(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4190672号
(P4190672)

(45)発行日　平成20年12月3日(2008.12.3)　(24)登録日　平成20年9月26日(2008.9.26)

(51)Int.Cl.　F I
H01M 10/36 (2006.01)　H01M 10/00 111

請求項の数 5　(全 15 頁)

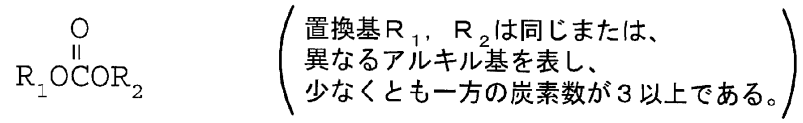
(21)出願番号　特願平11-257574
(22)出願日　平成11年9月10日(1999.9.10)
(65)公開番号　特開2000-182669(P2000-182669A)
(43)公開日　平成12年6月30日(2000.6.30)
審査請求日　平成17年12月7日(2005.12.7)
(31)優先権主張番号　特願平10-288065
(32)優先日　平成10年10月9日(1998.10.9)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000004260
株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地
(73)特許権者　000000387
株式会社ＡＤＥＫＡ
東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号
(74)代理人　100081776
弁理士　大川　宏
(72)発明者　山田　学
愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地　株式会社デンソー内
(72)発明者　久保田　直宏
東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号　旭電化工業株式会社内

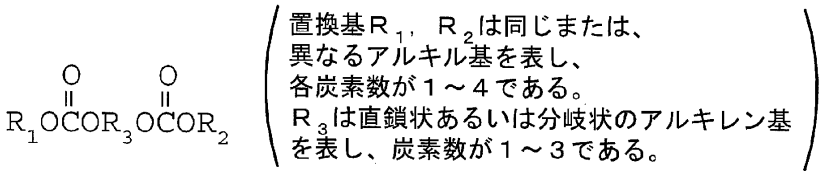
最終頁に続く

(54)【発明の名称】電池用電解液および非水電解質二次電池

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
有機溶媒に支持塩を溶解させてなる電池用電解液であって、前記有機溶媒は、環状カーボネート化合物と、化学式１で表されるアルキルモノカーボネート化合物および化学式２で表されるアルキレンビスカーボネート化合物の少なくなくとも一種と、リン含有有機化合物とを含有し、
前記有機溶媒が環状カーボネート化合物、前記アルキルモノカーボネート化合物、前記アルキレンビスカーボネート化合物、およびリン含有有機化合物を含有しており、
前記アルキルモノカーボネート化合物、前記アルキレンビスカーボネート化合物、およびリン含有有機化合物は、それぞれ少なくとも１種含有されていることを特徴とする電池用電解液。
【化１】



【化２】



【請求項２】

前記アルキルモノカーボネート化合物および前記アルキレンビスカーボネート化合物の少なくとも一種は、前記有機溶媒の全体量を１００体積％とすると、５～５０体積％含有されている請求項１に記載の電池用電解液。

【請求項３】

前記リン含有有機化合物は、鎖状および環状リン酸エステル化合物の少なくとも１種であり、前記有機溶媒の全体量を１００体積％とすると、５～３５体積％含有されていることを特徴とする請求項１又は２に記載の電池用電解液。

【請求項４】

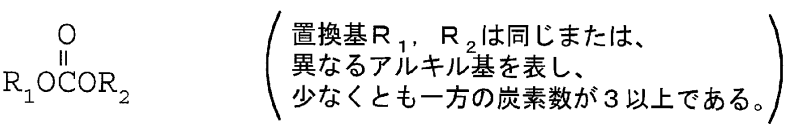
前記支持塩は、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$及び$LiAsF_6$から選ばれる無機塩、該無機塩の誘導体、$LiSO_3CF_3$、$LiC(SO_3CF_3)_2$および$LiN(SO_3CF_3)_3$から選ばれる有機塩、並びに該有機塩の誘導体の少なくとも１種である請求項１～３のいずれかに記載の電池用電解液。

【請求項５】

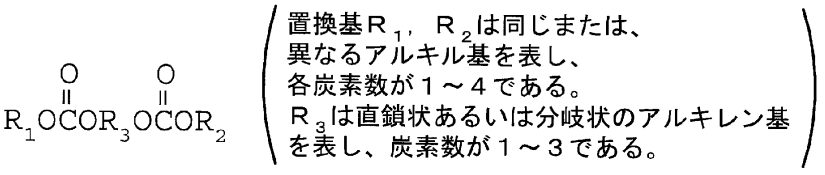
リチウムイオンの放出および吸蔵が可能な正極並びに負極と、該正極および該負極の間に介在し、かつ有機溶媒に支持塩を溶解させてなる電解液とを備える非水電解質二次電池であって、

前記有機溶媒は、環状カーボネート化合物と、化学式３で表されるアルキルモノカーボネート化合物、化学式４で表されるアルキレンビスカーボネート化合物、およびリン含有有機化合物を含有しており、前記アルキルモノカーボネート化合物、前記アルキレンビスカーボネート化合物、およびリン含有有機化合物は、それぞれ少なくとも１種含有されていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【化３】



【化４】



【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池の電解質に用いることのできる電池用電解液、および電気自動車や携帯用電子機器のバッテリーとして用いることのできる非水電解質二次電池に関する。

