

(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2006-24412

(P2006-24412A)

(43) 公開日 平成18年1月26日(2006.1.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 A	5HO17
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 C	5HO29
HO 1 M 4/48 (2006.01)	HO 1 M 4/48	5HO50
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-200341 (P2004-200341)
 (22) 出願日 平成16年7月7日(2004.7.7)

(71) 出願人 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 100098785
 弁理士 藤島 洋一郎
 (72) 発明者 高木 良介
 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 井本 浩
 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 李 国▲華▼
 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

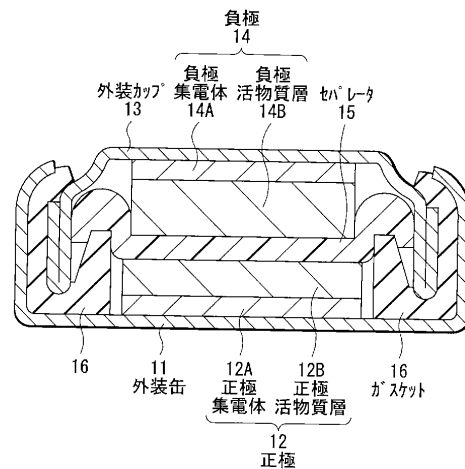
(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電効率を向上させ、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質層12Bは、組成比がLi_aM1_{1-b}M2_bX_cである物質を含む。M1はNi, Co, Mn, Fe, Cuの少なくとも1種、M2はM1以外の金属元素および半金属元素の少なくとも1種、XはO, S, N, Pの少なくとも1種であり、0 < a < 3.6, 0 < b < 1, 1 < c < 2である。この物質はLiとの電気化学的な酸化還元反応においてM1の価数がほぼ零まで還元されるものである。電解液には1,3-ジオキソランを含む。これにより、金属状態のM1と電解液との反応を抑制し、充放電効率を向上させることができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極および負極と共に電解液を備えた電池であって、

前記正極は、リチウム (Li) と第 1 元素と第 2 元素と第 3 元素とのうちの少なくとも第 1 元素と第 3 元素とを含む物質を含有し、

前記第 1 元素はニッケル (Ni), コバルト (Co), マンガン (Mn), 鉄 (Fe) および銅 (Cu) からなる群のうちの少なくとも 1 種よりなり、前記第 2 元素は第 1 元素以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種よりなり、前記第 3 元素は酸素 (O), 硫黄 (S), 窒素 (N) およびリン (P) からなる群のうちの少なくとも 1 種よりなり、

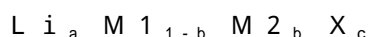
前記第 1 元素は、リチウムとの電気化学的な酸化還元反応において価数が 1 以下まで還元され、

前記電解液は、1, 3 - ジオキソランを含むことを特徴とする電池。

【請求項 2】

前記物質の組成比は化 1 に示した範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

(化 1)

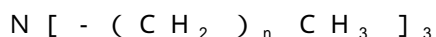


(式中、M1 は第 1 元素、M2 は第 2 元素、X は第 3 元素をそれぞれ表す。a, b および c はそれぞれ $0 < a < 3.6$ 、 $0 < b < 1$ 、 $1 < c < 2$ の範囲内の値である。)

【請求項 3】

前記電解液は、更に、化 2 に示した三級アミンを含むことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

(化 2)



(式中、n は 1 以上 3 以下の整数である。)

【請求項 4】

前記三級アミンの前記電解液における含有量は、0.1 質量% 以上 15 質量% 以下であることを特徴とする請求項 3 記載の電池。

【請求項 5】

前記電解液における電解質塩の含有量は、0.6 mol/kg 以上 1.4 mol/kg 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 6】

前記正極は、前記物質を含む正極活物質層と、この正極活物質層が設けられた正極集電体とを有し、

この正極集電体のうち前記正極活物質層が設けられている面は粗面処理されていることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 7】

前記正極集電体のうち前記正極活物質層が設けられている面の表面粗さは、1 μm 以上 50 μm 以下であることを特徴とする請求項 6 記載の電池。

【請求項 8】

前記正極集電体のうち前記正極活物質層が設けられている面は、銅よりなることを特徴とする請求項 6 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム (Li) との電気化学的な酸化還元反応において金属元素の価数が 1 以下まで還元される物質を正極に用いた電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

近年の携帯用電子機器の発展、進歩は目覚しく、これに用いられる電池に対する小型化、軽量化および高容量化の要求が急激に増してきている。このような要求に応える電池としては、例えばリチウム二次電池がある。リチウム二次電池は、他の電池に比べて高容量を得ることができるが、更なる改善が望まれており、その1つに正極材料の開発がある。

