

(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2020-17421
(P2020-17421A)

(43) 公開日 令和2年1月30日(2020.1.30)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 4/13 (2010.01)		HO 1 M 4/13		5HO50
HO 1 M 4/48 (2010.01)		HO 1 M 4/48		
HO 1 M 4/36 (2006.01)		HO 1 M 4/36	E	
HO 1 M 4/131 (2010.01)		HO 1 M 4/131		
HO 1 M 4/485 (2010.01)		HO 1 M 4/485		
審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 17 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願2018-140007 (P2018-140007)	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22) 出願日	平成30年7月26日 (2018. 7. 26)	(74) 代理人	110001195 特許業務法人深見特許事務所
		(72) 発明者	大澤 良輔 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	辻子 曜 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	井上 薫 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 負極、非水電解液二次電池、および負極の製造方法

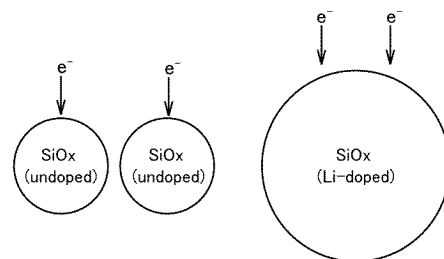
(57) 【要約】

【課題】 大きな初期容量を有し、なおかつ良好なサイクル特性を有する非水電解液二次電池を提供すること。

【解決手段】 負極は非水電解液二次電池用の負極である。負極は負極活物質を少なくとも含む。負極活物質は第1酸化珪素粒子群および第2酸化珪素粒子群を含む。第1酸化珪素粒子群はリチウムがブレドープされていない。第2酸化珪素粒子群はリチウムがブレドープされている。第1酸化珪素粒子群は第1平均粒子径を有する。第2酸化珪素粒子群は第2平均粒子径を有する。第1平均粒子径に対する第2平均粒子径の比は1.5以上11.2以下である。

【選択図】 図2

図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水電解液二次電池用の負極であって、
 負極活物質を少なくとも含み、
 前記負極活物質は第 1 酸化珪素粒子群および第 2 酸化珪素粒子群を含み、
 前記第 1 酸化珪素粒子群はリチウムがブレドープされておらず、
 前記第 2 酸化珪素粒子群はリチウムがブレドープされており、
 前記第 1 酸化珪素粒子群は第 1 平均粒子径を有し、
 前記第 2 酸化珪素粒子群は第 2 平均粒子径を有し、
 前記第 1 平均粒子径に対する前記第 2 平均粒子径の比は 1 . 5 以上 1 1 . 2 以下である
 負極。

10

【請求項 2】

前記第 1 平均粒子径は 0 . 9 μm 以上 4 . 3 μm 以下であり、
 前記第 2 平均粒子径は 6 . 5 μm 以上 1 0 . 1 μm 以下である、
 請求項 1 に記載の負極。

【請求項 3】

前記第 1 酸化珪素粒子群は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相を含まず、
 前記第 2 酸化珪素粒子群は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相を含む、
 請求項 1 または請求項 2 に記載の負極。

20

【請求項 4】

請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の前記負極を少なくとも含む、
 非水電解液二次電池。

【請求項 5】

非水電解液二次電池用の負極の製造方法であって、
 負極活物質を準備すること、
 および
 前記負極活物質を少なくとも含む負極を製造すること
 を少なくとも含み、
 前記負極活物質は第 1 酸化珪素粒子群および第 2 酸化珪素粒子群を含み、
 前記第 1 酸化珪素粒子群はリチウムがブレドープされておらず、
 前記第 2 酸化珪素粒子群はリチウムがブレドープされており、
 前記第 1 酸化珪素粒子群は第 1 平均粒子径を有し、
 前記第 2 酸化珪素粒子群は第 2 平均粒子径を有し、
 前記第 1 平均粒子径に対する前記第 2 平均粒子径の比は 1 . 5 以上 1 1 . 2 以下である
 負極の製造方法。

30

【請求項 6】

前記第 1 平均粒子径は 0 . 9 μm 以上 4 . 3 μm 以下であり、
 前記第 2 平均粒子径は 6 . 5 μm 以上 1 0 . 1 μm 以下である、
 請求項 5 に記載の負極の製造方法。

40

【請求項 7】

前記第 1 酸化珪素粒子群は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相を含まず、
 前記第 2 酸化珪素粒子群は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相を含む、
 請求項 5 または請求項 6 に記載の負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は負極、非水電解液二次電池、および負極の製造方法に関する。

【背景技術】

50

【0002】

特開2017-188319号公報(特許文献1)は、酸化珪素に予めリチウムをドーブしておくことを開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2017-188319号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

非水電解液二次電池(以下「電池」と略記され得る)の負極活物質として、酸化珪素(SiO_x)が検討されている。酸化珪素は高容量の点で期待される材料である。しかし酸化珪素は初回充放電時の不可逆容量が大きい傾向がある。不可逆容量があるため、初期容量(初期の放電容量)の増加が抑えられると考えられる。

【0005】

酸化珪素に予めリチウム(Li)をドーブしておくこと(Liのプレドーブ)が提案されている。Liのプレドーブにより、不可逆容量の低減が期待される。しかしLiのプレドーブにより、サイクル特性が低下する傾向がある。Liのプレドーブによりアルカリ成分が生成され、アルカリ成分がバイндаの結着力を弱めるためと考えられる。

【0006】

20

以下本明細書では、Liがプレドーブされていない酸化珪素が「 $\text{SiO}_x(\text{undoped})$ 」とも記される。「Liがプレドーブされている酸化珪素」が「 $\text{SiO}_x(\text{Li-doped})$ 」とも記される。

