

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4085479号
(P4085479)

(45) 発行日 平成20年5月14日 (2008. 5. 14)

(24) 登録日 平成20年2月29日 (2008. 2. 29)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	4/58	(2006. 01)	HO 1 M 4/58 1 O 3
HO 1 M	4/62	(2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-217265	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成10年7月31日 (1998. 7. 31)		松下電器産業株式会社
(65) 公開番号	特開2000-48810 (P2000-48810A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成12年2月18日 (2000. 2. 18)	(74) 代理人	100097445
審査請求日	平成17年6月7日 (2005. 6. 7)		弁理士 岩橋 文雄
		(74) 代理人	100109667
			弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(72) 発明者	新田 芳明
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内
		(72) 発明者	永山 雅敏
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内

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】

非水電解質と、正極と、リチウムを吸蔵、放出することができる負極から構成される非水電解質二次電池において、該負極の表面が少なくとも C、P、F、Li と遷移金属元素の少なくとも 1 種を含む非晶質の化合物で被覆され、電池構成されており、上記非晶質化合物の遷移金属元素が Mn であって、酸化状態が 2 価で存在することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

上記非晶質化合物のうち、P の化学状態が P の固体 NMR (^{31}P -NMR) において H_3PO_4 を基準とする化学シフトが 10 ppm 付近にシグナルを有することを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

上記非晶質化合物のうち、Li の化学状態が Li の固体 NMR (^7Li -NMR) において LiCl を基準とする化学シフトが 0 ppm 付近にシグナルを有することを特徴とする請求項 1 記載の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の、特に安全性の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

非水電解質二次電池は、小型、軽量で、かつ高エネルギー密度を有するため、機器のポータブル化、コードレス化が進む中で、その期待は高まっている。

【0003】

従来、非水電解質二次電池用の正極活物質として4V級の LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有金属酸化物が提案され、一部が実用化されている。一方、負極としては金属リチウム、リチウムを吸蔵・放出することのできる炭素材料などが提案され、炭素材料は実用化されている。

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、従来の電池構成においては内部短絡時あるいは電池破壊時に瞬時に多量の熱を発生することがあった。これを回避するため、熱発散を速やかに行わせる機構的あるいは電池構成上での工夫などが種々考案され実用化されている。たとえば、電池作動中に異常な高温が生じた場合に熱伝導性の優れた金属部を予め電池内に設けることによる熱を電池外に発散させる機構的な回避措置あるいは同じく電池内での異常な高温状況が発生してもセパレータ等を熱溶解させ正負極間の急激な電気化学反応を停止し発熱を抑えるような電池構成上での回避措置が挙げられる。

【0005】

しかしながら、これらの手法では化学エネルギーから電気エネルギーに変換され、さらにこの電気エネルギーがエネルギーロスの代償として一部熱エネルギーに変換されるエネルギー源を熱発散あるいは発熱の収束化という二次的な措置により熱暴走回避をさせようとする思想であり、活性な化学エネルギーを不活化させ、電気エネルギーへの変換を未然に阻止しようとするものではない。そのため、本質的な解決策にあたるものではなかった。

【0006】

本発明は、このような課題を解決するもので、安全性に優れた非水電解質二次電池を提供するものである。

【0007】**【課題を解決するための手段】**

これらの問題を解決するために本発明では、非水電解質と、正極と、リチウムを吸蔵、放出することができる負極から構成される非水電解質二次電池であって、負極の表面が少なくともC、F、P、Liと遷移金属元素の少なくとも1種を含む非晶質の化合物で被覆され、好ましくはその非晶質化合物の遷移金属元素がMnであって、酸化状態が2価で存在するようにしたものである。また、上記非晶質化合物のうち、Pの化学状態がPの固体NMR (31P-NMR)においてH3PO4を基準とする化学シフトが10ppm付近にシグナルを有し、同様にLiの化学状態がLiの固体NMR (7Li-NMR)においてLiClを基準とする化学シフトが0ppm付近にシグナルを有するような化学的性質を持つようにしたものである。

