

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4439660号
(P4439660)

(45) 発行日 平成22年3月24日(2010.3.24)

(24) 登録日 平成22年1月15日(2010.1.15)

(51) Int.Cl.		F I	
H01M 4/38	(2006.01)	H01M 4/38	Z
C22C 5/04	(2006.01)	C22C 5/04	
C22C 9/00	(2006.01)	C22C 9/00	
C22C 14/00	(2006.01)	C22C 14/00	Z
C22C 19/03	(2006.01)	C22C 19/03	M

請求項の数 5 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-61123 (P2000-61123)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成12年3月6日(2000.3.6)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2001-250541 (P2001-250541A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成13年9月14日(2001.9.14)	(74) 代理人	100072431
審査請求日	平成18年8月16日(2006.8.16)		弁理士 石井 和郎
		(72) 発明者	美藤 靖彦
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 俊忠
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内
		(72) 発明者	新田 芳明
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

充放電可能な正極、非水電解質、および充放電可能な負極を具備し、前記負極が、少なくとも2種の元素から構成される六方最密充填構造で、かつNi₂In型構造を有する合金を含み、前記合金が、Ti₂Sn、NiCoSn、Mn₂Sn、BeSiZr、Cu₂In、Ni₂In、Ni₂Si、Pd₃Sn₂、およびRh₃Sn₂からなる群より選択される少なくとも1種の金属間化合物からなることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記合金が、充電状態でリチウムとリチウム以外の少なくとも2種の元素から構成される合金である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記合金が、粒径45μm以下である請求項1または2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記負極が、少なくとも前記金属間化合物と導電剤との混合物からなる請求項1~3のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】

前記導電剤が、カーボンブラック、アセチレンブラックまたは黒鉛である請求項4記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池の負極の改良に関するもので、高い電気容量を持ち、デンドライトの発生のない信頼性の高い負極とすることにより、高エネルギー密度でデンドライトが原因となる短絡のない非水電解質二次電池を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

リチウムまたはリチウム化合物を負極とする非水電解質二次電池は、高電圧で高エネルギー密度を有するものとして期待され、盛んに研究が行われている。

これまで非水電解質二次電池の正極活物質には、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 などの遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物が知られている。これらは層状またはトンネル構造を有し、リチウムイオンが出入りできる結晶構造を持っている。一方、負極活物質としては、金属リチウムが多く検討されてきた。しかしながら、金属リチウムを負極に用いると、充電時にリチウム表面に樹枝状にリチウムが析出し、充放電効率の低下または正極と接して内部短絡を生じるといった問題点を有していた。現在は、金属リチウムよりも容量は小さいが、リチウムを可逆的に吸蔵・放出でき、サイクル性および安全性に優れた黒鉛系の炭素材料を負極に用いたリチウムイオン電池が実用化されている。

【0003】

しかしながら、黒鉛材料を負極に使用した場合、その理論容量は 372mAh/g と金属リチウムの約 $1/10$ であり、また理論密度が 2.2g/cc と低く、実際に負極シートとした場合にはさらに密度が低下する。そのため、体積あたりでより高容量な材料を負極として利用することが電池の高容量化の面から望まれている。

このような中、いっそうの高容量化を目的に、負極に酸化物を用いる提案がされている。例えば、 SnSiO_3 あるいは $\text{SnSi}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_3$ などの非晶質酸化物を負極に用いることでサイクル特性を改善しようとする提案がなされている（特開平7-288123号公報）。しかし、このような酸化物を負極に利用した場合、初回充電容量と放電容量の差（不可逆容量）が非常に大きく、実際に電池化することが困難である。

また、負極に合金材料を用いる提案も多数なされている。リチウムに対して電気化学的に不活性な金属元素、例えば鉄やニッケルなどと、アルミニウムやスズなど電気化学的にリチウムと合金化する元素とを合金化した金属間化合物を用いる提案である（特開平10-223221号公報）。これにより、非常に高容量な負極材料が得られるとされている。しかしながら、この手法を用いても、短いサイクル寿命およびリチウムの挿入に伴う負極合剤の膨脹は避けることができない。このため実用化することが困難である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上に鑑み、高容量かつ充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を与える負極を提供することを目的とする。

