

(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2017-174523

(P2017-174523A)

(43) 公開日 平成29年9月28日 (2017.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0587 (2010.01)	HO 1 M 10/0587	5 H O 2 1
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 2 9
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	5 H O 4 3
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	5 H O 5 0
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-56392 (P2016-56392)
 (22) 出願日 平成28年3月22日 (2016.3.22)

(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
 (74) 代理人 110000350
 ポレール特許業務法人
 (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 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
 Fターム (参考) 5H021 CC17 EE04 HH03

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

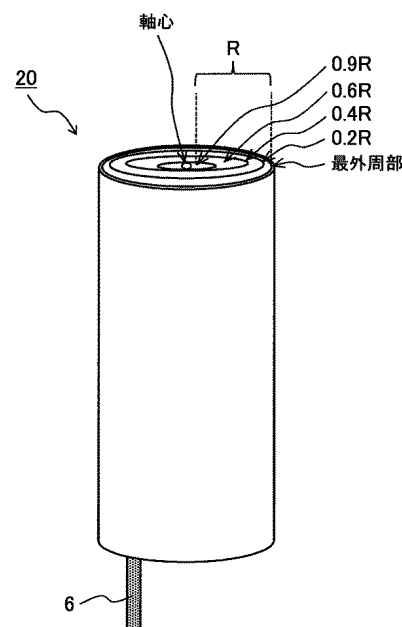
(57) 【要約】

【課題】 S i を含む活物質を有する負極を用い、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池において、短絡を防止し、寿命を長くする。

【解決手段】 正極集電体の表面に正極合剤層を設けた正極と、負極集電体の表面に負極合剤層を設けた負極と、正極と負極との間に挟み込まれたセパレータと、を有し、これらを捲回して形成された捲回群を含むリチウムイオン二次電池であって、負極合剤層は、負極活物質として S i 合金を含み、正極は、正極合剤層を設けていない正極合剤未塗布部を有し、正極合剤未塗布部は、捲回群における中心軸から最外周部までの距離を R としたとき、当該中心軸から最外周部側に向かって $R/2$ 以上の位置に配置され、正極合剤未塗布部には、正極集電リードが付設され、正極集電リードと負極合剤層との間には、セパレータが挟まれている。

【選択図】 図 2

図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極集電体の表面に正極合剤層を設けた正極と、
負極集電体の表面に負極合剤層を設けた負極と、
前記正極と前記負極との間に挟み込まれたセパレータと、を有し、
これらを捲回して形成された捲回群を含むリチウムイオン二次電池において、
前記負極合剤層は、負極活物質として S i 合金を含み、
前記正極は、前記正極合剤層を設けていない正極合剤未塗布部を有し、
前記正極合剤未塗布部は、前記捲回群における中心軸から最外周部までの距離を R としたとき、前記中心軸から前記最外周部側に向かって $R/2$ 以上の位置に配置され、
前記正極合剤未塗布部には、正極集電リードが付設され、
前記正極集電リードと前記負極合剤層との間には、前記セパレータが挟まれている、リチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池であって、
前記負極活物質の硬さは、10 GPa 以上 20 GPa 以下である、リチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池であって、
前記 S i 合金は、S i と、Al、Ni、Cu、Fe、Ti 及び Mn からなる群から選択された 1 種類以上の異種金属元素と、を含み、
前記 S i と前記異種金属元素の質量比は、50 : 50 ~ 90 : 10 である、リチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池であって、
負極は、対極 Li 基準で 0 V から 1.5 V までの範囲における放電容量が 600 Ah / kg 以上 1000 Ah / kg 以下である、リチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池であって、
前記負極合剤層は、前記 S i 合金と黒鉛とを含み、前記 S i 合金と前記黒鉛との質量比は、20 : 80 以上 70 : 30 以下である、リチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池であって、
前記セパレータは、ポリエチレン及びポリプロピレンのうち少なくともいずれかを含む、リチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池であって、
前記セパレータの厚さは、15 μ m 以上 25 μ m 以下である、リチウムイオン二次電池。

【請求項 8】

請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池であって、
前記正極集電リードは、アルミニウム合金で形成され、
前記正極集電リードの厚さは、0.05 mm 以上 2 mm 以下である、リチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池であって、
前記正極集電リードの位置における充電時の内圧は、1000 kPa 未満である、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【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】

地球温暖化や枯渇燃料の問題から、電気自動車（EV）が各自動車メーカーで開発され、その電源として高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が求められている。

【0003】

一般に、リチウムイオン二次電池は、正極、負極及びセパレータで構成されている。セパレータは、ポリエチレンやポリプロピレンなどの多孔体樹脂で構成され、正極と負極とを絶縁するとともにリチウムイオンのみを通す機能を有する。また、負極に関しては、近年、高エネルギー密度化のために、Siを含む活物質が期待されている。

10

【0004】

しかしながら、純Siだけでは、充放電に伴う体積変化が大きい。

【0005】

そこで、 SiO_2 の中にSiを閉じ込めた SiO_x や、TiやFeなどの金属材料中にSiを閉じ込めたSi合金などを用いることにより、充放電に伴う体積変化を抑制し、剥離しにくくすることで長寿命化が可能である。

