(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3704589号
(P3704589)
(45)発行日　平成17年10月12日(2005.10.12)　(24)登録日　平成17年8月5日(2005.8.5)

(51)Int.Cl.[7]　F I
H01M 10/40　H01M 10/40　A

請求項の数 2　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平8-81941
(22)出願日　平成8年3月12日(1996.3.12)
(65)公開番号　特開平9-245831
(43)公開日　平成9年9月19日(1997.9.19)
審査請求日　平成15年3月12日(2003.3.12)

(73)特許権者　000236953
富山薬品工業株式会社
東京都中央区日本橋本町一丁目２番６号
(74)代理人　100085039
弁理士　佐藤　良博
(72)発明者　藤野　高志
埼玉県富士見市水谷東３－１１－１　富山薬品工業株式会社　志木工場内
(72)発明者　池田　朗
埼玉県富士見市水谷東３－１１－１　富山薬品工業株式会社　志木工場内
(72)発明者　中野　稔
埼玉県富士見市水谷東３－１１－１　富山薬品工業株式会社　志木工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】二次電池用非水電解液

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
カルボン酸エステルを含む非水溶媒に、リチウム化合物からなる電解質を溶解させ、当該溶液にアルキルピロカーボネートを電解液中の濃度が０．０２～１重量％となるように添加して二次電池の負極に保護膜を形成するようにしてなることを特徴とする二次電池用非水電解液。
【請求項２】
カルボン酸エステルが、ラクトンで、アルキルピロカーボネートが、ジメチルピロカーボネート、ジエチルピロカーボネートまたはエチルメチルピロカーボネートであることを特徴とする、請求項１に記載の二次電池用非水電解液。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、リチウム化合物を電解質として含有する二次電池用非水電解液に関し、特に、負極と非水電解液中の溶媒との反応に起因する、低温放電特性あるいは充放電サイクル特性等の低下を防止することを目的とした当該非水電解液の改良技術に関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年、カメラ一体型ＶＴＲ、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の新しいポータブル電源として、特に、従来のニッケルーカドミニウム（Ｎｉ－Ｃｄ）二次電池や鉛二次電池

に比べ軽量で高容量且つ高エネルギー密度のリチウム二次電池が注目されている。

【０００３】

従来より、リチウム二次電池の非水電解液の電解質としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$等が、また、非水溶媒としては、炭酸プロピレン（ＰＣ）、炭酸エチレン（ＥＣ）、γ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）、炭酸ジメチル（ＤＭＣ）、炭酸エチルメチル（ＥＭＣ）、炭酸ジエチル（ＤＥＣ）、酢酸エチル（ＥＡ）、プロピオン酸メチル（ＭＰＲ）、１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）、２－メチルテトラヒドロフラン（２－ＭｅＴＨＦ）等が用いられている。

【０００４】

しかしながら、負極活物質であるリチウムは反応性に富み、上記電解質と反応し、その反応生成物が電極表面に被膜となって付着し、その被膜が電池特性に大きく影響を与える。そこで、電池特性に悪影響を及ぼさないよう電解液組成が工夫されており、一般に、上記ＰＣあるいはＥＣ等の炭酸エステル類は、リチウムと反応してイオン伝導性を有する炭酸塩の被膜を生成する為、電池内部抵抗の増加等の電池特性に及ぼす悪影響は少なく、さらに、この被膜が負極表面の保護膜となり、電池の保存特性等を良好にしているので、従来よりリチウム二次電池用非水電解液の主成分となっている。しかし、当該炭酸エステル類は、比較的融点が高く、また、当該ＰＣあるいはＥＣ等の環状のものは、粘性率が高く、さらに、上記ＤＭＣあるいはＤＥＣ等の直鎖状のものは、誘電率が低い為、上記ＧＢＬあるいはＥＡ等のカルボン酸エステルと比較すると、電解液溶媒とした時の電解液の導電率が小さいという欠点がある。従って、高出力な二次電池として要求される充分な急速充電特性あるいは低温放電特性が得られなかった。さらに、炭酸エステル類は、二次電池の充電放電時あるいは高温下での保存中に、分解により炭酸ガスやオレフインガスを生成する為、内圧が上昇し、電池が膨れるという問題があった。