【0008】**【発明の実施の形態】**

炭素、フッ素、リチウム、リンと遷移金属元素を含む化合物は非晶質な結晶形態であり、高い電子伝導性を持たない。これは電子伝導性に与る可能性の高い金属元素の配列に周期性がなく、また金属元素間の最近接距離が通常の酸化物などよりも長く軌道間のオーバーラッピングや熱振動による伝導性が得にくいこと、同様に炭素原子も繰り返し周期性に欠けsp²混成軌道はもちろん十分な共役結合に与れず、連続した電子伝導性が得られない。このような非晶質化合物を電子伝導性の良好な炭素負極上に被膜形成すると内部短絡時あるいは電池破壊時での正負極間に瞬時に流れる大電流を被膜の非導電性作用により阻止することができるので多量の熱の発生を未然に防ぐことが可能になる。

【0009】

また、被膜の非晶質化合物に含まれる遷移金属元素がMnであって、しかも酸化状態が2価で存在すれば3d軌道の電子配置はd⁵となり、ハイスピン状態で最も安定に存在できる。本発明者らがESRなどの方法により被膜固体中のマンガンの原子価を鋭意検討を重ね

10

20

30

40

50

たところ、2価で存在することを見いだした。他の遷移金属であって、d軌道がd 5ハイスピンの電子配置を採りやすい遷移金属元素であれば同様の安定性が得られその効果が発現するが、d電子が持つ機能性からd3～d7の電子配置においても安定性が得られる。好ましくは遷移金属元素としてMnが望ましい。

【0010】

また、リンの化学状態は通常LiPF₆のようにリンを含む電解液においては電池構成材料中に容易に存在する元素であるが先述のようにリン以外に炭素、遷移金属元素などを含む非晶質化合物であるのでリンも周りの配位子が異なる環境にある理由から上記LiPF₆として存在する化学状態とは異なった化学状態を持つ。

【0011】

すなわち、H₃PO₄を基準とする³¹P-NMRの固体NMRにおいて電解液に溶解している通常のLiPF₆では観測されないはずの新たなシグナルが10ppm付近に現れるからである。これは非晶質化合物中のリンが通常のLiPF₆とは異なる化学結合を有する所以であり、このような非晶質性の被膜に効果がある。

【0012】

また、この非晶質化合物に含まれるリチウムはLiの化学状態がLiの固体NMR (7Li-NMR)においてLiClを基準とする化学シフトが0ppm付近にシグナルを有するような極めてイオン性の強い性質を持つことが特徴であることを見出した。

【0013】

このほか、非晶質性の被膜の中には極めて電気陰性度の大きいフッ素が含有されており、遷移金属元素、リン、リチウムなどとイオン性の結合を作って存在している可能性がある。この被膜は非晶質性であるため、構造解析が十分に行え得ないが、このように電気陰性度の大きいアニオン元素と電子供与性の化学種が結晶構造的に配列の周期性を持たず、しかも低い電子伝導性を持った化合物として形成されているものと推察される。

【0014】

本発明はこのような事実に基づくものであり、以下実施例で詳細に本発明の具体的な内容を説明する。

【0015】

【実施例】

以下、図面とともに本発明の実施例を説明する。実施例においては円筒形の電池を構成して評価を行った。

【0016】

図1に本実施例に用いた円筒形電池の縦断面図を示す。図において1は負極で、黒鉛を主材料とし、これとアクリル系結着剤とを重量比で100:6の割合で混合したものを銅箔の両面に塗着、乾燥し、圧延した後所定の大きさに切断したものである。これに2のニッケル製の負極リード板をスポット溶接している。この炭素負極上で非晶質性被膜を形成するため、次のような方法を行った。たとえば、フッ化リチウム、フッ化マンガンあるいはリン酸を予め上記負極板を形成する前に混入させ、ついで電解液を注入する際に電池構成上必要な電解液全量に対し5～10ppmの水を同時に添加し電池内へ投入する、あるいは上記無機塩を予め電解液に溶解させておき、水と同時に電池内へ注液する方法などを施行した。

