

(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2012-138319

(P2012-138319A)

(43) 公開日 平成24年7月19日(2012.7.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5H029
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	5H050
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 1	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2010-291551 (P2010-291551)
 (22) 出願日 平成22年12月28日 (2010.12.28)

(71) 出願人 000005108
 株式会社日立製作所
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
 (74) 代理人 100100310
 弁理士 井上 学
 (74) 代理人 100098660
 弁理士 戸田 裕二
 (74) 代理人 100094271
 弁理士 渡邊 孝弘
 (74) 代理人 100091720
 弁理士 岩崎 重美
 (72) 発明者 吉川 正則
 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
 株式会社日立製作所
 日立研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

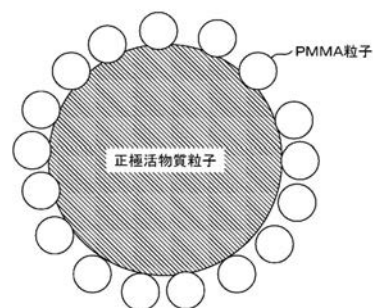
(57) 【要約】

【課題】信頼性が高くかつ高安全なリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】リチウムを吸蔵放出する正極と、リチウムを吸蔵放出する負極とが、リチウム塩を含有する非水電解液およびセパレータを介して形成されるリチウムイオン二次電池において、前記正極がポリメチルメタクリレート粒子を含んでいることを特徴とするリチウムイオン二次電池。特に、正極活物質粒子がポリメチルメタクリレート粒子で被覆されていることが好ましい。

【選択図】 図2

図 2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

リチウムを吸蔵放出する正極と、リチウムを吸蔵放出する負極とが、セパレータを介して配置され、リチウム塩を含有する非水電解液を充填されたリチウムイオン二次電池において、前記正極がポリメチルメタクリレート粒子を含んでいることを特徴とする前記リチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記正極の正極活物質粒子がポリメチルメタクリレート粒子で被覆されていることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記ポリメチルメタクリレートの含有量が前記正極活物質の 5 重量 % 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明はリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

電池を実用化するには、電池の高性能化とともに、信頼性・安全性の向上が重要である。特開平 9 - 35705 号公報（特許文献 1）には、高分子固体電解質を適用した電池技術が開示されている。特許文献 1 では、正極活物質粒子表面を導電剤粒子で被覆し、高分子固体電解質の電池性能、特に、電池容量の向上、電池サイクル寿命の向上が図られている。また、電解液の改良による安全性向上の技術として、電解液に添加剤を加えることにより、電池安全性の向上を図る技術が開示されている。

【0003】

特開平 6 - 52889 号公報（特許文献 2）では、電池温度の異常な上昇により電池のリリーフ弁が開口し、開口したリリーフ弁から電池内に空気が侵入しても、電解液に添加されたポリメタクリレートが、侵入した空気と充電負極との接触を阻害し、両者の急激な反応を回避することにより電池の安全性を向上させる技術が開示されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開平 9 - 35705 号公報

【特許文献 2】特開平 6 - 52889 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

電解液に添加剤を加えると、電解液の抵抗が増加し、それに伴う出力の低下が懸念される。すなわち、自動車用のリチウムイオン二次電池で重要な特性の一つとされる高出力の確保が困難になる恐れがある。

【0006】

従って、本発明の目的は、次世代クリーンエネルギー自動車などの環境対応自動車に適用可能な信頼性・安全性の高いリチウムイオン二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明者らは課題解決のため鋭意研究を行った結果、正極にポリメチルメタクリレート粒子を含有させることにより、上述の課題を解決し、次世代クリーンエネルギー自動車など環境対応自動車に適用可能な信頼性・安全性の高いリチウムイオン二次電池を提供できることを見出したものである。特に、正極の正極活物質粒子がポリメチルメタクリレート粒子で被覆されていることが好ましい。また、ポリメチルメタクリレートの含有量が前記

