

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3837726号
(P3837726)

(45) 発行日 平成18年10月25日(2006.10.25)

(24) 登録日 平成18年8月11日(2006.8.11)

(51) Int. Cl.		F I		
HO 1 M 10/40	(2006.01)	HO 1 M 10/40		A
HO 1 M 6/16	(2006.01)	HO 1 M 6/16		A

請求項の数 6 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-213488	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成9年8月7日(1997.8.7)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開平11-54149		東京都品川区北品川6丁目7番35号
(43) 公開日	平成11年2月26日(1999.2.26)	(74) 代理人	100098785
審査請求日	平成15年11月7日(2003.11.7)		弁理士 藤島 洋一郎
		(72) 発明者	山平 隆幸
			福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社ソニー・エナジー・テック内
		審査官	高木 正博
		(56) 参考文献	特開平05-082169 (JP, A)
			特開平04-366563 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極および負極と共に非水電解液を備えた電池であって、
前記非水電解液は、セルロース誘導体を 0.1重量%以上3重量%以下の範囲内で含有することを特徴とする電池。

【請求項2】

前記セルロース誘導体はメチルセルロースであることを特徴とする請求項1に記載の電池。

【請求項3】

前記セルロース誘導体はヒドロキシエチルセルロースであることを特徴とする請求項1 10
に記載の電池。

【請求項4】

前記セルロース誘導体はヒドロキシプロピルセルロースであることを特徴とする請求項1に記載の電池。

【請求項5】

前記正極はリチウム複合酸化物を含有し、前記負極は炭素質材料を含有することを特徴とする請求項1に記載の電池。

【請求項6】

前記非水電解液はLiPF₆を含有することを特徴とする請求項1に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は高容量で、且つ高温保存特性に優れた非水電解質電池に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

近年、ビデオカメラ等のポータブル機器の普及に伴い、使い捨ての一次電池に替わって繰り返し使用可能な二次電池に対する需要が高まってきている。現在使用されている二次電池の殆どは、アルカリ電解液を用いたニッケルカドミウム電池である。しかし、この電池の電圧は約 1.2 V であるため、電池のエネルギー密度を更に向上させることは困難であった。また、常温での自己放電率が 1 ヶ月で 20 % 以上と高い問題点もあった。

10

【 0 0 0 3 】

そこで、電解液に非水溶媒を使用し、また、負極にリチウム等の軽金属を使用することにより電圧を 3 V 以上に高めてエネルギー密度を高くし、更に自己放電率の低い非水電解質二次電池が検討されてきた。しかしながら、このような二次電池では、負極に用いる金属リチウム等が充放電の繰り返しによりデンドライト状に成長して正極と接触し、この結果、電池内部において短絡が生じ寿命が短いという欠点を有し、実用化が困難であった。

【 0 0 0 4 】

このため、リチウム等を他の金属と合金化し、この合金を負極に使用するようにした非水電解質二次電池が検討された。しかしこの場合も、合金が充放電を繰り返すことにより微細粒子となり、やはり寿命が短くなるという欠点があった。

20

【 0 0 0 5 】

また、上述した欠点を改善するために、例えば特開昭 62 - 90863 号公報に開示されているように、コークス等の炭素質材料を負極活物質として使用する非水電解質二次電池が提案されている。この二次電池は負極における上述したような欠点がないためサイクル寿命特性に優れている。また、正極活物質として本発明者等が特開昭 63 - 135099 号公報で開示したように Li_xMO_2 (M は 1 種類または 1 種類よりも多い遷移金属を表し、また、 $0.05 < x < 1.10$ である) を用いると、電池寿命が向上し、エネルギー密度の高い非水電解質二次電池を形成できることが示されている。

【 0 0 0 6 】

ところで、通常、非水電解質電池用の電解液はエステル、エーテル等の溶剤に、電解質として 6 フッ化リン酸リチウム等を溶解させて用いられていて、高温になるにつれて導電率が向上し電気特性が向上するが、副反応も増加し自己放電や容量劣化が大きくなるという問題点があった。

30

【 0 0 0 7 】

【 発明が解決しようとする課題 】

従って本発明の課題は、炭素質材料を負極活物質に用いた非水電解質電池であって、高容量で、且つ、高温保存特性、安全性に優れた電池を提供しようとするものである。

【 0 0 0 8 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、正極および負極と共に非水電解液を備えたものであって、非水電解液は、セルロース誘導体を 0.1 重量% 以上 3 重量% 以下 の範囲内で含有するものである。また、前記セルロース誘導体としてメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等を用いて上記課題を解決する。

