

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第7部門第1区分
【発行日】平成18年1月5日(2006.1.5)

【公開番号】特開2000-188132(P2000-188132A)
【公開日】平成12年7月4日(2000.7.4)
【出願番号】特願平10-365035
【国際特許分類】

H 0 1 M 10/40 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 10/40 Z

【手続補正書】
【提出日】平成17年11月14日(2005.11.14)

【手続補正1】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】

【書類名】明細書
【発明の名称】非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムまたは/およびリチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を含む正極と、リチウムまたは/およびリチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を含む負極と、電解質とを備え、初回充電を停止して10分後の電池の開路電圧が4.3~4.7Vであ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、軽量かつ高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、民生用の携帯電話やポータブル電子機器の急速な小形軽量化・多様化に伴い、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で、さらに長期間くり返し充放電が可能である二次電池の開発が強く要求されている。これらの要求を満たす二次電池としてリチウム二次電池やリチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池が最も有望であり、活発な研究がおこなわれている。

【0003】

非水電解質二次電池の正極活物質には、二硫化チタン、五酸化バナジウム、三酸化モリブデンやのリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物およびスピネル型リチウムマンガン酸化物等の、一般式 Li_xMO_2 (ただし、Mは一種以上の遷移金属)で表される種々の化合物が検討されている。なかでも、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物およびスピネル型リチウムマンガン酸化物などは、4V(v s Li/Li^+)以上の極めて貴な電位で充放電をおこなうため、正極として用いることで高い放電電圧を有する電池を実現できる。

【0004】

非水電解質二次電池の負極活物質には、金属リチウムやリチウムを含む合金をはじめとしてリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料などの種々のものが検討されているが、なかでも炭素材料を使用すると、サイクル寿命の長い電池が得られ、かつ安全性が高いという利点がある。

【 0 0 0 5 】

非水電解質二次電池の電解質には、一般にエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートなどの高誘電率溶媒とジメチルカーボネートやジエチルカーボネートなどの低粘度溶媒との混合系溶媒に LiBF_4 や LiPF_6 等の支持塩を溶解させた電解液が使用されている。

【 0 0 0 6 】

このような非水電解質電池では、小型高容量化、すなわち体積エネルギー密度の飛躍的な増大にともなう、過充電、過放電の防止や内部短絡の防止等が大きな課題となっている。過充電の防止対策としては充電器による充電電圧の制御、過放電の防止対策としては放電時の終止電圧の制御を行う方法が主流となっている。また、充電器等の制御が故障した場合、あるいは内部短絡による大電流の発生に備え、電池側に所定の電池内圧に達したときに開裂する安全弁や電流遮断手段を持たせている。現状では、保護回路・保護素子を装着する方法、セパレータの熱閉塞を利用した方法などが例にあがっている。しかし、保護回路・保護素子の利用は、電池パックの小型化・低コスト化に大きな制約を与えるし、また、セパレータの熱閉塞は、非安全化時の発熱反応を利用しているため、発熱が急激に生じた場合には有効に作用しないことがある。

【 0 0 0 7 】

【 発明が解決しようとする課題 】

一般に、過充電防止対策としては、充電器によって充電電圧を制御する方法が採用されているが、充電器が故障した場合には、非水電解質二次電池へ所定量以上の電気量が充電されて、電池が発熱し、最悪の場合発火に至ることがある。

【 0 0 0 8 】

過充電時の非水電解質二次電池の不安全化の主な原因は、リチウムまたは/およびリチウムイオンを吸蔵・放出するリチウム含有遷移金属複合酸化物等の正極活物質が、過充電時にリチウムの脱離によって熱的に不安定な物質へと変化し、電池温度が臨界温度に達した時点で、不安定になった正極活物質から酸素が放出され、この酸素と電解液溶媒等が非常に大きな発熱分解反応を起こして熱逸走することにある。

【 0 0 0 9 】

このような非水電解質二次電池においては、電子機器の電源回路や充電装置が故障して過充電状態になった場合や、ユーザーが通常とは異なる取り扱いをおこなった場合、電池内で異常な発熱が生じ、極端な場合は電池の破損や発火に至ることが懸念されるため、電池が熱暴走を起こさないよう効果的に発熱を抑止し、電池の安全性を確保することが求められている。

【 0 0 1 0 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明は、リチウムまたは/およびリチウムイオンを吸蔵・放出する物質を含む正極と、リチウムまたは/およびリチウムイオンを吸蔵・放出する物質を含む負極と、支持塩を含有した電解質とから構成される非水電解質二次電池において、初回充電を、充電停止後の電池の開路電圧が $4.3\text{V} \sim 4.7\text{V}$ の範囲となるように充電することで、電池の安全性を確保して、電池の発熱や破損を防止し、エネルギー密度が高く、かつ放電特性に優れた電池を提供するものである。ただし、ここで「初回充電」とは、電池を組み立てた後、電解液を注液した後に初めて行う充電を意味する。