10

20

30

40

50

正極活物質の5重量%以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【0008】

本発明により信頼性・安全性が高くかつ高容量、長寿命なリチウムイオン二次電池が提供され、次世代クリーンエネルギー自動車などの環境対応自動車に好適なリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】円筒型のリチウムイオン二次電池を示す側面断面図である。

【図2】ポリメチルメタクリレート粒子で被覆された正極活物質粒子の概念図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0010】

二酸化炭素の排出削減など環境負荷の軽減、エネルギーの石油依存度への低減といった観点から、電気自動車、プラグインハイブリッド自動車、燃料電池自動車などの次世代クリーンエネルギー自動車の実用化が望まれている。リチウムイオン二次電池は、軽量・コンパクトであり、高いエネルギー密度および出力密度を有するため、このような次世代クリーンエネルギー自動車用の電源として、その期待が近年益々高まっている。このような期待に応え、電池を実用化するには、電池の高性能化が必要であることは言うまでもないが、さらなる信頼性・安全性の向上がより一層重要になってくる。

【0011】

20

このような背景のもと、正極材料、負極材料、電解液、セパレータなどの電池材料の改善、あるいは電池構造の改良による電池性能の向上、安全性の向上に関する様々な技術が検討されている。特に、リチウムイオン二次電池の安全性は、電池材料、電池構造など様々な面から検討されている。

【0012】

電池の材料面においては、正負極材料の改良による電池性能の向上、また、電解液の難燃化・不燃化、あるいは高分子固体電解質の適用などによる安全性の向上に関する技術が提案されており、その研究・開発も盛んである。例えば、電池の発熱・発火には種々の要因が考えられるが、これらの中でも、正極の発熱が電池の発火の大きな要因と考えられている。過充電領域においては正極が不安定なため、電解液と発熱反応を起こし、電池温度が上昇する。さらに温度が上昇し、数百℃に達すると正極の熱分解反応が生じ、電池はいわゆる熱暴走領域に入り、発火、電池缶の損傷といった事態を招くこととなる。そこで、電池材料においては、正極材料の熱安定性の改良、電解液の難燃化あるいは不燃化などの工夫がなされている。また、難燃性・不燃性電解液あるいは高分子固体電解質は、現在用いられている非水電解液に比較して、イオン伝導度が低く出力低下が懸念されるため、次世代クリーンエネルギー自動車などの車載用の電池への適用には至っていない。

30

【0013】

本発明は、リチウムを吸蔵放出する正極と、リチウムを吸蔵放出する負極とが、リチウム塩を含有する非水電解液およびセパレータを介して形成されるリチウムイオン二次電池を対象とする。電池温度の上昇を回避するには、電池の発熱要因と考えられる正極と電解液との発熱反応を抑制することが重要である。種々検討した結果、ポリメチルメタクリレート粒子を含んだ正極を用いることにより、信頼性・安全性の高いリチウムイオン二次電池を提供できることが明らかとなった。従って、特に、正極がポリメチルメタクリレート粒子を含んでいることを特徴とする。

40

【0014】

本発明で用いられるポリメチルメタクリレート粒子は架橋したものであり、電解液の有機溶媒に溶けない性質のものである。ポリメチルメタクリレートのような高分子が電解液に溶けると電解液の粘度が高くなり、電解液抵抗の増大に伴う出力低下が懸念されるが、本発明ではその心配はない。さらに、ポリメチルメタクリレートは、100数十℃以上の温度で電解液を吸液する性質を有している。従って、電池が異常事態(100℃以上)に