【0006】

特許文献1には、 SiO_x ($1.77 \leq x \leq 1.90$)と、炭素質材料を原材料とするリチウムイオンの吸脱着可能な導電性物質とからなる、蓄電デバイス用複合体が開示されている。

20

【0007】

特許文献2には、集電体の表面に、炭素材料と、リチウムと合金化可能な金属であるシリコンおよび／またはスズと、を含有する金属含有層を有し、該金属含有層の上に炭素材料層を有する、リチウムイオン二次電池用負極が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特許第5058494号公報

【特許文献2】特開2006-59704号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

SiO_x やSi合金であっても、黒鉛などの炭素に比べると、依然として膨張量は大きい状況であり、純Siは黒鉛の約4倍、 SiO_x やSi合金は黒鉛の約1.5倍となっている。

【0010】

また、電池における膨張収縮に伴うもう一つの問題点は、安全性に関するものである。負極の膨張に伴い、電極、セパレータ等の位置がずれ、正極と負極との短絡が生じることが考えられている。

40

【0011】

本発明者は、これ以外にも短絡要因があることを見出した。具体的には、負極活物質として用いられているSi合金などの硬い材料が、一般に用いられている樹脂セパレータを圧迫し、短絡を生ずることを経験的に見つけた。

【0012】

本発明の目的は、Siを含む活物質を有する負極を用い、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池において、短絡を防止し、寿命を長くすることにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極集電体の表面に正極合剤層を設けた正極と、

50

負極集電体の表面に負極合剤層を設けた負極と、正極と負極との間に挟み込まれたセパレータと、を有し、これらを捲回して形成された捲回群を含み、負極合剤層は、負極活物質として Si 合金を含み、正極は、正極合剤層を設けていない正極合剤未塗布部を有し、正極合剤未塗布部は、捲回群における中心軸から最外周部までの距離を R としたとき、当該中心軸から最外周部側に向かって $R/2$ 以上の位置に配置され、正極合剤未塗布部には、正極集電リードが付設され、正極集電リードと負極合剤層との間には、セパレータが挟まれている。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、Si を含む活物質を有する負極を用い、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池において、短絡を防止し、寿命を長くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明のリード付き正極の一部を示す模式図である。

【図2】捲回群における正極リードの設置位置を示す概略斜視図である。

【図3】リチウムイオン二次電池を示す断面図である。

【図4】リチウムイオン二次電池の短絡箇所を示す模式図である。

【図5】実際に短絡した部分のセパレータの写真である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明者は、電極、セパレータ等の位置のずれ以外にも短絡要因があることを見出した。具体的には、負極活物質として用いられている Si 合金などの硬い材料が、一般に用いられている樹脂セパレータを圧迫し、短絡を生ずることを経験的に見つけた。

【0017】

さらに、本発明者は、これらの対策のために、ある硬さ以上の Si を含む活物質と電池構造との相関を規定することで、短絡抑制が可能であることを見出した。

【0018】

以下、実施例及び比較例を用いて、本発明について説明する。ただし、本発明は、以下に述べる実施例に限定されるものではない。

【0019】

(実施例及び比較例)

(セルの仕様)

表1は、実施例及び比較例の負極とセルの仕様および負極の特性を示したものである。本表に示す実施例及び比較例においては、幅5mm、厚さ0.05mmの正極集電リードを用い、セパレータの厚さが15μmのものを用了。

【0020】

本表には、実施例1～7及び比較例1～9について、Si を含む活物質の種類、これと黒鉛との混合比率、負極の放電容量、負極活物質の硬さ、及び正極集電リードの位置を示している。

【0021】

実施例1～3は、Si を含む活物質として $Si_{70}Ti_{15}Fe_{15}$ を用い、これと黒鉛とを質量基準で50:50の比率で混合したものを用了。実施例1～3はそれぞれ、最外周部、0.2R、0.4Rの位置に正極リードを有する電池特性である。

