

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4910239号
(P4910239)

(45) 発行日 平成24年4月4日 (2012.4.4)

(24) 登録日 平成24年1月27日 (2012.1.27)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 10/0567 (2010.01) HO 1 M 10/00 1 1 2

HO 1 M 10/0568 (2010.01) HO 1 M 10/00 1 1 3

HO 1 M 10/0525 (2010.01) HO 1 M 10/00 1 0 3

HO 1 M 4/587 (2010.01) HO 1 M 4/58 1 0 3

請求項の数 8 (全 11 頁)

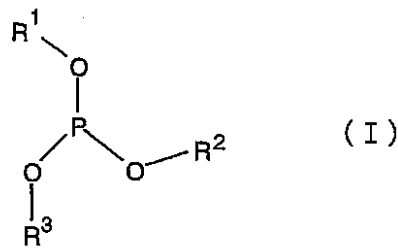
(21) 出願番号	特願2001-75247 (P2001-75247)	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成13年3月16日 (2001.3.16)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2002-260735 (P2002-260735A)		東京都港区芝4丁目14番1号
(43) 公開日	平成14年9月13日 (2002.9.13)	(72) 発明者	島 紀子
審査請求日	平成20年3月13日 (2008.3.13)		茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
(31) 優先権主張番号	特願2000-392414 (P2000-392414)		三菱化学株式会社筑波研究所内
(32) 優先日	平成12年12月25日 (2000.12.25)	(72) 発明者	鈴木 裕文
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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
		(72) 発明者	島 邦久
			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
		(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】 非水系電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともリチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極、溶質並びに有機系溶媒を含む非水系電解液を備えた非水系電解液二次電池に用いられる非水系電解液であって、有機系溶媒中に下記構造式 (I) で示される亜リン酸エステルが電解液総量に対して 0 . 0 1 ~ 0 . 9 重量 % 添加されてなることを特徴とする非水系電解液。



10

(式中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立して、メチル基又はエチル基を表す)

【請求項 2】

溶質がLiPF₆又はLiBF₄である請求項1に記載の非水系電解液。

【請求項 3】

非水系電解液中の溶質濃度が0 . 5 ~ 2 . 0 モル / リットルである請求項1又は2に記載の非水系電解液。

20

【請求項 4】

前記負極が、X線回折における格子面（002面）のd値が0.335～0.34nmの炭素質材料を負極材料として用いていることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液。

【請求項 5】

前記正極が、リチウム遷移金属複合酸化物を正極材料として用いていることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液。

【請求項 6】

少なくともリチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極、溶質並びに有機系溶媒を含む非水系電解液を備えた非水系電解液二次電池において、非水系電解液が請求項1ないし5のいずれか1項に記載の非水系電解液であることを特徴とする非水系電解液二次電池。

10

【請求項 7】

前記負極が、X線回折における格子面（002面）のd値が0.335～0.34nmの炭素質材料を負極材料として用いていることを特徴とする請求項6に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 8】

前記正極が、リチウム遷移金属複合酸化物を正極材料として用いていることを特徴とする請求項6に記載の非水系電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水系電解液二次電池に関する。詳しくは、特定の亜リン酸エステルが少量添加されてなる電解液を用いる非水系電解液二次電池に関する。

本発明によれば、電解液中の酸分が低いため、長期安定性、サイクル特性に優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池が得られる。

【0002】

【従来の技術】

近年、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二次電池が注目されている。また、リチウム二次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。

30

このようなリチウム二次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高誘電率非水系有機溶媒とジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメトキシエタン等の鎖状カーボネート類又はエーテル類を適宜混合したものが用いられている。

また、溶質としては LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩又は LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の有機リチウム塩が用いられているが、この中でも特性が好適なことから LiPF_6 が最もよく使われている。しかし一方、この LiPF_6 或いは LiBF_4 等の含フッ素無機リチウムは水分と反応し、電解液中に HF が発生することも知られている。 HF は、電池缶の腐食を引き起こすだけでなく、電池容量を低下させたり、サイクル特性に悪影響を及ぼす。

