

(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2005-294013

(P2005-294013A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 4/02
H01M 4/38
H01M 4/66
H01M 4/80
H01M 10/40

F 1

H01M 4/02
H01M 4/38
H01M 4/66
H01M 4/80
H01M 10/40

テーマコード(参考)

D 5H017
Z 5H029
A 5H050
C
Z

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願2004-106878 (P2004-106878)

(22) 出願日

平成16年3月31日 (2004.3.31)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(74) 代理人 100101823

弁理士 大前 要

(72) 発明者 雨堤 徹

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 安武 善作

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内F ターム(参考) 5H017 AA03 AS05 AS10 BB16 CC25
CC28 EE01 EE05 HH03 HH10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】前駆体電池及び非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池容量が大きく、充放電による体積増加の小さい非水電解質二次電池を低成本で提供する。

【解決手段】 正極と、負極と、非水電解質と、を有する前駆体電池において、前記負極は、多孔質のリチウムと合金化する金属を有し、前記多孔質金属が、負極活性物質と負極集電体とを兼ねることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

正極と、負極と、非水電解質と、を有する前駆体電池において、
前記負極は、多孔質のリチウムと合金化する金属を有し、
前記多孔質金属が、負極活性物質と負極集電体とを兼ねる、
ことを特徴とする前駆体電池。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の前駆体電池において、
前記負極の理論容量が、前記正極の理論容量の 95 % 以上である、
ことを特徴とする前駆体電池。 10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の前駆体電池において、
前記負極の厚みが、 $110 \mu\text{m}$ 以下である、
ことを特徴とする前駆体電池。

【請求項 4】

請求項 1、2 または 3 に記載の前駆体電池において、
前記多孔質金属は、箔状の金属をエッチング処理することにより作製されたものである
ことを特徴とする前駆体電池。 20

【請求項 5】

請求項 4 に記載の前駆体電池において、
前記多孔質金属は、エッティング処理後、還元処理することにより作製されたものである
ことを特徴とする前駆体電池。 20

【請求項 6】

請求項 1、2、3、4 または 5 に記載の前駆体電池において、
前記負極は、芯体部を有する、
ことを特徴とする前駆体電池。

【請求項 7】

請求項 1、2 または 3 に記載の前駆体電池において、
前記多孔質金属は、発泡金属である、
ことを特徴とする前駆体電池。 30

【請求項 8】

請求項 1、2、3、4、5、6 または 7 に記載の前駆体電池において、
前記多孔質金属は、アルミニウムまたは錫である、
ことを特徴とする前駆体電池。

【請求項 9】

請求項 1、2、3、4、5、6 または 7 に記載の前駆体電池において、
前記多孔質金属は、アルミニウムであり、
前記多孔質アルミニウムの空孔内部に、ケイ素及び / 又は錫が充填されている、
ことを特徴とする前駆体電池。 40

【請求項 10】

請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 または 9 に記載の前駆体電池を、充放電してなる非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、高容量で、且つ充放電による電池のふくれを抑制することを目的とした非水電解質二次電池の負極の改良に関する。 50

【背景技術】**【0002】**

リチウムを吸蔵、放出する炭素材料を負極に使用した非水電解質二次電池では、リチウムが金属状態で存在しないため、樹枝状（デンドライト状）リチウムの析出が抑制され、電池寿命と安全性を向上することができる。

【0003】

しかし、上述した炭素材料を用いた電池の電池容量は十分なものではなく、さらなる高容量化に対する要望が大きくなっている。このため、炭素材料より理論容量の大きいアルミニウム・錫等の、リチウムと合金化する金属が注目されている。

【0004】

しかしながら、上記アルミニウム等は、電池の充放電時におけるリチウマイオンの吸蔵・放出による体積変動が、炭素材料よりも極めて大きい。このため、電池の厚み変動が大きくなるとともに、充放電サイクルによってリチウム合金が微細化したり、負極集電体との密着性が低下して内部抵抗が大きくなり、サイクル劣化が生じるという問題があった。

【0005】

ところで、負極にアルミニウムを用いる技術としては、以下の特許文献1-5が挙げられる。

【0006】

【特許文献1】特開2003-100347号公報（第1頁）

【特許文献2】特開2002-270160号公報（要約書）

20

【特許文献3】特開平10-241684号公報（段落0006、0023-0026）

【特許文献4】特開2000-223117号公報（段落0011-0012）

【特許文献5】特開2002-367602号公報（特許請求の範囲、第2-5頁）

【0007】

上記特許文献1は、アルミニウムを含む負極と、アルキルスルホンを含む非水電解液を用いる技術である。この技術によると、高容量、長寿命で、熱的に安定な電池が得られるとされる。

【0008】

上記特許文献2は、負極が充電の途中においてリチウム金属が析出するように設計する技術である。この技術によると、電池特性を向上させることができるとされる。

30

【0009】

上記特許文献3は、リチウムの吸蔵、放出が可能な金属を炭素材料で被覆したものを負極に用いる技術である。この技術によると、充放電によってリチウム合金が微細化することを抑制できるとされる。しかし、この技術では金属粉末を炭素で被覆するために、金属粉末をタールピッチに混合して、攪拌・焼成するという煩雑な工程を必要とする。

【0010】

上記特許文献4は、表面を炭素及び導電性高分子で被覆したアルミニウム粉末を負極に用いる技術である。この技術によるとリチウムアルミニウム合金の微粉化を抑制できるとされる。しかし、この技術では、ポリアニリン・ポリチオフェン・ポリピロール等の導電性高分子を必須の構成要素とするため、コスト高になる。

40

【0011】

上記特許文献5は、リチウマイオンを吸蔵および放出する金属もしくは合金を活物質とし、負極構成時の空孔率が50~90体積%の負極を用いる技術である。この技術によると、充放電による体積変動の抑制ができるとされる。しかし、この技術では、負極活物質とは別個に、構成された電池において化学変化を起こさない銅、銅合金等からなる負極集電体を必要とするため（段落0036）、コスト高になる。

