

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4191969号
(P4191969)

(45) 発行日 平成20年12月3日 (2008. 12. 3)

(24) 登録日 平成20年9月26日 (2008. 9. 26)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/36 (2006. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 2

H O 1 M 10/00 1 1 4

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-272046 (P2002-272046)
 (22) 出願日 平成14年9月18日 (2002. 9. 18)
 (65) 公開番号 特開2003-173820 (P2003-173820A)
 (43) 公開日 平成15年6月20日 (2003. 6. 20)
 審査請求日 平成16年12月13日 (2004. 12. 13)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-302385 (P2001-302385)
 (32) 優先日 平成13年9月28日 (2001. 9. 28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝4丁目14番1号
 (74) 代理人 100072431
 弁理士 石井 和郎
 (74) 代理人 100117972
 弁理士 河崎 真一
 (72) 発明者 西村 真樹子
 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】

コバルト、ニッケル、およびマンガンからなる群より選ばれた少なくとも一種を含むリチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極と、リチウムの吸蔵、放出が可能な炭素材料からなる負極とを、セパレータを介して積層した電極群ならびに非水電解質を備えた非水電解質二次電池であって、

前記電極群に含まれる水分量が、50ppm以下であり、前記非水電解質の100重量部にジフェニレンオキシドおよびジフェニレンオキシド誘導体からなる群より選ばれた少なくとも一種を0.2～5重量部添加したことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記非水電解質は、炭酸エチレンおよび鎖状エステルからなる非水溶媒ならびに溶質からなる請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記鎖状エステルは、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、および炭酸ジエチルからなる群より選ばれた少なくとも一種である請求項2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に関し、特にそれに含まれる非水電解質に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、パソコンおよび携帯電話等の電子機器の小型軽量化、コードレス化が急速に進んでいる。これらの駆動用電源として、高エネルギー密度を有する二次電池が要求されている。この中で、リチウムを活性物質とする非水電解質二次電池は特に高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待されている。従来、この電池の負極には金属リチウムが、正極には二硫化モリブデン、二酸化マンガンを、または五酸化バナジウムなどが用いられ、3 V級の電池が実現されている。

【 0 0 0 3 】

ところが、負極に金属リチウムを用いた場合、充電時に負極板上では樹枝状リチウムが析出する。よって、充放電を繰り返すと負極板上に堆積した樹枝状リチウムが負極板から分離して電解液中を浮遊し、正極と接触することにより微小短絡を引き起こしてしまう。このために、充電効率が低下し、サイクル寿命が短くなるという問題がある。また、樹枝状リチウムは表面積が大きく、反応性が高いため、安全性の面でも問題がある。

【 0 0 0 4 】

そこで、最近では負極に金属リチウムの代わりに炭素材料を用い、正極にリチウム含有複合酸化物を用いたリチウムイオン二次電池が盛んに研究され、商品化されている。この電池の負極では、リチウムイオンが炭素材料中に吸蔵された状態で存在するため、負極に金属リチウムを用いた場合にみられる上記のような問題はなく、安全である。

【 0 0 0 5 】

しかし、リチウムイオン二次電池は、過充電時には、非水電解質の分解によるガス発生、負極板における金属リチウムの析出、および正極におけるリチウム含有遷移金属複合酸化物の層構造の破壊による発熱などの問題を生じる。特に、発熱による電池温度の急激な上昇は、電池の信頼性に関わる重要な問題である。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、過充電時における急激な温度上昇を阻止し、安全で、かつ高温保存後も電池特性を維持できる非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明の非水電解質二次電池は、コバルト、ニッケル、およびマンガンからなる群より選ばれた少なくとも一種を含むリチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極と、リチウムの吸蔵、放出が可能な炭素材料からなる負極とを、セパレータを介して積層した電極群ならびに非水電解質を備えた非水電解質二次電池であって、前記電極群に含まれる水分量が、50 ppm以下であり、前記非水電解質の100重量部にジフェニレンオキシドおよびジフェニレンオキシド誘導体からなる群より選ばれた少なくとも一種を0.2～5重量部添加したことを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

