

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3676301号

(P3676301)

(45) 発行日 平成17年7月27日(2005.7.27)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int. Cl.⁷

F I

HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	D
HO 1 M 4/40	HO 1 M 4/40	
HO 1 M 4/66	HO 1 M 4/66	A
HO 1 M 4/70	HO 1 M 4/70	A
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	Z

請求項の数 45 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2001-581365 (P2001-581365)
 (86) (22) 出願日 平成13年4月24日(2001.4.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2001/003538
 (87) 国際公開番号 W02001/084654
 (87) 国際公開日 平成13年11月8日(2001.11.8)
 審査請求日 平成14年10月28日(2002.10.28)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-125606 (P2000-125606)
 (32) 優先日 平成12年4月26日(2000.4.26)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-284020 (P2000-284020)
 (32) 優先日 平成12年9月19日(2000.9.19)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-346985 (P2000-346985)
 (32) 優先日 平成12年11月14日(2000.11.14)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 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 100095382
 弁理士 目次 誠
 (74) 代理人 100086597
 弁理士 宮▲崎▼主税
 (72) 発明者 田村 宜之
 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 中溝 紫織
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電極及びリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Liと合金化しない金属からなる層とLiと合金化する金属からなる層の間にこれらの金属の混合層が形成されており、該混合層が厚み方向に形成された切れ目によって島状に分離されていることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項2】

Liと合金化しない金属からなる基板の上にLiと合金化する金属からなる層が設けられており、該層と基板との間にこれらの金属の混合層が形成され、該混合層が厚み方向に形成された切れ目によって島状に分離されていることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項3】

Liと合金化する金属からなる基板の上にLiと合金化しない金属からなる層が設けられており、該層と基板との間にこれらの金属の混合層が形成され、該混合層が厚み方向に形成された切れ目によって島状に分離されていることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項4】

Liと合金化しない金属からなる基板の上にLiと合金化する金属からなる層を設け、該層に前記基板からLiと合金化しない金属を拡散させることにより、Liと合金化しない金属とLiと合金化する金属の混合層が形成され、該混合層が厚み方向に形成された切れ目によって島状に分離されていることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項 5】

Liと合金化しない金属からなる層とLiと合金化する金属からなる層の間にこれらの金属の混合層が形成されているリチウム二次電池用電極であって、

Liと合金化しない金属をA、Liと合金化する金属をBとしたとき、A : Bの濃度比が異なる第1の層と第2の層を前記混合層が有しており、前記第1の層は、Liと合金化しない金属からなる層の上に設けられ、かつA : B = 10 : 1 ~ 2 : 1の濃度比を有しており、前記第2の層は、前記第1の層の上に設けられ、かつA : B = 4 : 1 ~ 1 : 1の濃度比を有していることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項 6】

Liと合金化しない金属からなる基板の上にLiと合金化する金属からなる層が設けられており、該層と基板との間にこれらの金属の混合層が形成されているリチウム二次電池用電極であって、

10

Liと合金化しない金属をA、Liと合金化する金属をBとしたとき、A : Bの濃度比が異なる第1の層と第2の層を前記混合層が有しており、前記第1の層は、Liと合金化しない金属からなる基板の上に設けられ、かつA : B = 10 : 1 ~ 2 : 1の濃度比を有しており、前記第2の層は、前記第1の層の上に設けられ、かつA : B = 4 : 1 ~ 1 : 1の濃度比を有していることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項 7】

Liと合金化する金属からなる基板の上にLiと合金化しない金属からなる層が設けられており、該層と基板との間にこれらの金属の混合層が形成されているリチウム二次電池用電極であって、

20

Liと合金化しない金属をA、Liと合金化する金属をBとしたとき、A : Bの濃度比が異なる第1の層と第2の層を前記混合層が有しており、前記第2の層は、Liと合金化する金属からなる基板の上に設けられ、かつA : B = 4 : 1 ~ 1 : 1の濃度比を有しており、前記第1の層は、前記第2の層の上に設けられ、かつA : B = 10 : 1 ~ 2 : 1の濃度比を有していることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項 8】

Liと合金化しない金属からなる基板の上にLiと合金化する金属からなる層を設け、該層に前記基板からLiと合金化しない金属を拡散させることにより、Liと合金化しない金属とLiと合金化する金属の混合層が形成されているリチウム二次電池用電極であって

30

、
Liと合金化しない金属をA、Liと合金化する金属をBとしたとき、A : Bの濃度比が異なる第1の層と第2の層を前記混合層が有しており、前記第1の層は、Liと合金化しない金属からなる基板の上に設けられ、かつA : B = 10 : 1 ~ 2 : 1の濃度比を有しており、前記第2の層は、前記第1の層の上に設けられ、かつA : B = 4 : 1 ~ 1 : 1の濃度比を有していることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項 9】

Liと合金化しない金属からなる層とLiと合金化する金属からなる層の間にこれらの金属の混合層が形成されているリチウム二次電池用電極であって、

Liと合金化しない金属がCuであり、Liと合金化する金属がSnであり、前記混合層のうちの少なくとも1つの層がCu₆Sn₅であることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

40

【請求項 10】

Liと合金化しない金属からなる基板の上にLiと合金化する金属からなる層が設けられており、該層と基板との間にこれらの金属の混合層が形成されているリチウム二次電池用電極であって、

Liと合金化しない金属がCuであり、Liと合金化する金属がSnであり、前記混合層のうちの少なくとも1つの層がCu₆Sn₅であることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項 11】

50

Liと合金化する金属からなる基板の上にLiと合金化しない金属からなる層が設けられており、該層と基板との間にこれらの金属の混合層が形成されているリチウム二次電池用電極であって、

Liと合金化しない金属がCuであり、Liと合金化する金属がSnであり、前記混合層のうちの少なくとも1つの層が Cu_6Sn_5 であることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項12】

Liと合金化しない金属からなる基板の上にLiと合金化する金属からなる層を設け、該層に前記基板からLiと合金化しない金属を拡散させることにより、Liと合金化しない金属とLiと合金化する金属の混合層が形成されているリチウム二次電池用電極であって

10

、
Liと合金化しない金属がCuであり、Liと合金化する金属がSnであり、前記混合層のうちの少なくとも1つの層が Cu_6Sn_5 であることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項13】

前記混合層の厚みが $0.5\mu m$ 以上であることを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項14】

前記混合層が厚み方向に形成された切れ目によって島状に分離されていることを特徴とする請求項5～13のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

20

【請求項15】

前記切れ目が初回以降の充放電で形成されていることを特徴とする請求項1～4及び14のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項16】

前記混合層の表面に凹凸が形成されており、該凹凸の谷部に沿って前記切れ目が形成されていることを特徴とする請求項1～4、14及び15のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項17】

Liと合金化しない金属がCuであり、Liと合金化する金属がSnであることを特徴とする請求項1～8及び13～16のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

30

【請求項18】

基板の表面粗さRaが $0.01\sim 2\mu m$ であることを特徴とする請求項2～4、6～8、及び10～17のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項19】

基板の表面粗さRaが $0.1\sim 2\mu m$ であることを特徴とする請求項2～4、6～8、及び10～17のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項20】

Liと合金化する金属からなる層または基板が、Liと合金化する2種以上の金属の合金から形成されていることを特徴とする請求項1～19のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

40

【請求項21】

前記合金が互いに金属間化合物を形成しない2種以上の金属からなることを特徴とする請求項20に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項22】

