01M 4/70

F 1

H01M 4/02
H01M 4/38
H01M 4/58
H01M 4/66
H01M 4/70

テーマコード(参考)

B 5H017
Z 5H029
A 5H050

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-333244 (P2003-333244)

(22) 出願日

平成15年9月25日 (2003.9.25)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄

(74) 代理人 100103355

弁理士 坂口 智康

(74) 代理人 100109667

弁理士 内藤 浩樹

(72) 発明者 宮崎 晃暢

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 佐藤 俊忠

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

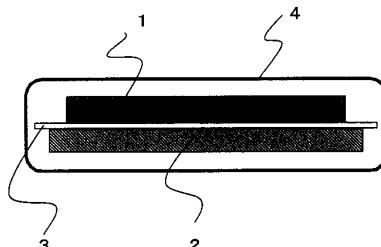
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電極構造体およびリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電時のリチウムの吸収放出に伴って負極材料が膨張収縮し、大きな体積変化をもたらす。そしてこの体積変化により、負極材と集電体との剥がれが生じ、集電性がとれなくなる、更には集電体に亀裂が発生し、負極が切断されることになり、負極の集電能が低下し、サイクル寿命も低下する。

【解決手段】 集電体は導電性層1を集電体表面および内部に形成し、かつ多孔性を有するポリマー層2を用いた構成とする。集電体は、好ましくは空隙率0.50～0.80を有し、三次元的に内部で貫通しており、充放電に伴う負極材料の体積変化に伴い集電体が切れずに変形し、膨張収縮に追随することを特徴とするリチウム二次電池用電極構造体およびリチウム二次電池を形成する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

リチウム含有遷移金属複合酸化物を活物質として含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な金属あるいは合金からなる負極活物質含む負極と、それを隔てるセパレータとかなる二次電池において、前記正極および負極は、それぞれの集電体上に形成されたそれぞれの活物質からなり、前記集電体は多孔性を有するシート状のポリマーに導電性物質が形成された構造体であることを特徴とするリチウム二次電池用電極構造体。

【請求項 2】

導電性物質はポリマー体の表面、または表面及び内部に形成されてい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電極構造体。

10

【請求項 3】

導電性物質は、Al、Tiから選択される少なくとも1種類以上の金属またはカーボンを含むことを特徴とする請求項1または2記載のリチウム二次電池用正極構造体。

【請求項 4】

導電性物質は、Cu、Ti、Niから選択される少なくとも1種類以上の金属またはカーボンを含むことを特徴とする請求項1または2記載のリチウム二次電池用負極構造体。

【請求項 5】

前記集電体の空隙率が0.35以上0.90以下である請求項1または2記載のリチウム二次電池用電極構造体。

【請求項 6】

前記集電体は、内部に三次元構造で貫通孔が形成されている特徴を有する請求項1、2または5記載のリチウム二次電池用構造体。

20

【請求項 7】

前記リチウムイオンを吸蔵・放出可能な合金は、Si、Sn、Alのいずれか少なくとも1種以上を含むことを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用電極構造体。

【請求項 8】

上記リチウム二次電池用電極構造体を負極とし、リチウムを含む複合金属酸化物を正極として、非水電解液を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

30

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用電極構造体およびリチウム二次電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、高容量、高エネルギー密度の二次電池として、リチウム二次電池が汎用されている。そのリチウム二次電池は、高容量、高重量エネルギー密度の利点を生かして、VTRカメラ、ノートパソコン、携帯電話等のモバイル機器に多用されている。この種のリチウム二次電池としては、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質（リチウム含有酸化物等）を活物質とする正極板と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料（グラファイト）を負極材とする負極板とがリチウム塩を溶解した非水電解液を含有するセパレータからなる電解質層に積層されて構成されたものが主に知られている。

40

【0003】

しかし、現在実用化されている前述リチウム二次電池は、負極活物質の実利用容量は350mA h/gで、負極活物質の理論容量372mA h/gに対し、ほぼ限界の容量にきていると言える。また、理論密度も2.2g/ccと低い点が、電池の高容量化を求めるうえで妨げとなっている。そこで、より高容量な実用容量を有する金属系材料を負極材料として利用することが望まれる。例えば、SiやSnといった、Liと合金化可能な金属などがそれにあたる。

