

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3640227号
(P3640227)

(45) 発行日 平成17年4月20日(2005.4.20)

(24) 登録日 平成17年1月28日(2005.1.28)

(51) Int.CI.⁷

F 1

H O 1 M 4/38

H O 1 M 4/38

Z

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

D

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

Z

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-334764

(22) 出願日

平成8年11月29日(1996.11.29)

(65) 公開番号

特開平10-162823

(43) 公開日

平成10年6月19日(1998.6.19)

審査請求日

平成15年11月19日(2003.11.19)

前置審査

(73) 特許権者 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(74) 代理人 100078064

弁理士 三輪 鐵雄

(72) 発明者 川上 章

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立
マクセル株式会社内

(72) 発明者 長井 龍

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立
マクセル株式会社内

審査官 植前 充司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非水二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と負極と非水電解質を有する非水二次電池において、上記負極に、L iと合金を作らない金属とスズとの金属間化合物を用い、かつ上記負極の活物質が、充電により生成するリチウムと合金を作らない金属の骨格構造を持つことを特徴とする非水二次電池。

【請求項 2】

上記金属間化合物が、S nとF eからなる合金またはS nとN iからなる金属間化合物である請求項 1 に記載の非水二次電池。

【請求項 3】

上記金属間化合物のS nの含有比率が 50 モル%以上である請求項 1 または 2 に記載の非水二次電池。 10

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水二次電池に関し、さらに詳しくは、高容量で、かつサイクル特性の優れた非水二次電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

リチウム二次電池に代表される非水二次電池は、高容量で、かつ高電圧、高エネルギー密度であることから、その発展に対して大きな期待が寄せられている。

【0003】

この非水二次電池では、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた有機溶媒系の電解液が用いられ、負極活物質としてリチウムまたはリチウム合金が用いられてきたが、これらの負極活物質による場合、高容量化を期待できるが、充電時のリチウムのデンドライト成長により内部短絡を起こしやすく、そのため、電池特性が低下し、また、安全性に欠けるという問題があった。

【0004】

そこで、リチウムやリチウム合金に代えて、リチウムイオンをドープ・脱ドープすることが可能な活性炭や黒鉛などの炭素材料を負極活物質として用いることが検討されている（特公平4-24831号公報、特公平5-17669号公報など）。10

【0005】

上記黒鉛は、炭素原子6個に対して1個のリチウムイオンを捕らえることができ、これを単位体積当たりの容量で示すと830mA h / m³に相当する。

【0006】

しかし、この黒鉛は、充放電によるリチウムイオンの出入りにより、完全充電（372mA h / g相当のリチウムを含む状態）時には、完全放電（リチウムを含まない状態）時に対して層間距離が約10%拡大し、充電、放電を繰り返すと、この伸び縮みにより結晶が崩壊して特性が劣化する。そのため、黒鉛で500サイクル以上の寿命を得るには、通常250mA h / g（600mA h / m³）以下の範囲内で使用しなければならないという制約があった。20

【0007】

そして、この黒鉛よりも高容量のものとしては低結晶炭素がある。この低結晶炭素は黒鉛に比べて炭素-炭素間の結合距離が約20%大きいので、リチウムの挿入量を多くすることができ、しかも充放電中に格子間隔の伸び縮みがほとんどないので、サイクル寿命も長くなるものと期待されている。

【0008】

しかし、この低結晶炭素は理論上最大1200mA h / g（すなわち、C₂Liの状態）までの高容量が期待できるものの、現実に開発されているものは約800mA h / gのものまでである。

【0009】

また、高容量化が期待できるという観点から、リチウム合金（金属間化合物も含む）を負極活物質として用いることが今なお多く検討されている。その代表的なものはLi-Al合金であり、このLi-Al合金では、金属結合したAl-Al骨格をマトリックスとしてLi-Al合金の形成とLi-Al合金からのLiの離脱を行わせることによって充放電が行われるが、その充放電によって結晶格子間隔が伸び縮みするため、充放電を繰り返すと、Li-Al合金が微粉末化して負極の膨潤や電解液の不必要な吸収を引き起し、特性が劣化するという問題がある。また、このLi-Al合金以外にも、Li-Pb合金、Li-Sb合金などが提案されているが、これらもLi-Al合金と同様の劣化傾向を示す。30