【0017】

ここで、加えるべきリチウム、フッ素、マンガンの各元素を含む塩はそれぞれ電解液全量に対し40～80ppmとした。安全性を得る本発明の非晶質性被膜の特質効果を十分に発揮させるためには最低限40ppm程度が必要であり、また80ppmを越えると電池の長期保存特性に支障を来すことが確認された。好ましくは電池構成上必要な電解液全量に対し40～80ppmとすべきである。添加する水の量は5ppm以下では本発明の効果が得られず、また10ppm以上では電池の長期保存中にガスが電池内より発生し漏液する恐れがあるため、好ましくは必要電解液全量に対し5～10ppmとすべきである。

【0018】

3は正極を示し、本実施例ではLiMn₂O₄を活性物質とし導電材としてカーボンブラックを、結

10

20

30

40

50

着剤としてポリ四フッ化エチレンの水性ディスパーションを重量比で100:3:3の割合で混合したものをアルミニウム箔の両面に塗着、乾燥し、圧延した後、所定の大きさに切断したものである。これに4のチタン製の正極リード板をスポット溶接している。なお結着剤のポリ四フッ化エチレンの水性ディスパーションの混合比率は、その固形分で計算している。5はポリエチレン製の微孔性フィルムからなるセパレータで、正極1と負極3との間に介在し、全体が渦巻状に捲回されて極板群を構成している。この極板群の上下のはしにはそれぞれポリプロピレン性の上部絶縁板6、下部絶縁板7を配して鉄にニッケルメッキしたケース8に挿入する。そして正極リード板2をチタン製の封口板10に、負極リード板4をケース8の底部にそれぞれスポット溶接した後、所定量の電解液をケース内に注入し、ガスケット9を介して電池を封口板10で封口して完成電池とする。この電池の寸法は直径14mm、高さ50mmである。電解液はエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを等体積で混合し、1 Mの六フッ化リン酸リチウムを溶解したものをを用いた。このようにして作製した電池を、充放電電流100mA、充電終止電圧4.3V、放電終止電圧3.0V、環境温度20℃とし、数回充放電を行った。

10

【0019】

数回の充放電を繰り返すと、負極は電気化学的な酸化還元により、負極表面に非晶質性の化合物の被膜が形成される。これは予め添加した種々の無機塩が極少の水により溶解する作用と電解酸化還元の電気化学的な作用による再析出などの現象が相乗され、負極表面に非晶質性の被膜が形成されたと考えている。また、一般的に負極を炭素材とした場合、初期の充電で有機電解液が一部変成し負極表面に部分的に被膜を形成することが知られているが、本発明の場合においても負極に炭素を用いる範囲においてこの現象は例外ではなく、初回の充電により炭素を含む被膜が生成する。したがって、無機性の化合物と電解液変成による有機性の被膜を含む複雑な形態を持つ新たな被膜が得られる。

20

【0020】

こうして得られた試験電池20個を4.5Vまで充電し、電池側面に釘を刺し漏液の確認を行う実験を行ったところ、全数において漏液は認められなかった。

【0021】

しかしながら、非晶質性の被膜を負極上に形成しない従来の作成方法で得た試験電池20個において同様の試験を行った結果、3個の漏液が確認された。

【0022】

このように、本発明の非晶質性の被膜を負極上に形成すれば、釘刺しによる漏液の回避が可能になり、安全性が向上する。

30

【0023】

これは、本発明を実施した負極上からESR解析で2価のマンガンを確認したこと、またH3P04を基準とする31P-NMRの固体NMRにおいて通常のLiPF6では観測されない新たなシグナルが10ppm付近に観測されたこと、さらに非晶質化合物に含まれるリチウムの化学状態がLiの固体NMR(7Li-NMR)においてLiClを基準とする化学シフトが0ppm付近にシグナルを有していたこと、そしてEPMAによる表面解析でフッ素が確認されたことなどから、明らかに負極炭素上に被膜が存在しており、これが内部短絡あるいは電池破壊時での正負極間に瞬時に流れる大電流を被膜の非導電性作用により阻止し、多量の熱の発生を未然に防いだものと考えている。

