

(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2004-103474
(P2004-103474A)

(43) 公開日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	5HO29
HO 1 M 4/04	HO 1 M 4/04	5HO50
HO 1 M 4/38	HO 1 M 4/38	Z
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	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2002-265949 (P2002-265949)	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日	平成14年9月11日 (2002.9.11)	(74) 代理人	100067736 弁理士 小池 晃
		(74) 代理人	100086335 弁理士 田村 榮一
		(74) 代理人	100096677 弁理士 伊賀 誠司
		(72) 発明者	水谷 聡 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	井上 弘 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
最終頁に続く			

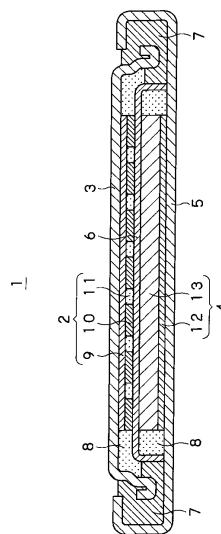
(54) 【発明の名称】 非水電解質電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い電池容量と優れた充放電サイクル特性とを兼ね備える。

【解決手段】 負極2と正極4と非水電解液8とを備え、負極2は、負極集電体9の主面上に、11~15族元素のうちの少なくとも一種以上を有する負極活物質層10と、負極活物質層10と隣接する空隙部11が設けられていることにより、負極活物質層10が電池容量を大きくし、空隙部11が充放電により膨張/収縮する負極活物質同士が干渉し合って生じる応力を緩和して充放電の繰り返しによる負極2の劣化を抑えて優れた充放電サイクル特性を提供する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池において、上記負極は、負極集電体の主面上に、11、12、13、14、15族元素のうちの少なくとも一種以上を有する負極活物質を含有する負極活物質層と、上記負極活物質層に隣接する位置で上記負極集電体の主面が露出され、充放電により膨張/収縮する上記負極活物質同士が干渉し合っして生じる応力を緩和するため空隙部とが所定のパターンで設けられていることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】

上記負極は、上記空隙部の一方向の幅を A とし、上記空隙部と隣接する上記負極活物質層における上記空隙部の幅 A と同一方向の幅を B としたとき、
 $B/A > 1.00$

の関係を満足することを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 3】

上記負極活物質層は、その厚みが $90 \mu\text{m}$ 以下になるように薄膜形成技術により形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 4】

上記負極は、上記負極活物質層の他に、Sn、Si、Sn 化合物、Si 化合物、炭素質材料のうちの何れか一種以上を含有する負極合剤層が、上記負極集電体の主面上に形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 5】

上記負極活物質層は、所定の温度の熱処理が施されていることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 6】

正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池の製造方法において、上記負極を作製する際に、負極集電体の主面上に、11、12、13、14、15族元素のうちの少なくとも一種以上を有する負極活物質を含有する負極活物質層と、上記負極活物質層に隣接する位置で上記負極集電体の主面が露出され、充放電により膨張/収縮する上記負極活物質同士が干渉し合っして生じる応力を緩和するため空隙部とを所定のパターンで設けることを特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【請求項 7】

上記負極を作製する際に、上記空隙部の一方向の幅を A とし、上記空隙部と隣接する上記負極活物質層における上記空隙部の幅 A と同一方向の幅を B としたとき、
 $B/A > 1.00$

の関係を満足させるように上記空隙部が設けられた上記負極活物質層を形成することを特徴とする請求項 6 記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項 8】

上記負極を作製する際に、上記負極活物質層を、その厚みが $90 \mu\text{m}$ 以下になるように薄膜形成技術により形成することを特徴とする請求項 6 記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項 9】

上記負極を形成する際に、上記負極活物質層の他に、Sn、Si、Sn 化合物、Si 化合物、炭素質材料のうち何れか一種以上を含有する負極合剤層を、上記負極集電体上に形成することを特徴とする請求項 6 記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項 10】

上記負極を作製する際に、上記負極活物質層に、所定の温度の熱処理を施すことを特徴とする請求項 6 記載の非水電解質電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極、負極、非水電解質を備え、電池特性が大幅に改良された非水電解質電池

10

20

30

40

50

及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年においては、例えばノート型パーソナルコンピュータ、携帯型電話機、カメラ一体型VTR (video tape recorder) 等の電子機器の電源として、軽量で高エネルギー密度な二次電池の開発が進められている。この高いエネルギー密度を有する二次電池としては、例えば鉛電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池等よりも大きなエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池がある。

【0003】

このリチウムイオン二次電池には、比較的の高い容量と優れたサイクル特性とを得るため負極活物質に例えば難黒鉛化炭素や黒鉛等といった炭素質材料を用いている。 10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述したリチウムイオン二次電池では、負極活物質に用いる炭素質材料の限界容量が372mAh/g程度と限界があるために、更なる高容量化が困難である。

【0005】

このような問題を解決するリチウムイオン二次電池としては、負極活物質に炭素質材料ではなく、高容量化が可能な例えばある種のリチウム合金を用い、このリチウム合金が電気化学的に可逆的に生成/分解する反応を応用させることで充放電を行う電池がある。

【0006】

この負極活物質にリチウム合金を用いることについては、例えばLi-Al合金やLi-Si合金等を負極活物質として用いることがすでに知られ、特にUS-Patent Number 4950566において、Si合金を負極に用いることが提案されている。 20

【0007】

ところで、負極にリチウム合金を用いたリチウムイオン二次電池では、充放電に伴うリチウム合金の膨張/収縮が大きく、リチウム合金が膨張した際のリチウム合金同士の干渉でリチウム合金に応力が掛かり割れてしまうことがある。そして、このリチウムイオン二次電池では、充放電の繰り返しによるリチウム合金の膨張/収縮の繰り返しでリチウム合金が微粉化し、リチウム合金同士の接触が途切れて負極の導電性が低下してしまう。このため、このリチウムイオン二次電池では、充放電を繰り返すことにより電池特性の劣化、いわゆる充放電サイクル特性の劣化が起こるといった不具合がある。 30

