

JP2016018654A LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

Data originating from sources other than the EPO may not be accurate, complete, or up to date.

The wording below is an initial machine translation of the original publication. To generate a version using the latest translation technology, go to the original language text and use Patent Translate.

Lithium ion secondary battery

The present invention relates to a lithium ion secondary battery.

In recent years, a lithium ion secondary battery, in particular, has attracted attention as a secondary battery having a high energy density, and its research, development and commercialization are rapidly advanced. At present, small-sized consumer lithium ion secondary batteries are widely used for mobile phones and notebook computers. Furthermore, large secondary batteries having higher capacity than conventional batteries are required as storage batteries for home use, industrial use, on-vehicle use, etc. due to problems such as global warming, exhausted fuel and nuclear power removal.

Conventionally, as a measure for increasing the capacity of a lithium ion secondary battery, it is known to apply a compound containing silicon (Si) or Si to a negative electrode material and to increase the amount of electrode coating. However, Si has a problem in rate characteristics because powder resistance is two orders of magnitude higher than that of graphite. In addition, because there is a problem in cycle life, no study has been made to increase the amount of electrode coating.

Patent Document 1 discloses the surface of a composite particle containing graphite particles, Si particles, and amorphous carbon (A) in order to increase the initial charge / discharge capacity of a lithium secondary battery and to improve charge / discharge cycle characteristics. And a carbonaceous material particle containing at least one or more selected from graphite and carbon black is disposed, and the carbonaceous material particle is coated with amorphous carbon (B). The use is described. With the above configuration, it is possible to alleviate the volume change of the Si fine particles at the time of charge and discharge, maintain the electrical contact of the active material, and improve the charge and discharge cycle characteristics.

特開 2 0 0 8 - 2 7 7 2 3 2 号公報

However, in order to further increase the capacity, it is necessary to further increase the mixing ratio of Si and to increase the coating amount. In addition, when the mixing amount and the coating amount of Si are increased, although the increase in capacity can be achieved, the capacity retention rate is lowered.

An object of the present invention is to provide a lithium ion secondary battery in which the initial capacity is increased and the capacity retention rate is improved by applying a Si alloy to the negative electrode.

The present invention provides a positive electrode containing a positive electrode active material, a negative electrode obtained by applying a negative electrode active material mixture containing a negative electrode active material, a conductive additive and a binder on the surface of a negative electrode current collector, and a positive electrode and a negative electrode. A lithium ion secondary battery comprising a separator and an electrolyte disposed therebetween, wherein the negative electrode active material includes graphite and a Si alloy, and the mass ratio of graphite to the Si alloy is x , and the negative electrode active It is characterized in that $0.43 \leq x \leq 9.0$ and $8 \leq y < 18$, where y (mg / cm²) is the coating amount of the substance mixture.

According to the present invention, in a lithium ion secondary battery in which a Si alloy is applied to the negative electrode, the initial capacity can be increased by increasing the coating amount, and the capacity retention rate can be improved.

It is a schematic cross section which shows the lithium ion secondary battery of one Embodiment. It is a graph which shows the negative electrode capacity to mass ratio of Si alloy and graphite. It is a graph which shows the

coating amount with respect to mass ratio of graphite and Si alloy, the capacity | capacitance maintenance factor, and negative electrode capacity.

As a result of intensive investigations by the present inventor, it is effective to set the mass ratio of Si alloy to graphite and the coating amount of the negative electrode active material mixture in an appropriate range when the Si alloy is applied to the negative electrode. I found out.

Graphite particles and Si alloy particles in the negative electrode active material have a mass ratio of 30:70 to 90:10. That is, the value obtained by dividing the mass of graphite by the mass of Si alloy (graphite mass / Si alloy mass) is in the range of 0.43 to 9.0 (hereinafter, this value is called mass ratio x of graphite and Si alloy). Further, the coating amount of the negative electrode active material mixture in the negative electrode is such that the capacity of the positive electrode and the capacity of the negative electrode are equal, and the coating amount y (mg / cm²) is 8 to 18 mg / cm². Do. As a result, it is possible to increase the initial capacity and improve the capacity retention rate.

In particular, the relationship between x and y is preferably $y \leq -4.29x - 1 + 17.98$ because of high rate characteristics. Furthermore, when the coating amount y of the negative electrode active material mixture is adjusted so as to satisfy $y \geq 1.11x + 7.5$, higher capacity can be achieved, which is preferable.

(Configuration of Lithium Ion Secondary Battery) Hereinafter, an embodiment of the lithium ion secondary battery will be described with reference to FIG. 1.

The lithium ion secondary battery 20 is a bottomed cylindrical battery made of an electrode group G in which a positive electrode plate 1 (positive electrode) and a negative electrode plate 2 (negative electrode) are wound with a separator 3 in between, and steel plated with nickel. It has a can 4. The electrode group G is accommodated in the battery can 4.

On the upper side of the electrode group G, a positive electrode current collecting lead 7 made of aluminum for collecting the potential from the positive electrode plate 1 is disposed on a substantially extended line of the winding center. The end portion of the positive electrode current collector lead piece 5 drawn from the positive electrode plate 1 is ultrasonically bonded to the positive electrode current collector lead 7. Above the positive electrode current collection lead 7, a disk-shaped battery lid 9 to be a positive electrode external terminal is disposed.

The battery lid 9 is formed of a steel disk-shaped terminal plate with a central portion projecting upward, and a flat plate having an annular ring made of aluminum and having an opening for gas discharge in the central portion. An annular positive electrode terminal portion 11 is disposed between the projecting portion of the terminal plate and the flat plate. The upper surface and the lower surface of the positive electrode terminal portion 11 are in contact with the lower surface of the terminal plate and the upper surface of the flat plate, respectively. The inner diameter of the positive electrode terminal portion 11 is formed larger than the inner diameter of the opening formed in the flat plate. Above the opening of the flat plate, a rupture valve 10, which is broken when the battery internal pressure rises, is disposed to close the opening. The peripheral portion of the rupture valve 10 is sandwiched between the lower surface of the inner edge portion of the positive electrode terminal portion 11 and a flat plate. The peripheral edge portion of the terminal plate and the peripheral edge portion of the flat plate are fixed. The upper surface of the positive electrode current collector lead 7 is joined by resistance welding to the lower surface of the flat plate, that is, the bottom surface (surface on the electrode group G side) of the battery lid 9.

