

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4406947号
(P4406947)

(45) 発行日 平成22年2月3日(2010.2.3)

(24) 登録日 平成21年11月20日(2009.11.20)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M	10/0567 (2010.01)	HO 1 M	10/00 1 1 2
HO 1 M	10/052 (2010.01)	HO 1 M	10/00 1 0 2
HO 1 M	10/0568 (2010.01)	HO 1 M	10/00 1 1 3
HO 1 M	6/16 (2006.01)	HO 1 M	6/16 A

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-366562	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号
(22) 出願日	平成10年12月24日(1998.12.24)	(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇
(65) 公開番号	特開2000-188127(P2000-188127A)	(74) 代理人	100113653 弁理士 東田 幸四郎
(43) 公開日	平成12年7月4日(2000.7.4)	(74) 代理人	100116919 弁理士 齋藤 房幸
審査請求日	平成17年10月13日(2005.10.13)	(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 暁司
		(72) 発明者	鈴木 仁 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

最終頁に続く

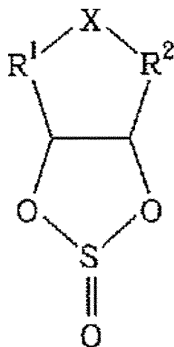
(54) 【発明の名称】 非水系電解液電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と、溶質及び有機系溶媒とからなる非水系電解液と、セパレータ及び外缶とを備えた非水系電解液電池に使用される非水系電解液であって、前記有機系溶媒が下記一般式(I)で表される化合物を0.1~30質量%含有することを特徴とする非水系電解液。

【化1】



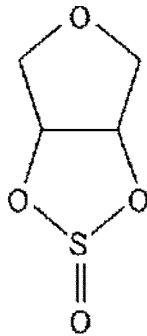
(I)

(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、二価の炭素数1ないし4の炭化水素基を表す。また、Xは、O、NR³、PR⁴又はR⁵P=O(但し、R³、R⁴及びR⁵は、水素原子又は炭素数1~4の炭化水素基を示す)のいずれかを表す。)

【請求項 2】

式 (I) の化合物がエリスリタンサルファイト (II) であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解液。

【化 2】



(II)

10

【請求項 3】

溶質が、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の非水系電解液。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の非水系電解液を用いたことを特徴とする非水系電解液電池。

20

【請求項 5】

負極が、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料、金属酸化物材料、リチウム金属及びリチウム合金よりなる群から選ばれる少なくとも一種の材料からなることを特徴とする請求項 4 記載の非水系電解液電池。

【請求項 6】

正極が、リチウムを吸蔵・放出可能なリチウム遷移金属複合酸化物材料、遷移金属酸化物材料及び炭素質材料よりなる群から選ばれる材料からなることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の非水系電解液電池。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水系電解液電池に関する。詳しくは、特定の環状サルファイトを含有する電解液を用いる非水系電解液電池に関する。

本発明の電池は、高容量、長期安定性に優れ、二次電池の場合には、その上サイクル特性にも優れている。

【0002】

【従来の技術】

近年の電気製品の軽量化、小型化に伴い、高いエネルギー密度を持つリチウム電池が注目され様々な研究が行われている。また、リチウム電池の適用分野の拡大に伴い電池特性の改善も要望されている。

40

このようなリチウム電池の電解液の溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等のカーボネート類又はエステル類の非水系有機溶媒が用いられてきた。

【0003】

一次電池においては溶媒としてプロピレンカーボネート、或いは、1, 2-ジメトキシエタンとの混合溶媒が広く用いられている。プロピレンカーボネートは高誘電率溶媒であり、電解質をよく溶かし、電気伝導率は高いが、単独で用いた場合には電解液の粘度が高くなり、特に低温での放電特性が著しく低下する。そのため低温での使用を考慮した電池で

