(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3546566号
(P3546566)
(45)発行日　平成16年7月28日(2004.7.28)　(24)登録日　平成16年4月23日(2004.4.23)

(51)Int.Cl.[7]　F I
H01M 10/40　H01M 10/40　A

請求項の数 6　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平7-280679
(22)出願日　平成7年10月27日(1995.10.27)
(65)公開番号　特開平9-120837
(43)公開日　平成9年5月6日(1997.5.6)
審査請求日　平成14年8月15日(2002.8.15)

(73)特許権者　000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川６丁目７番３５号
(74)代理人　100067736
弁理士　小池　晃
(74)代理人　100086335
弁理士　田村　榮一
(74)代理人　100096677
弁理士　伊賀　誠司
(72)発明者　成瀬　義明
東京都品川区北品川６丁目７番３５号　ソニー株式会社内
(72)発明者　藤田　茂
東京都品川区北品川６丁目７番３５号　ソニー株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解液二次電池

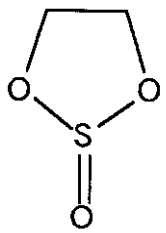
(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

リチウムをドープ・脱ドープすることが可能な炭素材料からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備える非水電解液二次電池において、

上記非水溶媒が、エチレンカーボネートと下記の化１で示されるグリコールサルファイトを含み、且つグリコールサルファイトの割合が０．０５容量％～１０容量％であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【化１】



【請求項２】

負極を構成する炭素材料の（００２）面の面間隔が０．３４０ｎｍ以下であることを特徴とする請求項１記載の非水電解液二次電池。

【請求項３】
正極が、リチウムと１種以上の遷移金属を含有する複合酸化物からなることを特徴とする請求項１記載の非水電解液二次電池。
【請求項４】
非水溶媒が鎖状エステルを含むことを特徴とする請求項１記載の非水電解液二次電池。
【請求項５】
鎖状エステルがジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートから選ばれた少なくとも１種であることを特徴とする請求項４記載の非水電解液二次電池。
【請求項６】
エチレンカーボネートの割合が１０容量％～５０容量％であることを特徴とする請求項１記載の非水電解液二次電池。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明が属する技術分野】
本発明は、非水電解液二次電池に関し、より詳しくは、特定の非水溶媒を使用することによりサイクル特性を向上させた非水電解液二次電池に関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年のカメラー体型ＶＴＲ、電話、ラップトップコンピューター等の電子機器の小型軽量化、ポータブル化に伴い、これら電子機器の供給電源となる二次電池に対しても軽量、かつ高容量であることがますます求められるようになっている。
【０００３】
二次電池としては、従来より用いられている鉛二次電池やニッケル・カドミウム二次電池、最近提案された非水電解液二次電池（リチウムイオン二次電池）が挙げられるが、なかでも非水電解液二次電池は、軽量で高エネルギー密度が得られる、高電圧が発生できる、安全性が高い、無公害である等の利点を有し、さらなる特性の改善を図るべく、活発に研究開発が進められている。
【０００４】
上記非水電解液二次電池は、基本的には、リチウムをドープ・脱ドープすることが可能な負極と、正極、及び非水溶媒に電解質としてリチウム塩が溶解されてなる非水電解液とを備えて構成される。
【０００５】
このうち、正極活物質としては、例えばリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。
【０００６】
また、負極活物質としては、リチウムをドープ・脱ドープすることが可能な炭素材料が挙げられる。炭素材料は、電池のサイクル特性を改善させられる負極材料として期待されており、なかでも特に黒鉛材料は、単位体積当たりのエネルギー密度を向上させられる材料として期待されている。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
ところで、以上のような非水電解液二次電池では、正極、負極の特性も勿論重要であるが、良好な特性を得るためには、リチウムイオンの移送を担う非水電解液の特性も重要である。
【０００８】
この非水電解液を構成する非水溶媒としては、通常、電解質の溶解能力の高い高誘電率溶媒と、電解質イオンの移送能力の高い低粘度溶媒が組み合わせて用いられる。例えば高誘電率溶媒となるプロピレンカーボネート（ＰＣ）と、低粘度溶媒となる１，２－ジメトキシメタン（ＤＭＥ）、２－メチルテトラヒドロフラン（２－ＭｅＴＨＦ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）、ジエチルカーボネート（Ｄ