【0008】

このような不具合を改善する手段としては、例えば特開2001-283833号公報、特開2001-283834号公報等に、負極集電体上にリチウムと反応する合金層を薄膜として成膜させることで充放電サイクル特性の劣化を抑制させることが提案されている。

【0009】

しかしながら、これらの提案でも、充放電の繰り返しに伴うリチウム合金といった高容量の負極活物質の劣化を大幅に改善させることは困難であり、高容量化が可能な負極活物質の特徴を生かし切れていないのが現状である。 40

【0010】

そこで、本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高容量化が図られ、充放電サイクル特性の劣化が抑制された非水電解質電池及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上述した目的を達成する本発明に係る非水電解質電池は、正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池であって、負極が、負極集電体の主面上に、11、12、13、14、15族元素のうち少なくとも一種以上を有する負極活物質を含有する負極活物質層と、負極活物質層に隣接する位置で負極集電体の主面が露出され、充放電により膨張/ 50

収縮する負極活物質同士が干渉し合っ生じる応力を緩和するため空隙部とが所定のパターンで設けられていることを特徴としている。

【0012】

この非水電解質電池では、負極活物質層に隣接して所定のパターンで設けられた空隙部が、充放電に伴い膨張/収縮する負極活物質が膨張した際の負極活物質同士の干渉で生じる応力を緩和させることから、充放電に伴い膨張/収縮した負極活物質同士の干渉による応力で負極活物質層がひび割れて起こる負極の劣化を抑制できる。

【0013】

また、この非水電解質電池では、負極活物質として11~15族元素のうちの少なくとも一種以上が負極活物質層に含有されていることから、負極活物質に炭素質材料だけを用いた場合に比べ、電池容量を大きくできる。

10

【0014】

上述した目的を達成する本発明に係る非水電解質電池の製造方法は、正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池の製造方法であって、負極を作製する際に、負極集電体の主面上に、11、12、13、14、15族元素のうちの少なくとも一種以上を有する負極活物質を含有する負極活物質層と、負極活物質層に隣接する位置で負極集電体の主面が露出され、充放電により膨張/収縮する負極活物質同士が干渉し合っ生じる応力を緩和するため空隙部とを所定のパターンで設けることを特徴としている。

【0015】

この非水電解質電池の製造方法では、負極活物質層に隣接する位置に負極集電体の主面を露出させる空隙部を設けることで、充放電に伴い膨張/収縮する負極活物質が膨張した際の負極活物質同士の干渉で生じる応力が緩和されることから、充放電に伴い膨張/収縮した負極活物質同士の干渉による応力で負極活物質層がひび割れて起こる負極の劣化が抑制された非水電解質電池を製造できる。

20

【0016】

また、この非水電解質電池の製造方法では、負極活物質として11~15族元素のうちの少なくとも一種以上を負極活物質層に含有させることにより、負極活物質に炭素質材料だけを用いた場合に比べ、高容量化が図られた非水電解質電池を製造できる。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を適用した非水電解質電池について、図1に示すリチウムイオン二次電池(以下、電池と記す。)1を参照にして詳細に説明する。

30

【0018】

この電池1は、ペレット状の負極2と、この負極2を収容する負極缶3と、ペレット状の正極4と、この正極4を収容する正極缶5と、負極2及び正極4の間に配されたセパレータ6と、負極缶3と正極缶5との間の隙間を封止するガスケット7と、負極2と正極4との間でリチウムを移動させる非水電解液8とを有している。

【0019】

負極2は、図2に示すように、負極集電体9の主面上に、電池1の充放電の際にリチウムのドーブ/脱ドーブが行われる負極活物質を含有する負極活物質層10が所定のパターンに形成され、この負極活物質層10に隣接して負極集電体9の主面が露出する空隙部11が設けられた構成となっている。また、負極2には、負極集電体9として例えば網状や箔状を呈する銅等の導電性金属が用いられる。

40

【0020】

この負極2には、負極活物質層10に含有される負極活物質として例えば11、12、13、14、15族元素等が挙げられ、これらのうちの一種以上を含有していれば用いることができる。この負極2は、負極活物質層10に負極活物質として含有される11~15族元素の電気容量が、例えば炭素質材料等より大きいことから、電池1の高容量化させるように作用する。

【0021】

50

負極 2 においては、負極活物質層 10 が、例えば薄膜形成技術等により所定のパターンで成膜されることで空隙部 11 が所定のパターンで設けられることになる。具体的には、例えば蒸着、スパッタ等といった薄膜形成技術により負極集電体 9 の主面に負極活物質層 10 を成膜させる際に、負極集電体 9 の主面に所定のパターンのマスクを配設させることにより負極活物質層 10 が成膜されない部分を設ける。これにより、負極活物質層 10 は、マスクにより所定のパターンに成膜される。そして、負極 2 においては、マスクによって負極活物質層 10 が成膜されていない部分が空隙部 11 となる。

【0022】

なお、負極活物質層 10 は、負極活物質として 14 族元素の Sn、Sn 合金等を用いた場合、例えば電気めっきや無電解めっき等といった薄膜形成技術で成膜させることも可能である。

10

【0023】

この負極 2 は、負極活物質層 10 に設けられた空隙部 11 が、充放電に伴い膨張/収縮する負極活物質が膨張した際の負極活物質同士の干渉で生じる応力を緩和させるように作用する。すなわち、この負極 2 は、充電で膨張した負極活物質層 10 の体積を空隙部 11 に逃がすように作用する。

【0024】

これにより、この負極 2 では、充放電に伴い膨張/収縮した負極活物質同士の干渉による応力で負極活物質層 10 にひび等が入って割れたり、負極活物質層 10 が負極集電体 9 より欠落したりすることを抑制できる。