【0003】

リチウム二次電池の正極材料としては、例えば、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Ni_2O_3 、 CoFe_2O_4 、リン化コバルト、窒化コバルト、バナジン酸マンガン、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ または $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ などのカルコゲナイト型のものがある(例えば、特許文献1参照)。このカルコゲナイト型の材料の中には、古くから非常に大きな容量を有するものがあることが知られていた(例えば、非特許文献1参照)。しかし、従来は、リチウムが吸蔵される際に、金属元素の価数変化を小さくして結晶構造を保つように制御しており、その容量は非常に小さいものに留まっていた。カルコゲナイト型の材料はサイクル特性が悪く、大きな容量は不可逆な反応によるものと考えられていたからである。

10

【0004】

これに対して、タラスコン(Tarascon)氏らは、カルコゲナイト型の材料をナノサイズに加工して特殊な電極構造とすることにより、リチウムを吸蔵する際に結晶構造が壊れるもの、すなわちリチウムをインターカレート(結晶内に取り込む)することができない材料でも、金属元素を酸化数がほぼ零になるまで還元させてサイクルさせていることを見出し、カルコゲナイト型の材料の大きな容量は不可逆な反応によるものではないことを証明した。

20

【0005】

これにより、カルコゲナイト型の材料の研究が進み、近年では、ナノサイズに加工しなくても、また特殊な電極構造としなくても、サイクル特性は悪いものの可逆性を持つことが確認されている。例えば、非特許文献2~4には CoO 、 FeO 、 CuO および NiO について報告がされており、非特許文献5には Cu_3N について報告がされており、非特許文献6には CuP_2 および $\text{Li}_{1.75}\text{Cu}_{1.25}\text{P}_2$ について報告がされており、非特許文献7には FeP_2 について報告がされており、非特許文献8には Mn_3O_4 について報告がされており、非特許文献9には NiS について報告がされており、特許文献2には FeS について報告がされている。これらカルコゲナイト型の材料は、今後の研究により1600Wh/lもの容量を与えると予想されており、将来の電池に必要な材料と考えられている。

30

【特許文献1】特開2003-77544号公報

【特許文献2】特許第3447187号公報

【非特許文献1】エム・エム・サッカレー(M.M.Thackeray)、ダブル・アイ・エフ・デビッド(W.I.F.David)、ジェイ・ビー・グッドイナフ(J.B.Goodenough)、“マツト・レス・ブル(Mat. Res. Bull.)”、1982年、17号、p.785

【非特許文献2】ジェイ・エム・タラスコン他(J.-M. Tarascon et.al.)、“ジャーナル オブ パワー ソーセス(Journal of Power Sources)”、2001年、235号、p.97-98

【非特許文献3】ジェイ・エム・タラスコン他(J.-M. Tarascon et.al.)、“ジャーナル オブ ザ エレクトロケミカル ソサイエティ(Journal of The Electrochemical Society)”、2001年、148(4)号、p.A285-A292

40

【非特許文献4】ジェイ・エム・タラスコン他(J.-M. Tarascon et.al.)、“ジャーナル オブ ザ エレクトロケミカル ソサイエティ(Journal of The Electrochemical Society)”、2001年、149(5)号、p.A627-A634

【非特許文献5】ジェイ・エム・タラスコン他(J.-M. Tarascon et.al.)、“ジャーナル オブ ザ エレクトロケミカル ソサイエティ(Journal of The Electrochemical Society)”、2003年、150(9)号、p.A1273-A1280

【非特許文献6】ケワン*(Ke Wang*)、ジュンヤン(Jun Yang)、ジンジャインシー(Jingying Xie)バオフェンワン(Baofeng Wang)、ゾンシェンウエン(Zhongsheng

50

Wen)、 “ エレクトロケミストリー コミュニケーションズ(Electrochemistry Communications) ”、 2003年、 5巻、 p . 480

【非特許文献7】ディー・シー・シー・シルバ(D.C.C.Silva)、オー・クロスニアー(O. Crosnier)、ジー・オウブラード(G. Ouvrard)、ジェイ・グリーダン(J. Greedan)、エイ・サファ・セファット(A. Safa-Sefat)、エル・エフ・ナザラ.(L. F. Nazara.)、 “ エレクトロケミカル アンド ソリッド - ステイト レターズ(Electrochemical and Solid-State Letters) ”、 2003年、 6(8)号、 p . A162 - A165

【非特許文献8】エム・エム・サッカレー(M.M.Thackeray)、ダブル・アイ・エフ・デビッド(W.I.F.David)、ピー・ジー・ブルース(P.G.Bruce)、ジェイ・ビー・グッドイナフ(J.B.Goodenough)、 “ マット・レス・ブル(Mat. Res. Bull.) ”、 1983年、 18号、 p . 461 10

