

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3973389号
(P3973389)

(45) 発行日 平成19年9月12日(2007.9.12)

(24) 登録日 平成19年6月22日(2007.6.22)

(51) Int.C1.

F 1

HO 1 M	10/36	(2006.01)	HO 1 M	10/00	1 1 2
HO 1 M	4/52	(2006.01)	HO 1 M	10/00	1 0 3
HO 1 M	4/58	(2006.01)	HO 1 M	4/52	1 0 2

HO 1 M 4/58 10/00 1 0 3

請求項の数 12 (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願2001-289868 (P2001-289868)

(22) 出願日

平成13年9月21日 (2001.9.21)

(65) 公開番号

特開2003-100344 (P2003-100344A)

(43) 公開日

平成15年4月4日 (2003.4.4)

審査請求日

平成16年6月1日 (2004.6.1)

(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

(74) 代理人 100078662

弁理士 津国 肇

(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

三菱化学株式会社内

(72) 発明者 志塚 賢治

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内

審査官 結城 佐織

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非水系電解液及びこれを用いた非水系電解液二次電池

(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を備えた二次電池用の有機溶媒及び電解質としてリチウム塩を含む非水系電解液であって、該非水系電解液が、部分水素化率30～70%のm-テルフェニルの部分水素化物の混合物を含み、該m-テルフェニルの部分水素化物の混合物中のm-テルフェニルの含有量が6質量%以下であることを特徴とする非水系電解液。

【請求項2】

リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極を備えた二次電池用の有機溶媒及び電解質としてリチウム塩を含む非水系電解液であって、該非水系電解液が、m-テルフェニルを部分水素化反応に付すことにより得られるm-テルフェニルの部分水素化物の混合物を含み、該m-テルフェニルの部分水素化物の混合物中のm-テルフェニルの含有量が6質量%以下であることを特徴とする非水系電解液。

【請求項3】

リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極を備えた二次電池用の有機溶媒及び電解質としてリチウム塩を含む非水系電解液であって、該非水系電解液が、m-テルフェニルを部分水素化反応に付すことにより得られる部分水素化率30～70%のm-テルフェニルの部分水素化物の混合物を含み、該m-テルフェニルの部分水素化物の混合物中のm-テルフェニルの含有量が6質量%以下であることを特徴とする非水系電解液。

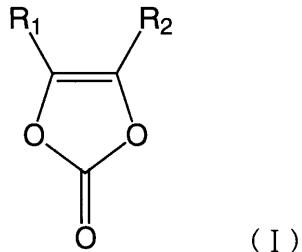
【請求項4】

該 m - テルフェニルの部分水素化物の混合物の含有量が、該非水系電解液の総重量に対して、0 . 1 ~ 1 0 質量%である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の非水系電解液。

【請求項 5】

該非水系電解液が、一般式 (I) :

【化 1】



(式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立して水素又はメチルである)で示される環状炭酸エステルを、該非水系電解液の総重量に対して、0 . 1 ~ 1 0 質量%で含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の非水系電解液。

【請求項 6】

リチウムを吸蔵・放出する事が可能な負極及び正極と、有機溶媒及び電解質としてリチウム塩を含む非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池であって、該非水系電解液が部分水素化率30~70%のm - テルフェニルの部分水素化物の混合物を含み、かつ該m - テルフェニルの部分水素化物の混合物中のm - テルフェニルの含有量が6質量%以下であることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項 7】

リチウムを吸蔵・放出する事が可能な負極及び正極と、有機溶媒及び電解質としてリチウム塩を含む非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池であって、該非水系電解液が、m - テルフェニルを部分水素化反応に付すことにより得られるm - テルフェニルの部分水素化物の混合物を含み、該m - テルフェニルの部分水素化物の混合物中のm - テルフェニルの含有量が6質量%以下であることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項 8】

リチウムを吸蔵・放出する事が可能な負極及び正極と、有機溶媒及び電解質としてリチウム塩を含む非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池であって、該非水系電解液が、m - テルフェニルを部分水素化反応に付すことにより得られる部分水素化率30~70%のm - テルフェニルの部分水素化物の混合物を含み、該m - テルフェニルの部分水素化物中のm - テルフェニルの含有量が6質量%以下であることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項 9】

該m - テルフェニルの部分水素化物の混合物の含有量が、非水系電解液の総重量に対して、0 . 1 ~ 1 0 質量%である、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 10】

該非水系電解液が、一般式 (I) :