【0022】

実施例4及び5は、Si を含む活物質を実施例1～3とは異なる物質に変えた場合である。

【0023】

実施例6及び7は、黒鉛の混合比率を実施例1～3とは異なるものとした場合である。

【0024】

比較例1及び2は、正極リードの位置を、それぞれ、0.6R、0.9Rとし、軸心寄

りとしたものである。

【0025】

比較例3は、Siを含む活物質と黒鉛との混合比率を80：20に増やした場合である。

【0026】

比較例4及び7は、Siを含む活物質を含まない場合である。

【0027】

比較例5及び8は、Siを含む活物質としてSiOを用いた場合である。

【0028】

比較例6及び9は、Siを含む活物質として純Siを用いた場合である。

【0029】

【表1】

表 1

項目	Siを含む活物質	Siを含む活物質：黒鉛の比	負極の 放電容量 (Ah/kg)	活物質の 硬さ (GPa)	正極リードの 位置
実施例1	Si ₇₀ Ti ₁₅ Fe ₁₅	50:50	800	15	最外周部
実施例2	Si ₇₀ Ti ₁₅ Fe ₁₅	50:50	800	15	0.2R
実施例3	Si ₇₀ Ti ₁₅ Fe ₁₅	50:50	800	15	0.4R
実施例4	Si ₇₀ Cu ₃₀	50:50	800	10	最外周部
実施例5	Si ₇₀ Ti ₃₀	50:50	800	20	最外周部
実施例6	Si ₇₀ Ti ₁₅ Fe ₁₅	20:80	600	15	最外周部
実施例7	Si ₇₀ Ti ₁₅ Fe ₁₅	70:30	1000	15	最外周部
比較例1	Si ₇₀ Ti ₁₅ Fe ₁₅	50:50	800	15	0.6R
比較例2	Si ₇₀ Ti ₁₅ Fe ₁₅	50:50	800	15	0.9R
比較例3	Si ₇₀ Ti ₁₅ Fe ₁₅	80:20	1100	15	最外周部
比較例4	無	0:100	360	0.2	最外周部
比較例5	SiO	50:50	750	8	最外周部
比較例6	Si	50:50	600	11	最外周部
比較例7	無	0:100	360	0.2	0.9R
比較例8	SiO	50:50	750	8	0.9R
比較例9	Si	50:50	600	11	0.9R

【0030】

正極活物質には、全てLiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}を用いた。本発明における正極活物質は、リチウム遷移金属酸化物など、リチウムイオン二次電池に用いることができるものであれば問わない。

【0031】

負極活物質には、Siを含む活物質として、純Si、SiO又はSi合金を用い、それぞれ、黒鉛と混合して負極に用いた。なお、混合比率を変えることで、放電容量を変えた。

【0032】

なお、S i 合金は、通常、金属ケイ素 (S i) の微細な粒子が他の金属元素の各粒子中に分散された状態、または他の金属元素が S i の各粒子中に分散された状態となっている。他の金属元素は、A l、N i、C u、F e、T i 及び M n のうちいずれか 1 種類以上を含むものであれば構わない。S i 合金の作製は、メカニカルアロイ法による機械的な合成、または S i 粒子と他の金属元素との混合物の加熱及び冷却により行うことができる。今回は、前者のものをを用いた。

【0033】

S i 合金の組成は、S i と他の金属元素との原子比率が 70 : 30 のものをを用いたが、本発明においては、当該原子比率は 50 : 50 ~ 90 : 10 であることが望ましく、60 : 40 ~ 80 : 20 であれば更に望ましい。今回は、70 : 30 として、S i₇₀T i₁₅F e₁₅ および S i₇₀T i₃₀ をを用いた。

10

【0034】

S i O は、S i O_x (0.5 ≤ x ≤ 1.5) の範囲であればかまわないし、S i、S i O 及び S i 合金はいずれも、カーボンコートしてあっても構わない。今回は、S i、S i O 及び S i 合金について、10 nm 程度の厚さでカーボンコートしたものをを用いた。

【0035】

負極のバインダは、S i 合金又は S i O を含む負極の場合はポリアミドイミドを用い、黒鉛のみの負極の場合はスチレン・ブタジエンゴム (S B R) をを用いた。バインダは、ポリイミドやポリアミド、またはこれらを混合したものであってもかまわないし、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) や S B R など、他のバインダとの混合バインダであってもかま

20

【0036】

セパレータは、2 層のポリプロピレンの間にポリエチレン 1 層を挟み込んだ 3 層構造のものであって、厚さが 15 μm 及び 25 μm の 2 種類を用いた。後述するが、試験結果はそれぞれ表 2、表 3 に示している。

【0037】

電解液には、電解質として L i P F₆ を用い、エチレンカーボネート (E C) とエチルメチルカーボネート (E M C) とを体積基準で 1 : 3 の比率で混合して調製した溶媒に溶かし、L i P F₆ の濃度を 1 M としたものをを用いた。

【0038】

このほか、電解液としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、メチルアセテート、エチルアセテート、メチルプロピオネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、3-メチルテトラヒドロフラン、1, 2-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、2-メチル-1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン等より選ばれた 1 種類以上の非水溶媒に、例えば、L i P F₆、L i B F₄、L i C l O₄、L i N (C₂F₅S O₂)₂ 等より選ばれた 1 種以上のリチウム塩を溶解した有機電解液、あるいはリチウムイオンの伝導性を有する固体電解質、ゲル状電解質、熔融塩など

30

40

【0039】

(負極の作製)

負極は、負極合剤スラリーを作製した後、集電箔の上に塗工し、プレスすることで作製した。負極スラリーは、前述の負極活物質とバインダ以外に、アセチレンブラックを導電材として用い、その質量比率は順に 92 : 5 : 3 で作製し、固形分比が 70 % 以上 90 % 以内となるように、溶媒の N-メチル-2-ピロリドン (N M P) を混合しながら、スラリーを作製した。

【0040】

黒鉛のみの負極については、黒鉛、S B R 及びカルボキシメチルセルロース (C M C)

50

の質量比 98 : 1 : 1 で作製し、溶媒には水を用いた。なお、本発明における粘度の値は 0.5 rpm で 600 秒目の値をさす。また、スラリー作製は、プラネタリミキサを用いた。

【0041】

得られた負極スラリーを用いて、銅箔上に卓上コンマコートで塗工した。塗工量は、正極の塗工量 240 g/m^2 を用いた際に正極と負極との容量比が 1.0 になるように、それぞれ負極塗工量を調節した。乾燥温度は、 100°C の乾燥炉を通して 1 次乾燥した。なお、本電極は、 300°C で 1 h 真空乾燥（二次乾燥）し、ロールプレスで密度を調整した。黒鉛のみの負極については、二次乾燥をせず、ロールプレスした。いずれも密度は、電極の空孔が 20 ~ 40 % 程度となるようにプレスし、黒鉛、Si 又は SiO を含む負極は密度 1.4 g/cm^3 で作製し、Si 合金を含む負極は密度 2.3 g/cm^3 程度で作製した。

