

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4016153号

(P4016153)

(45) 発行日 平成19年12月5日(2007.12.5)

(24) 登録日 平成19年9月28日(2007.9.28)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 10/36 (2006.01)

H O 1 M 10/00 1 1 4

H O 1 M 10/00 1 0 2

H O 1 M 10/00 1 0 3

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平10-13001	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成10年1月26日(1998.1.26)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開平11-214032		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成11年8月6日(1999.8.6)	(74) 代理人	100067736
審査請求日	平成16年12月22日(2004.12.22)		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	堀江 毅
			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	野田 和宏
			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

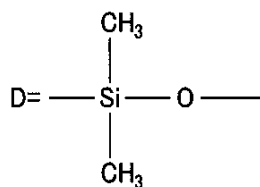
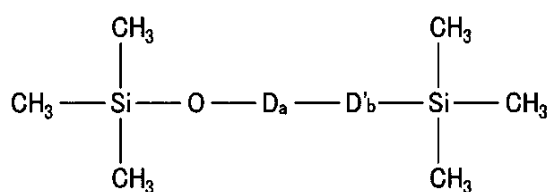
(54) 【発明の名称】 非水電解液及びこれを用いた非水電解液電池

(57) 【特許請求の範囲】

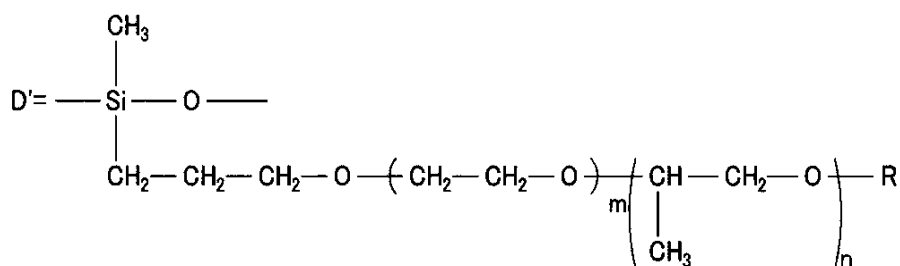
【請求項1】

下記の化1にて示されるシロキサン誘導体と、少なくとも1種のアルカリ金属塩とからなることを特徴とする非水電解液。

【化 1】



10



20

(式中、aは、1から50の整数を表し、bは、1から20の整数を表し、
mは、0から40の整数を表し、nは、0から40の整数を表し、
Rは、水素原子またはそれぞれ置換されてもよいアルキル基を表す。
ただし、b>1のときは、b個のD'は同じでも異なってもよい。)

30

【請求項 2】

上記シロキサン誘導体は、温度 25 における動粘性率が 5 0 0 0 c S t 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。

40

【請求項 3】

上記シロキサン誘導体は、平均分子量が 1 0 0 0 0 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。

【請求項 4】

上記アルカリ金属塩がリチウム金属塩であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液。

【請求項 5】

温度 25 における導電率が 0 . 1 m S ・ c m ⁻¹ 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液。

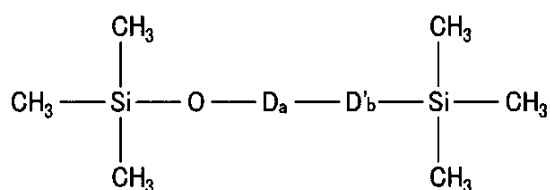
【請求項 6】

50

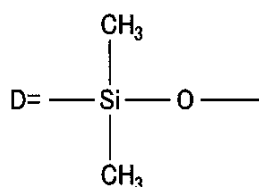
リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な酸化物若しくは硫化物からなる正極と、リチウム金属、リチウム合金、若しくはリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料からなる負極と、非水電解液とを備える非水電解液電池において、

