

(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2014-35898

(P2014-35898A)

(43) 公開日 平成26年2月24日 (2014. 2. 24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 1 1
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	5 H O 2 9
HO 1 M 2/02 (2006.01)	HO 1 M 2/02	A
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2012-176793 (P2012-176793)	(71) 出願人	000001889
(22) 出願日	平成24年8月9日 (2012. 8. 9)		三洋電機株式会社
		(74) 代理人	大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 110001232
			特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所
		(72) 発明者	横山 喜紀
			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	服部 高幸
			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	山内 康弘
			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)	5H011 KK01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

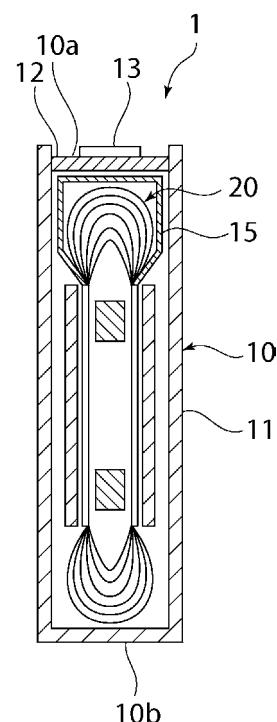
(57) 【要約】

【課題】 低温時の出力特性が低下しにくい非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 非水電解質二次電池1は、電極体20と、非水電解質と、容器10とを備える。電極体20は、正極21と、負極22と、セパレータ23とを有する。負極22は、正極21と対向している。セパレータ23は、正極21と負極22との間に配されている。非水電解質は、ジフルオロリン酸リチウムを含む。容器10は、電極体20及び非水電解質を収納している。容器10は、一の端面に正極端子13と負極端子14とを有する。

容器10は、略直方体状である。容器10は、正面視における長さ寸法Lに対する高さ寸法Hの比（（高さ寸法H）／（長さ寸法L））が、0.5以下である。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、前記正極と対向している負極と、前記正極と前記負極との間に配されたセパレータとを有する電極体と、

ジフルオロリン酸リチウムを含む非水電解質と、

前記電極体及び前記非水電解質を収納し、一の端面に正極端子と負極端子とを有する容器と、

を備え、

前記容器が、略直方体状であり、正面視における長さ寸法に対する高さ寸法の比（（高さ寸法）／（長さ寸法））が、0.5以下である、非水電解質二次電池。

10

【請求項 2】

前記容器は、正面視における長さ寸法に対する高さ寸法の比（（高さ寸法）／（長さ寸法））が、0.2以上、0.5以下である、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記非水電解質中におけるジフルオロリン酸リチウムの含有量が、0.01 mol / L 以上である、請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記非水電解質にリチウムビス（オキサレート）ボレートを含む請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記非水電解質中におけるリチウムビス（オキサレート）ボレートの含有量が、0.05 mol / L 以上である、請求項 4 に記載の非水電解質二次電池。

20

【請求項 6】

容量が 15 Ah 以上である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

30

【0002】

近年、例えば電気自動車やハイブリッドカーなどにも非水電解質二次電池を用いる試みがなされている。このような用途においては、高出力であることに加えて、保存特性に優れることが要求されている。

【0003】

例えば特許文献 1 には、非水電解質二次電池の非水電解質にジフルオロリン酸リチウムを添加することにより、非水電解質二次電池の保存特性を改善できることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0004】

【特許文献 1】特開平 11-67270 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者は、鋭意研究した結果、非水電解質にジフルオロリン酸リチウムを添加することにより、非水電解質二次電池の低温時の出力特性を改善できるものの、保存特性が低下する場合があることを見出した。

【0006】

本発明の主な目的は、低温時の出力特性を改善し、かつ保存特性が低下しにくい非水電

50

解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明に係る非水電解質二次電池は、電極体と、非水電解質と、容器とを備える。電極体は、正極と、負極と、セパレータとを有する。負極は、正極と対向している。セパレータは、正極と負極との間に配されている。非水電解質は、ジフルオロリン酸リチウムを含む。容器は、電極体及び非水電解質を収納している。容器は、一の端面に正極端子と負極端子とを有する。容器は、略直方体状である。容器は、正面視における長さ寸法に対する高さ寸法の比（（高さ寸法）／（長さ寸法））が、0.5以下である。

