



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105322137 B

(45)授权公告日 2017. 11. 07

(21)申请号 201510397243.8

(22)申请日 2015.07.08

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105322137 A

(43)申请公布日 2016.02.10

(30)优先权数据
2014-140243 2014.07.08 JP

(73)专利权人 株式会社日立制作所
地址 日本东京

(72)发明人 关荣二 木村尚贵 S·申

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 王永红

(51)Int.Cl.

H01M 4/133(2010.01)

H01M 4/134(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 102473912 A,2012.05.23,

CN 101210112 A,2008.07.02,

JP 特开2013-225502 A,2013.10.31,

审查员 王云军

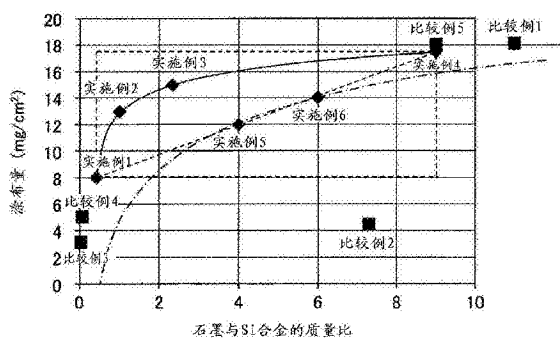
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

锂离子二次电池

(57)摘要

本发明涉及锂二次电池。在负极采用Si合金的锂离子二次电池中,增加涂布量而提高初期容量并且改善容量保持率。在具有:含正极活性物质的正极;将含负极活性物质、导电助材及粘合剂的负极活性物质混合材料涂布于负极集电体表面得到的负极;在上述正极与上述负极之间配置的隔膜;以及电解质的锂离子二次电池中,负极活性物质含有石墨与Si合金,在将石墨与Si合金的质量比设为x、将上述负极活性物质混合材料的涂布量设为y(mg/cm²)时,满足0.43≤x≤9.0、且8≤y<18。



1. 锂离子二次电池, 该电池具有: 含有正极活性物质的正极; 将含有负极活性物质、导电助材及粘合剂的负极活性物质混合材料涂布于负极集电体的表面得到的负极; 在上述正极与上述负极之间配置的隔膜; 以及电解质; 其特征在于,

上述负极活性物质含有石墨与Si合金;

在将上述石墨与上述Si合金的质量比设为 x 、将上述负极活性物质混合材料的涂布量设为 y (mg/cm^2) 时, 满足 $0.43 \leq x \leq 9.0$ 、且 $8 \leq y < 18$,

上述 x 与 y 的关系满足下式(1):

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

2. 按照权利要求1所述的锂离子二次电池, 其特征在于, 上述 x 与 y 的关系还满足下式(2):

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

3. 锂离子二次电池, 该电池具有: 含有正极活性物质的正极; 将含有负极活性物质、导电助材及粘合剂的负极活性物质混合材料涂布于负极集电体的表面得到的负极; 在上述正极与上述负极之间配置的隔膜; 以及电解质; 其特征在于,

上述负极活性物质含有石墨与Si合金;

在将上述石墨与上述Si合金的质量比设为 x 、将上述负极活性物质混合材料的涂布量设为 y (mg/cm^2) 时, 满足 $0.43 \leq x \leq 9.0$ 、且 $8 \leq y < 18$,

上述 x 与 y 的关系满足下式(2):

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

4. 按照权利要求1、2或3所述的锂离子二次电池, 其特征在于, 上述 x 满足 $0.6 \leq x \leq 2.0$ 。

5. 锂离子二次电池, 该电池具有: 含有正极活性物质的正极; 将含有负极活性物质、导电助材及粘合剂的负极活性物质混合材料涂布于负极集电体的表面得到的负极; 在上述正极与上述负极之间配置的隔膜; 以及电解质; 其特征在于,

上述负极活性物质含有石墨与Si合金;

在将上述石墨与上述Si合金的质量比设为 x 、将上述负极活性物质混合材料的涂布量设为 y (mg/cm^2) 时, 满足 $0.43 \leq x \leq 9.0$ 、且 $8 \leq y < 18$,

上述 x 与 y 的关系满足下式(3):

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

6. 按照权利要求1、3或5所述的锂离子二次电池, 其特征在于, 在将1C放电容量用0.2C放电容量除所算出的值定义为容量保持率时, 上述负极的容量保持率在上述正极的容量保持率以上。