【 0 0 1 1 】

【 発明の実施の形態 】

本発明は、非水電解質二次電池において、初回充電の条件を限定することにより、電池の発熱や破損を防止し、電池の安全性を確保するものである。本発明になる非水電解質二次電池において、電池の安全化が達成されるメカニズムの詳細については明らかではないが、初回充電において、 $4.3\text{V} \sim 4.7\text{V}$ の高い充電電圧で正極活物質を高酸化状態で一定時間保持している間に、正極活物質の高い反応活性点をもつ部分が電解液と反応し、それ以降の活性な反応を抑制するものと考えられる。

【0012】

また、上記条件で初回充電を行っている間に、負極表面上では過剰なリチウムが電解液と反応して保護皮膜を十分に形成し、それ以降の負極上でのリチウムと電解液との反応を抑制できる。したがって、内部短絡などの異常時にも電池の急激な発熱を防ぎ、電池の安全性を向上させることが可能となる。また、本発明の初回充電の条件では、負極表面上により緻密な保護皮膜を形成することができるため、優れた放電性能を有することができる。

【0013】

本発明になる非水電解質二次電池の正極活物質としては、リチウムまたは/およびリチウムイオンを吸蔵・放出する化合物ならいかなる種類の化合物も使用可能であるが、特に Li_xMO_2 (ただし、Mは一種以上の遷移金属を表わす) を主体とする化合物を単独で、または2種以上混合して使用することが好ましく、さらに、放電電圧の高さからは、遷移金属MとしてはCo、NiおよびMnよりなる群から選ばれる遷移金属を使用することがより好ましい。

【0014】

負極はコークス類、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、ポリアセン等のリチウムまたは/およびリチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を単独で、または2種以上混合して使用することができるが、特に、安全性の高さからは炭素質材料を用いることが好ましい。

【0015】

非水電解質の溶媒としては、エチレンカーボネート、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、 γ -ブチロラクトン、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-ジオキサラン、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、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等の非水溶媒を、単独でまたはこれらの混合溶媒を使用することができる。

【0016】

非水電解質は、これらの非水溶媒に支持塩を溶解して使用する。支持塩としては、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CF_2SO_3$ 、 $LiCF_3CF_2CF_2SO_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$ 、 $LiN(CO_2CF_3)_2$ および $LiN(CO_2CF_2CF_3)_2$ などの塩もしくはこれらの混合物を等を使用することができる。

【0017】

また、このような液状の電解質の代わりに固体のイオン導伝性ポリマー電解質を用いることもできる。ポリマー電解質膜が、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレングリコールおよびこれらの変性体などの場合には、軽量で柔軟性があり、巻回極板に使用する場合に有利である。さらに、イオン導伝性ポリマー電解質膜と有機電解液を組み合わせて使用することができる。また、電解質としてはポリマー電解質以外にも、無機固体電解質あるいは有機ポリマー電解質と無機固体電解質の混合材料、もしくは有機バインダーによって結着された無機固体粉末など、いずれも公知のものの使用が可能である。

【0018】

また、本発明になる非水電解質二次電池は、普通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からなっているが、セパレータとしては、多孔性ポリ塩化ビニル膜などの多孔性ポリマー膜やリチウムイオン又はイオン導伝性ポリマー電解質膜を、単独または組み合わせて使用することができる。さらに電池の形状としては、円筒形、角形、コイン型、ボタン型、ラミネート型などの種々の形状にすることができる。

【0019】

【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、本発明の主旨を越えない限り、以下に限定されるものではないことはいうまでもない。

【0020】

正極活物質にコバルト酸リチウム、負極活物質に炭素材料を使用した、本発明になる角形非水電解質二次電池を作製した。図1は本発明になる角形非水電解質二次電池の断面構造を示した図である。図1において、1は非水電解質二次電池、2は巻回型電極群、3は正極、4は負極、5はセパレータ、6は電池ケース、7は電池蓋、8は安全弁、9は正極端子、10は正極リード線である。

【0021】

巻回型電極群2は電池ケース6に収納してあり、電池ケース6には安全弁8を設け、電池蓋7と電池ケース6はレーザー溶接で密閉されている。正極端子9は正極リード10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接続されている。

【0022】

正極は、活物質としての 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重量部とを混合して正極合剤とし、N-メチル-2-ピロリドンに分散させることによりスラリーを調製した。このスラリーを厚さ20 μm のアルミニウム集電体に均一に塗布して、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。

【0023】

負極は、活物質としての炭素材料90重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合して負極合剤とし、N-メチル-2-ピロリドンに分散させることによりスラリーを調製した。このスラリーを厚さ10 μm の銅集電体に均一に塗布して乾燥させた後、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。