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、低温時の出力特性が低下しにくい非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図 1】 本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池の略図的斜視図である。

【図 2】 図 1 の線 I I - I I における略図的断面図である。

【図 3】 図 1 の線 I I I - I I I における略図的断面図である。

【図 4】 図 1 の線 I V - I V における略図的断面図である。

【図 5】 本発明の一実施形態における電極体の一部分の略図的断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。但し、下記の実施形態は、単なる例示である。本発明は、下記の実施形態に何ら限定されない。

【 0 0 1 1 】

また、実施形態等において参照する各図面において、実質的に同一の機能を有する部材は同一の符号で参照することとする。また、実施形態等において参照する図面は、模式的に記載されたものである。図面に描画された物体の寸法の比率などは、現実の物体の寸法の比率などとは異なる場合がある。図面相互間においても、物体の寸法比率等が異なる場合がある。具体的な物体の寸法比率等は、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

【 0 0 1 2 】

図 1 に示される非水電解質二次電池 1 は、角形の非水電解質二次電池である。但し、本発明の非水電解質二次電池は、円筒型、扁平型などであってもよい。非水電解質二次電池 1 は、どのような用途にも使用可能であるが、例えば、電気自動車やハイブリッド自動車に好適に用いられる。非水電解質二次電池 1 の電池容量は、15 Ah 以上であり、18 Ah 以上であることがより好ましく、20 Ah 以上であることがさらに好ましい。通常、非水電解質二次電池 1 の電池容量は、50 Ah 以下である。

【 0 0 1 3 】

なお、この場合の電池容量とは、電池を1 I tの定電流で電圧が4. 1 Vとなるまで充電し、その後定電圧4. 1 Vで1. 5時間充電を行い、その後1 I tの定電流で電圧が2. 5 Vとなるまで放電したときの電池容量を意味する。

非水電解質二次電池 1 は、図 1 ～図 4 に示される容器 10 と、図 2 ～図 5 に示される電極体 20 とを有する。非水電解質二次電池 1 は、容器 10 が略直方体状である角形の非水電解質二次電池である。

【 0 0 1 4 】

容器１０は、容器本体１１と、封口板１２とを有する。容器本体１１は、一方側の端部が閉口された矩形管状に設けられている。すなわち、容器本体１１は、有底角管状に設けられている。容器本体１１は、開口を有する。この開口は、封口板１２により塞がれている。これにより、略直方体状の内部空間が区画形成されている。この内部空間に電極体２０及び非水電解質が収容されている。

【0015】

封口板12には、正極端子13と、負極端子14とが取り付けられている。正極端子13及び負極端子14のそれぞれと、封口板12とは図示しない絶縁材によって電氣的に絶縁されている。正極端子13及び負極端子14は、いずれも、容器10の高さ方向における一方側の端面10aに設けられている。

【0016】

図2及び図4に示されるように、正極端子13は、正極配線材15によって、正極21の正極集電体21aと電氣的に接続されている。正極配線材15は、例えば、アルミニウムやアルミニウム合金などにより構成することができる。図2及び図3に示されるように、負極端子14は、負極配線材16によって、負極22の負極集電体22aと電氣的に接続されている。負極配線材16は、例えば、銅や銅合金などにより構成することができる。

10

【0017】

図5に示されるように、電極体20は、正極21と、負極22と、セパレータ23とを有する。正極21と負極22とは対向している。正極21と負極22との間には、セパレータ23が配されている。正極21と負極22とセパレータ23とは、巻回された後に、プレスされて扁平形状とされている。すなわち、電極体20は、正極21、負極22及びセパレータ23の扁平状の巻回体によって構成されている。

【0018】

正極21は、正極集電体21aと、正極活物質層21bとを有する。正極集電体21aは、例えば、アルミニウムやアルミニウム合金などにより構成することができる。正極活物質層21bは、正極集電体21aの少なくとも一方の表面上に設けられている。正極活物質層21bは、正極活物質を含む。好ましく用いられる正極活物質としては、例えば、コバルト、ニッケル及びマンガンの中の少なくとも一種を含むリチウム酸化物等が挙げられる。コバルト、ニッケル及びマンガンのうちの少なくとも一種を含むリチウム酸化物の具体例としては、リチウム含有ニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $x+y+z=1$ 、 $0\leq x\leq 1$ 、 $0\leq y\leq 1$ 、 $0\leq z\leq 1$)、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、またはこれらの酸化物に含まれる遷移金属の一部を他の元素で置換した化合物等のリチウム含有遷移金属複合酸化物等が挙げられる。なかでも、リチウム含有ニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $x+y+z=1$ 、 $0\leq x\leq 1$ 、 $0\leq y\leq 1$ 、 $0\leq z\leq 1$)、またはこれらの酸化物に含まれる遷移金属の一部を他の元素で置換した化合物等のリチウム含有遷移金属複合酸化物が正極活物質としてより好ましく用いられる。正極活物質層21bは、正極活物質に加え、例えば導電材やバインダーなどの他の成分を適宜含んでいてもよい。