On the other hand, on the lower side of the electrode group G, a nickel negative electrode current collector lead 8 for collecting a potential from the negative electrode plate 2 is disposed. The end portion of the negative electrode current collector lead piece 6 drawn from the negative electrode plate 2 is ultrasonically bonded to the negative electrode current collector lead 8. The negative electrode current collector lead 8 is joined by resistance welding to the inner bottom of the battery can 4 which also serves as the negative electrode external terminal.

Further, a non-aqueous electrolyte is injected into the battery can 4. In this example, 1 mol / liter of lithium hexafluorophosphate (LiPF₆) in a mixed organic solvent of ethylene carbonate (EC) and ethyl methyl carbonate (EMC) in a volume ratio of 1: 2 is used as the non-aqueous electrolyte. What was dissolved to a concentration of 1 liter is used. A battery cover 9 is fixed by caulking to the upper portion of the battery can 4 via a gasket 12. For this reason, the inside of the lithium ion secondary battery 20 is sealed.

In the electrode group G housed in the battery can 4, the positive electrode plate 1 and the negative electrode plate 2 are not in contact with each other via the microporous separator 3 made of, for example, polyethylene and the like. It has been rolled up. The positive electrode current collection lead piece 5 and the negative electrode current collection lead piece 6 are respectively disposed on opposite end surfaces of the electrode group G. In order to prevent electrical contact with the battery can 4, an insulating coating is provided on the entire outer peripheral surface of the electrode group G.

In the positive electrode plate 1, a positive electrode mixture containing a positive electrode active material is substantially uniformly applied on both sides of the positive electrode current collector. The various lithium transition metal complex oxides conventionally used can be used for the positive electrode active material of a lithium ion secondary battery. For example, it is possible to replace part of Ni, Co, Mn and the like of the positive electrode active material such as lithium nickelate, lithium cobaltate and lithium manganate with one or more transition metals.

For the positive electrode active material mixture, a conductive material and a binder (binder) are used in addition to the positive electrode active material. As the conductive material, a conventionally used material such as a carbon material such as graphite and the like and polyvinylidene fluoride (hereinafter abbreviated as PVDF) can be used as a binder.

For example, an aluminum foil with a thickness of 20 μm as a positive electrode current collector, and $\text{LiNi } 1/3 \text{ Co } 1/3 \text{ Mn } 1/3 \text{ O } 2$ of a lithium-containing transition metal double oxide as a positive electrode active material, a positive electrode active material, graphite and PVDF. The positive electrode mixture is coated on both sides with the positive electrode mixture adjusted to a weight ratio of 90: 5: 5.

On the other hand, in the negative electrode plate 2, a negative electrode mixture containing a negative electrode active material is substantially uniformly applied to both surfaces of the negative electrode current collector. In order to form a coating layer of the composite material, in addition to the Si alloy particles and the natural graphite particles as a negative electrode active material, a negative electrode active material mixture in which a binder and a conductive additive are dispersed in a solvent is produced. Is applied to the surface of the negative electrode current collector. As the binder, polyamide imide, polyimide, polyamide or the like, or one containing one or more of them can be used.

A mixture of natural graphite and a Si alloy is used as the negative electrode active material. Graphite can be suitably selected, and natural graphite is preferable because it is inexpensive.

The Si alloy usually has a microstructure in which a plurality of phases are mixed. In other words, in the Si alloy, fine particles of silicon (Si) are dispersed in particles of other constituent elements, or other constituent elements are dispersed in particles of Si. . The other constituent element may be any one containing at least one of Al, Ni, Cu, Fe, Ti and Mn. As a method of producing the Si alloy, there is a method of mechanically synthesizing by a mechanical alloy method, or a method of heating and cooling a mixture of Si particles and other constituent elements.

The composition of the Si alloy is preferably 50:50 to 90:10 in atomic ratio of Si to other constituent elements. In other words, the proportion of Si in the Si alloy is desirably 50 to 90% in atomic number ratio. The atomic ratio is more preferably 60:40 to 80:20.

(Battery Assembly) Hereinafter, a manufacturing process of the lithium ion secondary battery 20 will be described.

The manufactured positive electrode plate 1 and negative electrode plate 2 are vacuum dried at 100 ° C. for 24 hours, and the separator 3 is sandwiched between the positive electrode plate 1 and the negative electrode plate 2 to form an electrode group G by winding them. . At this time, it is preferable to wind so that the positive electrode plate 1 and the negative electrode plate 2 appropriately face each other, and the positive electrode current collection lead piece 5 and the negative electrode current collection lead piece 6 are positioned in opposite directions.

Next, all of the positive electrode current collection lead pieces 5 are ultrasonically bonded to the positive electrode current collection lead portion 7, and all of the negative electrode current collection lead pieces 6 are ultrasonically bonded to the negative electrode current collection lead portion 8. Thereafter, an insulating

coating is applied to the periphery of the electrode group G, and the electrode group G to which the positive electrode current collector lead 7 and the negative electrode current collector lead 8 are connected is directed to the bottom side of the negative electrode current collector lead 8. Insert inside

The electrode rod is passed through the winding center portion of the electrode group G, and the negative electrode current collector lead 8 and the inner bottom of the battery can 4 are resistance welded, and then the positive electrode current collector lead 7 and the battery lid 9 are joined by resistance welding. Do. Then, after injecting a non-aqueous electrolytic solution into the battery can 4, the battery lid 9 is crimped to the battery can 4 via the gasket 12 to complete the lithium ion secondary battery 20 having a battery capacity of 1 Ah class. Let

Examples will be described below.