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0012】**

本発明は以上に鑑み完成されたものであって、電池容量が大きく、充放電による体積増

50

加の小さい非水電解質二次電池を低成本で提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決するための第一の態様の本発明は、正極と、負極と、非水電解質と、を有する前駆体電池において、前記負極は、多孔質のリチウムと合金化する金属を有し、前記多孔質金属が、負極活物質と負極集電体とを兼ねることを特徴とする。

【0014】

ここで、多孔質とは、空孔率が10%以上であり、且つその空孔が全体にほぼ均一に分布したものと意味する。

【0015】

また、リチウムと合金化する金属とは、金属単体だけではなく、リチウムを吸蔵できる合金や、ケイ素も含む。

【0016】

また、請求項1に記載の前駆体電池において、前記負極の理論容量が、前記正極の理論容量の95%以上である構成とすることができます。

【0017】

また、前記負極の厚みが110μm以下である構成とすることができます。

【0018】

また、前記多孔質金属は、箔状の金属をエッティング処理することにより作製されたものである構成とすることができます。

【0019】

また、前記多孔質金属は、エッティング処理後、還元処理することにより作製されたものである構成とすることができます。

【0020】

また、前記負極は、芯体部を有する構成とすることができます。

【0021】

また、前記多孔質金属は、発泡金属である構成とすることができます。

【0022】

また、前記多孔質金属は、アルミニウムまたは錫である構成とすることができます。

【0023】

また、前記多孔質金属は、アルミニウムであり、前記多孔質アルミニウムの空孔内部に、ケイ素及び/又は錫が充填されている構成とすることができます。

【0024】

上記課題を解決するための第二の態様の本発明は、上記第一の態様の本発明に係る前駆体電池を、充放電してなることを特徴とする非水電解質二次電池である。

【発明の効果】

【0025】

上記第一の態様の本発明によると負極は、多孔質のリチウムと合金化する金属を有し、前記多孔質金属が、負極活物質と負極集電体とを兼ねている構成を採用している。

この構成によると、リチウムと合金化する際の体積の増加を、多孔質金属の空孔が吸収するように作用するので、体積増加を抑制することができます。

また、多孔質金属が活物質であるとともに、集電体を兼ねるため、電池作製工程を簡略化でき、製造コストを下げるることができます。

【0026】

通常、組み立てた電池において正極が吸蔵放出するリチウムの量（電池正極容量）は、正極理論容量の95%程度であるが、負極の理論容量がこの電池正極容量未満であると、充電時に負極である多孔質金属が吸蔵できないリチウムが負極に析出する。この析出したリチウムは、以後の充放電に寄与しないので、サイクル特性を低下させる。

また、通常、リチウムと合金化する金属は、リチウムと合金化すると導電性が低下するので、多孔質金属全てがリチウムと合金化すると、集電効率が悪くなり、更にサイクル特

10

20

30

40

50

性を低下させる。

【0027】

しかし、負極の理論容量が、電池正極容量以上であると、上述した問題が生じないため、サイクル特性に優れた電池が得られる。

【0028】

また、負極の厚みが $110\text{ }\mu\text{m}$ より大きいと、リチウムを吸蔵する際の体積の増加が、電池の厚みを増大する方向に作用しやすくなる。このため、負極の厚みが $110\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0029】

また、前記多孔質金属としては、箔状の金属をエッティング処理することにより作製されたもの、エッティング処理後、還元処理することにより作製されたもの、発泡金属等を用いることができる。10

【0030】

また、前記負極に、図2に示すように芯体部2を有する構成とすると、この芯体部2はその他の部分よりもリチウムと合金化しにくいため、負極の導電性を高めることができる。。

【0031】

また、前記多孔質金属材料としては、例えばアルミニウムまたは錫を用いることができる。

【0032】

また、リチウムと合金化する金属の中でも、アルミニウムは導電性が高いので、多孔質金属にアルミニウムを用いると、負極の内部抵抗が小さくなり、集電効率が高まる。また、多孔質アルミニウムのみを用いるよりも、多孔質アルミニウムの空孔内部に、ケイ素や錫を充填する方が、負極の容量が更に大きくなる。このため、多孔質アルミニウムの空孔内部にケイ素や錫を充填する構成を採用することができる。20

【0033】

また、上記構成の前記体電池を充放電してなる非水電解質二次電池は、電池容量が大きく、且つ充放電による体積増加が小さい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

本発明を実施するための最良の形態を、実施の形態を用いて詳細に説明する。本発明は下記実施の形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することができる。30

【0035】

正極の作製

LiCoO_2 粉末と、導電剤としての人造黒鉛粉末と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)と、を質量比90:5:5で混合して正極合剤となし、この正極合剤と、溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン(NMP)とを混合して正極活物質スラリーを調整した。

【0036】

上記正極活物質スラリーを、正極集電体としてのアルミニウム箔(厚み $20\text{ }\mu\text{m}$)の両面にドクターブレード法により塗布し、その後乾燥し、圧延して正極合剤充填密度3.4g/m²の正極を作製した。なお、正極の厚みは、活物質スラリーの塗布量を変更して、所望の値に調整した。40

【0037】

負極の作製

《負極A》

アルミニウムを溶融させ、発泡剤として金属水素化物粒子(例えば水素化チタン)を添加した。この後、加熱攪拌すると、金属水素化物が分解して分子状または原子状水素が溶融アルミニウム中に生成し、これが凝集して微細な水素ガスの気泡となり、徐々に成長し50

ながら金属中に分散する。その後、冷却・凝固して、空孔径が $10\sim15\mu m$ の発泡アルミニウムを得た。この後、圧延することにより負極Aを作製した。なお、発泡金属の厚み・孔径・空孔率は、発泡剤の種類・粒径・量を変更して、所望の値に調整した。

【0038】

《負極B》

所望の厚みのアルミニウム箔を、塩酸中で交流電解エッティング処理を施して、図2に示すように $10\mu m$ の芯体部2を残し、その他の部分に孔径 $10\sim15\mu m$ の空孔1を設け、空孔率を調整して、負極Bを作製した。空孔率は、電流値や処理時間を変更して、所望の値に調整した。

【0039】

《負極C》

所望の厚みのアルミニウム箔を、塩酸溶液中で交流電解エッティング処理を施して、孔径 $10\sim15\mu m$ の空孔を設けた。この後、還元剤として過酸化水素を用いて還元処理し、負極Bと同様にして空孔率を調整し、負極Cを作製した。