10

【0042】

（負極の放電容量及び硬さ）

単極 Li 金属を用いた際の 10 mA h 級モデルセルを作製し、対極 Li 基準で、下限電圧 0.01 V で、0.1 CA の定電流充電、2 時間の定電圧充電を行い、15 分間休止後、上限電圧 1.5 V まで、0.1 CA の定電流放電を行い、この際の放電電流値 (A) $\times$ 放電時間 (h) $\div$ 活物質質量 (kg) から、放電容量 (A h/kg) を算出した。

【0043】

本発明においては、負極の放電容量が 600 A h/kg 以上 1000 A h/kg 以下であることが望ましい。負極の放電容量が 600 A h/kg 未満の場合、膨張量が少ないため、短絡は生じにくく、 1000 A h/kg 超過の場合、電池のサイクル寿命が著しく短くなるため、電池として利用しにくい。さらに、 600 A h/kg 未満の場合、高エネルギー密度化への寄与が小さい。

20

【0044】

負極活物質の硬さは、ナノインデンテーション法にて測定した。装置は、Keysight Technologies 社製 Nano Indenter XP/DCM を用いた。押し込み深さ 200 nm で、Si を含む活物質の 10 個の粒子の平均値を算出した。本発明においては、負極活物質の硬さは、 10 GPa 以上 20 GPa 以下とする。 10 GPa 未満の場合は短絡が生じないため、 10 GPa 以上が本発明の範囲であり、 20 GPa を超える材料は実施していないため、 20 GPa 以下とした。

30

【0045】

（セルの作製）

図 1 は、作製したリード付き正極の一部を示したものである。

【0046】

本図において、正極 1 は、アルミニウム箔で形成された正極集電体と、正極集電体の表面に塗工された正極合剤と、で構成されている。そして、正極 1 は、正極合剤を塗工してある塗工部 13 と、正極合剤を塗工していない未塗工部 14 と、を有する。未塗工部 14 は、アルミニウム箔が露出している。この未塗工部 14 には、アルミニウム合金製の正極集電リード 15 が超音波溶接により固定されている。なお、ここでは、溶接方法として超音波溶接を用いたが、集電リードの固定方法は、これに限定されるものではなく、他の方法を用いてもよい。

40

【0047】

後述の試験においては、正極集電リード 15 は、幅を 5 mm とし、厚さは 0.05 mm および 2 mm の 2 種類とした。なお、正極集電リード 15 の標準的な幅は、 5 mm である。

【0048】

リード片の位置は、捲回した後に突出する場所が変わるように間欠塗工し、リード片の位置を調整した。このことについては、図 2 を用いて説明する。

【0049】

50

図 2 は、捲回群における正極リードの設置位置を示す概略斜視図である。

【0050】

本図においては、正極、負極及びセパレータで構成された捲回群 20 と、負極集電リード片 6 と、を示している。捲回群 20 は、正極、負極及びセパレータを重ね合わせ、さらに、円筒形状に巻いて形成したものである。

【0051】

本図に示すように、円筒形状の捲回群 20 の中心が軸心である。軸心と円筒形状の捲回群 20 の最外周部との間の距離、すなわち半径を R としている。そして、最外周部から軸心に向かう方向において、最外周部を起点とした場合の距離を $0.2R$ 、 $0.4R$ 、 $0.6R$ 、 $0.9R$ と表している。後述のとおり、これらの距離及び最外周部 ($R=0$) のそれぞれに対応する部位に正極リードを付設したものを作製した。

10

【0052】

ここで、正極及び負極の詳細について説明する。

【0053】

正極は、正極集電箔の両面に正極合剤層を形成した構成を有する。正極集電箔は、アルミニウム箔である。正極合剤は、正極活物質である $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$ と、導電材である炭素材料と、バインダ（結着材）であるポリフッ化ビニリデン（以下、P V D F と略記する。）と、混合したものである。その質量比率は、正極活物質、導電材、バインダの順に $90:5:5$ とした。合剤の塗工量は、 240 g/m^2 とした。

【0054】

アルミニウム箔に正極合剤を塗工する際には、N-メチル-2-ピロリドンを分散溶媒として用い、これを混合して粘度を調整した。このとき、アルミニウム箔の一部に正極合剤が塗工されない正極未塗工部を形成した。すなわち、正極未塗工部では、アルミニウム箔が露出した状態とした。正極は、乾燥後、ロールプレスで密度を調整した。今回は、密度を 3.5 g/cm^3 とした。

20

【0055】

一方、負極は、上記の（負極の作製）で作製したものをを用いた。なお、正極同様、加工の際に、銅箔の一部に負極活物質合剤の塗工されない負極未塗工部を形成した。

【0056】

このようにして作製した正極と負極とをセパレータを介して捲回し、電池缶に挿入した。

30

【0057】

なお、図 2 に示す捲回群 20 の軸心は、セパレータ 1 周巻きを軸心としたものと、直径 2 mm の S U S 鋼の軸心との 2 種類を用いて試験を行った。