【0004】

50

(以下の文章は、課題から従来例へ移動しました)このような状況において、リチウム二次電池の更なる高容量化を目的に、より高容量な実用容量を有する金属系材料を負極材料として利用しようとした場合、充放電時のリチウムの吸蔵放出に伴って負極材料が膨張収縮し、大きな体積変化をもたらす。そしてこの体積変化により、負極材と集電体との剥がれが生じ、集電性がとれなくなる、更には集電体に亀裂が発生し、負極が切断されることになり、負極の集電能が低下するという問題点が生じてきた。そのような中、たとえば、リチウム二次電池用電極構造体について開示があり、空孔率を有する金属集電体が膨張収縮に伴う体積変化に追随することにより集電体の亀裂や破損を防ぐことができるとあるが、集電体そのものはやはり金属であるため、充放電の繰り返しにより負極集電体がその変化に追随できず、集電性を維持できなくなる場合があった(例えば、特許文献1)。また、樹脂(ポリエチレンテレフタレート)製フィルムに銅蒸着によって集電体を形成した負極集電構成体により電池の重量エネルギー密度が高めることができるという開示があります。(例えば、特許文献2)。

10

【特許文献1】特開平11-2333116号公報([0001]~[0107])

【特許文献2】特開平9-213338号公報([0001]~[0024])

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、従来例の場合、重量エネルギー密度は高めることはできるものの、柔軟性が不充分である。さらに、負極活物質の変化(膨張収縮)に追随した性能(サイクル特性、サイクル劣化特性)の発揮は困難であった。

20

【0006】

本発明は、上記の問題点を解決するリチウム二次電池用電極構造体であり、長寿命で高容量の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】

【0007】

上記課題を解決するために、種々の検討を重ねた結果、導電性物質を集電体表面および内部に形成し、かつ多孔性を有するポリマー体を集電体として用いることで上記問題点を解決した。

30

【0008】

本発明のリチウム二次電池用正極構造体の導電性物質は、Cuなどの正極電位で反応する金属以外の金属であれば何れも使用することができるが、化学的安定性、コスト、安全性などの面からAl、Ti、カーボン、もしくはこれらの複合体が望ましい。

【0009】

本発明のリチウム二次電池用負極構造体の導電性物質は、Alなどの負極電位で反応する金属以外の金属であれば何れも使用することができるが、コスト、安全性などの面からCu、Ti、Ni、カーボン、もしくはこれらの複合体が望ましい。

【0010】

また、本発明の集電体は、空隙率0.35~0.90を有すればいずれも良いが、好ましくは空隙率0.50~0.80を有し、三次元的に内部で貫通孔が形成されていてリチウムイオンの偏在を抑制できる集電体が有効である。

40

【0011】

また本発明のリチウム二次電池は、上記リチウム二次電池用電極構造体を負極とし、リチウムを含む複合金属酸化物を正極として、非水電解液を用いることにより、集電能を向上し、サイクル特性に優れたりチウム二次電池を得ることができる。

【0012】

また、本発明のリチウム二次電池に用いられる、非水電解液の溶媒としては従来公知の物質を用いることができる。例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、-ブチロラクトン、ビニレンカーボネート、2-メチル-ブチロラクトン、アセチル-ブチロラクトン、-バレロラクトン等の環状エステ

50

ルを、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネートといった環状カーボネート、あるいはプロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエーテル、酢酸アルキルエステルなどのカルボン酸エステルと混合して用いることができる。

【0013】

また、本発明の非水電解液に用いられる電解質として用いられるリチウム塩としては、上記非水溶媒中で解離し、リチウムイオンを供給する LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 等の無機リチウム塩及び $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 等の有機リチウム塩がある。

【発明の効果】

【0014】

以上の如く、本発明によれば、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵・放出可能な金属あるいは合金を用い、導電性層を集電体表面および内部に形成し、かつ多孔性を有するポリマータイプを集電体として用いることにより、課題であった充放電時のリチウムの吸蔵放出に伴って負極材料が膨張収縮して、大きな体積変化をもたらし、負極材と集電体との剥離が生じ、集電性がとれなくなる、更には集電体に亀裂が発生し、負極が切断されることになり、負極の集電能が低下することを未然に防ぎ、高容量でかつ長寿命なリチウム二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

上記課題を解決し、目的を達成するために、リチウム二次電池用電極構造体として、充放電に伴う負極材料の体積変化に伴い集電体が切れずに変形し、膨張収縮に追随する実施形態を、以下に示す実施例1～3、比較例1～4を用いて説明する。

