

 Literature display help

< 4 / 5 display >

Japanese Patent Application Laid-Open No. 05-062712

 Document unit PDF progress information OPD search key URLs

Display format of the document display screen:

☒ text display ☐ PDF displayprimary literature | [Correction/correction](#) | [PAJ](#)

bibliography

close

(19) [Country of issue] Japan Patent Office (JP)
(12) [Type of publication] Published patent publication (A)
(11) [Publication number] JP-A-5-62712
(43) [Published date] 1993 (1993) March 12
(54) [Title of invention] Non-aqueous electrolyte secondary battery
(51) [International Patent Classification 5th edition]
H01M 10/40 Z 8939-4K
[Request for examination] Unclaimed
[Claim Number] 1
[Total number of pages] 4
(21) [Application number] Japanese Patent Application Hei 3-220200



(22) [Filing date] August 30, 1991
(71) [Applicant]
[Identification number] 000001889
[Name] SANYO Electric Co., Ltd.
(72) [Inventor]
[Name] Satoshi Ikukawa
(72) [Inventor] [
Name] Toru Amazutsumi
(72) [Inventor]
[Name] Keisaku Nakanishi
(74) [Agent]
[Patent Attorney]
[Name] Yasuhiro Toyosu

[wrap up](#)[close](#)

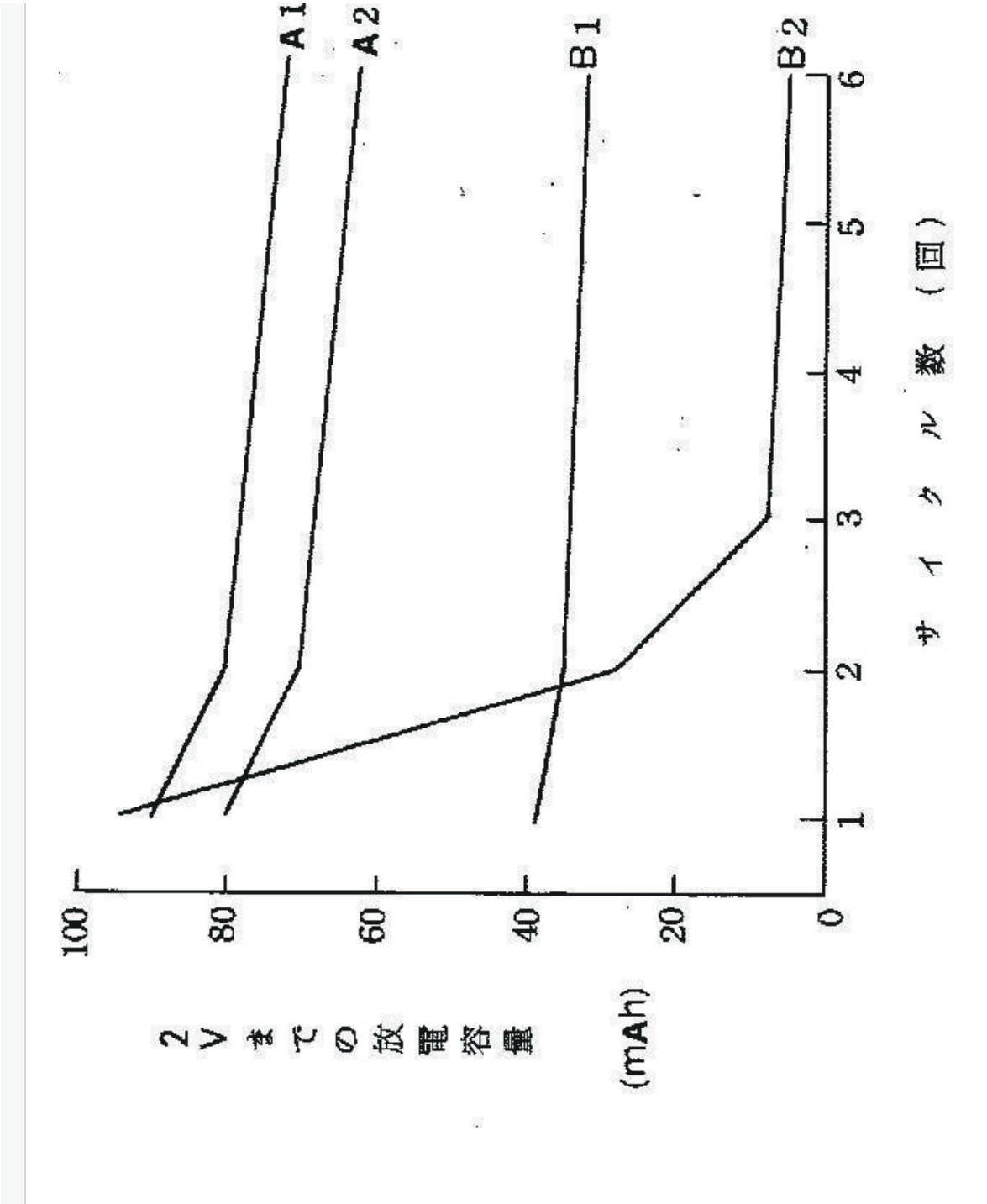
(57) [Summary]

[Objective] To minimize the decrease in cycle life under normal use conditions and to minimize the decrease in discharge capacity due to overdischarge.