上記非水電解液は、下記の化 2 にて示されるシロキサン誘導体と、少なくとも 1 種のリチウム金属塩とからなることを特徴とする非水電解液電池。

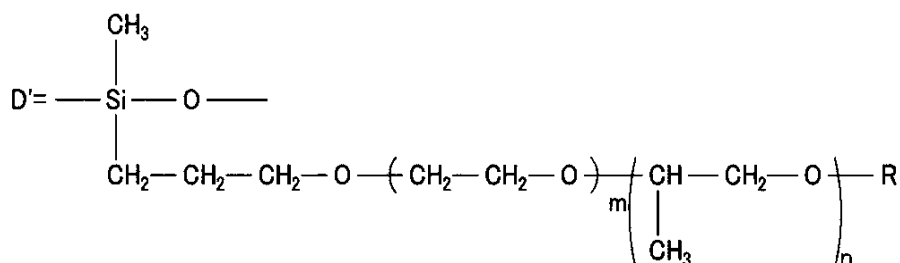
【化 2】



10



20



30

(式中、 a は、1から50の整数を表し、 b は、1から20の整数を表し、 m は、0から40の整数を表し、 n は、0から40の整数を表し、 R は、水素原子またはそれぞれ置換されてもよいアルキル基を表す。ただし、 $b > 1$ のときは、 b 個の D' は同じでも異なってもよい。)

40

【請求項 7】

上記シロキサン誘導体は、温度 25 における動粘性率が 5 0 0 0 c S t 以下であることを特徴とする請求項 6 記載の非水電解液電池。

【請求項 8】

上記シロキサン誘導体は、平均分子量が 1 0 0 0 0 以下であることを特徴とする請求項 6 記載の非水電解液電池。

【請求項 9】

上記非水電解液は、温度 25 における導電率が 0 . 1 m S ・ c m ⁻¹ 以上であることを

50

特徴とする請求項6記載の非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の電解液を用いることにより、短絡時における安全性を向上させ、高電圧においても優れた電池性能を発揮する非水電解液及びこれを用いた非水電解液電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年になって、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の携帯用電気製品が急速に普及しつつある。また、環境保護の観点から NO_x 等の排気ガスを空气中に排出しない電気自動車の開発が社会的課題として取り上げられるようになった。このような状況下で、ポータブル電源、及びクリーンなエネルギー源としての電池、特に二次電池についての研究開発が活発に進められている。中でも、リチウム若しくはリチウムイオン二次電池は、従来の水系電解液二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池と比較して高いエネルギー密度が得られるため、大きな期待を集めている。

【0003】

このリチウム若しくはリチウムイオン電池の電解液としては、低分子のエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートや、炭酸ジエチル等の炭酸エステル系非水溶媒に、電解質として LiPF_6 等のリチウム系電解質塩を溶解させた液体状態であるものが、比較的電

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上述した非水電解液電池は、高性能であるものの、可燃性の有機溶媒を電解液として用いているため、安全性において問題がある。例えば、短絡時に急激に大電流が電池内に流れて発熱し、これによって有機溶媒を含む電解液が気化、分解をおこし、ガスを発生する問題があった。そして、このガス発生のために、電池の破損、破裂、発火が起こる可能性があった。これまでは、これらの解決方法として、電池内圧の上昇により開裂する安全弁や電流遮断装置を設ける等の方法がなされていた。

【0005】

しかしながら、このような構造機構の改良方法では、いかなる問題にも対処できるとは限らず、電池の安全性能を向上させるには、電池材料の根本的な改善方法が必要となってきた。

【0006】

本発明は、上述のような課題を解決するために提案されたものであり、化学的、熱化学的安定性に優れた非水電解液を提供することを目的とする。そして、電解液の気化、分解を抑制し、同時にガス発生による電池の破損、発火の危険性を減じ、かつ電池性能に優れた非水電解液電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的を解決するため、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、電解液材料として、化学的安定性が高く、難燃性又は低蒸気圧の無機高分子であるシロキサン誘導体を用いることにより、電解液の気化、分解を抑制し、同時に電池の破損、発火の危険性を減じ、優れた電池性能を得ることができることを見いだした。