7. 按照权利要求1、3或5所述的锂离子二次电池, 其特征在于, 上述Si合金含有Si与选自Al、Ni、Cu、Fe、Ti及Mn构成的组中的1种以上的元素。

8. 按照权利要求7所述的锂离子二次电池, 其特征在于, 上述Si合金中的Si的比例以原子数比计为50~90%。

锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,作为具有高能量密度的二次电池,特别是锂离子二次电池受到关注,其研究、开发及商品化得到快速推进。现在,面向手机及笔记本电脑等小型民用锂离子二次电池得到广泛普及。另外,因地球变暖、燃料枯竭、不要核电站等问题,作为家庭用、产业用、车载用等的蓄电池,也要求比目前更高容量的大型二次电池。

[0003] 目前,作为锂离子二次电池的高容量化对策,已知负极材料采用硅(Si)或含Si的化合物,或增加电极涂布量的方法。然而,由于Si,其粉体电阻比石墨高2位数,倍率特性存在问题。另外,由于循环寿命存在问题,故未进行增加电极涂布量的探讨。

[0004] 专利文献1中记载了使用一种锂二次电池用负极材料,该负极材料为了增大锂二次电池的初期充放电容量,并且提高充放电循环特性,因此在含石墨粒子、Si微粒子及非晶质碳(A)的复合粒子的表面,配置含有选自石墨或炭黑的至少一种以上的碳质物质粒子,同时,该碳质物质粒子由非晶质碳(B)被覆。通过上述构成,使缓和充放电时的Si微粒子的体积变化、维持活性物质的电接触、改善充放电循环特性成为可能。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1特开2008-277232号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 然而,为了进一步高容量化,必需更加提高Si的混合比例,且增加涂布量。另外,当Si的混合量、涂布量增多时,可达到高容量化,但容量保持率降低。

[0010] 本发明的目的是提供一种锂离子二次电池,其负极采用Si合金,初期容量得到提高且容量保持率得到改善。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明的锂离子二次电池,其特征在于,具有:含正极活性物质的正极;将含负极活性物质、导电助材及粘合剂的负极活性物质混合材料涂布于负极集电体表面得到的负极;在正极与负极之间配置的隔膜;以及电解质;负极活性物质含石墨及Si合金,在将石墨与Si合金的质量比设为 x ,将负极活性物质混合材料的涂布量设为 y (mg/cm^2)时,满足 $0.43 \leq x \leq 9.0$ 、且 $8 \leq y < 18$ 。

[0013] 发明效果

[0014] 按照本发明,在负极采用Si合金的锂离子二次电池中,能够增加涂布量、提高初期容量且改善容量保持率。

附图说明

- [0015] 图1为表示一实施方案的锂离子二次电池的模拟截面图。
- [0016] 图2为表示负极容量相对Si合金与石墨的质量比的图。
- [0017] 图3为表示涂布量、其容量保持率、负极容量相对石墨与Si合金的质量比的图。
- [0018] 符号的说明
- [0019] 1:正极板、2:负极板、4:电池罐、9:电池盖、20:圆筒型锂离子二次电池。

具体实施方式

[0020] 本发明人悉心探讨的结果发现,负极采用Si合金时,使Si合金与石墨的质量比、以及负极活性物质混合材料的涂布量在适当的范围是有效的。

[0021] 负极活性物质中的石墨粒子与Si合金粒子,以质量比计为30:70~90:10的范围。即,石墨的质量用Si合金的质量除而得到的值(石墨质量/Si合金质量)为0.43~9.0的范围(以下称该值为石墨与Si合金的质量比x)。另外,对于负极中负极活性物质混合材料的涂布量,在使正极的容量与负极容量达到相等的同时,其涂布量y(mg/cm²)为8~18mg/cm²。其结果使得初期容量提高并且容量保持率得到改善成为可能。

[0022] 特别是x与y的关系,当 $y \leq -4.29x^{-1} + 17.98$ 时,达到高倍率特性,是优选的。另外,当负极活性物质混合材料的涂布量y调整达到 $y \geq 1.11x + 7.5$ 时,能达到更高容量,是优选的。

[0023] (锂离子二次电池的构成)

