

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4479045号
(P4479045)

(45) 発行日 平成22年6月9日(2010.6.9)

(24) 登録日 平成22年3月26日(2010.3.26)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 3

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-91992(P2000-91992)	(73) 特許権者	304021440 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション
(22) 出願日	平成12年3月29日(2000.3.29)		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
(65) 公開番号	特開2001-283903(P2001-283903A)	(72) 発明者	村井 哲也 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内
(43) 公開日	平成13年10月12日(2001.10.12)		
審査請求日	平成19年2月27日(2007.2.27)	審査官	松岡 徹
		(56) 参考文献	特開平06-302336(JP,A) 特開平09-251862(JP,A)

最終頁に続く

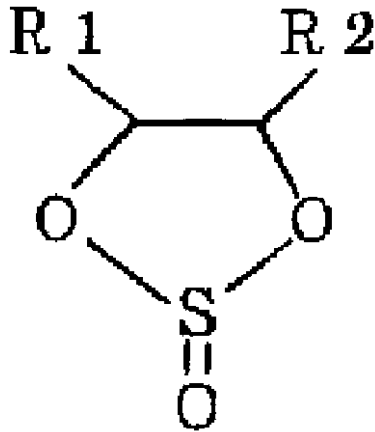
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を備える正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質もしくは金属リチウムもしくはリチウム合金を備える負極と、非水電解液とを備え、前記非水電解液は、化1に示す化合物とリン酸トリメチルとフッ素化エーテルとを含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【化 1】



10

20

(但し、R1及びR2は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基を示す。)

【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に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯用無線電話、携帯用パソコン、携帯用ビデオカメラ等の電子機器が開発され、各種電子機器が携帯可能な程度に小型化されている。それに伴って、内蔵される電池としても、高エネルギー密度を有し、且つ軽量なものが採用されている。

30

そのような要求を満たす典型的な電池は、特にリチウム金属やリチウム合金等の活物質、又はリチウムイオンをホスト物質(ここでホスト物質とは、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる物質をいう。)である炭素に吸蔵させたリチウムインターカレーション化合物を負極活物質とし、リチウムと遷移金属との複合酸化物等のリチウムイオンを吸蔵及び放出できる正極活物質とし、正負極の隔離体には、主としてポリエチレン微多孔膜からなるセパレーターを用い、 LiClO_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩を溶解した非プロトン性の有機溶媒を電解液とする非水電解質二次電池である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

非水電解質二次電池の電解液には、一般にエチレンカーボネート(EC)やプロピレンカーボネートなどの高誘電率の溶媒とジエチルカーボネート(DEC)などの低粘度溶媒との混合系溶媒に、 LiPF_6 や LiBF_4 等の支持塩を溶解させた電解液が使用されている。特に低粘度溶媒にメチルエチルカーボネート(MEC)やジメチルカーボネート(DMC)などの比較的分子量の小さい溶媒を使用することにより、低温での放電性能が良好になることが知られている。しかし、このようなメチルエチルカーボネートやジメチルカーボネートを電解液に含有した非水電解質二次電池は、引火点が低いために、異常使用やなんらかのトラブルにより電池内温度が上がると、電解液が燃焼し危険な状態になることがあった。電解液の燃焼を防止するために、不燃性電解液の検討がされて来たが、これらの電解液は、負極で還元分解されたために、充放電ができないという問題があった。

40

【0004】

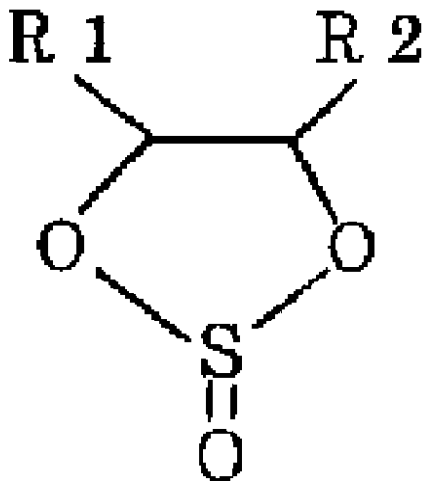
50

【課題を解決するための手段】

本発明になる非水電解質二次電池は、上記問題を鑑みてなされたものであり、チウムイオンを吸蔵・放出する物質を備える正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質もしくは金属リチウムもしくはリチウム合金を備える負極と、非水電解液とを備え、前記非水電解液は、化3(=化1)で示される化合物とリン酸トリメチル(以後TMP)とフッ素化エーテル(HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂H:以後HFE)を含有することを特徴とする。また、化3で示される化合物含量が1~50vol%であることが好ましい。