【0008】

すなわち、本発明に係る非水電解液は、下記の化3にて示されるシロキサン誘導体と、少なくとも1種のアルカリ金属塩とからなることを特徴とする。

【0009】

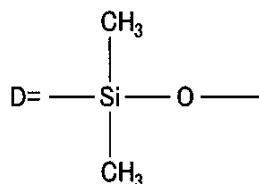
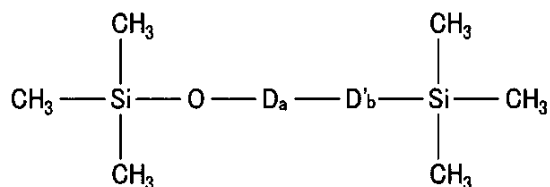
【化3】

10

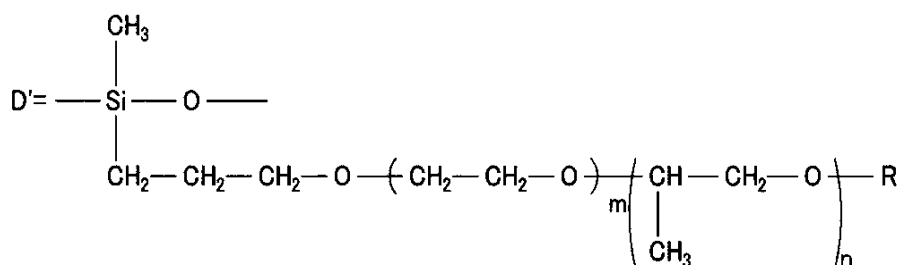
20

30

40



10



20

(式中、aは、1から50の整数を表し、bは、1から20の整数を表し、
mは、0から40の整数を表し、nは、0から40の整数を表し、
Rは、水素原子またはそれぞれ置換されてもよいアルキル基を表す。
ただし、b>1のときは、b個のD'は同じでも異なってもよい。)

30

【0010】

上記シロキサン誘導体は、温度25℃における動粘性率が5000cSt以下であることが好ましく、平均分子量が10000以下であることが好ましい。動粘性率及び平均分子量が最適化されることにより、電解液として使用に耐え得る適正な粘度、混合に適する溶解性を有する溶媒の合成が可能となる。

40

【0011】

このように、本発明に係る非水電解液は、化学安定性が高く、難燃性又は低蒸気圧の無機高分子であるシロキサン誘導体を用いていることから、短絡時においても電解液の気化、分解を抑制し、電池の破損、発火の危険性を減じ、高電圧においても優れた電池性能を有する。

【0012】

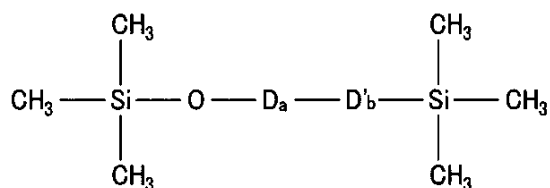
一方、本発明に係る非水電解液電池は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な酸化物若しくは硫化物からなる正極と、リチウム金属、リチウム合金、若しくはリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料からなる負極とを備える。そして、本発明に係る非水

50

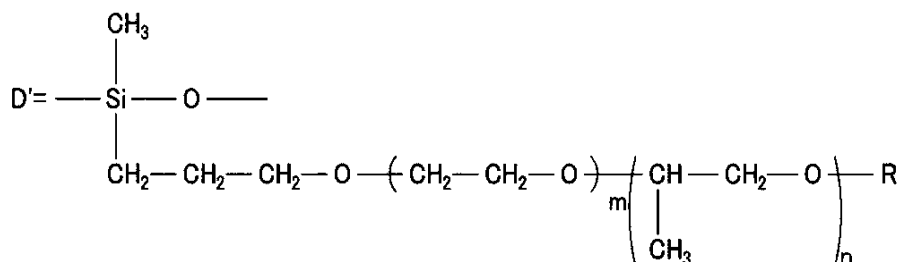
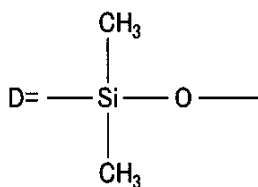
電解液電池は、下記の化 4 にて示されるシロキサン誘導体と、少なくとも 1 種のリチウム金属塩とからなる非水電解液を備えることを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