本発明は、充電によりリチウムを吸蔵し、放電によりリチウムを放出する合金材料からなり、デンドライトを発生せず、電気容量が大きく、充電時の膨脹が小さく、かつサイクル寿命の優れた負極を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、充放電可能な正極、リチウム塩を含む非水電解質、および充放電可能な負極を具備する非水電解質二次電池において、前記負極が、少なくとも2種の元素から構成される六方最密充填構造で、かつ Ni_2In 型構造を有する合金を含むことを特徴とする。

前記合金は、 Ti_2Sn 、 NiCoSn 、 Mn_2Sn 、 BeSiZr 、 Cu_2In 、 Ni_2In 、 Ni_2Si 、 Pd_3Sn_2 、および Rh_3Sn_2 からなる群より選択される少なくとも1種の金属間化合物からなる。

【0006】

【発明の実施の形態】

10

20

30

40

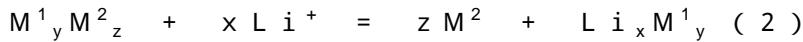
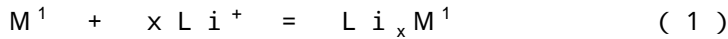
50

本発明の負極は、上記のように、少なくとも2種の元素から構成される六方最密充填構造で、かつNi₂In型構造を有する合金を含んでいる。

この種の合金負極は、スズやアルミニウムなどの元素とリチウムとが電気化学的な合金化・脱離反応によって充・放電をすることが知られている。しかしながら、前述のように、リチウムの挿入・脱離にともない合金負極が膨脹・収縮を繰り返し、機械的なストレスにより微粉化が進行する。この現象がサイクル劣化の主要因である。

本発明の合金を用いた負極は、高容量を示しながらも過度の膨脹・収縮が起こらず、良好な充放電サイクル性を示す。これは上述の従来の合金負極が下記式(1)または(2)に示すような反応をするのに対し、本発明の合金では式(3)のような反応が進行するためと考えられる。

【0007】



【0008】

式中、M¹はスズ、アルミニウムなどリチウムと電気化学的に合金化反応する元素であり、M²は例えば鉄、ニッケル、銅などリチウムに対して不活性な元素を示す。x、yおよびzは、それぞれ任意の正の数である。実質的に上記Ni₂In構造を形成するものであれば、M¹およびM²はそれらの一部が他の元素で置換されたものでもよい。

【0009】

本発明の負極に含まれる合金が、上記のように従来の合金と異なる反応をするのは、六方最密充填構造でかつNi₂In型構造を有することに起因している。その合金の構造のモデルを図1に示す。(a)は結晶構造のモデルを示し、(b)はz軸方向の積層構造を示す。上述のM¹およびM²を用いて説明すると、M¹に相当する元素は図1(a)中の(1/3, 2/3, 1/4)と(2/3, 1/3, 3/4)の位置を占める。そして、図1(b)に示されるように、M²のみから形成される層と、M¹とM²が交互に並ぶ層とが、z軸方向に重なっている層構造を有している。

この構造により、M¹とリチウムとが合金化反応(充電)する際に、M²のみからなる層は過剰のリチウムが挿入されるのを抑制し、初期の構造を安定化する作用をもつと考えられる。

従来の合金では、初回充電において過剰なリチウムが反応してしまう。例えば、スズ1原子に対してリチウムは最大4.4個合金化することが可能である。その結果、初期の結晶構造が破壊されてしまう。その際に上述のように合金の膨脹が発生し、微粉化によるサイクル劣化が起こると考えられる。

また、M¹とM²とが、同じ層を構成する平面上で交互に存在することにより、リチウムとの合金化反応によって引き起こされるM¹原子の凝集が抑制され、構造の安定化がさらに良好となる。

【0010】

M¹として選択される元素は、リチウムと電気化学的に合金化する元素であればよいが、好ましくはSn、Si、およびInであり、特に好ましくはSnおよびInである。

本発明の合金を構成する金属間化合物は、Ti₂Sn、NiCoSn、Mn₂Sn、BeSiZr、Cu₂In、Ni₂In、Ni₂Si、Pd₃Sn₂、およびRh₃Sn₂からなる群より選択される少なくとも1種である。特に好ましくは、Ti₂Sn、NiCoSn、Mn₂Sn、Cu₂In、およびNi₂Inからなる群より選択される。