【0007】

初期容量とサイクル特性とをバランスさせるため、 $\text{SiO}_x(\text{undoped})$ と $\text{SiO}_x(\text{Li-doped})$ とを併用することが考えられる。 $\text{SiO}_x(\text{undoped})$ と $\text{SiO}_x(\text{Li-doped})$ との2成分系とすることにより、 $\text{SiO}_x(\text{undoped})$ の1成分系に比して不可逆容量が低減し、なおかつ $\text{SiO}_x(\text{Li-doped})$ の1成分系に比してアルカリ成分の生成が抑制されることが期待されるためである。

【0008】

30

しかしながら、 $\text{SiO}_x(\text{undoped})$ と $\text{SiO}_x(\text{Li-doped})$ との2成分系では、 $\text{SiO}_x(\text{Li-doped})$ に電流が集中することにより、サイクル特性が低下する傾向がある。 $\text{SiO}_x(\text{undoped})$ の反応性に比して、 $\text{SiO}_x(\text{Li-doped})$ の反応性が高いためと考えられる。

【0009】

本開示の目的は、大きな初期容量を有し、なおかつ良好なサイクル特性を有する非水電解液二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

以下、本開示の技術的構成および作用効果が説明される。ただし本開示の作用メカニズムは推定を含んでいる。作用メカニズムの正否により、特許請求の範囲が限定されるべきではない。

40

【0011】

〔1〕本開示の負極は非水電解液二次電池用である。負極は負極活物質を少なくとも含む。負極活物質は第1酸化珪素粒子群および第2酸化珪素粒子群を含む。第1酸化珪素粒子群はリチウムがプレドーブされていない。第2酸化珪素粒子群はリチウムがプレドーブされている。第1酸化珪素粒子群は第1平均粒子径を有する。第2酸化珪素粒子群は第2平均粒子径を有する。第1平均粒子径に対する第2平均粒子径の比は1.5以上11.2以下である。

【0012】

50

本開示では、酸化珪素の粒子群（粉体）が使用される。第1酸化珪素粒子群は SiO_x （undoped）の粒子群である。第2酸化珪素粒子群は SiO_x （Li-doped）の粒子群である。

【0013】

図1は負極活物質の反応性を説明するための第1概念図である。

本開示の負極活物質は、 SiO_x （undoped）および SiO_x （Li-doped）を含む。 SiO_x （undoped）と SiO_x （Li-doped）との2成分系は、 SiO_x （undoped）の1成分系に比して、大きな初期容量を有することが期待される。 SiO_x （undoped）の1成分系に比して、不可逆容量が低減されるためと考えられる。

10

【0014】

SiO_x （Li-doped）は、 SiO_x （undoped）に比して反応性が高い。すなわち SiO_x （Li-doped）は、 SiO_x （undoped）に比して電子（e）を受入れやすい。そのため充電時、 SiO_x （Li-doped）側に電流が集中する傾向がある。電流の集中により、 SiO_x （Li-doped）の劣化が促進されると考えられる。その結果、負極活物質全体のサイクル特性が低下すると考えられる。

【0015】

図2は負極活物質の反応性を説明するための第2概念図である。

本開示では、 SiO_x （undoped）が SiO_x （Li-doped）に比して小さい平均粒子径を有する。これにより SiO_x （undoped）の反応性が相対的に高くなると考えられる。粒子群の平均粒子径が小さい程、粒子群の比表面積（すなわち反応面積）が大きくなるためと考えられる。

20

【0016】

SiO_x （undoped）の反応性が相対的に高くなることにより、 SiO_x （undoped）と SiO_x （Li-doped）との間の反応性の差が小さくなると考えられる。よって SiO_x （undoped）および SiO_x （Li-doped）の両方に、電流が均等に分配されることが期待される。その結果、良好なサイクル特性が得られると考えられる。

【0017】

ただし第1平均粒子径に対する第2平均粒子径の比（以下「粒子径比」とも記される）は、1.5以上11.2以下である。本明細書の「平均粒子径」は体積基準の粒度分布において微粒側からの積算粒子体積が全粒子体積の50%になる粒子径を示す。体積基準の粒度分布はレーザ回折式粒度分布測定装置によって測定される。第1平均粒子径は第1酸化珪素粒子群の平均粒子径である。以下、第1平均粒子径は「D50₍₁₎」とも記される。第2平均粒子径は第2酸化珪素粒子群の平均粒子径である。以下、第2平均粒子径は「D50₍₂₎」とも記される。

30

【0018】

粒子径比（D50₍₂₎/D50₍₁₎）が1.5未満であると、十分なサイクル特性が得られない可能性がある。 SiO_x （Li-doped）に電流が集中しやすいためと考えられる。粒子径比（D50₍₂₎/D50₍₁₎）が11.2を超えると、十分なサイクル特性が得られない可能性がある。 SiO_x （undoped）に電流が集中しやすいためと考えられる。

40

【0019】

以上より、本開示によれば、大きな初期容量を有し、なおかつ良好なサイクル特性を有する非水電解液二次電池が提供され得ると考えられる。

【0020】

〔2〕上記〔1〕に記載の負極において、第1平均粒子径は0.9 μm以上4.3 μm以下であり、第2平均粒子径は6.5 μm以上10.1 μm以下であってもよい。

【0021】

〔3〕上記〔1〕または〔2〕に記載の負極において、第1酸化珪素粒子群は Li_2S

50

Li_2SiO_3 相を含まず、第2酸化珪素粒子群は Li_2SiO_3 相を含んでもよい。

【0022】

SiO_x (undoped)であるか、または SiO_x (Li-doped)であるかは、例えば Li_2SiO_3 相の有無によって判断され得る。

【0023】

SiO_x にLiがブレドープされることにより、 SiO_x の内部に Li_2SiO_3 相、 Li_4SiO_4 相、 Li_2SiO_3 相等が生成され得る。すなわち SiO_x (Li-doped)は Li_2SiO_3 相を含み得る。他方 SiO_x (undoped)は、初回充電時にLiと反応することにより、その内部に Li_4SiO_4 相等が形成され得る。しかし電池内における充放電反応によっては、 Li_2SiO_3 相、 Li_4SiO_4 相は形成されないと考えられる。よって Li_2SiO_3 相の有無により、 SiO_x (undoped)であるか、または SiO_x (Li-doped)であるかが判別され得ると考えられる。 Li_2SiO_3 相は、例えばX線回折(x-ray diffraction, XRD)により検出され得る。