【０００２】

【従来の技術】

エネルギー問題及び環境問題を背景に、電力をより有効に活用する技術が求められている。そのためには、多量の電気を蓄え、かつ効率的にその蓄えた電気を取り出すことができる電気貯蔵手段が必要である。こうした電気の貯蔵手段としては、大きな放電容量と高い放電電圧をもち、かつ繰り返し充放電を行うことができる二次電池が最適である。

【０００３】
このような二次電池として、充電時にはリチウムイオンが正極から放出されて負極に吸蔵される充電反応が生じ、放電時には負極から放出されて正極に吸蔵される放電反応が生じるリチウム二次電池がある。リチウム二次電池では、そのエネルギー密度および出力密度がいずれも高いため、大きな放電容量と高い放電電圧とが得られる。また特に、負極に炭素材料からなる負極活物質が用いられているリチウムイオン二次電池は、高寿命で安全性が高いため、実用的に優れているとして携帯用電子機器や電気自動車などのバッテリーなどへの利用が期待されている。
【０００４】
リチウムイオン二次電池では、有機溶媒に支持塩を溶解させてなる電解液が電解質として用いられている。このような非水電解質二次電池の電解液には、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートなどの環状カーボネート化合物の有機溶媒に、六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）などの支持塩を溶解させたものがある。環状カーボネート化合物は、その誘電率が高いため、電池のエネルギー密度および出力密度を極めて高いものとすることができる。
【０００５】
しかし、環状カーボネート化合物では、その粘度が高いためリチウムイオンの移動性が低い。そのため、これらの環状カーボネート化合物に、ジメチルカーボネートや、ジエチルカーボネートなどの低粘度の鎖状カーボネート化合物を混入した有機溶媒が広く用いられている。しかし、これらの鎖状カーボネート化合物には、低分子化合物であるがゆえに揮発しやすいという欠点がある。
【０００６】
そこで、特開平７－２６２８４９号公報に記載されているように、アルキレンビスカーボネート化合物を電解液に含有させることにより、揮発性を少なくし、かつ保存性およびサイクル特性を向上させることがなされている。しかし、アルキレンビスカーボネート化合物を単に含有させただけでは、電解液の難燃性を十分に高くすることが難しい。従って、この電解液は、必要な安全性を有するものの、その安全性は十分に満足させるものではなかった。
【０００７】
一方、特開平４－１８４８７０号公報や特開平８－１１１２３８号公報などで開示されているように、鎖状アルキルホスフェートや環状ホスフェートのようなリン酸エステルや、ハロゲン化合物などの有機溶媒を用いることにより、安全性を向上させることがなされている。
【０００８】
しかしながら、リン酸エステルを主溶媒として用いると、充電時において、負極界面で副反応が起こり、リチウムイオンの吸蔵が効率良く行われなくなる。その結果、エネルギー密度や充放電効率、サイクル特性などの電池性能が大幅に低下してしまうことがあった。
【０００９】
逆に、エチレンカーボネートを主溶媒に用い、リン酸エステルを少量添加した電解液では、電池性能に影響が出ないものの、必要な安全性の範囲内ではあるが、その安全性が低下してしまうという問題があった。
【００１０】
また、リン酸エステルやハロゲン化合物などを主溶媒としたものにおいては、室温以外の温度域においても優れた電池性能が得られるものがなかった。
【００１１】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、エネルギー密度や出力密度などの電池性能を優れたものとすることができ、かつその電池性能を室温以外の温度域においても高く維持することができる上に、極めて難燃性に優れた電池用電解液を提供する。
【００１２】

また、エネルギー密度や出力密度、充放電効率、サイクル特性などの電池性能に優れ、かつその電池性能が室温以外の環境下でも高く維持される上、極めて安全性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【００１３】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の電池用電解液は、有機溶媒に支持塩を溶解させてなる電池用電解液であって、前記有機溶媒は、環状カーボネート化合物と、化学式１で表されるアルキルモノカーボネート化合物および化学式２で表されるアルキレンビスカーボネート化合物の少なくなくとも一種と、リン含有有機化合物とを含有し、

前記有機溶媒が環状カーボネート化合物、前記アルキルモノカーボネート化合物、前記アルキレンビスカーボネート化合物、およびリン含有有機化合物を含有しており、

前記アルキルモノカーボネート化合物、前記アルキレンビスカーボネート化合物、およびリン含有有機化合物は、それぞれ少なくとも１種含有されていることを特徴とする。

【００１４】

環状カーボネート化合物は、電解液の誘電率などを高くすることができる。そのため、電池のエネルギー密度を大きくすることができるなど、電池特性を優れたものとすることができる。

【００１５】

化学式１で表されるアルキルモノカーボネート化合物は、電解液の粘度を低くすることができる。そのため、電解質イオンの移動性を高いものにすることができるなど、エネルギー密度や出力密度などの電池特性を優れたものとすることができる。特に、低温においても電池のエネルギー密度を高く維持させるなど、低温での電解液の性能を高いものとすることができる。

【００１６】

化学式２で表されるアルキレンビスカーボネート化合物は、電解液の保存特性を優れたものとすることができる。このアルキレンビスカーボネート化合物は、特に高温での保存特性を優れたものとすることができるなど、高温での電解液の性能を高いものとすることができる。

