

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3838284号
(P3838284)

(45) 発行日 平成18年10月25日(2006.10.25)

(24) 登録日 平成18年8月11日(2006.8.11)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 C
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 Z
	HO 1 M 10/40 B

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-289344	(73) 特許権者	304021440
(22) 出願日	平成8年10月11日(1996.10.11)		株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション
(65) 公開番号	特開平10-116632		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
(43) 公開日	平成10年5月6日(1998.5.6)	(72) 発明者	塚本 寿
審査請求日	平成15年8月22日(2003.8.22)		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
		(72) 発明者	岡本 朋仁
			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
		審査官	植前 充司

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】

正極と負極と有機電解液を備えた非水電解質二次電池において、リチウムイオンを吸蔵放出するホスト物質又は活物質と、 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積をもつ無機固体電解質とを備えてなる電極を有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】

正極と負極と有機電解液を備えた非水電解質二次電池において、リチウムイオンを吸蔵放出するホスト物質又は活物質と、 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積をもつ無機固体電解質と、電解液を吸収して膨潤する高分子固体電解質とを備えてなる電極を有することを特徴とする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に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電子機器の急激な小形軽量化に伴い、その電源である電池に対して小形で軽量かつ高エネルギー密度、更に繰り返し充放電が可能な二次電池開発への要求が高まっている。また、大気汚染や二酸化炭素の増加等の環境問題により、電気自動車の早期実用化が望まれており、高効率、高出力、高エネルギー密度、軽量等の特徴を有する優れた二次電池の開発が

要望されている。

【0003】

これらの要求を満たす二次電池として、非水電解質を使用した二次電池が実用化されている。この電池は、従来の水溶液電解液を使用した電池の数倍のエネルギー密度を有している。その例として、非水電解質二次電池の正極にコバルト複合酸化物、ニッケル複合酸化物又はスピネル型リチウムマンガン酸化物を用い、負極にリチウムが吸蔵・放出可能なLi-Al合金や炭素材料など種々のものを用いた長寿命な4V級非水電解質二次電池があげられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

このように、高容量化が進むにつれ、電池の安全性が大きく問題視されてきている。たとえば、電池が高温状態におかれると、非水電解液と電極活物質又は活物質とが化学反応を起こし、発熱現象をもたらす場合がある。

【0005】

この反応を生じさせないようにするには、電解液と電極とが接触させなければよいが、これでは電池として作用しなくなってしまう。

【0006】

そこで、本発明の目的とするところは、電解液と電極活物質との接触を必要最小限にまで少なくし、従来に比べてより安全性の向上された非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【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、正極と負極と有機電解液を備えた非水電解質二次電池において、リチウムイオンを吸蔵放出するホスト物質又は活物質と、 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積をもつ無機固体電解質とを備えてなる電極を有することを特徴とする。

【0008】

第二の発明にかかる非水電解質二次電池は、正極と負極と有機電解液を備えた非水電解質二次電池において、リチウムイオンを吸蔵放出するホスト物質又は活物質と、 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積をもつ無機固体電解質と、電解液を吸収して膨潤するPAN、PEO等の高分子固体電解質とを備えてなる電極を有することを特徴とする。

【0009】

第一又は第二の発明において、前記無機固体電解質が、ペロブスカイト型の無機固体電解質であることが好ましい。

【0010】

さらに、前記無機固体電解質が、ランタンリチウムチタンペロブスカイトであることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明は、電極内に、電解液よりも熱安定性が著しく優れ、かつ表面や孔内に電解液を保持できる、3次元網目状もしくは綿状等又は/及び多孔性の $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積をもつ無機固体電解質を有することにより、電極中の電解液量を低減して電解液と電極活物質との接触を必要最小限にまで少なくできる。この結果、従来に比べて高温下での安全性が極めて向上する。

【0012】

また、電極に、無機固体電解質と、電解液を吸収して膨潤するPAN（ポリアクリロニトリル）、PEO（ポリエチレンオキシド）等の高分子固体電解質とを有する場合、無機固体電解質のみを用いた場合に比べ、充放電にともなう活物質粒子の膨張、収縮に対し、スムーズに追従してホスト物質又は活物質と電解液との接触を保持する効果がある。