50

なったときに電解液を吸収し、正極周りの電解液を枯渇させることで正極と電解液の発熱反応を回避し、電池温度の上昇を抑制することが可能である。

【0015】

本発明は正極にポリメチルメタクリレート粒子を含ませることにより異常時の電池の発熱を抑制する。正極にポリメチルメタクリレートを含ませる方法であるが、正極活物質表面にポリメチルメタクリレート粒子を被覆して含有させる方法（図2）、正極活物質と混合して含有させる方法、などがある。いずれにおいても本発明の効果は何ら変わらない。混合する場合は、ポリメチルメタクリレート粒子は、正極活物質粒子間の間隙に含まれることが好ましく、正極活物質粒子間の間隙に入るためには、ポリメチルメタクリレート粒子の粒径は正極活物質粒子の粒径の1/5以下が好ましい。また、正極活物質粒子表面にポリメチルメタクリレート粒子を被覆する場合は、1/10以下であることが好ましい。特に、直接ポリメチルメタクリレート粒子が正極活物質粒子表面に被覆されていると、正極活物質粒子表面近傍の電解液吸収の効果を十分に発揮できる。ポリメチルメタクリレート粒子の含有量を多くすると電池の安全性は向上する。しかしながら、絶縁物であるポリメチルメタクリレート粒子が多くなると、電池抵抗が増大し出力が低下する。これらのことを考慮するとポリメチルメタクリレートの含有量は正極活物質質量に対して5%以下が好適である。

10

【0016】

正極は、正極活物質、ポリメチルメタクリレート、導電剤および結着剤からなる正極合剤をアルミニウム箔の両面に塗布した後、乾燥、プレスして形成される。あるいは、正極活物質表面にポリメチルメタクリレート粒子を被覆した後、導電剤、結着剤を加えた正極合剤をアルミニウム箔の両面に塗布した後、乾燥、プレスして正極を形成することもできる。

20

【0017】

正極活物質には、化学式 $LiMO_2$ （Mは少なくとも1種の遷移金属）で表されるもの、あるいはスピネルマンガンなどを用いることができる。マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウムなどの正極活物質中のMn、Ni、Coなどの一部を1種あるいは2種以上の遷移金属で置換して用いることができる。さらには遷移金属の一部をMg、Alなどの金属元素で置換して用いることも可能である。導電剤には、公知の導電剤、例えば黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、炭素繊維などの炭素系導電剤を用いればよく、特に限定されない。結着剤としては、公知の結着剤、例えばポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴムなどを用いればよく、特に限定されない。本発明で好ましい結着剤は、例えばポリフッ化ビニリデンである。また溶剤は、公知の種々の溶剤を適宜選択して使用することができ、例えばN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いるのが好ましい。正極合剤における正極活物質、ポリメチルメタクリレート、導電剤、および結着剤の混合比は、特に限定されないが、例えば正極活物質を1とした場合、重量比で1:0.005~0.05:0.05~0.20:0.02~0.10が好ましい。

30

【0018】

ポリメチルメタクリレートの添加量が多すぎると、正極の抵抗（電池抵抗）を上昇させてしまう可能性があり、また少なすぎると電解液の吸収効果が小さくなる。従って、0.5~5重量%であることが好ましい。

40

【0019】

負極は、負極活物質および結着剤からなる負極合剤が、銅箔の両面に塗布された後、乾燥、プレスされて形成される。負極活物質として好ましいものは、黒鉛あるいは非晶質炭素などの炭素系の材料である。結着剤としては、例えば上記正極と同様のものが用いられ、特に限定されない。結着剤として好ましいものは、例えばポリフッ化ビニリデンである。好ましい溶剤は、例えばN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤である。負極合剤における負極活物質および結着剤の混合比は、特に限定されないが、例えば負極活物質を1とした場合、重量比で1:0.05~0.20である。

【0020】

50

非水電解液としては、公知のものを用いれば良く、特に限定はされない。例えば非水溶媒としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、テトラヒドロフラン、1, 2 - ジエトキシエタン等がある。これらの溶媒の1種以上に、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等から選ばれた1種以上のリチウム塩を溶解させて非水電解液を調整することができる。