【００１７】

リン含有有機化合物は電解液の難燃性を高くすることができる。そのため、電解液の安全性を高いものとすることができる。

【００１８】

以上の各化合物は、他の化合物の機能を阻害することなく、自らの機能を効率的に発揮することができる。そのため、本発明の電池用電解液は、エネルギー密度や出力密度などの電池性能を優れたものとすることができ、かつその電池性能を室温以外の温度域においても高く維持することができる上、極めて難燃性に優れる。特に、化学式２で表されるアルキレンビスカーボネート化合物を含有する電池用電解液は、揮発性および保存特性に優れる。

【００１９】

従って、本発明の電池用電解液によれば、優れた電池性能を有し、かつその電池性能が室温以外の温度域においても高く維持され、かつ極めて安全性に優れた電池を得ることができるようになる。

【００２０】

また、前記課題を解決する本発明の非水電解質二次電池は、リチウムイオンの放出および吸蔵が可能な正極並びに負極と、該正極および該負極の間に介在し、かつ有機溶媒に支持塩を溶解させてなる電解液とを備える非水電解質二次電池であって、前記有機溶媒は、環状カーボネート化合物と、化学式１で表されるアルキルモノカーボネート化合物および化学式２で表されるアルキレンビスカーボネート化合物の少なくなくとも一種と、リン含有有機化合物とを含有することを特徴とする。

【００２１】

本発明の非水電解質二次電池では、使用される電解液が高い誘電率を有するため、エネルギー密度や出力密度、充放電効率、サイクル特性などの電池性能に極めて優れる。また、その電解液は、その電解液性能が室温以外の温度域においても高く維持されるため、電池が室温以外の温度環境下で使用されてもその電池性能を高く維持することができる上、難燃性に極めて優れるため、電池の安全性を極めて優れたものとすることができる。

【００２２】

そのため、本発明の非水電解質二次電池は、エネルギー密度や出力密度、充放電効率、サイクル特性などの電池性能に優れ、かつその電池性能が室温だけでなく低温および高温の少なくとも一方の環境下でも高く維持することができる上、極めて安全性に優れる。特に、化学式２で表されるアルキレンビスカーボネート化合物を含有する電解液が用いられている非水電解質二次電池は、電解液が揮発性および保存特性に優れるため、長期間にわたって使用されてもその電池性能を高く維持することができる。

【００２３】

従って、本発明の非水電解質二次電池によれば、携帯用電子機器や自動車などを高機能で駆動させることができるようになる上、環境の温度に関係なく安心して使用できるようになるなど電池の信頼性が極めて高いものとなる。

【００２４】

【発明の実施の形態】

（電池用電解液）

本発明の電池用電解液は、用いられる電池の種類で特に限定されるものではなく、公知の種類の電池に用いることができる。また、その電池は一次電池であっても二次電池であってもよい。

【００２５】

本発明の電池用電解液では、環状カーボネート化合物の種類は特に限定されるものではないが、エチレンカーボネートや、プロピレンカーボネートなどを用いることができる。

【００２６】

アルキルモノカーボネート化合物の種類も特に限定されるものではないが、エチル－ｎ－ブチルカーボネートや、メチル－ｔ－ブチルカーボネート、ジ－ｉ－プロピルカーボネート、ｔ－ブチル－ｉ－プロピルカーボネートなどを単独もしくは２種類以上組み合わせて用いることができる。

【００２７】

アルキレンビスカーボネート化合物の種類も特に限定されるものではないが、１，２－ビス（メトキシカルボニルオキシ）エタンや、１，２－ビス（エトキシカルボニルオキシ）エタン、１，２－ビス（エトキシカルボニルオキシ）プロパンなどを単独もしくは２種類以上組み合わせて用いることができる。

【００２８】

リン含有有機化合物の種類も特に限定されるものではないが、トリメチルホスフェートや、トリエチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、エチレンメチルホスフェート、エチレンエチルホスフェートなどの鎖状または環状リン酸エステル類を単独もしくは２種類以上組み合わせて用いることができる。

【００２９】

本発明の電池用電解液では、アルキルモノカーボネート化合物およびアルキレンビスカーボネート化合物の両方を含有する。この電池用電解液は、室温だけでなく、低温および高温のいずれの温度域においても優れた電池性能を高く維持することができる。その結果、優れた電池性能が得られる温度範囲が広くなり、さらに電池を実用的なものとすることができる。

【００３０】

また、本発明の電池用電解液では、化学式１で表されるアルキルモノカーボネート化合物および化学式２で表されるアルキレンビスカーボネート化合物の少なくとも一種の含有量は特に限定されるものではないが、有機溶媒の全体量を１００体積％とすると、好ましく

は５～５０体積％、さらに好ましくは３０～５０体積％含有されていることが好ましい。

【００３１】

この電池用電解液は、電池性能をさらに優れたものとすることができ、かつその電池性能を室温以外の温度域においてもさらに高く維持することができる上に、極めて難燃性に優れる。その理由としては、化学式１で表されるアルキルモノカーボネート化合物および化学式２で表されるアルキレンビスカーボネート化合物の少なくとも一種の含有量が、環状カーボネート化合物およびリン含有有機化合物との含有量に対して適切なバランスが取れて、その機能を効率的に発揮できることが考えられる。

【００３２】

また、リン含有有機化合物の種類およびその含有量は特に限定されるものではないが、鎖状および環状リン酸エステル化合物の少なくとも１種であり、かつ有機溶媒の全体量を１００体積％とすると、好ましくは５～３５体積％、さらに好ましくは２５～３５体積％含有されていることが好ましい。