【0016】

まず、アルミラミネートセル、円筒形電池の放電容量、サイクル寿命、膨張率の測定方法について説明する。

【0017】

空隙率の定義と測定方法

尚、空隙率は、集電体の重量 / 集電体の見かけの体積 (集電体の外見の形状、例えばシートであればシートとしての体積) = 見かけの密度、見かけの密度 / 集電体の真密度 (集電体材料の組成より求めた集電体材料の実際の密度) = 空隙率という式に従って求める。

【0018】

放電容量の測定方法 (容量維持率)

試験セルを $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の一定電流で端子電圧が 4.05 V になるまで充電を行い、次に端子電圧が 2.8 V になるまで $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流で放電を行い、放電容量 (mA h) を測定した。

【0019】

サイクル寿命の測定方法

円筒形電池の充放電サイクル試験を20で以下のように行った。まず、円筒形電池の定電流充電を、充電電流 0.2 C (1 C は1時間率電流) で電池電圧が 4.05 V になるまで行い、次いで定電圧充電を 4.05 V 、電流値が 0.01 C になるまで行った。その後、円筒形電池の放電を、 0.2 C の電流で電池電圧が 2.8 V になるまで行った。この充放電サイクルを繰り返し、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比を求め、その値に100をかけて容量維持率 (%)とした。容量維持率が100に近いほどサイクル寿命が良好であることを示す。

【0020】

膨張率の測定方法

円筒型電池を用いて初回充電後および初回放電後の電極厚み測定を行った。膨張を示す数値として膨張率(=測定時の電極厚み/電池構成前の電極厚み)を定義する。このとき、厚み以外の体積に関する項、つまり幅および長さ方向については全て測定を行ったが0.1mmの誤差範囲で変化は確認できなかった。また円筒型電池を100サイクル充放電繰り返した後、再び充電を行い、その後電池を分解し、同様に電極厚み測定することで、膨張率を求めた。

【0021】

(実施例1)

10

図1に示すアルミラミネートセルを作製した。まず、実施例として負極の作製方法を説明する。

【0022】

負極合剤ペーストは、負極活物質材料と、導電剤としてのアセチレンブラック(AB)粉末(平均粒径0.8μm)と、結着剤としてのスチレンブタジエンゴム(SBR)(液体)とを、重量比で8:1:1の割合で混合し、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース(CMC)を溶かした水溶液を加えて得た。このときの混合条件は以下のようにして行った。

【0023】

混合方式：活物質およびABを乾式混合後、プラネタリミキサーにより1.0重量%のCMCを含む水溶液を徐々に加えながら所定の粘度(10[Pa·sec])まで60rpm、30分間、湿式混合を行った。その後、スチレンブタジエンゴム(SBR)エマルジョン水溶液(固体分42重量%)を加え120rpm、10分間運転することで目的のペーストを得た。

【0024】

そして、これらのペーストを厚さ15μmポリエチレンにCuを蒸着した集電体図2(18μm)に塗布し、140℃で乾燥し、負極とした。尚、空隙率の異なるポリエチレンシート(購入)を用い、Cuの蒸着条件はすべて等しく行い、それぞれの集電体の空隙率は以下の通り(表1)である。尚、導電性物質の形成は蒸着には限らない(以下同様)。

【0025】

30

【表1】

	空隙率(%)
ポリエチレンAタイプ	50%
ポリエチレンBタイプ	79%

【0026】

次に正極の作製を説明する。Li₂CO₃とCoCO₃とを所定のモル比で混合し、950℃で加熱することによって合成したLiCoO₂を45ミクロン以下の粒径に分級した正極活物質100gに対して、導電剤としてアセチレンブラックを10g、結着剤としてポリ4フッ化エチレンの水性分散液8g(樹脂成分)および純水を加え、充分に混合し、正極合剤ペーストを得た。このペーストをアルミニウムの芯材(厚み15μm)に塗布し、乾燥し、圧延し、正極を作製した。

【0027】

40

セパレータは厚さ25μmのポリプロピレン製の微細孔フィルム(纖維状のため孔径とは示せない)を用いた。電解液には、十分に水分を除去したエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)の等量混合溶媒に、4フッ化硼酸リチウム塩を1M(mol/l)溶解したものを用いた。