これらの金属間化合物に対して、結晶構造に歪みを持たせるため、構成元素の一部を他の元素で置換したものであってもよい。

【0011】

本発明の合金は、非晶質あるいは低結晶であることが望ましい。そして、結晶粒径10μm以下であることが望ましい。特に好ましくは、結晶粒径が1μm以下である。非晶質あるいは低結晶であることにより、充放電容量が増加する傾向にある。この要因としては、非晶質化により、リチウムを収納できる空間ができるためと考えられる。低結晶化または

10

20

30

40

50

微結晶化することにより、結晶粒径が小さくなり、その隙間をリチウムイオンが通りやすくなり、反応しやすくなると考えられる。

【0012】

本発明の負極に用いる合金の平均粒径は、45 μm 以下であることが望ましい。特に好ましくは30 μm 以下である。これは負極極板の合剤層厚みが通常100 μm 以下であることから、大きな粒径では極板表面に凹凸ができ、短絡などの要因になるためである。

本発明の負極は、前記条件を満たす合金と導電剤の混合状態であることが望ましい。合金のみであっても負極の電子伝導性を保つことは可能であるが、導電剤を加えることにより、電子伝導性をさらに向上することが可能になる。導電剤としては、黒鉛あるいはカーボンブラック、アセチレンブラックなどの炭素質材料を用いることが好ましい。特に特性が向上するのは、導電剤として黒鉛系材料を添加した場合である。これは黒鉛自体が充放電反応に關与するばかりでなく、炭素質材料の有する電解液の保液性や、合金の膨脹・収縮に対する緩和能力があるためであると考えらる。

10

【0013】

本発明の合金は、メカニカルアロイ法、メカノミリング法など、固相合成法により合成するのがよい。固相合成法は、メカニカルアロイ法に代表されるように、非晶質あるいは低結晶の微小粒径合金を得るのに適している。この合成方法は、本発明の合金にとって最も適した合成方法である。

また、ロール急冷法に代表される溶融急冷法によっても同様の合金を合成することが可能である。溶融急冷法としては、他に水アトマイズ法、ガスアトマイズ法、メルトスピン法などがある。特にアトマイズ法は、微小粒径および低結晶の合金を量産するのに適している。

20

【0014】

【実施例】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

《実施例1～24および参考例1～6》

本実施例および参考例で使用した合金は下記の合成法により作製した。

(1)メカニカルアロイ法：

単体元素粉末(全て平均粒径75 μm 以下)を所定のモル比で混合し、直径25mmのステンレス鋼製ボールとともにステンレス鋼製ボールミルに入れ、アルゴン雰囲気下において、回転数120rpmのローラーでボールミルを24時間回転させることにより合金を合成した。

30

メカニカルアロイ法によって得られた合金を回収した後、45ミクロンメッシュのふるいを通すことで最大でも平均粒径24 μm の活物質を得た。得られた活物質は、全て非晶質あるいは低結晶性を示し、その結晶粒径は最大でも Ni_2Si の0.7 μm であった。

(2)ガスアトマイズ法：

所定のモル比で混合した単体元素粒をアーク溶解炉で少なくとも2回融解した後、得られたインゴットを粗粉碎してアトマイズ原料とした。アルゴンガス雰囲気下において、アルミナ素材からなる溶解ルツボのノズルから吹き出す溶解原料にアルゴンを噴射圧100 kgf/cm^2 で噴射させて合金粒子を得た。アトマイズ原料の溶解には高周波溶解炉を利用した。

40

ガスアトマイズ法によって得られた合金を回収した後、45ミクロンメッシュのふるいを通すことで最大でも平均粒径30 μm の活物質を得た。得られた活物質は、全て低結晶性を有し、その結晶粒径は最大でも BeSiZr の5.4 μm であった。

【0015】

(3)ロール急冷法：

所定のモル比で混合した単体元素粒をアーク溶解炉で少なくとも2回融解した後、得られたインゴットを粗粉碎して原料とした。ロール急冷装置には単ロール急冷装置を用いた。そのロール材質には銅を用い、ノズル材質には通常は石英を用い、Tiなど高融点の原料の場合にはグラファイトノズルを用いた。ロール回転速度は周速10m/sになるように設定