ＥＣ）等を混合してなるＰＣ系電解液は、高い導電率が得られ、電池のサイクル特性を向上できる点から、従来より汎用されている。

【０００９】

しかしながら、ＰＣ系電解液は、これまでに提案されている他の溶媒よりは優れているものの、近年要求されている特性を非水電解液に付与するという観点から見ると、十分満足のいくものとは言えない。

【００１０】

また、黒鉛材料を負極として使用した非水電解液二次電池の場合は、プロピレンカーボネートを多く含む電解液を用いると、溶媒として使用しているプロピレンカーボネートが分解してしまうため、特性が悪化するという問題がある。

【００１１】

この点に関しては、プロピレンカーボネートの代わりにエチレンカーボネート（ＥＣ）等の分解しにくい溶媒を用いることによって、電解液の分解が抑制され、非水電解液二次電池として使用可能となることが、我々のこれまでの検討でもわかっている。

【００１２】

しかしながら、エチレンカーボネートを電解液用の溶媒として使用した非水電解液二次電池は、詳細な原因は不明であるが、サイクル特性が悪くなるという問題がある。

【００１３】

本発明は、このような従来技術の課題を解決しようとするものであり、エネルギー密度が高く、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【００１４】

【課題を解決するための手段】

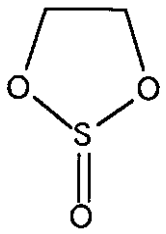
本発明者等は、上記目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、電解液用非水溶媒として、エチレンカーボネート（ＥＣ）とグリコールサルファイト（ＧＳ）を含み、特にＧＳを０．０５～１０容量％の割合で含む溶媒を使用することで、初期容量を向上し、サイクル特性をも向上させることができることを見いだし、この発明を完成させるに至った。

【００１５】

本発明は、このような知見に基づいて完成されたものであり、リチウムをドープ・脱ドープすることが可能な炭素材料からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備える非水電解液二次電池において、上記非水溶媒が、エチレンカーボネートと下記の化２で示されるグリコールサルファイトを含み、且つグリコールサルファイトの割合が０．０５容量％～１０容量％であることを特徴とするものである。

【００１６】

【化２】



【００１７】

本発明は、リチウムをドープ・脱ドープ可能な炭素材料よりなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備える非水電解液二次電池に適用される。

【００１８】

本発明では、このような非水電解液二次電池においてよく使用されるエチレンカーボネート（以下、単にＥＣという。）に、グリコールサルファイト（以下、単にＧＳという。）を混合して使用することとする。

【００１９】

ここで、ＧＳについては、非水電解液二次電池の電解液溶媒に用いることが提案されている（特開平６－３０２３３６号）が、我々の検討では、この例にあるようにＧＳを多量に含む溶媒を用いると、逆に特性が悪化することがわかっている。

【００２０】

本発明者らの検討では、ＧＳの混合比を適正な範囲（０．０５～１０容量％）とすることにより、混合しない場合と比較して初期容量を向上させられ、且つサイクル特性をも向上させられるようになることがわかった。

【００２１】

なお、非水溶媒としては、ＥＣとＧＳを混合して使用していればよく、ＥＣとＧＳのみで用いてもよいが、例えば低粘度溶媒である１，２－ジメトキシメタン（ＤＭＥ）、２－メチルテトラヒドロフラン（２－ＭｅＴＨＦ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル等の鎖状エステルと混合して用いることができる。なかでも、ＤＭＣ、ＭＥＣ、ＤＥＣ等の鎖状炭酸エステルとの混合がより好ましい。

【００２２】

また、上記の非水溶媒に溶解させる電解質は、特に限定されず、従来の非水電解液二次電池で用いられているものがいずれも使用できる。例えば$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$等が使用でき、このうち特に$LiPF_6$、$LiBF_4$を使用することが好ましい。

【００２３】

一方、上記非水電解液と組み合わせて用いられる正極、負極としては、やはり通常この種の非水電解液二次電池で用いられるものが使用される。

【００２４】

まず、正極活物質としては、電池容量を向上させ、エネルギー密度を高めるという点から、リチウムと１種以上の遷移金属を含有する複合酸化物を主体とする活物質を使用することが好ましい。例えば、Li_xMO_2（式中、Ｍは１種以上の遷移金属を表し、ｘは電池の充放電状態により異なり、通常０．０５≦ｘ≦１．１０である）で表されるものが適している。この場合、特に遷移金属Ｍとしては、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎの少なくとも１種であることが好ましい。ここで、遷移金属ＭがＭｎである場合、Li_xMnO_2、$Li_xMn_2O_4$のいずれも使用することができる。