A non-aqueous electrolyte secondary battery includes a positive electrode mainly composed of a rechargeable active material and a negative electrode containing lithium as an active material. In particular, in the secondary battery of the present invention, the theoretical capacity ratio between the positive electrode and the negative electrode is set within the range of 1:1 to 1.3.

[Effect] By setting the theoretical capacity ratio between the positive electrode and the negative electrode within an extremely limited range, during overdischarge, the positive electrode is consumed and a large amount of the negative electrode active material remains, and the discharge reaction proceeds, causing the electrolyte to decompose and conduct electricity. It is possible to effectively prevent deterioration of battery performance due to side reactions such as reactions between the agent and the negative electrode active material.





The scope of the claimsopen

[Scope of Claims]

[Claim 1] A non-aqueous electrolyte secondary battery comprising a positive

↑

electrode mainly composed of a rechargeable active material and a negative electrode containing lithium as the active material, wherein the theoretical capacities of the positive electrode and the negative electrode are A non-aqueous electrolyte secondary battery, characterized in that the ratio is designed to be in the range of 1:1 to 1.3.

detailed description

[open](#)

Description: BACKGROUND OF THE INVENTION

1.

Field of the Invention The present invention relates to a positive electrode mainly composed of a rechargeable active material such as manganese oxide, and a negative electrode composed of metallic lithium, lithium-aluminum alloy or the like. It relates to a non-aqueous electrolyte secondary battery.

2.

Description of the Related Art In a non-aqueous electrolyte secondary battery in which the positive electrode active material is manganese dioxide and the negative electrode is lithium, the following reaction occurs between the positive electrode and the negative electrode during charging and discharging.

Negative electrode during discharge: $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$

Positive electrode during discharge: $\text{MnO}_2 + x\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_x\text{MnO}_2$

Negative electrode and positive electrode during charge: $\text{Li}_x\text{MnO}_2 \rightarrow x\text{Li} + \text{MnO}_2$

Li^+ ions, and when charged, the Li^+ ions are deposited on the surface as metal Li. A non-aqueous electrolyte secondary battery that is charged and discharged by this reaction decreases the amount of lithium as it is charged and discharged. The reason for this is that lithium deposited on the surface of the negative electrode during charging gradually reacts with the electrolyte to form a negatively active product. That is, the following reactions proceed during charging and discharging.



[0004] ① In the charging process, Li^+ ions are converted into Li and deposited on the surface of the negative electrode. ② Part of the Li deposited on the surface of the negative electrode reacts with the solvent to form a chemically inactive reaction product. ③ During discharge, Li is eluted and becomes Li^+ . However, in this step, not all Li deposited on the surface of the negative electrode is eluted. This is because an inert reaction product produced by the reaction of Li with the solvent becomes Li^+ and does not elute.

[0005] Therefore, ①all of the Li deposited on the negative electrode in the step (2) cannot be eluted as Li^+ ions in the step (3). Therefore, as charging and discharging progress, the amount of lithium that can be eluted from the negative electrode decreases, shortening the cycle life. In order to overcome this drawback, conventional non-aqueous electrolyte secondary batteries have a negative electrode capacity that is at least twice the positive electrode capacity. [0006]

However, a non-aqueous electrolyte secondary battery in which the negative electrode capacity is at least twice the positive electrode capacity is discharged to 0 V, that is, when it is overdischarged, it cannot be recharged. The performance of the battery deteriorated such that it became impossible to discharge even when the battery was charged, and the capacity decreased significantly. It means that the negative electrode capacity is the positive electrode. In a non-aqueous electrolyte secondary battery with a capacity of more than twice the capacity, when overdischarged to 0 V, the negative electrode active material and the negative electrode active material react, that is, even after the positive electrode capacity is exhausted. This is because the remaining substance promotes the discharge reaction, causing side reactions such as the decomposition of the electrolyte and the reaction between the conductive agent and the negative electrode active material, thereby deteriorating the battery performance.

[0007] The present invention was developed with the object of further solving this drawback. An object of the present invention is to provide a non-aqueous electrolyte secondary battery capable of extremely reducing the decrease in discharge capacity due to discharge.

[0008]



The non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention has the following constitutions in order to achieve the above objects. That is, the non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention includes a positive electrode mainly composed of a rechargeable active material and a negative electrode containing lithium as the active material, and the theoretical capacity ratio between the positive electrode and the negative electrode is It is characterized by being set in the range of 1:1 to 1.3.