10

【0024】

〔4〕本開示の非水電解液二次電池は上記〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載の負極を少なくとも含む。よって本開示の非水電解液二次電池は、大きな初期容量を有し、なおかつ良好なサイクル特性を有し得ると考えられる。

【0025】

〔5〕本開示の負極の製造方法では、非水電解液二次電池用の負極が製造される。

20

本開示の負極の製造方法は以下の(a)および(b)を少なくとも含む。

(a) 負極活物質を準備する。

(b) 負極活物質を少なくとも含む負極を製造する。

負極活物質は第1酸化珪素粒子群および第2酸化珪素粒子群を含む。第1酸化珪素粒子群はリチウムがブレドープされていない。第2酸化珪素粒子群はリチウムがブレドープされている。第1酸化珪素粒子群は第1平均粒子径を有する。第2酸化珪素粒子群は第2平均粒子径を有する。第1平均粒子径に対する第2平均粒子径の比は1.5以上11.2以下である。

【0026】

本開示の負極の製造方法によれば、上記〔1〕に記載の負極が製造され得る。

30

【0027】

〔6〕上記〔5〕に記載の負極の製造方法において、第1平均粒子径は $0.9\ \mu\text{m}$ 以上 $4.3\ \mu\text{m}$ 以下であり、第2平均粒子径は $6.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10.1\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

【0028】

〔7〕上記〔5〕または〔6〕に記載の負極の製造方法において、第1酸化珪素粒子群は Li_2SiO_3 相を含まず、第2酸化珪素粒子群は Li_2SiO_3 相を含んでもよい。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】図1は負極活物質の反応性を説明するための第1概念図である。

40

【図2】図2は負極活物質の反応性を説明するための第2概念図である。

【図3】図3は本実施形態の非水電解液二次電池の構成の一例を示す概略図である。

【図4】図4は本実施形態の負極の製造方法の概略を示すフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、本開示の実施形態(以下「本実施形態」と記される)が説明される。ただし以下の説明は、特許請求の範囲を限定するものではない。

【0031】

<非水電解液二次電池>

図3は本実施形態の非水電解液二次電池の構成の一例を示す概略図である。

50

電池 100 は非水電解液二次電池である。電池 100 はケース 50 を含む。ケース 50 は円筒形である。ただしケース 50 は円筒形に限定されるべきではない。ケース 50 は角形であってもよい。

【0032】

ケース 50 は密閉されている。ケース 50 は例えば樹脂製、鉄 (Fe) 製、ステンレス製、アルミニウム (Al) 製、Al 合金製等であってもよい。ケース 50 は例えばアルミラミネートフィルム製のパウチ等であってもよい。すなわち電池 100 はラミネート電池であってもよい。ケース 50 に例えば CID (current interrupt device)、ガス排出弁、注液孔等が設けられていてもよい。

【0033】

ケース 50 は電極群 40 および電解液 (不図示) を収納している。電極群 40 は正極 10、負極 20 およびセパレータ 30 を含む。すなわち電池 100 は負極 20 を少なくとも含む。電極群 40 は巻回型である。電極群 40 は正極 10、セパレータ 30、負極 20 およびセパレータ 30 がこの順序で積層され、さらにこれらが渦巻状に巻回されることにより形成されている。

【0034】

電極群 40 はスタック型であってもよい。すなわち電極群 40 は正極 10 と負極 20 とが交互にそれぞれ 1 枚以上積層されることにより形成されていてもよい。正極 10 と負極 20 との各間にはセパレータ 30 がそれぞれ配置される。

【0035】

《負極》

負極 20 はシートである。負極 20 は負極集電体および負極合材を含む。負極集電体は特に限定されるべきではない。負極集電体は例えば Cu 箔等であってもよい。負極集電体は例えば 5 μm 以上 50 μm 以下の厚さを有していてもよい。

【0036】

負極合材は負極集電体の表面に配置されている。負極合材は負極集電体の片面のみに配置されていてもよい。負極合材は負極集電体の表裏両面に配置されていてもよい。負極集電体の表面において、負極合材は層を形成していてもよい。負極合材からなる層は、例えば 10 μm 以上 200 μm 以下の厚さを有していてもよい。

【0037】

(負極活物質)

負極合材は負極活物質を少なくとも含む。すなわち負極 20 は負極活物質を少なくとも含む。負極合材は、負極活物質に加えて、例えば導電材およびバインダ等をさらに含んでいてもよい。負極活物質は第 1 酸化珪素粒子群および第 2 酸化珪素粒子群を含む。

【0038】

本実施形態の酸化珪素は珪素 (Si) および酸素 (O) を必須成分として含む化合物である。酸化珪素は例えば下記式 (I) :



[ただし式 (I) 中、 x は $0 < x < 2$ を満たす。]

により表されてもよい。

【0039】

上記式 (I) 中、 x は例えば $0.5 < x < 1.5$ を満たしてもよい。 x は例えば $0.8 < x < 1.2$ を満たしてもよい。酸化珪素は実質的に Si および O のみからなる化合物であってもよい。酸化珪素は Si および O 以外の元素を微量に含んでいてもよい。「微量」とは例えば 1 mol % 以下の量を示す。微量に含まれる元素は、例えば酸化珪素の合成時に不可避免的に混入する元素等であり得る。