40

【0003】

上記のような問題点を改善するため、モレキュラーシーブで処理して水分を除去した非水溶媒を用いた電解液（特開平10-270074号公報）や、電解液中の HF を除去するため、水素化リチウム、リチウムエトキサイド等のようなリチウム化合物を添加して処理した電解液（特開平10-270077号公報）が提案されている。

しかしながら、特開平10-270074号公報の方法では、電解液中に最初から含まれている水分は除去できるが、電池として組み立てる際に他の部材から水分が持ち込まれ、

50

これによってHFが発生するので、必ずしも満足すべき特性の電池が得られないという問題がある。

【0004】

また、特開平10-270077号公報の方法では、用いる添加剤はいずれも溶解性が低いため、濾過して添加剤を除いたものを電解液として用いるので、電池に組み立てた後に発生するHF分を除去することはできないという問題がある。

また充放電効率の改良のため、非水電解液に亜リン酸エステルを添加することが提案されている（特開平3-43960号、同5-190204号各公報）。これらの公報に記載の発明では1~20重量%の亜リン酸エステルが添加されているが、多量の亜リン酸エステルの添加は電解液の電気伝導度を低下させ、かつ好ましからざる副反応を起こす可能性がある。

10

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、電解液中のHFを低減し、且つ電池組立時に電極として用いる部材等から水分が混入してもHF分を低減させた状態を維持することのできる非水系電解液二次電池を提供しようとするものである。

【0006】

【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、電解液に亜リン酸エステルを少量添加することにより、この目的を達成し得ることを見出した。亜リン酸エステルは1モルが最大で3モルのHFと反応するので、電解液中の多くても数十ppmオーダの酸分を除去するには、少量の添加で十分である。また亜リン酸エステルの添加量が少量であれば電解液の電気伝導度の低下は抑制し得る。

20

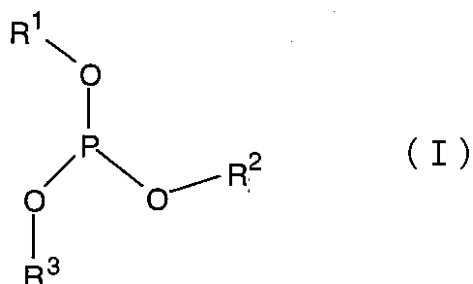
【0007】

本発明はこのような知見に基づいて完成されたもので、その要旨は、少なくともリチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極、溶質並びに有機系溶媒を含む非水系電解液を備えた非水系電解液二次電池に用いられる非水系電解液であって、有機系溶媒中に下記構造式(I)で示される亜リン酸エステルが電解液総量に対して0.01~0.9重量%添加されてなることを特徴とする非水系電解液二次電池、にある。

【0008】

30

【化2】



40

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、メチル基又はエチル基を表す)

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明に係る非水電解液二次電池は、典型的にはリチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と、この両極を隔てるセパレーターと、負極集電体及び正極集電体とを外缶に収容し、これに溶質及び有機系溶媒を含み、かつ式(1)の亜リン酸エステルが電解液総量に対して0.01~0.9重量%添加されている非水系電解液を注入した構造を有している。

50

【 0 0 1 0 】

(非水系電解液)

非水系電解液は、溶質、有機系溶媒及び添加剤の亜リン酸エステルを含有してなる。
有機系溶媒としては、特に限定されるものではないが、通常、非プロトン性の有機溶媒が
用いられる。

【 0 0 1 1 】

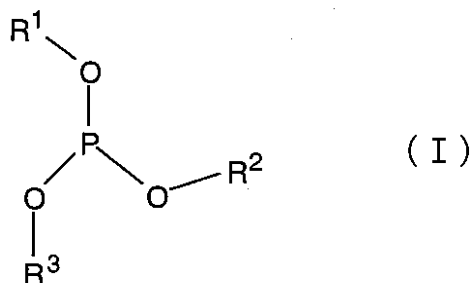
非プロトン性有機溶媒の具体例としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカー
ボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチ
ルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクト
ン等の環状エステル類、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル類、テトラヒ
ドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類、
ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル類、スルフォラン、ジエチルスル
ホン等の含硫黄有機溶媒等を挙げることができる。これらの中、環状カーボネート類、鎖
状カーボネート類、環状エステル類、鎖状エステル類が好ましい。