50

は 1, 2 - ジメトキシエタンと混合して用いる場合が多い。しかし、1, 2 - ジメトキシエタンは沸点が低く、長期安定性、安全性の面では問題があった。

二次電池においては、電極材の種類によっては前記のプロピレンカーボネートを用いるとガス発生等の問題が起きたりすることもあるため、代わりにエチレンカーボネートが用いられる。エチレンカーボネートはプロピレンカーボネートに比べ、凝固点が 36.4 と高いため単独で用いられることはなく、低粘度溶媒と混合して用いられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

低粘度溶媒として用いられている溶媒としては、種々の溶媒が検討されているが、低粘度溶媒は一般的に沸点も低い場合が多いため、大量に添加すると安全性の面で問題があり、少量しか添加しないと低温での電気伝導率及び粘度の面で問題がある。このような状況下、リチウム二次電池用電解液にはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒等が用いられている。しかし、これらの電解液を用いた電池でもサイクル特性等の面で問題があった。

10

本発明の目的は、高容量で、且つ長期安定性に優れ、二次電池の場合にはサイクル特性の優れた非水系電解液電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

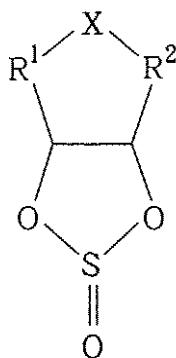
本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、特定の環状サルファイトを含有する電解液を用いる非水系電解液電池が前記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成

20

するに至った。
即ち、本発明の要旨は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と、溶質及び有機系溶媒とからなる非水系電解液と、セパレータ及び外缶とを備えた非水系電解液電池に使用される非水電解液であって、前記有機系溶媒が下記一般式 (I) で表される化合物を 0.1 ~ 3.0 質量% 含有することを特徴とする非水系電解液及びこれを用いた非水系電解液電池。

【0006】

【化 3】



(I)

30

40

【0007】

(式中、R¹ 及び R² は、それぞれ独立して、二価の炭素数 1 ないし 4 の炭化水素基を表す。また、X は、O、NR³、PR⁴ 又は R⁵ P = O (但し、R³、R⁴ 及び R⁵ は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基を示す) のいずれかを表す。)

、にある。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

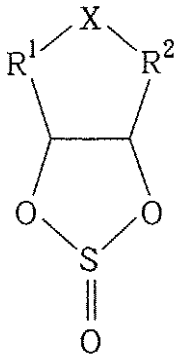
本発明の非水系電解液電池は、その電解液の有機系溶媒が式 (I) で表される化合物を含

50

有することを特徴とする。

【0009】

【化4】



(I)

10

【0010】

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、二価の炭素数 1 ないし 4 の炭化水素基を表す。また、 X は、 O 、 NR^3 、 PR^4 又は $R^5 P=O$ (但し、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基を示す) のいずれかを表す。)

20

【0011】

式 (I) において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、二価の炭素数 1 ないし 4 の炭化水素基を表す。その具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、プロピルメチレン基、メチルエチレン基、エチルエチレン基、メチルプロピレン基、等が挙げられる。これらの中、置換基があってもよいメチレン基が好ましい。

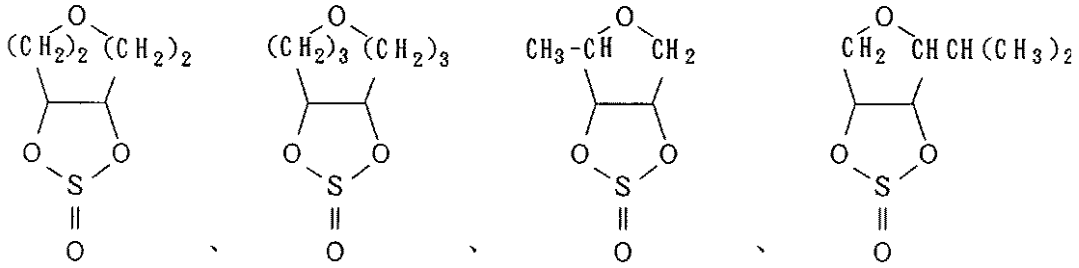
また、 X は、 O 、 NR^3 、 PR^4 又は $R^5 P=O$ のいずれかを表し、ここに、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、水素原子又はメチル基、エチル基、プロピル基若しくはブチル基のような炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基を表す。これらの中、 X としては、 O と $R^5 P=O$ が好ましく、 O が最も好ましい。また、 R^3 、 R^4 及び R^5 としては、水素原子及びメチル基が好ましい。

