



(21)申請案號：108108829

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 15 日

(51)Int. Cl. : H01M10/052 (2010.01)

H01M10/0567(2010.01)

H01M10/42 (2006.01)

C08F20/44 (2006.01)

(30)優先權：2018/03/23 日本

2018-056968

(71)申請人：日商艾迪科股份有限公司 (日本) ADEKA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：攪上健二 KAKIAGE, KENJI (JP)；本間正敏 HOMMA, MASATOSHI (JP)；青山洋平 AOYAMA, YOHEI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：3 共 24 頁

(54)名稱

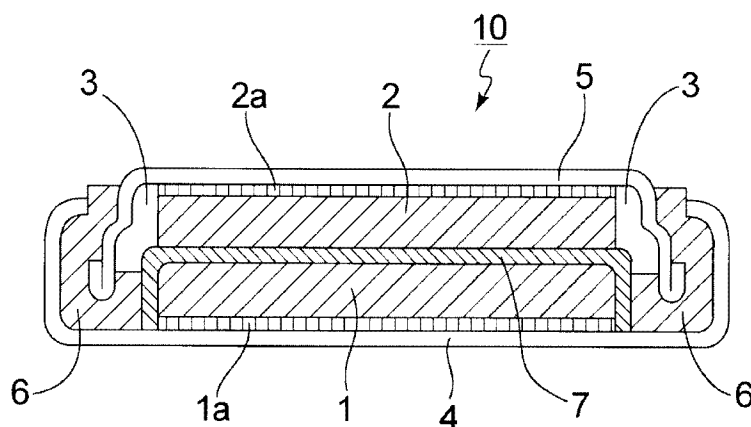
內部短路所致熱失控之抑制方法

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種非水電解質二次電池，其不會大型化或大幅度增加成本，為小型且輕量、高容量，即便發生內部短路亦不易發生熱失控，而無起火或破裂之危險性。

本發明係一種內部短路所致熱失控之抑制方法，其係於具有包含正極活性物質之正極、包含負極活性物質之負極、及非水電解質之非水電解質二次電池中，使負極之電極合劑層中含有硫改性聚丙烯腈。硫改性聚丙烯腈之含量可設為 30 質量%以上。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

1 . . . 正極

1a . . . 正極集電體

2 . . . 負極

2a . . . 負極集電體

3 . . . 非水電解質

4 . . . 正極殼體

5 . . . 負極殼體

6 . . . 襯墊

7 . . . 分隔件

10 . . . 硬幣型之非水電解質二次電池

【發明說明書】

【中文發明名稱】

內部短路所致熱失控之抑制方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種非水電解質二次電池之內部短路所致熱失控之抑制方法。

【先前技術】

【0002】 鋰離子二次電池等非水電解質二次電池由於小型且輕量，且能量密度較高，為高容量，能夠反覆充放電，故而被廣泛地用作攜帶用電腦、手持攝錄影機、資訊終端等攜帶電子機器之電源。又，出於環境問題之考慮，正在進行使用非水電解質二次電池之電動汽車或動力之一部分使用電力之油電混合車之實用化。

【0003】 非水電解質二次電池包括電極、分隔件、電解質等構件。電解質之主溶劑係使用易燃性之有機溶劑，於因內部短路等而釋出較大能量之情形時，會發生熱失控而有起火或破裂之危險性，因此研究了各種對策。作為此種對策，已知有：使用以聚烯烴作為主成分之多孔質膜作為分隔件之方法(例如參照專利文獻1、2)；除分隔件以外，還於正極與負極之間設置多孔質耐熱層之方法(例如參照專利文獻3)；以金屬氧化物被覆電極活性物質之表面之方法(例如參照專利文獻4)；將含鋰之鎳氧化物作為正極活性物質之方法(例如參照專利文獻5)；將橄欖石型磷酸鋰化合物作為正極活性物質之方法(例如參照專利文獻6)；將尖晶石結構之鈦酸鋰化合物作為負極活性物質之方法(例如參照專利文獻7)；使用不燃性之氟系溶劑作為電解質之主溶劑之方法(例如參照專利文獻8、9)；使用不使用有

機溶劑之固體電解質作為電解質之方法(例如參照專利文獻10)等。

【0004】 利用以聚烯烴作為主成分之多孔質膜之分隔件防止內部短路時，必須使分隔件較厚；於設置多孔質耐熱層之方法中，電池與多孔質耐熱層之大小相應地增大；於以金屬氧化物被覆電極活性物質之表面之方法中，電極之電極合劑層中所含之電極活性物質之含量相對減少而電池之容量變小；該等方法均喪失小型且輕量、高容量之非水電解質二次電池之優點。於將含鋰之鎳氧化物或橄欖石型磷酸鋰化合物作為正極活性物質之方法或將尖晶石結構之鈦酸鋰化合物作為負極活性物質之方法中，均無法獲得較高之充放電容量。又，於使用氟系溶劑之方法中，由於氟系溶劑價格非常昂貴，故而會導致成本大幅度增加。於使用固體電解質之方法中，由於使用無流動性之固體電解質材料，故而內部電阻變高，而導致與使用有機溶劑之電解質相比性能降低。

【0005】 另一方面，硫改性聚丙烯腈作為具有較大之充放電容量且伴隨反覆充放電之充放電容量之降低(以下，有時稱作循環特性)較少之電極活性物質而為大眾所知(例如參照專利文獻11~13)，但業界尚不知曉於使用電極合劑層中包含硫改性聚丙烯腈之負極之非水電解質二次電池中，即便發生內部短路亦不易發生熱失控，而無起火或破裂之危險性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻1]US2018097256