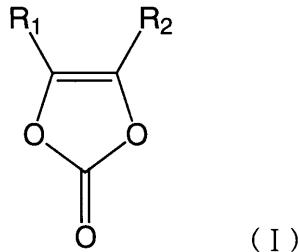
10

20

30

40

【化2】



10

(式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立して水素又はメチルである)で示される環状炭酸エステルを、該非水系電解液の総重量に対して0.1~10質量%で含む、請求項6~9のいずれか1項記載の非水系電解液二次電池。

【請求項11】

該正極が、リチウムコバルト複合酸化物又はリチウムニッケル複合酸化物を含む、請求項6~10のいずれか1項記載の非水系電解液二次電池。

【請求項12】

該負極が、X線回折における格子面(002面)のd値が0.335~0.340nmの炭素質物を含む、請求項6~11のいずれか1項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、非水系電解液及びこの非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池に関し、特に、過充電しても安全性が確保できる非水系電解液及びこれを用いた非水系電解液二次電池に関する。

【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二次電池の需要が高まっている。さらに、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い、電池特性の一層の向上も要望されている。

30

【0003】

一般に、リチウム二次電池では、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵・放出し得る炭素材料を用い、正極活物質として、LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂等のリチウム含有金属酸化物を用い、非水系電解液として、高誘電率溶媒と低粘度溶媒を適宜混合した溶媒に、リチウム塩を溶解したものが用いられる。このようなリチウム二次電池では、充電により正極活物質から放出されたリチウムが、負極活物質で吸蔵され、また放電により負極活物質から放出されたリチウムが、正極活物質で吸蔵される。

【0004】

なお、上記高誘電率溶媒として用いられるのは、例えば炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の炭酸エステル類又は-ブチロラクトン等のカルボン酸エステル類等であり、上記低粘度溶媒としては、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等の鎖状カーボネート類又はジメトキシエタン等のエーテル類等である。また、上記リチウム塩として用いられるのは、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₃)₂、LiN(CF₃C₂SO₃)₂等である。

40

【0005】

これらのリチウム二次電池で過充電を行うと、過充電状態の進行に伴って、正極ではリチウムの過剰な放出が起き、一方、負極ではリチウムの過剰な吸蔵が起き、場合によっては、金属リチウムが析出する。このような状態の正極、負極は、いずれも熱的に不安定性な状態におかれ、電解液の分解及び急激な発熱を引き起こし、それにより電池が異常に発熱して、電池の安全性が損なわれるという問題が生じる。このような問題は、非水系電解液

50

電池のエネルギー密度の増加に伴い、特に顯著となる。

【0006】

上記の問題を解決するために、非水系電解液電池の電解液中に、添加剤として少量の芳香族化合物を添加することにより、過充電状態における電池の安全性を確保する技術が、これまでに提案してきた。

【0007】

特開平9-106835号公報では、添加剤として、ビフェニル、3-R-チオフェン（Rは臭素、塩素、フッ素）、フラン、3-クロロチオフェンを少量使用して、過充電状態における電池を保護する方法及びこれらの添加剤を配合した電池が提案されている。この方法は、電池の最大動作電圧以上の電圧では、添加剤が重合することにより電池の内部抵抗を上昇させ、過充電時の電池の安全性を確保するものである。しかし、添加剤としてビフェニルを使用する場合、ビフェニルは固体であるために電解液に対する溶解性が低く、低温作動時に添加剤が一部析出して、電池特性が低下するという問題があった。また、フラン、3-クロロチオフェンは、酸化されやすく、電池特性に悪影響を及ぼすという問題があった。

10

【0008】

さらに、特開2000-58116号公報では、添加剤としてテルフェニル及びアルキル基置換のテルフェニルが挙げられ、また、特開2001-15158号公報では、添加剤としてp-テルフェニルが挙げられ、いずれも少量使用して、同様な作用で過充電時の電池の安全性を確保している。これらの添加剤は、やはり固体であるために、依然として溶解性が低く、低温特性等の電池特性が低下するという問題があった。特に、m-テルフェニル、p-テルフェニルは、より融点が高いため、有機溶媒の種類によっては、溶媒に溶解せず、電池としての実用化が困難であるという問題があった。

20

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記のリチウム二次電池が有する問題を鑑みて、非水系電解液に添加しても低温特性や保存特性等の電池特性に悪影響を及ぼさずに、過充電に対しては有効に作用する添加剤を備えた非水系電解液及びこれを用いた非水系電解液二次電池を提供することを課題とする。

