

(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2006-100162

(P2006-100162A)

(43) 公開日 平成18年4月13日(2006.4.13)

(51) Int. Cl.

H01M 6/16 (2006.01)

F I

H01M 6/16

A

テーマコード (参考)

5H024

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2004-286231 (P2004-286231)

(22) 出願日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(74) 代理人 100101823

弁理士 大前 要

(72) 発明者 森田 誠二

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 漆原 完二

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 畑中 英孝

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

最終頁に続く

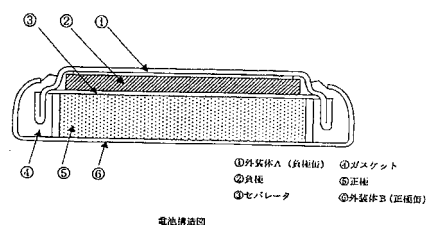
(54) 【発明の名称】 非水電解質一次電池

(57) 【要約】

【課題】 Mnの溶出を抑制し得た非水電解質一次電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質として二酸化マンガンを有する非水電解質一次電池において、非水電解質に、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、 δ -トコフェロール、 α -トコトリエノール、 β -トコトリエノール、 γ -トコトリエノール、 δ -トコトリエノールからなる化合物群より選択された1種以上の化合物を含有させる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、非水電解質とを有する非水電解質一次電池において、
 前記正極は、正極活物質として二酸化マンガンを有し、
 前記非水電解質は、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、
 δ -トコフェロール、 α -トコトリエノール、 β -トコトリエノール、 γ -トコトリエノール、
 δ -トコトリエノールからなる化合物群より選択された 1 種以上の化合物を有する
 、
 ことを特徴とする非水電解質一次電池。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の非水電解質一次電池において、
 前記非水電解質の質量を 100 としたとき、前記化合物群の合計質量が 0.05 ~ 2.0
 である、
 ことを特徴とする非水電解質一次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二酸化マンガンを正極活物質として有する非水電解質一次電池の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、カメラ等の駆動電源や、パーソナルコンピュータ等の電子機器のメモリバックアップ用として、正極活物質として二酸化マンガンを、負極活物質に金属リチウムを用いた非水電解液一次電池が広く利用されている。

【0003】

このような非水電解質一次電池の正極では、放電時に下記反応式 1 に示す反応が起こり、4 価の二酸化マンガンを還元され、3 価の Mn となる。

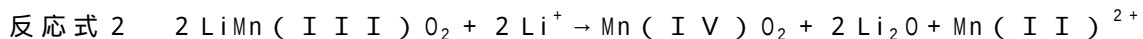
【0004】



【0005】

しかし、この反応によって生じる 3 価の Mn は活性が高く、下記反応式 2 によって正極に含まれる 3 価の Mn が 4 価の Mn と 2 価の Mn となり、生成物である 2 価の Mn (Mn²⁺) が非水電解質中に溶出する。この溶出した 2 価の Mn は、非水電解質中を移動し負極表面に析出し、析出した Mn は負極の放電反応を阻害するので、電池の内部抵抗の上昇、放電特性の劣化等の問題を引き起こす。

【0006】



【0007】

この Mn の溶出を抑制する技術としては、例えば下記特許文献 1、2 が提案されている。

【0008】

【特許文献 1】特開平 11 - 339794 号公報（要約）

【特許文献 2】特開平 11 - 233140 号公報（要約）

【0009】

上記特許文献 1 に記載の技術は、二酸化マンガンをホウ素あるいはアルミニウムを 0.1 ~ 1.0 重量 % の比率で混合し、350 ~ 450 で焼成した正極を用いる技術である。

【0010】

上記特許文献 1 の技術によると、ホウ素あるいはアルミニウムが正極活物質中に含まれ

10

20

30

40

50

ることによって、マンガンイオンの電解液への溶出を防止することができるとされる。しかし、この技術では、二酸化マンガンをホウ素あるいはアルミニウムとの混合、350～450 で焼成という工程を必要とするため、工程が煩雑となり、コスト高になる。

【0011】

上記特許文献2に記載の技術は、非水電解液中に有機リン酸エステルを含有させる技術である。この技術によると、非水電解液中にMnが溶出するのを抑制できるとされる。

【0012】

しかし、上記特許文献2に係る技術で用いる有機リン酸エステルは、人体や環境に悪影響を及ぼすという問題がある。

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、二酸化マンガンを正極活物質として含む非水電解質一次電池において、人体や環境に悪影響を及ぼすことなくMnの溶出を抑制することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記課題を解決するための本発明は、正極と、負極と、非水電解質とを有する非水電解質一次電池において、前記正極は、正極活物質として二酸化マンガンを有し、前記非水電解質は、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、 δ -トコフェロール、 α -トコトリエノール、 β -トコトリエノール、 γ -トコトリエノール、 δ -トコトリエノールからなる化合物群より選択された1種以上の化合物を有することを特徴とする。