[0009] For the active material of the positive electrode, for example, a composite compound of MnO_2 , TiS_2 , chromium oxide, vanadium compound and the like can be used. Li-Al alloy and Li-Wood's metal alloy can be used for the negative electrode.

In the non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention, the active material of the positive electrode is preferably a composite compound of MnO_2 such as $\text{Li}(\text{OH})$ -- MnO_2 sintered body, and the negative electrode is a Li--Al alloy or the like. Li-Wood metal alloy.

[0011]

The non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention is designed so that the theoretical capacity ratio between the positive electrode and the negative electrode is in the range of 1:1 to 1.3. In this secondary battery, unlike conventional non-aqueous electrolyte secondary batteries, the capacity of the negative electrode is not significantly larger than that of the positive electrode, and the capacity is set within a specific range. This secondary battery is designed such that when over-discharged, the positive and negative electrodes are approximately the same, or the positive electrode is more or less consumed first. Therefore, as in the conventional non-aqueous electrolyte secondary battery, after the positive electrode is consumed, a large amount of the negative electrode active material remains and the discharge reaction proceeds, causing decomposition of the electrolyte, reaction between the conductive agent and the negative electrode active material, and the like. It is possible to prevent a side reaction from occurring and deteriorating the battery performance. After the positive electrode is consumed, side reactions do not occur at all, but they can be suppressed to a low level, and there is almost no deterioration in battery performance. Also, the decrease in cycle life due to the decrease in negative electrode capacity can be suppressed.



DETAILED

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS Embodiments of the present invention will now be described with reference to the drawings. However, the examples shown below are illustrative of non-aqueous electrolyte secondary batteries for embodying the technical idea of the present invention, and the non-aqueous electrolyte secondary batteries of the present invention are composed of The material, shape, structure, arrangement, etc. are not specified as follows. The non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention is Various changes can be made within the range of .

[0013] Further, in this specification, to facilitate understanding of the claims, the numbers corresponding to the members shown in the examples are referred to as "claims" and "means for solving the problems". column" is added to the member shown. However, the members shown in the claims are by no means specified as the members of the embodiments.

FIG. 1 shows a half sectional view of a flat type non-aqueous electrolyte secondary battery according to an embodiment of the present invention. In this figure, reference numeral 1 denotes a positive electrode can, and a positive electrode 2 is press-contacted to the inner bottom surface thereof with a positive electrode current collector 3 interposed therebetween.

For the positive electrode, an active material obtained by heat-treating lithium hydroxide and manganese dioxide at 400.degree. A predetermined amount of the positive electrode mixture mixed at a weight ratio is sampled and molded.

A negative electrode 4 made of a lithium-aluminum alloy plate is crimped to the inner bottom surface of a negative electrode can 6 with a negative electrode current collector 5 interposed therebetween.

7 is a separator made of polypropylene. This separator is impregnated with a non-aqueous electrolytic solution prepared by dissolving 1 mol of LiClO_4 in a mixed solvent of propylene carbonate and dimethoxyethane. 8 is an insulating packing.

The battery has an outer diameter of 24.0 mmφ and a thickness of 3.0 mm. The theoretical capacity of the positive electrode is 100 mAh, and the theoretical capacity of the negative electrode is 100 mAh and 130 mAh. was fabricated as described above to fabricate a non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention.



As a comparative example, a nonaqueous electrolyte secondary battery B1 having a positive electrode capacity of 100 mAh and a negative electrode capacity of 50 mAh, that is, a theoretical capacity ratio of 1:0.5, has a positive electrode of 100 mAh and a negative electrode capacity of 50 mAh. A non-aqueous electrolyte secondary battery B2 with a capacity ratio of 1:2, which is twice as large as 200 mAh, was also prototyped.

FIG. 2 shows a characteristic diagram of the overdischarge cycle of these non-aqueous electrolyte secondary batteries. As for the charging condition, the battery was charged for 100 hours by connecting a protection resistance of 10 Ω in series to a constant-voltage power supply with an output voltage of 3.5 V. Discharge was performed by connecting a load of 1 k Ω and discharging until the battery voltage became 0V. However, FIG. 2 plots the capacity up to a voltage of 2 volts, which is commonly used in practical equipment. From this figure, it is clear that the overdischarge cycle characteristics of the batteries A1 and A2 of the present invention are significantly improved. As shown in this figure, the conventional comparative battery B2, in which the capacity of the negative electrode is twice that of the positive electrode, has the drawback of significant deterioration due to overdischarge.

Further, FIG. 3 shows charge-discharge cycle characteristics of a non-aqueous electrolyte secondary battery tested under conditions different from those in FIG. This characteristic was tested by charging and discharging at a constant current of 5 mA. Charging stopped when the battery voltage increased to 3.5 V. Discharge stopped when the voltage dropped to 2.0V. As shown in this figure, the non-aqueous electrolyte secondary batteries A1 and A2 of the present invention achieved a cycle life substantially equal to that of the comparative battery B2 in which the negative electrode capacity was twice the positive electrode capacity.