Liと合金化しない金属がCuであり、前記合金がSnとPbの合金であることを特徴とする請求項20または21に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項23】

Liと合金化しない金属がCuであり、前記合金がSnとZnの合金であることを特徴とする請求項20または21に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項24】

50

前記合金中の一方の金属の濃度が40重量%以下であることを特徴とする請求項20～23のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項25】

前記合金がSnとPbの合金またはSnとZnの合金であり、前記一方の金属がPbまたはZnであることを特徴とする請求項24に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項26】

Liと合金化する金属からなる層または基板に近づくにつれてLiと合金化する金属の濃度が増加し、Liと合金化しない金属の濃度が減少する濃度勾配を前記混合層が有することを特徴とする請求項1～25のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項27】

Liと合金化しない金属をA、Liと合金化する金属をBとしたとき、A：Bの濃度比が異なる少なくとも2つの層から前記混合層が形成されていることを特徴とする請求項1～4及び9～26のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項28】

Liと合金化しない金属からなる層または基板の上に設けられる、A：B = 10：1～2：1の濃度比である第1の層と、該第1の層の上に設けられる、A：B = 4：1～1：1の濃度比である第2の層から前記混合層が形成されていることを特徴とする請求項27に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項29】

前記第1の層及び前記第2の層がAとBの金属間化合物から形成されていることを特徴とする請求項5～8及び28のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項30】

前記混合層中に空隙が形成されていることを特徴とする請求項1～29のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項31】

前記混合層が、Liと合金化しない金属と、Liと合金化する金属の金属間化合物から形成されていることを特徴とする請求項1～30のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項32】

前記混合層のうちの少なくとも1つの層がCu₆Sn₅であることを特徴とする請求項1～8及び13～31のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項33】

熱処理を施すことによりLiと合金化しない金属及び/またはLiと合金化する金属を拡散させて前記混合層が形成されていることを特徴とする請求項1～32のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項34】

Liと合金化しない金属がCuであり、Liと合金化する金属がSnである場合において、前記熱処理の温度が160～240であることを特徴とする請求項33に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項35】

前記熱処理の温度が180～240であることを特徴とする請求項34に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項36】

Liと合金化しない金属からなる基板が電解銅箔であることを特徴とする請求項2、4、6、8、10、及び12～35のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項37】

Liと合金化する金属からなる層またはLiと合金化しない金属からなる層がめっき膜として前記基板上に形成されていることを特徴とする請求項2～4、6～8、及び10～36のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項38】

10

20

30

40

50

Liと合金化する金属からなる層または基板の一方面上にLiと合金化しない金属からなる基板または層が設けられており、他方面上に、Liイオンと反応せず、Liイオンが通過し、かつLiイオン導電性を有しない薄膜が設けられていることを特徴とする請求項1～37のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項39】

前記薄膜が硬質炭素薄膜であることを特徴とする請求項38に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項40】

前記硬質炭素薄膜のラマン散乱スペクトルにおける 1400 cm^{-1} 付近のピーク強度 I_d と 1550 cm^{-1} 付近のピーク強度 I_g との比(I_d/I_g)が $0.5\sim 3.0$ であることを特徴とする請求項39に記載のリチウム二次電池用電極。

10

【請求項41】

前記薄膜の厚みが $50\sim 1000\text{ nm}$ であることを特徴とする請求項38～40のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項42】

前記薄膜の体積抵抗率が $10^{10}\cdot\text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項38～41のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項43】

Liと合金化する金属からなる層または基板と、前記薄膜との間に中間層が形成されていることを特徴とする請求項38～42のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

20

【請求項44】

前記中間層が、Si、Ti、Zr、Ge、Ru、Mo、及びW並びにこれらの酸化物、窒化物及び炭化物から選ばれる少なくとも1種から形成されていることを特徴とする請求項43に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項45】

請求項1～44のいずれか1項に記載の電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、新規なリチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

30

背景技術

近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、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。

負極活物質としてリチウム金属を用いると、重量当り及び体積当りともに高いエネルギー密度の電池を構成することができるが、充電時にリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。

これに対し、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報告されている(Solid State Ionics, 113-15, p57(1998))。

40

しかしながら、これらのリチウム(Li)と合金化する金属を負極材料として用いると、リチウムの吸蔵及び放出に伴い、大きな体積膨張及び収縮が生じ、電極活物質が微粉化し、集電体から脱離するため、十分なサイクル特性が得られないという問題がある。

発明の開示

本発明の目的は、これらの従来の問題を解消し、放電容量が高くかつサイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池を提供することにある。

本発明に従うリチウム二次電池用電極は、Liと合金化しない金属からなる層とLiと合金化する金属からなる層の間にこれらの金属、すなわちLiと合金化しない金属とLiと合金化する金属の混合層が形成されていることを特徴としている。

50

本発明に従う第1の局面では、Liと合金化しない金属からなる基板の上にLiと合金化する金属からなる層が設けられており、該層と基板との間にこれらの金属の混合層が形成されている。

本発明に従う第2の局面では、Liと合金化する金属からなる基板の上にLiと合金化しない金属からなる層が設けられており、該層と基板との間にこれらの金属の混合層が形成されている。

本発明に従う第3の局面では、Liと合金化しない金属からなる基板の上のLiと合金化する金属からなる層を設け、該層に前記基板からLiと合金化しない金属を拡散させることにより、Liと合金化しない金属とLiと合金化する金属の混合層が形成されている。この場合、基板の上に設けられたLiと合金化する金属からなる層は、そのほとんど全体が混合層となっていてよい。

10

本発明において、混合層は、その厚みが0.5 μm以上であることが好ましい。混合層の厚みが薄くなり過ぎると、サイクル特性を高めるという混合層形成の効果が十分に得られない場合がある。

本発明において、混合層は、厚み方向に形成された切れ目によって島状に分離されていることが好ましい。このような切れ目は、初回以降の充放電で形成されることが好ましい。すなわち、初回以降の充放電で、混合層の体積が膨張及び収縮することにより、このような厚み方向の切れ目が形成され、これによって混合層が島状に分離されていることが好ましい。混合層の上に、Liと合金化する金属からなる層が存在する場合には、この層にも厚み方向に切れ目が形成され、この切れ目によって該層が島状に分離されていることが好ましい。

20

また、混合層の表面には凹凸が形成されていることが好ましく、該凹凸の谷部に沿って上記切れ目が形成されていることが好ましい。このような混合層の表面の凹凸は、該混合層が基板上に形成されている場合には、基板の表面に凹凸が形成されており、この凹凸に対応して混合層の表面に凹凸が形成されていることが好ましい。

混合層の厚み方向に切れ目が形成され、この切れ目によって島状に混合層が分離されることにより、充放電に際して活物質を含む混合層の体積が膨張及び収縮する際、この体積変化を島状部分の周囲に存在する空隙により吸収することができ、混合層に応力がかかるのを抑制することができる。従って、混合層が基板から脱離または剥離等を防止することができる。良好なサイクル特性を得ることができる。

30

Liと合金化しない金属とは、Liと固溶体を形成しない金属であり、具体的には、Liとの二元状態図で合金状態が存在しない金属である。Liと合金化しない金属としては、例えば、Cu、Fe、Ni、Co、Mo、W、Taなどが挙げられる。