【0058】

後述するが、表 2 は、セパレータ 1 周巻きを軸心として用いた場合の試験結果であり、表 5 は、直径 2 mm の S U S 鋼の軸心を用いた場合の試験結果である。

【0059】

なお、セパレータ 1 周巻きの軸心の場合は、捲回を開始する際に、セパレータを 1 周半巻いてから、負極を挿入し、その後、正極を挿入して、作製した。一方、S U S 鋼の軸心は、セパレータを半周巻いてから負極を挿入し、その後、正極を挿入して、作製した。

40

【0060】

本図のような円筒形状の電池の場合、負極の膨張に伴う体積変化により、捲回群を構成する正極、負極及びセパレータのシートが受ける張力は、軸心に近いほど大きい。このことは、円柱の表面積の変化分が半径の変化分に比例するのに対し、円柱の体積の変化分が半径自体に比例することから、理論的に把握することができる。

【0061】

セパレータは、負極の膨張により、張力を受けるとともに、負極活物質などから圧力を受け、セパレータの一部が破損して、負極と正極との短絡が生じると考えられる。

【0062】

50

図 3 は、作製したリチウムイオン二次電池を示す断面図である。

【0063】

本図において、リチウムイオン二次電池 100（1Ah 級の電池（以下「セル」ともいう。））は、捲回群 20 を電池缶 4 に入れ、電池蓋 9 により封口することにより作製した。

【0064】

捲回群 20 は、正極 1 と、負極 2 と、セパレータ 3 と、で構成されている。正極 1 には、正極集電リード片 5（アルミニウム製）が接続されている。正極集電リード片 5 は、正極集電リード部 7（アルミニウム製）に超音波溶接により接続されている。正極集電リード部 7 は、正極端子部 11 に接続されている。正極端子部 11 は、抵抗溶接により電池蓋 9 に接続されている。

10

【0065】

一方、負極 2 には、負極集電リード片 6 が接続されている。負極集電リード片 6 は、負極 2 の複数箇所に付設されている。複数の負極集電リード片 6 は、負極集電リード部 8（ニッケル製）に集めて超音波溶接され、負極集電リード部 8 は、電池缶 4 の底部に溶接されている。電池蓋 9 は、電池缶 4 のカシメをすることにより封口されている。

【0066】

電池缶 4 には、電解液（EC と EMC とを体積基準で 1：3 の比率で混合して調製した溶媒に、溶質の LiPF_6 の濃度が 1M となるように溶解した液）が封入されている。

【0067】

電池缶 4 の上端と電池蓋 9 との間には、ガスケット 12 が挟み込まれている。なお、正極集電リード部 7 と正極端子部 11 との間には、破裂弁 10 が設けてある。

20

【0068】

（セルの短絡率及びセルの特性）

作製したセルを用いて、電圧 4.2V、電流 1/3CA の定電流充電後、2 時間定電圧充電をした。放電は電圧 2.0V、電流 1/3CA で定電流放電をした。これを 3 サイクル行い、電圧 3.7V、電流 1/3CA の定電流充電後、2 時間定電圧充電をし、1 週間放置し、放置後に、3.4V 以下となっていたものを短絡と定義し、6 セル中の短絡本数を短絡発生率（以下「短絡率」ともいう。）として算出した。

【0069】

その後、エネルギー密度を算出するために、電圧 4.2V、電流 1/3CA の定電流充電後、2 時間定電圧充電をした。放電は、電圧 2.0V、電流 1/3CA で定電流放電をし、放電容量（Ah）及び平均電圧（V）からエネルギー（Wh）を算出し、セル質量との商からエネルギー密度（Wh/kg）を算出した。さらに、上記の充放電条件を 100 サイクル実施した際の 100 サイクル目の容量と 1 サイクル目の容量との商から、容量維持率（以下「サイクル特性」ともいう。）を算出した。

30

【0070】

表 2 は、電池特性試験の結果を示したものである。本表に示す試験においては、幅 5mm、厚さ 0.05mm の正極集電リードを用い、セパレータは、厚さが 15μm のものを用いた。

40

【0071】

本表には、実施例 1～7 及び比較例 1～9 について、短絡率、エネルギー密度及び容量維持率を示している。

【0072】

【表 2】

表 2

項目	セル短絡率 (%)	セルエネルギー密度 (Wh/kg)	セル容量維持率 (%)
実施例1	0%	250Wh/kg	80%
実施例2	0%	250Wh/kg	80%
実施例3	0%	250Wh/kg	80%
実施例4	0%	250Wh/kg	80%
実施例5	0%	250Wh/kg	80%
実施例6	0%	220Wh/kg	90%
実施例7	0%	270Wh/kg	60%
比較例1	100%	測定不可	測定不可
比較例2	100%	測定不可	測定不可
比較例3	0%	280Wh/kg	20%
比較例4	0%	200Wh/kg	90%
比較例5	0%	220Wh/kg	80%
比較例6	50%	200Wh/kg	10%
比較例7	0%	200Wh/kg	90%
比較例8	0%	220Wh/kg	80%
比較例9	50%	200Wh/kg	10%