【非特許文献9】 “ ジェイ・アロイズ アンド コンパウンズ(J. Alloys and Compounds) ” 2003年、 351巻、 p . 273

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、これらの材料を電極に用いた場合、充放電効率、特に初期の充放電効率が悪く、サイクル劣化が激しいという問題があった。

【0007】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、充放電効率を向上させ、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる電池を提供することにある。 20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明による電池は、正極および負極と共に電解液を備えたものであって、正極は、リチウムと第1元素と第2元素と第3元素とのうちの少なくとも第1元素と第3元素とを含む物質を含有し、第1元素はニッケル(Ni)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)および銅(Cu)からなる群のうちの少なくとも1種よりなり、第2元素は第1元素以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種よりなり、第3元素は酸素(O)、硫黄(S)、窒素(N)およびリン(P)からなる群のうちの少なくとも1種よりなり、第1元素は、リチウムとの電気化学的な酸化還元反応において価数が1以下まで還元され、電解液は、1,3-ジオキソランを含むものである。 30

【発明の効果】

【0009】

本発明の電池によれば、電解液に1,3-ジオキソランを含むようにしたので、正極に上述したような物質を用いても、充放電効率を向上させることができ、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。

【0010】

特に、電解液に更に三級アミンを含むようにすれば、または電解液における電解質塩の含有量を0.6mol/kg以上1.4mol/kg以下とするようにすれば、または正極集電体のうち正極活物質層が設けられている面を粗面処理するようにすれば、より高い効果を得ることができる。 40

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0012】

図1は、本発明の一実施の形態に係る二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池はいわゆるコイン型といわれるものであり、外装缶11内に収容された円板状の正極12と、外装カップ13内に収容された円板状の負極14とが、セパレータ15を介して積層されたものである。セパレータ15には液状の電解質である電解液が含浸されており、外装缶11および外装カップ13の周縁部はガスケット16を介してかしめられること 50

により密閉されている。外装缶 1 1 および外装カップ 1 3 は、例えば、ステンレスあるいはアルミニウム (A 1) などの金属によりそれぞれ構成されている。

【 0 0 1 3 】

正極 1 2 は、例えば、正極集電体 1 2 A と、正極集電体 1 2 A に設けられた正極活物質層 1 2 B とを有している。

【 0 0 1 4 】

正極集電体 1 2 A は、例えば、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔あるいはアルミニウム箔などの金属箔により構成されている。中でも銅箔を用いるようにすれば、充放電効率を向上させることができるので好ましい。なお、正極集電体 1 2 A を銅箔により構成するのではなく、他の金属箔の表面に銅の被膜を形成し、正極活物質層 1 2 B が設けられている面を銅により構成するようにしても、同様の効果を得ることができるので好ましい。

10

【 0 0 1 5 】

また、正極集電体 1 2 A のうち正極活物質層 1 2 B が設けられている面は、粗面処理がされていることが好ましく、その表面粗さは、J I S 規格 B 0 6 0 1 に規定される算術平均粗さ R a で 0 . 5 μ m 以上 5 0 μ m 以下の範囲内が好ましく、1 μ m 以上 5 0 μ m 以下の範囲内であればより好ましい。充放電効率をより向上させることができるからである。粗面加工は、例えば、電解めっき処理あるいは化学めっき処理などの化学的方法、またはサンドブラスト処理などの物理的研磨処理により行われる。

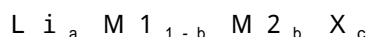
【 0 0 1 6 】

正極活物質層 1 2 B は、例えば、正極活物質として、リチウムと第 1 元素 M 1 と第 2 元素 M 2 と第 3 元素 X とのうちの少なくとも第 1 元素 M 1 と第 3 元素 X とを含み、それらの組成比が例えば化 1 に示した範囲内である物質を含有している。

20

【 0 0 1 7 】

(化 1)



(式中、M 1 は第 1 元素を表し、ニッケル、コバルト、マンガン、鉄および銅からなる群のうちの少なくとも 1 種よりなる。M 2 は第 2 元素を表し、第 1 元素 M 1 以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種よりなる。X は第 3 元素を表し、酸素、硫黄、窒素およびリンからなる群のうちの少なくとも 1 種よりなる。a, b および c はモル比であり、それぞれ $0 < a < 3.6$ 、 $0 < b < 1$ 、 $1 < c < 2$ の範囲内の値である。)