Liと合金化する金属とは、Liと固溶体または金属間化合物を形成する金属である。Liと合金化する金属としては、Sn、Ge、Al、In、Mgなどが挙げられる。また、Liと合金化する金属は、2種以上含まれていてもよい。すなわち、Liと合金化する金属からなる層または基板は、Liと合金化する2種以上の金属の合金から形成されていてもよい。この合金を形成する金属としては、互いに金属間化合物を形成しない2種以上の金属であることが好ましい。

合金を形成する一方の金属がSnである場合、他方の金属は、Pb、Zn、Bi、Alなどであることが好ましい。従って、合金としては、SnとPbの合金、SnとZnの合金、SnとBiの合金、及びSnとAlの合金などが挙げられる。

40

合金中の一方の金属の濃度は、40重量%以下であることが好ましい。合金が、SnとPbの合金またはSnとZnの合金である場合、上記一方の金属はPbまたはZnであることが好ましい。すなわち、PbまたはZnが合金中において40重量%以下であることが好ましい。

本発明における混合層は、Liと合金化しない金属からなる層または基板の上に、Liと合金化する金属からなる層を形成した後、熱処理することにより、Liと合金化しない金属を、Liと合金化する金属からなる層または基板中に拡散させることにより形成することができる。例えば、Cuからなる基板の上に、Sn層を形成した後、熱処理を施すこと

50

により、CuをSn層に拡散させ、CuとSnが混合した混合層を形成することができる。

また、Liと合金化する金属からなる層または基板の上に、Liと合金化しない金属からなる層を形成した後、熱処理を施すことにより、混合層を形成してもよい。例えば、Snからなる基板の上に、Cu層を形成した後、熱処理することにより、Sn基板とCu層の界面にSnとCuが混合した混合層を形成してもよい。

上記熱処理の温度としては、Liと合金化しない金属の融点及びLiと合金化する金属の融点のうち低い方の融点よりも低い温度であることが好ましい。具体的には、両金属の融点のうち低い方の融点の50%~95%程度の温度であることが好ましいと考えられる。Liと合金化しない金属としてCuを用い、Liと合金化する金属としてSnを用いる場合、Cuの融点は1085であり、Snの融点は232であるので、低い方の融点である232の50%~95%の温度、すなわち116~220の範囲内の温度で熱処理することが好ましいと考えられる。

後述するように、Liと合金化しない金属がCuであり、Liと合金化する金属がSnである場合、熱処理の温度としては160~240が好ましく、さらに好ましくは180~240であることがわかっている。

上記のように熱処理によって、Liと合金化しない金属及び/またはLiと合金化する金属を拡散させて混合層を形成することにより、濃度勾配を有する混合層を形成することができる。本発明においては、Liと合金化する金属からなる層または基板に近づくにつれて、Liと合金化する金属の濃度が増加し、Liと合金化しない金属の濃度が減少する濃度勾配を混合層が有することが好ましい。混合層における濃度勾配は、連続的に変化するものであってもよいし、段階的に変化するものであってもよい。

混合層における濃度勾配が段階的に変化する場合、Liと合金化する金属とLiと合金化しない金属の濃度の比率が異なる少なくとも2つの層が積層され、混合層が形成される。すなわち、Liと合金化しない金属をA、Liと合金化する金属をBとしたとき、A:Bの濃度比が異なる少なくとも2つの層から混合層が形成される。例えば、Liと合金化しない金属からなる層または基板の上に、A:B=10:1~2:1の濃度比である第1の層が設けられ、この第1の層の上に、A:B=4:1~1:1の濃度比である第2の層が設けられ、これらの第1の層と第2の層から混合層が形成される。

なお、本発明において、混合層は、上述のように0.5µm以上の厚みとなるように積極的に形成されたものであることが好ましい。例えば、基板上に気相または液相から薄膜を形成することにより、基板と薄膜との間にごく薄い混合層が形成される場合があるが、本発明においては、このようにして形成される混合層よりも、熱処理などにより、積極的に形成された混合層であることが好ましい。

本発明における混合層は、Liと合金化しない金属とLiと合金化する金属が混合された層であり、例えば、これらの金属の金属間化合物、例えばCu₆Sn₅から形成される。金属間化合物は、一般に一定の組成比を有しているので、上述のように混合層が濃度勾配を有する場合、上記第1の層及び上記第2の層のように、組成比の異なる複数の層を積層して構成される。

また、本発明における混合層は、Liと合金化しない金属とLiと合金化する金属の固溶体から形成されていてもよい。混合層が金属間化合物から形成されるか、固溶体から形成されるかは、混合される金属の種類や組成比、あるいは混合層の形成条件等により定まる。また混合層は、配向性を有していてもよい。混合層に配向性が存在することにより、サイクル特性が上昇するものと考えられる。また、混合層には、ナノオーダーの空隙が形成されていてもよい。

本発明において、基板上に、Liと合金化する金属からなる層またはLiと合金化しない金属からなる層を形成する方法としては、電解めっき及び無電解めっきなどの電気化学的な方法や、CVD法、スパッタリング法、真空蒸着法、溶射法などの物理的薄膜形成方法で形成することができる。このような方法でLiと合金化する金属からなる層またはLiと合金化しない金属からなる層を形成した後、上記のように熱処理などの方法で、基板と

10

20

30

40

50

層の界面に混合層を形成することができる。

本発明において、Liと合金化しない金属からなる層または基板並びにLiと合金化する金属からなる層または基板の厚みは、特に限定されるものではないが、これらの厚みが厚くなると電極全体の厚みが厚くなり、体積当たり及び重量当たりの電池のエネルギー密度が低くなるので、50 μm程度以下であることが好ましい。

また、本発明において、基板上に層を形成した後、熱処理等により基板と層の界面に混合層を形成する場合、基板の表面は凹凸を有していることが好ましい。これは、基板表面に凹凸を設けることで基板と活物質との密着性が向上し、充放電に伴う活物質の脱離を抑制することができるためである。具体的には、基板の表面粗さRaが、0.01~2 μm程度であることが好ましく、さらに好ましくは0.1~2 μmである。表面粗さRaは、日本工業規格(JIS B 0601-1994)に定められており、例えば表面粗さ計により測定することができる。

10

例えば、Cu基板の上に、Sn層などのLiと合金化する金属からなる層を形成する場合には、Cu基板として、表面粗さRaが大きな銅箔である、電解銅箔を用いることが好ましい。

本発明においては、Liと合金化しない金属からなる層または基板と、Liと合金化する金属からなる層または基板との間に、これらの金属を混合した混合層が形成されている。このような混合層の存在により、Liと合金化する金属からなる層または基板が、充放電反応によりリチウムを吸蔵・放出し、その体積が膨張・収縮しても、良好な密着性で、Liと合金化しない金属からなる層または基板と密着状態を保つことができる。従って、活物質である、Liと合金化する金属からなる層または基板の脱離または剥離等を防止することができる、良好な集電状態で充放電反応を行うことができる。従って、良好なサイクル特性を得ることができる。

20

本発明においては、Liと合金化する金属からなる層または基板の上に、Liイオンと反応せず、Liイオンが通過し、かつLiイオン導電性を有しない薄膜が設けられていてもよい。すなわち、活物質となる層または基板の上にこのような薄膜が設けられていてもよい。具体的には、Liと合金化する金属からなる層または基板の一方面上にLiと合金化しない金属からなる基板または層が設けられており、他方面上に、上記薄膜が設けられる。上記薄膜を設けることにより、活物質である、Liと合金化する金属からなる層または基板が、充放電により樹枝化したり、微粉化したりするのを抑制することができる。