【0010】

30

【課題を解決するための手段】

本発明は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極を備えた二次電池用の有機溶媒及び電解質としてリチウム塩を含む非水系電解液であって、該非水系電解液中のm-テルフェニルの部分水素化物を含み、m-テルフェニルの部分水素化物中のm-テルフェニルの含有量が6重量%以下であることを特徴とする非水系電解液である。

【0011】

また、本発明は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と、有機溶媒及び電解質としてリチウム塩を含む非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池であって、該非水系電解液中のm-テルフェニルの部分水素化物を含み、m-テルフェニルの部分水素化物中のm-テルフェニルの含有量が6重量%以下であることを特徴とする非水系電解液二次電池である。

40

【0012】

本発明による非水系電解液は、m-テルフェニルの部分水素化物を含むため、二次電池が過充電状態に至った場合、正極上で酸化反応が起り、水素ガスの発生とともに重合反応が起きることになる。この重合物は、非水系電解液中への溶解が起こりにくい化合物であり、抵抗体として作用し、電池の内部抵抗を上昇させ、過充電の防止に有効に作用するものである。

【0013】

また、m-テルフェニルの部分水素化物は、m-テルフェニルの部分水素化物中のm-テルフェニルの含有量を6重量%以下としたため、常温では液体であるので、低温作動時に

50

添加剤が析出することもなく、電池特性が低下するという問題が生じることもない。

【0014】

すなわち、本発明によるm-テルフェニルの部分水素化物を含有させた非水系電解液は、二次電池に使用した場合、低温特性や保存特性等の電池特性に悪影響を与えることなく、過充電しても安全性が確保することができるものであり、非水系電解液二次電池の安全性、小型化、高性能化に寄与することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明による非水系電解液は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と組み合わせて使用するための二次電池用非水系電解液であって、該非水系電解液化物中のm-テルフェニルの部分水素化物の含有量が6重量%以下である。 10

【0016】

(非水系電解液)

本発明において、非水系電解液は、有機溶媒及び電解質としてリチウム塩を含む。有機溶媒としては、非プロトン性の有機溶媒が用いられ、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン等の環状炭酸エステル類；炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル等の鎖状炭酸エステル類；-ブチロラクトン、-バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル類；酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状カルボン酸エステル類；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；スルホラン、ジエチルスルホン等の含硫黄有機溶媒等が挙げられる。これらは、単独でも、あるいは2種類以上を混合して使用してもよい。 20

【0017】

本発明の非水系電解液に含まれるリチウム塩は、電解液の電解質として使用し得るものであるならば、その種類は特に限定されない。例えばLiClO₄、LiPF₆、LiBF₄等の無機リチウム塩、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₃)₂、LiN(CF₃CF₂SO₃)₂、LiN(CF₃SO₃)(C₄F₉SO₂)、LiC(CF₃SO₃)₃等の含フッ素有機リチウム塩が挙げられる。特に、LiPF₆、LiBF₄を使用することが好ましい。これらのリチウム塩は単独でも、あるいは2種類以上を混合して使用してもよい。 30

【0018】

非水系電解液中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。モル濃度がこの範囲にあると、電解液の電気伝導率が好ましい範囲にあり、良好な電池性能も維持することができる。

【0019】

本発明の非水系電解液は、m-テルフェニルの部分水素化物を含む。ここで、m-テルフェニルの部分水素化物とは、m-テルフェニルのベンゼン環の二重結合に水素が付加したものという。

【0020】

m-テルフェニルの部分水素化物は、单一化合物であってもよく、複数の化合物からなる混合物であってもよい。例えば、異なる部分水素化率を有する2以上のm-テルフェニルの部分水素化物の混合物や、部分水素化率が等しいm-テルフェニルの部分水素化物であっても、水素化されたベンゼン環の位置が異なる混合物、二重結合の位置が異なる混合物、構造異性体を含む混合物が挙げられる。 40

【0021】

m-テルフェニルの部分水素化率は、m-テルフェニルのベンゼン環の二重結合に水素が付加していないものの部分水素化率を0%とし、m-テルフェニルの完全水素化物、すなわち総ての二重結合に水素が付加した場合(1モルのm-テルフェニルでは18モルの水素原子が付加した場合)の部分水素化率を100%として計算した値とし、混合物の場合は、モル平均あたりの値とする。例えば1モルのm-テルフェニルに2モルの水素原子が付加した場合、部分水素化率は11.1%(=2/18)となる。 50