【００２５】

次に、負極活物質としては、リチウムをドープ・脱ドープすることが可能な炭素材料を使用することとする。このうち特に、（００２）面の面間隔が０．３４０ｎｍ以下である炭素材料がより好ましい。さらに好ましくは、Ｃ軸方向の結晶子厚みが１６．０ｎｍ以上、ラマンスペクトルにおけるＧ値が２．５以上、真密度が２．１ｇ／m^3以上の結晶構造パラメーターを有する黒鉛材料である。

【００２６】

なお、ここでＧ値とは、ラマンスペクトルにおいて、炭素材料の黒鉛構造に由来するシグナル強度と非晶質構造に由来するシグナル強度との比を表すものであり、ミクロな結晶構造欠陥の指標となるものである。

【００２７】

なお、このような活物質から電極を形成するに際しては、公知の導電材や結着材等を添加することができる。

【００２８】

以上のような正極活物質、負極活物質は、電池形状に応じた各種形態で正極、負極となされる。

【００２９】

例えば、コイン型の電池の場合では、上記正極活物質を導電材、結着材と混練し、この混練物を円盤状に圧縮成型したものが正極として用いられ、上記負極活物質を結着材と混練し、この混練物をやはり円盤状に圧縮成型したものが負極として用いられる。ここで、活

物質と混練する結着材、導電材としては、従来公知のものがいずれも使用可能である。
【００３０】
なお、電池の形状は、コイン型に限らず、円筒型、角型、ボタン型等の種々の形状を採用することができ、大型、小型を問わない。この場合、正極、負極の態様をそれぞれの形状、大きさ等に応じて変更すればよい。
【００３１】
いずれにしても、本発明の非水電解液二次電池においては、非水電解液溶媒としてエチレンカーボネートとグリコールサルファイトを含む溶媒を用い、またグリコールサルファイトの量を適正な範囲に抑えているので、非水電解液二次電池の初期容量やサイクル特性が改善される。
【００３２】
【実施例】
以下、本発明を適用した実施例について、具体的な実験結果に基づいて説明する。
【００３３】
作製した電池の構造
後述の各実施例、比較例において作製した電池の構造を図１に示す。
【００３４】
この電池は、負極集電体９に負極活物質を塗布してなる負極１と、正極集電体１０に正極活物質を塗布してなる正極２とを、セパレーター３を介して巻回し、巻回体の上下に絶縁体４を載置した状態で電池缶５に収納してなるものである。
【００３５】
上記電池缶５には、電池蓋７が封口ガスケット６を介してかしめることによって取り付けられ、それぞれ負極リード１１及び正極リード１２を介して負極１あるいは正極２と電気的に接続され、電池の負極あるいは正極として機能するように構成されている。
【００３６】
負極１は以下のように作製した。
【００３７】
負極活物質である黒鉛粉末（ロンザ社製、商品名ＫＳ‐７５）を９０重量部、結着材となるポリフッ化ビニリデンを１０重量部の割合で混合して負極合剤を作製し、これをＮ－メチル－ピロリドンに分散させてスラリー状としたものを負極集電体９である厚さｌ０μｍの帯状の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成型し、負極１とした。
【００３８】
上記黒鉛粉末（商品名ＫＳ‐７５）は、（００２）面間隔が０．３３５８ｎｍ、Ｃ軸結晶子厚みが２５．４ｎｍ、ラマンスペクトルにおけるＧ値が８．８２、真密度が２．２３ｇ／m^3なる結晶構造パラメーターを有し、平均粒径が２８．４μｍである。
【００３９】
一方、正極２は以下のように作製した。
【００４０】
正極活物質には、炭酸リチウムと炭酸コバルトを０．５ｍｏｌ：１．０ｍｏｌの比で混合し、空気中で９００℃、５時間焼成して得た$LiCoO_2$を用い、これを９１重量部、導電剤としてグラファイトを６重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを３重量部の割合で混合して正極合剤を作製し、さらにＮ－メチル－２－ピロリドンに分散させてスラリー状としたものを正極集電体１０である厚さ２０μｍの帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成型し、正極２とした。
【００４１】
この帯状の正極２、負極１及び厚さ２５μｍの微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレーター３を順次積層し、これを渦巻き型に多数回巻回することにより巻回体を作製した。
【００４２】