【0040】

《負極D》

アルミニウムの代わりに錫を用いたこと以外は、上記負極Aと同様にして、負極Dを作製した。

【0041】

《負極E》

平均粒径 $7\sim9\mu m$ のシリコン粉末と人造黒鉛粉末（導電剤）とを質量比950:5で混合して合剤とし、この合剤と、N-メチルピロリドン（NMP）にポリフッ化ビニリデン（PVdF）よりなる結着剤を5質量%溶かした結着剤溶液とを、固形分の質量で95:5となるように混練してシリコンスラリーを調整した。

シリコンスラリーをドクターブレード法により、負極Aに塗布し、乾燥した後、圧延を行い、負極Eを作製した。空孔率は、スラリーの塗布量を変更して、所望の値に調整した。

【0042】

《負極F》

シリコン粉末の代わりに、錫粉末を用いたこと以外は、上記負極Eと同様にして、負極Fを作製した。

【0043】

《負極1》

黒鉛よりなる負極活物質を、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）よりなる結着剤をN-メチルピロリドン（NMP）からなる有機溶剤等に溶解したものを混合して、黒鉛スラリーを作成した。このスラリーをドクターブレード法により、銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、乾燥後、所定の厚みに圧縮して、充填密度が 1.6 g/m^3 である負極1を作製した。

【0044】

《負極2》

所定の厚みの純アルミニウム箔を、負極2とした。

【0045】

電解液の調製

非水溶媒として、エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）を体積比3:7で混合し、この混合溶媒に電解質塩として六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を0.85モル/リットルとなるように溶かしたものを電解液とした。

【0046】

上記正極板と負極板とを両者の間にポリエチレン製微多孔膜（厚み $25\mu m$ ）からなるセパレータを介在させて巻回して電極体となし、これを金属製角型外装缶（厚み：6.5、幅：34、高さ：50mm）に収納した後、上記電解液を注液し、その後開口部を封口

10

20

30

40

50

することにより、電池を作製した。

【0047】

(実施例)

上記実施の形態と同様にして、下記表1～7に示す構成の係る電池を作製し、これらの電池に対して以下の実験を行った。なお、電池A～Fは実施例を、Xは比較例を意味する。

【0048】

また、負極の空孔率は、以下の式により算出した。

$$\text{空孔率(\%)} = (\text{負極質量} \div \text{負極体積}) \div \text{負極材料の真密度} \times 100$$

【0049】

また、正極理論容量は、以下の式により算出した。

正極理論容量(mAh) = 正極合剤層の質量 × 正極合剤中の活物質の質量配合比率 × 活物質1gあたりの理論容量

【0050】

また、負極理論容量を、以下の式により算出した。

負極理論容量 = 負極活物質の質量 × 負極活物質1gあたりの放電容量

【0051】

また、容量比を、以下の式により算出した。

$$\text{容量比(\%)} = \text{負極理論容量} \div \text{正極理論容量} \times 100$$

【0052】

[負極容量の測定]

図1に示すガラスセルを用いて、負極容量を測定した。

なお、対極、参照極としてはともにリチウム金属を用い、リチウム基準で0～3Vの放電容量を測定した。そして、以下の式により、負極容量を算出した。

$$\text{負極容量(mAh/g)} = \text{放電容量} \div \text{試験片質量}$$

【0053】

このガラスセルの作製法は、以下の通りである。

【0054】

1. 試験片(負極)から端子を取り出す。

2. リチウム金属を貼り付けたステンレスメッシュを3枚用意する。

3. 試験片の両側にポリエチレンセパレータを貼り付ける。

4. ポリエチレンセパレータの外側にリチウム箔を貼り付けたステンレスメッシュを貼り付ける。

5. リチウム箔の外側にポリエチレン板を貼り付け、ポリエチレン板の端同士を押さえつけた状態で熱溶着して測定ユニットを形成する。

6. ガラス容器にEC:EMC(3:7)の混合溶媒に0.85M(モル/リットル)LiPF₆の溶質を溶かした電解液を満たし、ルギン管の中にリチウム金属を貼り付けたステンレスメッシュを挿入し、試験ユニットをガラス容器内に入れ、電解液が試験ユニット内に十分に行き渡るまで放置する。

【0055】

試験片(負極) : 1.5cm × 2.0cm

ステンレスメッシュ(対試験片用) : 2.0 × 2.5cm

ステンレスメッシュ(参照極用) : 0.5 × 2.5cm

ポリエチレンセパレータ : 2.5cm × 3.0cm × 25μm

ポリエチレン板 : 4.0cm × 3.5cm × 2mm

【0056】

[初期特性]

上記で作製した電池を1200mA-4.2Vの条件で定電流・定電圧充電した。その後、1200mAで2.5Vまで放電し、その放電容量を初期容量とした。

また、一回目の放電後の電池厚みを測定し、その厚みを初期厚みとした。

10

20

30

40

50

【0057】

〔サイクル特性の測定〕

上記初期容量の測定と同じ条件で充放電サイクルを100回行い、以下の式で表される値をサイクル特性(%)とした。

$$\text{サイクル特性(%)} = \frac{\text{100サイクル目放電容量}}{\text{初期容量}} \times 100$$

また、100サイクル後(放電状態)の電池の厚みを測定し、サイクル後厚みとした。

【0058】

上記各実験結果を、下記表1~7に示す。

【0059】

10

【表1】

	負極	負極 厚み (μm)	負極 空孔 率(%)	正極 厚み (μm)	負極 容量 (mAh/g)	正極理論 容量 (mAh)	負極理論 容量 (mAh)	容量比 (%)	初期 容量 (mAh)	初期 厚み (mm)	サイクル後 容量(mAh)	サイクル 特性 (%)	サイクル後 厚み (mm)
A1	A	90	60	185	791	1578.7	1359.8	86.1	1320	6.85	862	65.3	7.05
A2	A	90	55	185	792	1578.7	1529.8	96.9	1505	6.52	1365	90.7	6.56
A3	A	90	50	185	791	1578.7	1699.7	107.7	1507	6.53	1363	90.4	6.56
A4	A	90	40	185	793	1578.7	2039.7	129.2	1505	6.54	1367	90.8	6.55
A5	A	90	30	185	792	1578.7	2379.6	150.7	1506	6.54	1366	90.7	6.56
A6	A	90	20	185	793	1578.7	2719.6	172.3	1508	6.53	1364	90.5	6.55
A7	A	90	15	185	792	1578.7	2895.8	183.4	1507	6.54	1365	90.6	6.55
A8	A	90	10	185	791	1578.7	1275.2	99.6	1509	6.9	915	60.6	7.21
X1	1	136	-	150	340	1280	3399.4	241.4	1245	6.51	1171	94.1	6.53
X2	2	90	0	165	790	1408	3059.5	193.8	1383	7.09	643	46.5	8.52