【0040】

第 1 酸化珪素粒子群は Li がブレドープされていない。すなわち第 1 酸化珪素粒子群は SiO_x (undoped) の粒子群である。 SiO_x (undoped) は、実質的に SiO_x 相のみからなってもよい。 SiO_x (undoped) の一部に、例えば Si 相

10

20

30

40

50

等が含まれていてもよい。

【0041】

第2酸化珪素粒子群はLiがブレドープされている。すなわち第2酸化珪素粒子群は $SiO_x(Li-doped)$ の粒子群である。 $SiO_x(Li-doped)$ には、 SiO 相の他、 $Li_2Si_2O_3$ 相等(後述)が含まれ得る。

【0042】

$SiO_x(undoped)$ と $SiO_x(Li-doped)$ との2成分系では、 $SiO_x(Li-doped)$ に電流が集中することにより、劣化が促進されることが考えられる。 $SiO_x(Li-doped)$ の反応性が、 $SiO_x(undoped)$ の反応性に比して高いためと考えられる。本実施形態では、粒子径比($D50_{(2)}/D50_{(1)}$)により、 $SiO_x(undoped)$ の反応性と、 $SiO_x(Li-doped)$ の反応性とをバランスさせている。

10

【0043】

(粒子径比)

第1酸化珪素粒子群は第1平均粒子径($D50_{(1)}$)を有する。第2酸化珪素粒子群は第2平均粒子径($D50_{(2)}$)を有する。粒子径比($D50_{(2)}/D50_{(1)}$)は1.5以上11.2以下である。粒子径比($D50_{(2)}/D50_{(1)}$)が1.5以上11.2以下であることにより、第1酸化珪素粒子群[$SiO_x(undoped)$]と第2酸化珪素粒子群[$SiO_x(Li-doped)$]との間の反応性の差が小さくなることが期待される。その結果、良好なサイクル特性が得られると考えられる。粒子径比($D50_{(2)}/D50_{(1)}$)は小数第1位まで有効である。小数第2位以下は四捨五入される。

20

【0044】

$D50_{(1)}$ は、例えば0.9 μm 以上4.3 μm 以下であってもよい。 $D50_{(2)}$ は、例えば6.5 μm 以上10.1 μm 以下であってもよい。

【0045】

(質量比)

第1酸化珪素粒子群および第2酸化珪素粒子群は、例えば質量比で「第1酸化珪素粒子群：第2酸化珪素粒子群=1：9~9：1」の関係を満たしてもよい。該範囲において、初期容量とサイクル特性とのバランスが良いと考えられる。

【0046】

($Li_2Si_2O_3$ 相)

$SiO_x(Li-doped)$ は、ブレドープの結果として、各種のリチウムシリケート相を含み得る。 $SiO_x(Li-doped)$ は、例えば $Li_2Si_2O_3$ 相を含んでいてもよい。他方 $SiO_x(undoped)$ は $Li_2Si_2O_3$ 相を含まないと考えられる。すなわち本実施形態では、第1酸化珪素粒子群が $Li_2Si_2O_3$ 相を含まず、第2酸化珪素粒子群が $Li_2Si_2O_3$ 相を含んでもよい。なお第2酸化珪素粒子群には、 $Li_2Si_2O_3$ 相の他、 SiO_x 相、 Si 相、 Li_4SiO_4 相、 Li_2SiO_3 相等がさらに含まれていてもよい。例えば本実施形態では、第1酸化珪素粒子群が $Li_2Si_2O_3$ 相および Li_2SiO_3 相を含まず、第2酸化珪素粒子群が $Li_2Si_2O_3$ 相および Li_2SiO_3 相を含んでいてもよい。

40

【0047】

(XRD)

$Li_2Si_2O_3$ 相の有無は、例えば粉末XRDの回折チャートにおいて確認され得る。酸化珪素粒子群に $Li_2Si_2O_3$ 相が含まれている場合、回折チャートは次の特徴を有し得る。すなわち、45~50°の回折角(2 θ)に現れるピークの高さ(P2)に対する、24.5~25.0°の回折角(2 θ)に現れるピークの高さ(P1)の比(P1/P2)が0.1以上である。

【0048】

45~50°の回折角(2 θ)に現れるピークは Si 相に由来すると考えられる。24.5~25.0°の回折角(2 θ)に現れるピークは $Li_2Si_2O_3$ 相に由来すると考え

50

られる。ピーク高さの比 ($P1/P2$) が 0.1 以上であれば、酸化珪素粒子群に Li_2SiO_3 相が含まれていると考えられる。ピーク高さの比 ($P1/P2$) が 0.1 未満であれば、酸化珪素粒子群に Li_2SiO_3 相が実質的に含まれていないと考えられる。

【0049】

粉末 XRD の測定条件は例えば次のとおりであり得る。

測定温度：室温 (20 ± 5)

モノクロメータ：黒鉛単結晶

カウンタ：シンチレーションカウンタ

X線源：Cu-K 線 (波長 1.54051)

管電圧：50 kV

管電流：300 mA

測定範囲： $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$

スキャンスピード： $10^\circ / \text{min}$

ステップ幅：0.02°

【0050】

(その他の成分)

負極活物質は、第1酸化珪素粒子群および第2酸化珪素粒子群を含む限り、その他の成分をさらに含んでいてもよい。その他の成分としては、例えば黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素、珪素、珪素基合金、錫、酸化錫、錫基合金、チタン酸リチウム等が考えられる。その他の成分は、例えば黒鉛であってもよい。黒鉛は導電性が高いため、酸化珪素との相性が良いと考えられる。その他の成分は、負極活物質全体に対して、例えば1質量%以上99質量%以下の比率を有していてもよい。その他の成分は、負極活物質全体に対して、例えば80質量%以上95質量%以下の比率を有していてもよい。