50

し、ガス噴射圧は 10kgf/cm^2 とした。

ロール急冷法によって得られた合金を回収した後、カッターミルによって粗粉碎し、45ミクロンメッシュのふるいを通すことで最大でも平均粒径 $33\mu\text{m}$ の活物質を得た。得られた活物質は、全て非晶質あるいは低結晶性を示し、その結晶粒径は最大でもBeSiZrの $1.8\mu\text{m}$ であった。

【0016】

上記の各種活物質粉末 7.5g に、導電剤としての黒鉛粉末 2g 、および結着剤としてのポリエチレン粉末 0.5g を混合して合剤とした。この合剤 0.1g を加圧成型して直径 17.5mm の円盤状電極1を得た。図2は、この電極を用いて組み立てた試験セルを示す。電極1は電池ケース2の中央に配され、その上には微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ3が載せられている。

10

1モル/lの過塩素酸リチウム(LiClO_4)を溶解したエチレンカーボネートとジメトキシエタンの体積比1:1の混合溶液からなる非水電解液をセパレータ3上に注液した後、内側に直径 17.5mm の円板状金属リチウム4を張り付け、外周部にポリプロピレン製ガasket5を付けた封口板6をケース2に組み合わせ、ケース2の開口端を締め付けて密封した。こうして試験セルを得た。

【0017】

各試験セルについて、 2mA の定電流で、電極1がリチウム対極4に対して 0V になるまでカソード分極(電極1を負極として見ると充電に相当)し、次に電極1がリチウム対極4に対して 1.5V になるまでアノード分極(放電に相当)した。その後カソード分極およびアノード分極を繰り返した。

20

各活物質を含む合剤 1g あたりおよび 1cc あたりの初回放電容量を表1に示す。合剤の体積は加圧成型後の重量と体積から算出した。全ての活物質について、最初のカソード分極後、およびカソード分極とアノード分極を10サイクル繰り返した後、試験セルを分解し、試験電極を取り出して観察したところ、電極表面における金属リチウムの析出はみられなかった。このように本実施例の活物質を用いた電極においては、デンドライトの発生は確認されなかった。

【0018】

次に、前記活物質を負極に用いた電池のサイクル特性を評価するため、図3に示す円筒型電池を作製した。電池の作製手順は以下のとおりである。

30

正極活物質である $\text{LiMn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ は、 Li_2CO_3 と Mn_3O_4 と CoCO_3 とを所定のモル比で混合し、 900°C で加熱することによって合成した。これを 100 メッシュ以下に分級したものを正極活物質とした。この正極活物質 100g に、導電剤としての炭素粉末を 10g 、結着剤としてのポリ4フッ化エチレンの水性ディスパーションを樹脂分で 8g 、および純水を加え、ペースト状にし、アルミニウムの芯材に塗布し、乾燥した後、圧延して正極板を得た。

負極については、それぞれ各種活物質と導電剤としての黒鉛粉末と結着剤としてのポリ4フッ化エチレン粉末とを重量比で $80:20:10$ の割合で混合した。この混合物に石油系溶剤を加えてペースト状とし、銅の芯材に塗布した後、 100°C で乾燥して負極板とした。セパレータには多孔性ポリプロピレンフィルムを用いた。

40

正極板11には、スポット溶接によりアルミニウムの正極リード14を取り付け、負極板12には、スポット溶接により銅の負極リード15を取り付けた。正極板11と負極板12、および両極板を隔離するセパレータ13を渦巻状に捲回して極板群を構成した。この極板群をその上下それぞれにポリプロピレン製の絶縁板16、17を配して電池ケース18に挿入し、ケース18の上部に段部を形成させた後、前記と同じ非水電解液を注入した後、正極端子20を有する封口板19によりケース18の開口部を密閉した。正極リード14は封口板19の正極端子20に、また負極リード15は電池ケース18にそれぞれ接続されている。