【化3】

10



20

(但し、R1及びR2は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基を示す。)

30

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明は、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする負極と非水電解液とを備え、前記非水電解液は、化3で示される化合物とリン酸トリメチルまたフッ素化エーテルを含有することを特徴とする。取り分け、1~50vol%の化3で示される化合物と、リン酸トリメチルとフッ素化エーテルを含有することが好ましい。これにより、異常発熱時における電池の安全性を改善した水電解質二次電池を提供できる。上記以外の電池の構成要素は特に制約されることなく適宜構成することが可能であるが、例示すると下記のようなになる。

40

【0006】

正極には、Li_xMO₂(ただし、Mは一種以上の遷移金属)を主体とする化合物を単独でまたは二種以上を混合して使用することができ、特に放電電圧の高さから遷移金属MとしてCo、Ni、Mnからなる一種もしくは二種以上の遷移金属を使用することが望ましい。また、LiMn₂O₄などを用いることも可能である。

【0007】

負極は天然黒鉛、コークス類、ガラス状炭素類、グラファイト類、難黒鉛化性炭素類、熱分解炭素類、炭素繊維、あるいは金属リチウム、リチウム合金、ポリアセン等を単独でまたは二種以上を混合して使用することができ、特に、安全性の高さから炭素質材料を用いるのが望ましい。

【0008】

50

非水電解液については、化3の化合物、リン酸トリメチル、フッ素化エーテル以外の溶媒としては、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒あるいはエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒に、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、
-ブチロラクトン、2-メチル- -ブチルラクトン、アセチル- -ブチロラクトン、 -バレロラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキソラン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート等を単独でまたは二種以上を混合して使用することができる。

10

【0009】

非水電解液の溶質としての電解質塩としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等を単独でまたは二種以上を混合して使用することができる。電解質塩としては中でも LiPF_6 を用いるのが好ましい。

【0010】

【実施例】

本発明の一実施の形態を下記のごとく、詳述するが、下記実施例によって、本発明が制限をうけるものではない。

20

【0011】

図1は、本発明に用いた角形非水電解質二次電池の概略断面図である。

この角形非水電解質二次電池1は、アルミ集電体にリチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする正極合剤を塗布してなる正極3と、銅集電体にリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素物質を構成要素とする負極合剤を塗布してなる負極4とが、セパレータ5を介して巻回された扁平状電極群2と、電解質塩を含有した非水電解液(図示せず)とを金属製電池ケース6に収納してなるものである。

【0012】

電池ケース6には、安全弁8を設けた電池蓋がレーザー溶接によって取り付けられ、正極端子10は正極リード11を介して正極3と接続され、負極4は電池ケース6の内壁と接触により電氣的に接続されている。

30

【0013】

正極合剤は、活物質の LiCoO_2 90重量部と、導電材のアセチレンブラック5重量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン5重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンに適宜加えて分散させ、スラリーを調製した。このスラリーを厚さ20ミクロンのアルミ集電体に均一に塗布、乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成型することにより正極3を作製した。

【0014】

負極合剤は、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料90重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンに適宜加えて分散させ、スラリーを調製した。このスラリーを厚さ10ミクロンの銅集電体に均一に塗布、乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成型することにより負極4を作製した。

40

セパレータ5には、厚さ25ミクロンの微多孔性ポリエチレンフィルムを用いた。

【0015】

非水電解液は、下記の実施例および比較例に記載の通り調製した。

上述の構成と周知の手順により、幅30mm×高さ48mm×厚み6mmの角形非水電解質二次電池を作製した。

【0016】

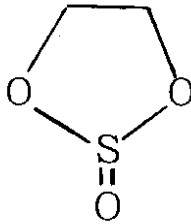
【実施例1】

化4(=化2)で示される化合物とジメチルカーボネートとTMPとHFEの混合比(容積比)1:19:40:40の混合液に LiPF_6 を1モル/リットル溶解したものを、

50

実施例 1 の非水電解液とした。

【化 4】



10

【0017】

【実施例 2】

化 4 で示される化合物とジメチルカーボネートと TMP と HFE の混合比（容積比）20 : 20 : 30 : 30 の混合液に LiPF_6 を 1 モル / リットル溶解したものを、実施例 2 の電解液とした。

【0018】

【実施例 3】

化 4 で示される化合物とジメチルカーボネートと TMP と HFE の混合比（容積比）50 : 20 : 15 : 15 の混合液に LiPF_6 を 1 モル / リットル溶解したものを、実施例 3