【0051】

(導電材)

負極合材は導電材を含んでいてもよい。導電材は負極合材内に導電パスを形成する。導電材は特に限定されるべきではない。導電材は、例えばカーボンブラック、グラフェン、カーボンナノチューブ等であってもよい。カーボンブラックは、例えばアセチレンブラック (AB)、ケッチェンブラック (登録商標) 等であってもよい。負極合材に1種の導電材が単独に含まれていてもよい。負極合材に2種以上の導電材が含まれていてもよい。導電材の含量は、100質量部の負極活物質に対して、例えば0.1質量部以上10質量部以下であってもよい。

【0052】

(バインダ)

負極合材はバインダを含んでいてもよい。バインダは負極合材を結着する。バインダは特に限定されるべきではない。バインダは、例えばカルボキシメチルセルロース (CMC)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、ポリアクリル酸 (PAA)、ポリアクリル酸エステル、ポリイミド等であってもよい。負極合材に1種のバインダが単独に含まれていてもよい。負極合材に2種以上のバインダが含まれていてもよい。バインダの含量は、100質量部の負極活物質に対して、例えば0.1質量部以上10質量部以下であってもよい。

【0053】

《正極》

正極10はシートである。正極10は正極集電体および正極合材を含む。正極集電体は例えばA1箔等であってもよい。正極集電体は例えば5 μm 以上50 μm 以下の厚さを有していてもよい。

【0054】

正極合材は正極集電体の表面に配置されている。正極合材は正極集電体の片面のみに配置されていてもよい。正極合材は正極集電体の表裏両面に配置されていてもよい。正極集電体の表面において、正極合材は層を形成していてもよい。正極合材からなる層は、例え

10

20

30

40

50

ば10 μm以上200 μm以下の厚さを有していてもよい。正極合材は正極活物質を少なくとも含む。正極合材は、正極活物質に加えて、例えば導電材およびバインダ等をさらに含んでいてもよい。

【0055】

正極活物質は例えば粉体であってもよい。正極活物質は例えば1 μm以上30 μm以下のD50を有していてもよい。正極活物質は特に限定されるべきではない。正極活物質は、例えばコバルト酸リチウム(LiCoO₂)、ニッケル酸リチウム(LiNiO₂)、マンガン酸リチウム(例えばLiMnO₂、LiMn₂O₄等)、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム(例えばLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂等)、ニッケルコバルトアルミン酸リチウム(例えばLiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O₂等)、リン酸鉄リチウム(LiFePO₄)等であってもよい。正極合材に1種の正極活物質が単独で含まれていてもよい。正極合材に2種以上の正極活物質が含まれていてもよい。

10

【0056】

導電材は特に限定されるべきではない。導電材は例えば負極合材に含まれ得る導電材として例示された材料であってもよい。導電材の含量は、100質量部の正極活物質に対して例えば0.1質量部以上10質量部以下であってもよい。バインダも特に限定されるべきではない。バインダは例えばポリフッ化ビニリデン(PVdF)等であってもよい。バインダの含量は、100質量部の正極活物質に対して例えば0.1質量部以上10質量部以下であってもよい。

【0057】

《セパレータ》

セパレータ30は電気絶縁性である。セパレータ30は正極10と負極20との間に配置されている。正極10および負極20はセパレータ30によって互いに隔離されている。セパレータ30は多孔質膜である。セパレータ30は電解液の透過を許す。セパレータ30は例えば10 μm以上30 μm以下の厚さを有していてもよい。セパレータ30は例えばポリオレフィン製の多孔質膜等であってもよい。

20

【0058】

セパレータ30は単層構造を有していてもよい。セパレータ30は例えばポリエチレン(PE)製の多孔質膜のみから形成されていてもよい。セパレータ30は多層構造を有していてもよい。セパレータ30は例えばポリプロピレン(PP)製の多孔質膜、PE製の多孔質膜およびPP製の多孔質膜がこの順序で積層されることにより形成されていてもよい。セパレータ30の表面に耐熱膜が形成されていてもよい。耐熱膜も多孔質である。耐熱膜は耐熱材料を含む。耐熱材料は例えばベーマイト、シリカ、チタニア等であってもよい。

30

【0059】

《電解液》

電解液はLi塩および溶媒を少なくとも含む。Li塩は溶媒に溶解している。Li塩の濃度は、例えば0.5 mol/L以上2 mol/L以下(0.5 M以上2 M以下)であってもよい。Li塩は、例えばLiPF₆、LiBF₄、LiN(FSO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂等であってもよい。電解液に1種のLi塩が単独で含まれていてもよい。電解液に2種以上のLi塩が含まれていてもよい。

40

【0060】

溶媒は非プロトン性である。溶媒は例えば環状カーボネートおよび鎖状カーボネートの混合物であってもよい。混合比は例えば「環状カーボネート：鎖状カーボネート=1:9~5:5(体積比)」であってもよい。

【0061】

環状カーボネートは、例えばエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)等であってもよい。溶媒に1種の環状カーボネートが単独で含まれていてもよい。溶媒に2種以上の環状カーボネートが含まれていてもよい。

50

【0062】

鎖状カーボネートは、例えばジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)等であってもよい。溶媒に1種の鎖状カーボネートが単独で含まれていてもよい。溶媒に2種以上の鎖状カーボネートが含まれていてもよい。