【0019】

これらの電池について、温度 30°C において、充放電電流 1mA/cm^2 、充放電電圧範

50

図4. 3V～2.6Vで充放電サイクル試験をした。2サイクル目の放電容量を基準にして100サイクル目の放電容量の比率(百分率)を容量維持率として表1に示す。

【0020】

【表1】

実施例	活物質	合成法	放電容量		容量維持率
			mAh/g	mAh/cc	%
1	Ti ₂ Sn	MA	330	780	95
2		RQ	300	750	94
3	NiCoSn	MA	370	980	97
4		AT	330	1010	90
5		RQ	340	990	94
6	Mn ₂ Sn	MA	380	950	96
7		AT	340	910	91
8		RQ	370	940	92
<u>参考例1</u>	Ni ₃ Sn ₂	MA	440	1020	97
<u>参考例2</u>		AT	400	1000	88
<u>参考例3</u>		RQ	410	1000	91
<u>参考例4</u>	Co ₃ Sn ₂	MA	480	1070	94
<u>参考例5</u>		AT	450	1030	89
<u>参考例6</u>		RQ	460	1050	89
<u>9</u>	Pd ₃ Sn ₂	MA	460	1150	95
<u>10</u>		RQ	420	1080	93
<u>11</u>	Rh ₃ Sn ₂	MA	450	1180	94
<u>12</u>		RQ	390	1100	90
<u>13</u>	Cu ₂ In	MA	390	1070	93
<u>14</u>		AT	340	970	88
<u>15</u>		RQ	370	1030	90
<u>16</u>	Ni ₂ In	MA	400	1200	92
<u>17</u>		AT	320	1070	84
<u>18</u>		RQ	360	1110	87
<u>19</u>	Ni ₂ Si	MA	800	1470	91
<u>20</u>		AT	650	1320	81
<u>21</u>		RQ	740	1390	83
<u>22</u>	BeSiZr	MA	870	1520	89
<u>23</u>		AT	790	1470	79
<u>24</u>		RQ	810	1500	85

【0021】

表1中の合成法において、MA、AT、およびRQは、それぞれメカニカルアロイ法、ガスアトマイズ法、およびロール急冷法を表す。

【0022】

《比較例1～11》

10

20

30

40

50

次に、比較例として、既に報告されている組成の合金を、上記と同様の合成法により作製し、上記と同様の試験をした。また、一般に使用されている負極黒鉛（熱処理メソフェーズ小球体）についても同様の試験をした。黒鉛を含む合剤は、黒鉛粉末とポリ4フッ化エチレンとを10：1の重量比で混合して調製した。試験の結果を表2に示す。

【0023】

【表2】

比較例	活物質	合成法	放電容量		容量維持率
			mAh/g	mAh/cc	%
1	Mg ₂ Sn	MA	570	1680	21
2		AT	610	1700	10
3		RQ	640	1730	12
4	FeSn ₂	MA	520	2350	38
5		AT	410	2040	24
6		RQ	490	2430	25
7	Mg ₂ Si	MA	720	2140	21
8		RQ	690	2080	15
9	TiAl	MA	840	2400	17
10		RQ	760	2290	18
11	黒鉛	-	300	430	99

10

20

【0024】

比較例の合金負極は、総じて高容量ではあるが、サイクル寿命は低い。黒鉛負極は、逆に寿命は良好であるが、容量が低いことがわかる。これに対して、本発明の活物質および参考例の活物質を負極に用いた電池は、比較例に比べて高容量で、しかもサイクル特性が格段に向上している。

【0025】

上記の実施例および参考例では、円筒型電池について説明したが、本発明はこの構造に限定されるものではなくコイン型、角型、偏平型などの形状の二次電池にも適用できることはいうまでもない。また、実施例および参考例では、正極活物質としてLiMn_{1.8}Co_{0.2}O₄を用いた例について説明したが、本発明の負極は、LiMn₂O₄、LiCoO₂、LiNiO₂などをはじめとしてこの種非水電解質二次電池に用いられるものとして知られている、充放電に対して可逆性を有する正極と組み合わせた場合にも同様の効果を有することはいうまでもない。

30

【0026】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、高容量でかつ、サイクル寿命の極めて優れた負極を得ることができる。従って、より高エネルギー密度で、 dendraitによる短絡のない信頼性の高い非水電解質二次電池を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の負極合金の結晶構造を示す模式図である。