[0024] 以下参照图1,对锂离子二次电池的一实施方案进行说明。

[0025] 锂离子二次电池20具有:正极板1(正极)及负极板2(负极)介由隔膜3进行卷绕而得到的电极组G以及实施过镀镍的钢制有底圆筒状的电池罐4。电极组G收容在电池罐4内。

[0026] 在电极组G的上侧,在卷绕中心的大致延长线上,配置铝制的正极集电引线部7,用于把来自正极板1的电位进行集电。将正极集电引线部7与从正极板1导出的正极集电引线片5的端部以超声波接合。在正极集电引线部7的上方,配置作为正极外部端子的圆盘状电池盖9。

[0027] 电池盖9为钢制的圆盘状,由中央部向上方突出的端子板,以及铝制的圆环状的中央部形成有排气用开口的平板构成。在端子板的突出部与平板之间,配置圆环状的正极端子部11。正极端子部11的上面及下面分别与端子板的下面及平板的上面接触。正极端子部11的内径,以比平板上形成的开口的内径大的方式形成。在平板的开口上侧,配置电池内压上升时开裂的防燥阀10,以把开口堵塞住。防燥阀10的边缘部,由正极端子部11的内缘部下面与平板夹住。端子板的边缘部与平板的边缘部被固定。平板的下面即电池盖9的底面(电极组G侧的面),与正极集电引线部7的上面以电阻焊接而接合。

[0028] 另一方面,在电极组G的下侧配置用于把来自负极板2的电位进行集电的镍制负极集电引线部8。将负极集电引线部8与从负极板2导出的负极集电引线片6的端部进行超声波接合。负极集电引线部8与兼作负极外部端子的电池罐4的内底部以电阻焊接而接合。

[0029] 另外,在电池罐4内注入非水电解液。对于非水电解液,本例中使用在碳酸亚乙酯(EC)与碳酸甲乙酯(EMC)的体积比为1:2的混合有机溶剂中溶解六氟磷酸锂(LiPF₆)以达到

1摩尔/升的浓度的溶液。在电池罐4的上部,电池盖9通过垫圈12进行铆接固定。由此,锂离子二次电池20的内部被密封。

[0030] 收容在电池罐4内的电极组G中,正极板1与负极板2,例如介由聚乙烯制等的微多孔性隔膜3,以正极板1、负极板2互相不接触的方式卷绕。正极集电引线片5与负极集电引线片6分别配置在电极组G的互为对侧的两端面上。对电极组G的全部外周面实施绝缘被覆,用于防止与电池罐4的电接触。

[0031] 正极板1中,在与正极集电体的两面上大致均等地涂布含正极活性物质的正极混合材料。锂离子二次电池的正极活性物质可以使用目前使用的各种锂过渡金属复合氧化物。例如,可以用1种或其以上的过渡金属置换镍酸锂、钴酸锂、锰酸锂等正极活性物质的Ni、Co、Mn等一部分来使用。

[0032] 正极活性物质混合材料,除正极活性物质以外,采用导电材料及粘合剂(粘接材料)。作为导电材料可以适当采用石墨等碳材料,作为粘合剂可以适当采用聚偏二氟乙烯(下面简称PVDF)等目前使用的材料。

[0033] 例如,作为正极集电体,采用厚度20 μ m的铝箔,作为正极活性物质,采用含锂的过渡金属复合氧化物 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,把正极活性物质、石墨及PVDF的配合比例调整为90:5:5重量比的正极混合材料涂布在两面,制作正极。

[0034] 另一方面,负极板2中,在负极集电体的两面上大致均等地涂布含负极活性物质的负极混合材料。为了形成混合材料的涂布层,制作除作为负极活性物质的Si合金粒子及天然石墨粒子外,还将粘合剂与导电助剂分散于溶剂中的负极活性物质混合材料,将其涂布在负极集电体的表面上。作为粘合剂,可以使用聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺或聚酰胺等,或含这些化合物1种以上的粘合剂。

[0035] 作为负极活性物质,采用天然石墨及Si合金的混合物。石墨可适当选择优选的石墨,天然石墨廉价,是优选的。

[0036] Si合金,通常具有多相混合存在的细微结构。换言之,Si合金是硅元素(Si)的细微的粒子分散在其他构成元素的各粒子中的状态,或其他的构成元素分散在Si的各粒子中的状态。其他的构成元素含Al、Ni、Cu、Fe、Ti及Mn的任何一种以上即可。作为Si合金的制作方法,可以举出采用机械合金法的机械的合成方法,或对Si粒子与其他的构成元素的混合物进行加热、冷却的方法。