30

【 0 0 1 8 】

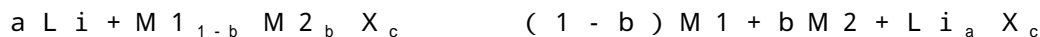
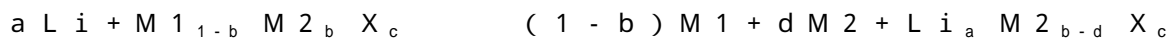
この物質は、リチウムとの電気化学的な酸化還元反応において第 1 元素 M 1 の価数が 1 以下、ほぼ零まで還元され、金属状態の第 1 元素 M 1 が存在するものである。第 2 元素 M 2 は、第 1 元素 M 1 と同様に、リチウムとの電気化学的な酸化還元反応において価数が 1 以下、ほぼ零まで還元されるものもあるが、種類および第 1 元素 M 1 との組み合わせにより、反応に寄与せず価数が変化しないものもある。

【 0 0 1 9 】

すなわち、この物質は、例えば化 2 に示したような反応機構を有している。なお、化 2 は、第 1 元素 M 1 が酸化された状態 (左側) と、還元された状態 (右側) とを代表して示したものであり、その反応の途中においては他の形態を示す場合もある。

40

(化 2)



(式中、d は $0 < d < b$ の範囲内の値である。)

【 0 0 2 0 】

よって、この物質はリチウムを含まない場合には第 1 元素 M 1 と第 3 元素 X との化合物、または第 1 元素 M 1 と第 2 元素 M 2 と第 3 元素 X との化合物として存在する。また、リチウムを含む場合には、リチウムと第 3 元素 X との化合物相またはリチウムと第 2 元素 M 2 と第 3 元素 X との化合物相と、第 1 元素 M 1 の金属相とが混在した状態となっており、

50

第2元素M2の金属相が存在する場合もある。更に、反応の途中においては、第1元素M1と第3元素Xとの化合物相、第1元素M1と第2元素M2と第3元素Xとの化合物相、リチウムと第1元素M1と第3元素Xとの化合物相、またはリチウムと第1元素M1と第2元素M2と第3元素Xとの化合物相が混在している場合もある。

【0021】

但し、第1元素M1の金属相および第2元素M2の金属相の大きさは非常に小さく数nm程度である考えられており、各相を明確に区別することは難しいので、リチウムを含む場合、リチウムと第1元素M1と第3元素Xとの化合物またはリチウムと第1元素M1と第2元素M2と第3元素Xとの化合物と見ることにもできる。

【0022】

このような物質は、例えば非特許文献1～9および特許文献2に挙げたように従来より知られており、 CoO 、 FeO 、 CuO 、 NiO 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 Li_2CoO 、 Cu_3N 、 CuP_2 、 $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{1.25}\text{P}_2$ 、 FeP_2 、 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{MnO}_8$ 、 LiNiVO_4 、 Co_2SnO_4 、 FeS 、 Mn_3O_4 あるいはNiSなどが代表的なものである。なお、第3元素Xの組成比cは、リチウム、第1元素M1または第2元素M2と化合物を形成する場合の化学量論組成に限るものではなく、化学量論組成からずれていてもよい。

【0023】

また、正極活物質層12Bは、必要に応じて、カーボンブラックあるいはグラファイトなどの導電剤およびポリフッ化ビニリデンなどのバインダを共に含んでおり、更に他の正極活物質を含んでいてもよい。

【0024】

負極14は、例えば、負極集電体14Aと、負極集電体14Aに設けられた負極活物質層14Bとを有している。負極集電体14Aは、例えば、銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

【0025】

負極活物質層14Bは、例えば、負極活物質として、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料、リチウム金属、あるいはリチウム合金のうちのいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて、ポリフッ化ビニリデンなどのバインダと共に構成されている。リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、例えば、炭素材料、金属化合物、スズ、スズ合金、ケイ素、ケイ素合金あるいは導電性ポリマが挙げられ、これらのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。炭素材料としては、黒鉛、難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化性炭素などが挙げられ、金属化合物としてはスピネル構造を有するリチウムチタン複合酸化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、酸化タングステン(WO_2)、酸化ニオブ(Nb_2O_5)あるいは酸化スズ(SnO)などの酸化物が挙げられ、導電性ポリマとしてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。中でも、炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。

【0026】

セパレータ15は、正極12と負極14とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータ15は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどよりなる合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜により構成されており、これらの2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていても良い。

【0027】

電解液は、溶媒に電解質塩を溶解させたものであり、電解質塩が電離することによりイオン伝導性を示すようになっている。溶媒としては、1,3-ジオキソランを含むことが好ましい。この二次電池では、正極12が還元時に金属状態の第1元素M1を含んでおり、非常に酸化されやすい状態となっているので、耐還元性に優れた1,3-ジオキソランを用いることにより、副反応を抑制し、充放電効率を向上させることができると考えられ