【0021】

リチウムイオン二次電池の形状は、捲回型、積層型等があるが、特に限定されない。円筒形のリチウムイオン二次電池の例を図1に示す。リチウムを吸蔵放出する正極と、リチウムを吸蔵放出する負極とが、セパレータを介して配置されている。上記正極合剤をアルミニウム箔の両面に塗布してなる正極1と、上記負極合剤を銅箔の両面に塗布してなる負極2と、正極1と負極2の間に配置されたセパレータ3と、正極1と正極集電リード部7とを接続する正極集電リード片5と、負極2と負極集電リード部8とを接続する負極集電リード片6と、負極集電リード部8が底面に接続された電池缶4と、電池缶4の開口端部にガスケット12を介してカシメにより固定された電池蓋9と、電池蓋9の裏面に接触する正極端子部10、および正極端子部10間に挟み込まれた安全弁11とから構成されている。正極1および負極2は、セパレータ3を介して捲回され、電極群として電池缶4の内部に配置されている。電池缶4および電池蓋9により構成される空間にはリチウム塩を含有する非水電解液(図示せず)が充填されている。

10

【0022】

円筒型のリチウムイオン二次電池であれば例えば以下のように製造することができる。正極活物質に、ポリメチルメタクリレート、黒鉛等の導電剤、N - メチル - 2 - ピロリドン等の溶剤に溶解させたポリフッ化ビニリデン等の結着剤を上記重量比で加えて混練、あるいはポリメチルメタクリレートを被覆した正極活物質に、導電剤、結着剤を上記重量比で加えて混練して正極スラリーを得る。次に、このスラリーを集電体のアルミニウム金属箔の両面に塗布する。その後、乾燥、プレスして、正極電極を作製する。

20

【0023】

次に、負極活物質に、N - メチル - 2 - ピロリドン等に溶解したポリフッ化ビニリデン等を結着剤として上記重量比で加えて混練して、負極スラリーを得る。次に、このスラリーを集電体の銅箔の両面に塗布した後、乾燥、プレスして負極電極を作製する。 LiPF_6 等を、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の非水混合溶媒に溶解し、非水電解液を作製する。得られた正極と負極の両電極の間に、ポリエチレン、ポリプロピレン等からなる多孔性の高分子樹脂膜のセパレータを挟みこみ、これを捲回した後、ステンレスやアルミニウムで成型された電池缶に挿入する。電極のリード片と電池缶を接続した後、非水電解液を注入し、電池缶を封口してリチウムイオン二次電池を得る。

30

【0024】

リチウムイオン二次電池の用途としては、前述のように燃料電池自動車、プラグインハイブリッド自動車などの次世代クリーンエネルギー自動車などの環境対応自動車分野の補助電源に適用するほか、高出力が必要とされる分野等へ幅広くリチウムイオン二次電池を提供することが可能となる。高負荷特性、高容量、高出力が必要とされる電動工具などの電源への適用、さらには携帯機器への適用が可能である。

40

【0025】

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

【0026】

(実施例1)

正極活物質には平均粒径 $15 \mu\text{m}$ の LiCoO_2 を用い、ポリメチルメタクリレートには平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の粒子を用い、正極活物質、ポリメチルメタクリレート、導電剤の黒鉛

50

、結着剤のポリフッ化ビニリデンを 83 : 2 : 10 : 5 の重量比で、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて混練機を用いて 30 分間混練し、正極合剤を得た。正極合剤を集電体である厚さ 30 μm のアルミニウム箔の両面に塗布した。一方、負極活物質には黒鉛材を用い、結着剤にはポリフッ化ビニリデンを用いて、負極活物質と結着剤を 90 : 10 の重量比で混練した。得られた負極合剤を厚さ 20 μm の銅箔の両面に塗布した。作製した正負電極は、いずれもプレス機で圧延成型した後、150 で 5 時間真空乾燥した。正極 1 と負極 2 とをセパレータ 3 を介して捲回し、得られた捲回群を電池缶 4 に挿入した。

【0027】

負極集電リード片 6 はニッケルの負極集電リード部 8 に集めて超音波溶接し、集電リード部を缶底溶接した (図 1) 。一方、正極集電リード片 5 はアルミニウムの正極集電リード部 7 に超音波溶接した後、アルミニウムの正極集電リード部 7 を電池蓋 9 に抵抗溶接した。電解液 ($\text{LiPF}_6 / \text{EC}$ (エチレンカーボネート) : MEC (メチルエチルカーボネート) = 1 : 2) を注入後、電池缶 4 のカシメにより電池蓋 9 を封口し、円筒形電池を得た。