20

【0025】

また、この負極 2 では、負極活物質層 10 として、比較的に高容量な 11 ~ 15 族元素を含有する負極活物質を薄膜形成技術により負極集電体 9 上に成膜させることから、高容量な負極活物質が高密度に充填されることになり電池 1 の高容量化を図れる。

【0026】

負極 2 において、負極活物質層 10 は、図 3 に示すように、マスクのパターンにより例えばストライプ状、格子状、ドット状等にパターンニングされる。負極活物質層 10 は、マスクのパターン形成が容易であり、膨張した負極活物質同士の干渉による応力を適切に緩和することから、ストライプ状に成膜されることが好ましい。この負極活物質層 10 は、例えばマスクとしてレジスト等を用いることで微細なパターン、いわゆるマイクロパターン 30

30

にされても良い。具体的に、負極活物質層 10 をパターンニングさせるレジストとしては、例えば電着フォトリソグラフィレジスト、液状レジスト、レーザによるエッチングレジスト、転写レジスト等が挙げられる。

【0027】

負極 2 は、図 2 中矢印 A で示す空隙部 11 の一方向の間隔を A とし、図 2 中矢印 B で示す負極活物質層 10 の空隙部 11 の間隔 A と同一方向の幅を B としたとき、 $B/A > 1.00$ の関係を満足するようにされている。

【0028】

負極 2 において空隙部 11 の間隔 A と負極活物質層 10 の幅 B との関係が $B/A > 1.00$ になった場合、空隙部 11 の間隔 A が狭くなりすぎて、電池 1 の充放電で負極活物質が膨張/収縮した際に、膨張した負極活物質同士の干渉による応力を緩和させることが困難になる。したがって、負極 2 では、空隙部 11 の間隔 A と負極活物質層 10 の幅 B との関係を $B/A > 1.00$ にさせることにより、空隙部 11 の間隔 A が適宜な寸法となり、膨張した負極活物質同士の干渉による応力を適切に緩和させることができる。

40

【0029】

この負極 2 において、負極活物質層 10 は、その厚みが $90 \mu\text{m}$ 以下にされている。負極活物質層 10 の厚みが $90 \mu\text{m}$ より厚い場合、充放電の繰り返しで膨張/収縮する負極活物質層 10 の体積変化量が大きすぎることから、膨張した負極活物質同士の干渉による応力を空隙部 11 で適切に緩和させることが困難になり、充放電による負極活物質の膨張/収縮で負極活物質層 10 にひび割れ等が発生してしまう。負極 2 では、負極活物質層 10

50

の厚みを90 μm にすることにより、空隙部11が充放電で膨張/収縮する負極活物質同士の干渉による応力を適切に緩和させることができる。

【0030】

また、負極2では、負極集電体9上に成膜された負極活物質層10に対し、所定の温度で加熱する熱処理を施すことにより、負極集電体9と負極活物質層10との密着性を向上させることができる。これにより、負極活物質層10の導電性が高められて電池特性を良好にできる。

【0031】

負極缶3は、負極2を収容するシャーレ状の導電性金属からなる容器であり、電池1の外部負極となる。具体的に、この負極缶3には、例えばステンレスや、表面にニッケルめっきが施された鉄等からなる金属容器を用いる。 10

【0032】

正極4は、正極集電体12上に、正極活物質を含有する正極合剤層13が形成されている。この正極4には、正極活物質として例えば化学式 Li_xMO_2 (x は0.5以上、1.1以下の範囲であり、 M は遷移金属のうちの何れか一種又は複数種の化合物である。)等で示されるリチウム複合酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 等のリチウムを含有しない金属硫化物、金属酸化物、或いは特定のポリマー等を用いる。これらのうち、リチウム複合酸化物としては、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (x 、 y は電池の充放電状態によって異なり、通常 $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.02$ である。)や、 LiMn_2O_4 等で示されるスピネル型リチウム・マンガン複合酸化物等が挙げられる。そして、正極4では、正極活物質として、上述した金属硫化物、金属酸化物、リチウム複合酸化物等のうちの何れか一種又は複数種を混合して用いることも可能である。 20

【0033】

また、正極4には、正極集電体12として例えば網状や箔状を呈するアルミニウム等の導電性金属が用いられる。正極4においては、正極合剤層13に含有される結合剤として、この種の非水電解質電池に通常用いられている公知の樹脂材料を用いることができる。具体的には、結合剤として例えばポリフッ化ビニリデン等を用いる。また、正極4においては、正極合剤層13に含有される導電材として、この種の非水電解質電池に通常用いられている公知のものを用いることができる。具体的には、導電材として例えばカーボンブラック、グラファイト等を用いる。 30

【0034】

正極缶5は、正極4を収容する底の浅い皿状、いわゆるシャーレ状の導電性金属からなる容器であり、電池1の外部正極となる。具体的に、この正極缶5には、正極4が収納された際に、正極4側から例えばアルミニウム、ステンレス、ニッケルが厚み方向に順次積層された積層構造の金属容器等を用いる。

【0035】

セパレータ6は、負極2と正極4とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ非水電解液8中のリチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ6は、微少な孔を多数有する微多孔性膜からなる。ここで、微多孔性膜とは、孔の平均孔径が5 μm 以下程度の微孔を多数有する樹脂膜のことである。また、セパレータ6としては、材料として従来の電池に使用されてきたものを利用することが可能である。そのなかでも、ショート防止効果に優れ、且つシャットダウン効果による電池の安全性向上が可能なポリプロピレンやポリオレフィン等からなる微多孔性フィルムを用いる。 40

【0036】

セパレータ6は、その厚みが5 μm 以上、50 μm 以下の範囲にされていると共に、その全体積中における空隙体積の比率を表す空孔率が20%以上、60%以下の範囲にされている。このような条件に合致するセパレータ6では、製造歩留まり、出力特性、サイクル特性、安全性に優れた電池1を得ることが可能となる。