As is clear from FIGS. 2 and 3, the non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention, in which the theoretical capacity ratio between the positive electrode and the negative electrode is restricted to a specific range, has a long cycle life under normal use conditions. The cycle life of overdischarge to 0V could be remarkably extended with almost no deterioration.

[0023] In the embodiments, a flat battery is shown as an example, but the same effect can be obtained with a rectangular battery or a cylindrical battery



INDUSTRIAL APPLICABILITY The non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention comprises a positive electrode mainly composed of a rechargeable active material and a negative electrode containing lithium as the active material

The capacity ratio is specified in the range of 1:1 to 1:1.3. The non-aqueous electrolyte secondary battery having this configuration can extremely effectively prevent the deterioration of battery performance due to overdischarge, and can extremely reduce the deterioration of the cycle life under normal use conditions, and has industrial value. extremely large. In this way, the reduction in cycle life due to overdischarge can be prevented by setting the theoretical capacity ratio between the negative electrode and the positive electrode within an extremely limited range, so that the positive electrode and the negative electrode are consumed in the same manner. This is because it is possible to prevent the deterioration of battery performance due to the occurrence of side reactions.

Brief description of the drawing

open

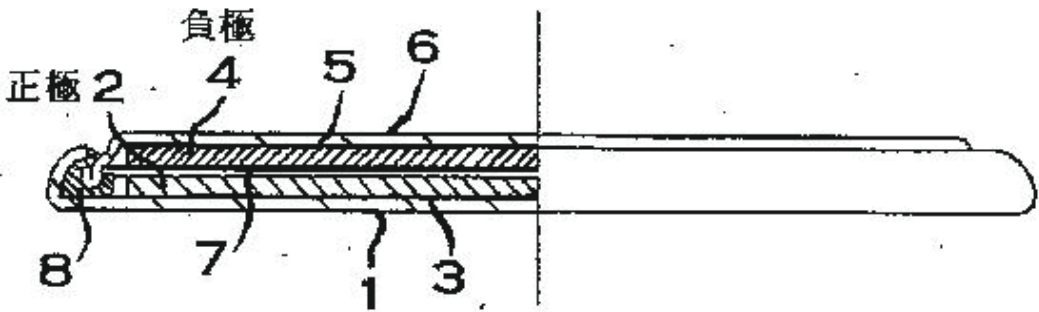
BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS FIG. 1 is a cross-sectional view of a non-aqueous electrolyte secondary battery showing one embodiment of the present invention; [Fig. 3] A graph showing the cycle life of the battery of the present invention and a conventional non-aqueous electrolyte secondary battery
[Explanation of symbols]
1... Positive electrode can 2... Positive electrode
3... Positive electrode current collector 4... Negative electrode
5... Negative electrode current collector 6 Negative electrode can
7 Separator 8 Insulating packing