[專利文獻2]US9923181

[專利文獻3]US7759004

[專利文獻4]日本專利特開2011-216300號公報

[專利文獻5]日本專利特開2002-015736號公報

[專利文獻6]US7572548

[專利文獻7]日本專利特開2008-159280號公報

[專利文獻8]US2009253044

[專利文獻9]US8163422

[專利文獻10]US2016315324

[專利文獻11]US8940436

[專利文獻12]WO2012/114651

[專利文獻13]US2014134485

【發明內容】

【0007】 本發明之課題在於提供一種非水電解質二次電池，其不會大型化或大幅度增加成本，為小型且輕量、高容量，即便發生內部短路亦不易發生熱失控，而無起火或破裂之危險性。

【0008】 本發明人等對上述課題進行了努力研究，結果發現藉由使用含有硫改性聚丙烯腈之負極，即便為具有以有機溶劑作為溶劑之電解質之非水電解質二次電池，亦不易發生熱失控，而可防止內部短路所致起火或破裂，從而完成本發明。

即，本發明係一種內部短路所致熱失控之抑制方法，其係使具有包含正極活性物質之正極、包含負極活性物質之負極、及非水電解質之非水電解質二次電池中之負極之電極合劑層中含有硫改性聚丙烯腈。

【圖式簡單說明】

【0009】 圖1係概略性地表示非水電解質二次電池之硬幣型電池之結構之一例之縱截面圖。

圖2係表示非水電解質二次電池之圓筒型電池之基本構成之概略圖。

圖3係以剖面表示非水電解質二次電池之圓筒型電池之內部結構之立體圖。

【實施方式】

【0010】 本發明之內部短路所致熱失控之抑制方法之特徵之一在於：使負極之電極合劑層中含有硫改性聚丙烯腈。藉此，即便發生內部短路，亦不易發生熱失控，而可減小起火或破裂之危險性。再者，硫改性聚丙烯腈係作為負極活性物質發揮作用。

硫改性聚丙烯腈係將聚丙烯腈及單質硫於非氧化性氣體氛圍中進行加熱處理所得之化合物。聚丙烯腈亦可為丙烯腈與其他單體、例如丙烯酸、乙酸乙烯酯、N-乙基甲醯胺、N,N'-亞甲基雙(丙烯醯胺)之共聚物，但由於若丙烯腈之含量變低則電池性能變低，故而丙烯腈與其他單體之共聚物之丙烯腈之含量較佳為至少90質量份以上。

【0011】 關於加熱處理中之聚丙烯腈與單質硫之比率，相對於聚丙烯腈100質量份，較佳為單質硫100質量份~1500質量份，進而較佳為150質量份~1000質量份。加熱處理之溫度較佳為250℃~550℃，進而較佳為350℃~450℃。未反應之單質硫成為使二次電池之循環特性降低之要因，因此較佳為藉由例如加熱、溶劑洗淨等去除。就可獲得較大之充放電容量而言，硫改性聚丙烯腈之硫含量較佳為25質量%~60質量%，進而較佳為30質量%~55質量%。

【0012】 硫改性聚丙烯腈之粒徑以平均粒徑計較佳為0.5 μm~100 μm。平均粒徑係指藉由雷射繞射光散射法測得之50%粒徑(D50)。粒徑係體積基準之直徑，於雷射繞射光散射法中，測定二次粒子之直徑。於使硫

改性聚丙烯腈之平均粒徑小於 $0.5\ \mu\text{m}$ 時，需要大量勞力，但無法期望電池性能之進一步提昇，於大於 $100\ \mu\text{m}$ 之情形時，有無法獲得平滑之電極合劑層之情況。硫改性聚丙烯腈之粒徑更佳為 $1\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $1\ \mu\text{m}\sim 30\ \mu\text{m}$ 。硫改性聚丙烯腈可藉由粉碎等方法製成所需之粒徑。粉碎可為於氣體中進行之乾式粉碎，亦可為於水等液體中進行之濕式粉碎。作為工業上之粉碎方法，例如可列舉：球磨機、輥磨機、渦輪式粉碎機、噴射磨機、旋風磨機、錘磨機、針磨機、旋轉磨機、振動磨機、行星研磨機、磨碎機(attritor)、珠磨機。

【0013】 負極係於集電體上形成有包含硫改性聚丙烯腈之電極合劑層者。電極合劑層係將漿料塗佈於集電體上並進行乾燥而形成，該漿料係將硫改性聚丙烯腈、黏合劑、導電助劑、及視需要之其他負極活性物質添加至溶劑中製備而成。

【0014】 負極之電極合劑層中之硫改性聚丙烯腈之含量較佳為30質量%以上，更佳為40質量%以上，進而較佳為50質量%以上。於硫改性聚丙烯腈之含量少於30質量%之情形時，有無法充分獲得熱失控之抑制效果之情況。硫改性聚丙烯腈之含量之上限並無特別限制，但就有電極合劑層之物理強度降低之情況而言，較佳為99.5質量%以下，更佳為99質量%以下，進而較佳為98質量%以下。

【0015】 負極之電極活性物質可僅設為硫改性聚丙烯腈，只要硫改性聚丙烯腈之含量為30質量%以上，則亦可與其他負極活性物質組合。尤其是，於負極之電極合劑層中之硫改性聚丙烯腈之含量較少之情形時，充放電容量變小，因此較佳為將硫改性聚丙烯腈與其他負極活性物質組合而使用。關於負極之電極合劑層中之負極活性物質之含量，由於使充放電容

量變大，故而越多越佳，但若過多則電極合劑層之導電性或物理強度降低，因此較佳為99.5質量%以下，更佳為99質量%以下，進而較佳為98質量%以下。

【0016】 作為其他負極活性物質，例如可列舉：天然石墨、人造石墨、難石墨化碳、易石墨化碳、鋰、鋰合金、矽、矽合金、氧化矽、錫、錫合金、氧化錫、磷、鍺、銻、氧化銅、硫化銻、氧化鈦、氧化鐵、氧化錳、氧化鈷、氧化鎳、氧化鉛、氧化鈮、氧化鎢、氧化鋅、以及 LiVO_2 、 Li_2VO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等複合氧化物。再者，天然石墨、人造石墨之導電性較高，而亦具有導電助劑之功能。