【0013】

さらに、前記無機固体電解質をランタンリチウムチタンペロブスカイト等のペロブスカイ

10

20

30

40

50

ト型と特定することにより、熱安定性及びイオン導電性がともに向上され、よりすぐれた特性を有する非水電解質二次電池を提供することができる。

【0014】

尚、本発明になる非水電解質リチウム二次電池においては、その構成として正極、負極及びセパレータと非水電解液との組み合わせ、あるいは正極、負極及びセパレータとしての有機又は無機固体電解質と非水電解液との組み合わせであっても構わない。

【0015】

【実施例】

以下に、好適な実施例を用いて本発明を説明するが、本発明の趣旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものでないことはいうまでもない。

10

【0016】

正極板は、その集電体が厚み20 μ mのアルミニウム箔であり、それに活物質としてリチウムコバルト複合酸化物が保持されたものである。正極板は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン6重量部と導電剤であるアセチレンブラック3重量部とを活物質91重量部とともに混合して溶媒であるNMPを適宜加えてペースト状に調製した後、集電体材料の両面に、片面当たり2.22g/100cm²(正極活物質のみの重量)となるように塗布、乾燥した。そして、厚さ180 μ mにプレスし、矩形形状のリードを残して幅54mmに切断することによって製作した。

【0017】

従来負極板Aは、厚み10 μ mの銅箔からなる集電体の両面に、活物質としての黒鉛92重量部と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン8重量部とを混合し溶媒であるNMPを適宜加えてペースト状に調製したものを両面に、片面当たり2.25g/100cm²(負極活物質のみの重量)となるように塗布、乾燥した。

20

【0018】

そして、厚さ220 μ mに圧延し、矩形形状のリードを残して幅56mmに切断することによって製作した。

【0019】

本発明にかかる負極板B, C, D, Eは、厚み10 μ mの銅箔からなる集電体の両面に、リチウム(イオン)を吸蔵放出可能なホスト物質としての黒鉛82重量部と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン8重量部と無機固体電解質(表面積を0.8(負極板B), 1.0(負極板C), 8.0(負極板D), 14(負極板E)m²/gのLa_{0.55}Li_{0.35}TiO₃を用いた。)10重量部とを混合し溶媒であるNMPを適宜加えてペースト状に調製したものを両面に、片面当たり2.25g/100cm²(負極活物質のみの重量)となるように塗布、乾燥した。そして、厚さ220 μ mに圧延し、矩形形状のリードを残して幅56mmに切断することによって製作した。

30

【0020】

本発明にかかる負極板Fは、厚み10 μ mの銅箔からなる集電体の両面に、活物質としての黒鉛82重量部と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン8重量部と無機固体電解質(表面積を1.0m²/gのLa_{0.55}Li_{0.35}TiO₃を用いた。)5重量部と電解液を吸収して膨潤する高分子固体電解質(ここでは、ポリアクリロニトリルを用いた。)5重量部とを混合し溶媒であるNMPを適宜加えてペースト状に調製したものを両面に、片面当たり2.25g/100cm²(負極活物質のみの重量)となるように塗布、乾燥した。そして、厚さ220 μ mに圧延し、矩形形状のリードを残して幅56mmに切断することによって製作した。

40

【0021】

セパレータは、厚さ25 μ m、幅58mmのポリエチレン微多孔膜である。

【0022】

電解液は、LiPF₆を1mol/l含むエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート=2：3(体積比)の混合液を用いた。

【0023】

50

図1は、本発明になる非水電解液電池の分解斜視図である。

【0024】

図において、1は非水電解液電池、2は電極群、3は正極板、4は負極板、5はセパレータ、6は電池ケース、7はケース蓋、8は安全弁、10は正極端子、11は正極リードである。

【0025】

非水電解質電池1の構成は、正極板3、負極板4、セパレータ5及び非水系の電解液からなる渦巻き状の電極群2が電池ケース6に収納された角形リチウム二次電池である。電池ケース6は、厚さ0.3mm、内寸33.1×46.5×7.5mmの鉄製本体の表面に厚さ5μmのニッケルメッキを施したものであり、側部上部には電解液注入用の孔100