【0073】

実施例1～3は、いずれも短絡率は0%であり、短絡しにくく、高エネルギー密度かつ高サイクル特性であることがわかる。

【0074】

実施例4及び5についても、短絡しにくく、高エネルギー密度かつ高サイクル特性であることがわかる。

【0075】

実施例6においては、負極の放電容量が実施例1～3に比べ低下しているが、600Ah/kgであり、比較的エネルギー密度も高いといえる。また、サイクル特性は、90%であり、優れている。

【0076】

実施例7においては、負極の放電容量は1000Ah/kgであり、エネルギー密度が高いといえる。また、サイクル特性は、60%であり、比較的優れている。

【0077】

比較例1及び2においては、充電による負極の膨張の際に正極リードが圧迫され、短絡を引き起こした。短絡率は、100%であった。

【0078】

図4は、電池の短絡箇所を示したものである。

【0079】

本図においては、正極1と負極2との間にセパレータ3が配置されている。正極1は、

正極合剤を塗工してある塗工部 1 3（正極合材層）と、正極合剤を塗工していない未塗工部 1 4（正極未塗工部）と、を有する。未塗工部 1 4 には、正極集電リード 1 5 が固定されている。一方、負極 2 は、負極集電体の表面に負極合剤層 1 6 を設けた構成を有する。未塗工部 1 4 及び正極集電リード 1 5 には、セパレータ 3 が接している。さらに、セパレータ 3 には、負極 2 が重ねられている。

【0080】

正極 1 に付設されている正極集電リード 1 5 と、セパレータ 3 と、負極 2 と、が重なった部分には、負極活物質の膨張による力がかかり、短絡が生じやすい。

【0081】

図 5 は、実際に短絡した部分のセパレータの写真である。

10

【0082】

本図に示すように、正極の集電リードが接していた部位には、正極集電リードの形状の焦げ跡が観察できる。

【0083】

実施例 1～3 と比較例 1 及び 2 との圧迫量、つまり、充電時における内圧を比較した。具体的には、捲回群内の各正極リード部分に内圧センサを挟み込んでそれぞれ別々の電池を試作し、内圧を測定した。

【0084】

その結果、実施例 1～3 の場合、充電時に約 500～600 kPa 前後であることを確認した。一方、比較例 1 及び 2 の場合、1000～1500 kPa であった。つまり、0.4 R と 0.6 R との間は内圧の差が大きくなり、本発明における硬さの負極を用いた場合、最外周部から 0.4 R 以内が短絡しにくいことがわかった。特に、最も内圧の低かった最外周部に正極リードを設けた方が最も短絡しにくいため、好ましい。

20

【0085】

比較例 3 は、Si を含む活物質を増やした際の特性であり、1100 Ah/kg 以上となる場合、膨張が大きいため、サイクル特性が著しく劣化して、電池として利用しにくい。

【0086】

比較例 4 及び 7 は、正極リードの位置を変えた黒鉛負極を用いた電池特性であり、短絡とサイクル特性に問題はないが、エネルギー密度が低いデメリットがある。

30

【0087】

比較例 5 及び 8 は、正極リードの位置を変えた SiO 混合黒鉛負極を用いた電池特性であり、こちらも短絡とサイクル特性に大きな問題はないが、Si 合金の電極密度 2.3 g/cm^3 に比べ、電極密度が 1.4 g/cm^3 と低いことや、Si 合金の不可逆容量 8% に比べ、不可逆容量が 16% と大きいため、エネルギー密度が低いデメリットがある。なお、SiO は、粒子が比較的軟らかいため、Si 合金と同じ膨張率であっても短絡しにくいことがわかった。

【0088】

比較例 6 及び 9 は、リード位置を変えた純 Si 混合黒鉛負極を用いた電池特性である。こちらは、純 Si の影響で、短絡が生じやすい傾向がある。また、膨張収缩量も著しく大きいため、初期から容量が得られず、エネルギー密度が低く、サイクル特性も低いというデメリットがある。実際に電池を解体調査した結果、初期から負極合材層の剥離が確認された。

40

【0089】

次に、セパレータの厚さ、正極リードの厚さ、又は軸心の構成を変更した場合について検討した結果を説明する。

【0090】

いずれにおいても、表 2 と同じ結果が得られており、本発明においては、正極集電リードの厚さは 0.05 mm 以上 2 mm 以下であり、軸心は有無にかかわらず、セパレータも厚さが $15 \mu\text{m}$ 以上 $25 \mu\text{m}$ 以下であれば同様の結果が得られることがわかった。

50

【0091】

表3は、厚さ25 μ mのセパレータを用いた場合の電池特性試験の結果を示したものである。すなわち、本表に示す試験においては、幅5mm、厚さ0.05mmの正極集電リードを用い、セパレータは、厚さが25 μ mのものをを用いた。

【0092】

本表には、実施例11～17及び比較例11～19について、短絡率、エネルギー密度及び容量維持率を示している。ここで、Siを含む活物質の種類、これと黒鉛との混合比率、負極の放電容量、負極活物質の硬さ、及び正極集電リードの位置に関しては、実施例11～17及び比較例11～19はそれぞれ、表1に示す実施例1～7及び比較例1～9に対応するものを用いている。例えば、実施例11は、セパレータの厚さ以外は、実施例1と同様の構成を有するものである。そして、比較例11は、セパレータの厚さ以外は、比較例1と同様の構成を有するものである。