【0037】

ガスケット7は、負極缶3に組み込まれ一体化された構成となっており、例えばポリプロピレン等の有機樹脂で形成されている。このガスケット7は、外部負極となる負極缶3と外部正極となる正極缶5とを絶縁させていると共に、負極缶3と正極缶5とが係合された際に、負極缶3と正極缶5との間の隙間を封止して電池内部に充填された非水電解液8の漏出を防止させるように機能する。

【0038】

非水電解液8としては、例えば非水溶媒に電解質塩を溶解させた溶液等が用いられる。非水溶媒としては、例えば環状の炭酸エステル化合物、水素をハロゲン基やハロゲン化アクリル基で置換した環状炭酸エステル化合物や鎖状炭酸エステル化合物等を用いる。具体的には、非水溶媒としてプロピレンカーボネート、エ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、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4メチル1,3ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等が挙げられ、これらのうちの何れか一種又は複数種を混合して用いる。

10

【0039】

また、電解質塩としては、例えば LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiBr 等が挙げられ、これらのうちの何れか一種又は複数種を混合して用いる。

20

【0040】

そして、以上のような構成の電池1は、次のようにして製造される。まず、負極2を作製する。負極2を作製する際は、負極集電体9の主面を、例えばアルコール等の洗浄液で脱脂した後に、リン酸水溶液や希硫酸水溶液等を用いて活性化処理を施す。次に、表面処理が施された負極集電体9の主面上に所定のパターンにパターンニングしたマスクを配設させる。次に、主面上にマスクが配設された負極集電体9を、少なくとも11~15族元素のうちの一種以上が含有されためっき液に浸漬することにより、負極集電体9上に負極活物質層10を成膜される。次に、負極集電体9の主面上に配設されたマスクを除去することで、負極集電体9が露出する空隙部11を負極活物質層10に隣接するように設ける。

30

【0041】

そして、所定の形状に切り抜くことにより、負極集電体9の主面上に負極活物質層10と空隙部11とが設けられた負極2が作製される。なお、負極活物質層10の膜厚は、めっき液中に負極集電体9を含浸させている時間を調節することで制御される。また、負極活物質層10は、めっき処理の他に、例えば蒸着、スパッタ等の薄膜形成技術で最膜させることもできる。

【0042】

次に、正極4を作製する。正極4を作製する際は、正極活物質と導電材と結着剤とを非水溶媒等に分散させた正極合剤塗液を、正極集電体12の主面上に均一に塗布、乾燥した後に、圧縮して正極合剤層13を形成する。そして、これら正極集電体12と正極合剤層13とを所定の形状に一括して切り抜くことにより正極3が作製される。

40

【0043】

次に、非水電解液8を調製させる。非水電解液8は、電解質塩を非水溶媒に溶解させることで得られる。次に、負極2を負極缶3に収容し、正極4を正極缶5に収容し、負極2と正極4との間に、ポリプロピレン製の多孔質膜等からなるセパレータ6を配置する。これにより、電池1は、負極2、セパレータ6、正極4が積層された内部構造となる。

【0044】

次に、負極缶3と正極缶5とに非水電解液8を注液し、ガスケット7を介して負極缶3と正極缶5とをかしめて固定する。以上のようにしてコイン型の電池1が製造される。

【0045】

50

以上のように製造される電池 1 では、負極集電体 9 の主面上に負極活物質層 10 に隣接するように設けられた空隙部 11 が、充放電に伴い膨張/収縮する負極活物質が膨張した際の負極活物質同士の干渉で生じる応力を緩和させることから、充放電に伴い膨張/収縮した負極活物質同士の干渉による応力で負極活物質層 10 にひび等が入って負極 2 が劣化することを抑制できる。

【0046】

これにより、電池 1 では、充放電の繰り返しに伴い負極活物質が微粉化していくことが抑えられることから、充放電の繰り返しに伴い負極 2 の導電性が低下して起こる充放電サイクル特性の劣化を抑制できる。

【0047】

また、この電池 1 では、負極活物質として電気容量が大きい 11 ~ 15 族元素のうちの少なくとも一種以上が負極活物質層 10 に含有されていることから、例えば従来のように負極活物質に炭素質材料だけを用いた場合に比べ、電池容量を大きくできる。

【0048】

したがって、この電池 1 は、電池容量が大きく、且つ充放電サイクル特性に優れた電源として、例えば携帯型の電子機器等に幅広く用いることが可能である。

【0049】

上述した実施の形態においては、負極集電体 9 上に負極活物質層 10 が形成された負極 2 を用いた電池 1 について説明しているが、このことに限定されることはなく、例えば図 4 に示す負極 30 のように、負極集電体 9 上に負極合剤層 31 を形成させた構成でも適用可能である。なお、以下の説明においては、負極 30 における上述した負極 2 と同等な構成及び部位については、説明を省略すると共に図面において同じ符号を付するものとする。

【0050】

具体的に、この負極 30 は、負極集電体 9 の主面上に設けられた負極活物質層 10 及び空隙部 11 を覆うように、負極活物質として例えば Sn、Si、Sn 化合物、Si 化合物、炭素質材料のうち何れか一種又は複数種と、結着剤とを含有する負極合剤層 31 を形成させた構成になっている。