また、前記非水電解質は、炭酸エチレンおよび鎖状エステルからなる非水溶媒ならびに溶質からなることが好ましい。さらに、前記鎖状エステルは、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、および炭酸ジエチルからなる群より選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本発明は、非水電解質中にジフェニレンオキシドおよびジフェニレンオキシド誘導体からなる群（以下ジフェニレンオキシド群と略称する。）より選ばれた少なくとも一種を添加することにより、過充電時における電池の急激な温度上昇を抑えることができるという知見に基づくものである。ジフェニレンオキシド群は、電池の過充電時において、非水電解質の分解によるガス発生反応を促進して、ガス発生量を増加させる作用を有する。これにより、電池内圧が上昇し、早い段階で電流遮断機構が作動し、電池温度が急激に上昇する

10

20

30

40

50

前に充電が終了する。

【 0 0 1 0 】

しかし、ジフェニレンオキシド群の添加量が非水電解質 1 0 0 重量部あたり 5 重量部を超えると、充電状態の非水電解質二次電池を高温下で保存した場合、ジフェニレンオキシド群自体が分解して副生成物が生じる。これが障害となり、放電容量が著しく低下する。

【 0 0 1 1 】

また、ジフェニレンオキシド群の添加量が非水電解質 1 0 0 重量部あたり 0 . 2 重量部未満となると、過充電時に、ガス発生を促進させる効果が充分でなくなるため、電流遮断機構が十分に作動しない。したがって、非水電解質 1 0 0 重量部あたりジフェニレンオキシド群を 0 . 2 ~ 5 重量部添加する。

10

【 0 0 1 2 】

ジフェニレンオキシド群は、水と反応しやすいため、電池内に水が存在すると反応を起こし、消費されてしまう。

しかし、本発明の非水電解質二次電池では、リチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極と、リチウムの吸蔵、放出が可能な炭素材料からなる負極とを、セパレータを介して積層した電極群の水分量を 5 0 p p m 以下に制御しているので、そのような問題点は、回避される。

【 0 0 1 3 】

水分量を 5 0 p p m 以下に低減させた電極群を用い、ジフェニレンオキシド群を非水電解質 1 0 0 重量部に対し 0 . 2 ~ 5 重量部添加することで、過充電時に、電流遮断機構を作動させるのに必要な充分量のガスが発生するため、電池の急激な温度上昇を阻止することができる。このように、電極群の水分量を低減することにより、少量のジフェニレンオキシド群で電池温度の急激な上昇を抑え、電池の安全性を高めるとともに、ジフェニレンオキシド群自体が分解して生じる副生成物による放電容量の低減を抑制できる。

20

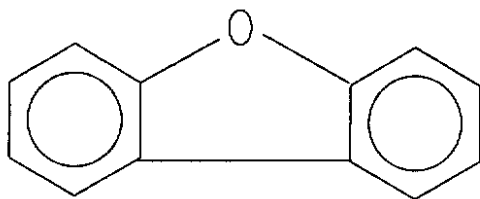
したがって、高温保存後においても電池特性を維持できる。

【 0 0 1 4 】

ジフェニレンオキシドは下記の式に示す構造式を有する化合物である。

【 0 0 1 5 】

【 化 1 】



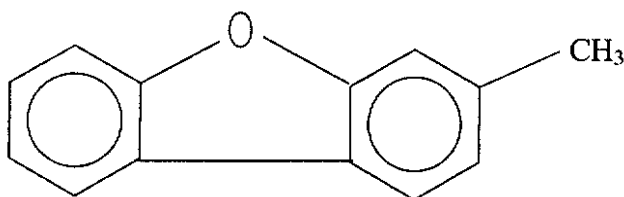
30

【 0 0 1 6 】

また、ジフェニレンオキシドの誘導体としては、例えば下記の式で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

【 化 2 】



40

【 0 0 1 8 】

非水電解質に用いられる非水溶媒は、炭酸エチレンおよび鎖状エステルからなることが好ましい。鎖状エステルは、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、または炭酸ジエチルのような鎖状炭酸エステルであることが好ましいが、プロピオン酸メチルや酪酸メチルなどの鎖

50

状エステルを用いてもよい。

【0019】

上記の非水溶媒に溶解させる溶質は、特に限定されず、非水電解質二次電池で通常用いられるものを用いることができる。例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などのリチウム塩が挙げられるが、その中でも特に LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましい。