【0017】 作為導電助劑，可使用作為電極之導電助劑而公知者，具體而言，可列舉：碳黑、科琴黑、乙炔黑、煙囪黑、爐黑、燈黑、熱碳黑、奈米碳管、氣相成長碳纖維(Vapor Grown Carbon Fiber, VGCF)、石墨烯、富勒烯、針狀焦等碳材料；鋁粉、鎳粉、鈦粉等金屬粉末；氧化鋅、氧化鈦等導電性金屬氧化物； La_2S_3 、 Sm_2S_3 、 Ce_2S_3 、 TiS_2 等硫化物。關於導電助劑之粒徑，平均粒徑較佳為 $0.0001\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.01\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ 。

【0018】 於電極合劑層含有天然石墨、人造石墨等導電性較高之負極活性物質之情形時，亦有無需導電助劑之情況，但為了獲得具有充分之導電性之電極合劑層，電極合劑層較佳為含有導電助劑。於電極合劑層中之導電助劑之含量過少之情形時，有無法獲得充分之導電性之情況，於過多之情形時，負極活性物質之含量變少而充放電容量降低，因此電極合劑層中之導電助劑之含量較佳為0.1質量%~30質量%，更佳為1質量%~20質量%，進而較佳為2質量%~15質量%。

【0019】黏合劑可使用作為電極之黏合劑而公知者，例如可列舉：苯乙炔-丁二烯橡膠、丁二烯橡膠、聚乙烯、聚丙烯、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚丙烯腈、聚胺基甲酸酯、聚偏二氟乙炔、聚四氟乙炔、乙炔-丙炔-二烯橡膠、氟橡膠、苯乙炔-丙烯酸酯共聚物、乙炔-乙炔醇共聚物、丙炔腈丁二烯橡膠、苯乙炔-異戊二烯橡膠、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚乙烯醚、羧甲基纖維素、羧甲基纖維素鈉、甲基纖維素、纖維素奈米纖維、聚環氧乙炔、澱粉、聚乙烯吡咯啉酮、聚氯乙炔、聚丙烯酸等。

【0020】作為黏合劑，由於環境負載較低，故而較佳為水系黏合劑，進而較佳為苯乙炔-丁二烯橡膠、羧甲基纖維素鈉、聚丙烯酸。黏合劑可僅使用1種，亦可將2種以上組合而使用。電極合劑層中之黏合劑之含量較佳為0.5質量%~30質量%，進而較佳為1質量%~20質量%。

【0021】作為用於製備漿料之溶劑，例如可列舉：碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲酯乙酯、1,2-二甲氧基乙炔、1,2-二乙氧基乙炔、乙腈、丙腈、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、二噁烷、1,3-二氧雜環戊炔、硝基甲炔、N-甲基吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、甲基乙基酮、環己酮、乙酸甲酯、丙烯酸甲酯、二乙基三胺、N,N-二甲基胺基丙胺、聚環氧乙炔、四氫呋喃、二甲基亞砷、環丁砷、 γ -丁內酯、水、醇等。溶劑之使用量可根據漿料之塗佈方法進行調整，例如於刮刀法之情形時，較佳為漿料之10質量%~80質量%，進而較佳為20質量%~70質量%。

【0022】漿料除電極活性物質、黏合劑、導電助劑以外，亦可包含其他成分。作為其他成分，例如可列舉：黏度調整劑、補強材料、抗氧化

劑、分散劑等。

【0023】 製備漿料之方法並無特別限制，例如可使用通常之球磨機、砂磨機、珠磨機、顏料分散機、搗潰機、超音波分散機、均質機、自轉-公轉混合機、行星式混合機、FILMIX、Jetpaster等。

【0024】 作為集電體，使用鈦、鈦合金、鋁、鋁合金、銅、鎳、不鏽鋼、鍍鎳鋼等導電材料。該等導電材料有表面被碳包覆之情況。該等之中，就導電性或價格之觀點而言，較佳為鋁、銅。作為集電體之形狀，可列舉箔狀、板狀、網狀等，較佳為箔狀。箔狀之情形時之箔之厚度通常為 $1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 。

【0025】 將漿料塗佈於集電體之方法並無特別限定，可使用模嘴塗佈機法、缺角輪塗佈機法、淋幕式塗佈機法、噴霧塗佈機法、凹版塗佈機法、軟版塗佈機法、刀式塗佈機法、刮刀法、逆輥塗佈機法、刷塗法、浸漬法等各方法。由於可與漿料之黏性等物性及乾燥性相配合地獲得良好之塗佈層之表面狀態，故而較佳為模嘴塗佈機法、刮刀法、刀式塗佈機法。漿料可塗佈於集電體之單面，亦可塗佈於兩面。於塗佈於集電體之兩面之情形時，可逐面逐次塗佈，亦可同時塗佈於兩面。又，可連續或間斷地塗佈於集電體之表面，亦可呈條紋狀進行塗佈。塗佈層之厚度、長度或寬度可根據電池之大小適當決定。

【0026】 使塗佈於集電體上之漿料乾燥之方法並無特別限定，可使用利用溫風、熱風、低濕風進行之乾燥、真空乾燥、靜置於加熱爐等中、遠紅外線、紅外線、電子束等之照射等各方法。藉由該乾燥，使溶劑等揮發成分自漿料之塗膜揮發，而於集電體上形成電極合劑層。此後，亦可視需要對電極進行加壓處理。作為加壓處理之方法，例如可列舉：模具加壓