【0051】

負極合剤層 31 に含有される Sn 化合物としては、例えば $AsSn$ 、 $AuSn$ 、 $CaSn_3$ 、 $CeSn_3$ 、 $CoCu_2Sn$ 、 Co_2MnSn 、 $CoNiSn$ 、 $CoSn_2$ 、 Co_3Sn_2 、 $CrCu_2Sn$ 、 Cu_2FeSn 、 $CuMgSn$ 、 Cu_2MnSn 、 Cu_4MnSn 、 Cu_2NiSn 、 $CuSn$ 、 Cu_3Sn 、 Cu_6Sn_5 、 $FeSn_2$ 、 $IrSn$ 、 $IrSn_3$ 、 $MgNi_2Sn$ 、 Mg_2Sn 、 $MnNi_2Sn$ 、 $MnSn_2$ 、 Mn_2Sn 、 Mo_3Sn 、 Nb_3Sn 、 $NdSn_3$ 、 $NiSn$ 、 Ni_3Sn_2 、 Pd_3Sn 、 Pd_3Sn_2 、 $PrSn_3$ 、 $PtSn$ 、 $PtSn_2$ 、 Pt_3Sn 、 $PuSn_3$ 、 $RhSn$ 、 Rh_3Sn_2 、 $RuSn_2$ 、 $SbSn$ 、 $SnTi_2$ 、 Sn_3U 、 SnV_3 等が挙げられ、Si 化合物としては、例えば As_3Li_5Si 、 $BeSiZr$ 、 $CoSi_2$ 、 $-Cr_3Si$ 、 Cu_3Mg_2Si 、 Fe_3Si 、 Li_5P_3Si 、 Mg_2Si 、 $MoSi_2$ 、 Nb_3Si 、 $NiSi_2$ 、 $-Ni_2Si$ 、 $-Ni_3Si$ 、 $ReSi_2$ 、 $-RuSi$ 、 $SiTa_2$ 、 Si_2Th 、 Si_2U 、 $-Si_2U$ 、 Si_3U 、 SiV_3 、 Si_2W 、 $SiZr_2$ 等

【0052】

負極合剤層 31 に含有される炭素質材料としては、リチウムイオンをドーブ/脱ドーブすることが可能な炭素材であれば用いることができ、例えばアセチレンブラックやケッチェンブラックやサーマルブラックやファーネスブラック等のカーボンブラック、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素類、ピッチコークスやニードルコークスや石油コークス等のコークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、フェノール樹脂やフラン樹脂等を適当な温度で焼成して炭素化した有機高分子化合物焼成体、活性炭、繊維状炭素等が挙げられる。これらの炭素質材料は、上述した Sn、Si、Sn 化合物、Si 化合物等と混合されて負極合剤層 31 を形成する場合、負極合剤層 31 の導電性を向上させる導電材

10

20

30

40

50

としても機能する。なお、負極合剤層 3 1 には、上述した負極活物質の他に、充放電に寄与しない材料を含有していても良い。

【0053】

そして、この負極 3 0 を作製する際は、負極活物質と結着剤とを非水溶媒等に分散させた負極合剤塗液を、負極活物質層 1 0 及び空隙部 1 1 が設けられた負極集電体 9 の主面上に均一に塗布、乾燥した後に、圧縮することで負極合剤層 3 1 を形成する。そして、これら負極集電体 9 と負極合剤層 3 1 とを所定の形状に一括して切り抜くことにより負極 3 0 が作製される。

【0054】

負極合剤層 3 1 は、上述した負極活物質に、例えばこの種の非水電解質電池に通常用いられている公知の樹脂材料からなる結合剤を含有させることで形成される。具体的に、結合剤としては、例えばポリフッ化ビニリデンやスチレンブタジエンゴム等を用いる。

【0055】

この負極 3 0 は、負極合剤層 3 1 が負極活物質の粒子同士が互いに接触された状態で結合剤により保持されて形成されていることから層中に適度な隙間があり、空隙部 1 1 に充填されていても、空隙部 1 1 が充放電で膨張/収縮する負極活物質同士の干渉による応力を緩和させる作用に影響を及ぼすことはない。

【0056】

この負極 3 0 は、負極合剤層 3 1 中に適宜な隙間があり、充放電で膨張/収縮する負極活物質同士の干渉で負極活物質が割れて微粉化することが無いことから、充放電サイクル特性を向上させるように作用する。特に、負極 3 0 では、負極合剤層 3 0 に負極活物質として炭素質材料を含有させた場合、例えば Sn、Si、Sn 化合物、Si 化合物等に比べて炭素質材料は充放電に伴う膨張/収縮が小さく、負極合剤層 3 1 内で導電材としても機能することから導電性が高められて電池特性を向上できる。

【0057】

また、上述した実施の形態においては、非水電解液 8 を用いた電池 1 について説明しているが、このことに限定されることはなく、非水電解液 8 の代わりに例えば無機固体電解質、高分子固体電解質、ゲル状電解質等の固体電解質を用いた場合にも適用可能である。

【0058】

無機固体電解質としては、例えば窒化リチウム、ヨウ化リチウム等が挙げられる。高分子固体電解質は、例えば上述した電解質塩と、電解質塩を含有することでイオン導電性が付与される高分子化合物とからなる。

【0059】

高分子固体電解質に用いる高分子化合物には、例えばポリ(エチレンオキシド)やこの架橋体等のエーテル系高分子、ポリ(メタクリレート)等のエステル系高分子、アクリレート系高分子等が挙げられ、これらのうちの何れか一種又は複数種を混合して用いる。ゲル状電解質は、上述した非水電解液 8 と、この非水電解液 8 を吸収してゲル化するマトリックス高分子とからなる。ゲル状電解質に用いるマトリックス高分子には、例えばポリ(ビニリデンフルオライド)やポリ(ビニリデンフルオライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)等のフッ素系高分子、ポリ(エチレンオキシド)やこれの架橋体等のエーテル系高分子、ポリ(アクリロニトリル)等が挙げられ、これらのうちの何れか一種又は複数種を混合して用いる。特に、マトリックス高分子には、酸化還元安定性が良好なフッ素系高分子を用いることが好ましい。

【0060】

なお、以上の例では、コイン型電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば円筒形、角型、ボタン型等外装材に金属製容器等を用いた電池、薄型等外装材にラミネートフィルム等を用いた電池等、種々の形状や大きさにすることが可能である。また、非水電解質電池においては、電池内に存在するリチウムが、予めリチウムを含有させた正極や負極より得られることに限定されることはなく、例えば電池製造の過程で電気化学的に正極や負極にドーブさせることも可能である。