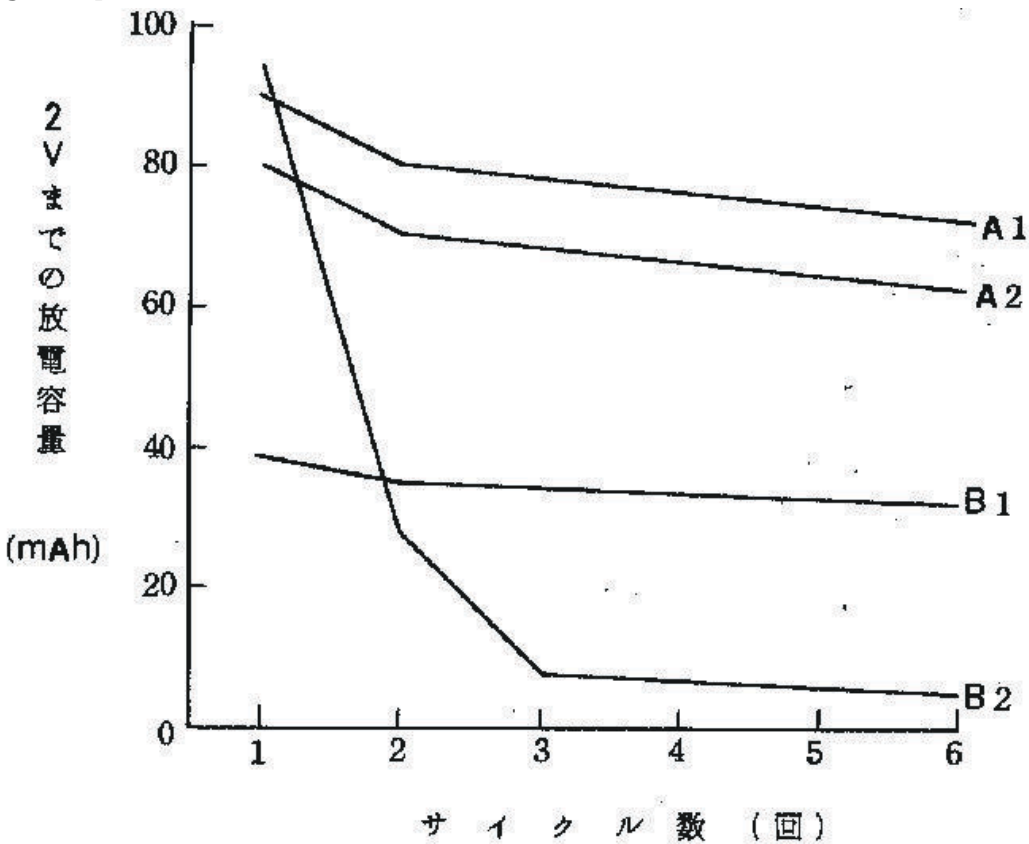
drawing

open

[Fig. 1]