法、輾加壓法。

【0027】本發明可應用之非水電解質二次電池之正極之正極活性物質可使用公知之正極活性物質。作為公知之正極活性物質，例如可列舉：鋰過渡金屬複合氧化物、含鋰之過渡金屬磷酸化合物、含鋰之矽酸鹽化合物、含鋰之過渡金屬硫酸鹽化合物等。作為上述鋰過渡金屬複合氧化物之過渡金屬，較佳為鈮、鈦、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅等。作為鋰過渡金屬複合氧化物之具體例，可列舉：LiCoO₂等鋰鈷複合氧化物；LiNiO₂等鋰鎳複合氧化物；LiMnO₂、LiMn₂O₄、Li₂MnO₃等鋰錳複合氧化物；利用鋁、鈦、鈮、鉻、錳、鐵、鈷、鋰、鎳、銅、鋅、鎂、鎵、銦等其他金屬置換成為該等鋰過渡金屬複合氧化物之主體之過渡金屬原子之一部分而成者等。利用其他金屬置換成為主體之過渡金屬原子之一部分而成之鋰過渡金屬複合氧化物例如可列舉：Li_{1.1}Mn_{1.8}Mg_{0.1}O₄、Li_{1.1}Mn_{1.85}Al_{0.05}O₄、LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂、LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂、LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂、LiNi_{0.80}Co_{0.17}Al_{0.03}O₂、LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂、Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂、LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂、LiMn_{1.8}Al_{0.2}O₄、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄、Li₂MnO₃-LiMO₂(M=Co、Ni、Mn)等。作為上述含鋰之過渡金屬磷酸化合物之過渡金屬，較佳為鈮、鈦、錳、鐵、鈷、鎳等，作為具體例，例如可列舉：LiFePO₄、LiMn_xFe_{1-x}PO₄(0<x<1)等磷酸鐵化合物類；LiCoPO₄等磷酸鈷化合物類；利用鋁、鈦、鈮、鉻、錳、鐵、鈷、鋰、鎳、銅、鋅、鎂、鎵、銦等其他金屬置換成為該等鋰過渡金屬磷酸化合物之主體之過渡金屬原子之一部分而成者；Li₃V₂(PO₄)₃等磷酸鈮化合物類等。作為含鋰之矽酸鹽化合物，可列舉Li₂FeSiO₄等。作為含鋰之過渡金屬硫酸鹽化合物，可列舉LiFeSO₄、LiFeSO₄F等。該等可僅使用1種，亦可將2種以上組

合而使用。

【0028】 作為本發明之熱失控之抑制方法所使用之正極活性物質，較佳為 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$)、 LiNiO_2 、 Li_2MnO_3 - LiMO_2 ($M=\text{Co}$ 、 Ni 、 Mn)。該等正極活性物質具有較大之充放電容量，容易因內部短路而發生熱失控，但藉由使用含有硫改性聚丙烯腈之負極，可抑制非水電解質二次電池之內部短路所致熱失控。

【0029】 本發明可應用之非水電解質二次電池之正極可藉由將上述負極之製造方法之負極活性物質置換為上述公知之正極活性物質而製造。但是，正極活性物質大多為於水溶液中顯示出酸性之化合物，因此較佳為使用有機溶劑作為漿料之溶劑，黏合劑亦較佳為使用溶劑系黏合劑。

【0030】 作為本發明可應用之非水電解質二次電池之非水電解質，例如可列舉：將電解質溶解於有機溶劑所獲得之液體電解質；將電解質溶解於有機溶劑並利用高分子進行凝膠化所得之高分子凝膠電解質；不含有機溶劑而使電解質分散於高分子中所得之純正高分子電解質；無機固體電解質等。

【0031】 作為液體電解質及高分子凝膠電解質所使用之電解質，例如使用先前公知之鋰鹽，例如可列舉： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 LiSbF_6 、 LiSiF_5 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、 LiAlF_4 、 LiAlCl_4 、 LiPO_2F_2 及該等之衍生物等。該等之中，較佳為使用選自由 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、

LiN(SO₂F)₂、及LiC(CF₃SO₂)₃以及LiCF₃SO₃之衍生物、及LiC(CF₃SO₂)₃之衍生物所組成之群中之1種以上。液體電解質及高分子凝膠電解質中之電解質之含量較佳為0.5 mol/L~7 mol/L，更佳為0.8 mol/L~1.8 mol/L。

【0032】作為純正高分子電解質所使用之電解質，例如可列舉：
LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(SO₂F)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、
LiB(CF₃SO₃)₄、LiB(C₂O₄)₂。

【0033】作為無機固體電解質，可列舉：
Li_{1+x}A_xB_{2-y}(PO₄)₃(A=Al、Ge、Sn、Hf、Zr、Sc、Y，B=Ti、Ge、Zn，0<x<0.5)、
LiMPO₄(M=Mn、Fe、Co、Ni)、Li₃PO₄等磷酸系材料；Li₃XO₄(X=As、V)、
Li_{3+x}A_xB_{1-x}O₄(A=Si、Ge、Ti，B=P、As、V，0<x<0.6)、
Li_{4+x}A_xSi_{1-x}O₄(A=B、Al、Ga、Cr、Fe，0<x<0.4)(A=Ni、Co，0<x<0.1)
Li_{4-3y}Al_ySiO₄(0<y<0.06)、Li_{4-2y}Zn_yGeO₄(0<y<0.25)、LiAlO₂、Li₂BO₄、
Li₄XO₄(X=Si、Ge、Ti)、鈦酸鋰(LiTiO₂、LiTi₂O₄、Li₄TiO₄、Li₂TiO₃、
Li₂Ti₃O₇、Li₄Ti₅O₁₂)等鋰複合氧化物；LiBr、LiF、LiCl、LiPF₆、LiBF₄
等含有鋰及鹵素之化合物；LiPON、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、
Li₃N、LiN(SO₂C₃F₇)₂等含有鋰及氮之化合物；La_{0.55}Li_{0.35}TiO₃等具有鋰
離子傳導性之具有鈣鈦礦結構之結晶；Li₇-La₃Zr₂O₁₃等具有石榴石型結構
之結晶；50Li₄SiO₄·50Li₃BO₃等玻璃；Li₁₀GeP₂S₁₂、Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄
等鋰-磷硫化物系之結晶；30Li₂S·26B₂S₃·44LiI、63Li₂S·36SiS₂·
1Li₃PO₄、57Li₂S·38SiS₂·5Li₄SiO₄、70Li₂S·30GeS₂、50Li₂S·
50GeS₂等鋰-磷硫化物系之玻璃；Li₇P₃S₁₁、Li_{3.25}P_{0.95}S₄、Li₁₀GeP₂S₁₂、
Li_{9.6}P₃S₁₂、Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}等玻璃陶瓷等。再者，無機固體電解
質亦可被高分子凝膠電解質被覆。又，於使用無機固體電解質之情形時，