10

20

30

40

50

るからである。溶媒には 1, 3 - ジオキソランを単独で用いてもよいが、他の 1 種または 2 種以上の溶媒と混合して用いてもよい。

【0028】

他の溶媒としては、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ブチレン、炭酸ビニレン、
-ブチロラクトン、スルホラン、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン
、2 - メチルテトラヒドロフラン、3 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン、プロピオン酸メ
チル、酪酸メチル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、あるいは N - メチル
ホルムアニリドなどの非水溶媒が挙げられる。

【0029】

中でも、25 における粘度が 1.2 mPa・s 以下の低粘度溶媒を混合して用いること
10
が好ましい。イオン伝導性を向上させることができるからである。このような低粘度溶
媒としては、例えば、1, 2 - ジメトキシエタンあるいは 1, 2 - ジエトキシエタンなど
の鎖状エーテル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルあるいは炭酸ジプロピルなどの鎖状炭酸エ
ステル、または N - メチルホルムアニリドが挙げられる。

【0030】

電解質塩としては、六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆)、過塩素酸リチウム (Li
ClO₄)、六フッ化ヒ酸リチウム (LiAsF₆)、四フッ化ホウ素リチウム (LiBF₄)、
トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF₃SO₃) あるいはビス(ト
リフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム (LiN(CF₃SO₂)₂) などのリチ
ウム塩が挙げられる。電解質塩はいずれか 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合し
20
て用いてもよい。

【0031】

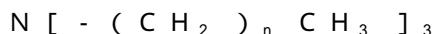
電解液における電解質塩の含有量は、0.6 mol/kg 以上 1.4 mol/kg 以下
であることが好ましい。電解質塩の含有量がこれよりも多いと正極 1 2 において金属状態
の第 1 元素 M 1 が酸化されやすくなり、充放電効率が低下してしまうからであり、含有量
がこれよりも少ないと、イオン伝導性が低くなり、抵抗が増して、充放電効率およびサイ
クル特性が低下してしまうからである。

【0032】

電解液は、更に、添加剤として化 3 に示した三級アミンを含むことが好ましい。正極 1
2 における金属状態の第 1 元素 M 1 の酸化をより抑制することができ、高温保存特性を向
30
上させることができるからである。この三級アミンの電解液における含有量は、0.1 質
量% 以上 15 質量% 以下の範囲内であることが好ましい。この範囲において高い効果を得
ることができるからである。

【0033】

(化 3)



(式中、n は 1 以上 3 以下の整数である。)

【0034】

この二次電池は、例えば次のようにして製造することができる。

【0035】

まず、例えば、正極活物質と、必要に応じて導電剤およびバインダとを混合して正極合
40
剤を調製し、N - メチル - 2 - ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状としたのち
、正極集電体 1 2 A に塗布して溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型して
正極活物質層 1 2 B を形成し、正極 1 2 とする。

【0036】

次いで、例えば、負極活物質と、必要に応じてバインダとを混合して負極合剤を調製し
、N - メチル - 2 - ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状としたのち、負極集電
体 1 4 A に塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型して負極活物質層
1 4 B を形成し、負極 1 4 とする。また例えば、負極集電体 1 4 A に蒸着あるいはめっき
などにより負極活物質層 1 4 B を形成し、負極 1 4 とする。

10

20

30

40

50

【0037】

続いて、外装カップ13の中央部に負極14およびセパレータ15をこの順に置き、セパレータ15の上から電解液を注ぎ、正極12を入れた外装缶11を被せてガasket16を介してかしめる。これにより、図1に示した二次電池が形成される。

【0038】

この二次電池では、放電を行うと、例えば、負極14からリチウムイオンが離脱するかまたはリチウム金属がリチウムイオンとなって溶出し、電解液を介して正極活物質層12Bと反応する。充電を行うと、例えば、正極活物質層12Bからリチウムイオンが離脱し、電解液を介して負極14に吸蔵されるかまたはリチウム金属となって析出する。その際、正極活物質層12Bでは、上述した物質においてリチウムとの酸化還元反応が起こり、完全放電時には第1元素M1の価数が1以下のほぼ零まで還元されて、金属状態の第1元素M1が存在する。本実施の形態では、電解液に1,3-ジオキソランを用いているので、電解液と金属状態の第1元素M1との反応が抑制される。

10

【0039】

このように本実施の形態によれば、電解液に1,3-ジオキソランを含むようにしたので、正極12に上述したような物質を用いても、金属状態の第1元素M1と電解液との反応を抑制することができ、充放電効率を向上させることができる。よって、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。

【0040】

特に、電解液に更に化3に示した三級アミンを含むようにすれば、金属状態の第1元素M1と電解液との反応をより抑制することができ、高温保存特性を向上させることができる。

20

【0041】

また、電解液における電解質塩の含有量を0.6mol/kg以上1.4mol/kg以下の範囲内とするようにすれば、高いイオン伝導性を得ることができると共に、金属状態の第1元素M1と電解液との反応を抑制することができ、充放電効率をより向上させることができる。