20

30

【0019】

負極22は、負極集電体22aと、負極活物質層22bとを有する。負極集電体22aは、例えば、銅や銅合金などにより構成することができる。負極活物質層22bは、負極集電体22aの少なくとも一方の表面上に設けられている。負極集電体22aは、負極活物質を含む。負極活物質は、リチウムを可逆的に吸蔵・放出できるものであれば特に限定されない。好ましく用いられる負極活物質としては、例えば、炭素材料、リチウムと合金化する材料、酸化スズなどの金属酸化物などが挙げられる。炭素材料の具体例としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズピッチ系炭素繊維 (MCF)、メソカーボンマイクロビーズ (MCMB)、コークス、ハードカーボン、フラーレン、カーボンナノチューブなどが挙げられる。リチウムと合金化する材料としては、例えば、ケイ素、ゲルマニウム、スズ及びアルミニウムからなる群から選ばれた1種以上の金属、またはケイ素、ゲルマニウム、スズ及びアルミニウムからなる群から選ばれた1種以上の金属を含む合金からなるものが挙げられる。なかでも、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズピッチ系炭素繊維 (MCF) が負極活物質として好ましく用いられる。負極活物質層22bは、負極活物質に加え、例えば導電材やバインダーなどの他の成分を適宜含んでいてもよい。

40

50

【0020】

セパレータは、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどの樹脂からなる多孔質シートなどにより構成することができる。

【0021】

電極体20は、容器10内に収納されている。容器10内には、非水電解質も収納されている。非水電解質は、溶質として、ジフルオロリン酸リチウム (LiPO_2F_2) を含む。ジフルオロリン酸リチウムを非水電解質に添加することにより、非水電解質二次電池1の保存特性を高めることができる。

【0022】

非水電解質二次電池1の低温時の出力特性を改善しつつ、保存特性を高めるためには、非水電解質中におけるジフルオロリン酸リチウムの含有量は、 0.01mol/l 以上であることが好ましく、 0.03mol/l 以上であることがより好ましい。なお、非水電解質中におけるジフルオロリン酸リチウムの含有量は、通常、 0.1mol/l 以下である。

10

【0023】

なお、ジフルオロリン酸リチウムの好ましい含有量の範囲は、組立後かつ初回充電前の非水電解質二次電池中の非水電解質を基準としたものである。このような基準を設けた理由は、ジフルオロリン酸リチウムを含む非水電解質二次電池を充電すると、その含有量が徐々に低下してしまうからである。これは、充電時にジフルオロリン酸リチウムの一部が負極上の被膜形成に消費されてしまうことが原因であると推察される。

20

【0024】

非水電解質は、溶質として、ジフルオロリン酸リチウムに加え、例えば、 LiXF_y (式中、Xは、P、As、Sb、B、Bi、Al、GaまたはInであり、XがP、AsまたはSbのときyは6であり、XがB、Bi、Al、Ga、またはInのときyは4である)、リチウムペルフルオロアルキルスルホン酸イミド $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2$) (式中、m及びnはそれぞれ独立して1~4の整数である)、リチウムペルフルオロアルキルスルホン酸メチド $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2$) ($\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2$) (式中、p、q及びrはそれぞれ独立して1~4の整数である)、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、及び $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ などが挙げられる。溶質としては、これらの中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、リチウムビス(オキサレート)ボレート (LiBOB) などのうちの少なくとも一種を含んでいてもよい。なお、 LiBOB は、非水電解質二次電池を組み立てた直後において、電解液中に存在していればよい。例えば、組み立て後に充放電を行った後においては、 LiBOB は、 LiBOB の変成体として存在している場合もある。また、 LiBOB または LiBOB の変成体の少なくとも一部が負極活物質層上に存在している場合もある。そのような場合も、本発明の技術的範囲に含まれる。

