

(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2012-230786

(P2012-230786A)

(43) 公開日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	5 H O 3 O
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E	5 H O 5 O
HO 1 M 4/42 (2006.01)	HO 1 M 4/42	
HO 1 M 4/1393 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 1 1	
HO 1 M 4/1395 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 1 2	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-97337 (P2011-97337)
 (22) 出願日 平成23年4月25日 (2011. 4. 25)

(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5番5号
 (74) 代理人 100125863
 弁理士 大橋 雅昭
 (72) 発明者 矢野 睦
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
 洋電機株式会社内
 (72) 発明者 高橋 康文
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
 洋電機株式会社内
 (72) 発明者 藤本 正久
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
 洋電機株式会社内
 Fターム(参考) 5H030 AA01 AS14 BB14 FF27
 最終頁に続く

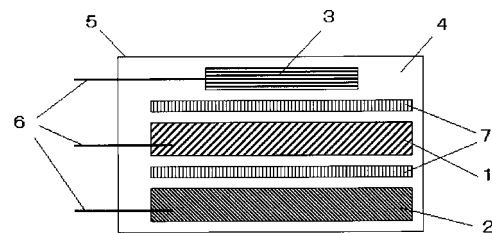
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池の使用方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 亜鉛を含む負極活物質を用いた非水電解質二次電池において、放電容量を高めることである。

【解決手段】 正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質 4 と、セパレーター 7 とを備える非水電解質二次電池の使用方法において、負極活物質が亜鉛を含み、30～65 の温度環境下で充放電を行うことにより、充放電反応に利用される亜鉛の利用率を高くすることができ、亜鉛を負極活物質に含む非水電解質二次電池の放電容量を高くすることができる。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質と、セパレーターとを備える非水電解質二次電池の使用方法において、

前記負極活物質が亜鉛を含み、

30～65 の温度環境下で充放電を行うことを特徴とする非水電解質二次電池の使用方法。

【請求項 2】

前記負極活物質が炭素をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池の使用方法。

10

【請求項 3】

前記亜鉛が前記負極活物質の総質量に対して 5～50 質量%含まれることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の非水電解質二次電池の使用方法。

【請求項 4】

前記亜鉛が前記負極活物質の総質量に対して 10～30 質量%含まれることを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解質二次電池の使用方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本願発明は、非水電解質二次電池の使用方法に関するものである。

20

【背景技術】**【0002】**

携帯機器の消費電力の増加に伴い、電源として使用される非水電解質二次電池の高容量化が近年求められている。

【0003】

珪素及び亜鉛の容量は、非水電解質二次電池の負極材料として従来使用されている黒鉛の容量を、理論上、上回ることが知られている。しかし、非水電解質二次電池の負極材料として、珪素については例えば特許文献 1 のように実際に実験を行った研究がされているが、亜鉛については実際に実験を行った研究があまりされてこなかった。

【先行技術文献】

30

【特許文献】**【0004】**

【特許文献 1】特開 2004 - 213927

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本願発明が解決しようとする課題は、亜鉛を含む負極活物質を用いた非水電解質二次電池において、放電容量を高めることである。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

40

本願発明は、正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質と、セパレーターとを備える非水電解質二次電池の使用方法において、負極活物質が亜鉛を含み、30～65 の温度環境下で充放電を行うことを特徴としている。

【0007】

本願発明で用いられる負極活物質に炭素が含まれる場合、放電容量がより高くなるため好ましい。炭素材料として、黒鉛及びコークス等を用いることができるが、黒鉛が特に好ましい。本願発明で用いられる亜鉛の平均粒径は 0.1～100 μm であることが好ましい。また、炭素材料の平均粒径は 3～30 μm であることが好ましい。負極活物質の総質量に対し、亜鉛が 5～50 質量%含まれることが好ましい。亜鉛がこの範囲より少ないと放電容量の増大が認められなく、多いとサイクル特性が低下するためである。なお、亜鉛

50

が 10 ~ 30 質量%含まれることがさらに好ましい。

【0008】

本願発明で用いられる正極活物質には、非水電解質二次電池に従来使用されている正極活物質を用いることができる。その例として、コバルト酸リチウム、スピネル型マンガン酸リチウム、コバルト、ニッケル並びにマンガンを含むリチウム複合酸化物、アルミニウム、ニッケル並びにマンガンを含むリチウム複合酸化物、アルミニウム、ニッケル並びにコバルトを含むリチウム複合酸化物及びオリビン型リン酸鉄リチウムが挙げられる。