【0020】

電極群を構成する正極には、コバルト、ニッケル、およびマンガンからなる群より選ばれた少なくとも一種の遷移金属を含むリチウム含有複合酸化物を用いる。

電極群を構成する負極には、リチウムを吸蔵、放出することが可能な黒鉛などの炭素材料を用いることが好ましい。

正極と負極とを介するセパレータには、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン微多孔性膜を用いることが好ましい。

【0021】

電極群内の水分量の制御は、真空乾燥機を用いて電極群を乾燥させることにより行うことができる。電極群内の水分量は、水分量計を用いてカールフィッシャー法により測定することができる。

電池は、円筒型、角型、およびボタン型など、いずれの形状でも構わない。また、正極および負極の態様は、それぞれに応じて変更すればよい。

【0022】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を説明する。

《実施例1》

図1に、本実施例で作製した円筒型非水電解質二次電池の縦断面図を示す。この電池は以下のようにして作製した。

【0023】

(i) 正極の作製

活物質としてコバルト酸リチウム(LiCoO_2)100重量部に、導電剤としてアセチレンブラックを3重量部混合し、この混合物に結着剤としてポリ4フッ化エチレンの水性ディスパーションを固形分で7重量部加えて練合し、ペースト状正極合剤を得た。このペースト状正極合剤をアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗着した後、乾燥し、圧延して正極12を得た。

【0024】

(ii) 負極の作製

活物質として炭素材料100重量部に、結着剤としてスチレンブタジエンゴムの水性ディスパーションを固形分で3重量部加えて練合し、ペースト状負極合剤を得た。このペースト状負極合剤を、銅箔からなる集電体の両面に塗着した後、乾燥し、圧延して負極14を得た。

【0025】

(iii) 電池の作製

正極12と負極14とを、厚みが30 μm のポリエチレンからなるセパレータ13を介して渦巻き状に捲回し、電極群を構成した。そして、電極群内の水分を低減するために電極群を真空乾燥機を用いて60 $^\circ\text{C}$ で12時間乾燥させて、電極群内の水分量を50ppm以下とした。なお、電極群内の水分量は、水分量計を用いてカールフィッシャー法により測定し、測定前の電極群の重量を W_A 、測定後の電極群の重量を W_B として、水分量(ppm) = $(W_A - W_B) / W_A \times 10^6$ より算出した。

【0026】

乾燥させた電極群の上下部を温風で加熱し、セパレータ13を熱収縮させた。そして、電極群の下側に下部絶縁リング19を配し、電池ケース11に電極群を収容して負極リード板14aを電池ケース11にスポット溶接した。また、電極群の上側に、上部絶縁リング

10

20

30

40

50

18を装着し、電池ケース11の上部に溝入れ加工をしてガスケット16を受けるための内方へ突出した段部を形成した。正極12の端部に接続された正極リード板12aをあらかじめガスケット16が組み込まれた封口板17の所定の箇所にレーザー溶接した。封口板17は、正極端子15を備えている。封口板17は電池ケース11に装着し、かしめ封口して電池を組立てた。

【0027】

非水電解質には、炭酸エチレン(EC)と炭酸エチルメチル(EMC)とを1:3の体積比で混合した溶媒中に6フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1.25mol/l溶解させたものを用いた。

そして、非水電解質100重量部あたりジフェニレンオキシドを0.2重量部添加した後、非水電解質を電池ケース11に注液した。

得られた電池の寸法は、外径18mm、総高65mmである。

また、電池の設計容量は1700mAhである。

【0028】

この電池は、以下のような機構を有している。

この電池では、正極端子15と封口板17との間に上部金属板20および下部金属板21が備えられている。下部金属板21は、その外周縁部が封口板17と絶縁板との間に挟まれ、さらにその絶縁板を介して上部金属板20が配されている。そして、これらの金属板20および21の中央部は溶接により接合されて接触し、電氣的に導通可能となっている。しかし、電池反応で発生したガスにより電池内圧が設定値を超えると、下部金属板21における上部金属板20との接合部分が破断し、そこから上部金属板20と下部金属板21との隙間にガスが入り込み、上部金属板20が上方に押し上げられる。こうして、上部金属板20と下部金属板21との接触が断たれるため、電流が遮断される。