【００３３】

この電池用電解液も、電池性能をさらに優れたものとすることができ、かつその電池性能を室温以外の温度域においてもさらに高く維持することができる上に、極めて難燃性に優れる。その理由としては、その種類のリン含有有機化合物の含有量が、環状カーボネート化合物、並びに化学式１で表されるアルキルモノカーボネート化合物および化学式２で表されるアルキレンビスカーボネート化合物の少なくとも一種の含有量に対して適切なバランスが取れて、その機能を効率的に発揮できることが考えられる。

【００３４】

さらに、支持塩の種類は特に限定されるものではないが、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$及び$LiAsF_6$から選ばれる無機塩、該無機塩の誘導体、$LiSO_3CF_3$、$LiC(SO_3CF_3)_2$および$LiN(SO_3CF_3)_3$から選ばれる有機塩、並びに該有機塩の誘導体の少なくとも１種であることが好ましい。

【００３５】

この電池用電解液も、電池性能をさらに優れたものとすることができ、かつその電池性能を室温以外の温度域においてもさらに高く維持することができる上に、極めて難燃性に優れる。

【００３６】

支持塩の濃度についても特に限定されるものではなく、用途に応じ、支持塩および有機溶媒の種類を考慮して適切に選択することが好ましい。

（非水電解質二次電池）

本発明の非水電解液二次電池は、その形状には特に制限を受けず、コイン型、円筒型、角型等、種々の形状の電池として使用できる。図１は、本発明の非水電解液二次電池のコイン型の例を、図２は本発明の非水電解液二次電池の円筒型の例を示したものである。

【００３７】

正極については、リチウムイオンを充電時には放出し、かつ放電時には吸蔵することができれば、その材料構成で特に限定されるものではなく、公知の材料構成のものを用いることができる。特に、正極活物質、導電材および結着剤を混合して得られた合剤が集電体に塗布されてなるものを用いることが好ましい。

【００３８】

正極活物質には、その活物質の種類で特に限定されるものではなく、公知の活物質を用いることができる。中でも、$LiCoO_2$や、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$などのリチウムおよび遷移金属の複合酸化物は、電子とリチウムイオンの拡散性能に優れるなど活物質の性能に優れる。そのため、このようなリチウムおよび遷移金属の複合酸化物を正極活物質に用いれば、高い充放電効率と良好なサイクル特性とが得られる。特に、$LiMn_2O_4$を用いれば、そのマンガンの資源が豊富であることから低コスト化を図ることができる。

【００３９】

また、負極については、リチウムイオンを充電時には吸蔵し、かつ放電時には放出するこ

とができれば、その材料構成で特に限定されるものではなく、公知の材料構成のものを用いることができる。特に、負極活物質、導電材および結着剤を混合して得られた合剤が集電体に塗布されてなるものを用いることが好ましい。

【００４０】

負極活物質には、その活物質の種類で特に限定されるものではなく、公知の負極活物質を用いることができる。中でも、結晶性の高い天然黒鉛や人造黒鉛などの炭素材料は、リチウムイオンの吸蔵性能および拡散性能に優れるなど活物質の性能に優れる。そのため、このような炭素材料を負極活物質に用いれば、高い充放電効率と良好なサイクル特性とが得られる。

【００４１】

電解液には、本発明の電池用電解液と同じ形態の電解液を使用することができる。

【００４２】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

（参考例１）

エチレンカーボネートとジイソプロピルカーボネートとトリエチルホスフェートとを等体積比でそれぞれ混合して有機溶媒を先ず調製した。この有機溶媒にＬｉＰＦ6を１モル／リットルの濃度で溶解して電池用電解液を得た。

（参考例２）

エチレンカーボネートとエチル－ｎ－ブチルカーボネートとトリエチルホスフェートとを等体積比でそれぞれ混合して有機溶媒を先ず調製した。この有機溶媒にＬｉＰＦ6を１モル／リットルの濃度で溶解して電池用電解液を得た。

（参考例３）

エチレンカーボネートと１，２－ビス（エトキシカルボニルオキシ）エタンとトリエチルホスフェートとを等体積比でそれぞれ混合して有機溶媒を先ず調製した。この有機溶媒にＬｉＰＦ6を１モル／リットルの濃度で溶解して電池用電解液を得た。

（参考例４）

エチレンカーボネートと１，２－ビス（メトキシカルボニルオキシ）プロパンとトリエチルホスフェートとを等体積比でそれぞれ混合して有機溶媒を先ず調製した。この有機溶媒にＬｉＰＦ6を１モル／リットルの濃度で溶解して電池用電解液を得た。

（比較例１）

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを等体積比でそれぞれ混合して有機溶媒を先ず調製した。この有機溶媒にＬｉＰＦ6を１モル／リットルの濃度で溶解して電池用電解液を得た。

（比較例２）

エチレンカーボネートとジイソプロピルカーボネートとを等体積比でそれぞれ混合して有機溶媒を先ず調製した。この有機溶媒にＬｉＰＦ6を１モル／リットルの濃度で溶解して電池用電解液を得た。

（比較例３）

エチレンカーボネートと１，２－ビス（エトキシカルボニルオキシ）エタンとを等体積比でそれぞれ混合して有機溶媒を先ず調製した。この有機溶媒に、ＬｉＰＦ6を１モル／リットルの濃度で溶解して電池用電解液を得た。