20

【0060】

上記表1から、黒鉛負極を用いた比較例X1は、初期容量が1245mAhと、実施例A1~A8の1320~1509mAhよりも小さいことがわかる。

【0061】

このことは、次のように考えられる。

電池の容量は、正極に含まれるリチウムの量に比例して大きくなるのであるが、比較例X1は、負極容量が340mAh/gと、実施例A1~A8の791~793mAh/gよりも小さいので、正極容量と負極容量とを釣り合わせるために負極厚みを136μm、正極厚みを150μmとする必要がある。このため、正極理論容量が1280mAhとなり、正極理論容量が1578.7mAhである実施例A1~A8よりも電池の容量が小さくなる。

30

【0062】

また、アルミニウム箔を用いた比較例X2は、初期厚みが7.09mm、サイクル後厚みが8.52mmと、空孔を有する実施例A1~A8の6.52~6.9mm、6.55~7.21mmよりも大きくなっていることがわかる。

また、サイクル特性が46.5%と、実施例A1~A8の60.6~90.8%よりも大きく劣化していることがわかる。

【0063】

このことは、次のように考えられる。比較例Y1は、空孔を有さないアルミニウム箔を用いているので、リチウムイオンを受け入れることによって大きくその体積が増大し、これに伴い電池厚みが増大する。また、充放電による体積変動によって負極が微細化して導電性が悪くなり、サイクル特性が大幅に低下する。

40

他方、実施例A1~A8では、体積の増加を発泡アルミニウムの空孔が吸収して、厚み増加が小さくなる。また、これによって負極の微細化が抑制され、サイクル特性が向上する。

【0064】

また、空孔率が60%、容量比が86.1%である実施例A1は、初期容量が1320mAhと、空孔率が15~55%、容量比が96.9~172.3%である実施例A2~

50

A 7 の 1 5 0 5 ~ 1 5 0 8 mAh よりも小さいことがわかる。

また初期厚みが 6 . 8 5 mm、サイクル後厚みが 7 . 0 5 mm と、実施例 A 2 ~ A 7 の 6 . 5 2 ~ 6 . 5 4 mm、6 . 5 5 ~ 6 . 5 6 mm よりも大きく膨れていることがわかる。

また、サイクル特性が 6 5 . 3 % と、実施例 A 2 ~ A 7 の 9 0 . 4 ~ 9 0 . 7 % よりも大幅に劣化していることがわかる。

【 0 0 6 5 】

このことは、次のように考えられる。

容量比が 8 6 . 1 % である実施例 A 1 は、正極に含まれ、充放電に寄与するリチウム量（正極理論容量の約 9 5 % であり、以下電池正極容量と称する）が、負極活物質であるアルミニウムが吸収できるリチウム量（負極理論容量）よりも大きい。このため、電池が負極の理論容量によって、初期容量が小さくなる。

また充電時にアルミニウムが吸収できないリチウムが負極表面に析出して、電池の厚みを大きくするとともに、この析出したリチウムが負極の充放電反応を阻害して、サイクル特性が低下する。

【 0 0 6 6 】

他方、容量比が 9 6 . 9 ~ 1 7 2 . 3 % である実施例 A 2 ~ A 7 は、負極理論容量が電池正極容量よりも大きいため、上述した現象が生じない。

【 0 0 6 7 】

また、空孔率が 1 0 % である実施例 A 8 は、サイクル特性が 6 0 . 6 % と、空孔率が 1 5 ~ 5 5 % である実施例 A 2 ~ A 7 の 9 0 . 4 ~ 9 0 . 8 % よりも小さくなっていることがわかる。

また初期厚みが 6 . 9 mm、サイクル後厚みが 7 . 2 1 mm と、実施例 A 2 ~ A 7 の 6 . 5 2 ~ 6 . 5 4 mm、6 . 5 5 ~ 6 . 5 6 mm よりも大きく膨れていることがわかる。

【 0 0 6 8 】

このことは、次のように考えられる。

空孔率が 1 0 % である実施例 A 8 は、空孔率が過小であるので、比較例 Y 1 よりは程度が小さいものの、比較例 Y 1 と同様の現象が生じる。

他方、空孔率が 1 5 ~ 5 5 % である実施例 A 2 ~ A 7 は、十分な空孔率を有するので、上述した現象が生じない。

【 0 0 6 9 】

なお、上記実施例 A 2 ~ A 7 では、初期容量は電池正極容量によって定まるように設計されているので、負極理論容量が増大しても、初期容量はほぼ等しい値となっている。

しかし、電池正極容量を負極理論容量とほぼ等しいように設定すると、負極容量に対応して初期容量は更に大きくなるものと考えられる。

【 0 0 7 0 】

これらのことから、充填密度が 3 . 4 g / ml であり、厚みが 1 8 5 μ m の正極を用い、負極として 9 0 μ m の発泡アルミニウムを用いる場合、空孔率は 1 5 ~ 5 5 % であることが好ましいことがわかる。