【0028】

50

組み立ては乾燥室素雰囲気中で行った。上記方法で作製した負極2を20mm×23mmに切断し、一端を3mm幅に剥離してスポット溶接によりNiリードを接続した。次に、30mm×30mmに切断した上記の微孔性ポリプロピレン製のセパレータ3を負極2の上にかぶせた。次いで、上記作製の正極1を19mm×22mmに切断し、一端を3mm幅に剥離して超音波溶接にてアルミリードを接続した正極1を上述のセパレータ3を載せた負極2に対向させ、筒状のアルミラミネートフィルム4(内寸35mm幅)の一端を熱封止した袋を作成し、その中に挿入した。そして、上記の電解液を試験セルに2ml注入した。また電解液中の含水分量は基本的には水分を極限まで除去した溶媒・支持塩(エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)の等量混合溶媒に、4フッ化硼酸リチウム塩を1M(mol/l)溶解したもの)を用いた。注液後、電池内に残る空気を吸引しながら開封側を熱封止することで試験セルとした。

10

【0029】

次に図3に示す円筒型電池の組み立てについて示す。上記法で作製した負極、正極を切断した。次に、両極板より幅が広く、帯状に切断した上記微孔性ポリプロピレン製のセパレータを負極、正極の間に介在させて積層した。積層物を円筒状に捲回して電極群とした。電極群は、その上下にそれぞれポリプロピレン製の絶縁板13、14を配して電槽15に挿入した。そして、電槽15の上部に段部を形成した後、上記の電解液を注入し、正極端子17を有する封口板16で密閉して円筒形電池とした。

【0030】

前述した測定方法による結果を表5に示す。

20

【0031】

(実施例2)

実施例1に示した負極合剤ペーストを、厚さ15μmポリプロピレンにCu(A-Bタイプ)、Ni(Cタイプ)、Ti(Dタイプ)、カーボン(Eタイプ)を蒸着した集電体図2(18μm)に塗布し、140℃で乾燥し、負極とした。尚、空隙率の異なるポリプロピレンシートを用い、Cuの蒸着はすべて等しく行い、それぞれの集電体の空隙率は以下の通り(表2)である。

【0032】

【表2】

30

	空隙率(%)
ポリプロピレンAタイプ	49%
ポリプロピレンBタイプ	80%
ポリプロピレンCタイプ	48%
ポリプロピレンDタイプ	49%
ポリプロピレンEタイプ	51%

【0033】

その他、正極、セパレータ、電解液、組み立て方法等は実施例1と同様である。

40

【0034】

(実施例3)

実施例1に示した負極合剤ペーストを、厚さ15μmポリウレタンにCuを蒸着した集電体図2(18μm)に塗布し、140℃で乾燥し、負極とした。尚、空隙率の異なるポリウレタンシートを用い、Cuの蒸着はすべて等しく行い、それぞれの集電体の空隙率は以下の通り(表3)である。

【0035】

【表3】

	空隙率 (%)
ポリウレタンAタイプ	50%
ポリウレタンBタイプ	81%

【0036】

その他、正極、セパレータ、電解液、組み立て方法等は実施例1と同様である。

【0037】

(比較例1)

実施例1に示した負極合剤ペーストを、厚さ15μmポリエチレンにCuを蒸着した集電体図2(18μm)に塗布し、140℃で乾燥し、負極とした。尚、空隙率、の異なるポリエチレンシートを用い、Cuの蒸着(蒸着室内を10-5~10-6mmHgの真空状態にし、Cuを捲き付けたタングステンワイヤーに電流を流し、一次加熱によりタングステンフィラメントに付着している不純物をガス化し除去してから、二次加熱によりCuを蒸気化)はすべて等しく行い、それぞれの集電体の空隙率は以下の通り(表4)である。

10

【0038】

【表4】

20

	空隙率 (%)
ポリエチレンCタイプ	21%
ポリエチレンDタイプ	33%
ポリエチレンEタイプ	94%

【0039】

その他、正極、セパレータ、電解液、組み立て方法等は実施例1と同様である。

【0040】

(比較例2)

30

実施例1に示した負極合剤ペーストを、空隙性を有しない厚さ15μmポリエチレンテレフタレート(PET)の両面にCuを蒸着した集電体(18μm)に塗布し、140℃で乾燥し、負極とした。その他、正極、セパレータ、電解液、組み立て方法等は実施例1と同様である。

【0041】

(比較例3)

実施例1に示した負極合剤ペーストを、厚さ15μmのCu箔集電体に塗布し、140℃で乾燥し、負極とした。その他、正極、セパレータ、電解液、組み立て方法等は実施例1と同様である。

【0042】

40

(比較例4)

実施例1に示した負極合剤ペーストを、厚さ15μmのパンチングメタル(集電体)に塗布し、140℃で乾燥し、負極とした。その他、正極、セパレータ、電解液、組み立て方法等は実施例1と同様である。