亦可於無機固體電解質之層與電極之間設置高分子凝膠電解質之層。

【0034】 作為本發明所使用之用於製備非水電解質之有機溶劑，可將非水電解質通常使用者使用1種或組合2種以上而使用。具體而言，例如可列舉：飽和環狀碳酸酯化合物、飽和環狀酯化合物、亞砒化合物、砒化合物、醯胺化合物、飽和鏈狀碳酸酯化合物、鏈狀醚化合物、環狀醚化合物、飽和鏈狀酯化合物等。

【0035】 上述有機溶劑中，飽和環狀碳酸酯化合物、飽和環狀酯化合物、亞砒化合物、砒化合物及醯胺化合物由於相對介電常數較高，故而發揮提高非水電解質之介電常數之作用，故而較佳，尤佳為飽和環狀碳酸酯化合物。作為飽和環狀碳酸酯化合物，例如可列舉：碳酸乙二酯、碳酸1,2-丙二酯、碳酸1,3-丙二酯、碳酸1,2-丁二酯、碳酸1,3-丁二酯、碳酸1,1-二甲基乙二酯等。作為上述飽和環狀酯化合物，例如可列舉： γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 δ -己內酯、 δ -辛內酯等。作為上述亞砒化合物，例如可列舉：二甲基亞砒、二乙基亞砒、二丙基亞砒、二苯基亞砒、噻吩等。作為上述砒化合物，例如可列舉：二甲基砒、二乙基砒、二丙基砒、二苯基砒、環丁砒(亦稱作四亞甲基砒)、3-甲基環丁砒、3,4-二甲基環丁砒、3,4-二苯基甲基環丁砒、環丁烯砒、3-甲基環丁烯砒、3-乙基環丁烯砒、3-溴甲基環丁烯砒等，較佳為環丁砒、四甲基環丁砒。作為上述醯胺化合物，可列舉：N-甲基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等。

【0036】 上述有機溶劑中，飽和鏈狀碳酸酯化合物、鏈狀醚化合物、環狀醚化合物及飽和鏈狀酯化合物可使輸出密度等電池特性優異，例如可降低非水電解質之黏度，可提高電解質離子之移動性等。又，由於為

低黏度，故而可提高低溫下之非水電解質之性能，因此尤佳為飽和鏈狀碳酸酯化合物。作為飽和鏈狀碳酸酯化合物，例如可列舉：碳酸二甲酯、碳酸甲酯乙酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基丁酯、碳酸甲基第三丁酯、碳酸二異丙酯、碳酸第三丁基丙酯等。作為上述鏈狀醚化合物或環狀醚化合物，例如可列舉：二甲氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氫呋喃、二氧雜環戊烷、二噁烷、1,2-雙(甲氧基羰氧基)乙烷、1,2-雙(乙氧基羰氧基)乙烷、1,2-雙(乙氧基羰氧基)丙烷、乙二醇雙(三氟乙基)醚、丙二醇雙(三氟乙基)醚、乙二醇雙(三氟甲基)醚、二乙二醇雙(三氟乙基)醚等，該等之中，較佳為二氧雜環戊烷。

【0037】 作為上述飽和鏈狀酯化合物，較佳為分子中之碳數合計為2~8之單酯化合物及雙酯化合物，作為具體之化合物，例如可列舉：甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丁酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、異丁酸甲酯、三甲基乙酸甲酯、三甲基乙酸乙酯、丙二酸甲酯、丙二酸乙酯、丁二酸甲酯、丁二酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、乙二醇雙乙酸酯、丙二醇雙乙酸酯等，較佳為甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丁酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、及丙酸乙酯。

【0038】 除此以外，作為用於製備非水電解質之有機溶劑，亦可使用例如乙腈、丙腈、硝基甲烷或該等之衍生物、各種離子液體。

【0039】 作為高分子凝膠電解質所使用之高分子，可列舉：聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、聚氯乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯等。作為純正高分子電解質所使用之高分子，可列舉：聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、聚苯乙烯磺酸。凝膠電解質中之調配

比率、複合化之方法並無特別限制，可採用本技術領域中公知之調配比率、公知之複合化方法。

【0040】 為了提昇電池壽命，提昇安全性等，非水電解質亦可包含例如電極覆膜形成劑、抗氧化劑、阻燃劑、過度充電防止劑等公知之其他添加劑。於使用其他添加劑之情形時，相對於非水電解質整體，通常為0.01質量份~10質量份，較佳為0.1質量份~5質量份。