【０００５】

本発明は、かかる従来技術の有する欠点を解消できる技術を提供することを目的としたものであって、特に、非水溶媒にカルボン酸エステルを、又、電解質にリチウム化合物を使用する場合の非水電解液における負極表面に生じる問題点を解消し、延ては、二次電池の充電放電サイクル特性、低温放電特性、保存特性等の電池特性等の電池特性を向上させることができる技術を提供することを目的とする。

本発明の前記ならびにそのほかの目的と特徴は、本明細書の記述および添附図面からもあきらかになるであろう。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上述の目的を達成する為に、鋭意検討した結果、非水電解液二次電池の非水電解液へアルキルピロカーボネートを添加することにより、初期充電において負極表面にイオン伝導性の優れた保護膜を生成することを見出し、これに基づき、上述問題を解決する電解液を発明するに至った。すなわち、本発明は、カルボン酸エステルを含む非水溶媒に、リチウム化合物からなる電解質を溶解させ、当該溶液にアルキルピロカーボネートを電解液中の濃度が０．０２～１重量％となるように添加して二次電池の負極に保護膜を形成するようにしてなることを特徴とする二次電池用非水電解液に係るものである。

【０００７】

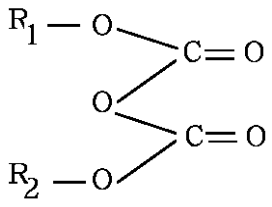
【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において使用されるアルキルピロカーボネート（以下、ピロカーボネートと称する。）の例としては、次の式１で表されるピロカーボネートが挙げられる。

【０００８】

【式１】



【０００９】
但し、上記式１中のR_1、R_2は、各々アルキル基であり、同一でも、異なっていてもよい。当該アルキル基における炭素数には特に上限はないが、電解液の導電性を良好にするには、できるだけ低分子のアルキル基が好ましく、当該アルキル基の例には、メチル基、エチル基が挙げられる。ピロカーボネートの具体例としては、ジメチルピロカーボネート、ジエチルピロカーボネート、エチルメチルピロカーボネート等が挙げられる。
【００１０】
ピロカーボネートの非水電解液中での濃度は、低過ぎると添加した効果が充分でなく、高過ぎるとピロカーボネート自体の分解により生成するCO_2が悪影響を及ぼし、電池容量が低下する傾向にあるので、０．０２～１重量％、好ましくは０．０４～０．２重量％とする。
【００１１】
本発明においては非水溶媒として、カルボン酸エステルを使用する。当該カルボン酸エステルの例としては、γ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）、酢酸エチル（ＥＡ）、プロピオン酸メチル（ＭＰＲ）、プロピオン酸エチル（ＥＰＲ）が挙げられる。当該カルボン酸エステルは、１種又は２種以上を使用することできる。
【００１２】
本発明の二次電池用非水電解液においては、電解質としてリチウム化合物を使用する。これにより、本電解質はリチウム二次電池の電解液として特に有用となる。このようなリチウム化合物としては、従来のリチウム二次電池において用いられているものを使用することができる。例えば、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$等を使用できる。
尚、電解質であるリチウム化合物の二次電池用非水電解液中での濃度は、導電率の点から０．１～３．０ｍｏｌ／リットル、好ましくは０．３～２．０ｍｏｌ／リットルとするとよい。
【００１３】
本発明の二次電池用非水電解液は、例えば、カルボン酸エステルからなる非水溶媒を撹拌しながら、その中に電解質としてリチウム化合物を添加して溶解させ、ピロカーボネートを添加して溶解させることにより製造することができる。当該ピロカーボネートは、前記に示すように、電解液中の濃度が０．０２～１重量％となるように少量を添加する。
【００１４】
本発明の二次電池用非水電解液は、リチウム化合物を電解質とする、種々の構成の二次電池に適用することができる。例えば、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムをドープ・脱ドープすることができる材料からなる負極を有するリチウム二次電池に好ましく適用することができる。ここで、リチウム合金としては、リチウムーアルミニウム合金を例示することができる。また、リチウムをドープ・脱ドープすることができる材料としては、例えば、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等の炭素材料等を使用することができる。
【００１５】
一方、正極は、充放電が可能な種々の材料から形成することができる。例えば、ＬｉＣｏ

O_2、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiMnO_2$などのLi_xMO_2（ここで、Mは一種以上の遷移金属であり、xは電池の充放電状態によって異なり、通常0．05≦x≦1．20である）で表される、リチウムと一種以上の遷移金属との複合酸化物や、FeS_2、TiS_2、V_2O_5、MoO_3、MoS_2などの遷移元素のカルコゲナイトあるいはポリアセチレン、ポリピロール等のポリマー等を使用することができる。