30

上記薄膜は、上述のように、Liイオンと反応せず、Liイオンが通過し、かつLiイオン導電性を有しない薄膜である。Liイオンと反応しないので、薄膜自身が合金化等することがなく、従って膨張や収縮等を生じることがない。また、Liイオンが通過するので、活物質における電池反応を妨げることがない。また、固体電解質薄膜のようなLiイオン導電性を有していないので、薄膜自体が充放電の際に変形することがない。

さらに、本発明において、上記薄膜は、体積抵抗率が 10^{10} ・cm以下であることが好ましい。このような良好な電子伝導性を有することにより、集電体としての役目も兼ねさせることができる。

本発明において、上記薄膜は、例えば、CVD法、スパッタリング法、蒸着法等により形成することができる。

40

本発明における上記薄膜としては、例えば、ダイヤモンド状炭素薄膜のような硬質炭素薄膜が挙げられる。このような硬質炭素薄膜は、Liイオンと反応せず、Liイオンが通過し、かつLiイオン導電性を有しない薄膜である。硬質炭素薄膜としては、ラマン散乱スペクトルにおける 1400 cm^{-1} 付近のピーク強度 I_d と 1550 cm^{-1} 付近のピーク強度 I_g との比(I_d/I_g)が0.5~3.0であるものが好ましい。

また、上述のように、体積抵抗率は 10^{10} ・cm以下であることが好ましい。このような良好な導電性を有する硬質炭素薄膜としては、CO₂分子を含む硬質炭素薄膜が挙げられる。CO₂分子を含む硬質炭素薄膜は、原料ガスとして、CO₂と炭化水素の混合ガスを用いたCVD法により形成することができる。また、硬質炭素薄膜の表面に導電性を付与する場合には、硬質炭素薄膜を形成した後、CO₂を含むガスで表面処理することにより

50

、硬質炭素薄膜の表面に導電性を付与することができる。

本発明における上記薄膜の厚みは、特に限定されるものではないが、50～1000nm程度であることが好ましく、さらに好ましくは、100～500nm程度である。薄膜の厚みが薄くなり過ぎると、活物質の集電体からの剥離や活物質の樹枝化を抑制するという効果が不十分になる場合があると考えられる。また、薄膜の厚みが厚くなり過ぎると、充放電の際Liイオンが通過しにくくなり、活物質とLiイオンとの反応が不十分になる場合があると考えられる。

本発明においては、活物質である、Liと合金化する金属からなる層または基板と、上記薄膜との間に、中間層を形成してもよい。このような中間層を形成する目的としては、薄膜と活物質との密着性の向上が挙げられる。このような中間層としては、Si、Ti、Zr、Ge、Ru、Mo、及びW並びにこれらの酸化物、窒化物、及び炭化物から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。中間層の厚みとしては、10～500nm程度が好ましい。中間層は、例えば、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、メッキ法などにより形成することができる。

本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のリチウム二次電池用電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴としている。

本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、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、ピニレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiC(CF₃SO₂)₃、LiC(C₂F₅SO₂)₃など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、LiI、Li₃Nなどの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶媒としてのLi化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

本発明のリチウム二次電池の正極活物質としては、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiMnO₂、LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂、LiNi_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1}O₂などのリチウム含有遷移金属酸化物や、MnO₂などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【図面の簡単な説明】

図1は、本発明に従う実施例の電極a1の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

図2は、比較例の電極b1の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

図3は、本発明に従う実施例の電極a1の断面を示す走査イオン顕微鏡写真である。

図4は、比較例の電極b1の断面を示す走査イオン顕微鏡写真である。

図5は、図3に示すA層のX線マイクロアナライザーによる分析結果を示すチャート図である。

図6は、図3に示すB層のX線マイクロアナライザーによる分析結果を示すチャート図である。

図7は、図3に示すC層のX線マイクロアナライザーによる分析結果を示すチャート図である。

図8は、図4に示すD層のX線マイクロアナライザーによる分析結果を示すチャート図である。

図9は、図4に示すE層のX線マイクロアナライザーによる分析結果を示すチャート図である。

10

20

30

40

50

図10は、実施例において作製したピーカーセルを示す模式的断面図である。
 図11は、実施例において作製したリチウム二次電池を示す平面図である。
 図12は、図11に示すリチウム二次電池における電極の組み合わせ構造を示す断面図である。
 図13は、本発明に従う実施例の電極a1のX線回折パターンを示す図である。
 図14は、比較例の電極b1のX線回折パターンを示す図である。
 図15は、充放電(1サイクル)後の電極a1の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。
 図16は、充放電(1サイクル)後の電極a1の表面を示す走査型電子顕微鏡写真である。
 図17は、図15の電子顕微鏡写真を模式的に示す図である。
 図18は、充放電(1サイクル)後の電極f5の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

10

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例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可能なものである。

(実験1)

[電極の作製]

厚み18 μm の電解銅箔(表面粗さ $R_a = 0.188\mu\text{m}$)の上に、電解めっき法により、厚み2 μm のSn層を形成した。陽極としてSnを用い、めっき浴としては表1に示す組成のものを用いた。

20

表1

物質名	濃度
硫酸第一錫	40g $\cdot\text{dm}^{-3}$
硫酸(98%)	150g $\cdot\text{dm}^{-3}$
ホルマリン	5cm $^3\cdot\text{dm}^{-3}$
添加剤(上村工業製)	40cm $^3\cdot\text{dm}^{-3}$

30

Sn層を形成した後、2cm \times 2cmの大きさに切り取り、これを200 $^\circ\text{C}$ で24時間熱処理し、電極a1を得た。

また、比較として、上記の熱処理を行わない以外は上記と同様にして電極b1を作製した。

図1は、電極a1の断面を示す走査型電子顕微鏡写真であり、図2は電極b1の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。いずれも倍率は、2500倍である。熱処理していない電極b1を示す図2において、上方の明るい部分はSn層であり、下方のやや暗い部分はCu基板である。熱処理した電極a1を示す図1から明らかなように、熱処理を施すことにより、Sn層の明るい部分は表面のごく一部になっており、Cu基板中のCuがSn層に拡散し、CuとSnが混合した混合層が形成されていることがわかる。また、混合層では表面のSn層に近づくにつれてSnの濃度が増加し、Cuの濃度が減少していることがわかる。

40

図3は、電極a1の断面を示す走査イオン顕微鏡写真であり、図4は、電極b1の断面を示す走査イオン顕微鏡写真である。いずれも倍率は13500倍である。図3に示すように、電極a1においては、C層の上に、B層及びA層が形成されている。A層の上に認められるのは、観察用サンプルを作製するため電極表面に塗布した樹脂からなるコーティング剤の層である。電極b1においては、図4に示すように、E層の上にD層が形成されている。D層の上に認められる薄い層は、上記と同様の樹脂によるコーティング剤の層である。

50

図5、図6、及び図7は、図3における電極a1のA層、B層、C層の組成を、X線マイクロアナライザー(XMA)で分析した結果を示すチャートである。また、図8及び図9は、図4における電極b1のD層及びE層の組成を、X線マイクロアナライザー(XMA)で分析した結果を示すチャートである。