【0022】

m - テルフェニルの部分水素化物の部分水素化率は、0 %超、100 %未満の値をとることができ。m - テルフェニルの部分水素化物は、m - テルフェニル（部分水素化率0 %）、m - テルフェニルの完全水素化物（部分水素化率100 %）を含むことができるが、混合物のモル平均部分水素化率は、0 %超、100 %未満の値をとるものとする。電池の保存特性と電解液への溶解性の点から、部分水素化率は、好ましくは30 ~ 70 %であり、より好ましくは35 ~ 60 %である。

【0023】

m - テルフェニルの部分水素化物中に含まれるm - テルフェニルの含有量は、電池の保存特性の点から、m - テルフェニルの部分水素化物の総量に対して、好ましくは6重量%以下であり、より好ましくは3重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下であり、ガスクロマトグラフィー分析において検出限界以下(0.1重量%未満)となるのが最も好ましい。

10

【0024】

m - テルフェニルの部分水素化物の含有量は、過充電抑制作用及び電気伝導率の点から、非水系電解液の総量に対して0.1 ~ 10重量%であることが好ましく、より好ましくは0.5 ~ 5重量%、特に好ましくは1 ~ 3重量%以下である。

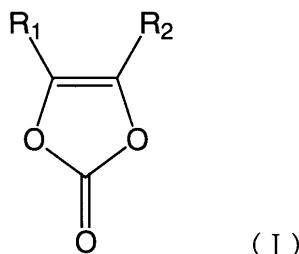
【0025】

また、本発明の非水系電解液には、サイクル特性及び充放電効率を改善する目的で、炭酸ビニレン等の炭酸エステル化合物、炭酸ビニルエチレン、炭酸フェニルエチレン、コハク酸無水物等の添加剤を含有させることができる。特に、一般式(I)：

20

【0026】

【化3】



30

【0027】

(式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立して水素又はメチルである)で示される環状炭酸エステル化合物を、非水系電解液の総重量に対して0.1 ~ 10重量%含有させることができる。

【0028】

さらに、本発明の非水系電解液には、保存特性を改善する目的で、亜硫酸エチレン、亜硫酸プロピレン、亜硫酸ジメチル等の亜硫酸エステル；プロパンスルトン、ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、トルエンスルホン酸メチル等のスルホン酸エステル；硫酸ジメチル、硫酸エチレン等の硫酸エステル；スルホラン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン等のスルホン；ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド等のスルホキシド；ジフェニルスルフィド、チオアニソール等のスルフィド；ジフェニルジスルフィド、ジピリジニウムジスルフィド等のジスルフィドといった添加剤を含有させることができる。さらに、低温特性を改善する目的で、フルオロベンゼン等のフッ素置換ベンゼン等の添加剤を含有させることができる。

40

【0029】

本発明の非水系電解液は、リチウムを吸蔵・放出することができる負極及び正極を備えた二次電池に用いるものである。

【0030】

50

(負極)

本発明の電池を構成する負極は、リチウムを吸蔵・放出することが可能なものであり、リチウムを吸蔵・放出し得る炭素質物を負極活物質として含有することが好ましい。上記炭素質物の具体例としては、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や、人造黒鉛、天然黒鉛等が挙げられる。

【0031】

これらの炭素質物は、学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)は0.335~0.340nmであるものが好ましく、0.335~0.337nmであるものがより好ましい。上記炭素質物中の灰分は、炭素質物の総重量に対して1重量%以下であるのが好ましく、0.5重量%以下であるのがより好ましく、0.1重量%以下であるのが特に好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)は、30nm以上であるのが好ましく、50nm以上であるのがより好ましく、100nm以上であるのが特に好ましい。

10

【0032】

また、レーザー回折・散乱法による上記炭素質物のメジアン径は、1~100μmであるのが好ましく、3~50μm以下であるのがより好ましく、5~40μmであるのが更に好ましく、7~30μmであるのが特に好ましい。BET比表面積は、0.3~25.0m²/gであるのが好ましく、0.5~20.0m²/gであるのがより好ましく、0.7~15.0m²/gであるのが更に好ましく、0.8~10.0m²/gであるのが特に好ましい。また、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1580~1620cm⁻¹の範囲のピークP_A(ピーク強度I_A)及び1350~1370cm⁻¹の範囲のピークP_B(ピーク強度I_B)の強度比R=I_B/I_Aは、0~1.2が好ましく、1580~1620cm⁻¹の範囲のピークの半値幅は、26cm⁻¹以下、特に25cm⁻¹以下であるのが好ましい。

