

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5061417号
(P5061417)

(45) 発行日 平成24年10月31日(2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月17日(2012.8.17)

(51) Int. Cl.	F 1	
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/02	1 O 2
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52	1 O 2
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02	1 O 1
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

請求項の数 4 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-127853 (P2004-127853)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成16年4月23日(2004.4.23)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2005-310622 (P2005-310622A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成17年11月4日(2005.11.4)	(74) 代理人	100109667
審査請求日	平成19年4月5日(2007.4.5)		弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(74) 代理人	100120156
			弁理士 藤井 兼太郎
		(72) 発明者	長崎 顕
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		(72) 発明者	西野 肇
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 複合リチウム酸化物からなる正極、

(b) リチウムを電気化学的に吸蔵および放出しうる材料からなる負極、

(c) セパレータ、

(d) 非水電解液、および

(e) 前記正極および前記負極の少なくとも一方の表面に形成され、無機酸化物フィラーを主体とし、これと結着剤からなる多孔膜を具備するリチウムイオン二次電池であって、前記正極の活物質が、 $Li_a(Co_{1-x-y}Mg_xAl_y)_bO_c$ ($0 < a < 1.05$ 、 $0.005 < x < 0.15$ 、 $0 < y < 0.25$ 、 $0.85 < b < 1.1$ 、 $1.8 < c < 2.1$) で表されるリチウム含有複合酸化物であり、前記結着剤は、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子を包含するリチウムイオン二次電池。

【請求項2】

前記無機酸化物フィラーがアルミナを主成分とし、多孔膜に占めるフィラーの含有率が50重量%以上99重量%以下である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】

前記結着剤は、250 未満の結晶融点および250 未満の分解開始温度を有しない請求項1~2のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

正極および負極が、セパレータを介して捲回されている請求項1~3のいずれか1項に記

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、短絡しても熱暴走することなく、安全性に優れたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池では、正極と負極との間に、両電極間を電氣的に絶縁し、さらに電解液を保持する役目を持つセパレータが介在している。そのセパレータには、主にポリエチレンからなる微多孔フィルムが用いられている。

10

【0003】

しかしながら、このようなセパレータは、概して100程度の比較的低温で熱収縮を起こす。そのため、微小な短絡部が急速に拡大して熱暴走にいたる可能性がある。すなわち、異物の混入や、釘刺し試験により短絡が生じると、瞬時に発生する熱により、セパレータが熱収縮する。これにより、セパレータの欠損部が大きくなって短絡が拡大し、熱暴走に至るのである。

【0004】

そこで、リチウムイオン二次電池の安全性を向上させるために、電極上に無機微粒子と樹脂結着剤からなる多孔膜を形成することが提案されている。製造工程中で、電極の合剤が部分的に脱落した場合において、電池が内部短絡するのを抑制し、歩留まりを向上することを目的としている（例えば、特許文献1参照）。

20

【特許文献1】特開平7-220759号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

前記の多孔膜は、先述のように、短絡部（セパレータの欠損部）の拡大を抑制するために、通常的环境下での異物混入や、釘刺し試験により生じた内部短絡時の安全性は向上する。しかしながら、UL規格にある150加熱試験などの異常モードを想定した加熱試験においては、正極が熱的に不安定な温度領域にさらされるため、短絡部の拡大を抑制だけでは十分ではなく、正極の耐熱性にも大きく影響されるという課題がある。

30

【0006】

また、前記多孔膜を用いず、単に正極の耐熱性を向上させるだけでは加熱試験のみならず、通常的环境下での内部短絡安全性も低下してしまう。

【0007】

そこで本発明は、このような従来の課題を解決するもので、通常环境下での内部短絡を抑制できるだけでなく、前記多孔膜を備え、かつ耐熱性の高い正極を用いることで、正極の熱的に不安定な温度領域となる150加熱試験においても、さらに高い安全性を有するリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0008】

前記課題を解決するために、本発明は、

- (a) 複合リチウム酸化物からなる正極、
- (b) リチウムを電気化学的に吸蔵および放出しうる材料からなる負極、
- (c) セパレータ、
- (d) 非水電解液、および