（比較例４）

エチレンカーボネートとトリエチルホスフェートとを等体積比でそれぞれ混合して有機溶媒を先ず調製した。この有機溶媒にＬｉＰＦ6を１モル／リットルの濃度で溶解して電池用電解液を得た。

（比較例５）

先ず、エチレンカーボネートとジイソプロピルカーボネートと１，２－ビス（エトキシカルボニルオキシ）エタンとを等体積比でそれぞれ混合して有機溶媒を調製した。この有機溶媒にＬｉＰＦ6を１モル／リットルの濃度で溶解して電池用電解液を得た。

（比較例６）
ジイソプロピルカーボネートと１，２－ビス（エトキシカルボニルオキシ）エタンとトリエチルホスフェートとを等体積比でそれぞれ混合して有機溶媒を調製した。この有機溶媒にＬｉＰＦ6を１モル／リットルの濃度で溶解して電池用電解液を得た。
（実施例１）
先ず、エチレンカーボネートを３３体積％、ジイソプロピルカーボネートを１７体積％、１，２－ビス（エトキシカルボニルオキシ）エタンを１７体積％、トリエチルホスフェートを３３体積％とする体積比でそれぞれ混合して有機溶媒を調製した。この有機溶媒にＬｉＰＦ6を１モル／リットルの濃度で溶解して電池用電解液を得た。
（実施例２）
先ず、エチレンカーボネートを３０体積％、ジイソプロピルカーボネートを２０体積％、１，２－ビス（エトキシカルボニルオキシ）エタンを２０体積％、トリエチルホスフェートを３０体積％とする体積比でそれぞれ混合して有機溶媒を調製した。この有機溶媒にＬｉＰＦ6を１モル／リットルの濃度で溶解して電解液を得た。
（実施例３）
エチレンカーボネートとジイソプロピルカーボネートと１，２－ビス（エトキシカルボニルオキシ）エタンとトリエチルホスフェートとを等体積比でそれぞれ混合して有機溶媒を先ず調製した。この有機溶媒にＬｉＰＦ6を１モル／リットルの濃度で溶解して電池用電解液を得た。
（実施例４）
先ず、エチレンカーボネートを３３体積％、エチル－ｎ－ブチルカーボネートを１７体積％、１，２－ビス（メトキシカルボニルオキシ）プロパンを１７体積％、トリエチルホスフェートを３３体積％とする体積比でそれぞれ混合して有機溶媒を調製した。この有機溶媒にＬｉＰＦ6を１モル／リットルの濃度で溶解して電池用電解液を得た。
（実施例５）
先ず、エチレンカーボネートを３３体積％、エチル－ｎ－ブチルカーボネートを１７体積％、１，２－ビス（メトキシカルボニルオキシ）プロパンを１７体積％、エチレンエチルホスフェートを３３体積％とする体積比でそれぞれ混合して有機溶媒を調製した。この有機溶媒にＬｉＰＦ6を１モル／リットルの濃度で溶解して電池用電解液を得た。
【００４３】
以上で得られた各電池用電解液の有機溶媒の組成を表１にまとめた。
【００４４】
【表１】

	溶媒組成比 0 50% 100%			
参考例１	エチレンカーボネート	ジイソプロピルカーボネート		トリエチルホスフェート
参考例２	エチレンカーボネート	エチル-n-ブチルカーボネート		トリエチルホスフェート
参考例３	エチレンカーボネート	1,2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)エタン		トリエチルホスフェート
参考例４	エチレンカーボネート	1,2-ビス(メトキシカルボニルオキシ)プロパン		トリエチルホスフェート
実施例１	エチレンカーボネート	ジイソプロピルカーボネート	1,2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)エタン	トリエチルホスフェート
実施例２	エチレンカーボネート	ジイソプロピルカーボネート	1,2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)エタン	トリエチルホスフェート
実施例３	エチレンカーボネート	ジイソプロピルカーボネート	1,2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)エタン	トリエチルホスフェート
実施例４	エチレンカーボネート	エチル-n-ブチルカーボネート	1,2-ビス(メトキシカルボニルオキシ)プロパン	トリエチルホスフェート
実施例５	エチレンカーボネート	エチル-n-ブチルカーボネート	1,2-ビス(メトキシカルボニルオキシ)プロパン	エチレンエチルホスフェート
比較例1	エチレンカーボネート	ジエチルカーボネート		
比較例2	エチレンカーボネート	ジイソプロピルカーボネート		
比較例3	エチレンカーボネート	1,2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)エタン		
比較例4	エチレンカーボネート	トリエチルホスフェート		
比較例5	エチレンカーボネート	ジイソプロピルカーボネート	1,2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)エタン	
比較例6	ジイソプロピルカーボネート	1,2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)エタン	トリエチルホスフェート	

【００４５】

［電解液の難燃性の評価方法］

以上の実施例及び比較例で得られた各電池用電解液の難燃性を調べるために、次のような燃焼速度試験を実施した。

【００４６】

先ず、各電池用電解液に、幅１５ｍｍ、長さ３２０ｍｍに裁断した厚さ０．０４ｍｍのセパレータ用マニラ紙をそれぞれ浸漬し、マニラ紙に電解液を含浸させた。その後、各電解液からマニラ紙をそれぞれ引き上げて大気中で３分間垂直につり下げ、マニラ紙に余分に付いた電池用電解液を滴下させて除いた。