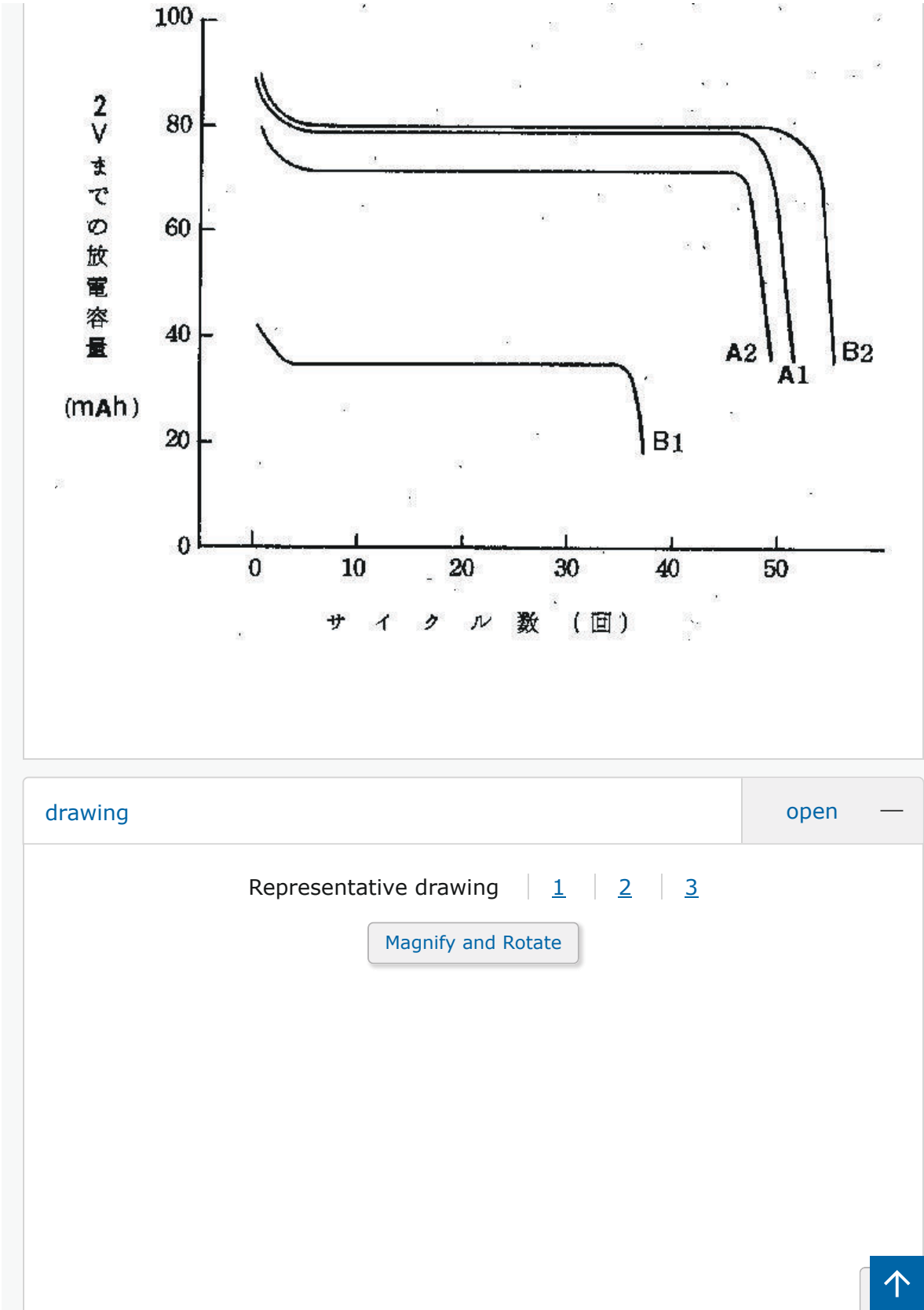


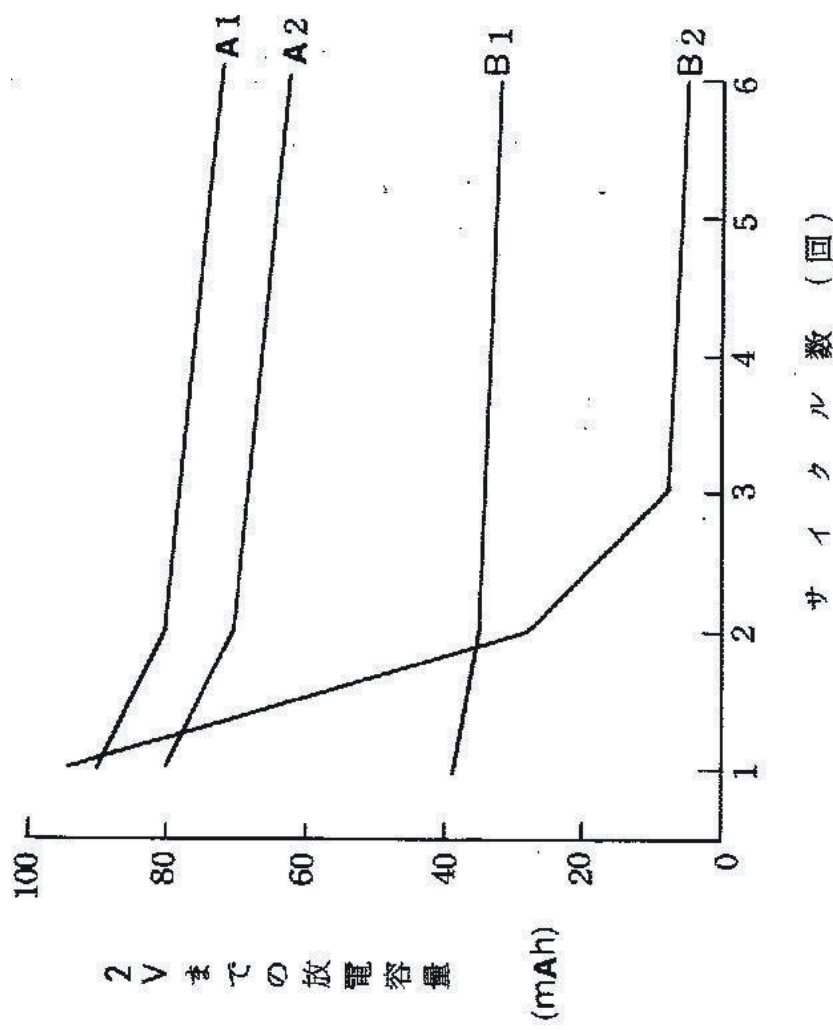
[Figure 2]



[Figure 3]







Representative drawing



(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

特開平5-62712

(43)公開日 平成5年(1993)3月12日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

Z 8939-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-220200

(22)出願日 平成3年(1991)8月30日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

(72)発明者 生川 訓

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72)発明者 雨堤 徹

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72)発明者 中西 圭作

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊栖 康弘

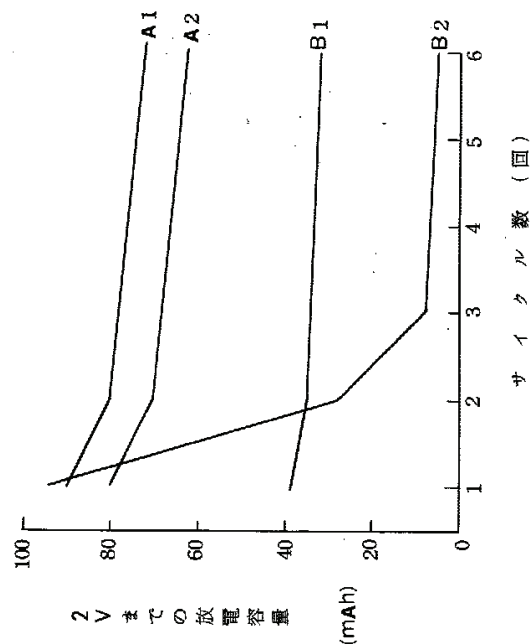
(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【目的】 通常の使用状態におけるサイクル寿命の低下を最小限にして、過放電に対する放電容量の低下を極減する。

【構成】 非水電解液二次電池は、再充電可能な活物質を主体とする正極と、活物質にリチウムを含む負極とを備えている。とくに、この発明の二次電池は、正極と負極との理論容量比を、1:1~1.3の範囲に設定している。

【効果】 正極と負極の理論容量比を、極めて限られた範囲に設定することによって、過放電時に、正極が消費されて多量の負極活物質が残って放電反応が進み、電解液の分解、導電剤と負極活物質の反応等の副反応が起こって電池性能が劣化するのを効果的に防止できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 再充電可能な活物質を主体とする正極と、活物質にリチウムを含む負極とを備える非水電解液二次電池において、正極と負極との理論容量比が1:1~1.3の範囲に設計されたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、主としてマンガン酸化物等の再充電可能な活物質を主体とする正極と、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金等の負極を備えた非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】正極の活物質が二酸化マンガで、負極がリチウムである非水電解液二次電池は、充電と放電するときに、正極と負極で下記の反応が起こる。