図8及び図9に示す結果から、図4において観察される黒い部分であるD層はSn層であり、明るい部分であるE層は基板のCu箔であることがわかる。

図7に示す結果から、図3におけるC層は、基板のCu箔であることがわかる。また、図5及び図6に示す結果から、図3におけるA層及びB層は、SnとCuが混合した混合層であることがわかる。A層は、図5に示すチャートのピーク強度から、その組成がSn : Cu = 1 : 2であり、B層は、図6に示すチャートのピーク強度から、その組成がSn : Cu = 1 : 4.5であることがわかる。A層及びB層は、層内において一定の組成比であり一定の結晶構造を有することから、SnとCuの金属間化合物であると思われる。図3に示す写真から、A層の厚みは1.7 μmであり、B層の厚みは2.2 μmである。なお、図5～図9に示すチャートで観察されるNiのピークは、サンプルホルダーからのものである。

10

図3にPで示すように、混合層であるA層には、多数の空隙が存在している。この空隙の大きさは、数十～数百nmであり、ナノオーダーである。このような空隙の存在によって、充放電の際の体積の膨張及び収縮を緩和することができるので、このような空隙の存在はサイクル特性の向上に寄与するものと思われる。

図3において、A層の厚みは約1.8 μmであり、B層の厚みは約2.2 μmである。

20

図13は、電極a1のX線回折パターンを示しており、図14は、電極b1のX線回折パターンを示している。

図14から明らかのように、熱処理していない電極b1においても、錫(Sn)及び銅(Cu)の他に、Cu₆Sn₅と考えられる錫と銅の金属間化合物が若干存在していることがわかる。従って、銅箔の上に錫をめっきしただけでも、微量の錫-銅の金属間化合物が形成されるものと考えられる。このような金属間化合物は、めっき膜である錫層と集電体である銅箔の界面に存在すると考えられるが、図4の電子顕微鏡写真にはそのような層が認められない。従って、このような金属間化合物の厚みは非常に薄いものであり、0.5 μmを超えない厚みであると考えられる。

図13に示すように、電極a1においては、Cu₆Sn₅及びCu₃Snの金属間化合物の層が確認されている。上述のX線マイクロアナライザーの結果と比較すると、Cu : Sn = 2 : 1の組成のA層がCu₆Sn₅に相当し、Cu : Sn = 4.5 : 1の組成のB層がCu₃Snに相当するものと考えられる。従って、A層であるCu₆Sn₅が主にリチウムと反応していると考えられる。図13からは、Sn単体の存在が認められているので、A層の表面にSn単体が存在しているものと思われるが、図3の電子顕微鏡写真からは確認できない。従って、その厚みは0.5 μm以下の厚みであると考えられる。

30

図13に示すピーク強度を、JCPDSカードの強度比と比較すると、Sn及びCu₆Sn₅が特定の方向に配向しているものと思われる。活物質におけるこのような配向も、サイクル特性の向上に寄与しているものと思われる。

〔電解液の作製〕

40

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1 : 1の混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットル溶解させて電解液を作製した。

〔ピーカーセルの作製〕

上記電極a1及びb1を作用極として用い、図10に示すようなピーカーセルを作製した。図10に示すように、ピーカーセルは、容器1内に入れられた電解液中に、対極3、作用極4、及び参照極5を浸漬することにより構成されている。電解液2としては、上記電解液を用い、対極3及び参照極5としてはリチウム金属を用いた。

〔サイクル特性の測定〕

上記のようにして作製したピーカーセルを、それぞれ25℃にて0.2 mAで0 V (vs . Li / Li⁺)まで定電流充電を行い、その後0.2 mAで2 V (vs . Li / Li⁺)

50

まで定電流充電を行い、これを1サイクルとして、10サイクルまで充放電を行い、以下の式に定義されるサイクル効率を求めた。表2に結果を示す。なお、ここでは、作用極の還元を充電とし、作用極の酸化を放電としている。

$$\text{サイクル効率(\%)} = \left(\frac{10 \text{ サイクル目の放電容量}}{1 \text{ サイクル目の放電容量}} \right) \times 100$$

表 2

電極	サイクル効率(%)
a1	80
b1	17

10

表2に示す結果から明らかなように、熱処理を施しCu基板とSn層の界面にCuとSnの混合層を形成した電極a1は、熱処理を施していない電極b1に比べ、良好なサイクル効率を示している。これは、混合層が存在することにより、充放電サイクルにおいて、Sn層がCu基板から剥離しにくくなっていることによると思われる。

上記の充放電サイクル試験における1サイクル後の電極a1を走査型電子顕微鏡で観察した。図15は、充放電後の電極a1の断面を示す走査型電子顕微鏡写真であり、図16は、充放電サイクル試験後の電極a1を上から見た走査型電子顕微鏡写真である。図15の倍率は、500倍であり、図16の倍率は、1000倍である。

図17は、図15に示す走査型電子顕微鏡写真の模式図である。図15及び図17から明らかなように、銅箔であるC層21の上に設けられた、混合層であるB層22には、厚み方向に切れ目22aが形成されている。図16から明らかなように、このように形成された切れ目により、混合層であるB層及びA層は、島状に分離されている。このように島状に分離されたB層及びA層の周囲には空隙が存在しているので、充放電反応により体積が膨張及び収縮しても、そのような体積変化をこの周囲の空隙により吸収することができ、応力が発生するのを抑制することができる。従って、集電体に近い部分の活物質の微粉化を抑制することができ、さらには上部の活物質の微粉化も抑制することができる。さらに集電体からの活物質の剥離を防止することができるので、サイクル特性を向上させることができる。

20

(実験2)

30

〔電極の作製〕

実験1で用いたのと同様の電解銅箔の上に、電解めっき法により、厚み2μmのSn-Pb合金層を形成した。陽極としてSn-Pb合金を用い、めっき浴としては実験1に用いたのと同様のものを用いた。

Sn-Pb層を形成した後、2cm×2cmの大きさに切り取り、これを200℃で24時間熱処理し、電極c1を得た。

作製した電極c1について、実験1と同様に、走査型電子顕微鏡、走査イオン顕微鏡、及びX線マクロアナライザー(XMA)により観察したところ、Cu基板とSn-Pb合金層の境界において、CuとSn及びPbが混合した混合層が形成されていることが確認された。

40

〔サイクル特性の測定〕

上記電極c1を作用極として用い、実験1と同様のビーカーセルを作製した。作製したビーカーセルについて、実験1と同様にして充放電を行い、サイクル効率を求めたところ、88%であった。従って、Sn層を形成した電極a1よりも良好なサイクル効率を得られた。

(実験3)

実験1で得られた電極a1及びb1と、実験2で得られた電極c1を負極として用い、リチウム二次電池を作製し、その充放電サイクル特性を評価した。

〔正極の作製〕

平均粒径10μmのLiCoO₂粉末85重量%と、導電剤としての炭素粉末10重量%

50

と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末5重量%とを混合し、得られた混合物にN-メチルピロリドンを加えて混練してスラリーを作製した。このスラリーを厚さ20 μ mのアルミニウム箔の片面にドクターブレード法により塗布し乾燥した後、2cm \times 2cmの大きさに切り取り、正極を作製した。

〔電池の作製〕

上記のようにして得られた正極と、電極a1、b1またはc1とを、ポリエチレン製微多孔膜を介して貼り合わせ、アルミニウム製ラミネート材からなる外装体に挿入した後、実験1で作製したのと同様の電解液をこの中に500 μ l注入し、リチウム二次電池を作製した。