なお、これらの溶媒は、単独で、或いは二種以上混合して用いてもよい。

本発明においては、有機系溶媒に一般式 (I) で示される亜リン酸エステルが添加される
。

【 0 0 1 2 】

【 化 3 】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、メチル基又はエチル基を表す)

【 0 0 1 3 】

すなわち亜リン酸エステルとしては、亜リン酸トリメチル、亜リン酸ジメチルエチル、亜
リン酸メチルジエチル、亜リン酸トリエチルのいずれをも用いることができ、またこれら
は単独でも、いくつかを併用することもできる。

亜リン酸エステルの添加量は、電解液総量に対して 0.01 ~ 0.9 重量%、好ましくは
0.03 ~ 0.8 重量%、より好ましくは 0.05 ~ 0.7 重量%である。

溶質としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ から選ばれる無機リチウム塩を用いるのが好まし
い。電解液中の溶質のリチウム塩のモル濃度は、0.5 ~ 2.0 モル/リットルであるこ
とが好ましい。0.5 モル/リットルより少ないか 2.0 モル/リットルを越えると、電
解液の電気伝導率が低く、電池の性能が低下するため好ましくない。

【 0 0 1 4 】

(負極)

電池を構成する負極の材料としては、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よい。黒鉛系の炭素質材料を負
極材料として用いる場合は、主として種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理に
よって製造された人造黒鉛又は天然黒鉛、或いはこれらの黒鉛に種々の表面処理を施した
ものが用いられる。これらの黒鉛材料は、X線回折で求めた格子面 (0 0 2 面) の d 値 (

層間距離)が0.335~0.34nm、特に0.335~0.337nmであるものが好ましい。

【0015】

これらの負極材料を用いて負極を製造するには常法により行えばよい。例えば、負極材料に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、乾燥することにより負極を製造することができるし、また、該負極材料をそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。

【0016】

結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。

増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。

導電材としては、銅やニッケル等の金属材料、グラファイト、カーボンブラック等のような炭素材料が挙げられる。

【0017】

(負極集電体)

負極用集電体には、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいという点とコストの点から銅箔が好ましい。

【0018】

(正極)

本発明の電池を構成する正極の材料としては、リチウムを吸蔵及び放出可能な材料、なかでも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が主として用いられる。

正極の製造方法も特に限定されるものではなく、例えば上記の負極の製造方法に準じて製造することができる。すなわち正極材料に必要なに応じて結着剤、導電材、溶媒等を加えて混合後、集電体の基板に塗布してシート電極としたり、プレス成形を施してペレット電極とすることができる。

【0019】

(正極集電体)

正極用集電体には、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はその合金が用いられる。これらの中で、特にアルミニウム又はその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で望ましい。

【0020】

(セパレータ)

本発明の電池に使用するセパレータの材質や形状については、特に限定されない。但し、電解液に対して安定で、保液性の優れた材料の中から選ぶのが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン为原料とする多孔性シート又は不織布等を用いるのが好ましい。

【0021】

本発明に係る非水電解液二次電池は、上述の材料を用いて常法に従って組立てることができる。

また、電池の形状についても特に限定されず、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など、常用の任意の形状とすることができる。

図1にコインタイプの非水系電解液電池の断面図を示す。図中、1は正極、2は負極、3

10

20

30

40

50

は正極缶、4は封口板、5はセパレータ、6はガスケット、7は正極集電体、8は負極集電体である。非水系電解液は、一般にセパレータに含浸される。

【0022】

【実施例】

以下、実施例により、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、比較例1)

乾燥アルゴン雰囲気下で、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を十分に乾燥した。エチレンカーボネート (EC) 及びジエチルカーボネート (DEC) を表-1に示す組成で混合した溶液に、上記の六フッ化リン酸リチウムを1モル/リットルとなるように溶解して電解液を調製した。これに亜リン酸トリメチルを表-1に示す各濃度で添加したのち、各電解液の酸分を測定した。結果を表-1に示す。