【００１６】

本発明の二次電池用非水電解液を使用した二次電池の形状については特に限定されることはなく、ボタン型、円筒型、角型、コイン型等の種々の形状にすることができる。

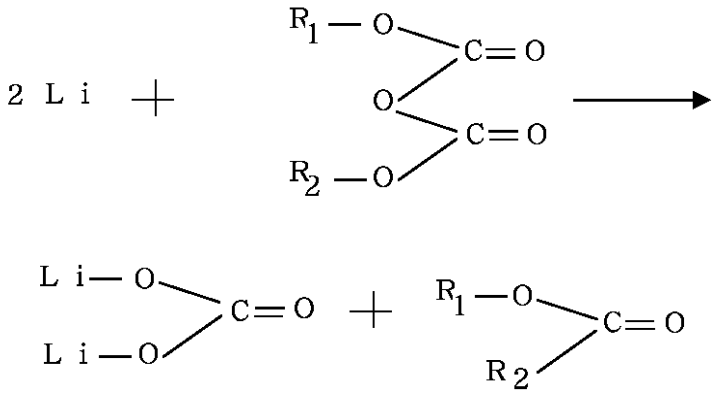
【００１７】

【作用】

本発明の二次電池用非水電解液において、非水電解液にピロカーボネートを含有させると、初期充電において、負極表面でリチウムがピロカーボネートと次の式２のごとくに反応し、Li_2CO_3の被膜を形成し、この被膜がイオン伝導性を有する保護膜となって、負極上の有害な副反応を防止し、良好な充放電サイクル特性、低温放電特性、保存特性を得るものと考えられる。

【００１８】

【式２】



【００１９】

但し、式２中のR_1、R_2は、前記式１に同じである。

【００２０】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて更に説明する。

【００２１】

実施例１．

当該実施例で用いた非水電解液二次電池につき、図１に基づいて説明する。

図１に示すごとく、本例の非水電解液二次電池１は、正極２と負極３とセパレータ４と非水電解液５とボタン型電池容器６と正極側集電体７と負極側集電体８とガスケット９とを有してなる。

上記正極２としては、$LiCoO_2$を正極活物質とする合剤をペレット状に加圧成形した成形品を使用した。また、負極３としては、コークスを負極活物質担体とした合剤をペレット状に加圧成形した成形品を使用した。

非水電解液５には、γ－ブチロラクトンからなる有機溶媒に、$LiBF_4$からなる電解質を濃度１ｍｏｌ／リットルにて含有させ、さらに、ジメチルピロカーボネート（ＤＭＰＣ）を０．０５ｗｔ％含有してなる溶液を使用した。

上記セパレータ４にはポリプロピレン製の不織布よりなるセパレータを用いた。また、正極側集電体７はステンレス鋼により構成し、一方、負極側集電体８はニッケルエキスパンドメタルにより構成した。さらに、前記電池容器６はステンレス鋼より構成し、その正極缶と負極缶をポリプロピレンのガスケットにより固定した。
以上のようにして作製した電池について、電池容量、低温放電時の電池容量、高温保存後の電池容量を調べた。尚、充電は定電流法とし、上限電圧を４．２Ｖ、定電流での電流密度を０．６０（０．２Ｃ）ｍＡ／ｃｍ^{2}に設定し、放電は、電流密度を０．６０（０．２Ｃ）ｍＡ／ｃｍ^{2}または３（１Ｃ）ｍＡ／ｃｍ^{2}下定電流で行ない、終止電圧は２．７Ｖとした。
通常充放電は２０℃で実施した。
低温放電時の電池容量は、通常充電した電池を－１０℃に放置し、電流密度３（１Ｃ）ｍＡ／ｃｍ^{2}で放電を実施し、通常放電した電池容量の比較から評価した。
高温保存後の電池容量は、通常充電した電池を温度６０℃の環境下に２０時間放置した後、－１０℃に放置し、電流密度３（１Ｃ）ｍＡ／ｃｍ^{2}で放電を実施し、通常放電した電池容量の比較から評価した。

【００２２】
実施例２．
実施例１におけるジメチルピロカーボネートの含有量を０．１％に変えた以外は、実施例１と同様にしてボタン型電池を作製し、実施例１と同様の条件下で、電池容量、低温放電時の電池容量、高温保存後の電池容量を調べた。