【0024】

セパレータ5としては、厚さ25 μm 程度の微多孔性ポリエチレンフィルムを用いた。電解質には、エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)の1:1混合溶媒(体積比)に LiPF_6 を1.0M溶解した非水電解液を用いた。

【0025】

このようにして作製した電池を初回充電として、合計充電時間5時間とする定電流定電圧充電をおこなった。定電流定電圧充電の条件としては、定電流は1Cとし、定電圧はそれぞれ4.3V、4.5V、4.7Vに設定した。充電停止直後の電池の開路電圧は、それぞれ4.3V、4.5V、4.7Vであった。その後、10分間放置し、一定の放電電流で放電した後の電池の充放電特性および安全性を調べた。

【0026】

また、比較例として、実施例と同様にして作製した電池を初回充電として、合計充電時間5時間とする定電流定電圧充電をおこなった。定電流定電圧充電の条件としては、定電流は1Cとし、定電圧はそれぞれ4.1V、4.9Vに設定した。充電停止後の電池の回路電圧は、それぞれ4.1V、4.9Vであった。その後、10分間放置し、一定の放電電流で放電した後の電池の充放電特性および安全性を調べた。

【0027】**[充放電特性]**

上記の電池を、25 $^{\circ}\text{C}$ において、1Cの電流で4.1Vまで定電流充電、その後4.1Vで定電圧充電の、合計3時間の定電流定電圧充電をおこなって満充電状態とした。続いて、放電試験を行った。放電試験は-20 $^{\circ}\text{C}$ 、-10 $^{\circ}\text{C}$ 、0 $^{\circ}\text{C}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ および45 $^{\circ}\text{C}$ において、各電池を1Cの電流で2.75Vまで放電させた。実施例および比較例の各温度での放電容量を図2に示す。

【0028】

図2において、記号○は初回充電の電圧が4.1Vの電池の、記号△は初回充電の電圧が4.3Vの電池の、記号□は初回充電の電圧が4.5Vの電池の、記号◇は初回充電の

電圧が 4.7 V の電池の、記号 × は初回充電の電圧が 4.9 V の電池の、それぞれの放電容量を示す。

【 0 0 2 9 】

図 2 より、初回充電電圧が高いものほど低温での放電容量が向上していることが明確である。ただし、初回充電電圧が最も高い 4.9 V のものは低温での放電特性が低下していることから、初回の充電電圧は実施例における 4.3 ~ 4.7 V の範囲にするのが望ましい。これは、初回の充電を極めて高くした場合には、正極の活物質の劣化が生じて放電特性が低下するものと考えられる。

【 0 0 3 0 】

[釘刺し安全性試験]

上記の電池を 25 において、1 C の電流で 4.5 V まで定電流充電、その後 4.5 V で定電圧充電の、合計 3 時間の定電流定電圧充電をおこなった。その後の釘刺し試験は、それぞれの電池 10 個について、各電池の側面より直径 2.5 mm の鉄釘を貫通させ、その後の電池の状態を観察した。釘刺し安全性試験の結果（実施例および比較例）を表 1 に示す。

【 0 0 3 1 】

【表 1】

初回充電電圧、V	発火発煙個数
比較例	
4.1	7
実施例	
4.3	0
実施例	
4.5	0
実施例	
4.7	0
比較例	
4.9	0

【 0 0 3 2 】

表 1 より初回の充電を 4.1 V および 4.9 V にしたものは発火発煙が生じていたのに対し、4.3 V ~ 4.7 V の範囲でおこなったものは他に比べて安全性が高く、発火発煙が認められなかった。このことから、初回の充電電圧は実施例に示したように、4.3 V ~ 4.7 V の範囲にするのが望ましい。

【 0 0 3 3 】

【発明の効果】

本発明になる非水電解質二次電池は、初回充電を4.3V～4.7Vの高い電圧で行うものである。このような条件で初回充電を行うことにより、正極活物質が高酸化状態で一定時間保持され、その間に正極活物質の高い反応活性点をもつ部分が電解液と反応し、それ以降の活性な反応を抑制するものと考えられる。また、このような条件で初回充電を行っている間に、負極表面上では過剰なリチウムが電解液と反応して保護皮膜を十分に形成し、それ以降の負極上でのリチウムと電解液との反応を抑制できる。

【0034】

その結果、本発明になる非水電解質二次電池においては、内部短絡などの異常時にも電池の急激な発熱を防ぐことができ、高エネルギー密度でしかも電池の安全性を向上させることが可能となる。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】本発明の実施例および比較例の角形電池の断面構造を示す図。

【図2】本発明の実施例および比較例の電池の、各温度での放電容量を示した図。

【符号の説明】

- 1 非水電解液二次電池
- 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
- 9 正極端子
- 10 正極リード