30

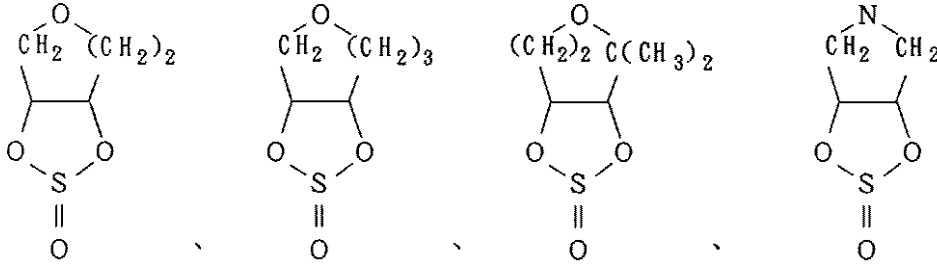
そして、このような環状サルファイトの具体例としては、例えばエリスリタンサルファイト、

【0012】

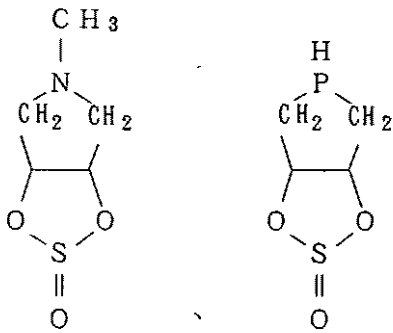
【化5】



10



20



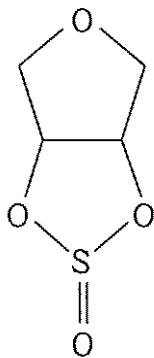
30

【 0 0 1 3 】

等が挙げられる。これらの中、式(II)のエリスリタンサルファイトが好ましい。

【 0 0 1 4 】

【 化 6 】



(II)

40

【 0 0 1 5 】

50

有機系溶媒の他の成分としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル類、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル類、スルフォラン、2-メチルスルフォラン等の環状スルホン類やジメチルスルホン、ジエチルスルホン等の鎖状スルホン類等を用いることができる。これらの溶媒は二種類以上混合して用いても良い。

そして、式(I)の化合物は、有機系溶媒中の含有量が0.1~30質量%、好ましくは0.1~15質量%となるように用いられる。その含有量が0.1質量%未満であると、十分な保護被膜の形成がなされず、また、30質量%を越えると電解液の粘度が高くなって、電気伝導率が低くなり、電池の性能が低下するため好ましくない。

【0016】

溶質としては、通常、リチウム塩が用いられる。リチウム塩については特に限定はされないが、その具体例としては、例えば LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 等の無機リチウム塩又は LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の含フッ素有機リチウム塩が挙げられる。これらの中、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等が好ましい。なお、これらの溶質は二種類以上混合して用いても良い。

また、電解液中の溶質の濃度は、通常、0.5~2.0モル/L、好ましくは0.5~1.5モル/Lである。0.5モル/L未満又は2モル/Lを越える範囲では、電解液の電気伝導率が低くなり、電池の性能が低下するため好ましくない。

【0017】

電池を構成する負極材料としては、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料、酸化錫、酸化珪素等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料、リチウム金属、種々のリチウム合金等を用いることができる。これらの負極材料は二種類以上混合して用いても良い。