また、容量比が 9 5 % 以上であることが好ましいことがわかる。

【 0 0 7 1 】

10

20

30

40

【表2】

	負極	負極厚み(μm)	負極空孔率(%)	正極厚み(μm)	負極容量(mAh/g)	正極理論容量(mAh)	負極理論容量(mAh)	容量比(%)	初期容量(mAh)	初期厚み(mm)	サイクル後容量(mAh)	サイクル特性(%)	サイクル後厚み(mm)
A9	A	100	70	175	790	1493.3	1133.1	75.9	1108	6.83	770	69.5	7.05
A10	A	110	70	165	792	1408.0	1246.5	88.5	1213	6.81	810	66.8	7.09
A11	A	100	65	175	792	1493.3	1322.0	88.5	1297	6.81	857	66.1	7.08
A12	A	110	65	165	791	1408.0	1454.2	103.3	1385	6.54	1255	90.6	6.55
A13	A	100	60	175	793	1493.3	1510.9	101.2	1462	6.53	1322	90.4	6.55
A14	A	110	60	165	793	1408.0	1662.0	118.0	1387	6.54	1258	90.7	6.56
A15	A	115	70	160	792	1365.3	1303.1	95.4	1278	6.75	835	65.3	6.92
A16	A	115	65	160	793	1365.3	1520.3	111.4	1332	6.53	832	62.5	6.92
A17	A	115	60	160	791	1365.3	1737.5	127.3	1328	6.53	834	62.8	6.92

10

【0072】

上記表2から、容量比が75.9~88.5%である実施例A9~A11は、初期容量が1108~1297mAhと、負極理論容量が正極理論容量の101.2~118.0%である実施例A12~A14の1385~1462mAhよりも小さくなっていることがわかる。

また、サイクル特性が66.1~69.5%と、実施例A12~A14の90.4~90.7%よりも小さくなっていることがわかる。

また、サイクル後厚みが7.05~7.09mmと、実施例A12~A14の6.55~6.56mmよりも大きく膨れていることがわかる。

【0073】

このことは、実施例A1で考察した理由と同じものと考えられる。

【0074】

また、負極の厚みが115μmである実施例A15~A17は、負極理論容量が正極理論容量の95.4~127.3%であるにも関わらず、サイクル特性が62.5~65.3%と、負極の厚みが100~110μmである実施例A12~A14の90.4~90.7%よりも小さくなっていることがわかる。

また、サイクル後厚みがいずれも6.92mmと、実施例A12~A14の6.55~6.56mmよりも大きく膨れていることがわかる。

【0075】

このことは、次のように考えられる。

負極の厚みが115μmとなると、厚みが過大であるので、リチウムを吸蔵する際の体積の増加が、電池の厚みを増大する方向に作用しやすくなり、厚みが大きくなる。

また、これに伴い負極の微細化が生じて、サイクル特性を低下させる。

【0076】

他方、厚みが100~110μmである実施例A12~A14では、このような問題が生じない。

【0077】

これらのことから、負極の厚みは110μm以下とすることが好ましいことがわかる。

【0078】

【表3】

	負極	負極厚み(μm)	負極空孔率(%)	正極厚み(μm)	負極容量(mAh/g)	正極理論容量(mAh)	負極理論容量(mAh)	容量比(%)	初期容量(mAh)	初期厚み(mm)	サイクル後容量(mAh)	サイクル特性(%)	サイクル後厚み(mm)
B1	B	100	60	175	791	1493.3	1359.8	91.1	1318	6.8	870	66.0	7.02
B2	B	100	55	175	793	1493.3	1529.8	102.4	1464	6.54	1325	90.5	6.56
B3	B	100	50	175	791	1493.3	1699.7	113.8	1465	6.54	1321	90.2	6.57
B4	B	100	30	175	792	1493.3	2379.6	159.3	1462	6.53	1322	90.4	6.56
B5	B	100	15	175	792	1493.3	2895.8	193.9	1463	6.54	1327	90.7	6.56
B6	B	115	60	160	791	1365.3	1737.5	127.3	1330	6.51	1170	88.0	6.92

40

【0079】

50

上記表3から、容量比が91.1%である実施例B1は、初期容量が1318mAhと、容量比が102.4~193.9%である実施例B2~B5の1462~1465mAhよりも小さくなっていることがわかる。

また、サイクル特性が66.0%と、実施例B2~B5の90.2~90.7%よりも小さくなっていることがわかる。

また、サイクル後厚みが7.02mmと、実施例B2~B5の6.56~6.57mmよりも大きく膨れていることがわかる。

【0080】

このことは、実施例A1で考察した理由と同じものと考えられる。

【0081】

また、負極の厚みが115μmである実施例B6は、サイクル特性が88.0%と、負極の厚みが100μmである実施例B2~B5の90.2~90.7%よりも小さくなっていることがわかる。

また、サイクル後厚みが6.92mmと、実施例B2~B5の6.56~6.57mmよりも大きく膨れていることがわかる。

【0082】

このことは、実施例A15~A17で考察した理由と同じものと考えられる。

【0083】

これらのことから、発泡アルミニウムに代えて、エッティングにより多孔質としたアルミニウムを用いた場合においても、同様の効果が得られることがわかる。

【0084】

【表4】

	負極	負極厚み(μm)	負極空孔率(%)	正極厚み(μm)	負極容量(mAh/g)	正極理論容量(mAh)	負極理論容量(mAh)	容量比(%)	初期容量(mAh)	初期厚み(mm)	サイクル後容量(mAh)	サイクル特性(%)	サイクル後厚み(mm)
C1	C	90	60	185	785	1578.7	1335.8	84.6	1295	6.79	923	71.3	6.98
C2	C	90	55	185	787	1578.7	1502.8	95.2	1505	6.54	1361	90.4	6.58
C3	C	90	50	185	786	1578.7	1669.8	105.8	1510	6.53	1366	90.5	6.57
C4	C	90	30	185	787	1578.7	2337.7	148.1	1507	6.53	1370	90.9	6.57
C5	C	90	15	185	787	1578.7	2844.8	180.2	1512	6.54	1362	90.1	6.56
C6	C	90	10	185	785	1578.7	3005.6	190.4	1509	6.59	1320	87.5	6.9

10

20

30

【0085】

上記表4から、容量比が84.6%である実施例C1は、初期容量が1295mAhと、容量比が95.2~180.2%である実施例C2~C5の1505~1512mAhよりも小さくなっていることがわかる。