図11は、作製したリチウム二次電池を示す平面図である。図11に示すように、ポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータ12を介して、正極11と負極13とが組み合わされて外装体14内に挿入されている。外装体14に挿入した後に、電解液を注入し、外装体14の封止部14aで封止することにより、リチウム二次電池が作製されている。

図12は、電池内部における電極の組み合わせ状態を示すための断面図である。図12に示すように、セパレータ12を介して正極11と負極13が対向するように組み合わせられている。正極11においてはアルミニウムからなる正極集電体11bの上に、正極活物質層11aが設けられており、この正極活物質層11aがセパレータ12と接している。また、負極13においては、銅からなる負極集電体13bの上に、負極活物質層13aが設けられており、この負極活物質層13aがセパレータ12に接している。本実施例において、負極活物質層13aは、Sn層またはSn-Pb合金層から形成された層である。

図11に示すように、正極集電体11bには、外部取り出しのためのアルミニウムからなる正極タブ11cが取り付けられている。また、負極集電体13bにも、外部取り出しのためのニッケルからなる負極タブ13cが取り付けられている。

作製したリチウム二次電池において、負極に電極a1を用いたものを電池A1とし、電極b1を用いたものを電極B1とし、電極c1を用いたものを電池C1とした。各電池の設計容量は、5.0mAhであった。

〔充放電試験〕

以上のようにして作製した電池A1、B1、及びC1について充放電試験を行った。充電は1.0mAの定電流で4.0Vまで行い、放電は1.0mAの定電流で2.0Vまでとし、これを1サイクルとした。10サイクル後のサイクル効率を、実験1で定義した計算式により求めた。結果を表3に示す。なお、測定は25 $^{\circ}$ Cで行った。

表 3

電池	サイクル効率(%)
本発明電池A1(Sn層:熱処理有)	86
比較電池B1(Sn層:熱処理無)	33
本発明電池C1(Sn-Pb層:熱処理有)	91

表3に示すように、本発明に従う電池A1及びC1は、比較の電池B1に比べ、良好なサイクル特性を示すことがわかる。

〔実験4〕

実験1と同様にして、電解銅箔の上に、電解めっき法により、厚み2 μ mのSn層を形成した後、2cm \times 2cmの大きさに切り取り、これを熱処理した。熱処理の温度としては、160 $^{\circ}$ C、180 $^{\circ}$ C、200 $^{\circ}$ C、220 $^{\circ}$ C、及び240 $^{\circ}$ Cとし、各温度で24時間熱処理を行い、電極d1(160 $^{\circ}$ C熱処理)、電極d2(180 $^{\circ}$ C熱処理)、電極d3(200 $^{\circ}$ C熱処理)、電極d4(220 $^{\circ}$ C熱処理)、及び電極d5(240 $^{\circ}$ C熱処理)を得た。電極d3は、実験1における電極a1と同じものである。

実験1と同様にして、各電極についてピーカーセルを作製し、10サイクルまで充放電を行い、サイクル効率を求めた。表4にこの結果を示す。なお、表4には、実験1における

比較電極 b 1 の結果も併せて示している。

表 4

電 極	サイクル効率(%)
本発明電極d1(160°C熱処理)	50
本発明電極d2(180°C熱処理)	67
本発明電極d3(200°C熱処理)	80
本発明電極d4(220°C熱処理)	76
本発明電極d5(240°C熱処理)	71
比較電極b1(熱処理無)	17

10

表 4 に示す結果から明らかなように、Li と合金化しない金属として Cu を用い、Li と合金化する金属として Sn を用いる場合、熱処理温度 160 ~ 240 の範囲で良好な結果が得られており、好ましくは 180 ~ 240 であることがわかる。このような熱処理温度とすることにより、サイクル効率を高めることができる。

(実験 5)

実験 1 と同様にして、電解銅箔の上に厚み 2 μm の Sn 層を形成し、200 で 24 時間熱処理した。次に、Sn 層の上に、中間層としての Si 薄膜 (厚み 20 nm) を RF スパッタリング法により形成した。薄膜形成条件は、ターゲット RF 電力 200 W、基板バイアス電圧 - 100 V とした。

20

次に、この Si 薄膜の上に、CVD 法により、硬質炭素薄膜 (ダイヤモンド状炭素薄膜 : DLC 薄膜) を形成した。薄膜の厚みは 200 nm とした。薄膜形成条件は、CH₄ ガス流量 30 sccm、CO₂ ガス流量 10 sccm、ECR プラズマ源マイクロ波電力 330 W、イオンビーム加速電圧 200 V の条件とし、イオンビーム CVD 法により硬質炭素薄膜を形成した。

得られた硬質炭素薄膜の体積抵抗率は、約 $10^9 \cdot \text{cm}$ であった。また、得られた硬質炭素薄膜についてラマン散乱スペクトルを測定したところ、 1400 cm^{-1} 付近のピーク強度 I_d と、 1550 cm^{-1} 付近のピーク強度 I_g との比 (I_d / I_g) は約 1.1 であった。

30

上記のようにして得られたものを 2 cm × 2 cm の大きさに切り取り、電極 e 1 を得た。得られた電極 e 1 を用いて、実験 1 と同様にして、ピーカーセルを作製して 10 サイクルまで充放電を行い、サイクル効率を求めた。結果を表 5 に示す。なお、表 5 には、実験 1 で得た本発明電極 a 1 及び比較電極 b 1 の結果も併せて示す。

表 5

電 極	DLCの膜厚(nm)	サイクル効率(%)
本発明電極a1	0	80
比較電極b1	0	17
本発明電極e1	200	89

40

表 5 から明らかなように、活物質である Sn 層の上に硬質炭素薄膜を設けることにより、サイクル効率を向上させることができる。

10 サイクル後の各電極を観察したところ、本発明電極 e 1 においては、活物質である Sn 層の表面が若干微粉化されていたものの、充放電前の形状はほとんど保持されていた。これに対し、本発明電極 a 1 においては、Sn 層の表面の微粉化が本発明電極 e 1 よりも進んでいた。また、比較電極 b 1 においては、Sn 層全体が微粉化していることが確認された。これらのことから、活物質である Sn 層の表面に硬質炭素薄膜を設けることにより

50

、活物質の微粉化がさらに抑制され、これによってサイクル特性がさらに向上することが確認された。

(実験6)

上記実験5で得られた本発明電極e1を用いて、実験3と同様にしてリチウム二次電池を作製した。得られた電池E1について、実験3と同様にして充放電試験を行い、サイクル効率を求めた。結果を表6に示す。なお、表6には、実験3で作製した本発明電池A1及び比較電池B1の結果も併せて示す。

表6

電池	DLCの膜厚(nm)	サイクル効率(%)
本発明電池A1	0	86
比較電池B1	0	33
本発明電池E1	200	88

10

表6に示す結果から明らかなように、活物質であるSn層の上に硬質炭素薄膜を形成することにより、活物質の微粉化が抑制され、サイクル特性がさらに向上することがわかる。

(実験7)

表面粗さRa = 0.04 μmの圧延銅箔、並びに表面粗さRa = 0.60 μm及び1.19 μmの2種類の電解銅箔の上に、実験1と同様にして電解めっき法により、厚み2 μmのSn層を形成した。Sn層を形成した後、2 cm × 2 cmの大きさに切り取り、200