10

20

30

40

50

【0061】

【実施例】

以下、本発明を適用した非水電解質電池としてリチウム二次電池を実際に作製したサンプルについて説明する。

【0062】

サンプル1

サンプル1では、先ず、負極を作製した。負極を作製する際は、負極集電体として15 μ mの銅箔を用い、この負極集電体にリン酸水溶液及び希硫酸水溶液に順次浸漬させる活性化処理を施した後に、負極集電体の主面上にマスクとして、幅が20 μ mのストライプ形状に20 μ m間隔で液状レジストを配設させた。次に、主面上にマスクが配設された負極集電体に、Snめっき液を用いて電気めっき処理を施し、負極集電体の主面上にSnめっきからなる負極活物質層を成膜した。このとき、負極活物質層は、電気めっき処理を施す時間を調節することで5 μ mの厚みになるようにした。次に、負極集電体の主面上に配設されたマスクを除去することにより負極集電体が露出する空隙部を負極活物質層と隣接するように設けた。次に、負極活物質層に200 で5時間の熱処理を施した後に、負極活物質層と負極集電体とを一括して打ち抜いた。このようにして、負極集電体の主面上に20 μ m間隔で交互にストライプ状の負極活物質層と空隙部とが設けられた直径15.2 mmのペレット状の負極を作製した。

10

【0063】

次に、正極を作製した。正極には、負極の性能を確認するためにリチウム金属を用いた。正極は、板状のリチウム金属を直径15.5 mmのペレット状になるようにして打ち抜くことで得られた。

20

【0064】

次に、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを等容量で混合した溶媒に、LiPF₆を1モル/リットルの濃度で溶解させること非水電解液を調製した。

【0065】

上述した製法により得られた負極をステンレスからなる負極缶に収容し、正極を内側からアルミニウム、ステンレス、ニッケルの順番で積層されてなる正極缶に収容し、負極と正極との間に厚み25 μ mの微多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを積層配置した。

30

【0066】

次に、負極缶及び正極缶内に非水電解液を注入し、ポリプロピレンからなるガスケットを介して負極缶と正極缶とをかしめて固定することにより、直径20 mm、厚み1.6 mmのコイン型のリチウム二次電池を作製した。なお、以下の説明では、便宜上、リチウム二次電池のことを単に電池と記す。

【0067】

サンプル2

サンプル2では、負極を作製する際に、電気めっき処理を施す時間を調節することで負極活物質層の厚みが10 μ mになるようにしたこと以外は、サンプル1と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

40

【0068】

サンプル3

サンプル3では、負極を作製する際に、電気めっき処理を施す時間を調節することで負極活物質層の厚みが40 μ mになるようにしたこと以外は、サンプル1と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0069】

サンプル4

サンプル4では、負極を作製する際に、電気めっき処理を施す時間を調節することで負極

50

活物質層の厚みが80 μm になるようにしたこと以外は、サンプル1と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0070】

サンプル5

サンプル5では、負極を作製する際に、電気めっき処理を施す時間を調節することで負極活物質層の厚みが90 μm になるようにしたこと以外は、サンプル1と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0071】

サンプル6

サンプル6では、負極を作製する際に、負極集電体上にマスクを配設させずに負極活物質層を成膜させることで空隙部を設けなかったこと以外は、サンプル5と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0072】

サンプル7

サンプル7では、負極を作製する際に、電気めっき処理を施す時間を調節することで負極活物質層の厚みが100 μm になるようにしたこと以外は、サンプル1と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0073】

そして、以上のように作製したサンプル1～サンプル7の電池について、初回放電容量と30サイクル目の放電容量維持率とを測定した。

【0074】

以下、これらの各サンプルにおける、初回放電容量及び30サイクル目の放電容量維持率の評価結果を表1に示す。

【0075】

【表1】

	負極活物質層の膜厚 (μm)	空隙部の有無	初回放電容量 (mAh/g)	30サイクル目の放電容量維持率 (%)
サンプル1	5	有り	850	98
サンプル2	10	有り	845	96
サンプル3	40	有り	845	92
サンプル4	80	有り	840	86
サンプル5	90	有り	820	80
サンプル6	90	無し	500	40
サンプル7	100	有り	600	58

【0076】

なお、各サンプルにおいては、初回放電容量を以下のようにして測定した。各サンプルにおける初回放電容量を測定する際は、各サンプルに対し、23 雰囲気中、2 mA、上限電圧4.2 Vの定電流定電圧充電を行った後に、23 雰囲気中、2 mAの電流値で3 Vまでの定電流放電を行い、初回放電容量を測定した。そして、表1には、このようにして測定した初回放電容量を、各サンプル中に含まれる負極活物質1 g当たりの放電容量に換算して示している。また、各サンプルにおいては、30サイクル目の放電容量維持率を以下のようにして測定した。各サンプルに対し、初回充放電と同様の条件で充放電を30回

10

20

30

40

50

繰り返し、初回と30回目の放電容量を測定した。そして、表1には、30サイクル目の放電容量維持率として、初回放電容量に対する30回目の放電容量の比率を示している。

【0077】

表1に示す評価結果から、空隙部が設けられた負極を用いたサンプル1～サンプル6では、空隙部がない負極を用いたサンプル6に比べ、初回放電容量及び30サイクル目の放電容量維持率が大幅に大きくなっていることがわかる。

【0078】

サンプル6では、負極に空隙部が設けられていないことから、充放電により膨張/収縮する負極活物質が膨張した際に負極活物質同士が干渉して生じる応力を緩和させることが困難であり、充放電により負極活物質層のひび割れや欠落等が起こって負極が劣化し、電池特性が劣化してしまう。