(e) 正極および負極の少なくとも一方の表面に形成され、無機酸化物フィラーを主体とし、これと結着剤からなる多孔膜を具備するリチウムイオン二次電池であって、前記正極の活物質が、 $Li_a(Co_{1-x-y}Mg_xAl_y)_bO_c$ ($0 < a < 1.05$ 、 $0.005 < x < 0.15$ 、 $0 < y < 0.25$ 、 $0.85 < b < 1.1$ 、 $1.8 < c < 2.1$)

50

)で表されるリチウム含有複合酸化物であり、前記結着剤は、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子を包含するリチウムイオン二次電池である。

【発明の効果】

【0009】

本発明による多孔膜は、異物の混入や、釘刺し試験により短絡が生じると、瞬時に発生する熱により、セパレータが熱収縮する。これにより、セパレータの欠損部が大きくなって短絡が拡大し、熱暴走に至るのを抑制し、内部短絡安全性を確保できる。また、本発明の正極活物質は、結晶構造が熱的に安定であるために、耐熱性に優れている。したがって、内部短絡および耐熱性に優れた高安全性のリチウムイオン二次電池を提供することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明のリチウムイオン二次電池における多孔膜は、正極および負極の少なくとも一方の表面に形成され、無機酸化物フィラーを主体とし、これと結着剤からなる多孔膜を具備するリチウムイオン二次電池であって、前記正極の活物質が、 $Li_a(Co_{1-x-y}Mg_xAl_y)_bO_c$ ($0 < a < 1.05$, $0 < 0.05 < x < 0.15$, $0 < y < 0.25$, $0 < 0.8 < b < 1.1$, $1.8 < c < 2.1$) で表されるリチウム含有複合酸化物である。

【0011】

ここで、多孔膜は、1層で構成しても良いし、2層以上の複数層で構成しても良い。

【0012】

1層の多孔膜を作製する方法としては、無機酸化物フィラーと、結着剤と、その溶剤とを含む多孔膜前駆体を電極上に塗布し、乾燥する。

20

【0013】

本発明の好ましい実施の形態において、多孔膜の無機酸化物フィラーは、アルミナを主成分とし、多孔膜表面側のフィラーの含有率が50重量%以上99重量%以下が好ましい。

【0014】

絶縁性フィラーの含有率が、50重量%未満では、結着剤の量が過多となり、アルミナ粒子間の隙間により構成される細孔構造の制御が困難になる。逆に、絶縁性フィラーの含有率が、99重量%をこえると、結着剤の量が過少となり、多孔膜層の極板表面に対する密着性が低下する。その結果、多孔膜層の脱落により、短絡防止機能が小さくなる。

30

【0015】

また、アルミナ以外の無機酸化物フィラーとして、酸化チタン(TiO_2)、酸化ケイ素(SiO_2)などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、異種のフィラーからなる複数の多孔膜を積層しても良い。特にメディアン径の異なる2種以上のフィラーを混合して用いることにより、緻密な多孔膜を得ることが可能となる。

【0016】

本発明の好ましい実施の形態の多孔膜の結着剤は、結晶融点もしくは分解開始温度が250以上のものである。

40

【0017】

ここで、結晶融点とは、結晶性高分子の融点のことを意味する。

【0018】

その理由は、先述のように、内部短絡の代用評価である釘刺し試験において、条件によっては内部短絡時の発熱温度が局所的に数百を超えてくる点にある。このような高温においては、結晶性であって結晶融点が250未満の結着剤や、非結晶性であって分解開始温度が250未満の結着剤は、過度の軟化や焼失を起こし、多孔膜層を変形させる。そして、釘が正負極を貫き、異常過熱を引き起こすことになる。

【0019】

本発明のさらに好ましい実施の形態の多孔膜の結着剤は、アクリロニトリル単位を含む

50

ゴム性状高分子を包含している。ゴム弾性を有する結着剤含む多孔膜層は、耐衝撃性に優れるためである。ゴム弾性を有する結着剤を用いると、特に、正極と負極とをセパレータを介して捲回する際に、ひび割れなどが生じにくいいため、捲回型極板群を具備する電池の生産歩留を高く維持することができる。そのような結着剤の好ましい一例として、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子を挙げることができる。