20

で24時間熱処理したものと、熱処理を行わなかったものを作製した。表面粗さRa = 0.04 μmの圧延銅箔上に形成し熱処理したものを電極f1とし、熱処理しなかったものをf2とした。表面粗さRa = 0.60 μmの電解銅箔上に形成し熱処理したものを電極f3とし、熱処理しなかったものを電極f4とした。表面粗さRa = 1.19 μmの電解銅箔の上に形成し熱処理したものを電極f5とし、熱処理しなかったものを電極f6とした。

以上のようにして作製した電極f1～f6について、実験1と同様にしてサイクル特性を測定し、サイクル効率を求めた。表7に結果を示す。なお、表7には、実験1における電極a1及び電極b1の結果も併せて示す。

30

表7

電極	表面粗さRa(μm)	熱処理	サイクル効率(%)
f1	0.04	有	33
f2		無	1
a1	0.188	有	80
b1		無	17
f3	0.60	有	82
f4		無	18
f5	1.19	有	89
f6		無	20

40

表7に示す結果から明らかなように、熱処理を施した電極f1、a1、f3、及びf5は、熱処理を施していない電極f2、b1、f4、及びf6に比べ、良好なサイクル効率を示している。また、銅箔の表面粗さRaについて考察すると、電極f1よりも、電極a1、f3、及びf5は、良好なサイクル効率を示している。従って、銅箔の表面粗さRaとしては、0.1 μm以上が好ましいことがわかる。

上記の充放電サイクル試験における1サイクル後の電極f5を走査型電子顕微鏡で観察した。図18は充放電後の電極fの断面を示す走査型電子顕微鏡写真であり、倍率は250

50

0倍である。図18に示すように、表面粗さ $R_a = 0.188 \mu\text{m}$ の電極a1(図15)よりも、集電体の表面粗さ R_a が大きいので、集電体表面の凹凸の谷部の上方に厚み方向に延びる切れ目が形成され、この切れ目によって活物質薄膜が島状に分離されているのが、図15よりも鮮明にわかる。

(実験8)

実験1で用いたのと同様の電解銅箔の上に、電解めっき法により、厚み $2 \mu\text{m}$ のSn-Pb合金層及びSn-Zn合金層を形成した。

Sn-Pb合金層の形成には、ホウフッ化錫、ホウフッ化鉛、ホウフッ化水素酸、ホウ酸、及びペプトンを混合したSn-Pbめっき浴を用いた。Sn-Zn合金層の形成には、有機錫、有機酸亜鉛、及び錯化剤を混合したSn-Znめっき浴を用いた。Sn-Pb合金層については、表8に示すように、SnとPbの組成比が異なる合金層を形成した。

合金層を形成した後、 $2 \text{cm} \times 2 \text{cm}$ の大きさに切り取り、これを200℃で24時間熱処理し、表8に示すように電極g1~g9を作製した。なお、合金層の組成は、ICP発光分光分析により測定した値である。表1に示す組成は、例えば電極g1の場合、Snが99.5重量%であり、Pbが0.5重量%であることを意味している。Sn-Pb合金層の組成は、主にめっき浴の組成を変えることにより変化させている。また、99.5Sn-0.5Pb~82Sn-18Pb(電極g1~g5)におけるSn-Pb合金層のめっきの際には、90重量%Sn-10重量%Pb合金(94原子%Sn-6原子%Pb合金)を陽極として用いており、78Sn-22Pb~62Sn-38Pb(電極g6~g8)におけるSn-Pb合金層のめっきの際には、60重量%Sn-40重量%Pb合金(74原子%Sn-26原子%Pb合金)を陽極として用いている。86Sn-14Zn(電極g9)のPb-Zn合金層のめっきによる形成の際には、Sn金属を陽極として用いている。この場合、めっき膜の形成とともに、めっき浴中のZnが減少するので、めっき浴にZn(有機酸亜鉛)を補充しながらめっきしている。

また、表8に示すように、実験2において作製した電極c1におけるSn-Pb合金層は、90Sn-10Pbである。なお、実験2において陽極として用いたSn-Pb合金は、90重量%Sn-10重量%Pbの組成の合金である。

電極g1~g9及びc1を用いて、実験1と同様にして充放電サイクル試験を行い、サイクル効率を測定した。結果を表8に示す。

表8

電極	組成(重量%)	サイクル効率(%)
g1	99.5Sn-0.5Pb	83
g2	99Sn-1Pb	87
g3	98Sn-2Pb	88
g4	95Sn-5Pb	94
g5	82Sn-18Pb	90
g6	78Sn-22Pb	80
g7	68Sn-32Pb	72
g8	62Sn-38Pb	62
g9	86Sn-14Zn	95
c1	90Sn-10Pb	88

表8から明らかなように、Sn-Pb合金層及びSn-Zn合金層を形成し、これを熱処理した電極g1~g9及びc1は、いずれも良好なサイクル特性を示している。なお、Sn、Pb、及びZnは、いずれもLiと合金化する金属であるが、SnとPb、及びSnとZnは、互いに金属間化合物を形成しない関係にある。

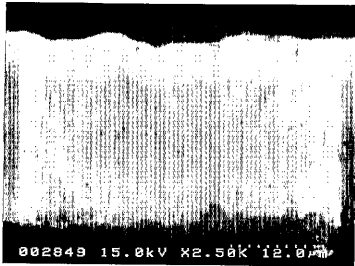
上記各実施例では、Cu基板の上に電解めっき法によりSn層またはSn合金層を形成し

ているが、無電解めっき法によりSn層またはSn合金層を形成してもよいし、さらにはスパッタリング法、真空蒸着法、溶射法などの薄膜形成方法によりSn層またはSn合金層を形成してもよい。