10

【0079】

これに対し、サンプル1～サンプル5では、負極に空隙部が設けられており、充放電により膨張/収縮する負極活物質が膨張した際に負極活物質同士が干渉して生じる応力を適切に緩和することから、充放電で膨張した負極活物質が引き起こす負極活物質層のひび割れや欠落を抑制できる。したがって、サンプル1～サンプル5では、サンプル6より優れた電池特性を得ることができる。

【0080】

また、表1に示す評価結果から、負極活物質層の厚みが90 μm 以下にされた負極を用いたサンプル1～サンプル5では、負極活物質層の厚みが100 μm の負極を用いたサンプル7に比べ、初回放電容量及び30サイクル目の放電容量維持率が大幅に大きくなっていることがわかる。

20

【0081】

サンプル7では、負極活物質層が厚すぎて充放電の繰り返しで膨張/収縮する負極活物質層の体積変化量が大きいことから、膨張した負極活物質同士の干渉による応力を空隙部で適切に緩和させることが困難になり、充放電により負極活物質層のひび割れや欠落等が起こって負極が劣化し、電池特性が劣化してしまう。

【0082】

これに対し、サンプル1～サンプル5では、負極活物質層の厚みが90 μm 以下と適切な厚みであることから、空隙部が充放電で膨張/収縮する負極活物質同士の干渉による応力を適切に緩和することができる。したがって、サンプル1～サンプル5では、充放電で膨張した負極活物質が引き起こす負極活物質層のひび割れや欠落を抑制でき、サンプル6より優れた電池特性が得られる。

30

【0083】

以上のことから、電池を作製する際に、負極に空隙部を設け、負極活物質層の厚みを90 μm 以下にすることは、電池容量が大きく、且つ充放電サイクル特性が優れた電池を作製する上で大変有効であることがわかる。

【0084】

次に、幅がそれぞれ20 μm のストライプ状の正極活物質層と空隙部とが設けられることで、負極活物質層の幅と空隙部の幅との比率が1対1にされているサンプル3とは、負極活物質層の幅と空隙部の幅との比率を変えて作製したサンプル8～サンプル13について説明する。

40

【0085】

サンプル8

サンプル8では、負極を作製する際に、負極活物質層の幅と空隙部の幅との比率を10対1にしたこと以外は、サンプル3と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0086】

サンプル9

サンプル9では、負極を作製する際に、負極活物質層の幅と空隙部の幅との比率を50対

50

1にしたこと以外は、サンプル3と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0087】

サンプル10

サンプル10では、負極を作製する際に、負極活物質層の幅と空隙部の幅との比率を100対1にしたこと以外は、サンプル3と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0088】

サンプル11

サンプル11では、負極を作製する際に、負極活物質層の幅と空隙部の幅との比率を1対3にしたこと以外は、サンプル3と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。 10

【0089】

サンプル12

サンプル12では、負極を作製する際に、負極活物質層の幅と空隙部の幅との比率を1対5にしたこと以外は、サンプル3と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0090】

サンプル13

サンプル13では、負極を作製する際に、負極活物質層の幅と空隙部の幅との比率を110対1にしたこと以外は、サンプル3と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。 20

【0091】

そして、以上のように作製したサンプル8～サンプル13の電池について、初回放電容量と30サイクル目の放電容量維持率とを測定した。

【0092】

以下、これらの各サンプルにおける、初回放電容量及び30サイクル目の放電容量維持率の評価結果を表2に示す。

【0093】

【表2】

30

	a/b	初回放電容量 (mAh/g)	30サイクル目の 放電容量維持率 (%)
サンプル8	10	840	91
サンプル9	50	825	89
サンプル10	100	805	87
サンプル11	1/3	855	93
サンプル12	1/5	855	93
サンプル13	110	730	83

40

【0094】

なお、各サンプルにおいては、初回放電容量及び30サイクル目の放電容量維持率を上述したサンプル1～サンプル7と同様の方法で測定した。また、表2において、負極活物質層の幅と空隙部の幅との比率は、負極活物質の幅をaとし、空隙部の幅をbとしてa/bで示している。

【0095】

表2に示す評価結果から、空隙部の幅に対する負極活物質層の幅の比率が100以下にされた負極を用いたサンプル8～サンプル12では、空隙部の幅に対する負極活物質層の幅 50

の比率が110の負極を用いたサンプル13に比べ、初回放電容量及び30サイクル目の放電容量維持率が大きくなっていることがわかる。

【0096】

サンプル13では、空隙部の幅に対する負極活物質層の幅の比率が110であり、負極活物質層の幅に比べて空隙部の幅が狭すぎることから、充電で負極活物質が膨張した際に、体積が大きくなった負極活物質同士が干渉してしまい膨張した負極活物質同士の干渉による応力を緩和させることが困難になる。

【0097】

これに対し、サンプル8～サンプル12では、空隙部の幅に対する負極活物質層の幅の比率が100であり、負極活物質層の幅に対する空隙部の幅が適切になることから、充放電で膨張/収縮する負極活物質同士の干渉による応力を適切に緩和することができる。したがって、サンプル8～サンプル12では、充放電で膨張した負極活物質が引き起こす負極活物質層のひび割れや欠落を抑制でき、サンプル13より優れた電池特性が得られる。

10

【0098】

以上のことから、電池を作製する際に、空隙部の幅に対する負極活物質層の幅の比率を100以下にすることは、電池容量が大きく、且つ充放電サイクル特性が優れた電池を作製する上で大変有効であることがわかる。

【0099】

次に、負極活物質層の他に、負極合剤層を設けた負極を用いて作製したサンプル14及びサンプル15について説明する。

20

【0100】

サンプル14

サンプル14では、負極を作製する際に、負極活物質として黒鉛を89重量部と、導電材としてアセチレンブラックを1重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10重量部とをN-メチル-2-ピロリドンに均質に分散させた負極合剤塗液を、負極活物質層及び空隙部を覆うように負極集電体上に均一に塗布、乾燥した後に、圧縮することで負極合剤層を形成させたこと以外は、サンプル3と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0101】