【0009】

本願発明で用いられる非水電解質には、非水電解質二次電池に従来使用されている非水電解質を用いることができる。その例として、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、エーテル類が挙げられる。環状炭酸エステルの例としては、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートが挙げられる。鎖状炭酸エステルの例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートが挙げられる。エーテル類の例としては、1, 2 - ジメトキシエタンが挙げられる。

10

【0010】

本願発明で用いられる非水電解質には、非水電解質二次電池に従来使用されているリチウム塩が含まれる。その例として、六フッ化リン酸リチウム及び四フッ化ホウ酸リチウムが挙げられる。

【0011】

本願発明の非水電解質二次電池には、必要に応じて従来の非水電解質二次電池に使用されている電池構成部材を使用することができる。

20

【発明の効果】

【0012】

本願発明によれば充放電反応に利用される亜鉛の利用率を高くすることができ、亜鉛を負極活物質に含む非水電解質二次電池の放電容量を高くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本願で用いた試験セルの概略図

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本願発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本願発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。また、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

30

【実施例】

【0015】

(実施例1)

〔負極の作製〕亜鉛(キンダ化学社製、特級、品番000-8757、平均粒径: 4.5 μm)と、黒鉛(平均粒径: 22 μm 、結晶格子定数: 0.3362 nm)とを10:90の質量比で混合して負極活物質を得た。なお、黒鉛の平均粒径は、島津製作所社製レーザー回折式粒度分布装置(SALAD-2000)で測定した。得られた負極活物質に、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを、90:10の質量比で混合し、さらに分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドンを加えて混合して負極合剤スラリーを作製した。得られた負極合剤スラリーを、厚さ10 μm の銅箔からなる負極集電体の上に塗布し、これを大気中にて80℃で乾燥させた後、ローラーを用いて圧延して、負極を作製した。

40

【0016】

〔試験セルの作製〕

作用極1、対極2、参照極3、非水電解液4及び容器5を用いて図1に示す試験セルを作製した。作用極1には得られた負極を、対極2及び参照極3にはリチウム金属を用いた。また、非水電解液4には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを3:7の体積比で混合させた混合溶媒に対し、六フッ化リン酸リチウムを濃度が1モル/リット

50

ルとなるように溶解させたものを用いた。作用極 1、対極 2、及び参照極 3 には、それぞれ電極タブ 6 が取り付けられている。また、作用極 1 と対極 2 との間及び作用極 1 と参照極 3 との間には、それぞれポリエチレン製のセパレーター 7 が配置されている。容器 6 にはアルミニウムラミネート製容器を用いた。なお、試験セルの作製は、アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で行った。

【0017】

〔充放電試験〕

得られた試験セルを用いて、20 の雰囲気下で以下の充放電試験を行った。0.75 mA/cm² の定電流で 0 V (リチウム金属基準) に達するまで充電した後、1 分間休止し、0.25 mA/cm² の定電流で再度 0 V (リチウム金属基準) に達するまで充電し、1 分間休止し、0.1 mA/cm² の定電流で再度 0 V (リチウム金属基準) に達するまで充電した。その後、0.25 mA/cm² の定電流で 1.0 V (リチウム金属基準) に達するまで放電し、初回の充放電における放電容量を求めた。

10

【0018】

上記と同様に作製された試験セルを用いて、60 の雰囲気下で上記と同様の充放電試験を行い、初回の充放電における放電容量を求めた。60 の雰囲気下の充放電試験で求められた放電容量を、20 の雰囲気下の充放電試験で求められた放電容量で除した値に 100 をかけて、放電容量の増加率を求めた。

【0019】

(実施例 2)

20

実施例 1 と同様に作製された試験セルを用いて、40 の雰囲気下で実施例 1 と同様の充放電試験を行い、初回の充放電における放電容量を求めた。40 の雰囲気下の充放電試験で求められた放電容量を、実施例 1 の 20 の雰囲気下の充放電試験で求められた放電容量で除した値に 100 をかけて、放電容量の増加率を求めた。

【0020】

(実施例 3)

亜鉛と黒鉛とを 30 : 70 の質量比で混合して負極活物質を作製したこと以外は実施例 1 と同様にして、試験セルを作製した。得られた試験セルを用いて、20 の雰囲気下で実施例 1 と同様の充放電試験を行い、初回の充放電における放電容量を求めた。

30

【0021】

上記と同様に作製された試験セルを用いて、60 の雰囲気下で上記と同様の充放電試験を行い、初回の充放電における放電容量を求めた。60 の雰囲気下の充放電試験で求められた放電容量を、20 の雰囲気下の充放電試験で求められた放電容量で除した値に 100 をかけて、放電容量の増加率を求めた。