放電時の負極 $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$

放電時の正極 $\text{MnO}_2 + x\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_x\text{MnO}_2$

充電時の負極と正極 $\text{Li}_x\text{MnO}_2 \rightarrow x\text{Li} + \text{MnO}_2$

【0003】すなわち、放電時における負極は、金属LiがLi⁺イオンとなって溶出し、充電するときには、Li⁺イオンが金属Liとなって表面に析出される。この反応で充放電される非水電解液二次電池は、充放電するにつれてリチウム量が減少する。それは、充電時に負極表面に析出されたリチウムが、電解液と徐々に反応して負活性な生成物となることが理由である。すなわち、充放電において下記の反応が進行する。

【0004】 充電工程において、Li⁺イオンは負極の表面にLiとなって析出する。負極の表面に析出したLiは、その一部が溶媒と反応して化学的に不活性な反応生成物となる。放電するときには、Liが溶出してLi⁺となる。しかしながらこの工程で、負極の表面に析出した全てのLiが溶出されない。それは、Liが溶媒と反応してできた不活性な反応生成物はLi⁺となって溶出しないからである。

【0005】このため、この工程で負極に析出されたLiは、その全てをこの工程でLi⁺イオンとして溶出することができない。したがって、充放電が進行するにしたがって、負極から溶出できるリチウム量が減少してサイクル寿命を短くする。この欠点を解消するために、従来の非水電解液二次電池は、負極容量を正極容量の2倍以上としている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、負極容量を正極容量の2倍以上とした非水電解液二次電池は、電池電圧を0Vまで放電する、つまり過放電すると、再充電しても放電不可能となり、著しく容量が減少するという電池の性能劣化があった。それは、負極容量が正極

容量の2倍以上もある非水電解液二次電池は、0Vまで過放電されると、正極活物質と負極活物質が反応した後、つまり正極容量が使い果たされた後も、負極活物質が残っているため放電反応が進み、電解液の分解、導電剤と負極活物質の反応等の副反応が起こり電池性能が劣化することが理由である。

【0007】この発明は、さらにこの欠点を解決することを目的に開発されたもので、この発明の重要な目的は、通常の使用状態におけるサイクル寿命の短縮を可能な限り少なく制限して、過放電に対する放電容量の低下を極減できる非水電解液二次電池を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明の非水電解液二次電池は、前述の目的を達成するために下記の構成を備えている。すなわち、この発明の非水電解液二次電池は、再充電可能な活物質を主体とする正極と、活物質にリチウムを含む負極とを備えており、正極と負極との理論容量比を、1:1~1.3の範囲に設定したことを特徴としている。

【0009】正極の活物質には、例えば、MnO₂の複合化合物、TiS₂、クロム酸化物、バナジウム化合物などが使用できる。また、負極には、Li-Al合金やLi-ウッドメタル合金が使用できる。

【0010】この発明の非水電解液二次電池は、好ましくは、正極の活物質をMnO₂の複合化合物、例えば、Li(OH)-MnO₂焼結体とし、負極はLi-Al合金やLi-ウッドメタル合金とする。

【0011】

【作用】この発明の非水電解液二次電池は、正極と負極の理論容量比を1:1~1.3の範囲に設計している。この二次電池は、従来の非水電解液二次電池のように、負極を正極よりも著しく大容量とすることなく、特定の範囲に設定している。この二次電池は、過放電されたときには、正極と負極とがほぼ同じか、あるいは、多少は正極を先に消費するように設計している。したがって、従来の非水電解液二次電池のように、正極が消費された後に、多量の負極活物質が残って放電反応が進み、電解液の分解、導電剤と負極活物質の反応等の副反応が起こって電池性能を劣化させるのを防止できる。正極が消費された後、副反応が全くおこらないわけではないが、これを低く抑えることができて、電池性能の劣化もほとんどない。また、負極容量の減少に伴うサイクル寿命の減少も少なく抑制できる。

【0012】

【実施例】以下、この発明の実施例を図面に基づいて説明する。但し、以下に示す実施例は、この発明の技術思想を具体化するための非水電解液二次電池を例示するものであって、この発明の非水電解液二次電池は、構成部品の材質、形状、構造、配置等を下記のものに特定するものでない。この発明の非水電解液二次電池は、特許請求

の範囲に於て、種々の変更を加えることができる。

【0013】更に、この明細書は、特許請求の範囲を理解し易いように、実施例に示される部材に対応する番号を、「特許請求の範囲」、および「課題を解決する為の手段の欄」に示される部材に付記している。ただ、特許請求の範囲に示される部材を、実施例の部材に特定するものでは決していない。

【0014】図1は、本発明の実施例による、偏平型の非水電解液二次電池の半断面図を示している。この図において1は正極缶であり、その内底面には、正極2が正極集電体3を介して圧接されている。