次に、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶５の底部に絶縁体４を挿入し、上記巻回体を収納した。そして、負極の集電をとるために、ニッケル製の負極リード１１の一端を負極１に圧着し、他端を電池缶５に溶接した。また、正極の集電をとるためにアルミニウム製の正極リード１２の一端を正極２に取り付け、他端を電池電圧に応じて電流を遮断する電流遮断用薄板８を介して電池蓋７と電気的に接続した。

【００４３】

そして、この電池缶５の中に電解液を注入し、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット６を介して、電池缶５をかしめる事で電池蓋７を固定し、直径１８ｍｍ、高さ６５ｍｍの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【００４４】

実施例１～７、比較例１～３

下記の表１に示すような割合でＥＣ、ＧＳ、ＤＭＣを混合した混合溶媒に電解質として$LiPF_6$を１モル／ｌの濃度で溶解させて電解液を調製し、これを上述のようにして作製した円筒型非水電解液二次電池に注入した。

【００４５】

【表１】

	混合比率（%）		
	ＥＣ	ＧＳ	ＤＭＣ
実施例１	29.95	0.05	70
実施例２	29.9	0.1	70
実施例３	29.5	0.5	70
実施例４	29	1	70
実施例５	27	3	70
実施例６	25	5	70
実施例７	20	10	70
比較例１	30	0	70
比較例２	15	15	70
比較例３	10	20	70

【００４６】

電池特性の評価

実施例１～７及び比較例１～３の非水電解液二次電池について、次のようにサイクル特性を評価した。

【００４７】

先ず、２３℃で上限電圧を４．２Ｖに設定して１Ａで３時間定電流定電圧充電し、続いて０．７Ａの定電流で終止電圧２．７５Ｖまで放電を行って１サイクルとして、このような充放電を１００サイクル繰り返し、

１００サイクル目の容量／２サイクル目の容量×１００＝容量維持率（%）

としてサイクル特性を調べ、初期容量と容量維持率の結果を表２に示した。

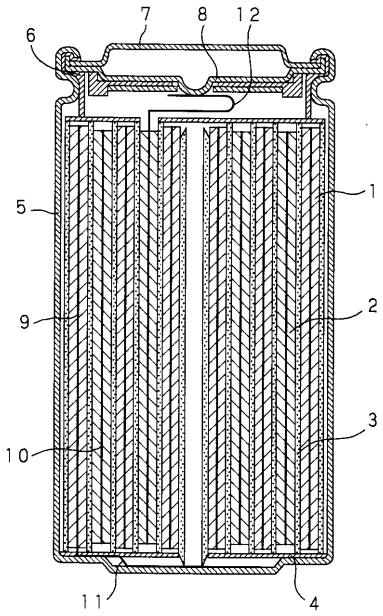
【００４８】

【表２】

	初期容量（ｍＡｈ）	容量維持率（％）
実施例１	1545	90.1
実施例２	1587	91.6
実施例３	1610	94.5
実施例４	1624	95.2
実施例５	1638	95.7
実施例６	1620	95.1
実施例７	1574	92.0
比較例１	1480	85.3
比較例２	1445	84.3
比較例３	1384	78.8

【００４９】
この結果から、ＧＳを混合していない比較例１と比較して、実施例１～７の非水電解液二次電池は、１００サイクル目の容量維持率が高く、優れたサイクル特性を示すことがわかった。
【００５０】
また、ＧＳを１０容量％より多い割合で混合した比較例２、３の非水電解液二次電池では、初期容量が低下し、サイクル特性も悪くなることがわかった。
【００５１】
これらの結果より、ＧＳを混合すると初期容量とサイクル特性を向上させることができるが、混合割合があまり多くなりすぎるとかえって特性が悪くなり、適正な範囲で混合することが重要であるとの結論を得るに至った。
【００５２】
【発明の効果】
以上の説明からも明らかなように、本発明の非水電解液二次電池は、電解液の非水溶媒としてエチレンカーボネートとグリコールサルファイトを含み、特にグリコールサルファイトを０．０５～１０容量％の割合で含むので、初期容量を確保しつつサイクル特性を大幅に改善することができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】作製した非水電解液二次電池の構成を示す概略断面図である。
【符号の説明】
１　負極
２　正極
３　セパレータ

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　小丸　篤雄
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下１－１　株式会社ソニー・エナジー・テック内

審査官　植前　充司

(56)参考文献　特開平０７－１２２２９５（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０９６８５１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３０２３３６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３１０１７２（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２１４５６６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２３５３０９（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１５２８７９（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－３１２１５９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
H01M 10/40