また、サイクル特性が71.3%と、実施例C2~C5の90.1~90.9%よりも小さくなっていることがわかる。

また、サイクル後厚みが6.98mmと、実施例C2~C5の6.56~6.58mmよりも大きく膨れていることがわかる。

【0086】

このことは、実施例A1で考察した理由と同じものと考えられる。

【0087】

また、空孔率が10%である実施例C6は、サイクル特性が87.5%と、空孔率が15~55%である実施例A2~A7の90.1~90.9%よりも小さくなっていることがわかる。

また、サイクル後厚みが6.9mmと、実施例C2~C5の6.56~6.58mmよりも大きく膨れていることがわかる。

【0088】

このことは、実施例A8で考察した理由と同じものと考えられる。

【0089】

40

50

これらのことから、エッティング後に還元処理した場合においては、僅かながら負極容量が低下する傾向にあるものの、ほぼ同様の効果が得られることがわかる。

【0090】

【表5】

	負極	負極厚み(μm)	負極空孔率(%)	正極厚み(μm)	負極容量(mAh/g)	正極理論容量(mAh)	負極理論容量(mAh)	容量比(%)	初期容量(mAh)	初期厚み(mm)	サイクル後容量(mAh)	サイクル特性(%)	サイクル後厚み(mm)
D1	D	90	80	185	792	1578.7	1339.1	84.8	1302	6.83	952	73.1	7.12
D2	D	90	75	185	791	1578.7	1673.9	106.0	1509	6.53	1357	89.9	6.57
D3	D	90	70	185	792	1578.7	2008.7	127.2	1511	6.54	1359	89.9	6.57
D4	D	90	60	185	793	1578.7	2678.2	169.6	1510	6.53	1358	89.9	6.56
D5	D	90	50	185	793	1578.7	3347.8	212.1	1512	6.53	1357	89.7	6.57
D6	D	100	85	175	791	1493.3	1115.9	74.7	1085	6.92	757	69.8	7.19
D7	D	100	80	175	792	1493.3	1487.9	99.6	1433	6.54	1285	89.7	6.57
D8	D	100	70	175	791	1493.3	2231.8	149.5	1437	6.53	1287	89.6	6.56
D9	D	100	60	175	793	1493.3	2975.8	199.3	1435	6.54	1288	89.8	6.57
D10	D	100	50	175	791	1493.3	3719.7	249.1	1439	6.53	1285	89.3	6.56
D11	D	110	80	165	791	1408.0	1636.7	116.2	1345	6.85	1214	90.3	7.08

【0091】

上記表5から、容量比が74.7～84.8%である実施例D1、D6は、初期容量が1085～1302mAhと、容量比が99.6～249.1%である実施例D2～D5、D7～D10の1433～1512mAhよりも小さくなっていることがわかる。

また、サイクル特性が69.7～73.1%と、実施例D2～D5、D7～D10の89.3～89.9%よりも小さくなっていることがわかる。

また、サイクル後厚みが7.12～7.19mmと、実施例D2～D5、D7～D10の6.56～6.57mmよりも大きく膨れていることがわかる。

【0092】

このことは、実施例A1で考察した理由と同じものと考えられる。

【0093】

また、負極厚みが110μmである実施例D11は、サイクル後厚みが7.08mmと、実施例D2～D5、D7～D10の6.56～6.57mmよりも大きく膨れていることがわかる。

【0094】

このことは、実施例A15～A17で考察した理由と同じものと考えられる。

【0095】

これらのことから、発泡アルミニウムに代えて、発泡錫を用いた場合には、負極の厚みは100μm以下であることが好ましいことがわかる。

【0096】

【表6】

	負極	負極厚み (μm)	母材空孔率 (%)	負極空孔率 (%)	正極厚み (μm)	負極容量 (mAh/g)	正極理論容量 (mAh)	負極理論容量 (mAh)	容量比 (%)	初期容量 (mAh)	初期厚み (mm)	サイクル後容量 (mAh)	サイクル特性 (%)	サイクル後厚み (mm)
E1	E	90	95	84.3	185	2505	1578.7	1531.8	97.0	1515	6.65	1124	74.2	6.95
E2	E	90	90	79.3	185	2059	1578.7	1701.8	107.8	1534	6.53	1375	89.6	6.62
E3	E	90	60	49.3	185	1286	1578.7	2721.6	172.4	1537	6.54	1370	89.1	6.65
E4	E	90	20	9.3	185	1063	1578.7	4081.4	258.5	1535	6.54	1374	89.5	6.63
E5	E	90	15	4.1	185	1048	1578.7	4257.6	269.7	1510	6.64	1255	83.1	6.85
E6	E	90	95	73.5	185	2869	1578.7	2893.6	183.3	1495	6.65	1241	83.0	6.75
E7	E	90	90	68.5	185	2504	1578.7	3063.6	194.1	1533	6.53	1371	89.4	6.62
E8	E	90	60	38.5	185	1625	1578.7	4083.4	258.7	1534	6.54	1373	89.5	6.64
E9	E	90	35	13.5	185	1374	1578.7	4933.3	312.5	1532	6.54	1369	89.4	6.64
E10	E	90	30	8.5	185	1342	1578.7	5103.2	323.3	1534	6.66	1372	89.4	6.78
E11	E	90	95	52.1	185	3116	1578.7	5617.2	355.8	1492	6.61	1122	75.2	6.87
E12	E	90	90	47.1	185	2867	1578.7	5787.2	366.6	1537	6.54	1369	89.1	6.62
E13	E	90	60	17.1	185	2057	1578.7	6807.0	431.2	1534	6.53	1372	89.4	6.63
E14	E	90	55	12.1	185	1981	1578.7	6977.0	442.0	1532	6.55	1371	89.5	6.65
E15	E	90	50	7.1	185	1912	1578.7	7147.0	452.7	1536	6.68	1322	86.1	6.72
E16	E	90	95	30.6	185	3211	1578.7	8340.9	528.3	1490	6.52	1142	76.6	6.91
E17	E	90	90	25.6	185	3027	1578.7	8510.9	539.1	1534	6.54	1367	89.1	6.64
E18	E	90	75	10.6	185	2611	1578.7	9020.8	571.4	1537	6.53	1365	88.8	6.65
E19	E	90	95	15.6	185	3253	1578.7	10247.4	649.1	1487	6.54	1132	76.1	6.7
E20	E	90	90	10.6	185	3094	1578.7	10417.4	659.9	1533	6.55	1357	88.5	6.66
E21	E	90	85	5.6	185	2955	1578.7	10587.4	670.7	1537	6.71	1167	75.9	6.75
E22	E	90	95	9.2	185	3264	1578.7	11064.5	700.9	1500	6.56	1159	77.3	6.73
E23	E	90	90	4.2	185	3114	1578.7	11234.5	711.6	1538	6.7	1163	75.6	6.74