【0020】

本発明のさらに好ましい実施の形態のリチウムイオン二次電池は、正極および負極が、セパレータを介して積層され、それらが渦巻状に捲かれている。このような電池系、例えば円筒形電池においては、セルの構造上、蓄熱しやすいことから、内部短絡や加熱試験などの高温時の安全性の確保に本発明が有効である。

10

【0021】

また、多孔膜の厚みは、特に限定されないが、多孔膜による安全性向上の機能を十分に発揮させるとともに、電池の設計容量を維持する観点から、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。2層以上の多孔膜を形成した場合においても、総厚みが $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。この場合、現在、一般的に用いられているセパレータの厚さと多孔膜の厚さとの総和は、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0022】

正極は、少なくとも正極活物質と結着剤と導電剤を含む。正極活物質としては、 $\text{Li}_a(\text{Co}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_y)_b\text{O}_c$ ($0 < a < 1.05$ 、 $0 < 0.005 < x < 0.15$ 、 $0 < y < 0.25$ 、 $0 < 0.85 < b < 1.1$ 、 $1.8 < c < 2.1$)で表されるリチウム含有複合酸化物である。前記複合酸化物の結晶においては、マグネシウムでコバルトの一部が置換されている。そのため、結晶構造が安定であり、正極の耐熱性が向上する。マグネシウムの含有率 x が 0.005 未満の場合、複合酸化物の結晶構造の安定化が不十分となり、耐熱性の向上の効果が認められなくなる。

20

【0023】

一方、含有率 x が 0.15 を超えると、正極活物質の充放電容量が低下する。このことから、 Mg の含有率は、 $0.005 < x < 0.15$ を満たす必要がある。前記複合酸化物は、 Al を含む。 Al を含む複合酸化物は、耐熱性およびサイクル特性が向上する。ただし、 Al の含有率 y が、 0.25 より大きくなると、次のようなデメリットが生じる。すなわち、 Al が過剰な場合には、活物質の充放電容量が低下したり、活物質粒子のタップ密度が低下して極板容量が下がったりする。このことから、 Al の含有率 y は、 $0 < y < 0.25$ を満たす必要がある。

30

【0024】

前記正極活物質は、例えば、リチウム塩と、マグネシウム塩と、コバルト塩とを酸化雰囲気下で高温で焼成することにより、得ることができる。正極活物質を合成するための原料としては、以下のものを用いることができる。

【0025】

リチウム塩としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウムなどを用いることができる。

【0026】

マグネシウム塩としては、酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、フッ化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、蓚酸マグネシウム、硫化マグネシウム、水酸化マグネシウムを用いることができる。

40

【0027】

コバルト塩としては、酸化コバルト、水酸化コバルトを用いることができる。

【0028】

また、正極活物質は、共沈法によりマグネシウムや元素 M を含有する水酸化コバルトを作製した後、これをリチウム塩と混合・焼成することによっても得ることができる。

【0029】

正極に用いる結着剤は、特に限定されず、ポリテトラフルオロエチレン、変性アクリロ

50

ニトリルゴム粒子、ポリフッ化ビニリデンなどを用いることができる。ポリテトラフルオロエチレンや変性アクリロニトリルゴム粒子は、正極合剤層の原料ペーストの増粘剤となるカルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、変性アクリロニトリルゴムなどと組み合わせて用いることが好ましい。ポリフッ化ビニリデンは、単一で結着剤と増粘剤の双方の機能を有する。

【0030】

導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、各種黒鉛などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0031】

負極は、少なくとも負極活物質と結着剤を含む。負極活物質としては、各種天然黒鉛、各種人造黒鉛、シリサイドなどのシリコン含有複合材料、各種合金材料を用いることができる。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデンおよびその変性体を始め各種バインダーを用いることができる。