【００４７】

次に、支持針を有してマニラ紙を刺し並べることができるサンプル台を用意し、先に電池用電解液を含浸させた各マニラ紙を２５ｍｍ間隔でサンプル台の支持針に刺して水平に固定した。このサンプル台を２５０ｍｍ×２５０ｍｍ×５００ｍｍの金属製の箱に入れ、その一端にライターで着火した。

【００４８】

このとき、マニラ紙の長手方向に燃焼が移っていく速度（以下、単に燃焼速度と呼ぶことにする）を測定し、電池用電解液の難燃性を評価した。

［粘度の評価方法］

２０℃において、各電池用電解液の粘度を回転粘度計にて測定した。

［高温における保存特性の評価方法］

各電池用電解液にリチウム金属体を浸漬し、それぞれ６０℃で５０時間保持した。この高温保持試験を行う前と行った後とでの電解液の色の変化を観察した。［非水電解質二次電

池の作製］
次いで、先述のようにして得られた各電池用電解液を用いて、図１に概略的に示すコイン型の非水電解質二次電池をそれぞれ作製した。この非水電解質二次電池は、リチウムイオンの放出および吸蔵の可能な正極１並びに負極２と、正極１および負極２の間に介在する電解液３とを備える。
【００４９】
この電池では、正極１、負極２及び電解液３がステンレスよりそれぞれなる正極ケース４および負極ケース５内にポリプロピレンよりなるガスケット６、６を介して密封されている。正極１と負極２との間にはポリエチレン製のフィルムよりなるセパレータ７が介在している。この電池は以下のようにして作製したものである。
【００５０】
正極１は、次のようにして形成した。
【００５１】
９０重量部の$LiMn_2O_4$と１０重量部のポリフッ化ビニリデンとの混合物にＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を加えて混練し、スラリーを得た。このスラリーをアルミニウムよりなる正極集電体１ａに塗布して乾燥させ、さらにプレス成形を行って正極１を得た。
【００５２】
負極２は次のようにして形成した。
【００５３】
９０重量部の炭素粉末と１０重量部のポリフッ化ビニリデンとの混合物にＮＭＰを加えて混練し、スラリーを得た。このスラリーを銅よりなる負極集電体２ａに塗布して乾燥させ、さらにプレス成形を行って負極２を得た。
【００５４】
以上のようにして得られた正極１および負極２を、それぞれ正極ケース４および負極ケース５に溶接し、これらの溶接体の間にセパレータ７を挟んで重ね合わせた。続いて電解液３を所定の場所に注入した後、ガスケット６、６で密封して図１に示される非水電解液二次電池を完成した。
【００５５】
なお、本発明の電池は、実施例で使用するコイン型のみに限定されるものでなく、例えば図２に示す円筒型電池でも同様な結果が得られる。
【００５６】
図２は、本発明の非水電解液二次電池の円筒型の概念図であり、図２ａは電池の断面斜視模式図であり、図２ｂは電極部分を示す説明模式図を示す。
【００５７】
円筒型非水電解液二次電池１０は、コイン型で製造したのと同じ正極および負極を、シート形状として、両者をセパレータを介して積層し、渦巻き型に多数回巻き回して巻回体として、所定の円筒状のケース内に収納したものである。
【００５８】
すなわち、電極の構成は、図２ｂに示すように負極集電体１２に形成された負極合剤１１と、正極集電体１４に形成された正極合剤１３とが合剤面が相対するように配置され、その間にセパレータ１６と電解液１５が介在して巻き回して巻回体とし絶縁板を介して図２ａに示す電池缶の中に収納されて構成される。
【００５９】
この巻回体の負極集電体１２端部には負極リード１２’が溶接され端部にニッケル製の負極端子１８が電流遮断用薄板２２を介してを介してケース２１に溶接される。一方、正極集電体１４に溶接された正極リード１４’には端部にアルミニウム製の正極端子１７が取り付けられ、電流遮断用薄板２２を介して電池蓋として固定される。その結果、ケース２１の底部が負極端子部１８となり、ケースの蓋部分が正極の端子部１７となる。ケース２１に収納された巻回体には、上記の非水電解液１５が注入されガスケット２３で密封され

安全蓋２４を配備され、大きさが直径１８㎜、高さ６５㎜の円筒型非水電解液二次電池が形成できる。

【００６０】

なお、円筒型電池の作製方法は、上述と同様の方法で、正極、負極、電解液を作製し、厚さ２５μｍの微孔ポリエチレン製フィルムをセパレータとし、前述の正極および負極を順々積層してから渦巻き型に多数回巻回すことにより巻回体を形成する。次に電池缶の底部に絶縁体を挿入し、上記巻回体を収納した。そして、負極、正極の端子を電池缶の底および蓋に接続させ上述の非水電解液を、上述のようにして作製した電池缶に注入し、密封することで円筒型非水電解液二次電池を作製できる。