40

【 0 0 0 9 】

非水電解液にセルロース誘導体を添加することにより、高容量で、且つ、高温保存特性、安全性に優れた電池が得られる。

【 0 0 1 0 】

【 発明の実施の形態 】

本発明者は鋭意検討の結果、前述した炭素質材料を用い、非水電解液にセルロース誘導

50

体を添加することにより、高容量で、且つ、高温保存特性、安全性に優れた非水電解質電池の作製が可能であることを見出した。

【0011】

つぎに、本発明の実施の形態について、非水電解質二次電池に関して説明するが、本発明は二次電池に限定されるものではない。

【0012】

まず、負極活物質の炭素質材料として原材料を所定の温度、雰囲気にて焼結、または焼成後粉碎した炭素粉体を使用する。この出発原料として石油ピッチ、バインダーピッチ、高分子樹脂、グリーンコークス等、また、完全に炭素化した黒鉛、熱分解炭素類、コークス類（石炭コークス、ピッチコークス、石油コークス等）、カーボンブラック（アセチレンブラック等）、ガラス状炭素、有機高分子材料焼成体（有機高分子材料を不活性ガス気流中、或いは真空中で500以上の適当な温度で焼成したもの）、炭素繊維等と樹脂分を含んだピッチ類や、焼結性の高い樹脂、例えばフラン樹脂、ジビニルベンゼン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン等を使用し、混合体を作成した後、焼成体を作成し、粉碎等の粒度調整して炭素粉体を形成する。

10

【0013】

一方、正極には Li_xMO_2 （ここでMは一種類以上の遷移金属、好ましくはCo、Ni、Feの中の一種を表し、また、xは0.05 x 1.10の範囲である。）を含んだ活物質を使用する。かかる活物質としては $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNiyCo(1-y)O_2$ （但し、0.05 x 1.10、 $0 < y < 1$ ）で表される複合酸化物が挙げられる。また、 $LiMn_2O_4$ を用いることも可能である。

20

【0014】

前記複合酸化物は例えばリチウム、コバルト、ニッケル等の炭酸塩を組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下、600 ~ 1000の温度範囲で焼成することにより得られる。尚、出発原料は炭酸塩に限定することなく、水酸化物、酸化物からも同様に合成が可能である。

【0015】

非水電解液も、有機溶剤に電解質を溶解したものであれば、従来から知られているものがいずれも使用できる。従って有機溶剤としては例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチラクトン等のエステル類や、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、置換テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ピランおよびその誘導体、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等のエーテル類や、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の3置換-2-オキサゾリジノン類や、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトル等が挙げられ、これらを単独もしくは2種類以上を混合して使用する。

30

【0016】

また、電解質として、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、リンフッ化リチウム、塩化アルミン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等が使用できる。

【0017】

【実施例】

つぎに実施例について説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

40

【0018】

実施例1

まず、正極ペレットを以下のように作成した。

正極化合物は、炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルとを混合し、900の空气中で5時間焼成することにより $LiCoO_2$ を得た。この $LiCoO_2$ を粉碎することによって平均粒径10 μ mの粉体を得た。つぎに、この $LiCoO_2$ を91重量部と、導電剤としてグラファイトを6重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部とを混合し、これにN-メチルピロリドン分散剤を加えて、ペーストを作成した。その後、このペーストを乾燥し、5トンにて成形して体積密度 $d = 3.5 \text{ g/cm}^3$ 、直径

50

が15.5mmの正極ペレットを得た。

【0019】

つぎに負極ペレットを以下のように作成した。

炭素材料は出発原料として石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10~20重量%導入した後、不活性ガス気流中、温度1000で焼成してガラス状カーボンに近い性質を持った炭素質材料を得た。この材料についてX線回折測定を行った結果、(002)面の面間隔は3.76であり、ピクノメータの測定により真比重は1.58g/cm³であった。この炭素質材料を粉碎し、平均粒径が10μmの粉末とした。

【0020】

このようにして得た炭素質材料粉末を負極活物質担持体とし、この炭素材料を90重量部と結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部の割合で混合し、これにN-メチルピロリドン分散剤として加えて、ペーストを作成した。その後、このペーストを乾燥し、直径が16.0mmの負極ペレットを得た。

【0021】

非水電解液として、炭酸エチレンとジエチルカーボネートとの混合液にLiPF₆を1モル/リットル溶解し、添加剤としてセルロース誘導体の中で炭酸エステルに溶解することが可能であるメチルセルロースを1重量%溶解させたものを用いた。