20

【0033】

また、上記炭素質物を有機物等と混合・焼成した材料、あるいはCVD法等を用いて、少なくとも表面の一部に上記炭素質物に比べて非晶質の炭素を形成した材料もまた、炭素質物として好適に使用することができる。

【0034】

上記有機物としては、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチ；乾留液化油等の石炭系重質油；常圧残油、減圧残油等の直流系重質油；原油、ナフサ等の熱分解時に副生する分解系重質油(例えばエチレンヘビーエンド)等の石油系重質油が挙げられる。また、これらの重質油を200~400で蒸留して得られた固体状残渣物を、1~100μmに粉碎したものも使用することができる。さらに塩化ビニル樹脂や、焼成によりフェノール樹脂やイミド樹脂となるこれらの樹脂前駆体も使用することができる。

30

【0035】

炭素質物以外のリチウムを吸蔵・放出可能な負極活物質としては、酸化スズ、酸化ケイ素等の金属酸化物材料、リチウム金属、及び種々のリチウム合金が挙げられる。上記炭素質物を含むこれらの負極活物質は、単独でも、2種類以上を混合して使用してもよい。

【0036】

40

これらの負極活物質を用いて負極を製造する方法は、特に限定されない。例えば、負極活物質に、必要に応じて接着剤、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。また、負極活物質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。

【0037】

負極の製造に使用することができる接着剤は、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。例えば、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。

50

【0038】

負極の製造に使用することができる増粘剤は、例えば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。

【0039】

負極の製造に使用することができる導電材としては、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質材料が挙げられる。

【0040】

負極用集電体の材質は、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。

10

【0041】**(正極)**

本発明の電池を構成する正極は、リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として使用するのが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物としては、 LiCoO_2 等のリチウムコバルト複合酸化物、 LiNiO_2 等のリチウムニッケル複合酸化物、 LiMn_2O_4 等のリチウムマンガン複合酸化物等を挙げることができる。特に、コバルト及び/又はニッケルを含むリチウム遷移金属複合酸化物が好ましい。これらリチウム遷移金属複合酸化物は、主体となる遷移金属元素の一部を、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr等の他の金属種で置き換えることにより安定化させることができ、またそのようにして安定化したリチウム遷移金属複合酸化物はより好ましい。これらの正極活物質は単独でも、2種類以上を混合して使用してもよい。

20

【0042】

正極の製造方法については、特に限定されず、上記の負極の製造方法に準じて製造することができる。また、その形状については、正極活物質に、必要に応じて結着剤、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。結着剤、導電剤、溶媒等の例は、上記の負極の製造方法で挙げられたものに準ずる。

【0043】

正極用集電体の材質は、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はそれらの合金を使用することができる。これらの中でも、特にアルミニウム又はその合金は軽量であるため、エネルギー密度の点で望ましい。

30

【0044】

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。非水系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を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。

【0045】

少なくとも負極、正極及び非水系電解液を有する本発明の電池を製造する方法については、特に限定されず、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。

【0046】

また、電池の形状については特に限定されず、例えば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挙げられる。

40

【0047】**【実施例】**

以下に、実施例及び比較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。

【0048】

実施例 1

50

〔非水系電解液の調製〕

乾燥アルゴン雰囲気下で、炭酸エチレン(E C)、炭酸エチルメチル(E M C)を体積比 3 : 7 で混合し、次いで、十分乾燥したヘキサンフルオロリン酸リチウム(L i P F₆)を 1 モル / リットルの割合で溶解させた後、部分水素化率 42 %、m - テルフェニルの含有量 3.7 重量 % の、m - テルフェニルの部分水素化物を、電解液の総重量に対して 2 重量 % の濃度になるように添加して電解液を調製した。この電解液を電解液 1 とする。

【0049】

なお、実施例で用いた m - テルフェニルの部分水素化物は、m - テルフェニルを原料に、白金、パラジウム、又はニッケル系の触媒共存下、高温加圧条件で水素ガスと反応させたものを用いた。また、部分水素化率は、ガスクロマトグラフィー分析により求めた m - テルフェニルの部分水素化物の構成成分の組成比から、平均値として決定した。m - テルフェニルの含有量も、このガスクロマトグラフィー分析値から求めた。実施例及び比較例で用いた電解液中の m - テルフェニルの部分水素化物の構成成分を以下の表 1 に示す。