【0015】正極には、水酸化リチウムと二酸化マンガンを、400℃で熱処理して得られた活物質と、導電剤としてのアセチレンブラック及び結着剤としてのフッ素樹脂を、90:8:2の重量比率で混合した正極合剤を所定量採取し成型したものである。

【0016】4はリチウム-アルミニウム合金板よりなる負極であって、負極集電体5を介して負極缶6の内底面に圧着されている。

【0017】7はポリプロピレン製のセパレータである。このセパレータには、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒に、 LiClO_4 を1モル溶解した非水電解液を含浸している。8は絶縁パッキングである。

【0018】電池寸法は外径24.0mmφ、厚み3.0mmである。正極の理論容量を100mAhとし、負極の理論容量100mAh、130mAhとする構成、つまり、正極と負極の理論容量比が1:1の電池A1と、理論容量比が1:1.3となる電池A2を上記の通り作製して、本発明の非水電解液二次電池を試作した。

【0019】また比較例として、正極容量が100mAhで、負極容量がその半分の50mAh、つまり理論容量比が1:0.5の非水電解液二次電池B1と、正極が100mAhで負極容量がその倍の200mAhと大きい、容量比1:2の非水電解液二次電池B2も試作した。

【0020】図2はこれらの非水電解液二次電池の過放電サイクルの特性図を示している。なお、充電条件は、出力電圧が3.5Vである定電圧電源に、保護抵抗100Ωを直列に接続して100時間充電した。放電は、1kΩの負荷を接続して、電池電圧が0Vとなるまで放電するサイクルとした。ただし、図2は、一般的に実際の機器で利用される電圧2ボルトまでの容量をプロットしている。この図より、過放電サイクル特性が、本発明電池A1、A2では著しく改善されているのが明確である。この図に示すように、負極容量を正極の2倍とした従来の比較電池B2は過放電による劣化が著しい欠点がある。

る。

【0021】さらに、図3は、図2と異なる条件、すなわち通常の使用状態に近い充放電条件で試験した非水電解液二次電池の充放電サイクル特性図を示している。この特性は、5mAの定電流で充放電して試験した。充電は電池の電圧が3.5Vに上昇すると停止した。放電は電圧が2.0Vに降下すると停止した。この図に示すように、この発明の非水電解液二次電池A1、A2は、負極容量を正極容量の2倍とした比較電池B2にほぼ匹敵するサイクル寿命を実現した。

【0022】これ等図2と図3から明かなように、正極と負極の理論容量比を特定の範囲に制限したこの発明の非水電解液二次電池は、通常の使用状態におけるサイクル寿命をほとんど低下させることなく、0Vまで過放電するサイクル寿命を著しく長くできた。

【0023】なお、実施例では偏平形電池を例に示しているが、角形、円筒形でも同様の効果がある。

【0024】

【発明の効果】この発明の非水電解液二次電池は、再充電可能な活物質を主体とする正極と、活物質にリチウムを含む負極とを備え、正極と負極との理論容量比を1:1~1:1.3の範囲に特定している。この構成の非水電解液二次電池は、過放電による電池性能の劣化を極めて効果的に阻止することができ、しかも、通常の使用状態におけるサイクル寿命の低下を極めて少なくでき、工業的価値は極めて大である。このように、過放電におけるサイクル寿命の低下を阻止できるのは、負極と正極との理論容量比を、極めて限られた範囲に設定しているの、正極と負極とが同じように消費されて、副反応が起こって電池性能を低下させるのを防止できるからである。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施例を示す非水電解液二次電池の断面図

【図2】この発明の電池と従来の非水電解液二次電池のサイクル寿命を示すグラフ

【図3】この発明の電池と従来の非水電解液二次電池のサイクル寿命を示すグラフ

【符号の説明】

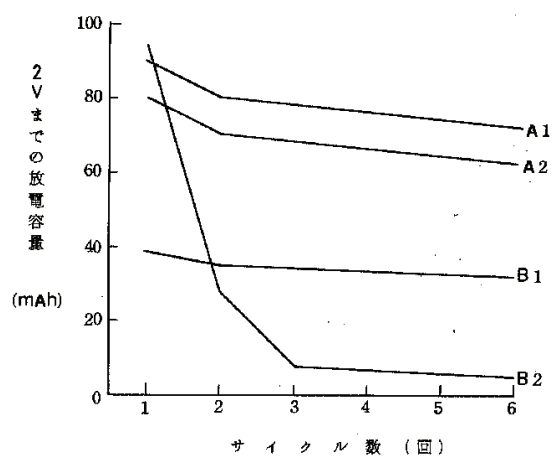
1…正極缶	2…
正極	
3…正極集電体	4
…負極	
5…負極集電体	6
…負極缶	
7…セパレータ	8
…絶縁パッキン	

(4)

特開平5-62712

【図1】

【図2】



【図3】