そして、上記の電流が遮断された状態で、さらに電池内圧が上昇して設定値に達すると、上部金属板20が破断し、ガスが上部金属板20の破断部分から正極端子のガス排出孔より外部へ放出される構成となっている。

【0029】

この電池を周囲温度20において、充電電流0.34Aで、4.1Vまで定電流充電を行い、20分間休止した後、放電電流0.34A、終止電圧3.0Vで放電を行う充放電を繰り返し行った。その後、充電電流0.34Aで、4.1Vまで充電した。この電池を実施例1の電池とした。

【0030】

《実施例2》

ジフェニレンオキシドの代わりにジフェニレンオキシド誘導体として上記の化合物2を用いた以外は実施例1と同様の方法で電池を作製した。この電池を実施例2の電池とした。

【0031】

《実施例3》

非水電解質100重量部あたりジフェニレンオキシドを2.0重量部添加した以外は実施例1と同様の方法で電池を作製した。この電池を実施例3の電池とした。

【0032】

《実施例4》

ジフェニレンオキシドの代わりにジフェニレンオキシド誘導体として上記の化合物2を用いた以外は実施例3と同様の方法で電池を作製した。この電池を実施例4の電池とした。

【0033】

《実施例5》

非水電解質100重量部あたりジフェニレンオキシドを5.0重量部添加した以外は実施例1と同様の方法で電池を作製した。この電池を実施例5の電池とした。

【0034】

《比較例1》

非水電解質100重量部あたりジフェニレンオキシドを0.1重量部添加した以外は実施

10

20

30

40

50

例 1 と同様の方法で電池を作製した。この電池を比較例 1 の電池とした。

【 0 0 3 5 】

《 比較例 2 》

非水電解質 1 0 0 重量部あたりジフェニレンオキシドを 7 . 0 重量部添加した以外は実施例 1 と同様の方法で電池を作製した。この電池を比較例 2 の電池とした。

【 0 0 3 6 】

《 比較例 3 》

電極群を構成した後、電極群の水分を低減させるための乾燥を行わないこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。この電池を比較例 3 の電池とした。

【 0 0 3 7 】

《 比較例 4 》

電極群を構成した後、電極群の水分を低減させるための乾燥を行わないこと以外は実施例 3 と同様にして電池を作製した。この電池を比較例 4 の電池とした。

【 0 0 3 8 】

《 比較例 5 》

電極群を構成した後、電極群の水分を低減させるための乾燥を行わないこと以外は実施例 5 と同様にして電池を作製した。この電池を比較例 5 の電池とした。以上のように作製した実施例 1 ~ 5 の電池および比較例 1 ~ 5 の電池について、過充電試験および高温保存後における放電容量の回復率の測定を行った。

【 0 0 3 9 】

過充電試験は以下のように行った。

2 0 の環境下において、放電電流 1 A、終止電圧 3 . 0 V で放電を行った後、最大電流 1 A、設定電圧 4 . 2 V で定電流定電圧充電を 2 時間行った。この時の充電容量を電池の規定容量とした。

規定容量に充電した各電池について、放電電流 1 A、終止電圧 3 . 0 V で放電を行った。その後、電流遮断機構が作動するまで充電電流 3 A で定電流充電を行い、過充電状態とし、その時の充電容量率と電池の最大温度を測定した。なお、充電容量率は規定容量に対する過充電試験における充電容量の割合である。

【 0 0 4 0 】

次に、高温保存後における放電容量の回復率の測定は以下のように行った。

規定容量に充電した各電池を用いて、2 0 の環境下において、放電電流 1 A、終止電圧 3 . 0 V で放電を行い、放電容量を測定した。そして、最大電流 1 A、設定電圧 4 . 2 V で定電流定電圧充電を 2 時間行い、その後、周囲温度 8 5 で、3 日間保存した。保存後、放電電流 1 A、終止電圧 3 . 0 V で放電を行った。そして、保存前の放電容量に対する保存後の放電容量の割合を高温保存後の放電容量の回復率とした。

【 0 0 4 1 】

各電池のジフェニレンオキシドまたはジフェニレンオキシド誘導体の添加量、過充電試験における充電容量率および電池の最大温度、ならびに高温保存後の放電容量の回復率を表 1 に示す。