Using a copper foil with a thickness of 10 μm as the negative electrode current collector, the negative electrode active material, the conductive additive, and the binder had a mass ratio of 93: 2: 5 coated on both sides to produce a negative electrode. The negative electrode active material is a mixture of natural graphite and a Si alloy. As a result of measuring the X-ray diffraction (XRD) of natural graphite, the interlayer distance $d(002)$ of the carbon hexagonal network face layer is 0.335 nm, and the crystallite size is the hexagonal mesh area layer direction $L_c(002)$ 120 nm or more, and carbon hexagonal plane direction $L_a(110)$ was 110 nm or more. As the Si alloy, one represented by the composition formula $\text{Si}_{70}\text{Ti}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Al}_{10}$ was produced by mixing Si and another metal by a mechanical alloy method. Polyamideimide was used as the binder, and acetylene black was used as the conductive aid. The mass ratio of the negative electrode active material, the conductive additive, and the binder was 93: 2: 5. Moreover, viscosity adjustment was performed with the quantity, using N- methyl pyrrolidone (NMP) as a solvent.

After the coated layer formed on the surface of the negative electrode current collector was dried, it was roll pressed by a roll press device so that the density of the negative electrode active material mixture layer would be 2.3 g / cm³. The density of the negative electrode active material mixture layer is the maximum value that can be reached by a normal roll press. Thereafter, it was dried at 250 ° C. to cure the polyamideimide.

Various negative electrodes were manufactured by changing the mixing ratio of natural graphite and Si alloy and the coating amount of the negative electrode active material mixture layer. Generally, as the coating amount increases, the capacity retention rate decreases, while when the coating amount is small, the capacity retention rate increases but the negative electrode capacity decreases. Further, the coating amount can be increased as the ratio of the graphite is increased, but when the ratio of the graphite is too large, the coating amount becomes substantially constant, which is not preferable. On the other hand, as the ratio of Si is increased, the coating amount must be reduced, and the electrode density is reduced.

Table 1 shows the ratio of the graphite and the Si alloy constituting the negative electrode material of Examples 1 to 6 and Comparative Examples 1 to 5 and the coating amount of the negative electrode active material mixture.

(Measurement of Negative Electrode Capacity and Capacity Maintenance Rate) The negative electrode capacity and rate characteristics of Examples 1 to 6 and Comparative Examples 1 to 5 were measured as follows.

The prepared negative electrode was processed into a size of $\phi 16$ mm, and the negative electrode capacity was measured using Li as a counter electrode. The charge and discharge conditions were constant current and constant voltage charge of 5 mV for 6 hours at a current of 0.2 C equivalent. The discharge conditions were constant current discharge at a voltage of 1.5 V at a discharge current corresponding to 0.2 C. The discharge capacity at this time was taken as the negative electrode capacity (initial capacity).

After the negative electrode capacity was measured, 1 C discharge capacity was measured to obtain a rate characteristic. Here, the charging conditions were constant current constant voltage charging at a voltage of 5 mV for 6 hours at a current of 0.2 C equivalent. The discharge conditions were constant current discharge at a voltage of 1.5 V at a discharge current corresponding to 1C. The discharge capacity at this time was divided by 0.2 C capacity (negative electrode capacity) to calculate a capacity retention rate.

Here, 1 C is a current value at which charging or discharging of the battery capacity is finished in one hour, and 0.2 C is a current value at which charging or discharging of the battery capacity is finished in 5 hours. The

measurement results of the negative electrode capacity and the capacity retention rate in Examples 1 to 6 and Comparative Examples 1 to 5 are shown in Table 2.

(Examination of measurement results) Examples 1 to 4 change the amount of graphite mass / Si alloy mass x and adjust the coating amount so that the capacity retention rate becomes 70%, Examples 5 and 6 are The coating amount is adjusted so that the capacity retention rate is 80%. In Examples 1 to 6, the negative electrode capacity can be increased, that is, 12.6 mAh or more, while maintaining the capacity retention rate as compared with Comparative Example 1.

Comparative Example 1 is a conventional example in which the negative electrode active material is only graphite (does not use a Si alloy). The coating amount is adjusted so that the capacity retention rate is 70%, and is an example of 18 mg / cm². Similarly, Comparative Example 3 is an example in which the negative electrode active material is only a Si alloy (without using graphite), and the coating amount is adjusted to 3.3 mg / cm² so that the capacity retention ratio is 70%. Comparative Example 4 is an example in which the negative electrode active material is only the Si alloy, and the coating amount is 5 mg / cm² more than Comparative Example 3. Comparative Example 5 is an example in which the value of the graphite / Si alloy mass (x) is equal to that of Example 4 and the coating amount is 18 mg / cm², which is the same as that of Comparative Example 1, which is larger than Example 4. Comparative Example 2 is an example in which the value of the graphite / Si alloy mass (x) is 7.3, and the coating amount is 4.5 mg / cm² so as to increase the capacity retention rate.

Hereinafter, the examples and the comparative examples are represented in a graph and compared to clarify the desirable range of the present invention.

FIG. 2 is a graph showing the relationship between the mixing ratio and the negative electrode capacity when the capacity retention rate is 70%.

Comparative Example 1 is an example corresponding to a commercially available graphite negative electrode (a mass ratio of Si alloy to graphite is 0). When the Si alloy / graphite mass ($1 / x$) in Examples 1 to 4 is in the range of 0.1 to 2.3, the capacity of the graphite negative electrode can be maintained at 70% while the capacity of the negative electrode can be improved. Outside this range, maintaining the capacity retention ratio of the graphite negative electrode is not preferable because the negative electrode capacity is reduced. Therefore, it is necessary to set the mixing ratio of the negative electrode active material to 30 to 90 mass% for the graphite particles, 10 to 70 mass% for the Si alloy, and 0.43 to 9.0 for the mass of graphite / the mass of Si alloy (x). In particular, a high negative electrode capacity is exhibited in the range of Si alloy / graphite mass ($1 / x$) of 0.5 to 1.7 and graphite mass / Si alloy mass (x) of 0.6 to 2.0, which is preferable.