10

【0032】

非水電解液には、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) などの各種リチウム塩を溶質として用いることができる。非水溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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などを用いることが好ましいが、これらに限定されない。非水溶媒は、1種を単独で用いることもできるが、2種以上を組み合わせ用いることが好ましい。また、添加剤としては、ビニレンカーボネート、シクロヘキシルベンゼン、ジフェニルエーテルなどを用いることもできる。

20

【0033】

セパレータは、リチウムイオン二次電池の使用環境に耐え得る材料からなるものであれば、特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂からなる微多孔フィルムを用いることが一般的である。微多孔フィルムは、1種のポリオレフィン系樹脂からなる単層膜であってもよく、2種以上のポリオレフィン系樹脂からなる多層膜であってもよい。

【実施例】

【0034】

以下、本発明の実施例を説明する。

30

【0035】

《参考例1》

(a) 正極の作製

0.95 mol / リットルの濃度で硫酸コバルトを含み、0.05 mol / リットルの濃度で硫酸マグネシウムを含む水溶液を、反応槽に連続供給し、水のpHが10~13になるように反応槽に水酸化ナトリウムを滴下しながら、活物質の前駆体を合成した。その結果、 $\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を得た。この前駆体と炭酸リチウムとを、リチウムとコバルトとマグネシウムとのモル比が、1:0.95:0.05になるように混合し、混合物を600℃で310時間仮焼成し、粉碎した。次いで、粉碎された焼成物を900℃で再度10時間焼成し、紛砕、分級し、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。

40

【0036】

得られた正極活物質3kgと、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(呉羽化学(株)製#1320(固形分12重量%のN-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと略す)溶液)(以下、PVDFと略す))を1kgと、アセチレンブラック90gと、適量のNMPとを、双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤ペーストを調製する。このペーストを15μm厚のアルミニウム箔に塗布し、乾燥後圧延して、正極合剤層を形成する。この際、アルミニウム箔および合剤層からなる極板の厚みを160μmとする。その後、その極板は、円筒形電池直径18mm、高さ65mmサイズの電池ケースに挿入可能な幅に裁断し、正極フープを得る。

50

【 0 0 3 7 】

(b) 負極の作製

人造黒鉛 3 k g と、結着剤としてスチレン - ブタジエン共重合体 (日本ゼオン (株) 製 B M - 4 0 0 B、固形分 4 0 重量 % の水性分散液) 7 5 g と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース 3 0 g と、適量の水とを、双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製する。このペーストを 1 0 μ m 厚の銅箔に塗布し、乾燥後圧延して、負極合剤層を形成する。この際、銅箔および合剤層からなる極板の厚みを 1 8 0 μ m とする。その後、その極板は、前記電池ケースに挿入可能な幅に裁断し、負極フープを得る。

【 0 0 3 8 】

(c) 電解液の調製

エチレンカーボネートと、ジメチルカーボネートと、メチルエチルカーボネートとを体積比 2 : 3 : 3 で混合した混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム (L i P F ₆) を 1 m o l / リットルの濃度で溶解し、さらに添加剤として、ビニレンカーボネートを 3 重量 % 加え、電解液を調製する。

【 0 0 3 9 】

(d) 多孔膜の作製

負極上に 1 層の多孔膜を作製した。無機酸化物フィラーとしてメディアン径 0 . 3 μ m のアルミナ 9 6 0 g と、結着剤として変性アクリロニトリルゴム (日本ゼオン (株) 製 B M - 7 2 0 H、固形分 8 重量 %、N M P 9 2 重量 %) (以下、B M - 7 2 0 H と略す) 5 0 0 g と、適量の N M P とを双腕式練合機に入れ、攪拌し、多孔膜用ペーストを作製した。このペーストを負極の両面に塗布し、厚みが 6 μ m の多孔膜を作製した。