【0028】

なお、電池缶 4 の上端と蓋の間には、絶縁と密閉性を兼ねてガスケット 12 を挿入した。

【0029】

(実施例 2)

正極活物質には実施例 1 と同様に平均粒径 15 μm の LiCoO_2 を用い、平均粒径 0.5 μm ポリメチルメタクリレート粒子を用いて正極活物質表面をメカノフュージョンで被覆した。なお、このときの正極活物質とポリメチルメタクリレート粒子は重量比で 100 : 1 であった。得られたポリメチルメタクリレート被覆正極活物質、導電剤の黒鉛、結着剤のポリフッ化ビニリデンを 85 : 10 : 5 の重量比で混合し、実施例 1 と同様の方法で正極を作製した。

【0030】

正極の作製以外は、実施例 1 と同様に電池を作製した。

【0031】

(実施例 3)

本実施例では、正極活物質に平均粒径 13 μm の $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ を用いた以外は、実施例 1 と同様に電池を作製した。

【0032】

(実施例 4)

本実施例では、正極活物質に $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ を用いた以外は、実施例 2 と同様に電池を作製した。

【0033】

(比較例 1)

本比較例では、ポリメチルメタクリレート粒子を混合しなかった。正極活物質には LiCoO_2 を用いた。正極活物質、導電剤の黒鉛、結着剤のポリフッ化ビニリデンを 85 : 10 : 5 の重量比で混合し、実施例 1 と同様の方法で正極を作製した。得られた正極を用いて、実施例 1 と同様に電池を作製した。

【0034】

(比較例 2)

本比較例では、導電剤のアセチレンブラックで正極活物質表面をメカノフュージョンで被覆した後、ポリメチルメタクリレートで被覆した。正極活物質に LiCoO_2 を用い、正極活物質とアセチレンブラック量は、重量で 100 : 3 であった。得られたアセチレンブラック被覆正極活物質の表面にさらに平均粒径 0.5 μm ポリメチルメタクリレートで被覆した。このときアセチレンブラック被覆正極活物質とポリメチルメタクリレートの重量比は、100 : 1 であった。このようにして得られた被覆正極活物質、導電剤の黒鉛、結着剤のポリフッ化ビニリデンを 88 : 7 : 5 の重量比で混合し、実施例 1 と同様の方

10

20

30

40

50

法で正極を作製した。得られた正極を用いて実施例 1 と同様に、電池を作製した。

【 0 0 3 5 】

(性能確認)

上記実施例 1 ~ 4 および比較例 1 , 2 の電池を、それぞれ充電終止電圧 4 . 2 V、放電終止電圧 3 . 0 V、充放電レート 1 C (1 時間率) で充放電し、電池容量を確認した。過充電試験は、満充電の電池を 1 C の充電レートで、SOC (充電状態) 2 0 0 % まで過充電した。表 1 に過充電試験結果を示す。

【 0 0 3 6 】

【表 1】

表 1

	正極構成	電池表面温度
実施例1	LiCoO ₂ にポリメチルメタクリレートを混合	120°C
実施例2	LiCoO ₂ をポリメチルメタクリレートで被覆	113°C
実施例3	LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} にポリメチルメタクリレートを混合	131°C
実施例4	LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} をポリメチルメタクリレートで被覆	128°C
比較例1	LiCoO ₂ のみ	315°C
比較例2	カーボン被覆LiCoO ₂ をポリメチルメタクリレートで被覆	302°C