【化 4】



10



20

(式中、aは、1から50の整数を表し、bは、1から20の整数を表し、
mは、0から40の整数を表し、nは、0から40の整数を表し、
Rは、水素原子またはそれぞれ置換されてもよいアルキル基を表す。
ただし、b>1のときは、b個のD'は同じでも異なってもよい。)

30

【 0 0 1 4 】

上記シロキサン誘導体は、温度 25 における動粘性率が 5 0 0 0 c S t 以下であることが好ましく、平均分子量が 1 0 0 0 0 以下であることが好ましい。動粘性率及び平均分子量が最適化されることにより、電解液として使用に耐え得る適正な粘度、混合に適する溶解性を有する溶媒の合成が可能となる。

【 0 0 1 5 】

このように、本発明に係る非水電解液電池は、電解液として、化学安定性が高く、難燃性又は低蒸気圧の無機高分子であるシロキサン誘導体を用いてなることから、短絡時においても電解液の気化、分解を抑制し、電池の破損、発火の危険性を減じ、高電圧においても優れた電池性能を有する。

40

50

【 0 0 1 6 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

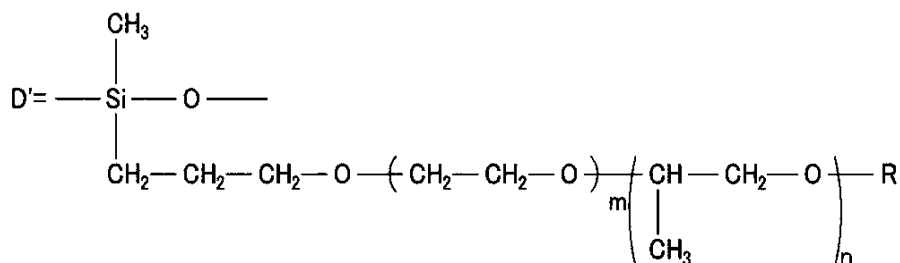
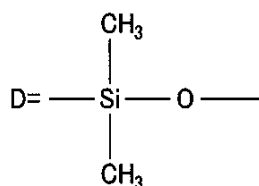
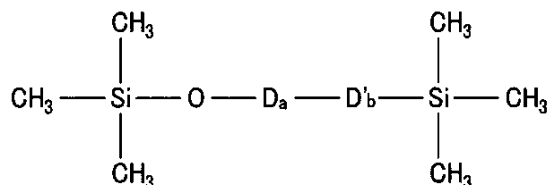
以下、本発明に係る非水電解液及びこれを用いた非水電解液電池について詳細に説明する。

【 0 0 1 7 】

本発明に係る非水電解液は、下記の化 5 にて示されるシロキサン誘導体と、少なくとも 1 種のアルカリ金属塩とからなることを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

【 化 5 】



(式中、aは、1から50の整数を表し、bは、1から20の整数を表し、
mは、0から40の整数を表し、nは、0から40の整数を表し、
Rは、水素原子またはそれぞれ置換されてもよいアルキル基を表す。
ただし、b>1のときは、b個のD'は同じでも異なってもよい。)

【 0 0 1 9 】

上記シロキサン誘導体は、硅素と酸素の鎖状結合を基本骨格にもち、硅素に 1 価の有機基である側鎖基が付加された鎖状型シロキサン誘導体であり、化学的安定性が高く、難燃性若しくは低蒸気圧であるために熱化学的安定性にも優れた無機高分子である。

【 0 0 2 0 】

さらに、このシロキサン誘導体には、粘度が比較的低い溶液状であり、かつアルカリ金属塩を溶解し得る構造が求められる。すなわち、シロキサン誘導体は、温度25における動粘性率が5000 cSt（センチストークス）以下であり、平均分子量が10000以下であることが求められる。