【図2】 本発明の実施例および参考例に用いた試験セルの縦断面略図である。

【図3】 本発明の実施例および参考例に用いた円筒型電池の縦断面略図である。

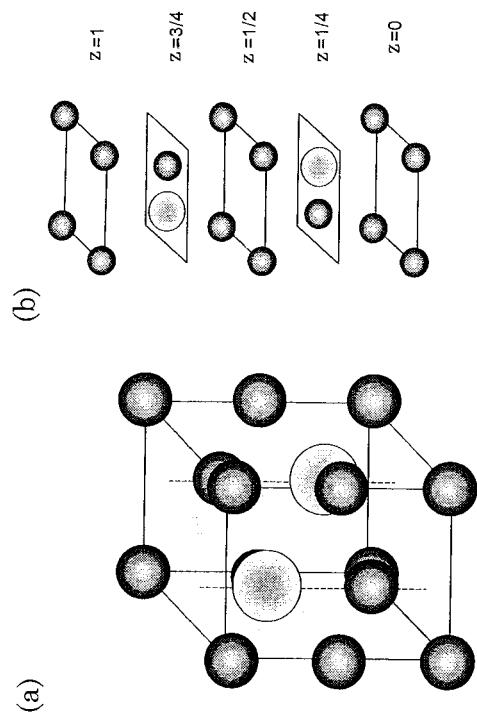
【符号の説明】

- 1 試験電極
- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 4 金属リチウム
- 5 ガスケット

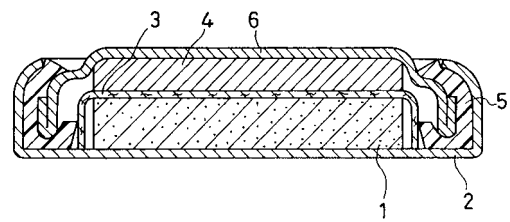
50

- 6 封口板
- 1 1 正極板
- 1 2 負極板
- 1 3 セパレータ
- 1 4 正極リード
- 1 5 負極リード
- 1 6、1 7 絶縁板
- 1 8 電池ケース
- 1 9 封口板
- 2 0 正極端子

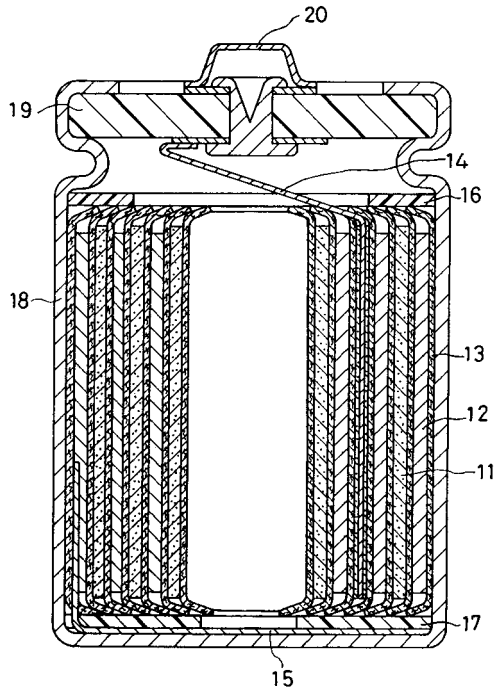
【図 1】



【図 2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		
C 2 2 C	19/07	(2006.01)	C 2 2 C	19/07 M
C 2 2 C	28/00	(2006.01)	C 2 2 C	28/00 Z
C 2 2 C	30/00	(2006.01)	C 2 2 C	30/00
C 2 2 C	30/04	(2006.01)	C 2 2 C	30/04
H 0 1 M	4/62	(2006.01)	H 0 1 M	4/62 Z
H 0 1 M	4/134	(2010.01)	H 0 1 M	4/02 1 0 5

審査官 山下 裕久

- (56) 参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 4 3 7 0 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 3 1 1 6 8 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 1 4 3 7 0 1 (J P , A)
 特開平 1 0 - 2 2 3 2 2 1 (J P , A)
 特開平 1 1 - 0 0 7 9 7 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 0 3 6 3 2 3 (J P , A)
 特開平 1 0 - 3 0 8 2 0 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 0 0 3 7 3 0 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H01M 4/38
 H01M 4/02
 H01M 4/62
 C22C 5/04
 C22C 9/00
 C22C 14/00
 C22C 19/03
 C22C 19/07
 C22C 28/00
 C22C 30/00
 C22C 30/04
 H01M 10/40