[0037] 对于Si合金的组成,Si与其他构成元素的原子数比优选为50:50~90:10。换言之,Si合金中的Si的比例,优选以原子数比计为50~90%。该原子数比更优选60:40~80:20。

[0038] (电池组装)

[0039] 以下对锂离子二次电池20的制造工序进行说明。

[0040] 把制作的正极板1与负极板2于100 $^{\circ}$ C真空干燥24小时,在正极板1与负极板2之间夹入隔膜3,通过将它们卷绕,制作电极组G。此时,把正极板1与负极板2适当对置,并且使正极集电引线片5与负极集电引线片6以互相位于相反方向的方式卷绕是优选的。

[0041] 接着,将正极集电引线片5的全部与正极集电引线部7以超声波接合,将负极集电引线片6的全部与负极集电引线部8以超声波接合。然后,在电极组G的周围实施绝缘被覆,将正极集电引线部7及负极集电引线部8连接的电极组G以负极集电引线部8向着底侧插入电池罐4内。

[0042] 在电极组G的卷绕中心部分通入电极棒,将负极集电引线部8与电池罐4的内底部以电阻焊接后,将正极集电引线部7与电池盖9以电阻焊接进行接合。然后,向电池罐4内注入非水电解液后,介由垫圈12而使电池罐4与电池盖9通过铆接固定,由此完成电池容量为1Ah级的锂离子二次电池20。

[0043] 实施例

[0044] 以下对实施例加以说明。

[0045] 作为负极集电体,采用厚度10 μ m的铜箔,将负极活性物质、导电助材及粘合剂的质量比为93:2:5的负极混合材料涂布在两面,制作负极。负极活性物质为天然石墨及Si合金的混合物。天然石墨的X射线衍射(XRD)的测定结果为碳六角网面层的层间距离d(002)为0.335nm,微晶尺寸:六角网面层叠方向Lc(002)为120nm以上、碳六角网面方向La(110)为110nm以上。Si合金用组成式Si₇₀Ti₁₀Fe₁₀Al₁₀表示,通过将Si与其他金属混合,采用机械合金法来制作。作为粘合剂,采用聚酰胺酰亚胺,作为导电助材,采用乙炔黑。负极活性物质、导电助材及粘合剂的质量比为93:2:5。另外,作为溶剂,采用N-甲基吡咯烷酮(NMP),通过其量进行粘度调整。

[0046] 将在负极集电体的表面形成的涂布层干燥后,采用辊压装置进行辊压,使负极活性物质混合材料层的密度达到2.3g/cm³。负极活性物质混合材料层的密度为采用通常的辊压装置所能达到的最大值。然后,为使聚酰胺酰亚胺固化,于250℃进行干燥。

[0047] 改变天然石墨及Si合金的混合比、以及负极活性物质混合材料层的涂布量,制作各种负极。一般的情况是,随着涂布量增大,容量保持率降低,另一方面,在涂布量减少的情况下,则容量保持率升高,但负极容量降低。另外,石墨的比率愈高,涂布量可能愈增大,但当石墨的比例过大时,涂布量几乎达到一定,是不优选的。另一方面,Si的比率愈高,涂布量不得不减少,电极密度降低。

[0048] 表1示出构成实施例1~6及比较例1~5的负极材料的石墨及Si合金的比例以及负极活性物质混合材料的涂布量。

[0049] 【表1】

[0050] 表1

| 负极材料 | 石墨(质量%) | Si合金(质量%) | 涂布量 y (mg/cm ²) |
|------|---------|-----------|--------------------------------|
| 实施例1 | 30 | 70 | 8 |
| 实施例2 | 50 | 50 | 13 |
| 实施例3 | 70 | 30 | 15 |
| 实施例4 | 90 | 10 | 17.5 |
| 实施例5 | 86 | 14 | 14 |
| 实施例6 | 80 | 20 | 12 |
| 比较例1 | 100 | 0 | 18 |
| 比较例2 | 88 | 12 | 4.5 |
| 比较例3 | 0 | 100 | 3.3 |
| 比较例4 | 0 | 100 | 5 |
| 比较例5 | 90 | 10 | 18 |

[0051]

[0052] (负极容量及容量保持率的测定)