【0021】

さらに、電解液としては、温度25における導電率が $0.1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることがより好ましい。

【0022】

電解液として使用に耐え得る適正な粘度、混合に適する溶解性は、化5で示されるD、D'の側鎖基を適度を選択することにより可能となる。化5で示されるD'の側鎖基は、エーテル結合を含むことが有利である。また、aは1~50であり、bは1~20であり、aとbの和は、1~40であることがより好ましい。なお、D、D'、及び置換基R中の水素は、フッ素、ホウ素等のハロゲン元素で置き換えられていてもよい。

【0023】

一方、上述したシロキサン誘導体に溶解させるアルカリ金属塩には、リチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属の塩を使用することができ、当該非水電解液を使用する電池の種類に応じて便宜定めることができる。

【0024】

例えば、リチウム若しくはリチウムイオン二次電池を構成する場合には、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_3(\text{CF}_3)_2-3,5)_4\text{BLi}$ 、 LiCF_3 、 LiAlCl_4 等のリチウム塩を使用することができる。

【0025】

このように、上述したシロキサン誘導体とアルカリ金属塩を含有する非水電解液は、化学的安定性、熱化学的安定性に優れるシロキサン誘導体を溶媒として用いてなることから、短絡時に急激に大電流が流れた場合においても、電解液の気化、分解が抑制される。したがって、この非水電解液を用いた非水電解液電池は、短絡時の電池の急速な破損や発火の危険性が減じられ、安全性が向上し、かつ高電圧においても優れた電池性能を発揮することができる。

【0026】

以上、上述した非水電解液は、リチウムをドープ・脱ドープ可能な酸化物若しくは硫化物からなる正極と、リチウム金属、リチウム合金、若しくはリチウムイオンをドープ・脱ドープ可能な炭素質材料からなる負極とを備えた非水電解液二次電池の電解液として用いて好適である。

【0027】

例えば、リチウム二次電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 等のリチウムを含有しない金属硫化物若しくは酸化物、又はリチウムを含有するリチウム複合酸化物を使用することができる。

【0028】

特に、高エネルギー密度を有する電池を構成するためには、 Li_xMO_2 （式中、Mは1種類以上の遷移金属が好ましく、 $0.05 < x < 1.10$ である。）を主体とするリチウム複合酸化物が好ましく用いられる。リチウム複合酸化物としては、具体的に、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （式中、x、yは電池の放電状態によって異なり、通常 $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1$ である。）、 LiMn_2O_4 等が挙げられる。

【0029】

このようなリチウム複合酸化物は、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物、若しくは水酸化物と、コバルト、マンガン、若しくはニッケル等の炭酸塩、硝酸塩、酸化物、若しくは水

10

20

30

40

50

酸化物とを所望の組成に応じて粉碎混合し、酸素雰囲気で600～1000の温度範囲で焼成することにより調整することができる。

【0030】

また、負極としては、リチウム、Li-Al合金等のリチウム合金、若しくはリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料等を使用することができる。炭素材料としては、所定の温度、雰囲気にて調整したものが用いられる。この原料としては、例えば、熱分解炭素類、コークス類（石油コークス、ピッチコークス等）、人造黒鉛類、天然黒鉛類、カーボンブラック（アセチレンブラック等）、ガラス状炭素類、有機高分子材料焼成体（有機高分子材料を不活性ガス気流中、あるいは真空中で500以上の適当な温度で焼成したもの）、炭素繊維等を使用することができる。

10

【0031】

さらに、非水電解液の溶媒としては、上述したシロキサン誘導体の1種単独でも使用することができるが、従来公知の他の溶媒と併用して使用してもよい。他の溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、ジプロピルカーボネート、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、2-メチルテトラヒドロフラン等を使用することができ、2種類以上混合して使用してもよい。

【0032】

20

上述した正極及び負極の両極の接触による電流の短絡等を防ぐためのセパレータとしては、両極の接触を確実に防止することができ、かつ電解液を通したり含んだりすることができる材料、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、多孔質セラミックフィルム、若しくは多孔質薄膜フィルム等を使用することができる。