【0043】

評価した電池特性の結果を表5に示す。

【0044】

【表5】

	集電体種	空隙率 (%)	放電容量 (mAh)	サイクル寿命 (%)	膨張率 (%)	合否
実施例1	ポリエチレンAタイプ	50%	700	88%	143	○
	ポリエチレンBタイプ	79%	712	86%	138	○
実施例2	ポリプロピレンAタイプ	49%	689	85%	135	○
	ポリプロピレンBタイプ	80%	683	83%	130	○
	ポリプロピレンCタイプ	48%	688	78%	129	○
	ポリプロピレンDタイプ	49%	701	77%	135	○
	ポリプロピレンEタイプ	51%	655	72%	141	○
実施例3	ポリウレタンAタイプ	50%	673	78%	129	○
	ポリウレタンBタイプ	81%	669	77%	127	○
比較例1	ポリエチレンCタイプ	21%	601	54%	170	×
	ポリエチレンDタイプ	33%	640	63%	155	△
	ポリエチレンEタイプ	94%	572	58%	120	△
比較例2	Cu蒸着PET	0%	630	57%	188	×
比較例3	Cu箔	0%	627	48%	230	×
比較例4	パンチングメタル	5.2%	598	53%	182	×

10

20

30

40

50

【0045】

実施例1～3は、放電容量は集電体が厚くなつたため低下したものの、サイクル寿命、膨張率共に向上することができた。また、実施例1～3の結果に示すように空隙率は50～80%が最も良好な結果となった。寿命終了後の電池を解体したところ、比較例1、2では負極活物質の膨張収縮に追随できず剥がれ等の集電性の欠落が認められ、比較例3は亀裂や破断、負極材との剥がれ、比較例4は大きな負極材との剥がれが見られたが、実施例1～3には亀裂は見られなかった。集電体の空隙率は、単位体積あたりの空間の割合を示し、おおよそ35～90%、好ましくは50～80%が望ましい。この理由としては35%未満では充電時に起こる負極活物質の膨張を完全に吸収することができない。90%を超えると集電性の低下、膨張収縮に追随できる集電体の弾性が失われるためである。

【0046】

本発明者は、上記問題点を解決すべく検討した結果、金属系材料を負極材料として利用しようとした場合、充放電時のリチウムの吸蔵放出に伴つて負極材料が膨張収縮し、大きな体積変化をもたらすことを確認した。膨張の度合いは、用いる金属の種類や充電のレベルによって異なり、膨張の度合いが大きいと集電体に応力がかかり、集電体に亀裂が発生し、負極が切断され、また収縮の際に負極材と集電体との剥がれが生じ、集電性がとれなくなり、負極の集電能が低下する。本発明はこれらの結果を見出したことに起因している。

【0047】

本実施例において、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な合金の金属元素は、Al、Si、またはSnから選択される少なくとも1種を含むことを特徴とし、さらにTi、Zrまたは希土類金属元素から選択される少なくとも1種を含むことが望ましい。更には、上記合金は非晶質または低結晶体であることが望ましい。

【0048】

本実施例で用いられる正極材料は、リチウム含有複合遷移金属酸化物もしくはリチウム含有複合遷移金属酸化物を構成する遷移金属以外の金属元素を固溶させたリチウム含有複合遷移金属酸化物を用いることができる。これらの例としては、Li₂CO₃、Li₂NiO₂、Li₂Mn₂O₄、Li₂MnO₂、Li₂FeO₃やそれらの遷移金属(Co、Ni、Mn、Fe)の一部を他の遷移金属、Sn、Al、Mgなどで置換したものがあげられる。尚、本実施例のリチウム二次電池用電極構造体は、二次電池の正極、負極、リチウム一次電池の正極、負極にも用いることができ、また耐久性、導電性が必要な用途にも使用することができるが、好ましくは、リチウム二次電池用電極構造体として用いることが望まし

い。

【0049】

本実施例のリチウム二次電池は、導電性物質を集電体表面および内部に形成し、かつ多孔性を有するポリマー体を集電体として、リチウムを含む複合金属酸化物を正極活物質に、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な金属あるいは合金を負極活物質に用い、それぞれの集電体を用いて形成された正極、負極を、セパレータを介して捲回し、有機電解液を充填した電池からなることを特徴とする。

【0050】

これらの本実施例の作用としては、充・放電によって金属・あるいは合金からなる負極活物質が膨張する際、導電性物質を集電体表面および内部に形成し、かつ多孔性を有するポリマー体を集電体として用いた場合に、集電体に変形を起こさせることによりリチウム二次電池用電極構造体からなる負極の亀裂や破断、集電体の剥がれによる集電能の低下を未然に防ぐことである。これにより、高容量でかつ長寿命なりチウム二次電池を得ることができる。