[0053] 实施例1~6及比较例1~5的负极容量及倍率特性,按如下进行测定。

[0054] 把制作的负极加工成 ϕ 16mm的尺寸, Li作为对极, 测定负极容量。充放电条件, 以相当于0.2C的电流, 进行电压5mV、6小时的定电流定电压充电。放电条件, 以相当于0.2C的放电电流, 进行电压1.5V的定电流放电。把此时的放电容量作为负极容量(初期容量)。

[0055] 测定负极容量后, 测定1C放电容量, 作为倍率特性。这里的充电条件, 用相当于0.2C的电流, 进行电压5mV、6小时的定电流定电压充电。放电条件, 用相当于1C的放电电流, 进行电压1.5V的定电流放电。此时的放电容量用0.2C容量(负极容量)除, 作为容量保持率算出。

[0056] 这里的1C为1小时的电池容量充电或放电终止时的电流值, 0.2C为5小时的电池容量充电或放电终止时的电流值。实施例1~6及比较例1~5的负极容量及容量保持率的测定结果示于表2。

[0057] 【表2】

[0058] 表2

| | 石墨质量/ Si合金质量 x | 涂布量y (mg/cm ²) | 负极容量 (mAh) | 容量保持率 (%) |
|-------------|-------------------|-------------------------------|---------------|--------------|
| 实施例1 | 0.43 | 8 | 13.9 | 70 |
| 实施例2 | 1.00 | 13 | 19.6 | 70 |
| 实施例3 | 2.33 | 15 | 17.3 | 70 |
| 实施例4 | 9.00 | 17.5 | 14.6 | 70 |
| [0059] 实施例5 | 6.00 | 14 | 13.9 | 80 |
| 实施例6 | 4.00 | 12 | 13.4 | 80 |
| 比较例1 | 仅石墨 | 18 | 12.6 | 70 |
| 比较例2 | 7.30 | 4.5 | 7.2 | 85 |
| 比较例3 | 仅 Si 合金 | 3.3 | 5.3 | 70 |
| 比较例4 | 仅 Si 合金 | 5 | 13.9 | 50 |
| 比较例5 | 9.00 | 18 | 15.5 | 55 |

[0060] (测定结果的探讨)

[0061] 实施例1~4为改变石墨质量/Si合金质量x,同时调整涂布量使容量保持率达70%的结果,实施例5及6为调整涂布量使容量保持率达80%的结果。实施例1~6与比较例1相比,能边保持容量保持率边加大负极容量,即达到12.6mAh以上。

[0062] 比较例1为负极活性物质仅用石墨(不用Si合金)的以往例。为将涂布量调整为18mg/cm²,使容量保持率达到70%的例子。同样地,比较例3为负极活性物质仅采用Si合金(不用石墨),将涂布量调整为3.3mg/cm²,使容量保持率达到70%的例子。比较例4为负极活性物质仅用Si合金,涂布量大于比较例3,达到5mg/cm²的例子。比较例5为石墨/Si合金质量(x)的值与实施例4相等,涂布量大于实施例4,与比较例1相同,达到18mg/cm²的例子。比较例2为石墨/Si合金质量(x)的值为7.3,涂布量为4.5mg/cm²,使容量保持率升高的例子。

[0063] 以下,用图表示来比较实施例与比较例,明确本发明所希望的范围。

[0064] 图2为表示容量保持率为70%时的混合比与负极容量的关系的图。

[0065] 比较例1为与已实用化的石墨负极(Si合金与石墨的质量比为0)相对应的例子。实施例1~4的Si合金/石墨质量(1/x)处于0.1~2.3的范围,可边保持石墨负极的容量保持率在70%边提高负极容量。在该区域之外,若保持石墨负极的容量保持率,则负极容量降低,是不优选的。因此,负极活性物质的混合比有必要是:石墨粒子为30~90质量%、Si合金为10~70质量%、石墨质量/Si合金质量(x)为0.43~9.0。特别是,在Si合金/石墨质量(1/x)为0.5~1.7、石墨质量/Si合金质量(x)为0.6~2.0的范围显示高的负极容量,是优选的。