【0050】

【表 1】

表 1

組成 〔重量 %〕	実施例1 (電解液1)	実施例2 (電解液2)	実施例3 (電解液3)	実施例4 (電解液4)	実施例5 (電解液5)	比較例1 (比較 電解液1*)	比較例2 (比較 電解液2)
完全水素化m-テルフェニル	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.0
1, 3-ジシクロヘキシリベンゼン	13.3	19.3	34.6	13.3	13.3	-	14.6
3-フェニルビシクロヘキシリ	16.2	21.7	34.7	16.2	16.2	-	16.6
1, 3-ジフェニルシクロロヘキサン	23.1	23.4	17.3	23.1	23.1	-	22.9
m-シクロヘキシビフェニル	43.6	34.8	13.0	43.6	43.6	-	37.6
m-テルフェニル	3.7	0.2	0.0	3.7	3.7	-	8.3
その他	0.0	0.5	0.3	0.0	0.0	-	0.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	-	100.0
部分水素化率 [%]	42	47	56	42	42	-	41

注：表の組成中、0.0とは、ガスクロマトグラフィーでの検出限界以下(0.1 重量 % 未満)であることを示す。また、表中の組成値を小数点以下 1 桁で示したため、計算上組成の合計が 100 とならないものがある。

*比較例 1 (比較電解液 1) では m - テルフェニルの部分水素化物を添加せず。

【0051】

〔負極の作製〕

負極活物質として、X 線回折における格子面(002面)の d 値が 0.336 nm、晶子サイズ(L c)が、100 nm 以上(652 nm)、灰分が 0.07 重量 %、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が 12 μm、B E T 法比表面積が 7.5 m²/g、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において 1580 ~ 1620 cm⁻¹ の範囲のピーク P_A (ピーク強度 I_A) 及び 1350 ~ 1370 cm⁻¹ の範囲のピーク P_B (ピーク強度 I_B) の強度比 R = I_B / I_A が 0.12、1580 ~ 1620 cm⁻¹ の範囲のピークの半値幅が 19.9 cm⁻¹ である天然黒鉛粉末(関西熱化学社製、NG-7) 94 重量部にポリフッ化ビニリデン(P V D F) (呉羽化学社製、K F - 1000) 6 重量部を混合し、N - メチル -

20

30

40

50

2 - ピロリドン (NMP) で分散させスラリー状とした。このスラリー状の混合物を負極集電体である厚さ 18 μm の銅箔の両面に均一に塗布した後、乾燥器中に通過させて、スラリー作製時に使用した NMP を除去して乾燥させ、次いで、ロールプレス機により圧延して負極板とした。

【0052】

[正極の作製]

正極活物質として、LiCoO₂ 85 重量部にカーボンブラック 6 重量部、PVDF (呉羽化学社製、KF-1000) 9 重量部を加え混合し、NMP で分散させ、スラリー状とした。このスラリー状の混合物を正極集電体である厚さ 20 μm のアルミニウム箔の両面に均一に塗布した後、乾燥器中に通過させて、スラリー作製時に使用した NMP を除去して乾燥させ、次いで、ロールプレス機により圧延して正極板とした。

10

【0053】

[電池の作製]

上記のように作製した負極板と正極板を、直接接触しないようにポリエチレンの微孔性フィルムからなるセパレータとともに重ねて巻き取り、最外周をテープで止めて渦巻き状電極体とした。次いで、図 1 に示すように、渦巻き状電極体 4 の上下に絶縁リング 7 を設置した後、円筒状に成形した負極端子を兼ねるステンレス製の電池ケースに、開口部からこの電極体を挿入した。その後、電極体の負極と接続されている負極リード 6 を電池ケース 1 の内底部に溶接するとともに、電極体の正極と接続されている正極リード 5 を、電池内部のガス圧が上昇して所定以上になると作動する電流遮断装置 8 の底部と溶接した。また、封口板 2 の底部には、防爆弁、電流遮断装置を取り付けた。そして、電解液 1 を注入した後、電池ケース 1 を開口部で、封口板とポリプロピレン (PP) 製の絶縁ガスケット 3 により密封し、電池 1 とした。

20

【0054】

実施例 2

実施例 1 と同様に、EC、EMC を体積比 3 : 7 で混合し、次いで、LiPF₆ を 1 モル / リットルの割合で溶解させた後、部分水素化率 47%、m - テルフェニルの含有量 0.2 重量 % の、m - テルフェニルの部分水素化物を、電解液の総重量に対し 2 重量 % の濃度になるように添加して電解液を調製した。この電解液を電解液 2 とし、電解液 1 の代わりに電解液 2 を用いたことを除き、実施例 1 と同様にして電池 2 を作製した。