【0023】

【表1】

表-1

	電 解 液	添 加 剤	添 加 量	酸分量(HFとして)
実施例 1-1	1 M LiPF ₆ /EC+DEC(1:1)	亜リン酸トリメチル	0.5重量%	12ppm
実施例 1-2	1 M LiPF ₆ /EC+DEC(1:1)	亜リン酸トリメチル	0.1重量%	34ppm
比較例 1	1 M LiPF ₆ /EC+DEC(1:1)	なし		62ppm

【0024】

(実施例 2、比較例 2)

実施例 1、比較例 1 において、調製した電解液に水を 500 ppm 添加したのち、乾燥アルゴン雰囲気下で 12 時間静置してから各電解液の酸分を測定した。結果を表 - 2 に示す。

【0025】

【表 2】

10

20

30

40

表-2

	電 解 液	添 加 剤	添 加 量	酸分量(HFとして)
実施例 2	1 M LiPF ₆ /EC+DEC(1:1)	亜リン酸トリメチル	0.5重量%	10ppm
比較例 2	1 M LiPF ₆ /EC+DEC(1:1)	なし		500ppm以上

【 0 0 2 6 】

(実施例 3、比較例 3)

正極材料としてのLiCoO₂ (85重量部)にカーボンブラック(6重量部)及びポリフッ化ビニリデン(9重量部)を加えて混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散してスラリー状とした。これを正極集電体である厚さ20μmのアルミニウム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正極とした。

負極材料として、X線回折における格子面(002面)のd値が0.336nmである人造黒鉛粉末KS-44(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(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。これを負極集電体である厚さ18μmの銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5mm

10

20

30

40

50

mの円板状に打ち抜いて負極とした。

電解液については実施例 1 - 1 及び比較例 1 で調製したものをを用いた。

これらの正極、負極、電解液を用いて、図 1 に示すような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成した。すなわち、正極 1 と負極 2 とを、それぞれステンレス製の正極缶 3 と封口板 4 に収容し、これらを電解液を含浸させたポリプロピレンの微孔性フィルムからなるセパレータ 5 を介して重ね合わせた。続いて、正極缶 3 と封口板 4 とをガスケット 7 を介してかしめ密封して、コイン型電池を作成した。

これらの電池につき、25 において、0.5 mA の定電流で充電終止電圧 4.2 V、放電終止電圧 2.5 V で充放電試験を行った。これらの電池の 100 サイクル後の放電容量維持率を表 - 3 に示す。

【0027】

【表 3】

表 - 3

	電 解 液	放電容量維持率
実施例 3	1 M LiPF ₆ /EC+DEC(1:1)+亜リン酸トリメチル(0.5重量%)	83%
比較例 3	1 M LiPF ₆ /EC+DEC(1:1)	70%

【0028】

表 - 3 より亜リン酸トリメチルを含有する電解液は、酸分が除去されているので、サイクル特性が向上している。

【 0 0 2 9 】

【発明の効果】

非水系電解液二次電池の電解液に少量の亜リン酸エステルを添加することによって、電解液中にもともと存在する酸分、更には、電池部材由来の水分と溶質が反応して発生する酸分を除去することができるので、長期安定性及びサイクル特性に優れた電池を作成することができる。

【図面の簡単な説明】

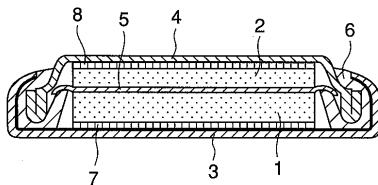
【図 1】コイン型電池の構造を示した断面図である。

10

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 正極缶
- 4 封口板
- 5 セパレータ
- 6 ガスケット
- 7 正極集電体
- 8 負極集電体

【図 1】



フロントページの続き

審査官 山下 裕久

- (56)参考文献 特開平 0 8 - 3 2 1 3 1 3 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 8 3 6 6 8 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 1 5 9 1 2 (J P , A)
特開平 0 3 - 0 4 3 9 6 0 (J P , A)
特開平 0 5 - 1 9 0 2 0 4 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 2 5 6 0 9 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 10/05-0587

H01M 4/13-587