【0093】

【表3】

表 3

項目	セル短絡率 (%)	セルエネルギー密度 (Wh/kg)	セル容量維持率 (%)
実施例11	0%	250Wh/kg	80%
実施例12	0%	250Wh/kg	80%
実施例13	0%	250Wh/kg	80%
実施例14	0%	250Wh/kg	80%
実施例15	0%	250Wh/kg	80%
実施例16	0%	220Wh/kg	90%
実施例17	0%	270Wh/kg	60%
比較例11	100%	測定不可	測定不可
比較例12	100%	測定不可	測定不可
比較例13	0%	280Wh/kg	20%
比較例14	0%	200Wh/kg	90%
比較例15	0%	220Wh/kg	80%
比較例16	50%	200Wh/kg	10%
比較例17	0%	200Wh/kg	90%
比較例18	0%	220Wh/kg	80%
比較例19	50%	200Wh/kg	10%

【0094】

表4は、正極集電リードの厚さが2mmの場合の試験結果を示したものである。すなわち、本表に示す試験においては、幅5mm、厚さ2mmの正極集電リードを用い、セパレータは、厚さが15 μ mのものをを用いた。

【0095】

本表には、実施例21～27及び比較例21～29について、短絡率、エネルギー密度及び容量維持率を示している。ここで、Siを含む活物質の種類、これと黒鉛との混合比

率、負極の放電容量、負極活物質の硬さ、及び正極集電リードの位置に関しては、実施例 21～27 及び比較例 21～29 はそれぞれ、表 1 に示す実施例 1～7 及び比較例 1～9 に対応するものを用いている。

【0096】

【表 4】

表 4

項目	セル短絡率 (%)	セルエネルギー密度 (Wh/kg)	セル容量維持率 (%)
実施例21	0%	250Wh/kg	80%
実施例22	0%	250Wh/kg	80%
実施例23	0%	250Wh/kg	80%
実施例24	0%	250Wh/kg	80%
実施例25	0%	250Wh/kg	80%
実施例26	0%	220Wh/kg	90%
実施例27	0%	270Wh/kg	60%
比較例21	100%	測定不可	測定不可
比較例22	100%	測定不可	測定不可
比較例23	0%	280Wh/kg	20%
比較例24	0%	200Wh/kg	90%
比較例25	0%	220Wh/kg	80%
比較例26	50%	200Wh/kg	10%
比較例27	0%	200Wh/kg	90%
比較例28	0%	220Wh/kg	80%
比較例29	50%	200Wh/kg	10%

【0097】

表 5 は、S U S 鋼の軸心（直径 2 mm）を用いた場合の試験結果を示したものである。

【0098】

本表に示す試験においては、幅 5 mm、厚さ 0. 05 mm の正極集電リードを用い、セパレータは、厚さが 15 μ m のものを用いた。

【0099】

本表には、実施例 31～37 及び比較例 31～39 について、短絡率、エネルギー密度及び容量維持率を示している。ここで、S i を含む活物質の種類、これと黒鉛との混合比率、負極の放電容量、負極活物質の硬さ、及び正極集電リードの位置に関しては、実施例 31～37 及び比較例 31～39 はそれぞれ、表 1 に示す実施例 1～7 及び比較例 1～9 に対応するものを用いている。

【0100】

【表 5】

表 5

項目	セル短絡率 (%)	セルエネルギー密度 (Wh/kg)	セル容量維持率 (%)
実施例31	0%	250Wh/kg	80%
実施例32	0%	250Wh/kg	80%
実施例33	0%	250Wh/kg	80%
実施例34	0%	250Wh/kg	80%
実施例35	0%	250Wh/kg	80%
実施例36	0%	220Wh/kg	90%
実施例37	0%	270Wh/kg	60%
比較例31	100%	測定不可	測定不可
比較例32	100%	測定不可	測定不可
比較例33	0%	280Wh/kg	20%
比較例34	0%	200Wh/kg	90%
比較例35	0%	220Wh/kg	80%
比較例36	50%	200Wh/kg	10%
比較例37	0%	200Wh/kg	90%
比較例38	0%	220Wh/kg	80%
比較例39	50%	200Wh/kg	10%

【0101】

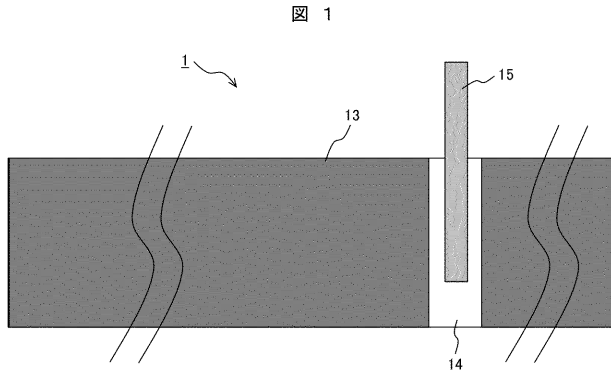
以上のように、本発明は、正極と負極とセパレータが捲回され、正極集電リードおよび負極集電リードが挟み込まれた捲回群を有し、負極は、負極集電体に負極合剤層が設けられ、正極は、正極集電体に正極合剤層が設けられ、正極には、正極合剤層の未塗布部を有し、前記未塗布部には前記正極集電リードが設けられ、前記正極集電リードは前記セパレータを介して前記負極合剤層と対向したリチウムイオン二次電池において、負極活物質はSiを含み、正極集電リードは捲回群半径Rに対し、捲回群外周から $0.4R$ 以内の範囲に配置されることを特徴とするリチウムイオン二次電池であれば、短絡を抑制し、高エネルギー密度化および高サイクル特性を有することが可能となる。