30

【0055】

実施例 3

実施例 1 と同様に、EC、EMC を体積比 3 : 7 で混合し、次いで、LiPF₆ を 1 モル / リットルの割合で溶解させた後、部分水素化率 56%、m - テルフェニルの含有量 0.0 重量 % (検出限界以下) の、m - テルフェニルの部分水素化物を、電解液の総重量に対し 2 重量 % の濃度になるように添加して電解液を調製した。この電解液を電解液 3 とし、電解液 1 の代わりに電解液 3 を用いたことを除き、実施例 1 と同様にして電池 3 を作製した。

【0056】

実施例 4

40

実施例 1 と同様に、EC、EMC を体積比 3 : 7 で混合し、LiPF₆ を 1 モル / リットルの割合で溶解させた後、電解液の総重量に対して、炭酸ビニレン (VC) を 2 重量 %、部分水素化率 42%、m - テルフェニルの含有量 3.7 重量 % の、m - テルフェニルの部分水素化物を 2 重量 % の濃度になるように添加して電解液とした。この電解液を電解液 4 とし、電解液 1 の代わりに電解液 4 を用いたことを除き、実施例 1 と同様にして電池 4 を作製した。

【0057】

実施例 5

実施例 1 と同様に、EC、EMC を体積比 3 : 7 で混合し、次いで LiPF₆ を 1 モル / リットルの割合で溶解させた後、電解液の総重量に対して、炭酸ビニレン (VC) を 1 重

50

量%、プロパンスルトン(PS)を1重量%、部分水素化率4.2%、m-テルフェニルの含有量3.7重量%の、m-テルフェニルの部分水素化物を2重量%の濃度になるように添加して電解液とした。この電解液を電解液5とし、電解液1の代わりに電解液5を用いたことを除き、実施例1と同様にして電池5を作製した。

【0058】

比較例1

実施例1と同様に、EC、EMCを体積比3:7で混合し、次いで、LiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解させ、電解液とした。この電解液を比較電解液1とし、電解液1の代わりに比較電解液1を用いたことを除き、実施例1と同様にして比較電池1を作製した。

10

【0059】

比較例2

実施例1と同様に、EC、EMCを体積比3:7で混合し、次いで、LiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解させた後、部分水素化率4.1%、m-テルフェニルの含有量8.3重量%の、m-テルフェニルの部分水素化物を、電解液の総重量に対し2重量%の濃度になるように添加して電解液を調製した。この電解液を比較電解液2とし、電解液1の代わりに比較電解液2を用いたことを除き、実施例1と同様にして比較電池2を作製した。

【0060】

上記実施例1～5及び比較例1～2で得られた電池1～5及び比較電池1～2について、過充電状態における電池の安全性、低温特性、保存回復率について試験を行った。

20

【0061】

[過充電試験]

上記の電池1～5及び比較電池1～2を、1Cの充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで室温(25℃)で充電し、その後、4.2Vの定電圧で2.5時間充電して満充電状態とした。さらに、過充電試験として、各電池に1Cの充電電流を流して過充電を行い、電流を流し始めてから電流遮断装置が作動するまでの時間と、その際の各電池の最高温度を測定した。その結果を表2に示す。電流遮断装置が作動するまでの時間が短く、電池の最高温度が低いものが、過充電における電池の安全性に優れることとなる。

【0062】

[低温特性]

上記の電池1～5及び比較電池1～2を、1Cの充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで室温(25℃)で充電し、その後、4.2Vの定電圧で2.5時間充電して満充電状態とした。さらに、室温で3時間休止した後、室温で1Cの放電電流で電池電圧が3Vになるまで放電し、放電時間から室温での放電容量(mAh)を求めた。

30

【0063】

次に、上記の電池1～5及び比較電池1～2を、1Cの充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで室温(25℃)で充電し、その後、4.2Vの定電圧で2.5時間充電して満充電状態とした。さらに、0℃で3時間休止した後、0℃で1Cの放電電流で電池電圧が3Vになるまで放電し、放電時間から室温での放電容量(mAh)を求めた。

【0064】

40

上記で求めた室温及び0℃の放電容量値に基づいて、室温での放電容量に対しての、0℃の放電容量の割合を低温特性として、下記の式で計算した。その結果を表2に示す。低温特性(%)が高いものが、低温特性に優れることとなる。

【0065】

低温特性(%) = (0℃放電容量[mAh]) ÷ (室温放電容量[mAh]) × 100 [%]

【0066】

[保存後回復率]