The coating amount with respect to the mass ratio of graphite and Si alloy is shown in FIG. The abscissa represents the mass ratio of graphite to the Si alloy, and the ordinate represents the coating amount. The example is represented by the symbol $\blacklozenge$, and the comparative example is represented by the symbol $\blacksquare$.

The experimental data constituting the curve of the solid line in FIG. 3 are Examples 1 to 4 and Comparative Example 1 in which the capacity retention rate is 70%, and the experimental data constituting the curve of the alternate long and short dash line is the capacity retention rate Example 5 and 6 being 80%. These curves mean that the capacity retention rate decreases as the coating amount increases, and that in order to achieve a constant capacity retention rate, the coating amount needs to be reduced when the ratio of graphite is low. Do.

Since the capacity retention rate decreases as the coating amount increases, it is desirable to reduce the coating amount in order to achieve a high capacity retention rate. In order to avoid the disadvantage due to the increase in the coated amount, the coated amount y needs to be less than the coated amount (18 mg / cm²) of Comparative Example 1. On the other hand, when the coating amount is reduced, the capacity is reduced. In order to achieve higher capacity than the capacity in the case of Comparative Example 1, at least the coating amount y needs to be 8 mg / cm² or more.

In particular, in order to achieve a capacity retention ratio of 70% or more, it is preferable to set the coating amount below the curve of the solid line, and the mass ratio of graphite to the Si alloy is x and the coating amount is y From the approximation of this curve, it is preferable that $y \leq -4.29x - 17.98$ (1)

In addition, even when achieving a high capacity retention rate, when the ratio of graphite is high, the capacity per weight of the mixture is low, and when the ratio of graphite is low, the coating amount is small, and as a

result, the negative electrode Capacity decreases. In Examples 1, 5, 6, and 4, the negative electrode capacity is approximately the same value in the vicinity of 14 mAh. In order to achieve a high capacity, it is preferable that the coating amount be greater than this straight line. From the approximate expression of the oblique side, the coating amount y desired to achieve high capacity is expressed by the following expression (2).

$y \geq 1.11x + 7.5$ (2) Similarly, by setting the area under the oblique side formed in Examples 1, 5, 6 and 4, high capacity is maintained and high. Rate characteristics are achievable. As described above, according to the approximate expression of the oblique side, the coating amount y desired to achieve the high rate characteristics is represented by the following expression (3).

$y < 1.11x + 7.5$ Formula (3) According to the present invention, since the coating amount can be maximized while maintaining the rate characteristics, the initial capacity can be improved.

Further, as described above, since the capacity retention rate of the negative electrode using the Si alloy can be increased, the capacity retention rate of the negative electrode is equal to or higher than the capacity retention rate of the positive electrode. Since the potential of the negative electrode does not reach 3.3 V or more, which is the potential at which copper elutes, without significantly increasing the potential (that is, without overdischarge), the elution of Cu constituting the negative electrode current collector can be suppressed it can. Thereby, the safety of the lithium ion secondary battery can be improved.

1: positive electrode plate, 2: negative electrode plate, 4: battery can, 9: battery lid, 20: cylindrical lithium ion secondary battery.

JP2016018654A LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

Data originating from sources other than the EPO may not be accurate, complete, or up to date.

The wording below is an initial machine translation of the original publication. To generate a version using the latest translation technology, go to the original language text and use Patent Translate.

1. A negative electrode obtained by applying a positive electrode containing a positive electrode active material, a negative electrode active material, a conductive material and a negative electrode active material mixture containing a binder on the surface of a negative electrode current collector, and between the positive electrode and the negative electrode. The negative electrode active material includes graphite and a Si alloy, and the mass ratio of the graphite and the Si alloy is x , and the coating amount of the negative electrode active material mixture is provided. The lithium ion secondary battery satisfying $0.43 \leq x \leq 9.0$ and $8 \leq y < 18$, where y (mg / cm²) is y .
2. The lithium ion secondary battery according to claim 1, wherein the relationship between x and y satisfies the following formula (1). $y \leq -4.29x - 1 + 17.98$ (1)
3. The lithium ion secondary battery according to claim 1, wherein the relationship between x and y satisfies the following formula (2). $y \geq 1.11x + 7.5$ (2)
4. The lithium ion secondary battery according to claim 1, wherein the relationship between x and y satisfies the following formula (3). $y < 1.11x + 7.5$ (3)
5. The lithium ion secondary battery according to any one of claims 1 to 4, wherein x satisfies $0.6 \leq x \leq 2.0$.
6. The capacity retention rate of the negative electrode is equal to or greater than the capacity retention rate of the positive electrode when a value calculated by dividing 1 C discharge capacity by 0.2 C discharge capacity is defined as a capacity retention rate. Lithium ion secondary battery.
7. The lithium ion secondary battery according to any one of claims 1 to 6, wherein the Si alloy contains Si and one or more elements selected from the group consisting of Al, Ni, Cu, Fe, Ti and Mn. Lithium ion secondary battery.
8. The lithium ion secondary battery according to claim 7, wherein a composition of the Si alloy is 50 to 90% in atomic number ratio.