【0022】

(実施例 4)

実施例 3 と同様に作製された試験セルを用いて、40 の雰囲気下で実施例 1 と同様の充放電試験を行い、初回の充放電における放電容量を求めた。40 の雰囲気下の充放電試験で求められた放電容量を、実施例 3 の 20 の雰囲気下の充放電試験で求められた放電容量で除した値に 100 をかけて、放電容量の増加率を求めた。

40

【0023】

(比較例 1)

黒鉛のみを用いて負極活物質を作製したこと以外は実施例 1 と同様にして、試験セルを作製した。得られた試験セルを用いて、20 の雰囲気下で実施例 1 と同様の充放電試験を行い、初回の充放電における放電容量を求めた。

【0024】

上記と同様に作製された試験セルを用いて、60 の雰囲気下で上記と同様の充放電試験を行い、初回の充放電における放電容量を求めた。60 の雰囲気下の充放電試験で求められた放電容量を、20 の雰囲気下の充放電試験で求められた放電容量で除した値に 100 をかけて、放電容量の増加率を求めた。

50

【 0 0 2 5 】

(比較例 2)

珪素（信越化学社製、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ ）と黒鉛とを 30 : 70 の質量比で混合して負極活物質を作製したこと以外は実施例 1 と同様に、試験セルを作製した。得られた試験セルを用いて、20 の雰囲気下で実施例 1 と同様の充放電試験を行い、初回の充放電における放電容量を求めた。

【 0 0 2 6 】

上記と同様に作製された試験セルを用いて、60 の雰囲気下で上記と同様の充放電試験を行い、初回の充放電における放電容量を求めた。60 の雰囲気下の充放電試験で求められた放電容量を、20 の雰囲気下の充放電試験で求められた放電容量で除した値に 100 をかけて、放電容量の増加率を求めた。

10

【 0 0 2 7 】

表 1 に、実施例 1 ~ 4、比較例 1 及び 2 で求めた放電容量の増加率を示す。

【 0 0 2 8 】

【表 1】

	負極活物質（質量%）	温度（℃）	放電容量の増加率（%）
実施例 1	亜鉛（10）／黒鉛（90）	60	114
実施例 2	亜鉛（10）／黒鉛（90）	40	112
実施例 3	亜鉛（30）／黒鉛（70）	60	107
実施例 4	亜鉛（30）／黒鉛（70）	40	105
比較例 1	黒鉛（100）	60	96
比較例 2	珪素（30）／黒鉛（70）	60	91

20

【 0 0 2 9 】

表 1 に示すように、負極活物質に亜鉛を含む実施例 1 ~ 4 においては、放電容量の増加率が 100 より大きくなった。このことから、40 ~ 60 の温度環境下で亜鉛を含む負極活物質を用いた非水電解質二次電池を充放電すると放電容量が高くなることが分かる。一方、負極活物質に亜鉛を含まない比較例 1 及び 2 においては、放電容量の増加率がむしろ 100 より小さくなった。このことから、40 ~ 60 の温度環境下で亜鉛を含まない負極活物質を用いた非水電解質二次電池を充放電すると放電容量が低くなることが分かる。これは、40 ~ 60 の温度環境下で充放電することにより、充放電反応に利用される亜鉛の利用率が高まるが、炭素や珪素ではこのような効果が得られないためと考えられる。なお、30 ~ 65 の温度環境下で充放電を行った場合にも、このような効果の差が存在すると考えられる。

30

【符号の説明】

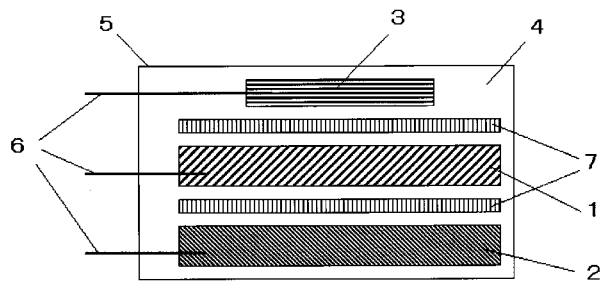
40

【 0 0 3 0 】

- 1・・・作用極
- 2・・・対極
- 3・・・参照極
- 4・・・非水電解液
- 5・・・容器
- 6・・・電極タブ
- 7・・・セパレーター

50

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 10/44 (2006.01) H 0 1 M 10/44 P

F ターム(参考) 5H050 AA08 BA15 CA01 CA07 CB08 CB13 DA11 EA23 FA02 FA18
GA02 GA03 GA10 GA22 HA01