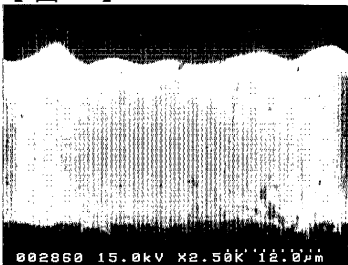
産業上の利用可能性

本発明によれば、放電容量が高くかつサイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができる。

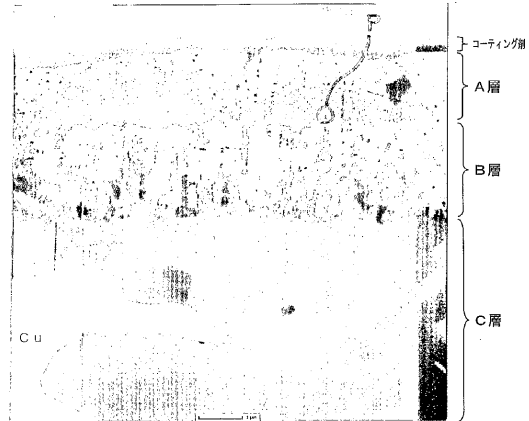
【図1】



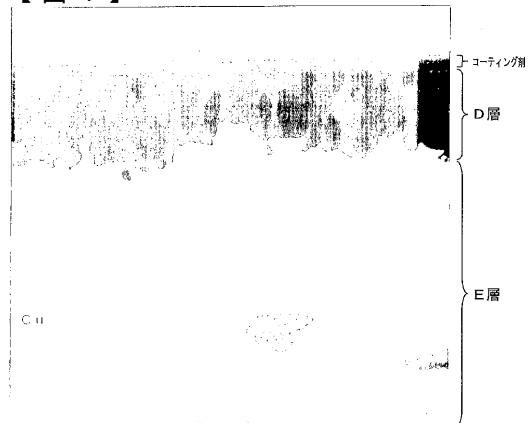
【図2】



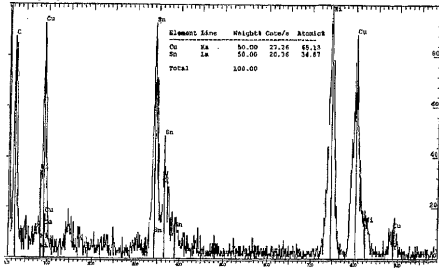
【図3】



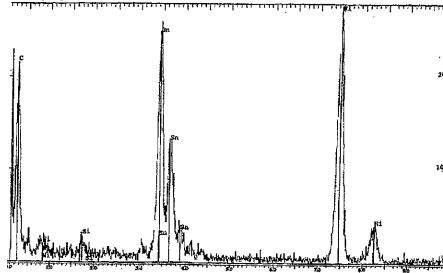
【図4】



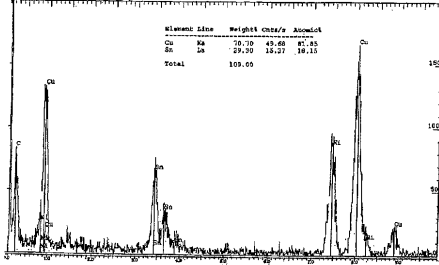
【 5 】



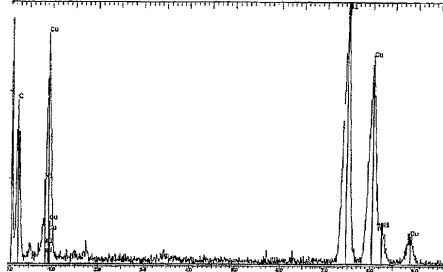
【 8 】



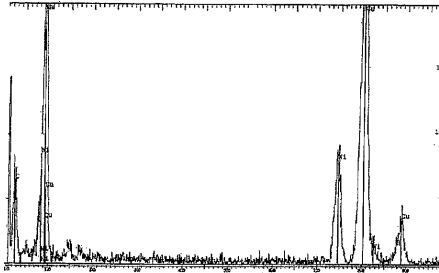
【 6 】



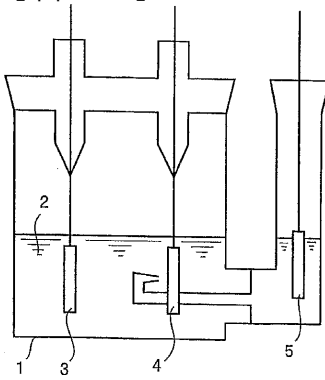
【 9 】



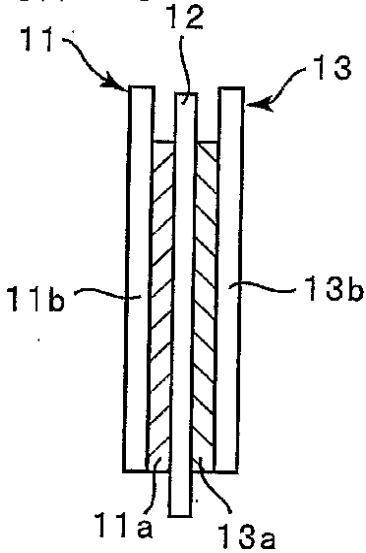
【 7 】



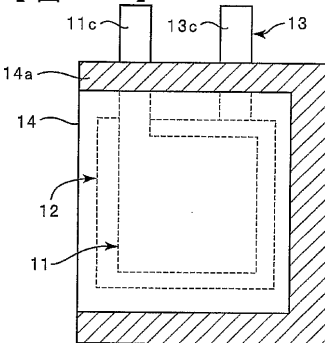
【 10 】



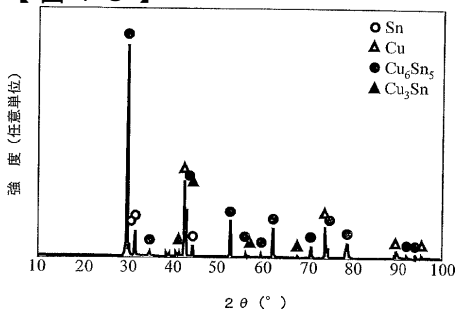
【 12 】



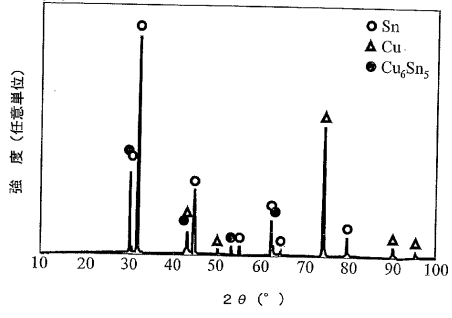
【 11 】



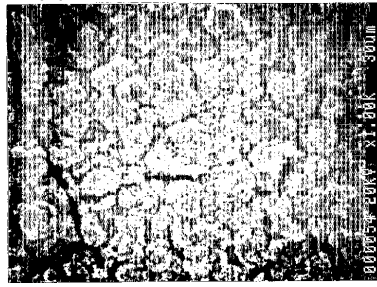
【 13 】



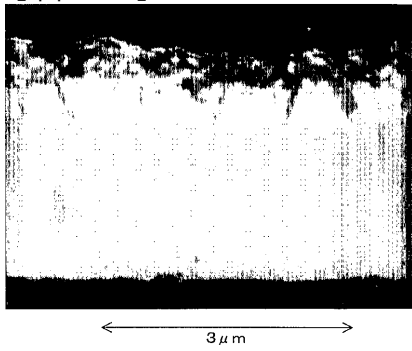
【 14 】



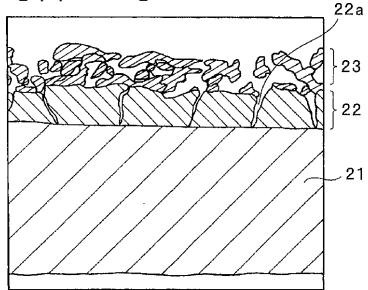
【 16 】



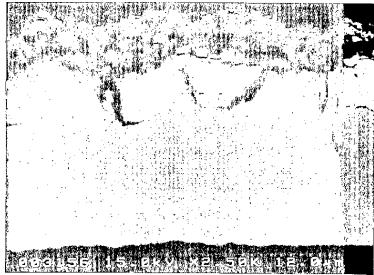
【 15 】



【 17 】



【 18 】



フロントページの続き

- (72)発明者 地藤 大造
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 大下 竜司
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 藤本 正久
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 藤谷 伸
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 神野 丸男
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

審査官 植前 充司

- (56)参考文献 特開平08-037000(JP,A)
特開平11-242954(JP,A)
特開平11-233116(JP,A)
特開平11-345629(JP,A)
特開2000-012088(JP,A)
特開平05-074479(JP,A)
特開平11-135130(JP,A)
特開平10-308207(JP,A)
特開昭62-243247(JP,A)
特開2001-093524(JP,A)
特開2001-068112(JP,A)
国際公開第01/03210(WO,A1)
国際公開第00/29912(WO,A1)
国際公開第01/31720(WO,A1)
国際公開第01/31721(WO,A1)
国際公開第01/31722(WO,A1)
国際公開第01/31723(WO,A1)
国際公開第01/31724(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01M 4/02
H01M 4/40
H01M 4/66
H01M 4/70
H01M 10/40