[0066] 图3示出相对于石墨与Si合金的质量比的涂布量。横轴为石墨与Si合金的质量比,纵轴为涂布量。实施例用◆标记表示、比较例用■标记表示。

[0067] 构成图3的实线曲线的实验数据是容量保持率为70%的实施例1~4及比较例1;构成单点划线曲线的实验数据是容量保持率为80%的实施例5及6。这些曲线表明,随着涂布量增大而容量保持率降低,同时,为了达到一定的容量保持率,石墨的比率低时,有必要减少涂布量。

[0068] 由于随着涂布量的增大而容量保持率降低,为了达到高容量保持率,涂布量少者

是优选的。为了避免因涂布量增加而产生的不利,涂布量 y 有必要小于比较例1的涂布量($18\text{mg}/\text{cm}^2$)。另一方面,减少涂布量时,容量降低。为了比比较例1时的容量更高容量化,有必要至少涂布量 y 达到 $8\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上。

[0069] 特别是为了使容量保持率达到70%以上,涂布量设定在实线曲线的下侧是优选的,当将石墨与Si合金的质量比设为 x ,涂布量设为 y 时,该曲线的近似式为如下是优选的。

$$[0070] \quad y \leq -4.29x^{-1} + 17.98 \quad \text{式(1)}$$

[0071] 另外,即使在达到高容量保持率时,当石墨的比率高时,单位混合材料重量的容量降低,当石墨的比率低时,涂布量少,结果是负极容量降低。实施例1、5、6、4的负极容量为 14mAh 左右,为大致同等的值。为了达到高容量,涂布量比该直线多者是优选的。根据该斜边的近似式,达到高容量的优选涂布量 y 用下式(2)表示。

$$[0072] \quad y \geq 1.11x + 7.5 \quad \text{式(2)}$$

[0073] 另外,同样地,通过位于实施例1、5、6、4中形成的斜边的下侧区域,可保持高容量,同时可达到高倍率特性。如上所述,根据该斜边的近似式,达到高倍率特性的优选涂布量 y 用下式(3)表示。

$$[0074] \quad y < 1.11x + 7.5 \quad \text{式(3)}$$

[0075] 按照本发明,由于能够边保持倍率特性边最大限度增大涂布量,故能提高初期容量。

[0076] 另外,如上所述,由于采用Si合金的负极容量保持率升高,通过采用负极的容量保持率达到正极的容量保持率以上的构成,放电时负极的电位不会大幅上升(即,不会过渡放电),负极的电位由于不会达到铜溶出的电位即 3.3V 以上,可以抑制构成负极集电体的Cu的溶出。由此,能够提高锂离子二次电池的安全性。