【0042】

更に、正極集電体12Aのうち正極活物質層12Bが設けられている面を粗面処理するようにすれば、または正極集電体12Aのうち正極活物質層12Bが設けられている面を銅により構成するようにすれば、充放電効率をより向上させることができる。

30

【実施例】

【0043】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0044】

(実施例1-1~1-6)

図1に示したようなコイン型の電池を作製した。まず、正極活物質として市販の Co_3O_4 粉末(アルドリッチ(Aldrich)社製)を用い、この Co_3O_4 粉末と、バインダであるポリフッ化ビニリデンとを、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンを用いて混合し、ペースト状の正極合剤とした。 Co_3O_4 粉末とバインダとの割合は、質量比で Co_3O_4 : バインダ = 9 : 1とした。次いで、この正極合剤を電解銅箔よりなる正極集電体12Aに塗布し、乾燥させて正極活物質層12Bを形成し、直径16mmの円板状に打ち抜いて正極12とした。

40

【0045】

また、リチウム金属板を直径15mmの円板状に打ち抜いて負極14とした。次いで、外装カップ13に負極14およびセパレータ15を置き、セパレータ15の上から電解液を注ぎ、正極12を入れた外装缶11を被せてガasket16を介してかしめた。電解液には、溶媒に電解質塩として LiPF_6 を1mol/kgの含有量で溶解させたものを用いた。その際、実施例1-1~1-6で溶媒の組成を表1に示したように変化させた。具体的には、実施例1-1~1-5では1,3-ジオキソラン(DOL)と、炭酸エチレン

50

(EC), 炭酸プロピレン(PC), 炭酸ジメチル(DMC), 炭酸ジエチル(DEC) またはジメトキシエタン(DME)とを1:1の質量比で混合したものを、実施例1-6では1,3-ジオキソランのみを用いた。

【0046】

作製した実施例1-1~1-6の二次電池について、充放電試験を行い、3サイクル目の放電容量を調べた。充放電は、23において、 1.0 mA/cm^2 の定電流で電池電圧が0.9Vに達するまで定電流放電を行い、次いで、 1.0 mA/cm^2 の定電流で電池電圧が3.0に達するまで定電流充電を行ったのち、3.0Vの定電圧で電流が 0.1 mA/cm^2 以下となるまで定電圧充電を行った。その結果を表1に示す。

【0047】

10

【表1】

	LiPF ₆ 含有量 (mol/kg)	溶媒(質量%)						放電容量 (3サイクル目) (mAh/g)
		DOL	EC	PC	DMC	DEC	DME	
実施例 1-1	1	50	50	—	—	—	—	594
実施例 1-2	1	50	—	50	—	—	—	563
実施例 1-3	1	50	—	—	50	—	—	612
実施例 1-4	1	50	—	—	—	50	—	606
実施例 1-5	1	50	—	—	—	—	50	645
実施例 1-6	1	100	—	—	—	—	—	612
比較例 1-1	1	—	50	—	50	—	—	450
比較例 1-2	1	—	50	—	—	50	—	432
比較例 1-3	1	—	50	—	—	—	50	427
比較例 1-4	1	—	—	50	50	—	—	425
比較例 1-5	1	—	—	50	—	50	—	465
比較例 1-6	1	—	—	50	—	—	50	440

20

30

【0048】

実施例1-1~1-6に対する比較例1-1~1-6として、溶媒の組成を表1に示したように変えて1,3-ジオキソランを用いなかったことを除き、他は実施例1-1~1-6と同様にして二次電池を作製し、同様にして3サイクル目の放電容量を求めた。具体的には、炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンと、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルまたはジメトキシエタンとを1:1の質量比で混合した混合溶媒を用いた。その結果も表1に合わせ示す。

40

【0049】

表1に示したように、電解液に1,3-ジオキソランを用いた実施例1-1~1-6によれば、1,3-ジオキソランを含まない比較例1-1~1-6に比べて、高い放電容量が得られた。すなわち、電解液に1,3-ジオキソランを含むようにすれば、放電容量を向上させることができることが分かった。

【0050】

(実施例2-1~2-4)

LiPF₆の含有量を 0.5 mol/kg 、 0.6 mol/kg 、 1.4 mol/kg 、または 1.5 mol/kg と変化させたことを除き、他は実施例1-5と同様にして二次電池を作製し、放電容量を評価した。得られた結果を実施例1-5の結果と共に表2に

50

示す。

【0051】

【表2】

	LiPF ₆ 含有量 (mol/kg)	溶媒(質量%)		放電容量 (3サイクル目) (mAh/g)
		DOL	DME	
実施例 2-1	0.5	50	50	496
実施例 2-2	0.6	50	50	582
実施例 1-5	1	50	50	645
実施例 2-3	1.4	50	50	623
実施例 2-4	1.5	50	50	326