【 0 0 4 0 】

(e) 電池の組立

正極フープと、負極フープとを、厚み 2 0 μ m のポリエチレン製微多孔フィルムからなるセパレータを介して捲回し、電池ケース内に挿入する。次いで、前記の電解液を 5 . 5 g 秤量して、電池ケース内に注液し、ケースの開口部を封口する。こうして、直径 1 8 m m、高さ 6 5 m m の円筒形リチウムイオン二次電池で電池容量が 2 0 0 0 m A h の電池を作製し、参考例 1 の電池とした。

【 0 0 4 1 】

《参考例 2》

0 . 9 0 m o l / リットルの濃度で硫酸コバルトを含み、0 . 0 5 m o l / リットルの濃度で硫酸マグネシウムを含み、0 . 0 5 m o l / リットルの濃度で硫酸ニッケルを含む水溶液を調整した。この水溶液を用いて、参考例 1 に準じて、前駆体として $C o_{0.90} M g_{0.05} N i_{0.05} (O H)_2$ からなる水酸化物を合成した。この前駆体と炭酸リチウムとを、リチウムとコバルトとマグネシウムとニッケルとのモル比が、1 : 0 . 9 0 : 0 . 0 5 : 0 . 0 5 になるように混合したこと以外、参考例 1 と同様の操作を行って、 $L i (C o_{0.90} M g_{0.05} N i_{0.05}) O_2$ で表される正極活物質を得た。次いで、この正極活物質を用いたこと以外、参考例 1 と同様にして、参考例 2 の電池を作製した。

【 0 0 4 2 】

《実施例 3》

0 . 9 0 m o l / リットルの濃度で硫酸コバルトを含み、0 . 0 5 m o l / リットルの濃度で硫酸マグネシウムを含み、0 . 0 5 m o l / リットルの濃度で硫酸アルミニウムを含む水溶液を調整した。この水溶液を用いて、参考例 1 に準じて、前駆体として $C o_{0.90} M g_{0.05} A l_{0.05} (O H)_2$ からなる水酸化物を合成した。この前駆体と炭酸リチウムとを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとのモル比が、1 : 0 . 9 0 : 0 . 0 5 : 0 . 0 5 になるように混合したこと以外、参考例 1 と同様の操作を行って、 $L i (C o_{0.90} M g_{0.05} A l_{0.05}) O_2$ で表される正極活物質を得た。次いで、この正極活物質を用いたこと以外、参考例 1 と同様にして、実施例 3 の電池を作製した。

【 0 0 4 3 】

《比較例 1》

10

20

30

40

50

マグネシウムを含まない LiCoO_2 で示される正極活物質を用いたこと以外、参考例 1 と同様にして、比較例 1 の電池を作製した。

【0044】

《比較例 2》

参考例 1 の多孔膜を形成していない負極を用いたこと以外、参考例 1 と同様にして、比較例 2 の電池を作製した。

【0045】

このようにして作製した電池について、釘刺し試験と 150 加熱試験を行った結果を表 1 中に示した。ここで、釘刺し試験は、次のような方法で実施した。

【0046】

[釘刺し試験]

まず、以下に示したパターンで予備充放電を行った後、45 環境下で 7 日間保存した。

【0047】

- 1) 定電流充電：400 mA (終止電圧 4.0 V)
- 2) 定電流放電：400 mA (終止電圧 3.0 V)
- 3) 定電流充電：400 mA (終止電圧 4.0 V)
- 4) 定電流放電：400 mA (終止電圧 3.0 V)
- 5) 定電流充電：400 mA (終止電圧 4.0 V)

その後、以下の充電を行った。

【0048】

- 6) 定電流予備放電：400 mA (終止電圧 3.0)
- 7) 定電流充電：1400 mA (終止電圧 4.25 V)
- 8) 定電圧充電：4.25 V (終止電流 100 mA)

このような充電後の電池を各 5 セルを用いて、その側面から、2.7 mm の鉄製丸釘を、20 環境下で、5 mm / 秒の速度で貫通させ、そのときの発熱状態を観測した。電池表面に熱電対を貼付けて、貫通箇所における 1 秒後および 90 秒後の到達温度の結果を測定し、その平均値を表 1 中に示した。

【0049】

[150 加熱試験]