サンプル15

サンプル15では、負極を作製する際に、負極集電体上にマスクを配設させずに負極活物質層を30 μ mの厚みに成膜させることで空隙部を設けなかったこと以外は、サンプル14と同様に負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

30

【0102】

そして、以上のように作製したサンプル14及びサンプル15の電池について、初回放電容量と30サイクル目の放電容量維持率とを測定した。

【0103】

以下、これらの各サンプルにおける、初回放電容量及び30サイクル目の放電容量維持率の評価結果を表3に示す。

40

【0104】

【表3】

	負極合剤層の有無	空隙部の有無	初回放電容量 (mAh/g)	30サイクル目の 放電容量維持率 (%)
サンプル14	有り	有り	485	80
サンプル15	有り	無し	485	54

50

【0105】

なお、各サンプルにおいては、初回放電容量及び30サイクル目の放電容量維持率を上述したサンプル1～サンプル7と同様の方法で測定した。

【0106】

表3に示す評価結果から、負極活物質層、空隙部、負極合剤層を有する負極を用いたサンプル14では、空隙部のない負極を用いたサンプル15に比べ、初回放電容量はほぼ一緒であるが、30サイクル目の放電容量維持率が大幅に大きくなっていることがわかる。

【0107】

サンプル15では、負極に空隙部がないことから、充放電で負極活物質層中の負極活物質が膨張して起こる負極活物質同士の干渉による応力を緩和することが困難となり、充放電の繰り返しに伴い負極活物質層のひび割れが進んで電池特性が低下していく、いわゆる充放電サイクル特性の劣化が起こる。

10

【0108】

これに対し、サンプル14では、負極に空隙部があり、充放電で負極活物質層中の負極活物質が膨張して起こる負極活物質同士の干渉による応力を適切に緩和することから、優れた電池特性を得ることができる。また、サンプル14では、空隙部に負極合剤層が充填されていても、空隙部による膨張した負極活物質同士の干渉による応力を緩和させる作用効果が得られることがわかる。

【0109】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、負極集電体の主面上に負極活物質層と隣接するように設けられた空隙部が、充放電に伴い膨張/収縮する負極活物質が膨張した際の負極活物質同士の干渉で生じる応力を緩和させることから、充放電で負極活物質層にひび等が入って起こる負極の劣化を抑制できる。

20

【0110】

これにより、本発明によれば、充放電の繰り返しに伴い負極活物質が微粉化していくことが抑えられることから、充放電の繰り返しに伴い負極の導電性が低下して起こる充放電サイクル特性の劣化を抑制できる。

【0111】

また、本発明によれば、負極活物質として電気容量が大きい11～15族元素のうちの少なくとも一種以上が負極活物質層に含有されていることから、例えば従来のように負極活物質に炭素質材料だけを用いた場合に比べ、電池容量を大きくできる。

30

【0112】

したがって、本発明によれば、電池容量が大きく、且つ充放電サイクル特性に優れた電源として、例えば携帯型の電子機器等に幅広く用いることが可能な非水電解質電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るリチウムイオン二次電池の内部構造を示す断面図である。

【図2】同リチウムイオン二次電池に用いられる負極の一部を示す斜視図である。

【図3】同リチウムイオン二次電池に用いられる負極の一部を模式的に示す平面図であり、(a)は負極活物質層がストライプ状にパターンニングされた状態を示し、(b)は負極活物質層が格子状にパターンニングされた状態を示し、(c)は負極活物質層がドット状にパターンニングされた状態を示している。

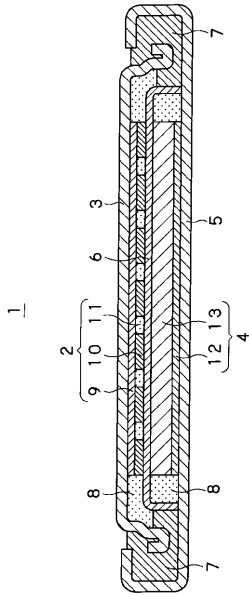
40

【図4】同リチウムイオン二次電池に用いられる負極の他の構成例を示す斜視図である。

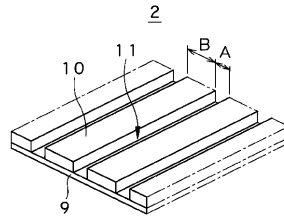
【符号の説明】

1 リチウムイオン二次電池、2 正極、3 正極缶、4 負極、5 負極缶、6 セパレータ、7 ガスケット、8 非水電解液、9 負極集電体、10 負極活物質層、11 空隙部、12 正極集電体、13、正極合剤層

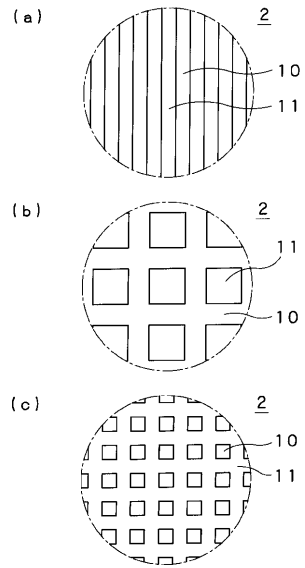
【 図 1 】



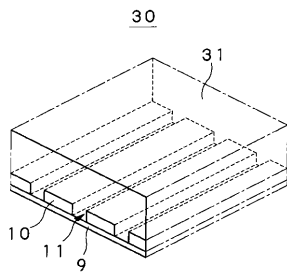
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 西野 敬智

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AK05 AL06 AL07 AL08 AL11 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ03 CJ02 CJ24 DJ07 HJ04 HJ14
5H050 AA07 AA08 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CA20 CB01
CB07 CB08 CB09 CB11 CB12 DA04 FA18 GA02 GA24 HA04