【 0 0 4 2 】

【 表 1 】

10

20

30

40

	ジフェニレン オキシドまたは その誘導体の 添加量 (重量部)	電極群内の 水分量 (ppm)	充電 容量率 (%)	電池の 最大温度 (℃)	高温保存後の 回復率 (%)
比較例 1	0.1	49.5	192	113.0	89.8
実施例 1	0.2	48.6	166	55.2	87.2
実施例 2	0.2	49.2	172	58.4	86.9
実施例 3	2.0	49.8	159	50.7	85.3
実施例 4	2.0	49.6	163	55.0	83.7
実施例 5	5.0	48.9	145	40.2	80.0
比較例 2	7.0	48.2	144	39.9	61.3
比較例 3	0.2	120.6	199	123.8	88.0
比較例 4	2.0	97.6	181	58.4	86.0
比較例 5	5.0	108.7	165	45.5	81.2

10

【0043】

実施例 1 および比較例 3 は、非水電解質 100 重量部に対してジフェニレンオキシドの添加量はいずれも 0.2 重量部であるが、過充電時において、実施例 1 は、比較例 3 と比べて充電容量率が低く、電池温度の上昇が抑えられている。

20

【0044】

これは、実施例 1 では電極群の水分量を 50 ppm 以下に低減することにより、ジフェニレンオキシドと水の副反応を削減でき、その分がガス発生の促進に有効に作用したためである。よって、ガス発生量が増加し、電池温度が急激に上昇する前に電流遮断機構が早い段階で作動したものと考えられる。このように、電極群の水分量を低減することにより、少ないジフェニレンオキシドの添加量で、過充電時の電池温度の急激な上昇を抑えることができた。

このような効果は、実施例 2 のようにジフェニレンオキシド誘導体を添加した場合においても同様にみられた。

30

【0045】

また、実施例 3、5 と比較例 4、5 を比較した場合でも、実施例 3、5 のほうが充電容量率が低く、電池温度が低い時期で電流遮断機構が作動したことから、より安全な電池であることがわかった。

【0046】

高温保存後の放電容量の回復率は、ジフェニレンオキシドまたはジフェニレンオキシド誘導体の添加量が多いほど、低いことがわかった。これは、85 の高温環境下でジフェニレンオキシド自体が分解して副生成物が生じ、これが障害となり放電容量が低下したためであると考えられる。

40

【0047】

【発明の効果】

以上のように本発明では、過充電時における急激な温度上昇を阻止し、安全で、かつ高温保存後も電池特性を維持できる非水電解質二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の非水電解質二次電池の縦断面図である。

【符号の説明】

11 電池ケース

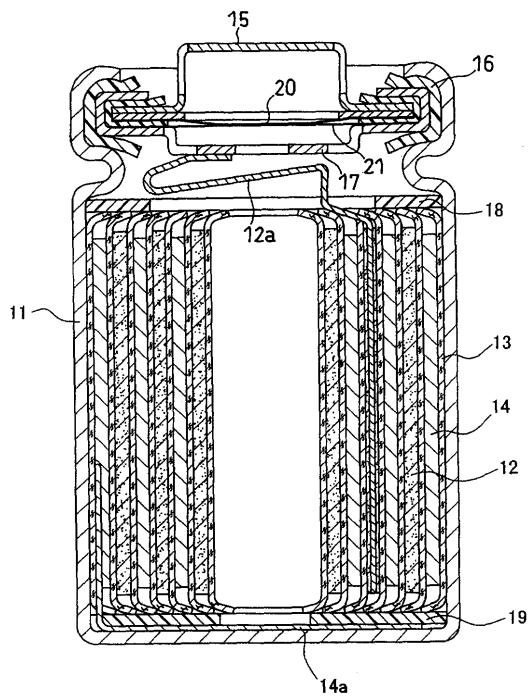
12 正極

12a 正極リード板

50

- 13 セパレータ
- 14 負極
- 14a 負極リード板
- 15 正極端子
- 16 ガスケット
- 17 封口板
- 18 上部絶縁リング
- 19 下部絶縁リング
- 20 上部金属板
- 21 下部金属板

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 加藤 清美
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 越名 秀
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 岡原 賢二
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内
- (72)発明者 島 紀子
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内
- (72)発明者 鈴木 仁
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内

審査官 新居田 知生

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 3 3 8 6 8 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 10/40