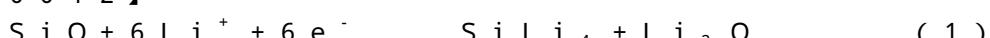
【0010】

また、合金よりもイオン性が高いMg₂Sn、Mg₂SiやSi、Sn、GeなどとLiとの化合物でも同様の劣化が生じ、高容量で、かつ長寿命の負極材料は得られていない。

【0011】

さらに、容量密度を高め、サイクル特性を向上させる目的で金属酸化物を用いる試みもなされている。これは負極の出発原料にSiO₂やSnO₂を用いるものである。この初回の化成反応は下記の式（1）のようになる。

【0012】



【0013】

10

20

30

40

50

すなわち、1モルのSiOに対し、6当量のLi⁺とe⁻(電子)が反応し、活物質となるSiLi₄と充放電反応に寄与しないLi₂Oとが生成する。

【0014】

上記式(1)から明らかなように、化成には6当量のLi⁺とe⁻が必要であるが、そのうち、2当量はLi₂Oの生成に消費される。従って、活物質の生成効率は最大で67%にしかならない。通常は、第2回目からの充放電で、SiLi₄が100%利用されることはないので、初回の充電効率は50%程度にすぎない。

【0015】

化成に使用されるLi⁺は正極のLiCoO₂、LiMn₂O₄などから供給されるので、上記のように不可逆容量が大きい場合は電池容量が小さくなる。

10

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように、Li-Al、Li-Pb、Mg₂Si(Li_x)などは高容量であるが、サイクル特性が悪く、SiOやSnOなどの金属酸化物はサイクル特性は良いが、化成時の不可逆容量が大きく、電池に組んだ時に正極中のリチウムイオンが無駄に使用される。

【0017】

本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、高容量で、かつサイクル特性の優れた非水二次電池を提供することを目的とする。

【0018】

20

【課題を解決するための手段】

本発明は、Sn₂FeやSn₂Niなど、スズ合金の中でも、FeやNiなどのLiと合金化しない金属とSnとの金属間化合物を用い、かつサイクル中もFeやNiなどのリチウムと合金を作らない骨格構造を持たせることにより、化成時の正極のリチウムイオンの利用効率を高め、かつサイクルに伴って生じる活物質(SnLi₄など)の微粉化や凝集によるサイクル劣化を防止し、上記目的を達成したものである。

【0019】

前記式(1)はSiOからSiLi₄が生成する反応であるが、SiとLiとの合金の組成はSiLi₄だけではなく、SiLi₂やSiLiなども含むSiLi_x(0 < x < 5)で存在する。そこで、上記の化成反応の説明にあたっては、その代表的な組成のSiLi₄について例示する。

30

【0020】

シリコン合金としてSi₂Feを例に挙げ、その化成反応を示すと、下記の式(2)のようになる。

【0021】



【0022】

上記式(2)に示すように、1モルのSi₂Feに対して8当量のLi⁺とe⁻が消費され、2モルのSiLi₄と1モルのFeが生成する。電池に有効な活物質はSiLi₄であり、上記式(2)の左辺で消費される8当量のLi⁺はすべて活物質の生成のために使われる。

40

【0023】

前記したSiOやSnOなどの金属酸化物の場合には使用されたLi⁺の1/3が充放電反応に寄与しないLi₂Oの生成に消費されたのと比べて、Si₂Feの場合には使用されたLi⁺のすべてが活物質の生成に使用され、リチウムイオンの利用率が向上する。

【0024】

つぎに、サイクル特性について説明すると、マトリックス(骨格)がFeであるため、従来のLi-Al、Li-Pb、Mg₂Siの時のAlやPb、Mgなどとは異なり、Liと合金を作ないので安定である。

【0025】

50

そのため、充放電サイクルにおいて、活物質の SiLi_4 が微粉化や凝集を起こしても、その変化が微小部分にとどまり、電極全体を変形させることがない。その結果、サイクル特性が劣化せず安定なものになる。

【0026】

【発明の実施の形態】

つぎに、本発明のスズ合金の場合について説明する。本発明において、負極に用いるスズ合金も、FeやNiなどのLiと合金を作らない金属とSnとの金属間化合物であり、その具体例としては、たとえば、 Sn_2Fe 、 Sn_2Ni などが挙げられるが、これらの金属間化合物も、前記 Si_2Fe の場合と同様の効果を期待できる。