【0063】

溶媒は、例えばラクトン、環状エーテル、鎖状エーテル、カルボン酸エステル等を含んでいてもよい。ラクトンは、例えばγ-ブチロラクトン(GBL)、ε-バレロラクトン等であってもよい。環状エーテルは、例えばテトラヒドロフラン(THF)、1,3-ジオキサラン、1,4-ジオキサン等であってもよい。鎖状エーテルは、例えば1,2-ジメトキシエタン(DME)等であってもよい。カルボン酸エステルは、例えばメチルホルメート(MF)、メチルアセテート(MA)、メチルプロピオネート(MP)等であってもよい。

10

【0064】

電解液はLi塩および溶媒に加えて、各種の添加剤をさらに含んでいてもよい。電解液は例えば0.005 mol/L以上0.5 mol/L以下の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、例えばガス発生剤(「過充電添加剤」とも称される)、SEI(solid electrolyte interface)膜形成剤、難燃剤等が考えられる。

【0065】

ガス発生剤は、例えばシクロヘキシルベンゼン(CHB)、ビフェニル(BP)等であってもよい。SEI膜形成剤は、例えばビニレンカーボネート(VC)、ビニルエチレンカーボネート(VEC)、LiB(C₂O₄)₂、LiPO₂F₂、プロパンサルフトン(PS)、エチレンサルファイト(ES)等であってもよい。難燃剤は例えばリン酸エステル、ホスファゼン等であってもよい。

20

【0066】

<負極の製造方法>

図4は本実施形態の負極の製造方法の概略を示すフローチャートである。

本実施形態の負極の製造方法は「(a)負極活物質の準備」および「(b)負極の製造」を少なくとも含む。

30

【0067】

《(a)負極活物質の準備》

本実施形態の負極の製造方法は、負極活物質を準備することを含む。

負極活物質の詳細は前述のとおりである。すなわち負極活物質は第1酸化珪素粒子群および第2酸化珪素粒子群を含む。第1酸化珪素粒子群はLiがブレドープされていない。第2酸化珪素粒子群はLiがブレドープされている。

【0068】

第1酸化珪素粒子群はD50₍₁₎を有する。第2酸化珪素粒子群はD50₍₂₎を有する。本実施形態では、粒子径比(D50₍₂₎/D50₍₁₎)が1.5以上11.2以下となるように、第1酸化珪素粒子群および第2酸化珪素粒子群がそれぞれ準備される。

40

【0069】

D50₍₁₎およびD50₍₂₎は、それぞれレーザ回折式粒度分布測定装置により測定される。D50₍₁₎およびD50₍₂₎は、それぞれ、少なくとも3回測定される。少なくとも3回の算術平均が採用される。

【0070】

例えば、市販のSiO₂(undoped)が購入されることにより、第1酸化珪素粒子群が準備されてもよい。SiO₂(undoped)が合成されることにより、第1酸化珪素粒子群が準備されてもよい。例えばD50₍₁₎が0.9 μm以上4.3 μm以下となるように、粉碎操作および分級操作の少なくとも一方が実施されてもよい。粉碎操作には一般的な粉碎機が使用され得る。分級操作には一般的な分級機が使用され得る。

50

【0071】

例えば、市販の $\text{SiO}_x(\text{Li-doped})$ が購入されることにより、第2酸化珪素粒子群が準備されてもよい。例えば $D50_{(1)}$ が $6.5\mu\text{m}$ 以上 $10.1\mu\text{m}$ 以下となるように、粉碎操作および分級操作の少なくとも一方が実施されてもよい。

【0072】

例えば $\text{SiO}_x(\text{undoped})$ に Li がブレドープされることにより、第2酸化珪素粒子群が準備されてもよい。ブレドープ方法は特に限定されるべきではない。例えば次の方法により、ブレドープが実施され得る。例えば $\text{SiO}_x(\text{undoped})$ の粉体と、 Li 原料の粉体とが準備される。 Li 原料は例えば水素化リチウム(LiH)等であってもよい。 $\text{SiO}_x(\text{undoped})$ と Li 原料とが混合されることにより、混合物が調製される。例えばアルゴン(Ar)雰囲気下において、混合物が1000程度で60分間程度加熱される。これにより $\text{SiO}_x(\text{undoped})$ に Li がブレドープされ得る。すなわち $\text{SiO}_x(\text{Li-doped})$ が生成され得る。 $\text{SiO}_x(\text{Li-doped})$ は、例えば無機酸(例えば塩酸等)によって洗浄されてもよい。洗浄により例えば不純物等が低減され得る。

【0073】

《(b)負極の製造》

本実施形態の負極の製造方法は、負極活物質を少なくとも含む負極を製造することを含む。

【0074】

例えば、負極活物質、導電材、バインダおよび溶媒が混合されることにより、負極合材スラリーが調製される。混合操作には一般的な混合機、分散機等(例えばホモディスペ、プラネタリミキサ等)が使用され得る。負極活物質、導電材およびバインダの詳細は前述のとおりである。溶媒は例えばバインダの種類に応じて適切なものが選択されるべきである。例えばバインダが CMC および SBR である場合、水が溶媒として使用され得る。

【0075】

負極集電体が準備される。負極集電体の詳細は前述のとおりである。負極合材スラリーが負極集電体の表面に塗布され、乾燥される。これにより負極合材が負極集電体の表面に配置され得る。塗布操作には一般的な塗布機(例えばダイコータ、グラビアコータ等)が使用され得る。乾燥操作には一般的な乾燥機(例えば熱風乾燥機、赤外線乾燥機等)が使用され得る。負極集電体の片面のみに負極合材が配置されてもよい。負極集電体の表裏両面に負極合材が配置されてもよい。

【0076】

以上より負極20が製造され得る。負極20は負極活物質を少なくとも含む。負極20は電池100の仕様に合わせて、所定の厚さに圧縮されてもよい。負極20は電池100の仕様に合わせて、所定の平面寸法に切断されてもよい。