10

20

【0097】

表6において、母材空孔率とは発泡アルミニウムの空孔率を意味し、負極空孔率とは、発泡アルミニウムにシリコンが充填された負極の空孔率を意味する。

【0098】

上記表6から、母材空孔率が95%である実施例E1、E6、E11、E16、E19、E22は、サイクル特性が74.2~83.0%と、母材空孔率が20~90%であるE2~E4、E7~E9、E12~E14、E17、E18の88.8~89.6%よりも劣化していることがわかる。

30

【0099】

このことは、次のように考えられる。

母材の空孔率が95%と過大であると、母材であるアルミニウムが充放電サイクルによって徐々にリチウムと合金化し、負極集電体である発泡アルミニウムの抵抗が増大して、サイクル劣化を引き起こす。

他方、母材空孔率が20~90%であると、充放電サイクルを行っても、合金化されていないアルミニウムが残存し、このアルミニウムによる導電ネットワークが十分に保たれるので、内部抵抗が増大しない。

【0100】

また、負極空孔率が9.3%以下である実施例E5、E10、E15、E21~E23は、サイクル後厚みが6.72~6.85mmと、負極空孔率が10.6~79.3%であるE2~E4、E7~E9、E12~E14、E17、E18の6.62~6.66mmよりも大きくなっていることがわかる。

40

【0101】

このことは、実施例A8で考察した理由と同じものと考えられる。

【0102】

これらのことから、発泡アルミニウムにシリコンを充填する場合には、母材空孔率は90%以下であることが好ましく、負極空孔率は9.3%より大きいことが好ましいことがわかる。

【0103】

50

【表7】

	負極	負極厚み (μm)	母材空孔率 (%)	負極空孔率 (%)	正極厚み (μm)	負極容量 (mAh/g)	正極理論容量 (mAh)	負極理論容量 (mAh)	容量比 (%)	初期容量 (mAh)	初期厚み (mm)	サイクル後容量 (mAh)	サイクル特性 (%)	サイクル後厚み (mm)
F1	F	90	95	84.7	185	607	1578.7	859.8	54.5	829	6.72	621	74.9	7.02
F2	F	90	90	79.7	185	321	1578.7	1029.7	65.2	978	6.7	742	75.9	6.99
F3	F	90	60	49.7	185	702	1578.7	2049.6	129.8	1534	6.55	1365	89.0	6.67
F4	F	90	20	9.7	185	732	1578.7	3409.3	216.0	1536	6.55	1366	88.9	6.65
F5	F	90	15	4.5	185	734	1578.7	3585.6	227.1	1538	6.51	1241	80.7	6.9
F6	F	90	95	74.4	185	593	1578.7	1549.5	98.2	1518	6.51	1235	81.4	6.79
F7	F	90	90	69.4	185	607	1578.7	1719.5	108.9	1540	6.51	1357	88.1	6.64
F8	F	90	60	39.4	185	662	1578.7	2739.3	173.5	1536	6.54	1367	89.0	6.66
F9	F	90	35	14.4	185	694	1578.7	3589.2	227.4	1539	6.55	1362	88.5	6.67
F10	F	90	30	9.4	185	693	1578.7	3759.2	238.1	1537	6.7	1352	88.0	6.81
F11	F	90	95	53.8	185	582	1578.7	2929.1	185.5	1495	6.55	1108	74.1	6.9
F12	F	90	90	48.8	185	592	1578.7	3099.1	196.3	1539	6.56	1363	88.6	6.66
F13	F	90	60	18.8	185	631	1578.7	4118.9	260.9	1538	6.55	1365	88.8	6.65
F14	F	90	55	13.8	185	636	1578.7	4288.9	271.7	1534	6.52	1362	88.8	6.67
F15	F	90	50	8.8	185	642	1578.7	4458.9	282.4	1535	6.73	1310	85.3	6.78
F16	F	90	95	33.2	185	583	1578.7	4308.7	272.9	1493	6.54	1137	76.2	6.93
F17	F	90	90	28.2	185	587	1578.7	4478.6	283.7	1536	6.55	1359	88.5	6.67
F18	F	90	75	13.2	185	602	1578.7	4988.6	316.0	1538	6.55	1357	88.2	6.69
F19	F	90	95	15.3	185	579	1578.7	5504.3	348.7	1491	6.56	1125	75.5	6.78
F20	F	90	90	10.3	185	583	1578.7	5674.3	359.4	1534	6.56	1350	88.0	6.71
F21	F	90	85	5.3	185	587	1578.7	5844.2	370.2	1539	6.79	1161	75.4	6.83
F22	F	90	95	9.8	185	585	1578.7	5872.2	372.0	1495	6.58	1156	77.3	6.81
F23	F	90	90	4.8	185	585	1578.7	6042.2	382.7	1537	6.81	1159	75.4	6.8

10

20

【0104】

表7において、母材空孔率とは発泡アルミニウムの空孔率を意味し、負極空孔率とは、発泡アルミニウムに錫が充填された負極の空孔率を意味する。

【0105】

上記表6から、母材空孔率が95%である実施例F1、F6、F11、F16、F19、F22は、サイクル特性が74.1～81.4%と、母材空孔率が20～90%であるF3、F4、F7～F9、F12～F14、F17、F18の88.0～89.0%よりも劣化していることがわかる。

【0106】

また、負極空孔率が9.3%以下である実施例F5、F10、F15、F21～F23は、サイクル後厚みが6.78～6.90mmと、負極空孔率が10.6～68.5%であるF3、F4、F7～F9、F12～F14、F17、F18の6.64～6.71mmよりも大きくなっていることがわかる。

