

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4568920号
(P4568920)

(45) 発行日 平成22年10月27日(2010.10.27)

(24) 登録日 平成22年8月20日(2010.8.20)

(51) Int.Cl.

F 1

H O 1 M 10/0567 (2010.01)

H O 1 M 10/00 1 1 2

H O 1 M 10/0569 (2010.01)

H O 1 M 10/00 1 1 4

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/00 1 0 2

H O 1 M 10/0525 (2010.01)

H O 1 M 10/00 1 0 3

H O 1 M 2/02 (2006.01)

H O 1 M 2/02 F

請求項の数 8 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-8695

(22) 出願日 平成11年1月18日(1999.1.18)

(65) 公開番号 特開2000-208169(P2000-208169A)

(43) 公開日 平成12年7月28日(2000.7.28)

審査請求日 平成16年7月20日(2004.7.20)

(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

(74) 代理人 100113653

弁理士 東田 幸四郎

(74) 代理人 100116919

弁理士 齋藤 房幸

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

(72) 発明者 鈴木 仁

茨城県稲敷郡阿見町中央8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】 非水電解液二次電池及びそれに用いる非水電解液

(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セパレーターを介して対向させてなる電極組立体、並びに非水電解液を容器に収容してなる非水電解液二次電池において、非水電解液が、クロロエチレンカーボネートの脱塩化水素により製造され、該クロロエチレンカーボネート由来の有機ハロゲン化物を1ppm以上50重量%以下の割合で含むビニレンカーボネートを0.1~30重量%含む、環状カーボネート、鎖状カーボネート、ラクトン、鎖状カルボン酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル及び含硫黄化合物からなる群より選ばれる非水溶媒にリチウム塩としてLiPF₆を溶解して成るものであり、かつ正極集電体及びこれと電氣的に接続されている部分のうち非水電解液と接触する部分が、弁金属又はその合金で構成されていることを特徴とする二次電池。

【請求項 2】

ビニレンカーボネートが有機ハロゲン化物として少なくともクロロエチレンカーボネートを含むことを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項 3】

非水溶媒が環状カーボネート及び鎖状カーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも1種のカーボネートを含有しており、かつこのカーボネートと有機ハロゲン化物を含むビニレンカーボネートの合計量が、非水溶媒の70重量%以上を占めることを特徴とする請求項1又は2に記載の二次電池。

【請求項 4】

弁金属又はその合金がアルミニウム又はアルミニウム合金であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 5】

負極がリチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素材料を活物質とするものであることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 6】

正極がリチウムを吸蔵・放出することが可能なリチウム遷移金属複合酸化物を活物質とするものであることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 7】

前記正極集電体と電氣的に接続されている部分のうち非水電解液と接触する部分の容器が、アルミニウムまたはアルミニウム合金であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の二次電池。

10

【請求項 8】

リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極をセパレーターを介して対向させてなる電極組立体、並びに非水電解液を容器に収容してなり、正極集電体及びこれと電氣的に接続されている部分のうち非水電解液と接触する部分が弁金属又はその合金で構成されている非水電解液二次電池に用いられる非水電解液であって、クロロエチレンカーボネートの脱塩化水素により製造され、該クロロエチレンカーボネート由来の有機ハロゲン化合物を 1 p p m 以上 5 0 重量 % 以下の割合で含むビニレンカーボネートを 0 . 1 ~ 3 0 重量 % 含む、環状カーボネート、鎖状カーボネート、ラクトン、鎖状カルボン酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル及び含硫黄化合物からなる群より選ばれる非水溶媒にリチウム塩として LiPF_6 を溶解して成るものであることを特徴とする非水電解液。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は非水電解液二次電池及びそれに用いる非水電解液に関するものであり、特に低温特性、長期安定性、サイクル特性等に優れた非水電解液二次電池及びそれに用いる非水電解液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

30

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有するリチウム二次電池の開発が進められ、一部は既に実用に供されている。現在、開発が進められているリチウム二次電池は、負極活物質としてリチウム金属やリチウムを吸蔵・放出する黒鉛を用い、正極活物質として LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム遷移金属複合酸化物を用い、電解液として有機溶媒にリチウム塩を溶解した非水電解液を用いたものである。なかでも安全性等の点からして黒鉛を負極活物質とするリチウム二次電池が有望と考えられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

非水電解液を構成する有機溶媒としては、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；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の鎖状カーボネート； γ -ブチロラクトン等のラクトンなど種々のものが提案されている。なかでもプロピレンカーボネートは誘電率が高く、リチウム塩をよく溶解し、しかも融点が低く、低温下でも高い電気伝導度を有する電解液を与えるので、非水電解液の溶媒として最も好ましいものの一つと考えられている。しかしながらプロピレンカーボネートにリチウム塩を溶解してなる非水電解液は、負極活物質として結晶性の高い黒鉛又は黒鉛化炭素と組合せて用いると、充電に際しプロピレンカーボネートが分解するという問題がある。

40

【0004】

従って黒鉛と組合せて用いても安定で、かつ高い電気伝導度を有する非水電解液を求めて

50

検討が進められている。その一つはプロピレンカーボネートに代えてエチレンカーボネートを用いることである。しかしエチレンカーボネートは凝固点が36.4と高いので、単独では用いられず、低粘度溶媒と混合して用いる方向で検討が進められている。低粘度溶媒は一般に沸点が低いので、大量に用いると安全性の点で問題があり、少量しか用いないと低温での電気伝導度及び粘度の点で問題がある。このような問題点を解決する溶媒の一つとしてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒を用いた非水電解液が提案されているが、このものも電池のサイクル特性等の点で未だ満足すべきものではない。