【実施例】

【0077】

以下、本開示の実施例が説明される。ただし以下の説明は特許請求の範囲を限定するものではない。

【0078】

<実施例1>

《(a)負極活物質の準備》

以下の材料が準備された。

第1酸化珪素粒子群： $\text{SiO}(\text{undoped})$ 、 $D50_{(1)} = 4.3\mu\text{m}$

第2酸化珪素粒子群： $\text{SiO}(\text{Li-doped})$ 、 $D50_{(2)} = 6.5\mu\text{m}$

なお「 SiO 」は上記式(I)において $x = 1$ である化合物を示す。

【0079】

《(b)負極の製造》

以下の材料が準備された。

10

20

30

40

50

導電材：A B

バインダ：C M CおよびS B R

溶媒：イオン交換水

負極集電体：C u箔

【0080】

負極活物質、導電材、バインダおよび溶媒が混合されることにより、負極合材スラリーが調製された。固形分の混合比は、「第1酸化珪素粒子群：第2酸化珪素粒子群：A B：C M C：S B R = 10：90：5：1：5（質量比）」である。

【0081】

オールグッド社製のフィルムアプリータにより、負極合材スラリーが負極集電体の表面に塗布された。熱風乾燥機により負極合材スラリーが乾燥された。乾燥温度は80である。乾燥時間は5分間である。これにより負極合材が負極集電体の表面に配置された。以上より負極20が製造された。

10

【0082】

<電池の製造>

正極10が準備された。正極活物質はニッケルコバルトマンガン酸リチウムである。セパレータ30が準備された。セパレータ30はPE製の多孔質膜である。正極10、セパレータ30、負極20およびセパレータ30がこの順序で積層され、さらにこれらが渦巻状に巻回されることにより電極群40が形成された。

【0083】

ケース50が準備された。ケース50は円筒形である。ケース50に電極群40が収納された。ケース50に電解液が注入された。電解液は以下の成分からなる。

20

【0084】

Li塩：LiPF₆（濃度 1 mol/L）

溶媒：[EC：DMC：EMC = 3：4：3（体積比）]

【0085】

ケース50が密閉された。以上より電池100（円筒形非水電解液二次電池）が製造された。電池100は3.0～4.1Vの電圧範囲で動作するように設計されている。

【0086】

<実施例2>

下記表1に示されるように、第1酸化珪素粒子群と第2酸化珪素粒子群との質量比が変更されることを除いては、実施例1と同様に負極20が製造された。さらに実施例1と同様に負極20を含む電池100が製造された。

30

【0087】

<実施例3>

下記表1に示されるように、D50₍₁₎およびD50₍₂₎がそれぞれ変更されることを除いては、実施例1と同様に負極20が製造された。さらに実施例1と同様に負極20を含む電池100が製造された。

【0088】

<実施例4>

下記表1に示されるように、第1酸化珪素粒子群と第2酸化珪素粒子群との質量比が変更されることを除いては、実施例3と同様に負極20が製造された。さらに実施例1と同様に負極20を含む電池100が製造された。

40

【0089】

<比較例1>

下記表1のD50₍₁₎を有する第1酸化珪素粒子群のみが負極活物質として使用されることを除いては、実施例1と同様に負極20が製造された。さらに実施例1と同様に負極20を含む電池100が製造された。

【0090】

<比較例2>

50

下記表 1 の D 5 0 ⁽²⁾ を有する第 2 酸化珪素粒子群のみが負極活物質として使用されることを除いては、実施例 1 と同様に負極 2 0 が製造された。さらに実施例 1 と同様に負極 2 0 を含む電池 1 0 0 が製造された。

【 0 0 9 1 】

< 比較例 3 ~ 6 >

下記表 1 に示されるように、第 1 酸化珪素粒子群と第 2 酸化珪素粒子群との質量比、D 5 0 ⁽¹⁾、および D 5 0 ⁽²⁾ がそれぞれ変更されることを除いては、実施例 1 と同様に負極 2 0 が製造された。さらに実施例 1 と同様に負極 2 0 を含む電池 1 0 0 が製造された。

【 0 0 9 2 】

< 評価 >

《電池容量》

電池 1 0 0 が 4 . 1 V まで充電された。充電後、電池 1 0 0 が 3 . 0 V まで放電された。放電後、電池 1 0 0 の電圧が 3 . 7 V に調整された。電圧の調整後、6 0 に設定された恒温槽内で電池 1 0 0 が 9 時間放置された。放置後、0 . 1 C の電流レートにより、充放電が実施された。この時の放電容量が初期容量である。初期容量は下記表 1 に示される。下記表 1 の「初期容量」の欄に示される値は、各例の初期容量が比較例 1 の初期容量で除された値の百分率である。なお「0 . 1 C」の電流レートでは、電池 1 0 0 の定格容量が 1 0 時間で放電される。

【 0 0 9 3 】

《充電特性》

初期容量の測定後、電池 1 0 0 の電圧が 3 . 7 V に調整された。電圧の調整後、0 に設定された恒温槽内で、1 C の電流レートにより、電池 1 0 0 が 1 0 秒間充電された。充電時の電圧上昇量と、電流レートとの関係から直流抵抗が算出された。結果は下記表 1 に示される。下記表 1 の「直流抵抗 (0)」の欄に示される値は、各例の直流抵抗が比較例 1 の直流抵抗で除された値の百分率である。直流抵抗が小さい程、充電特性が良好であると考えられる。なお「1 C」の電流レートでは、電池 1 0 0 の定格容量が 1 時間で放電される。

【 0 0 9 4 】

《サイクル特性》

室温環境下、2 C の一定電流により、3 . 0 ~ 4 . 1 V の電圧範囲において充放電が 1 0 0 回繰り返された。これにより容量維持率が測定された。容量維持率は下記表 1 に示される。下記表 1 の「容量維持率」は、1 0 0 回目の放電容量が初回の放電容量で除された値の百分率である。容量維持率が高い程、サイクル特性が良好であると考えられる。なお「2 C」の電流では、電池 1 0 0 の定格容量が 0 . 5 時間で放電される。