30

【0025】

特に、リチウムビス(オキサレート)ボレート (LiBOB) を含むとサイクル特性が向上するためより好ましい。

40

【0026】

また、非水電解質における LiBOB の含有量は、 0.05mol/l 以上であることが好ましく、 0.08mol/l 以上であることがより好ましく、 0.10mol/l 以上であることがさらに好ましい。但し、非水電解質における LiBOB の含有量が高すぎると、非水電解質二次電池の異常時における発熱が高くなりすぎる場合がある。また、電池内部抵抗増加による電池特性低下となる場合がある。また、電池内部抵抗増加による電池特性低下となる場合がある。よって、非水電解質二次電池1においては、非水電解質における LiBOB の含有量は、 2mol/l 以下であることが好ましく、 1mol/l 以下であることがより好ましい。

50

【0027】

なお、LiBOBの含有量の範囲は、組立後かつ初回充電前の非水電解質二次電池中の非水電解質を基準とする。このような基準を設けた理由は、LiBOBを含む非水電解質二次電池を充電すると、その含有量が徐々に低下してしまうからである。これは、充電時にLiBOBの一部が負極上の被膜形成に消費されてしまうことが原因であると推察される。

【0028】

非水電解質は、溶媒として、例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネートまたは環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒などを含んでいてもよい。環状カーボネートの具体例としては、例えば、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、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状カーボネートの具体例としては、例えば、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。

【0029】

例えば、電気自動車やハイブリッド自動車などに用いられる非水電解質二次電池は、寒冷地などにおいても使用されるため、保存特性だけでなく、低温時における高い出力特性が求められている。上述のように、本発明者が鋭意研究した結果、非水電解質にジフルオロリン酸リチウムを添加することにより、非水電解質二次電池の低温時の出力特性を改善できるものの、保存特性が低下する場合があることが見出された。本発明者がさらに鋭意研究した結果、非水電解質二次電池においては、容器の高さ方向における一方側の端面に設けられた正極端子及び負極端子の付近においては、充放電時の発熱によって、非水電解質二次電池が温められるが、寒冷地においては、正極端子及び負極端子が設けられた容器の反対側の端面付近においては、容器の底面から冷却され、非水電解質二次電池の温度が低くなる場合があることが明らかとなった。このように非水電解質二次電池の一部分に温度の高い箇所及び低い箇所があることによって、電池内部に温度のバラツキが存在すると、非水電解質二次電池の電極体が劣化し保存特性が低下する場合がある。

【0030】

本実施形態に係る非水電解質二次電池1において、容器10は、正面視における長さ寸法Lに対する高さ寸法Hの比（（高さ寸法H）／（長さ寸法L））が、0.5以下である。このため、正極端子13と負極端子14が配置された高さ方向における一方側の端面10aと、高さ方向において端面10aと反対側に位置する端面10bとの距離が短いため、正極端子13及び負極端子14付近で発生した熱が、端面10b側の部分にまで到達しやすく、温度ムラ（バタツキ）が生じにくい。このため、非水電解質二次電池1においては、非水電解質二次電池1の一部分が低温になることが抑制され、保存特性が改善されている。非水電解質二次電池1の保存特性をより改善するためには、容器10は、正面視における長さ寸法Lに対する高さ寸法Hの比（（高さ寸法H）／（長さ寸法L））が、0.2以上、0.5以下であることが好ましく、0.3以上、0.5以下であることがより好ましい。

【0031】

保存特性をより改善するためには、容器10の長さ寸法Lは、100mm～200mmであることが好ましく、容器10の高さ寸法Hは、50mm～100mmであることが好ましく、容器10の厚み寸法Tは、10mm～30mmであることが好ましい。