20

【0015】

上記構成において、前記非水電解質の質量を100としたとき、前記化合物群の合計質量が0.05～2.0である、とすることができる。

【発明の効果】

【0016】

α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、 δ -トコフェロール、 α -トコトリエノール、 β -トコトリエノール、 γ -トコトリエノール、 δ -トコトリエノールからなる化合物群が、非水電解質中へのMnの溶出を防止するように作用する。この理由は定かではないが、前記化合物群が共通して有するクロマン-6-オール構造を有しており、このクロマン-6-オール構造が活性の高い3価のMnの活性を低下させるように作用するためと考えられる。

30

【0017】

また、上記化合物群は天然のビタミンE同族体として知られており、人体や環境に悪影響を及ぼすことがない。

【0018】

ここで、非水電解質の質量を100としたとき、上記化合物群の合計質量が0.05未満であると、添加量が過小であるためMnの溶出を抑制する効果が小さくなる。他方、上記化合物群の合計質量が2.0より多いと、非水電解質の抵抗が上昇して放電電圧の低下等の問題を引き起こす。したがって、上記化合物群の添加量は、非水電解質の質量を100としたとき、0.05～2.0の範囲内であることが好ましい。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明を実施するための最良の形態を、コイン型の非水電解質一次電池を例として、図面を参照して以下に詳細に説明する。なお、本発明は、コイン型の電池に限定されるものではなく、円筒型、角型等の他の形状の電池に用いることができる。

【0020】

図1は本発明の実施の形態に係る非水電解質一次電池の断面図である。図1に示すように、外装缶(正極缶)6内には、正極5と、金属リチウムを活物質とする負極2と、両電

50

極を離間し、電解液（非水電解質）が含浸されたセパレータ 3 とが収容されている。この電池は、正極缶 6 の開口部と封口蓋（負極キャップ）1 とが、リング形状の絶縁ガスケット 4 を介して、カシメ固定され封口されている。また、電解液には、 α -トコフェロールが 1000 ppm の割合で含まれている。

【0021】

このような本発明に係る非水電解質一次電池の詳細を、実施例によりさらに具体的に説明する。

【0022】

（実施例 1）

正極の作製

活物質として二酸化マンガんと、導電剤としてのカーボンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂とを、質量比 85 : 10 : 5 で混合して正極合剤を得た。この正極合剤を鋳型成形して、円板状の正極 5 を作製した。

【0023】

負極の作製

圧延打ち抜き法により、金属リチウムからなる円板状の負極 2 を作製した。この負極 2 を、ステンレス製負極キャップ 1 の内表面に、リチウム - アルミニウム合金を圧着した。

【0024】

電解液の調整

プロピレンカーボネート（PC）と、1, 2 - ジメトキシエタン（DME）とを体積比 1 : 1 で混合した混合溶媒に、電解質塩をして過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）を 1 モル / リットル溶かした溶液（ベース電解液）を調製した。このベース電解液に α -トコフェロールをベース電解液の質量に対して 0.1 質量 %（1000 ppm）の比率で添加混合して電解液とした。

【0025】

電池の組み立て

負極キャップ 1 を圧着した負極 2 上に、ポリプロピレン（PP）製の微多孔膜からなるセパレータ 3 を載置させ、セパレータ 3 に前記電解液を注液した。その後、前記セパレータ 3 上に前記正極 5 を載置させた。さらにその上に、ステンレスからなる正極缶 6（外装缶）を被せた。この後、前記正極缶 6 と前記負極キャップ 1 とを、ポリプロピレン製の絶縁ガスケット 4 を介してカシメ封口し、直径 20 mm、厚み 2.5 mm の実施例 1 に係る非水電解質一次電池 T1 を作製した。

【0026】

（実施例 2）

α -トコフェロールに代えて、 δ -トコフェロールを 0.1 質量 % の比率で添加したこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、実施例 2 に係る非水電解質一次電池 T2 を作製した。

【0027】

（比較例 1）

α -トコフェロールを添加しないでベース電解液を用いたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、比較例 1 に係る非水電解質一次電池 T3 を作製した。

【0028】

（保存試験）

上記で作製した電池 T1 ~ T3 ついて、その容量の 60 %（150 mAh）を放電した後、室温（23）で保存し、保存時間と内部抵抗との関係を測定した。その結果を図 2 に示す。なお、内部抵抗は、交流 1 kHz で測定した。