(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2016-18654
(P2016-18654A)

(43) 公開日 平成28年2月1日 (2016.2.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	5 H O 5 O
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38	Z
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	E
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/133	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)		

(21) 出願番号 特願2014-140243 (P2014-140243)	(71) 出願人 000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(22) 出願日 平成26年7月8日 (2014.7.8)	(74) 代理人 110000350 ポレール特許業務法人
	(72) 発明者 関 栄二 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
	(72) 発明者 木村 尚貴 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
	(72) 発明者 申 ソクチョル 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
最終頁に続く	

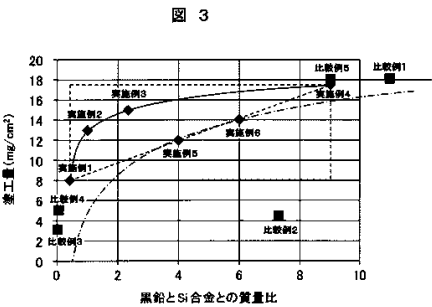
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 負極に S i 合金を適用したリチウムイオン二次電池において、塗工量を多くして初期容量を高め、かつ、容量維持率を向上する。

【解決手段】 正極活物質を含む正極と、負極活物質、導電助材及びバインダを含む負極活物質合材を負極集電体の表面に塗工して得た負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、電解質と、を備えたリチウムイオン二次電池において、負極活物質は、黒鉛と S i 合金とを含み、黒鉛と S i 合金との質量比を x とし、負極活物質合材の塗工量を y (mg / cm²) としたとき、0.43 ≤ x ≤ 9.0、かつ、8 ≤ y < 18 を満たす。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質を含む正極と、負極活物質、導電助材及びバインダを含む負極活物質合材を負極集電体の表面に塗工して得た負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、電解質と、を備え、

前記負極活物質は、黒鉛と Si 合金とを含み、

前記黒鉛と前記 Si 合金との質量比を x とし、前記負極活物質合材の塗工量を y (mg/cm^2) としたとき、 $0.43 \leq x \leq 9.0$ 、かつ、 $8 \leq y < 18$ を満たすことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記 x と y との関係は、下記式 (1) を満たす、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

$$y \leq -4.29x^{-1} + 17.98 \quad \cdots \text{式 (1)}$$

【請求項 3】

前記 x と y との関係は、下記式 (2) を満たす、請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

$$y \geq 1.11x + 7.5 \quad \cdots \text{式 (2)}$$

【請求項 4】

前記 x と y との関係は、下記式 (3) を満たす、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

$$y < 1.11x + 7.5 \quad \cdots \text{式 (3)}$$

【請求項 5】

前記 x は、 $0.6 \leq x \leq 2.0$ を満たす、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

1 C 放電容量を 0.2 C 放電容量で除して算出した値を容量維持率と定義したとき、前記負極の前記容量維持率は、前記正極の前記容量維持率以上である、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

前記 Si 合金は、Si と、Al、Ni、Cu、Fe、Ti 及び Mn からなる群から選択される 1 種類以上の元素と、を含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 8】

前記 Si 合金の組成は、原子数比で 50 ～ 90 % である、請求項 7 記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、高エネルギー密度を有する二次電池として、特にリチウムイオン二次電池が着目され、その研究、開発及び商品化が急速に進められている。現在では、携帯電話やノートパソコン向けに小型民生用リチウムイオン二次電池が幅広く普及している。さらに、地球温暖化、枯渇燃料、脱原発などの問題から、家庭用、産業用、車載用などの蓄電池として、従来用よりも高容量の大型二次電池が求められている。

【0003】

従来、リチウムイオン二次電池の高容量化策としては、負極材料にケイ素 (Si) や Si を含む化合物を適用することや電極塗工量を多くすることが知られている。しかし、Si は、粉体抵抗が黒鉛より 2 桁高いため、レート特性に課題がある。また、サイクル寿命

10

20

30

40

50

に課題があるため、電極塗工量を多くする検討がなされていない。

【0004】

特許文献1には、リチウム二次電池の初期充放電容量を大きくし、かつ、充放電サイクル特性を向上するために、黒鉛粒子、Si微粒子及び非晶質炭素(A)を含む複合粒子の表面に、黒鉛又はカーボンブラックから選ばれる少なくとも一種以上を含む炭素質物質粒子が配置されるとともに、該炭素質物質粒子が非晶質炭素(B)によって被覆されているリチウム二次電池用負極材料を用いることが記載されている。上記構成により、充放電時のSi微粒子の体積変化を緩和し、活物質の電氣的接触を維持して、充放電サイクル特性を改善することが可能となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-277232号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、さらなる高容量化のためには、さらにSiの混合割合を多く、かつ、塗工量を多くする必要がある。また、Siの混合量、塗工量を多くすると、高容量化が達成されるものの、容量維持率が低下する。

【0007】

本発明の目的は、負極にSi合金を適用し、初期容量を高め、かつ、容量維持率を向上したリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、正極活物質を含む正極と、負極活物質、導電助材及びバインダを含む負極活物質合材を負極集電体の表面に塗工して得た負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、電解質と、を備えたリチウムイオン二次電池であって、負極活物質は、黒鉛とSi合金とを含み、黒鉛とSi合金との質量比をxとし、負極活物質合材の塗工量をy(mg/cm^2)としたとき、 $0.43 \leq x \leq 9.0$ 、かつ、 $8 \leq y < 18$ を満たすことを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、負極にSi合金を適用したリチウムイオン二次電池において、塗工量を多くして初期容量を高め、かつ、容量維持率を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】一実施形態のリチウムイオン二次電池を示す模式断面図である。

【図2】Si合金と黒鉛との質量比に対する負極容量を示すグラフである。

【図3】黒鉛とSi合金との質量比に対する塗工量と、その容量維持率、負極容量を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明者は、鋭意検討した結果、負極にSi合金を適用した場合に、Si合金と黒鉛との質量比、及び負極活物質合材の塗工量を適切な範囲とすることが有効であることを見出した。

【0012】

負極活物質における黒鉛粒子とSi合金粒子とは、質量比で30:70~90:10の範囲とする。即ち、黒鉛の質量をSi合金の質量で割った値(黒鉛質量/Si合金質量)が0.43~9.0の範囲とする(以下、この値を黒鉛とSi合金との質量比xという)。また、負極における負極活物質合材の塗工量は、正極の容量と負極の容量が等しくな

るようにするとともに、その塗工量 y (mg/cm^2) が、 $8 \sim 18 \text{ mg}/\text{cm}^2$ とする。その結果、初期容量を高め、かつ、容量維持率を向上させることが可能となる。