10

【0026】

なお、正極板3は、安全弁8と正極端子10を設けたケース蓋7の端子10と正極リード11を介して接続されている。負極板4は電池ケース6の内壁と接触により接続されている。そして、この電池は、ケース6に蓋7をレーザー溶接して封口される。

【0027】

上記構成の電池を従来の正極板Aと本発明になる負極板(B~F)を用い、電解液を各電極、セパレータが十分湿潤し、電極群外にフリーな電解液が存在しない量を真空注液して孔を封じ、設計容量900mAhの電池(B~F)をそれぞれ5個、計25個作製した。また、上記同様の構成で、正極板Aと負極板Aとを用い、前記同様に設計容量900mAhの電池Aを5個作製した。ただし、電解液量を25mlとした。

20

【0028】

[試験]

これらの電池B, C, D, Eそれぞれにおいて、0.5Cの電流で3時間、4.1Vまで定電流定電圧充電を行って満充電状態とした。そして、各電池を1Cで2.75Vまで放電させた。この結果を図2に示す。

【0029】

図より、無機固体電解質の表面積が1.0m²/g以上のものについては良好な放電が示されたが、0.8m²/gのものでは放電容量が劣っているのがわかった。

【0030】

次に、電池Aと電池C, D, Eそれぞれ3個ずつを0.5Cの電流で3時間、4.1Vまで定電流定電圧充電を行って満充電状態とした。そして、それぞれの電池を直径2.5mmの釘で貫通し、強制的に内部短絡を起こさせた。

30

【0031】

その結果、従来電池ではすべてにおいて白煙がみられ、それとともに電池表面温度が上昇し、300以上上昇した。ところが、本発明になる電池C, D, Eではすべてにおいて白煙を生じなかった。ただし、電池表面の温度の上昇は見られたが、120以下という、従来に比して低い温度であった。すなわち、本発明になる、無機固体電解質を有する負極を備えた電池では、従来電池に比べて安全性がより向上されることがわかった。

【0032】

さらに、前記同様の充電条件で、電池A, C, Fについて、サイクル寿命試験を行った。その結果を図3に示す。

40

【0033】

無機固体電解質のみを有する負極を備えた電池Cでは、300サイクル後に急激な容量低下がみられたが、高分子固体電解質をも有する負極を備えた電池Fでは500サイクルまで急激な容量低下を起こすことなく充放電を繰り返しており、しかも従来電池よりも容量低下が少ないことが明らかとなった。

【0034】

よって、無機固体電解質に加え、高分子固体電解質を有する電極を用いることによって、従来電池と同等、あるいはそれ以上の寿命性能を有する非水電解質二次電池を提供するこ

50

とができる。加えて、本実施例では負極への適用を開示しているが、正極、負極の両方への適用、正極のみへの適用も可能であり、同様の効果を奏する。実施例では、負極ペーストに添加され、負極が固体電解質を有する構成としているが、これに限るものでないことはいうまでもない。

【0035】

上記実施例において、正極の活物質としてリチウムコバルト複合酸化物を用いる場合を説明したが、リチウムコバルト系複合酸化物、リチウムニッケル又はリチウムニッケル系複合酸化物、二硫化チタンをはじめとしてマンガン系、たとえばスピネル型リチウムマンガン酸化物あるいは五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンなどの種々のものを用いることができる。

10

【0036】

また、上記実施例としてリチウム（又は/及びリチウムイオン）を吸蔵放出する負極のホスト物質に黒鉛を用いる場合を説明したが、低結晶性の炭素材料においても同様な効果が得られるし、活物質としての LiSiO_2 、 LiSnO_2 などの酸化物であってもよい。加えて、前記の実施例に係る電池は角形であるが、円筒形、コイン形またはペーパー形等形状はどんなものであってもよい。

【0037】

さらに、有機溶媒も基本的に限定されるものではない。従来リチウム電池に用いられているものであれば本発明と同様の効果が得られる。例えば溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホランなどの高誘電率溶媒に 1, 2-ジメトキシエタン、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、メチルフォルメートなどの低粘度溶媒を混合したものが用いることができる。