30

【0107】

これらのこととは、負極Eを用いた電池で考察した理由と同じものと考えられる。

【0108】

また、容量比が65.2%である実施例F2は、初期容量が798mAhと、容量比が108.9～348.7%であるF3、F4、F7～F9、F12～F14、F17、F18の1491～1540mAhよりも小さくなっていることがわかる。

40

【0109】

このことは、実施例A1で考察した理由と同じものと考えられる。

【0110】

これらのことから、発泡アルミニウムに錫を充填した場合においても、母材空孔率は90%以下であることが好ましく、負極空孔率は9.3%より大きいことが好ましいことがわかる。

また、錫はシリコンよりも単位体積あたりのエネルギー密度が低いため、同一の条件で作製した電池E2では良好な性能であったのに対し、電池F2では十分な性能が得られないことがわかる。

【0111】

50

〔その他の事項〕

尚、上記実施の形態では角型外装缶を使用したが、円筒状、ラミネート外装体等種々の形状にすることできることは当然のことである。また、電池内重合により形成される固体高分子電解質電池にも適用することができる。

【0112】

また、上記の実施の形態では、ドクターブレードによりスラリーを塗布したが、ダイコーターであってもよい。また、活物質スラリーのかわりに活物質ペーストを用い、ローラコーティング法により塗布することもできる。また、正極集電体として、アルミニウム箔のかわりにアルミニウムメッシュ、発泡ニッケル等を用いても同様に作製することができる。

10

【0113】

また、正極活物質としては、リチウム含有遷移金属複合酸化物から選択される一種の化合物、あるいは二種以上の化合物を混合して用いることができ、例えば、コバルト酸リチウム・ニッケル酸リチウム・マンガン酸リチウム・鉄酸リチウム、またはこれらの酸化物に含まれる遷移金属の一部を他の元素で置換した酸化物等が用いることができる。

【0114】

また、負極材料としては、アルミニウム・アルミニウム合金・錫・錫合金・ケイ素等を用いることができる。

【0115】

また、発泡金属を得るために水素化チタンや水素化マグネシウムや水素化ニッケル等の金属水素化物を用いればよい。

20

【0116】

また、エッチング方法は、交流電解エッチング法以外に、直流電解エッティング法、プラズマエッティング等を用いることができる。

また、塩酸以外に、硝酸、その他の無機酸、有機酸等を用いることができる。

また、還元剤としては、過酸化水素以外にアルデヒド類、蟻酸、シュウ酸、一酸化炭素等を用いることができる。

30

【0117】

また、多孔質金属を得るために発泡金属、エッティング以外に、例えば金属ワイスラーを織布または不織布状に形成した後、各繊維間を溶着する方法等によっても作製することができる。

30

【0118】

また、電解質に使用する非水溶媒としては、カーボネート類・ラクトン類・エーテル類・ケトン類・ニトリル類・アミド類・スルホン系化合物・エステル類・芳香族炭化水素等から選択される化合物の一種、あるいは二種以上混合して用いることができる。これらの内でも、カーボネート類・ラクトン類・エーテル類・ケトン類・ニトリル類が好ましく、特にカーボネート類がさらに好ましい。これらの具体例としては、エチレンカーボネート・プロピレンカーボネート・ブチレンカーボネート・ジエチルカーボネート・ジメチルカーボネート・エチルメチルカーボネート・ブチロラクトン・1,2-ジメトキシエタン・テトラヒドロフラン・アニソール・1,4-ジオキサン・4-メチル-2-ペンタノン・シクロヘキサン・アセトニトリル・プロピオニトリル・ジメチルホルムアミド・スルホラン・蟻酸メチル・蟻酸エチル・酢酸メチル・酢酸エチル・酢酸プロピル・プロピオニ酸エチルなどがあげられる。

40

【0119】

また、電解質塩としては、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ・ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ・ LiCF_3SO_3 ・ LiPF_6 ・ LiBF_4 ・ LiAsF_6 ・ LiClO_4 等のリチウム塩から選択される化合物の一種単独で、あるいは二種以上混合して使用することができる。また、前記非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は0.5~2.0モル/リットルとすることが好ましい。

【産業上の利用可能性】

50

【0120】

上記の結果から明らかなように、本発明によると、電池容量が大きく、充放電による体積増加の小さい非水電解質二次電池を低コストで実現できるという優れた効果を奏する。よって、産業上の利用可能性は大きい。

【図面の簡単な説明】

【0121】

【図1】図1は、負極容量測定装置の概略図である。

【図2】図2は、負極の空孔と芯体部とを示す概念図である。

【符号の説明】

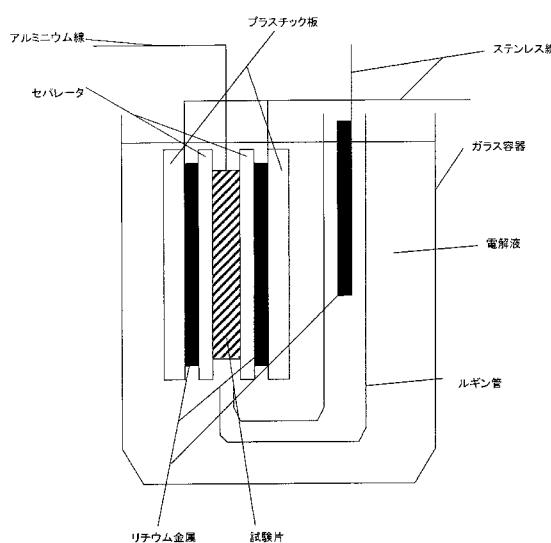
【0122】

1 空孔

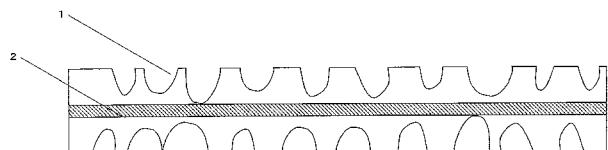
2 芯体部

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ14 AK03 AL11 AM03 AM05 AM07 CJ11 CJ14
DJ07 EJ01 EJ04 EJ12 HJ04 HJ19
5H050 AA07 AA08 AA19 BA16 CA08 CB11 DA03 DA08 EA09 EA24
FA13 GA11 GA15 HA04 HA19