【0051】

集電体の形状や材質を選定する方法としては、亀裂や破断しにくく負極活物質の膨張収縮に追随し易いポリマー体を電極構造体の一部とした、導電性物質を設けた集電体とすること、また二次元的あるいは三次元的に適宜空隙を持たせることが重要である。さらにまた、集電体の表面形状は凹凸を有している方が望ましい。

【0052】

内部に三次元構造で貫通孔を有する集電体は、電解液の極板内部への充填性向上や保液性の向上を図ることができ、またそれに伴い芯材を挟んだ両極板間でのイオン伝導性が可能になり、孔を通じてリチウムイオンが移動しやすくなつて充電時及び及び放電時の反応しないリチウムイオン及び活物質を激減して、効率良く反応を生じさせることができる。

【0053】

本実施例に用いられるポリマー体は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、またこれらの共重合体など、負極電位に対して安定なポリマー体であればいずれも良いが、中でも柔軟性に優れたポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタンが望ましい。

【0054】

本実施例のリチウム二次電池用正極構造体の導電性物質は、Cuなどの正極電位で反応する金属以外の金属であれば何れも使用することができるが、化学的安定性、コスト、安全性などの面からAl、Ti、カーボン、もしくはこれらの複合体が、また本発明のリチウム二次電池用負極構造体の導電性物質は、Alなどの負極電位で反応する金属以外の金属であれば何れも使用することができるが、コスト、安全性などの面からCu、Ti、Ni、カーボン、もしくはこれらの複合体が望ましい。

【0055】

リチウム二次電池用電極構造体からなる負極の膨張は主に集電体の二次元あるいは三次元的な空隙方向に向かって膨張し変形する。このため、ポリマー体の性質に加え、空隙により比較的狭い範囲で応力を緩和することができ、亀裂や破断を起こすことがなく、負極活物質の膨張収縮に追随し易く集電体の剥がれによる集電能の低下を防ぐことができる。尚、正極にも前記構造体を用いることにより、負極の膨張収縮の緩和が一層可能になる。

【産業上の利用可能性】

【0056】

以上のように、本発明にかかるリチウム二次電池用電極構造体およびリチウム二次電池は、リチウムなどの二次電池用電極構造体およびリチウムなどの二次電池に利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】放電容量の測定に用いた本発明の負極材料を含有する負極を有する試験セルの縦

10

20

30

40

50

断面図

【図2】本発明の二次電池に用いたリチウム二次電池電極構造体の概略図

【図3】サイクル寿命の測定に用いた本発明の円筒形電池の縦断面図

【符号の説明】

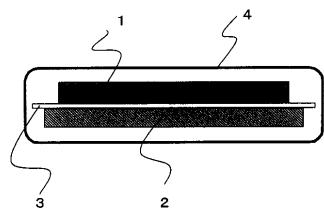
【0058】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 アルミラミネートフィルムケース
- 5 多孔性ポリマー体
- 6 導電性層
- 7 正極
- 8 負極
- 9 セパレータ
- 10 正極リード
- 11 負極リード
- 12 上部絶縁板
- 13 下部絶縁板
- 14 電槽
- 15 封口板
- 16 正極端

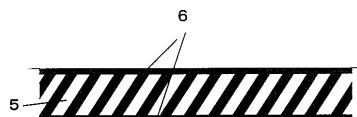
10

20

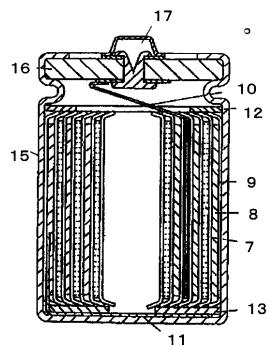
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
H 01M 10/40 H 01M 10/40 Z

(72)発明者 久保田 和典
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 上山 康博
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS01 AS10 CC01 CC25 DD05 DD06 DD08 EE01 EE04
EE05 EE07 HH02 HH05
5H029 AJ03 AJ05 AJ06 AK03 AL11 AM03 AM05 AM07 BJ04 DJ02
DJ07 DJ16 EJ01 EJ12 HJ09 HJ12
5H050 AA07 AA08 AA12 BA17 CA08 CB11 DA04 DA09 EA02 EA03
EA04 EA08 FA04 FA09 HA09 HA12