負極の形状は、必要に応じて結着剤及び導電剤と共に混合した後、集電体に塗布したシート電極及びプレス成形を施したペレット電極が使用可能である。

【0018】

電池を構成する正極材料としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料、二酸化マンガン等の遷移金属酸化物材料、フッ化黒鉛等の炭素質材料等のリチウムを吸蔵・放出可能な材料が使用可能である。

正極の形状は、必要に応じて結着剤及び導電剤と共に混合した後、集電体に塗布したシート電極及びプレス成形を施したペレット電極が使用可能である。

電池を構成するセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布が使用可能である。

電池の形状は、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が使用可能である。

【0019】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

負極活物質として、KS-44(人造黒鉛粉末、ティムカル社製、商品名)94重量部にポリフッ化ビニリデンKF-1000(クレハ化学社製、商品名)6重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散させスラリー状としたものを負極集電体である厚さ18

10

20

30

40

50

μm の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5mmの円板状に打ち抜いて負極とした。

電解液については、乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥を行った六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を溶質として用い、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート及びエリスリタンサルファイトを5:4:1(重量比)の割合で混合した溶液にLiPF₆を1mol/Lの割合で溶解して調製した。

この電解液と、上記の電極及びリチウム金属を対極及び参照極として用いコイン型非水系電解液電池を、乾燥アルゴン雰囲気下で作製した。

この電池を25°Cにおいて、放電を0.2mA・充電を0.4mAの定電流、カットオフ電圧を0.0/1.5Vで充放電試験を行った。

10

この電池における1サイクル目及び3サイクル目の負極重量当りの可逆容量を表1に示す。

【0020】

(比較例1)

エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを5:4(重量比)の割合で混合した溶液にLiPF₆を1mol/Lの割合で溶解した電解液を用い、それ以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製し充放電試験を行った。

この電池における1サイクル目及び3サイクル目の負極重量当りの可逆容量を表1に示す。

実施例1及び比較例1から明らかなように、電解液中にエリスリタンサルファイトを含有することによって、可逆容量及びサイクル特性が改善されている。

20

【0021】

(実施例2)

実施例2では、プロピレンカーボネート及びエリスリタンサルファイトを9:1(重量比)で混合した溶液にLiPF₆を1mol/Lの割合で溶解した電解液を用い、それ以外については前記実施例1と同様にコイン型電池を作製した。

この電池の1サイクル目及び3サイクル目の負極重量当りの可逆容量を表1に示す。

【0022】

(比較例2)

プロピレンカーボネートにLiPF₆を1mol/Lの割合で溶解した電解液を用い、それ

30

以外は実施例2と同様にしてコイン型電池を作製した。

これらの電池の1サイクル目及び3サイクル目の負極重量当りの可逆容量を表1に示す。実施例2及び比較例2よりプロピレンカーボネート単独の電解液の場合にはプロピレンカーボネートが負極の炭素材料表面で分解し、容量を得ることはできないが、プロピレンカーボネートにエリスリタンサルファイトを添加することにより負極上での電解液の分解を防ぎ、可逆容量、サイクル特性が著しく改善されている。

【0023】

【表1】

表1

	溶媒組成 (重量比)	可逆容量 (1サイクル目) mAh/g	可逆容量 (3サイクル目) mAh/g
実施例1	EC:DEC:ETNS=5:4:1	341	342
比較例1	EC:DEC=5:4	330	333
実施例2	PC:ETNS=9:1	315	316
比較例2	PC単独	測定不可	測定不可

10

注) EC: エチレンカーボネート、DEC: ジエチルカーボネート、
ETNS: エリスリタンサルファイト、PC: プロピレンカーボネート

【0024】

【発明の効果】

式(I)の化合物を電解液の成分として選択することにより、高容量、長期安定性、二次電池の場合にはサイクル特性に優れた非水系電解液電池を作製することができる。

20

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 裕文

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開昭60-158556(JP,A)

特開平09-306539(JP,A)

特開平08-096851(JP,A)

特開平09-120837(JP,A)

特開平06-302336(JP,A)

特開平07-122295(JP,A)

特開平09-017698(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/40