20

の電解液とした。
【0019】
[実施例 4] 化 4 で示される化合物とジメチルカーボネートと TMP と HFE の混合比（容積比）60 : 20 : 10 : 10 の混合液に LiPF_6 を 1 モル / リットル溶解したものを、実施例 4 の電解液とした。

【0020】

[比較例 1] ジメチルカーボネートと TMP と HFE の混合比（容積比）20 : 40 : 40 の混合液に LiPF_6 を 1 モル / リットル溶解したものを、比較例 1 の電解液とした。

【0021】

[比較例 2] エチレンカーボネートと TMP と HFE の混合比（容積比）20 : 40 : 40 の混合液に LiPF_6 を 1 モル / リットル溶解したものを、比較例 2 の電解液とした。

30

【0022】

[比較例 3] 化 4 で示される化合物とジメチルカーボネートの混合比（容積比）20 : 80 の混合液に LiPF_6 を 1 モル / リットル溶解したものを、比較例 3 とした。上述した実施例 1 ~ 4 と 比較例 1 ~ 3 の電池を用い、 $25 \times 1 \text{ C}$ 電流で 4.2 V の定電流定電圧充電を 3 時間行ったのち、1 C の定電流で放電終止電圧 2.75 V まで放電を行い放電容量を測定した。また、実施例 1 ~ 4 と 比較例 3 の電池を用い、 $25 \times 1 \text{ C}$ 電流で 4.31 V の定電流定電圧充電を 3 時間行ったのち、150 のオープンに投入し、電池の外観を

40

観察した。表 1 に結果を示す。

【0023】

【表 1】

電池	各溶媒の混合比 (vol %)					初回容量 mAh	発煙等の有無
	化4	EC	DMC	TMP	HFE		
実施例1	1		19	40	40	680	無し
実施例2	20		20	30	30	685	無し
実施例3	50		20	15	15	684	無し
実施例4	60		20	10	10	580	無し
比較例1			20	40	40	0	実施せず
比較例2		20		40	40	0	実施せず
比較例3	20		80			683	有り

【0024】

10

尚、ECはエチレンカーボネート、DMCはジメチルカーボネート、TMPはリン酸トリメチル、HFEはフッ素化エーテルである。TMPとHFEの混合溶媒にエチレンサルファイトを添加した実施例1～4は、充放電が可能であったのに対し、加えなかった比較例1、2では充放電できなかった。

【0025】

また、充放電が可能であった実施例1と比較例3の電池において、TMPとHFEを含む電解液ではオープン試験時に電池の発煙等の異常が起こらず、不燃性電解液を用いると安全性が向上することが明らかになった。

【0026】

化4で示される化合物を添加するとTMPとHFEを含む電解液中でも充放電できるメカニズムとして、化4で示される化合物は負極上でTMPとHFEよりも高い電位で安定な被膜を形成し、その後のTMPとTFEの分解を抑制する効果があると考えられる。

20

【0027】

また、化4で示される化合物を50%以下に制限した電解液では良好な放電性能を示したが、60%以上添加した電解液では不可逆容量の増大と思われる容量低下が確認された。よって、化4で示される化合物の添加量は50%以下が適当であると考えられる。

【0028】

上記実施例は、正極にLiCoO₂、負極に炭素材料を用いたが、これ以外の構成でも同様の効果が確認された。又、化式3で示される化合物の例として化4で示される化合物を用いたが、化式3で示される化合物において、R1及びR2は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、又はアルキル基を有してもよいフェニル基において、同様の効果が確認された。

30

【0029】

【発明の効果】

本発明非水電解質二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質もしくは金属リチウムもしくはリチウム合金を構成要素とする負極と、前記非水電解液とを備え、前記非水電解液は、少なくとも、化3で示される化合物とリン酸トリメチルとフッ素化エーテルの混合物を用いることを特徴とするものであり、これにより電池の異常発熱時における電池の安全性を改善した非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

40

【図1】本発明の一実施の形態にかかる角形電池の概略断面図である。

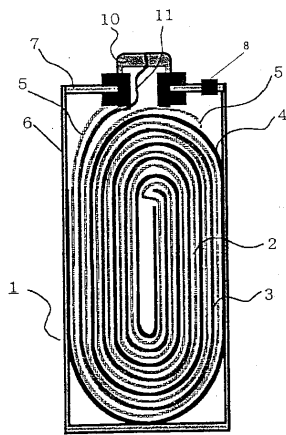
【符号の説明】

- 1 非水電解質二次電池
- 2 電極群
- 3 正極
- 4 負極
- 5 セパレータ
- 6 電池ケース
- 7 蓋
- 8 安全弁

50

- 10 正極端子
- 11 正極リード

【図1】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

H01M 10/00

CA/REGISTRY(STN)