【００２３】
実施例３．
実施例１におけるジメチルピロカーボネートの含有量を０．２５％に変えた以外は、実施例１と同様にしてボタン型電池を作製し、実施例１と同様の条件下で、電池容量、低温放電時の電池容量、高温保存後の電池容量を調べた。

【００２４】
実施例４．
実施例１における添加剤をジメチルピロカーボネートに代えてジエチルピロカーボネートとし、また、その含有量を０．０５％とした以外は、実施例１と同様にしてボタン型電池を作製し、上述の同様の条件下で、電池容量、低温放電時の電池容量、高温保存後の電池容量を調べた。

【００２５】
実施例５．
上記実施例４におけるジエチルピロカーボネートの含有量を０．１％とした以外は、実施例１と同様にしてボタン型電池を作製し、実施例１と同様の条件下で、電池容量、低温放電時の電池容量、高温保存後の電池容量を調べた。

【００２６】
実施例６．
上記実施例４におけるジエチルピロカーボネートの含有量を０．２５％とした以外は、実施例１と同様にしてボタン型電池を作製し、実施例１と同様の条件下で、電池容量、低温放電時の電池容量、高温保存後の電池容量を調べた。

【００２７】
実施例７．
実施例１における非水電解液をγ－ブチロラクトンとエチレンカーボネートとの混合物（容積比４：１）に代え、また、支持電解質ＬｉＢＦ$_4$の濃度を１．５ｍｏｌ／リットルに代えた以外は、実施例１と同様にしてボタン型電池を作製し、実施例１と同様の条件下で、電池容量、低温放電時の電池容量、高温保存後の電池容量を調べた。

【００２８】
実施例８．
実施例１で得られた電池を室温において、充放電を繰り返した。充電は、上限電圧を４．

２Ｖ、定電流での電流密度を０．６０（０．２Ｃ）ｍＡ／ｃｍ^{2}に設定し、放電は、電流密度を０．６０（０．２Ｃ）ｍＡ／ｃｍ^2、終止電圧２．７Ｖに設定した。

【００２９】

比較例１．

実施例１においてジメチルピロカーボネートを添加しなかった以外は、実施例１と同様にしてボタン型電池を作製し、実施例１と同様の条件下で、電池容量、低温放電時の電池容量、高温保存後の電池容量を調べた。

【００３０】

比較例２．

実施例４において、ジメチルピロカーボネートを添加しなかった以外は、実施例１と同様にしてボタン型電池を作製し、実施例１と同様の条件下で、電池容量、低温放電時の電池容量、高温保存後の電池容量を調べた。

【００３１】

比較例３．

上記比較例１で得られた電池を室温において、充放電を繰り返した。実施例８と同様の条件下で、すなわち、充電は、上限電圧を４．２Ｖ、定電流での電流密度を０．６０（０．２Ｃ）ｍＡ／ｃｍ^{2}に設定し、放電は、電流密度を０．６０（０．２Ｃ）ｍＡ／ｃｍ^2、終止電圧２．７Ｖに設定した。

【００３２】

比較例４．

実施例７において、ジメチルピロカーボネートを添加せず、また、非水電解液をプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物（容積比１：１）に代え、また、支持電解質をＬｉＰＦ$_6$に代え、さらに、その濃度を１ｍｏｌ／リットルとした以外は、実施例７と同様にしてボタン型電池を作製し、実施例１と同様の条件下で、電池容量、低温放電時の電池容量、高温保存後の電池容量を調べた。

【００３３】

以上の結果を、表１、図２及び図３に示す。

尚、図２は、実施例１と比較例１の低温放電曲線を示す。また、図３は、実施例８と、比較例３および比較例４の放電容量とサイクル数との関係を示す。

【００３４】

【表１】

項目 / 例 No.	初期容量 (mAh)	低温放電時の電池容量 (mAh)	高温保存後の電池容量 (mAh)
実施例 1	2.89	1.39	1.33
実施例 2	2.85	1.34	1.23
実施例 3	2.96	1.44	1.32
実施例 4	2.75	1.28	1.20
実施例 5	2.73	1.20	1.09
実施例 6	2.85	1.32	1.20
実施例 7	2.85	1.95	————
比較例 1	2.51	1.00	0.92
比較例 2	2.83	1.73	————