上記釘刺し試験と同様のパターンで予備充放電を行った後、45 環境下で 7 日間保存した電池について、以下の充電を行った。

【0050】

- 1) 定電流予備放電：400 mA (終止電圧 3.0)
- 2) 定電流充電：1400 mA (終止電圧 4.20 V)
- 3) 定電圧充電：4.20 V (終止電流 100 mA)

このような充電後の電池を、昇温速度 5 /min で、150 まで昇温し、150 に到達したら、そのまま 150 に 3 時間保持する加熱試験を行い、電池の発熱挙動を測定した。電池の表面温度が 150 に到達してから、電池が発火に至るまでの時間を表 1 中に示した。

【0051】

【表 1】

電池No	正極活物質	多孔膜	釘刺し安全性		加熱安全性
			到達温度(°C)		発火までの時間(分)
			1秒後	90秒後	
参考例 1	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	あり	63	88	発火なし
参考例 2	$\text{LiCo}_{0.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$		64	87	発火なし
実施例 3	$\text{LiCo}_{0.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$		64	86	発火なし
比較例 1	LiCoO_2		66	90	60
比較例 2	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	なし	146	発火	90

表 1 より明らかなように、参考例 1、2、実施例 3 および 比較例 1 のように、負極上に

10

20

30

40

50

多孔膜を形成した場合、比較例 2 に比べ、釘刺し試験において 1 秒後および 90 秒後の到達温度のいずれにおいても、よい結果が得られた。

【0052】

一方、加熱試験においては、参考例 1、2、実施例 3 および比較例 2 のように、正極活物質に Mg を含む複合酸化物を用いた場合、比較例 1 に比べ、よい結果が得られた。また、参考例 1、2、実施例 3 のように、正極活物質に Mg を含む複合酸化物と負極上への多孔膜の両方を用いた場合、比較例 2 と比べ、さらに良好な結果が得られた。

【0053】

ここで、内部短絡の代用評価である釘刺し試験の特徴とデータの解釈について詳述する。まず、釘刺しによる発熱の原因については、過去の実験結果から、以下のように説明できる。釘刺しにより、正極と負極とが部分的に接触（短絡）すると、そこに短絡電流が流れてジュール熱が発生する。そして、ジュール熱によって耐熱性の低いセパレータ材料が溶融し、短絡部が大きくなる。その結果、ジュール熱の発生が続き、セパレータは熱収縮により、その欠損部が拡大する。そうして、正極が熱的に不安定となる温度領域（160 以上）に昇温される。こうして熱暴走が引き起こされる。このため、耐熱性の高い多孔膜を用いた場合、欠損部の拡大を抑制できることにより、熱暴走を引き起こしにくくしている。

10

【0054】

次に、加熱試験のデータの解釈について述べる。加熱試験の発熱・発火の原因については、過去の実験結果から、まず、最初に高温下でのセパレータの収縮あるいは溶融による短絡がトリガーであることがわかっている。このため、基本的な現象としては前述の釘刺し試験と同様と考えられる。しかしながら、前述の釘刺し試験と大きく異なる点は 150 などの高温環境下での現象であるため、前述の正極が熱的に不安定となる温度領域にさらされている。このために、正極自身の耐熱性が大きく影響をおよぼす結果となる。

20

【0055】

なお、実施例では、負極上に多孔膜を形成した場合について説明したが、正極上に形成しても、両極上に形成しても、同様の効果が得られる。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明は、電極上への耐熱性に優れた多孔膜の形成と耐熱性の高い正極活物質を用いることにより、高安全性のリチウムイオン二次電池を提供することができる。このリチウムイオン二次電池は、ノートパソコン、携帯電話、デジタルスチルカメラなどの電子機器の駆動電源として有用である。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0587 (2010.01) H 0 1 M 10/00 1 1 8

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 国際公開第01/059871(WO,A1)
特開2003-203634(JP,A)
特開平07-220759(JP,A)
特開2002-319398(JP,A)
特開平05-242891(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
H 0 1 M 4/00 - 4/62、10/00、10/05 - 10/0587、10/36 -
10/39