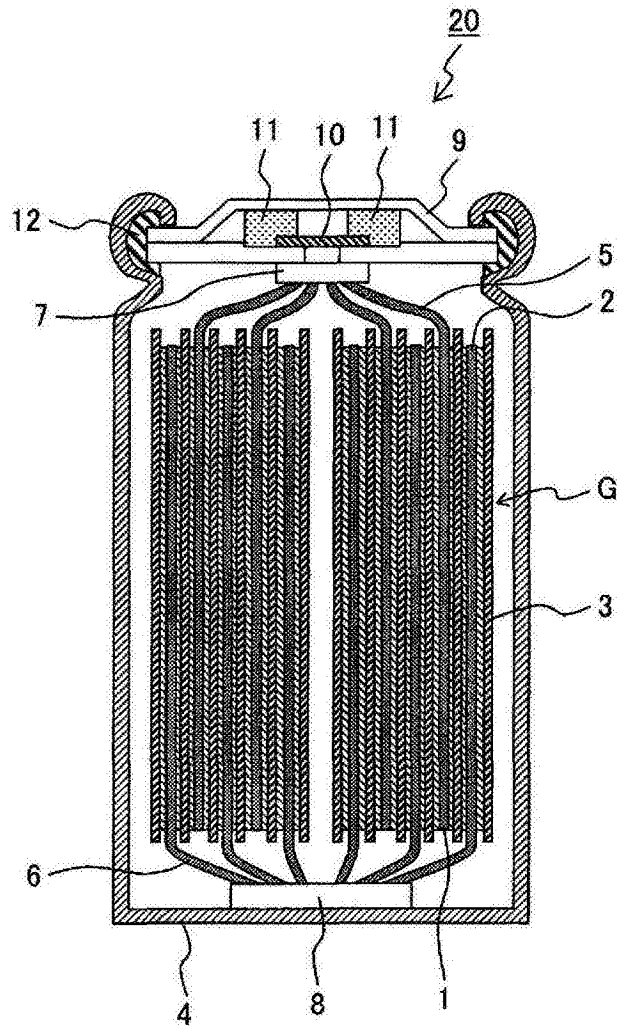


图1

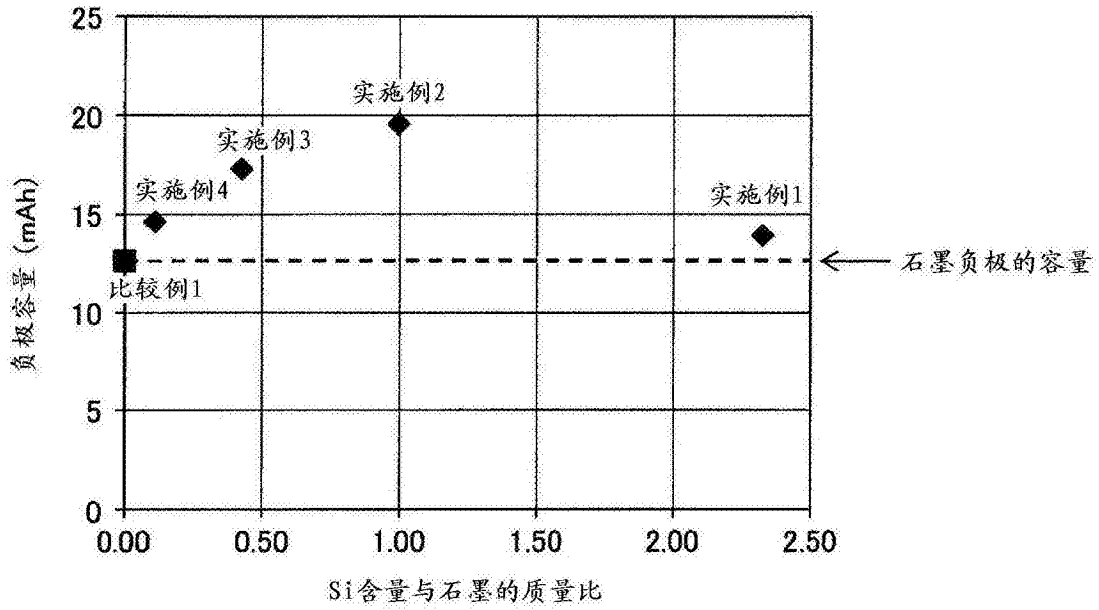


图2

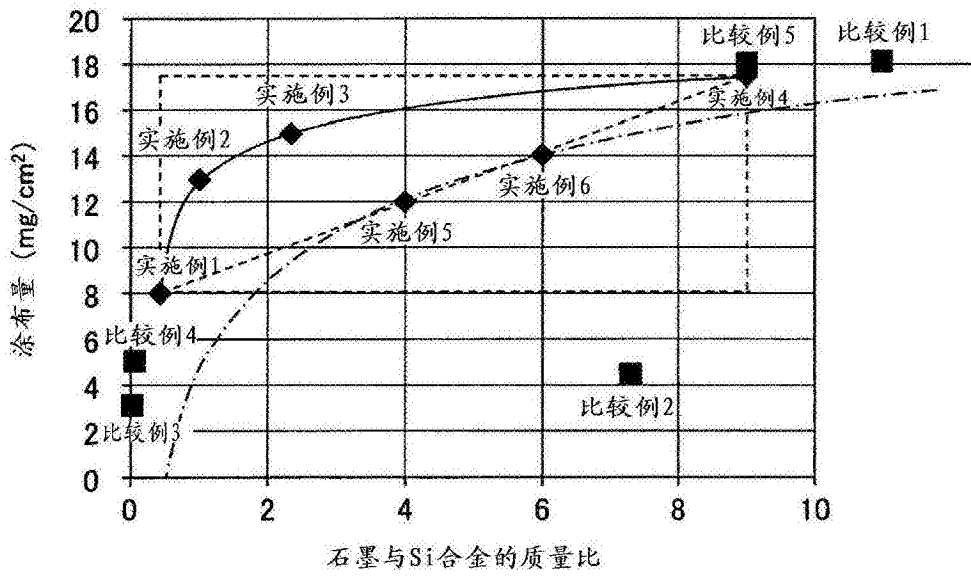


图3