【0041】 本發明可應用之非水電解質二次電池有於正極與負極之間具有分隔件之情況。作為分隔件，可無特別限定地使用非水電解質二次電池所通常使用之高分子之微多孔性之膜。作為膜，例如可列舉包含以聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氯乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯醯胺、聚四氟乙烯、聚砜、聚醚砜、聚碳酸酯、聚醯胺、聚醯亞胺、聚環氧乙烷或聚環氧丙烷等聚醚類、羧甲基纖維素或羥丙基纖維素等各種纖維素類、聚(甲基)丙烯酸及其各種酯類等為主體之高分子化合物或其衍生物、該等之共聚物或混合物之膜等，該等膜有被氧化鋁或氧化矽等陶瓷材料或氧化鎂、芳香族聚醯胺樹脂、聚偏二氟乙烯包覆之情況。

【0042】 該等膜可單獨使用，亦可將該等膜重疊而作為複層膜使用。進而，該等膜中可使用各種添加劑，其種類或含量並無特別限制。該等膜中，藉由二次電池之製造方法製造之二次電池中，較佳為使用包含聚乙烯或聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚砜之膜。再者，於非水溶劑電解質為純性高分子電解質或無機固體電解質之情形時，有不包括分隔件之情況。

【0043】 作為本發明可應用之非水電解質二次電池之外裝構件，可使用層壓膜或金屬製容器。外裝構件之厚度通常為0.5 mm以下，較佳為0.3 mm以下。作為外裝構件之形狀，可列舉：扁平型(薄型)、方型、圓筒

型、硬幣型、鈕扣型等。

【0044】層壓膜亦可使用於樹脂膜間具有金屬層之多層膜。為了輕量化，金屬層較佳為鋁箔或鋁合金箔。樹脂膜例如可使用聚丙烯、聚乙烯、尼龍、聚對苯二甲酸乙二酯等高分子材料。層壓膜可藉由熱熔合進行密封而形成為外裝構件之形狀。

【0045】金屬製容器例如可由不鏽鋼、鋁或鋁合金等形成。作為鋁合金，較佳為含有鎂、鋅、矽等元素之合金。於鋁或鋁合金中，使鐵、銅、鎳、鉻等過渡金屬之含量為1%以下，藉此可使高溫環境下之長期可靠性及散熱性飛躍性地提昇。

【0046】本發明所應用之非水電解質二次電池可為單電池，亦可為正極與負極介隔分隔件積層多層而成之積層式電池、或將長條片狀之分隔件、正極及負極捲繞而成之捲繞式電池，但就電池之充放電容量較高，容易發生內部短路所致熱失控而言，本發明較佳為用於積層式之非水電解質二次電池或捲繞式之非水電解質二次電池。

[實施例]

【0047】以下，藉由實施例及比較例更詳細地對本發明進行說明。但是，本發明並不受以下之實施例等之任何限制。再者，實施例中之「份」或「%」只要未作特別說明，則指基於質量者。

【0048】 [製造例1]

硫改性聚丙烯腈之合成

使用研鉢將利用開口直徑30 μm 之篩進行分級所得之聚丙烯腈粉末(Sigma-Aldrich製造)10質量份及硫粉末(Sigma-Aldrich製造，平均粒徑200 μm)30質量份進行混合。依據日本專利特開2013-054957號公報之實

施例，將該混合物收容於有底圓筒狀玻璃管後，將玻璃管之下部放入至坩堝型電爐，於氬氣流下一面將產生之硫化氫去除一面以400°C加熱1小時。冷卻後，將產物放入至玻璃管烘箱，一面進行真空抽吸一面以250°C加熱3小時，藉此將單質硫去除。使用球磨機將所獲得之硫改性產物粉碎，並利用篩進行分級，而獲得平均粒徑為10 μm之硫改性聚丙烯腈。所獲得之硫改性聚丙烯腈之硫含量為38.4質量%。再者，硫含量係根據使用能夠分析硫及氧之CHN分析裝置之分析結果而算出。

【0049】 [正極1之製造]

將作為正極活性物質之90.0質量份之 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (日本化學工業製造，商品名：NCM111)、作為導電助劑之5.0質量份之乙炔黑(電氣化學工業製造)、作為黏合劑之5.0質量份之聚偏二氟乙烯(KUREHA製造)混合至100質量份之N-甲基吡咯啉酮中，使用自轉-公轉混合機進行分散而製備漿料。藉由缺角輪塗佈機法將該漿料組合物連續地塗佈於輥狀之鋁箔(厚度20 μm)之集電體之兩面，於90°C下乾燥3小時。將該輥切成縱50 mm、橫90 mm，將橫邊(短邊)側之一者之兩面之電極合劑層自端部起去除10 mm，而使集電體露出後，於150°C下進行2小時真空乾燥，而製作以 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 作為正極活性物質之正極1。

【0050】 [正極2之製造]

使用 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 代替 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 作為正極活性物質，除此以外，以與正極1之製造相同之順序製作以 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 作為正極活性物質之正極2。

【0051】 [負極1之製造]

將作為電極活性物質之92.0質量份之硫改性聚丙烯腈、作為導電助

劑之3.5質量份之乙炔黑(電氣化學工業製造)、1.5質量份之奈米碳管(VGCF, 昭和電工製造)、作為黏合劑之1.5質量份之苯乙烯-丁二烯橡膠(水分散液, 日本瑞翁製造)、及1.5質量份之羧甲基纖維素鈉(Daicel Fine Chem製造)混合至120質量份之水中, 使用自轉-公轉混合機進行分散而製備漿料。藉由缺角輪塗佈機法將該漿料組合物連續地塗佈於輥狀之碳包覆鋁箔(厚度22 μm)之集電體之兩面, 於90°C下乾燥3小時。將該輥切成縱55 mm、橫95 mm, 將橫邊(短邊)側之一者之兩面之電極合劑層自端部起去除10 mm, 而使集電體露出後, 於150°C下進行2小時真空乾燥, 而製作以硫改性聚丙烯腈作為負極活性物質之負極1。