【0029】

図 2 から、トコフェロールを添加しなかった T3 では、保存期間が 0.17 年で初期（保存時間 0 年）の内部抵抗（19.5 Ω ）の 2 倍（39.0 Ω ）にまで内部抵抗が上昇したのに対し、トコフェロールを添加した T1、T2 では保存期間 0.5 年においても内部

10

20

30

40

50

抵抗が 22.5Ω 以下であり、初期の内部抵抗の 20Ω とほとんど差が無いことがわかる。

【0030】

このことは、次のように考えられる。

比較例 1 (T3) では、保存時に活性の高い 3 価の Mn が反応し、その結果 2 価の Mn (Mn^{2+}) が電解液に溶出する。この Mn イオンが電解液中を移動し、負極表面に析出するため、内部抵抗が大幅に上昇する。

【0031】

他方、実施例 1 (T1)、実施例 2 (T2) では、(α 又は δ) トコフェロールが電解液に添加されている。このトコフェロールの作用機構は明かではないが、トコフェロールが有するクロマン - 6 - オール構造が、活性の高い 3 価の Mn の活性を下げるように作用するものと考えられる。このため、Mn の溶出を抑制することができ、Mn の負極表面への析出による内部抵抗の上昇を防止することができる。

【0032】

(その他の事項)

なお、上記実施例では α - トコフェロール、 δ - トコフェロールを用いたが、クロマン - 6 - オール構造を有する β - トコフェロール、 γ - トコフェロール、 α - トコトリエノール、 β - トコトリエノール、 γ - トコトリエノール、 δ - トコトリエノールを用いた場合においても、同様の結果が得られることを確認している。

【0033】

また、上記実施例では負極活物質として金属リチウムを用いたが、リチウム合金を用いてもよい。

【0034】

また、非水電解質に使用する非水溶媒としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、ケトン類、ニトリル類、アミド類、スルホン系化合物、エステル類、芳香族炭化水素等から選択される化合物の一種、あるいは二種以上混合して用いることができる。これらの内でも、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、ケトン類、ニトリル類が好ましく、特にカーボネート類がさらに好ましい。これらの具体例としては、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、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ - ブチロラクトン、1, 2 - ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アニソール、1, 4 - ジオキサン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、シクロヘキサノン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジメチルホルムアミド、スルホラン、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸エチルなどがあげられる。

【0035】

また、電解質塩としては、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 等のリチウム塩から選択される化合物の一種単独で、あるいは二種以上混合して使用することができる。また、前記非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は $0.5 \sim 2.0$ モル/リットルとすることが好ましい。

【産業上の利用可能性】

【0036】

以上説明したように、本発明によると、正極活物質に二酸化マンガンをを用いた非水電解質一次電池 Mn の溶出を抑制することができ、Mn の溶出、負極への析出による内部抵抗の増大を顕著に抑制できる。従って産業上の利用可能性は大きい。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図 1】図 1 は、本発明に係るコイン非水電解質一次電池を模式的に示す断面図である。

【図 2】図 2 は、電池 T1 ~ T3 の保存時間と内部抵抗との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

10

20

30

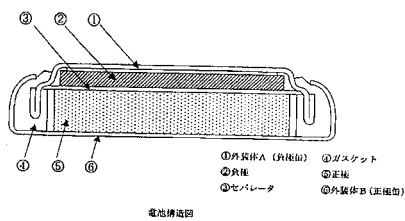
40

50

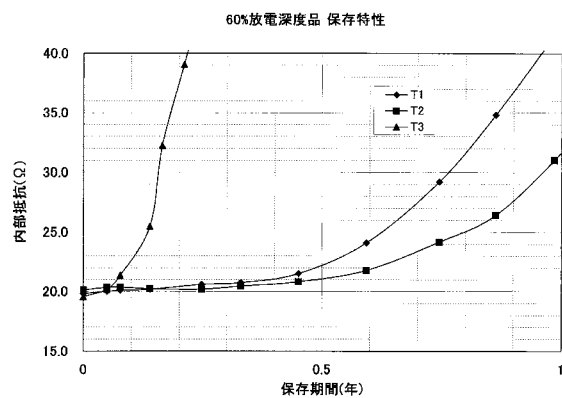
【 0 0 3 8 】

- 1 封口蓋（負極キャップ）
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 絶縁ガスケット
- 5 正極
- 6 外装缶（正極缶）

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 坂口 眞一郎

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72)発明者 北吉 雅則

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H024 AA03 AA12 CC03 FF11 FF31 HH02