【符号の説明】

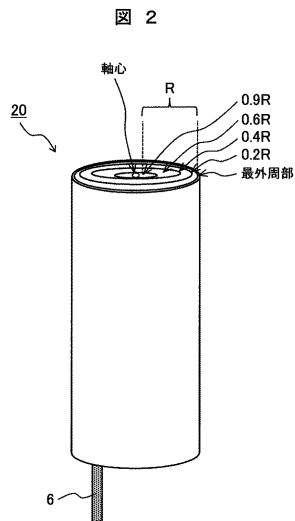
【0102】

1：正極、2：負極、3：セパレータ、4：電池缶、5：正極集電リード片、6：負極集電リード片、7：正極集電リード部、8：負極集電リード部、9：電池蓋、10：破裂弁、11：正極端子部、12：ガスケット、13：塗工部、14：未塗工部、15：正極集電リード、16：負極合材層、20：捲回群、100：リチウムイオン二次電池。

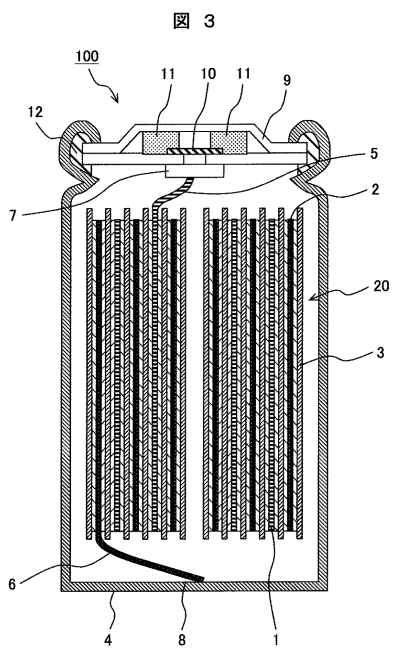
【図 1】



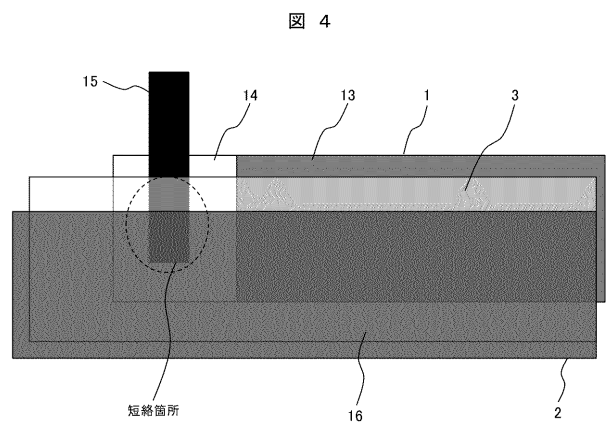
【図 2】



【図 3】

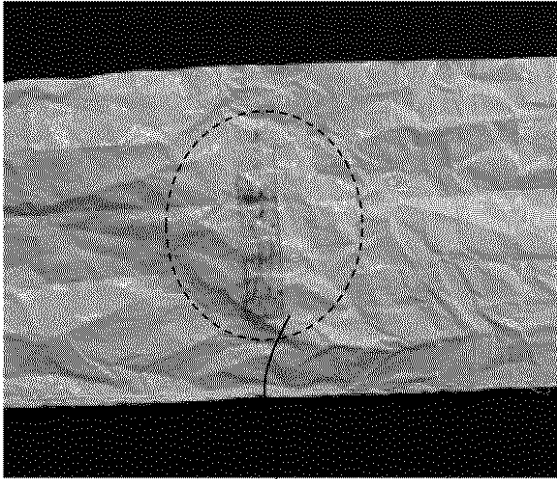


【図 4】



【図 5】

図 5



短絡箇所

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I				テーマコード (参考)
H O 1 M 4/587 (2010.01)	H O 1 M	4/587			
H O 1 M 2/16 (2006.01)	H O 1 M	2/16			P
H O 1 M 2/26 (2006.01)	H O 1 M	2/26			A
H O 1 M 4/38 (2006.01)	H O 1 M	4/38			Z

F ターム (参考)	5H029	AJ01	AJ05	AJ12	AK03	AL02	AL07	AL11	AL18	AM03	AM04
		AM05	AM07	AM09	AM12	AM16	BJ02	BJ14	CJ07	CJ22	DJ04
		DJ05	EJ01	EJ12	HJ00	HJ01	HJ04	HJ12	HJ15	HJ18	HJ19
	5H043	AA13	BA17	BA18	BA19	BA20	CA03	CA12	CB01	CB04	CB05
		EA16	JA13E	KA09E	LA21E						
	5H050	AA01	AA07	AA15	BA16	BA17	CA08	CB02	CB08	CB11	CB29
		DA20	EA08	EA10	EA24	EA27	EA28	FA05	GA09	GA22	HA00
		HA01	HA04	HA12	HA15	HA18	HA19				