【0052】 [負極2之製造]

將電極活性物質之硫改性聚丙烯腈之量自92.0質量份變更為87.0質量份, 並將導電助劑之乙炔黑之量自3.5質量份變更為8.5質量份, 除此以外, 以與負極1相同之順序製作以硫改性聚丙烯腈作為負極活性物質之負極2。

【0053】 [負極3之製造]

使用人造石墨代替硫改性聚丙烯腈作為電極活性物質, 並使用輥狀之銅箔(厚度10 μm)代替輥狀之碳包覆鋁箔(厚度22 μm)作為集電體, 除此以外, 以與負極1相同之順序製作將人造石墨作為負極活性物質之負極3。

【0054】 [非水電解質之製備]

於包含碳酸乙二酯50體積%、碳酸二乙酯50體積%之混合溶劑中, 使 LiPF_6 以1.0 mol/L之濃度溶解而製備電解質溶液。

【0055】 <積層型層壓電池之製作>

以成為表1所示之正極與負極之組合及電池容量之方式, 將正極及負

極介隔分隔件(Celgard公司製造，商品名：Celgard2325)進行積層，並分別於正極及負極設置正極端子及負極端子，而獲得積層體。將所獲得之積層體及非水電解質收容於可撓性膜而獲得實施例1~4及比較例1~2之積層型之層壓電池。

【0056】 [表1]

	正極	負極	電池容量
實施例1	正極1	負極1	1Ah
實施例2	正極1	負極2	1Ah
實施例3	正極2	負極1	3Ah
實施例4	正極2	負極2	3Ah
比較例1	正極1	負極3	1Ah
比較例2	正極2	負極3	3Ah

【0057】 [充電方法]

實施例1~4之電池係於30°C之恆溫槽中，將充電終止電壓設為3.2 V，將放電終止電壓設為0.8 V，以充電率0.1 C、放電率0.1 C進行1次充放電，進行排氣處理。進而，將相同條件下之充放電循環進行3次後，以充電率0.1 C充電至3.2 V後用於試驗。比較例1~2之電池係於30°C之恆溫槽中，將充電終止電壓設為4.2 V，將放電終止電壓設為3.0 V，以充電率0.1 C、放電率0.1 C進行1次充放電，進行排氣處理。進而，將相同條件下之充放電循環進行3次後，以充電率0.1 C充電至4.2 V後用於試驗。

【0058】 [釘刺試驗方法]

將電池固定於開有直徑10 mm之孔之酚系樹脂板上，於孔之中央部，使直徑3 mm、長度65 mm之鐵製之釘以1 mm/s之速度對電池表面垂直地進行穿刺，貫通電池10 mm後保持10分鐘後，將釘拔出。將對電池刺釘後30秒後、5分鐘後及剛拔出釘後之電池之表面溫度(°C)示於表2。再者，電池之表面溫度係使用熱電偶測定距釘刺部10 mm之電池表面之溫度。

【0059】 [表2]

	表面溫度(°C)					
	實施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
試驗前	23	23	24	23	24	26
釘刺30秒後	23	23	24	23	63	407
釘刺5分鐘後	23	23	24	23	72	192
剛拔出釘後	23	23	25	26	61	107

[產業上之可利用性]

【0060】 根據本發明，可提供一種非水電解質二次電池，其不會大型化或大幅度增加成本，為小型且輕量、高容量，即便發生內部短路亦不易發生熱失控，而無起火或破裂之危險性。

【符號說明】

【0061】

- 1 正極
- 1a 正極集電體
- 2 負極
- 2a 負極集電體
- 3 非水電解質
- 4 正極殼體
- 5 負極殼體
- 6 襯墊
- 7 分隔件
- 10 硬幣型之非水電解質二次電池
- 10' 圓筒型之非水電解質二次電池
- 11 負極
- 12 負極集電體

13	正極
14	正極集電體
15	非水電解質
16	分隔件
17	正極端子
18	負極端子
19	負極板
20	負極引線
21	正極板
22	正極引線
23	殼體
24	絕緣板
25	襯墊
26	安全閥
27	PTC元件



201941484

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

內部短路所致熱失控之抑制方法

【中文】

本發明之課題在於提供一種非水電解質二次電池，其不會大型化或大幅度增加成本，為小型且輕量、高容量，即便發生內部短路亦不易發生熱失控，而無起火或破裂之危險性。

本發明係一種內部短路所致熱失控之抑制方法，其係於具有包含正極活性物質之正極、包含負極活性物質之負極、及非水電解質之非水電解質二次電池中，使負極之電極合劑層中含有硫改性聚丙烯腈。硫改性聚丙烯腈之含量可設為30質量%以上。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- | | |
|----|---------------|
| 1 | 正極 |
| 1a | 正極集電體 |
| 2 | 負極 |
| 2a | 負極集電體 |
| 3 | 非水電解質 |
| 4 | 正極殼體 |
| 5 | 負極殼體 |
| 6 | 襯墊 |
| 7 | 分隔件 |
| 10 | 硬幣型之非水電解質二次電池 |

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種內部短路所致熱失控之抑制方法，其係使具有包含正極活性物質之正極、包含負極活性物質之負極、及非水電解質之非水電解質二次電池中之負極之電極合劑層中含有硫改性聚丙烯腈。