60 保存前の放電容量は、上記の電池1～5及び比較電池1～2を、1Cの充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで室温(25℃)で充電し、その後、4.2Vの定電圧で2.5時間充電して満充電状態とした。さらに、室温で3時間休止した後、室温で1Cの放

50

電電流で電池電圧が3Vになるまで放電し、放電時間から室温での放電容量(mAh)を求めた。

【0067】

一方、60 保存後の放電容量は、上記の電池1~5及び比較電池1~2を、1Cの充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで室温(25)で充電し、その後、4.2Vの定電圧で2.5時間充電して満充電状態とした後、60 の雰囲気下に20日間保存した。

【0068】

次に、室温で1Cの放電電流で、電池電圧が3Vになるまで放電した後、1Cの充電電流で電池電圧が4.2Vになるまで室温(25)で充電し、その後、4.2Vの定電圧で2.5時間充電して満充電状態とした。さらに、室温で3時間休止した後、室温で1Cの放電電流で電池電圧が3Vになるまで放電し、放電時間から室温での放電容量(mAh)を求めた。
10

【0069】

上記で求めた60 保存前及び60 保存後の放電容量値に基づいて、保存前の放電容量に対しての、保存後の放電容量の割合を保存後回復率として、下記の式で計算した。その結果を表2に示す。保存後回復率(%)が高いものが、保存特性に優れることとなる。

【0070】

保存後回復率[%]

$$= (\text{保存後の放電容量 [mAh]}) \div (\text{保存前の放電容量 [mAh]}) \times 100 [\%]$$

【0071】

【表2】

〔表2〕

	電池	電解液	添加剤*	電流遮断時間 (分)	最高 温度 (°C)	低温 特性 (%)	保存後 回復率 (%)
実施例 1	電池 1	電解液 1	m-テルフェニル 部分水素化率42% (m-テルフェニル 3.7重量%)	4.7	80	95	93
実施例 2	電池 2	電解液 2	m-テルフェニル 部分水素化率47% (m-テルフェニル 0.2重量%)	4.8	81	95	93
実施例 3	電池 3	電解液 3	m-テルフェニル 部分水素化率56% (m-テルフェニル 0.0重量%**)	4.8	80	95	92
実施例 4	電池 4	電解液 4 (炭酸ビニレン)	m-テルフェニル 部分水素化率42% (m-テルフェニル 3.7重量%)	4.7	80	94	95
実施例 5	電池 5	電解液 5 (炭酸ビニレン) (プロパンスルトン)	m-テルフェニル 部分水素化率42% (m-テルフェニル 3.7重量%)	4.7	81	94	96
比較例 1	比較 電池 1	比較 電解液 1	なし	5.1	破裂	97	97
比較例 2	比較 電池 2	比較 電解液 2	m-テルフェニル 部分水素化率41% (m-テルフェニル 8.3重量%)	4.6	80	95	89

* : m-テルフェニルの部分水素化物は、電解液の総重量に対して2重量%の濃度となるよう添加した。

** : ガスクロマトグラフィーでの検出限界以下であることを示す。

【0072】

上記表2から、過充電を抑制する添加剤が含まれていない比較電池1は、低温特性、保存特性は優れているが、過充電試験では51分後に破裂した。m-テルフェニルの部分水素化物中のm-テルフェニルの含有量が8重量%である部分水素化m-テルフェニルを用いた比較電池2は、過充電特性、低温特性は、電池1~5とほぼ同様な結果となっているが、保存特性が著しく低下した。

【0073】

一方、m-テルフェニルの部分水素化物中のm-テルフェニルの含有量が、本発明の6重量%以下であるm-テルフェニルの部分水素化物を用いた本発明の電池1~5は、過充電特性、低温特性及び保存特性が優れている。

【0074】

【発明の効果】

非水系電解液二次電池の電解液の添加剤として、m-テルフェニルの部分水素化物を選択することによって、低温特性や保存特性等の電池特性に悪影響を与えることなく、過充電状態における電池の安全性を確保することができ、非水系電解液二次電池の小型化、高性能化、安全性の確保に寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

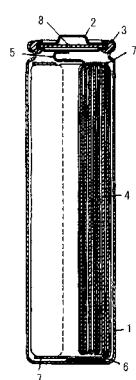
【図1】本発明の実施例及び比較例における円筒型電池の構造を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁ガスケット
- 4 渦巻き状電極体
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 絶縁リング
- 8 電流遮断装置

10

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-298910(JP,A)
特開2002-260725(JP,A)
特開2000-58116(JP,A)
特開2003-115325(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/40