【0033】

このように、電解液として、化学的安定性が高く、難燃性、若しくは低蒸気圧の無機高分子のシロキサン誘導体を用いた非水電解液電池においては、電解液の気化、分解が抑制され、同時に発火、引火の危険性が減じられ、かつ高電圧においても電池性能に優れたものとなる。

30

【0034】

なお、本発明の電池のその他の構成部材としては、通常使用されているものを支障なく使用することができる。また、電池の形態は特に制限されず、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の筒型電池等、電池の形態は問われない。

【0035】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0036】

実施例 1

40

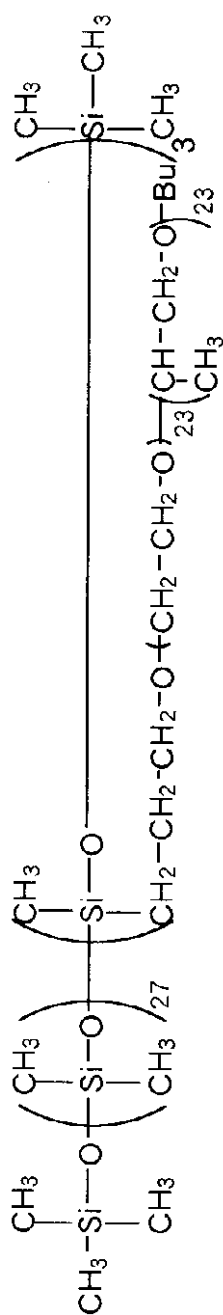
下記の化6～化8にて示されるシロキサン誘導体(1)～(3)にリチウム塩の濃度を変えてそれぞれ添加した。そして、これらをそれぞれ厚さ0.145cm、面積0.7854cm²のステンレス板にはさみ、印加する正弦波交流電圧を記号法(複素表示)で表現した、いわゆるコール・コール(Cole-Cole)プロットから導電率を求めた。この結果を表1に示す。

【0037】

なお、各々の25での動粘性率は、化6で示されるシロキサン誘導体(1)が100cSt、化7で示されるシロキサン誘導体(2)が1600cSt、化8で示されるシロキサン誘導体(3)が400cStであった。

【0038】

50



...構造式(2)



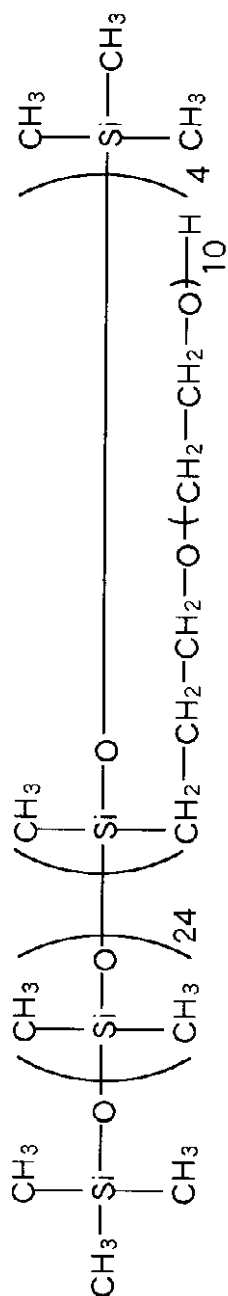
【 0 0 4 0 】
【 化 8 】

10

20

30

40



... 構造式 (3)