【第2項】

如請求項1之內部短路所致熱失控之抑制方法，其中負極之電極合劑層中之硫改性聚丙烯腈之含量為30質量%以上。

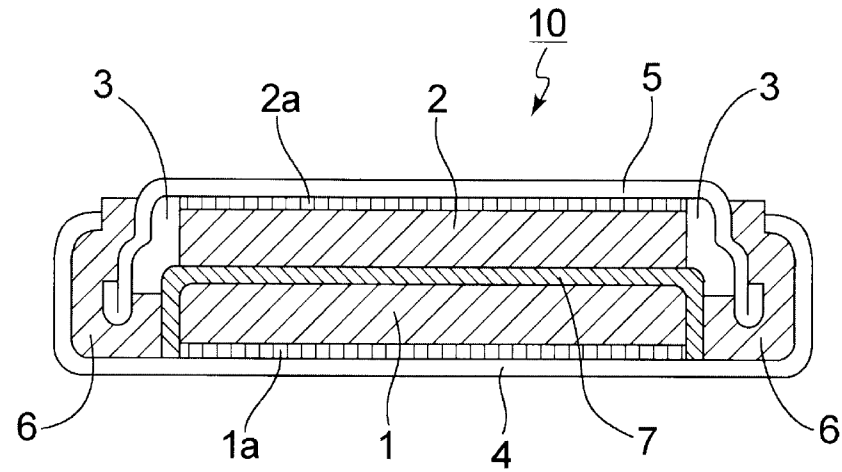
【第3項】

如請求項1之內部短路所致熱失控之抑制方法，其中非水電解質係以有機溶劑作為溶劑之非水電解質。

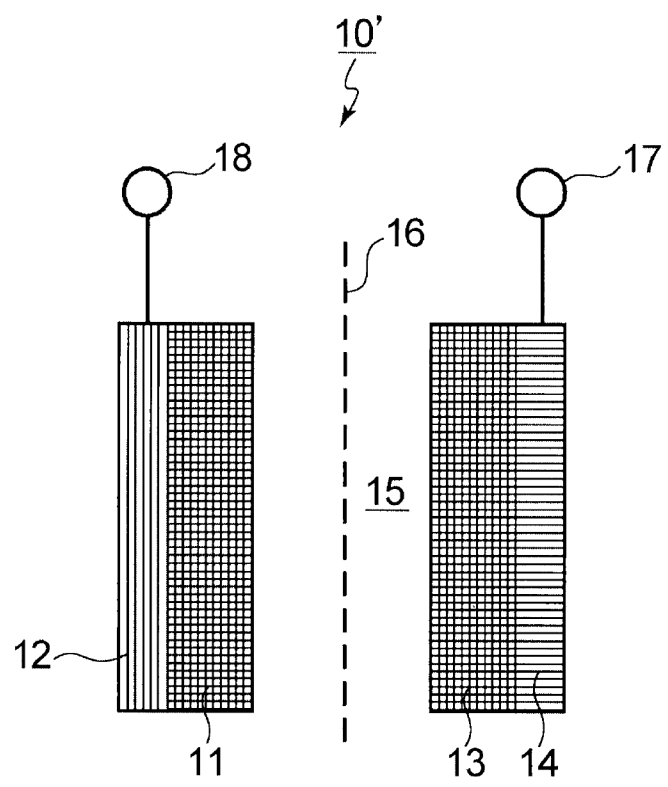
【第4項】

如請求項1之內部短路所致熱失控之抑制方法，其中正極活性物質係選自由鋰過渡金屬複合氧化物、含鋰之過渡金屬磷酸化合物、含鋰之矽酸鹽化合物所組成之群中之至少1種。

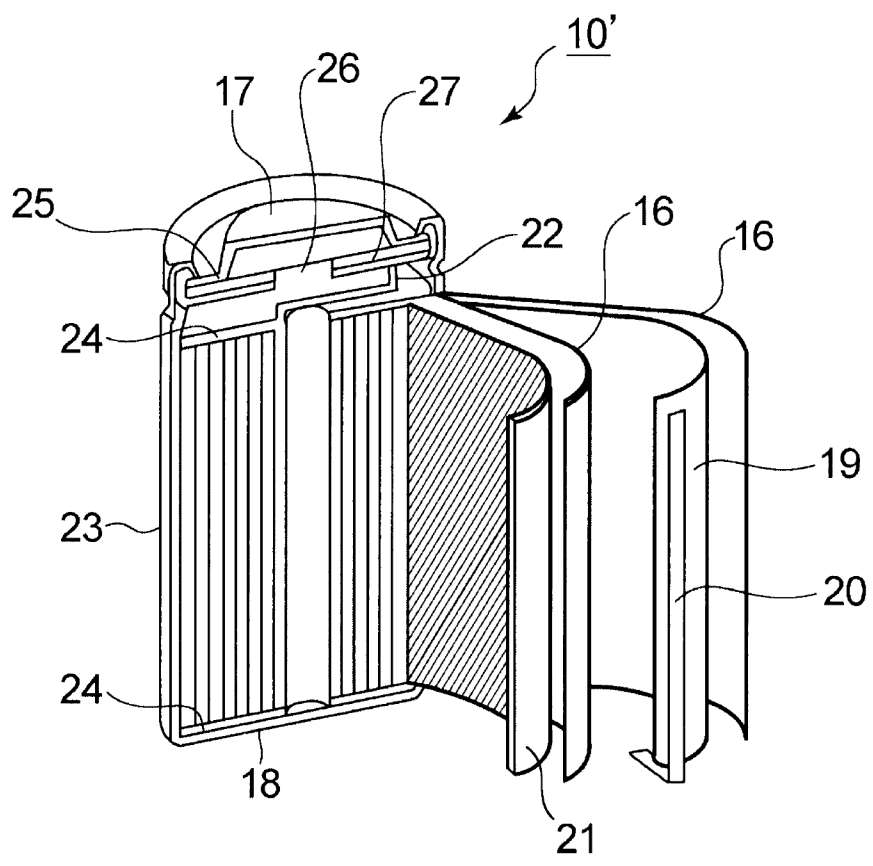
【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【圖3】