40

【0024】

なお、上記遷移金属フッ化物としてはフッ化マンガンのほかに、フッ化チタン、フッ化ニッケル、フッ化コバルトなどが挙げられ、リン酸塩はリン酸以外の各種遷移金属のリン酸塩を用いても良い。正極活物質としては、本実施例のLiMn204以外のコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウムなど他のリチウムを吸蔵・放出できる遷移金属酸化物においても同様の効果が得られる。

【0025】

また、本発明の正極材料を非水電解質二次電池に用いる場合、負極活物質にはリチウム金属あるいはリチウムを含有する窒化物、酸化物、合金などを用いることができる。

50

【0026】

さらに、本発明の非水電解質の溶媒としては、EC（エチレンカーボネート）、PC（プロピレンカーボネート）、DMC（ジメチルカーボネート）、EMC（エチルメチルカーボネート）、DEC（ジエチルカーボネート）等の鎖状エステル類、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、DME（1, 2-ジメトキシエタン）、DEE（1, 2-ジエトキシエタン）、EME（エトキシメトキシエタン）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類等から選ばれた溶媒もしくは2種類以上の混合溶媒を用いることができる。特にEC（エチレンカーボネート）を必須成分として含む混合溶媒を使用することが好適である。そして非水電解質の溶質としては、LiAsF₆, LiPF₆, LiAlCl₄, LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiSbF₆, LiSCN, LiCl, LiC₆H₅SO₃, Li(CF₃SO₂)₂, LiC(CF₃SO₂)₃, C₄F₆SO₃Li等のリチウム塩及びこれらのこれらの混合物を用いることができる。これら溶液系の他に、PVDF、PEO、PAN系などの高分子材料を用いた固体状電解質あるいはゲル状電解質を含む固体-ゲル電解質を用いた電解質においても同様の効果が得られる。

10

【0027】

また、電池の形状に関しては、本実施例では円筒形電池を用いたが角形、その他いかなる形状の電池でも使用できる。

【0028】

【発明の効果】

20

本発明は、負極の表面が少なくともC、F、P、Liと遷移金属元素の少なくとも1種を含む非晶質の化合物で被覆され、好ましくはその非晶質化合物の遷移金属元素がMnであって、酸化状態が2価で存在するようにしたものである。また、上記非晶質化合物のうち、Pの化学状態がPの固体NMR (31P-NMR)においてH3PO4を基準とする化学シフトが10ppm付近にシグナルを有し、同様にLiの化学状態がLiの固体NMR (7Li-NMR)においてLiClを基準とする化学シフトが0ppm付近にシグナルを有するような化学的性質を持つ非晶質性の被膜を負極上に形成すれば、安全性に優れた電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における円筒形電池の縦断面図

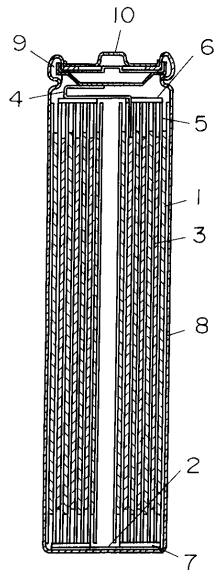
【符号の説明】

30

- 1 負極
- 2 負極リード板
- 3 正極
- 4 正極リード板
- 5 セパレータ
- 6 上部絶縁板
- 7 下部絶縁板
- 8 ケース
- 9 ガスケット
- 10 封口板

40

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 三宅 肇

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開平06-251764 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/40

H01M 4/02