【００３５】
表１に示すように、本発明のジメチルピロカーボネート、ジエチルピロカーボネートを添加した電解液（実施例１～６）は、初期容量、低温放電時の電池容量および高温保存後の電池容量の全てにおいて、当該アルキルピロカーボネートを加えていない電解液（比較例１、比較例２）に比較して、増加が見られ、効果があることが判る。
図２は、実施例１と比較例１の低温放電曲線を示すが、当該図２に示すように、実施例１は比較例１に比べ放電特性において優れていることが判る。
また、図３は、実施例８と、比較例３および比較例４の放電容量とサイクル数との関係を示すが、本発明のものは、これら比較例に比較して、初期よりの放電容量が大きく、しかも、放電容量は、サイクル数が増えても変化しないことが判る。

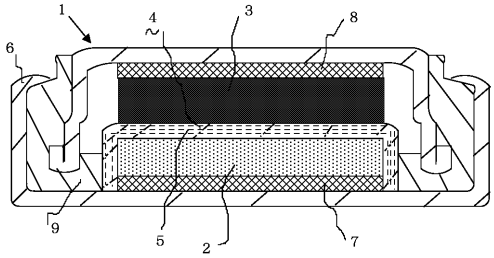
【００３６】
以上本発明者によってなされた発明を実施例にもとずき具体的に説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることはいうまでもない。
例えば、上記実施例では、電池の形状はボタン型で説明を行なったが、これに限定されるものではなく、他の角型、円筒型、コイン型等であっても同様の効果を得ることが出来る。

【００３７】
【発明の効果】
本願において開示される発明のうち代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば、下記のとおりである。
すなわち、本発明によれば、二次電池用非水電解液において、アルキルピロカーボネートを添加することにより、その電解液を用いた二次電池の充放電サイクル特性、低温放電特性、および保存特性を向上させることができる。

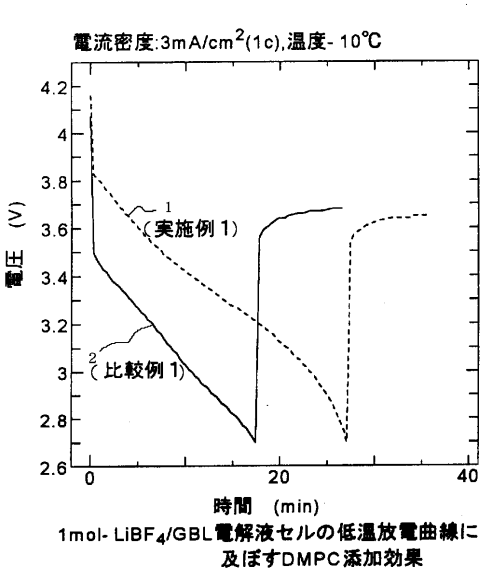
【図面の簡単な説明】
【図１】図１は、本発明の実施例に係る非水電解液二次電池の一例断面図
【図２】図２は、本発明の作用効果を説明する低温放電曲線によるグラフ
【図３】図３は、本発明の作用効果を説明する放電容量とサイクル数の関係を示すグラフ

【符号の説明】
１…実施例１の低温放電曲線
２…比較例１の低温放電曲線
３…実施例８の曲線
４…比較例３の曲線
５…比較例４の曲線

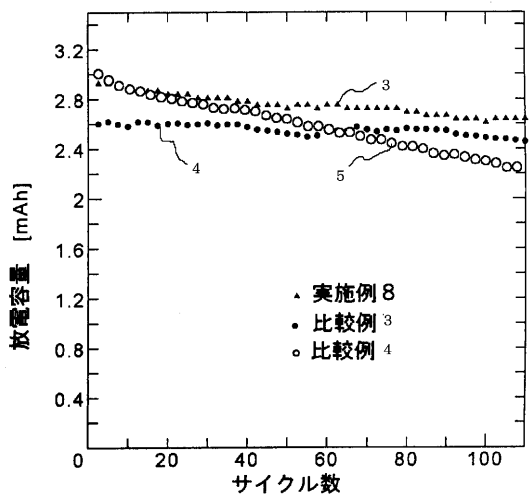
【図１】



【図２】



【図３】


3.2
2.8
2.4
2
1.6
1.2
0.8
0.4
0
20
40
60
80
100
放電容量 [mAh]
サイクル数
3
4
5
実施例８
比較例３
比較例４

フロントページの続き

審査官　植前　充司

(56)参考文献　特開平０６－３３３５９４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２１１３５０（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３２９９４６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０６３６４９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01M 10/40