【0027】

上記金属間化合物も、その化成反応は、下記の式(3)や式(4)のように、



1モルの Sn_2Fe や Sn_2Ni に対して8当量の Li^+ と e^- が消費され、2モルの SnLi_4 と1モルのFeやNiが生成し、 SnLi_4 は活物質として作用し、FeやNiは充放電サイクル時のマトリックスとして作用する。そして、この化成反応で消費された8当量の Li^+ はすべて活物質(SnLi_4)の生成に使用され、リチウムイオンの利用率が向上し、充放電サイクルにおいてマトリックスとなるFeやNiは、Liと合金を作らないので、サイクル特性が劣化せず安定なものになる。

【0028】

上記スズの金属間化合物において、Snは50モル%以上であることが好ましい。これはシリコン合金の場合と同様に、Snの比率を大きくすることにより反応するLiの量を多くし、容量を大きくすることができるという理由による。

【0029】

本発明において、正極活物質としては、特に限定されることなく各種のものを使用することができるが、特にリチウムコバルト酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケル酸化物（これらは、通常、それぞれ LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などで表すが、これらのLiとCoの比、LiとMnの比、LiとNiの比は化学量論組成からずれている場合が多い）などのリチウム含有遷移金属酸化物が好適に用いられる。

【0030】

そして、正極は、上記正極活物質に、必要に応じて、たとえば、りん(鱗)状黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電助剤と、たとえば、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、エチレンプロピレンジエンターポリマーなどのバインダーを加えて調製した正極合剤を加圧成形するか、あるいはさらに溶剤を加えてペースト状にし、それを金属箔（たとえば、アルミニウム箔、チタン箔、白金箔など）などからなる集電体上に塗布、乾燥する工程を経て作製される。ただし、正極の作製方法は上記例示のものに限定されることはない。

【0031】

負極は、たとえば、上記スズの金属間化合物、あるいは、上記スズの金属間化合物と、りん(鱗)状黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電助剤と、結着剤との混合物を含んだ電極体を作製し、それを電池に組み込み、電池組立後の第1回目の充電時の化成反応によって作製される。ただし、このような電池内での化成反応を経る方法によることなく、あらかじめ電池外で負極としての状態に仕上げておいてよい。そして、この負極の形としては、コイン電池、ボタン形電池の場合は上記組成の負極合剤を加圧成形する工程を経て作製したペレット状のものを用い、円筒型電池や角型電池の場合は上記組成の負極合剤に溶剤などを加えてペースト状に調製し、そのペーストを銅箔やニッケル箔などに塗布し、乾燥する工程を経て作製されるシート状のものを用いることが多い。ただし、負極の作製方法やその形態などは上記例示に限定されるものではない。

【0032】

非水電解質としては、有機溶媒を使用した液状電解質、ポリマー電解質などの固体電解

10

20

30

40

50

質のいずれも使用することができる。上記の液状電解質、すなわち、電解液としては、たとえば1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、ジエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの単独または2種以上の混合溶媒に、たとえばLiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄などの溶質を単独でまたは2種以上を溶解させて調製した有機溶媒系の電解液が用いられる。

【0033】

【実施例】

つぎに、シリコン合金の場合を参考例として挙げて本発明をより具体的に説明する。

10

【0034】

参考例

平均粒径15μmのSi₂Fe粉末100mgを加圧成形して、直径16mmで厚さ0.1mmの円盤状に成形したものを負極に用いた。

【0035】

正極には平均粒径6μmのLiCoO₂粉末200mgにりん状黒鉛10mgとポリテトラフルオロエチレン10mgとを混合し、加圧成形して直径16mmで厚さ1.0mmの円盤状に成形したものを用いた。

【0036】

セパレータとしてはポリエチレン多孔薄膜とポリエチレン不織布とを重ね合わせたものを用い、非水電解質としてはエチレンカーボネートとメチル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調製した液状電解質、すなわち、有機溶媒系の電解液を用い、前記正極と負極との間に上記セパレータを挟み、正極、セパレータ、負極を押さえ、上記電解液中で3mAで20時間充電を行い、以後、放電は3mAで3.0Vまで、充電は3mAで4.2Vまでの定電流充放電を繰り返した。

20

【0037】

比較例1

参考例で用いたSi₂Feに代えてSi粉末50mgを加圧成形して直径16mmで厚さ0.1mmの円盤状に成形したものを負極に用い、それ以外は参考例と同様にし非水二次電池を作製し、参考例と同様の条件で充放電を行った。

30

【0038】

比較例2

参考例で用いたSi₂Feに代えてSiO₂粉末100mgを加圧成形して直径16mmで、厚さ0.2mmの円盤状に成形したものを負極に用い、それ以外は参考例と同様にして非水二次電池を作製し、参考例と同様の条件で充放電を行った。