【００６１】

本実施例ではコイン型に作製した二次電池で評価を行った。

［非水電解質二次電池の放電容量の測定］

参考例１～４、実施例１～５、及び比較例１～６の電池用電解液を用いた各非水電解液二次電池について、２０℃、６０℃においてそれぞれ次の充放電条件で５０回充放電を行った。充放電サイクルの初期と５０サイクル終了後とにおける放電容量をそれぞれ測定した。そして、初期の放電容量に対する５０サイクル充放電後の容量維持率を計算した。また、さらに２０℃における試験では、５０サイクルの充放電前後に各電池の内部抵抗を測定した。

【００６２】

また、０℃においても同じ充放電条件で充放電試験を行い充放電サイクルの初期に放電容量を測定した。

【００６３】

充放電条件：正極１の単位面積当たりの電流密度を１．１ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流で、かつ４．２Ｖ（ＣＣ）の終止電圧で充電した後、１．１ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流で終止電圧を３．０Ｖ（ＣＣ）の終止電圧で放電を行った。

［結果］

前述の各試験の結果を表２に示す。

【００６４】

【表２】

	燃焼速度 (mm/s)	粘度(cP) 20℃	高温保持試験の変色の有無	放電容量(mAh) 20℃	60℃	0℃	内部抵抗(Ω) 初期値	50cycle後	容量維持率(%) 20℃	60℃
参考例1	<0.1 *	8.9	有	1.65	1.69	1.60	8.6	11.8	92.8	64.3
参考例2	<0.1	9.2	有	1.59	1.63	1.56	8.9	12.3	92.3	63.8
参考例3	<0.1	12.8	無	1.60	1.65	0.98	12.4	15.2	93.1	72.4
参考例4	<0.1	13.6	無	1.56	1.62	0.87	12.7	15.5	93.0	73.1
実施例1	<0.1	10.7	無	1.64	1.68	1.52	10.8	12.9	93.9	74.3
実施例2	<0.1	10.1	無	1.70	1.71	1.49	10.5	13.1	93.2	74.8
実施例3	<0.1	11.2	無	1.68	1.70	1.44	10.9	13.5	93.1	74.5
実施例4	<0.1	10.9	無	1.62	1.72	1.57	11.3	13.8	93.4	73.6
実施例5	<0.1	11.1	無	1.58	1.69	1.56	11.8	13.9	93.7	74.1
比較例1	6.9	7.8	有	1.57	1.70	1.52	6.8	7.5	96.4	79.1
比較例2	4.9	8.1	有	1.61	1.70	1.41	7.9	8.8	95.9	78.6
比較例3	2.0	15.4	無	1.68	1.73	1.23	14.9	16.1	95.1	77.9
比較例4	<0.1	10.2	有	1.06	1.23	0.81	10.6	20.9	68.7	45.9
比較例5	4.3	12.1	無	1.59	1.67	1.32	12.0	14.2	94.8	76.8
比較例6	0.3	8.3	無	0.94	1.29	0.89	10.7	12.6	61.3	40.7

*:<0.1は、0.1以下であることを示す。

【００６５】

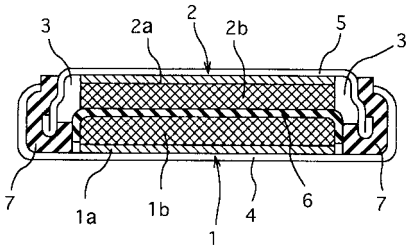
［各電池用電解液の評価、および各非水電解質二次電池の評価］

参考例１～４及び実施例１～５の電池用電解液では、燃焼速度がいずれも０．１ｍ／ｓ以下であり、火はマニラ紙を全く燃え広がることがなかった。従って、これら参考例及び実施例の電解液は、難燃性に極めて優れ、安全性が高いことがわかる。