10

【0052】

表2に示したように、電解質塩の含有量を増加させると、放電容量は向上して極大値を示したのち低下する傾向が見られた。すなわち、電解質塩の含有量は0.6mol/kg以上1.4mol/kg以下とすることが好ましいことが分かった。

20

【0053】

(実施例 3-1~3-7, 4-1~4-7)

電解液に三級アミンのトリエチルアミン(TEA)またはトリブチルアミン(TBA)を添加したことを除き、他は実施例1-5と同様にして二次電池を作製した。トリエチルアミンまたはトリブチルアミンの電解液における含有量は、実施例3-1~3-7, 4-1~4-7で、0.05質量%、0.1質量%、1質量%、5質量%、10質量%、15質量%または16質量%と変化させた。

【0054】

作製した実施例3-1~3-7, 4-1~4-7の二次電池について、3サイクル目の放電容量および高温保存後の放電容量を評価した。3サイクル目の放電容量については実施例1-5と同様に評価し、高温保存後の放電容量については充電状態の二次電池を60の恒温槽中に7日間保存したのち、上述した条件で放電を行ったときの放電容量を評価した。また、実施例1-5の二次電池についても同様にして高温保存後の放電容量を評価した。得られた結果を表3, 4に示す。

30

【0055】

【表 3】

	LiPF ₆ 含有量 (mol/kg)	溶媒(質量%)		三級アミン		放電容量 (mAh/g)	
		DOL	DME	種類	含有量 (質量%)	3サイクル目	高温保存後
実施例 1-5	1	50	50	—	—	645	20
実施例 3-1	1	50	50	TEA	0.05	612	27
実施例 3-2	1	50	50	TEA	0.1	628	287
実施例 3-3	1	50	50	TEA	1	642	592
実施例 3-4	1	50	50	TEA	5	658	621
実施例 3-5	1	50	50	TEA	10	652	618
実施例 3-6	1	50	50	TEA	15	598	541
実施例 3-7	1	50	50	TEA	16	421	418

10

【0056】

20

【表 4】

	LiPF ₆ 含有量 (mol/kg)	溶媒(質量%)		三級アミン		放電容量 (mAh/g)	
		DOL	DME	種類	含有量 (質量%)	3サイクル目	高温保存後
実施例 1-5	1	50	50	—	—	645	20
実施例 4-1	1	50	50	TBA	0.05	648	51
実施例 4-2	1	50	50	TBA	0.1	652	283
実施例 4-3	1	50	50	TBA	1	663	606
実施例 4-4	1	50	50	TBA	5	662	638
実施例 4-5	1	50	50	TBA	10	660	642
実施例 4-6	1	50	50	TBA	15	552	550
実施例 4-7	1	50	50	TBA	16	432	433

30

【0057】

40

表 3, 4 に示したように、三級アミンを添加した実施例 3 - 1 ~ 3 - 7, 4 - 1 ~ 4 - 7 によれば、添加していない実施例 1 - 5 に比べて、高温保存特性を向上させることができた。また、三級アミンの含有量を増加させると、放電容量は 3 サイクル目も高温保存後も共に向上して極大値を示したのち低下する傾向が見られた。更に、トリエチルアミンを添加した実施例 3 - 1 ~ 3 - 7 よりもトリブチルアミンを添加した実施例 4 - 1 ~ 4 - 7 の方が、より高い値を得ることができた。

【0058】

すなわち、電解液に更に三級アミンを含むようにすれば、高温保存特性を向上させることができ、その含有量は 0.1 重量% 以上 15 重量% 以下とすることが好ましいことが分かった。また、トリエチルアミンよりもトリブチルアミンの方がより高い効果を得られる

50

ことも分かった。

【0059】

(実施例5-1~5-5)

正極集電体12Aとして、電解銅箔に代えて粗面処理した電解粗面銅箔を用いたことを除き、他は実施例1-5と同様にして二次電池を作製した。正極集電体12Aの表面粗さRaは、表5に示したように、実施例5-1~5-5で0.5 μ m、1 μ m、15 μ m、50 μ m、または55 μ mと変化させた。作製した実施例5-1~5-5および実施例1-5の二次電池について、上述した条件で充放電試験を行い、10サイクル目の放電容量を調べた。得られた結果を表5に示す。