10

20

30

40

【 0 0 3 7 】

表 1 より明らかな通り、ポリメチルメタクリレートの有無により表面温度が異なる結果となった。実施例 1 ~ 4 では、電池表面温度はいずれも 1 1 0 ~ 1 3 0 であり、発火などの現象はなく穏やかであった。電池温度が高温になると、ポリメチルメタクリレート粒子が電解液を吸収し、電解液と正極の発熱反応を抑制することができていると思われる。1 0 0 程度で、電解液の吸収が開始されていると考えられる。その結果、急激な温度上昇は起きなかった。比較例 1 , 2 の電池は、電池表面温度が約 3 0 0 と高く、発煙現象が見られた。正極活物質が電解液と高温条件下で反応してしまい、さらに急激に温度上昇が生じるとと思われる。

【 0 0 3 8 】

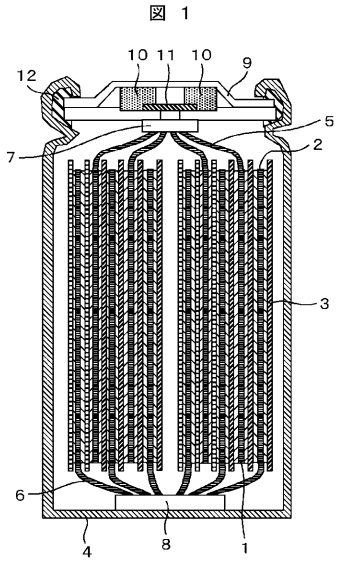
比較例 2 では正極活物質粒子表面のアセチレンブラック被覆層により、正極活物質粒子表面の電解液が十分に吸収されないため、正極と電解液が反応し温度が上がったものと思われる。

【符号の説明】

【 0 0 3 9 】

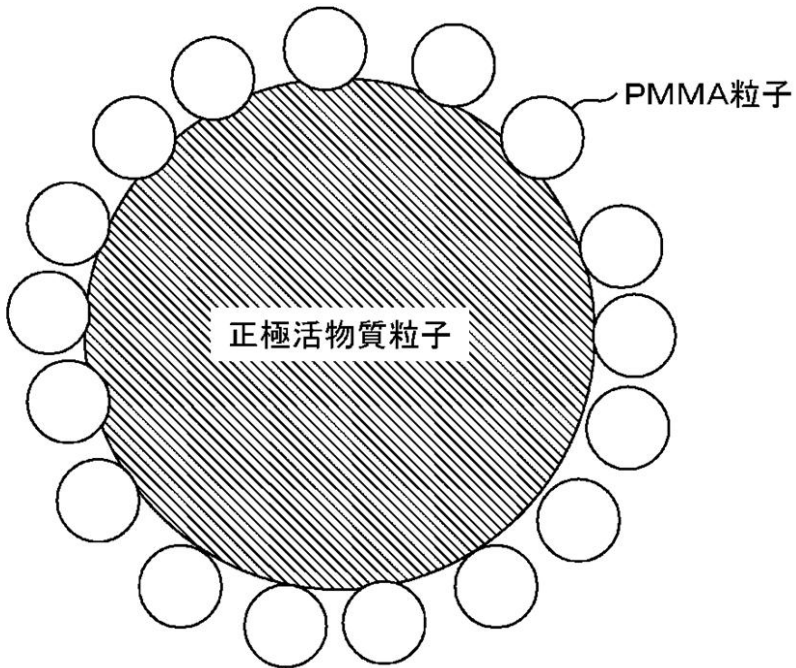
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電池缶
- 5 正極集電リード片
- 6 負極集電リード片
- 7 正極集電リード部
- 8 負極集電リード部
- 9 電池蓋
- 1 0 正極端子部
- 1 1 安全弁
- 1 2 ガスケット

【 図 1 】



【 図 2 】

図 2



フロントページの続き

(72)発明者 野家 明彦

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号

株式会社日立製作所日立研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ06 AJ12 AK03 AL06 AM02 AM07 BJ02 BJ12 BJ14 CJ02
CJ03 CJ07 CJ08 CJ22 DJ02 DJ03 DJ04 EJ01 EJ12 HJ01
5H050 AA12 AA15 BA17 CA07 CB07 DA09 DA10 DA11 DA19 EA08
EA23 FA18 GA02 GA03 GA22 HA01