【0013】

特に、 x と y との関係は、 $y \leq -4.29x^{-1} + 17.98$ であると、高レート特性となり好ましい。さらに、負極活物質合材の塗工量 y が、 $y \geq 1.11x + 7.5$ となるように調整すると、更に高容量が達成でき好ましい。

【0014】

(リチウムイオン二次電池の構成)

以下、図1を参照して、リチウムイオン二次電池の一実施形態について説明する。

【0015】

リチウムイオン二次電池20は、正極板1（正極）及び負極板2（負極）がセパレータ3を介して捲回された電極群G並びにニッケルメッキが施されたスチール製で有底円筒状の電池缶4を備えている。電極群Gは、電池缶4に収容されている。

【0016】

電極群Gの上側には、捲回中心のほぼ延長線上に正極板1からの電位を集電するためのアルミニウム製の正極集電リード部7が配されている。正極集電リード部7には、正極板1から導出された正極集電リード片5の端部が超音波接合されている。正極集電リード部7の上方には、正極外部端子となる円盤状の電池蓋9が配置されている。

【0017】

電池蓋9は、スチール製の円盤状で中央部が上方に向けて突出した端子板と、アルミニウム製の円環状で中央部にガス排出用の開口が形成された平板とで構成されている。端子板の突出部と平板との間には、円環状の正極端子部11が配されている。正極端子部11は上面および下面がそれぞれ端子板の下面および平板の上面に接触している。正極端子部11の内径は、平板に形成された開口の内径より大きく形成されている。平板の開口の上側には、電池内圧の上昇時に開裂する破裂弁10が開口を塞ぐように配されている。破裂弁10の周縁部は、正極端子部11の内縁部下面と平板とで挟まれている。端子板の周縁部と、平板の周縁部とが固定されている。平板の下面、すなわち、電池蓋9の底面（電極群G側の面）には、正極集電リード部7の上面が抵抗溶接で接合されている。

【0018】

一方、電極群Gの下側には負極板2からの電位を集電するためのニッケル製の負極集電リード部8が配置されている。負極集電リード部8には、負極板2から導出された負極集電リード片6の端部が超音波接合されている。負極集電リード部8は、負極外部端子を兼ねる電池缶4の内底部に抵抗溶接で接合されている。

【0019】

また、電池缶4内には、非水電解液が注液されている。非水電解液には、本例では、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）との体積比1：2の混合有機溶媒中に6フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を1モル／リットルの濃度になるように溶解させたものが用いられている。電池缶4の上部には、電池蓋9がガスケット12を介してカシメ固定されている。このため、リチウムイオン二次電池20の内部は密封されている。

【0020】

電池缶4内に収容された電極群Gは、正極板1と負極板2とが、例えばポリエチレン製の微多孔性のセパレータ3を介して正極板1、負極板2が互いに接触しないように捲回されている。正極集電リード片5と負極集電リード片6とはそれぞれ、電極群Gの互いに反対側の両端面に配されている。電極群Gの外周面全周には、電池缶4との電氣的接触を防止するために絶縁被覆が施されている。

【0021】

正極板1は、正極集電体との両面に、正極活物質を含む正極合材が略均等に塗着されている。リチウムイオン二次電池の正極活物質には従来使用されている種々のリチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。たとえば、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチ

10

20

30

40

50

ウム、マンガ酸リチウムなどの正極活物質のNi、Co、Mnなどの一部を1種あるいはそれ以上の遷移金属で置換して用いることができる。

【0022】

正極活物質合材には、正極活物質以外に、導電材およびバインダ（結着材）を用いる。導電材としては黒鉛などの炭素材料、バインダとしてはポリフッ化ビニリデン（以下、PVDFと略記する。）など、従来使用されているものを適宜使用できる。

【0023】

例えば、正極集電体として厚さ20μmのアルミニウム箔、正極活物質としてリチウム含有遷移金属複酸化物の $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ を用い、正極活物質、黒鉛及びPVDFの配合割合が、90：5：5の重量比に調整された正極合材を両面に塗布して正極を作製する。

10

【0024】

一方、負極板2は、負極集電体の両面に、負極活物質を含む負極合材が略均等に塗着されている。合材の塗工層を形成するには、負極活物質としてのSi合金粒子及び天然黒鉛粒子に加えて、バインダと導電助剤とを溶媒中に分散した負極活物質合材を作製し、これを負極集電体の表面に塗工する。バインダとしては、ポリアミドイミド、ポリイミド若しくはポリアミド等、又はこれらを1種類以上含むものを使用できる。

【0025】

負極活物質としては、天然黒鉛及びSi合金の混合物を用いている。黒鉛は、適宜好ましいものを選択でき、天然黒鉛は安価であって好ましい。

20

【0026】

Si合金は、通常、複数の相が混在する微細構造を有する。言い換えると、Si合金は、ケイ素（Si）の微細な粒子が他の構成元素の各粒子中に分散された状態、又は他の構成元素がSiの各粒子中に分散された状態となっている。他の構成元素は、Al、Ni、Cu、Fe、Ti及びMnのいずれか1種類以上を含むものであればよい。Si合金の作製方法としては、メカニカルアロイ法により機械的に合成する方法、またはSi粒子と他の構成元素との混合物を加熱し、冷却する方法がある。

【0027】

Si合金の組成は、Siと他の構成元素との原子数比で50：50～90：10が望ましい。言い換えると、Si合金中のSiの割合は、原子数比で50～90%であることが望ましい。当該原子数比は、60：40～80：20が更に望ましい。

30

【0028】

（電池組立）

以下、リチウムイオン二次電池20の製造工程について説明する。

【0029】

作製した正極板1と負極板2とを100℃で24時間真空乾燥させ、正極板1と負極板2との間にセパレータ3を挟み込み、これらを捲回することにより、電極群Gを作製する。このとき、正極板1と負極板2とが適切に対向し、かつ、正極集電リード片5と負極集電リード片6とが互いに反対方向に位置するように捲回することが好ましい。