【0039】

上記参考例と比較例1～2の電池の初回の充電と初回の放電の様子を図1に示す。また、上記参考例と比較例1～2の電池のサイクル特性を図2に示す。

【0040】

図1に示すように、参考例は初回の放電で約60mA hの電気量が充電され、初回の放電で約60mA hの電気量が取り出せる。2回目以降も、図2に示すように充放電量は約60mA hで安定なサイクル特性を示し、サイクル特性が優れていた。

40

【0041】

これに対して、比較例1は初回の充電量が約60mA hで参考例とほぼ同じであるが、放電量は約40mA hと少くなり、以後サイクルを繰り返すと、図2に示すように容量が極端に少なくなる。これは、負極中でSi-Li₂が微粉化して行くためであると考えられる。

【0042】

また、比較例2は初回の充電量が約60mA hで参考例とほぼ同じであるが、初回の放電量は約40mA hと参考例の約60mA hに比べて少なかった。ただし、2回目以降は

50

、図2に示すように充放電量が約40mA hで安定していた。比較例1の場合は SiLi_2 の微粉化でサイクル劣化が起こったが、比較例2の場合は初回の充電で Li_2O が生成し、この Li_2O がサイクル特性に良い影響を与え、サイクル劣化を抑制したことによるものと推定される。

【0043】

上記のように、参考例が高容量であったのは、初回の充電で SiLi_x とFeが生成し、Feの生成に電気を使わなくてよいため、約60mA hを充電することができ、かつ約60mA hを放電することができたものと推定される。

【0044】

また、参考例のサイクル劣化が生じなかつたのは、比較例2において生成した Li_2O のする作用をFeが行い、 SiLi_x が微粉化しても、電池の充放電特性に悪影響が及ぶのを防止したためであると考えられる。10

【0045】

【発明の効果】

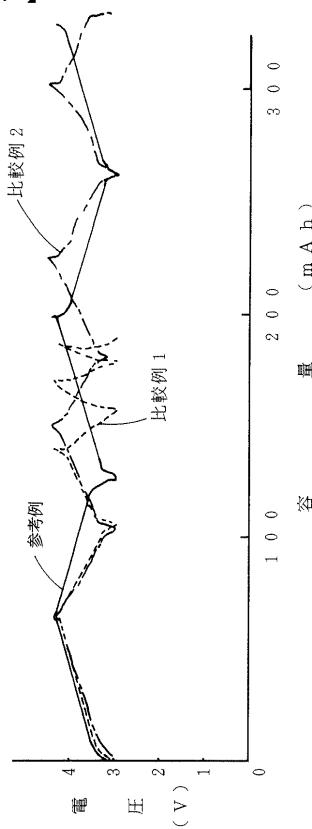
以上説明したように、本発明によれば、高容量で、かつサイクル特性の優れた非水二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

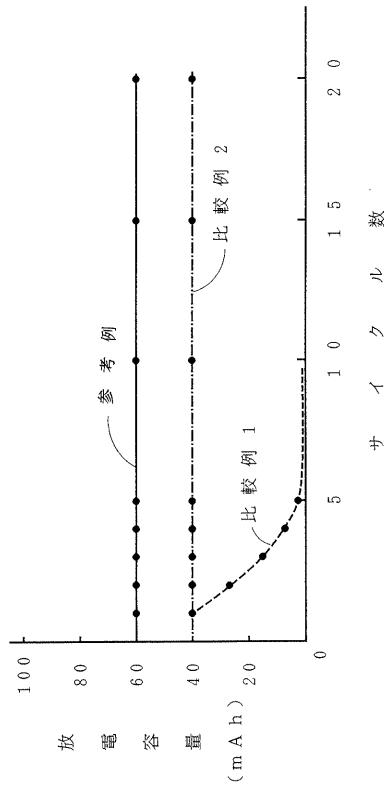
【図1】 参考例と比較例1～2の電池の初回の充放電挙動を示す図である。

【図2】 参考例と比較例1～2の電池のサイクル特性を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平03-285259(JP,A)
特開平04-355052(JP,A)
特開平06-318454(JP,A)
特開平06-325764(JP,A)
特開平07-130358(JP,A)
特開平07-296811(JP,A)
特開平08-050922(JP,A)
特開平10-092414(JP,A)
特開昭59-163755(JP,A)
特開昭60-086759(JP,A)
特開昭60-131776(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01M 4/38

H01M 4/02

H01M 10/40