【0022】

上述した正極ペレットと負極ペレットを用いた二次電池は、図1に示すように、負極カップ1、前記負極活物質による負極ペレット2、ポリプロピレン製の薄膜のセパレータ3、前述した正極ペレット4、ガasket5、および正極缶6から構成されている。正極ペレット4、セパレータ3、負極ペレット2からなる順で積層し、非水電解液を注入し、かしてCR2025型と同一形状の直径が20mm、厚みが2.5mmのリチウムイオンコイン型電池を作製した。

【0023】

実施例2

非水電解液に添加するセルロース誘導体としてヒドロキシエチルセルロースを用いたこと以外は実施例1と同様にしてリチウムイオンコイン型電池を作製した。

【0024】

実施例3

非水電解液に添加するセルロース誘導体としてヒドロキシプロピルセルロースを用いたこと以外は実施例1と同様にしてリチウムイオンコイン型電池を作製した。

【0025】

実施例4

非水電解液に添加するセルロース誘導体としてヒドロキシエチルセルロースを用い、0.1重量%の割合で溶解させたこと以外は実施例1と同様にしてリチウムイオンコイン型電池を作製した。

【0026】

実施例5

非水電解液に添加するセルロース誘導体としてヒドロキシエチルセルロースを用い、3重量%の割合で溶解させたこと以外は実施例1と同様にしてリチウムイオンコイン型電池を作製した。

【0027】

比較例1

非水電解液に添加剤を加えず、それ以外は実施例1と同様にしてリチウムイオンコイン型電池を作製した。

【0028】

比較例2

非水電解液に添加するセルロース誘導体としてヒドロキシエチルセルロースを用い、5重量%の割合で溶解させたこと以外は実施例1と同様にしてリチウムイオンコイン型電池

10

20

30

40

50

を作製した。

【0029】

上述した実施例1～5と比較例1～2の非水電解質二次電池について、充電電流1mA、終止電圧4.2Vまでの定電流充電を行い、つぎに、放電電流3mA、終止電圧2.5Vまでの定電流放電を行い、充放電のテストを行った。また、充電状態にて85、10日間保存後の容量、保存後の回復容量を測定した。その結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

	初期容量 mAh	保存後容量 mAh	保存後回復容量 mAh
実施例1	60	55	57
実施例2	60	55	57
実施例3	60	56	58
実施例4	60	52	55
実施例5	60	53	56
比較例1	60	45	50
比較例2	55	45	51

10

20

【0031】

表1より、本実施例は保存後の容量、保存後の回復容量が優れていることが分かる。これはセルロース誘導体を非水電解液中に溶解させた場合、高温、特に60以上でセルロースと非水電解液がゲル化し、導電率が低下することにより副反応が抑制され、保存、回復特性が向上するためと推測される。

【0032】

一方、比較例2の結果に示されるように過大な量のセルロース誘導体（ヒドロキシエチルセルロース）を添加すると初期容量、保存後の容量、保存後の回復容量の低下が認められ、おのずと添加割合の最適な範囲があることが想定され、最適な効果を得るためには添加量の調整が必要であることは当然である。

30

【0033】

上述した実施例において1種類の炭素質材料を用いたが、これに限定するものではない。また、リチウム金属、リチウム合金、リチウム含有酸化物、その他のリチウム系の負極を有する電池にも適用することができる。さらに一次電池に本発明を適用しても効果は大きい。

【0034】

尚、本実施例ではコイン型非水電解質二次電池を作成して、本発明を検証したが、角形の電池、或いは渦巻き状の電極形態を有する電池等、他の形状の電池に用いてもよいことは当然である。

40

【0035】

【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、非水電解液にセルロース誘導体であるメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等を添加することにより、高温環境での保存後の容量、保存後の回復容量が増加し、自己放電率の小さな電池を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

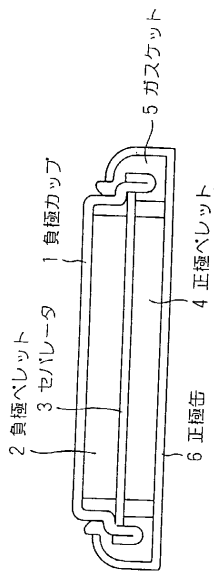
50

【図1】 本発明による非水電解質二次電池の断面図である。

【符号の説明】

1 ... 負極カップ、2 ... 負極ペレット、3 ... セパレータ、4 ... 正極ペレット、5 ... ガスケット、6 ... 正極缶

【図1】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H01M 10/40

H01M 6/16