【0030】

40

つぎに、正極集電リード片5の全てを正極集電リード部7に超音波接合し、負極集電リード片6の全てを負極集電リード部8に超音波接合する。その後、電極群Gの周囲に絶縁被覆を施し、正極集電リード部7及び負極集電リード部8が接続された電極群Gを、負極集電リード部8を底側に向けて電池缶4内に挿入する。

【0031】

電極群Gの捲回中心部分に電極棒を通し、負極集電リード部8と電池缶4の内底部とを抵抗溶接した後、正極集電リード部7と電池蓋9とを抵抗溶接で接合する。そして、電池缶4内に非水電解液を注液した後、電池缶4にガasket 12を介して電池蓋9をカシメ固定することにより、電池容量が1Ah級のリチウムイオン二次電池20を完成させる。

【実施例】

50

【0032】

以下、実施例について説明する。

【0033】

負極集電体として厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔を用い、負極活物質、導電助材及びバインダの質量比は、 $93:2:5$ とした負極合材を両面に塗布して負極を作製した。負極活物質は、天然黒鉛及びSi合金の混合物である。天然黒鉛は、X線回折(XRD)の測定をした結果、炭素六角網面層の層間距離 $d(002)$ は 0.335nm であり、結晶子サイズは、六角網面積層方向 $L_c(002)$ が 120nm 以上、炭素六角網面方向 $L_a(110)$ が 110nm 以上であった。Si合金は、組成式 $\text{Si}_{70}\text{Ti}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Al}_{10}$ で表されるものを、Siと他の金属との混合、メカニカルアロイ法により作製した。バインダとしてはポリアミドイミドを用い、導電助材としてはアセチレンブラックを用いた。負極活物質、導電助材及びバインダの質量比は、 $93:2:5$ とした。また、溶媒としてはN-メチルピロリドン(NMP)を用い、その量により粘度調整を行った。

10

【0034】

負極集電体の表面に形成した塗工層を乾燥した後、ロールプレス装置により負極活物質合材層の密度が $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ となるようにロールプレスした。負極活物質合材層の密度は、通常のロールプレスにより到達し得る最大値である。その後、ポリアミドイミドを硬化させるために 250°C で乾燥した。

【0035】

天然黒鉛及びSi合金の混合比、及び負極活物質合材層の塗工量を変更し、種々の負極を作製した。一般に、塗工量が多くなるに従って、容量維持率が低下する一方、塗工量が少ない場合、容量維持率は高くなるが、負極容量が低下する。また、黒鉛の比率を高くするほど塗工量を増やすことが可能であるが、黒鉛の割合が大きくなりすぎると、塗工量はほぼ一定となるため好ましくない。一方、Siの比率を高くするほど、塗工量を減らさねばならず、電極密度が低下する。

20

【0036】

表1は、実施例1～6及び比較例1～5の負極材料を構成する黒鉛及びSi合金の割合並びに負極活物質合材の塗工量を示したものである。

【0037】

【表 1】

表 1

負極材料	黒鉛(質量%)	Si合金(質量%)	塗工量 y (mg/cm ²)
実施例1	30	70	8
実施例2	50	50	13
実施例3	70	30	15
実施例4	90	10	17.5
実施例5	86	14	14
実施例6	80	20	12
比較例1	100	0	18
比較例2	88	12	4.5
比較例3	0	100	3.3
比較例4	0	100	5
比較例5	90	10	18

10

20

【0038】

(負極容量及び容量維持率の測定)

実施例1～6及び比較例1～5の負極容量及びレート特性は、以下のように測定した。

【0039】

作製した負極についてφ16mmのサイズに加工し、対極をLiとして負極容量を測定した。充放電条件は、0.2C相当の電流で電圧5mV、6時間の定電流定電圧充電とした。放電条件は、0.2C相当の放電電流で電圧1.5Vの定電流放電とした。このときの放電容量を負極容量(初期容量)とした。

30

【0040】

負極容量を測定した後、1C放電容量を測定し、レート特性とした。ここで、充電条件は、0.2C相当の電流で電圧5mV、6時間の定電流定電圧充電とした。放電条件は、1C相当の放電電流で電圧1.5Vの定電流放電とした。このときの放電容量を0.2C容量(負極容量)で除し、容量維持率として算出した。

【0041】

ここで、1Cは、1時間で電池容量の充電又は放電が終了する電流値であり、0.2Cは、5時間で電池容量の充電又は放電が終了する電流値である。実施例1～6及び比較例1～5の負極容量及び容量維持率の測定結果を表2に示す。

40

【0042】

【表 2】

表 2

	黒鉛質量/ Si合金質量 x	塗工量 y (mg/cm ²)	負極容量 (mAh)	容量維持率 (%)
実施例1	0.43	8	13.9	70
実施例2	1.00	13	19.6	70
実施例3	2.33	15	17.3	70
実施例4	9.00	17.5	14.6	70
実施例5	6.00	14	13.9	80
実施例6	4.00	12	13.4	80
比較例1	黒鉛のみ	18	12.6	70
比較例2	7.30	4.5	7.2	85
比較例3	Si合金のみ	3.3	5.3	70
比較例4	Si合金のみ	5	13.9	50
比較例5	9.00	18	15.5	55

【0043】

(測定結果の検討)

実施例1～4は、黒鉛質量/Si合金質量xを変化させるとともに、容量維持率が70%となるように塗工量を調整したもの、実施例5及び6は、容量維持率が80%となるように塗工量を調整したものである。実施例1～6は、比較例1と比して容量維持率を維持しながら、負極容量を大きくできる、すなわち12.6mAh以上とすることができた。

【0044】

比較例1は、負極活物質を黒鉛のみ(Si合金を用いない。)とした従来例である。塗工量は、容量維持率が70%となるように調整したものであり、18mg/cm²とした例である。同様に、比較例3は、負極活物質をSi合金のみ(黒鉛を用いない)とし、容量維持率が70%となるように塗工量を3.3mg/cm²に調整した例である。比較例4は、負極活物質をSi合金のみとし、塗工量は、比較例3よりも多い5mg/cm²とした例である。比較例5は、黒鉛/Si合金質量(x)の値が実施例4と等しく、塗工量を実施例4よりも多く、比較例1と同じ18mg/cm²とした例である。比較例2は、黒鉛/Si合金質量(x)の値は7.3とし、塗工量は、容量維持率が高くなるように4.5mg/cm²とした例である。