【 0 0 4 1 】

【 表 1 】

10

20

30

40

サンプルNo.	シロキサン誘導体	Li塩の種類	重量モル濃度(m)	導電率(25℃)[mS・cm ⁻¹]
サンプル1	構造式 (1)	(CF ₃ SO ₂) ₂ NLi	0.5	2.20×10 ⁻¹
サンプル2	構造式 (1)	(CF ₃ SO ₂) ₂ NLi	1.0	2.25×10 ⁻¹
サンプル3	構造式 (1)	(CF ₃ SO ₂) ₃ CLi	0.5	1.20×10 ⁻¹
サンプル4	構造式 (1)	(CF ₃ SO ₂) ₃ CLi	1.0	1.26×10 ⁻¹
サンプル5	構造式 (2)	(CF ₃ SO ₂) ₂ NLi	0.5	2.09×10 ⁻²
サンプル6	構造式 (2)	(CF ₃ SO ₂) ₂ NLi	1.0	4.05×10 ⁻²
サンプル7	構造式 (2)	(CF ₃ SO ₂) ₃ CLi	0.5	3.64×10 ⁻²
サンプル8	構造式 (2)	(CF ₃ SO ₂) ₃ CLi	1.0	3.80×10 ⁻²
サンプル9	構造式 (3)	(CF ₃ SO ₂) ₂ NLi	0.5	4.62×10 ⁻²
サンプル10	構造式 (3)	(CF ₃ SO ₂) ₂ NLi	1.0	4.80×10 ⁻²
サンプル11	構造式 (3)	(CF ₃ SO ₂) ₃ CLi	0.5	2.75×10 ⁻²
サンプル12	構造式 (3)	(CF ₃ SO ₂) ₃ CLi	1.0	2.88×10 ⁻²

【0042】

表1の結果から、化6～化8で示されるシロキサン誘導体は、いずれも電池に使用できる導電性をもつことがわかる。また、動粘性率の異なるシロキサン誘導体(1)～(3)では、より低い動粘性率を持つシロキサン誘導体(1)を用いた方がより高い導電率を得られることがわかる。

【0043】

実施例2

先の化6及び化7で示されるシロキサン誘導体(1)(2)のサイクリック・ボルタモグラムを測定して酸化安定性を調べた。測定は、3電極製の電気化学セルを使用し、作用極にニッケル電極(直径:0.5mm)、対極と参照極にリチウム金属を使用した。そして、100μA・cm⁻²の酸化電流が発生するまでの電位を安定な電位の範囲とした。その結果、サンプル2の酸化安定電位は、5.8V、サンプル6の酸化安定電位は、6.0Vとなった。

【0044】

この結果から、シロキサン誘導体は、高電圧においても優れた電池性能を発揮できることがわかる。

【0045】

実施例 3

正極に LiCoO_2 、負極に炭素材料、電解液に化 6 にて示されるシロキサン誘導体 (1) 用いたコインセルを作製して、充放電試験を行った。上限電圧：4.2 V、下限電圧：3.0 V、放電電流：100 μA の条件で 20 サイクルまで充放電を繰り返した。その時の充放電試験を図 1 に示す。

【0046】

図 1 の結果から、シロキサン誘導体 (1) は、電池として優れた電池性能を有することがわかる。 10

【0047】

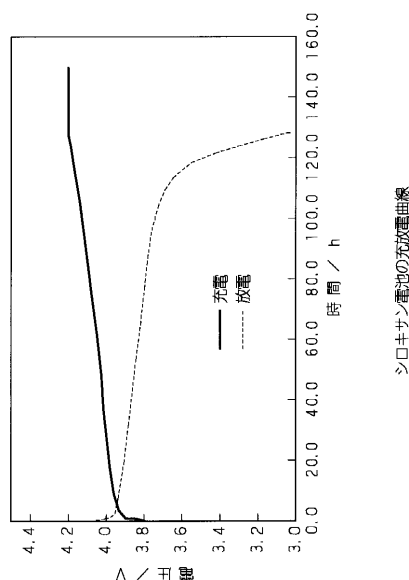
【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、特定のシロキサン誘導体を電解液として用いてなることから、化学的、熱化学的安定性に優れた非水電解液を得ることができ、安全性に優れ、高電圧にも優れた電池性能を有する非水電解液電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本実施例の非水電解液電池の充放電曲線を示す特性図である。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 心一郎
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

審査官 高木 正博

(56)参考文献 特開平08-078053(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/40