20

【0038】

【発明の効果】

本発明になる非水電解質二次電池は、正極と負極と有機電解液を備えた非水電解質二次電池において、リチウムイオンを吸蔵放出するホスト物質又は活物質と、 $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の表面積をもつ無機固体電解質とを備えてなる電極を有することを特徴とする。

【0039】

第二の発明にかかる非水電解質二次電池は、正極と負極と有機電解液を備えた非水電解質二次電池において、リチウムイオンを吸蔵放出するホスト物質又は活物質と、 $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の表面積をもつ無機固体電解質と、電解液を吸収して膨潤する PAN、PEO 等の高分子固体電解質とを備えてなる電極を有することを特徴とする。

30

【0040】

第一又は第二の発明において、前記無機固体電解質がペロブスカイト型の無機固体電解質であることが好ましい。

【0041】

【発明の実施の形態】

さらに、前記無機固体電解質が、ランタンリチウムチタンペロブスカイトであることが好ましい。

40

【0042】

これによれば、電解液と電極活物質との接触を必要最小限にまで少なくできるので、従来に比べ、極めて安全性の向上された非水電解質二次電池を提供することができる。また、無機固体電解質に加え、高分子固体電解質を有する電極を用いることによって、従来電池と同等、それ以上の寿命性能を有する非水電解質二次電池を提供することができる。

【0043】

よって、本発明の工業的価値は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例にかかる非水電解質二次電池の分解斜視図である。

【図2】本発明になる電池の放電試験結果を示す図である。

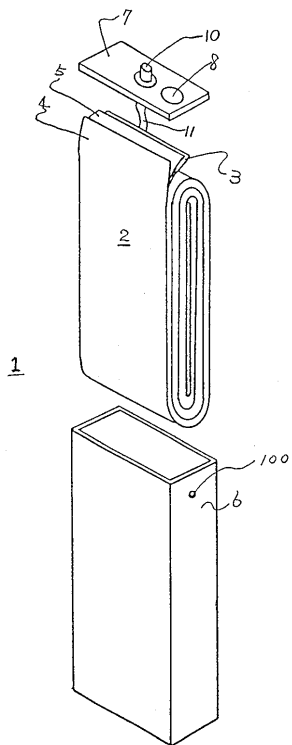
50

【図3】本発明になる電池と従来電池とのサイクル寿命試験結果を示す図である。

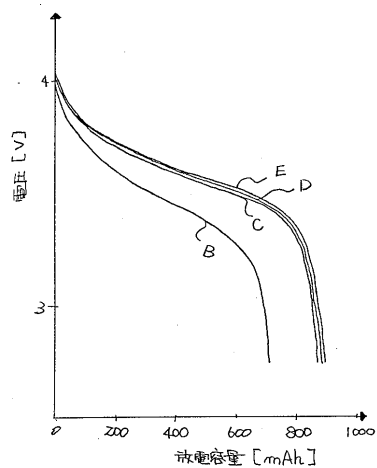
【符号の説明】

- 1 非水電解質二次液電池
- 2 電極群
- 3 正極板
- 4 負極板
- 5 セパレータ
- 6 ケース
- 7 蓋
- 8 安全弁
- 10 正極端子
- 11 正極リード

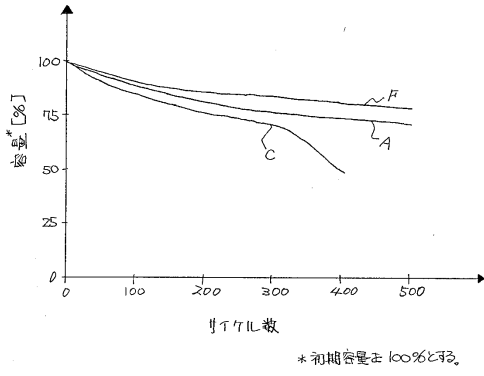
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 033261 (JP, A)
特開平09 - 082360 (JP, A)
特開平09 - 219199 (JP, A)
特開平10 - 003926 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/62
H01M 4/02
H01M 10/40