【0045】

以下、実施例と比較例とをグラフに表して比較し、本発明の望ましい範囲を明らかにする。

【0046】

図2は、容量維持率が70%の場合の混合比と負極容量の関係を示す図である。

【0047】

比較例1は、実用化されている黒鉛負極(Si合金と黒鉛との質量比が0)に対応する例である。実施例1～4のSi合金/黒鉛質量(1/x)が0.1～2.3の範囲で、黒鉛負極の容量維持率を70%に維持しながら負極容量を向上させることができる。この領域外では、黒鉛負極の容量維持率を維持すると、負極容量が低下することとなり好ましくない。したがって、負極活物質の混合比は、黒鉛粒子は30～90質量%、Si合金は1

0～70質量%、黒鉛質量／S i 合金質量（x）を0.43～9.0とする必要がある。特に、S i 合金／黒鉛質量（1／x）が0.5～1.7、黒鉛質量／S i 合金質量（x）が0.6～2.0の範囲で高い負極容量を示し、好ましい。

【0048】

図3に、黒鉛とS i 合金との質量比に対する塗工量を示す。横軸に黒鉛とS i 合金との質量比をとり、縦軸に塗工量をとっている。実施例を◆印で表し、比較例を■印で表している。

【0049】

図3の実線の曲線を構成している実験データは、容量維持率が70%である実施例1～4及び比較例1、一点鎖線の曲線を構成している実験データは、容量維持率が80%である実施例5及び6のものである。これらの曲線は、塗工量の増大につれて容量維持率は低下するとともに、一定の容量維持率を達成するためには、黒鉛の比率が低い場合に塗工量を少なくする必要があることを意味する。

【0050】

塗工量の増大につれて容量維持率は低下するため、高容量維持率を達成するためには塗工量が少ない方が望ましい。塗工量増加によるデメリットを回避するため、塗工量yは比較例1の塗工量（18mg/cm²）未満とする必要がある。一方、塗工量を減らすと容量が低下する。比較例1の場合の容量よりも高容量化するため、少なくとも塗工量yを8mg/cm²以上とする必要がある。

【0051】

特に、容量維持率70%以上を達成するためには、実線の曲線の下側に塗布量を設定することが好ましく、黒鉛とS i 合金との質量比をxとし、塗工量をyとしたとき、この曲線の近似式より、

$$y \leq -4.29x^{-1} + 17.98 \quad \dots \text{式(1)}$$

とすることが好ましい。

【0052】

また、高容量維持率を達成する場合であっても、黒鉛の比率が高い場合には合材重量当たりの容量が低く、黒鉛の比率が低い場合には塗工量が少なく、結果的に負極容量が低下する。実施例1、5、6、4は、負極容量が14mAh近傍で、ほぼ同等の値である。高容量の達成のためには、塗工量がこの直線よりも多くなることが好ましい。当該斜辺の近似式より、高容量達成に望ましい塗工量yは、下記式（2）で表される。

【0053】

$$y \geq 1.11x + 7.5 \quad \dots \text{式(2)}$$

また、同様に、実施例1、5、6、4で形成される斜辺の下側の領域とすることで、高容量が維持されるとともに、高レート特性が達成可能である。上述の通り、当該斜辺の近似式より、高レート特性達成に望ましい塗工量yは、下記式（3）で表される。

【0054】

$$y < 1.11x + 7.5 \quad \dots \text{式(3)}$$

本発明によれば、レート特性を維持しながら塗工量を最大限多くすることができるため、初期容量を向上させることができる。

【0055】

また、上述のとおり、S i 合金を用いた負極の容量維持率を高くすることができるため、負極の容量維持率が正極の容量維持率以上となるような構成とすることにより、放電時に負極の電位が大きく上昇することなく（すなわち、過放電がなく）、負極の電位が銅の溶出する電位である3.3V以上としないため、負極集電体を構成するCuの溶出を抑制することができる。これにより、リチウムイオン二次電池の安全性を向上することができる。

【符号の説明】

【0056】

1：正極板、2：負極板、4：電池缶、9：電池蓋、20：円筒型リチウムイオン二次

10

20

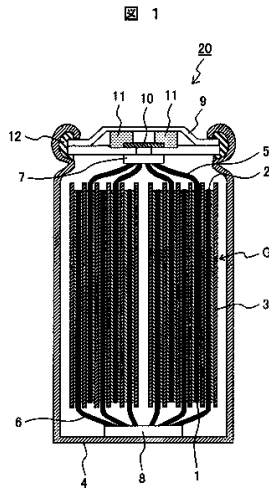
30

40

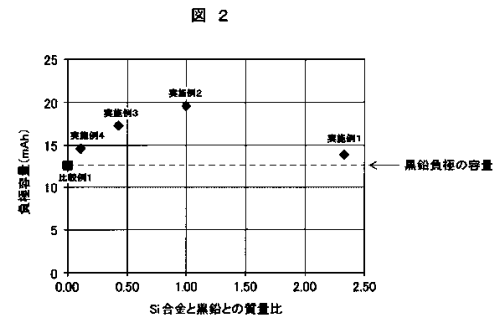
50

電池。

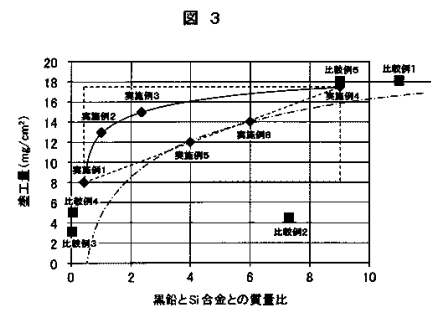
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA08 CA09 CB08 CB11 CB29 DA03
HA01 HA02 HA19