【符号の説明】

【0032】

- 1…非水電解質二次電池
- 10…容器
- 10a, 10b…端面
- 11…容器本体
- 12…封口板
- 13…正極端子

10

20

30

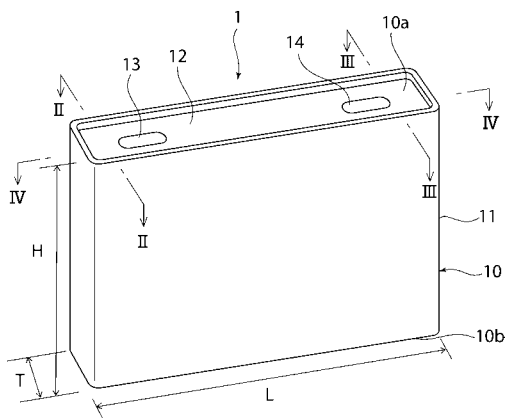
40

50

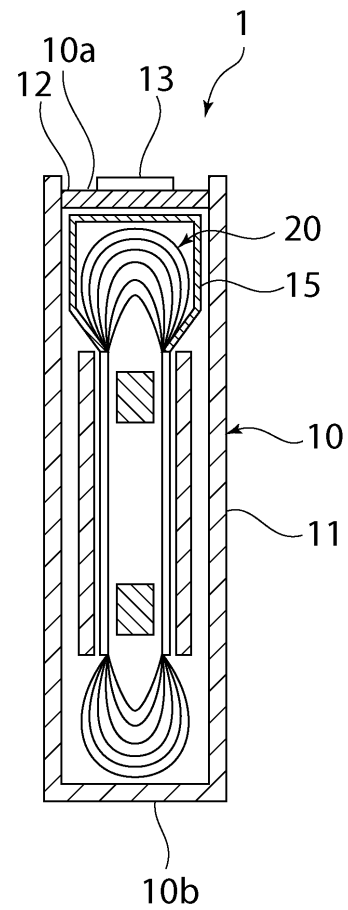
- 1 4 … 負極端子
- 1 5 … 正極配線材
- 1 6 … 負極配線材
- 2 0 … 電極体
- 2 1 … 正極
- 2 1 a … 正極集電体
- 2 1 b … 正極活物質層
- 2 2 … 負極
- 2 2 a … 負極集電体
- 2 2 b … 負極活物質層
- 2 3 … セパレータ

10

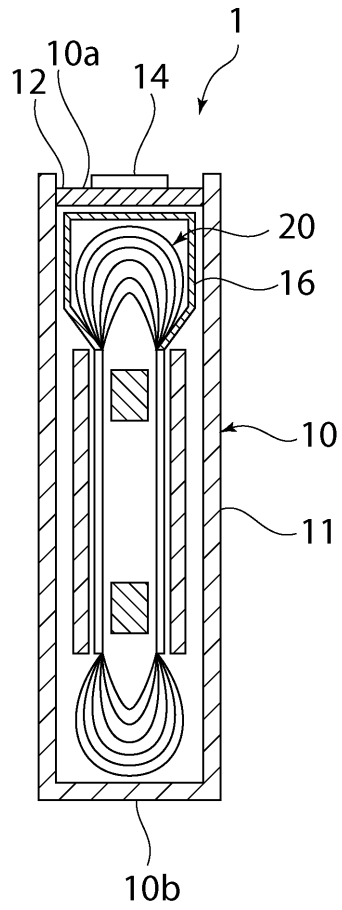
【図 1】



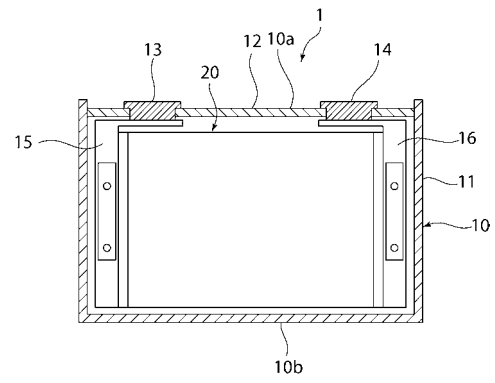
【図 2】



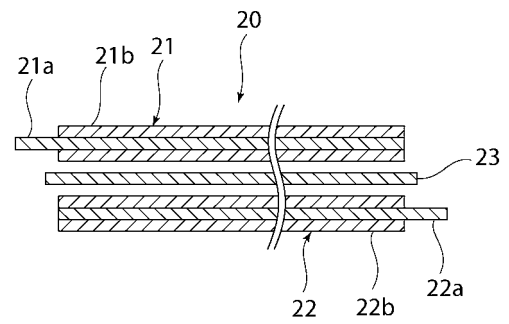
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ04 AK03 AL06 AL07 AL11 AM03 AM07 BJ02 DJ02
HJ04 HJ10 HJ19