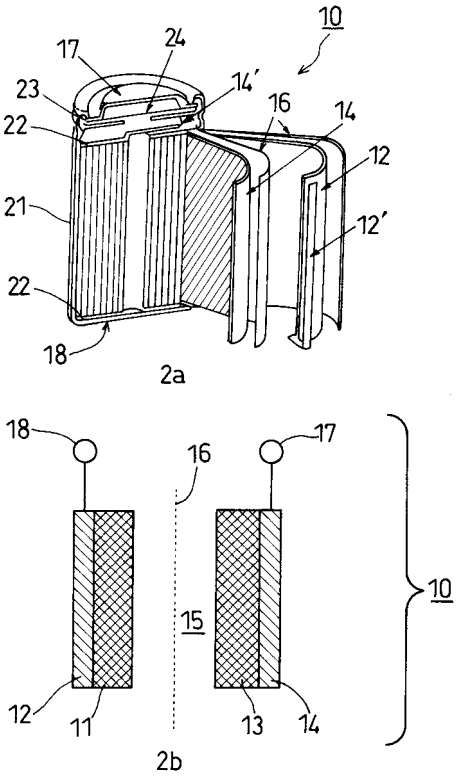
【００６６】
また、参考例３、４、及び実施例１～５の電池用電解液は、高温保持試験の後においても色の変化が見られなかった。また、その揮発量も少ないものであった。従って、これら実施例の電解液は、高温での揮発性および保存特性に優れることがわかる。
【００６７】
一方、参考例１～４及び実施例１～５の電池用電解液をそれぞれ用いた各非水電解質二次電池は、いずれも２０℃において高い放電容量を有することがわかった。また、５０サイクル後の容量維持率も高かった。従って、これら実施例の電解液を用いた電池は、室温において高い電池性能を有することがわかる。
【００６８】
そして、参考例３、４、及び実施例１～５の電池用電解液をそれぞれ用いた各非水電解質二次電池は、高温での５０サイクル容量維持率の低下も少なかった。
【００６９】
また、参考例１、参考例２、及び実施例１～５の電池用電解液をそれぞれ用いた各非水電解質二次電池は、いずれも０℃において高い放電容量を維持していることがわかる。従って、これら参考例及び実施例の電解液を用いた電池は、低温においても高い電池性能を維持できることがわかる。
【００７０】
一方、比較例１～３、および比較例５の電解液では、燃焼速度がいずれも２．０ｍｍ／ｓ以上であることがわかった。その難燃性は、いずれも安全許容内にあるものの必ずしも高いとは言えない。このような結果が得られた理由としては、ジエチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネートおよび１，２－ビス（メトキシカルボニルオキシ）エタンのいずれも、難燃性を高める効果をもたないことが考えられる。
【００７１】
これらの比較例の電解液に対し、比較例４および比較例６の電解液は、燃焼速度が０ｍｍ／ｓおよび０．３ｍｍ／ｓと難燃性に優れ、安全性が高いことがわかる。
【００７２】
しかし、比較例４の電池用電解液（アルキルモノカーボネート化合物およびアルキレンビスカーボネート化合物のいずれも含有しない系）を用いた非水電解質二次電池では、放電容量、容量維持率でそれほど高い値が得られていないことがわかる。また、５０サイクル後の内部抵抗も初期値に比べて大幅に増加している。このような結果が得られた理由としては、エチレンカーボネートよりもトリエチルホスフェートの方がドナー数が高いために、トリエチルホスフェートが選択的にリチウムイオンに溶媒和することが考えられる。そのため、負極界面で副反応が生じやすくなり、リチウムイオンの消耗が大きくなることが考えられる。
【００７３】
また、比較例６の電池用電解液（環状カーボネート化合物を含有しない系）を用いた非水電解質二次電池でも、放電容量でそれほど高い値が得られていないことがわかる。このような結果が得られた理由としては、電解液の導電率が低いことが挙げられる。
【００７４】
さらに、比較例１、２ではアルキレンビスカーボネート化合物を含有しないので高温保持試験において電解液が変色している。そして、比較例３では、アルキルモノカーボネート化合物を含有しないので粘度が高く、内部抵抗が高くなっている。
【００７５】
従って、本比較例の電池用電解液では、放電容量を優れたものとすることと、極めて優れた安全性を得ることとを両立させることができないことがわかる。
【００７６】
以上の結果より、本実施例の電池用電解液では、いずれも電池性能を優れたものとすることができ、かつその電池性能を室温以外の温度域においても高く維持することができる上、極めて優れた安全性を得ることができることがわかる。

【００７７】
また、参考例１～４の電池用電解液では、有機溶媒の全体量を１００体積％とすると、いずれにおいても、化学式１で表されるアルキルモノカーボネート化合物および化学式２で表されるアルキレンビスカーボネート化合物のいずれか一方が、３０～５０体積％含有されている。また、実施例１～５の電池用電解液では、いずれにおいても、化学式１で表されるアルキルモノカーボネート化合物および化学式２で表されるアルキレンビスカーボネート化合物が、両方で３０～５０体積％含有されている。
【００７８】
さらに、参考例１～４及び実施例１～５の電池用電解液では、いずれにおいても、リン含有有機化合物が、鎖状および環状リン酸エステル化合物の少なくとも１種であり、かつ２５～３５体積％含有されている。また、いずれの電解液も支持塩にＬｉＰＦ6が用いられている。
【００７９】
参考例１～４及び実施例１～５の電池用電解液では、これらのことも重なって、いずれも電池性能を極めて優れたものとすることができ、かつその電池性能を室温以外の温度域においても極めて高く維持することができる上、極めて優れた安全性を得ることができるものと考えられる。
【００８０】
中でも、実施例１～５の電池用電解液は、低温および高温のいずれの温度域においても、優れた電池性能を高く維持することができる。このような結果が得られた理由としては、いずれの電解液も、化学式１で表される化学式を有するアルキルモノカーボネート化合物と、化学式２で表されるアルキレンビスカーボネート化合物との両方を含有することが考えられる。
【図面の簡単な説明】
【図１】　本実施例の非水電解質二次電池を概略的に示す電池の縦断面図である。
【図２】本実施例の非水電解質二次電池の概略を示す円筒型電池の説明図であり、２ａは筒型電池の断面斜視図であり、２ｂは電極部分を説明する説明模式図である。
【符号の説明】
１：正極　２：負極　３：非水電解液　４：正極ケース　５：負極ケース　６：ガスケット　７：セパレータ
１０：円筒型電池、１１：負極合剤、１２：負極集電体、１２’：負極リード、１３：正極合剤、１４：正極集電体、１４’：正極リード、１５：電解液、１６：セパレータ、１７：正極端子、１８：負極端子部

【図１】


3
2a
2
2b
5
3
7
1a
1b
1
4
6
7

【図２】


10
17
24
23
14'
16
14
22
12
21
12'
22
18
2a
18
16
17
10
15
12
11
13
14
2b

フロントページの続き

(72)発明者　及川　智幸
東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号　旭電化工業株式会社内

審査官　新居田　知生

(56)参考文献　特開平０８－１７１９３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１３８７４１（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２８２８４９（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１８４８７０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M 10/40