【0060】

【表5】

	LiPF ₆ 含有量 (mol/kg)	溶媒(質量%)		正極集電体			10サイクル目 の放電容量 (mAh/g)
		DOL	DME	材質	Ra(μ m)	形状	
実施例1-5	1	50	50	Cu	—	電解箔	456
実施例5-1	1	50	50	Cu	0.5	電解粗面箔	497
実施例5-2	1	50	50	Cu	1	電解粗面箔	630
実施例5-3	1	50	50	Cu	15	電解粗面箔	639
実施例5-4	1	50	50	Cu	50	電解粗面箔	648
実施例5-5	1	50	50	Cu	55	電解粗面箔	471

【0061】

表5に示したように、正極集電体12Aの表面粗さRaを大きくすると、放電容量は向上して極大値を示したのち低下する傾向が見られた。すなわち、正極集電体12Aを粗面処理するようにすれば放電容量を向上させることができ、表面粗さRaを0.5 μ m以上50 μ m以下、更には1 μ m以上50 μ m以下とすればより好ましいことが分かった。

【0062】

(実施例6-1~6-6)

正極集電体12Aとして、電解銅箔に代えて、圧延ニッケル箔または粗面処理した圧延粗面ニッケル箔を用いたことを除き、他は実施例1-5と同様にして二次電池を作製した。正極集電体12Aの表面粗さRaは、表6に示したように、実施例6-2~6-6で0.5 μ m、1 μ m、15 μ m、50 μ m、または55 μ mと変化させた。作製した実施例6-1~6-6の二次電池についても、上述した条件で充放電試験を行い、10サイクル目の放電容量を調べた。得られた結果を表6に示す。

【0063】

10

20

30

【表 6】

	LiPF ₆ 含有量 (mol/kg)	溶媒(質量%)		正極集電体			10サイクル目 の放電容量 (mAh/g)
		DOL	DME	材質	Ra(μm)	形状	
実施例 6-1	1	50	50	Ni	—	圧延箔	396
実施例 6-2	1	50	50	Ni	0.5	圧延粗面箔	469
実施例 6-3	1	50	50	Ni	1	圧延粗面箔	582
実施例 6-4	1	50	50	Ni	15	圧延粗面箔	630
実施例 6-5	1	50	50	Ni	50	圧延粗面箔	542
実施例 6-6	1	50	50	Ni	55	圧延粗面箔	421

10

【0064】

表 6 に示したように、実施例 5 - 1 ~ 5 - 5 と同様に、正極集電体 1 2 A の表面粗さ R a を大きくすると放電容量は向上して極大値を示したのち低下する傾向が見られた。また、表 6 と表 5 とを比較すれば分かるように、ニッケル箔を用いた実施例 6 - 1 ~ 6 - 6 よりも銅箔を用いた実施例 1 - 5 , 5 - 1 ~ 5 - 5 の方が大きな放電容量が得られた。すな

20

【0065】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、電解液をそのまま用いる場合について説明したが、電解液を高分子化合物などの保持体に保持させて、いわゆるゲル状とするようにしてもよい。

【0066】

また、上記実施の形態および実施例では、コイン型の二次電池を具体的に挙げて説明したが、本発明は他の構造を有する円筒型や、ボタン型あるいは角型など他の形状を有する二次電池、または巻回構造などの他の構造を有する二次電池についても同様に適用すること

30

【図面の簡単な説明】

【0067】

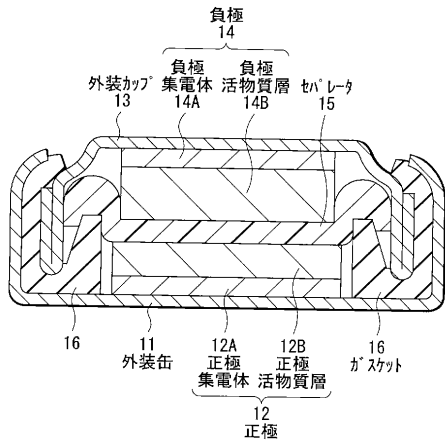
【図 1】本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【符号の説明】

【0068】

1 1 ... 外装缶、1 2 ... 正極、1 2 A ... 正極集電体、1 2 B ... 正極活物質層、1 3 ... 外装カップ、1 4 ... 負極、1 4 A ... 負極集電体、1 4 B ... 負極活物質層、1 5 ... セパレータ、1 6 ... ガスケット。

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 堀内 博志

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

Fターム(参考) 5H017 AA03 CC01 DD01 EE01 HH01 HH03 HH06
5H029 AJ03 AJ05 AK01 AK02 AK03 AK05 AL01 AL02 AL03 AL06
AL07 AL11 AL12 AL16 AL18 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
CJ25 DJ07 EJ01 HJ01 HJ02 HJ04 HJ10
5H050 AA07 AA08 BA17 CA01 CA02 CA03 CA04 CA05 CA07 CA08
CA09 CA11 CB02 CB03 CB07 CB08 CB11 CB12 CB20 CB29
DA07 GA25 HA01 HA02 HA04 HA10