【 0 0 9 5 】

10

20

30

【表 1】

表 1

	組成						粒子径			評価		
	負極活物質		導電材	バインダ		D50 ⁽¹⁾	D50 ⁽²⁾	D50 ⁽²⁾ /D50 ⁽¹⁾	電池容量	充電特性	サイクル特性	
	第1酸化珪素粒子群 SiO _x (undoped)	第2酸化珪素粒子群 SiO _x (Li-doped)	AB	CMC	SBR							
	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	μm	μm	%	%	%		
比較例 1	100	0	5	1	5	4.8	-	-	100	100	72	
比較例 2	0	100	5	1	5	-	5.7	-	110	110	50	
比較例 3	10	90	5	1	5	4.8	5.7	1.2	102	107	60	
比較例 4	90	10	5	1	5	4.8	5.7	1.2	107	105	67	
実施例 1	10	90	5	1	5	4.3	6.5	1.5	104	95	74	
実施例 2	90	10	5	1	5	4.3	6.5	1.5	110	94	76	
実施例 3	10	90	5	1	5	0.9	10.1	11.2	104	95	75	
実施例 4	90	10	5	1	5	0.9	10.1	11.2	109	96	75	
比較例 5	10	90	5	1	5	0.8	12.3	15.4	103	113	52	
比較例 6	90	10	5	1	5	0.8	12.3	15.4	106	112	57	

【0096】

< 結果 >

比較例 1 は初期容量が小さい。第 2 酸化珪素粒子群〔SiO_x(Li-doped)〕が使用されていないためと考えられる。

【0097】

比較例 2 はサイクル特性が十分ではない。第 1 酸化珪素粒子群〔SiO_x(undoped)〕が使用されていないためと考えられる。

【0098】

比較例3および4はサイクル特性が十分ではない。比較例3および4では、粒子径比 ($D50_{(2)} / D50_{(1)}$) が1.5未満である。 $SiO_x(Li-doped)$ に電流が集中することにより、劣化が促進されていると考えられる。

【0099】

比較例5および6はサイクル特性が十分ではない。比較例5および6では、粒子径比 ($D50_{(2)} / D50_{(1)}$) が1.2を超えている。 $SiO_x(undoped)$ に電流が集中することにより、劣化が促進されていると考えられる。

【0100】

実施例1~4は初期容量が大きい。 $SiO_x(undoped)$ と $SiO_x(Li-doped)$ とが併用されているためと考えられる。 10

【0101】

実施例1~4はサイクル特性が良好である。実施例1~4では、粒子径比 ($D50_{(2)} / D50_{(1)}$) が1.5以上11.2以下である。粒子径比 ($D50_{(2)} / D50_{(1)}$) が1.5以上11.2以下であることにより、 $SiO_x(undoped)$ と $SiO_x(Li-doped)$ との間の反応性の差が小さくなっていると考えられる。 $SiO_x(undoped)$ および $SiO_x(Li-doped)$ の両方に、電流が均等に分配されることにより、劣化の進行が抑制されていると考えられる。

【0102】

実施例1~4は充電特性も良好である。充電時、 $SiO_x(undoped)$ および $SiO_x(Li-doped)$ の両方に、電流が均等に分配されることにより、負極活物質全体としての充電特性が向上していると考えられる。 20

【0103】

今回開示された実施形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではない。特許請求の範囲の記載によって確定される技術的範囲は、特許請求の範囲の記載と均等の意味および範囲内でのすべての変更を含む。

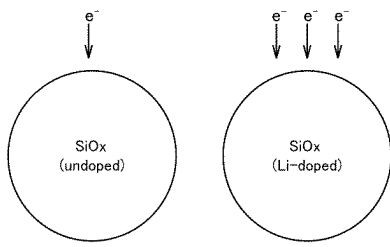
【符号の説明】

【0104】

10 正極、20 負極、30 セパレータ、40 電極群、50 ケース、100 電池。 30

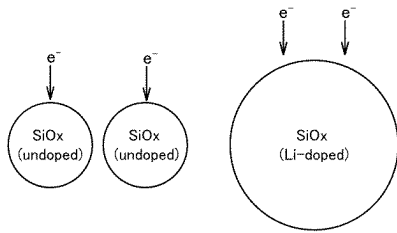
【図 1】

図1



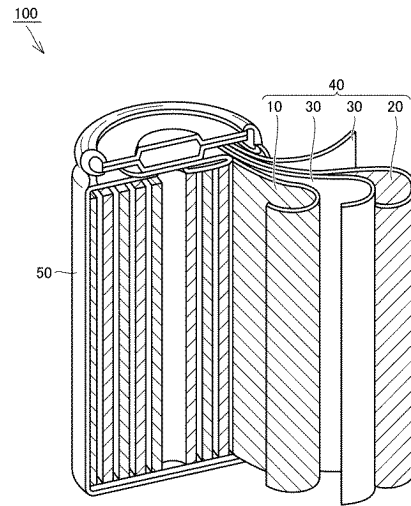
【図 2】

図2



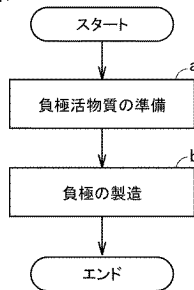
【図 3】

図3



【図 4】

図4



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/139 (2010.01)	H 0 1 M 4/36		D
H 0 1 M 4/1391 (2010.01)	H 0 1 M 4/139		
	H 0 1 M 4/1391		

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA17 CA01 CA08 CA09 CB02 CB03 CB29 DA03
FA05 FA17 GA16 HA02 HA05