【0005】

上記のような問題点を解決するものとして、特開平5-74486号及び特開平8-45545号公報には、ビニレンカーボネートを含む有機溶媒にリチウム塩を溶解した非水電解液を用いることが提案されている。ビニレンカーボネートは負極表面に安定な保護皮膜を形成するため、電池の保存特性が良好であるとされている。

【0006】

ビニレンカーボネートの製法としては、最も一般的なものとしてはクロロエチレンカーボネートの脱塩化水素による方法が知られているが、本発明者らの検討によれば、この方法により製造したビニレンカーボネートを含む有機溶媒にリチウム塩を溶解した非水電解液を用いた二次電池は、満足すべきサイクル性を示さない。本発明者らの検討によれば、その原因はビニレンカーボネート中に含まれている原料由来の有機ハロゲン化合物が酸化分解することによるものと推定される。従って本発明は、このようなビニレンカーボネートを溶媒の一部とする非水電解液を用いても、サイクル特性の良い非水電解液二次電池及びそれに用いる非水電解液を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る非水電解液二次電池は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極をセパレーターを介して対向させてなる電極組立体、並びに非水電解液を容器に収容してなる非水電解液二次電池において、非水電解液が、クロロエチレンカーボネートの脱塩化水素により製造され、該クロロエチレンカーボネート由来の有機ハロゲン化合物を1ppm以上50重量%以下の割合で含むビニレンカーボネートを0.1~30重量%含む、環状カーボネート、鎖状カーボネート、ラクトン、鎖状カルボン酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル及び含硫黄化合物からなる群より選ばれる非水溶媒にリチウム塩としてLiPF₆を溶解してなるものであり、かつ正極集電体及びこれと電氣的に接続されている部分のうち非水電解液と接触する部分が、弁金属又はその合金で構成されていることを特徴とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明に係る非水電解液二次電池に用いられる非水電解液は、ビニレンカーボネートを含む非水溶媒にリチウム塩を溶解して調製される。ビニレンカーボネートには通常、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、クロロメチルメチルカーボネート、クロロエタノール等の有機ハロゲン化合物が含まれている。最も一般的なビニレンカーボネートの製法は、前述の如くクロロエチレンカーボネートの脱塩化水素によるものなので、通常のビニレンカーボネートはこの原料由来のクロロエチレンカーボネートを含んでいる。ビニレンカーボネート中のこれらの有機ハロゲン化合物の含有率は、通常、1ppm~50(重量)%である。

【0009】

非水電解液を構成する非水溶媒は、この有機ハロゲン化合物を含むビニレンカーボネートと他の有機溶媒とで構成される。非水溶媒に占めるビニレンカーボネートの含有率は0.1~30重量%であるのが好ましい。0.1重量%未満ではその効果が小さく、逆に30重量%を超える大量では電解液の低温特性が損なわれる恐れがある。ビニレンカーボネートの好ましい含有率は0.1~20重量%である。

【 0 0 1 0 】

ビニレンカーボネートと併用する他の有機溶媒としては、非水電解液の溶媒として知られているエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ - n - プロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチル - n - プロピルカーボネート、エチル - n - プロピルカーボネート等の鎖状カーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン、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、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、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等の鎖状エーテル、スルフォラン、ジエチルスルホン等の含硫黄化合物などが用いられる。これらのなかでもカーボネートを用いるのが好ましい。通常は環状カーボネート及び鎖状カーボネートよりなる群から選ばれたカーボネートとビニレンカーボネートとの合計量が70重量%以上を占める非水溶媒を用いる。この合計量が80重量%以上、特に90重量%以上を占める非水溶媒を用いるのが好ましい。

10

【 0 0 1 1 】

非水溶媒に溶解させる電解質のリチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 等の無機酸リチウム塩、又は LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の有機酸リチウム塩など、従来から非水電解液の電解質として用いられているものを用いればよい。これらは所望ならばいくつかを併用してもよい。非水電解液中のリチウム塩の濃度は通常0.5~2モル/リットルである。

20

【 0 0 1 2 】

本発明に係る非水電解液二次電池の正極及び負極としては常用のものを用いることができる。正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウムを吸蔵・放出可能なリチウム遷移金属複合酸化物が用いられる。正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、タンタル等の弁金属又はその合金が用いられる。なかでもアルミニウム又はその合金を用いるのが好ましい。

ステンレス鋼などのような弁金属以外の金属を用いると、これと接触する非水電解液中の有機ハロゲン化合物が酸化分解するので好ましくない。

【 0 0 1 3 】

負極活物質としては、黒鉛を用いるのが好ましい。黒鉛としては人造黒鉛及び精製天然黒鉛のいずれをも用いることができる。また、これらの黒鉛にピッチなどで表面処理したものをを用いるのも好ましい。黒鉛のなかでも好ましいのは、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)が0.335~0.34nm、特に0.335~0.337nmのものである。なお、所望ならば、公知の他の負極活物質を黒鉛の代りに用いたり、黒鉛と併用することもできる。このような負極活物質としては、リチウム金属やその合金、非黒鉛系炭素、酸化錫や酸化珪素等の金属酸化物などが挙げられる。負極用集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼などが用いられる。なかでも銅を用いるのが好ましい。

30

【 0 0 1 4 】

正極と負極とを隔てるセパレーターとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの多孔性フィルム又は不織布などが用いられる。

40

電池の構造は、シート状の電極とセパレーターとを渦巻き状に巻いたシリンダータイプ、薄片状の電極とセパレーターとを積層したコインタイプなど、従来公知の任意の構造とすることができる。

【 0 0 1 5 】

上記の正極、負極及びセパレーターから成る電極組立体を収容する容器、すなわち電池の缶体としては、常用のステンレス鋼製のものを用いることができる。

しかし本発明においては、この缶体及び缶体内に収容されるリード線や安全弁などのうち正極と電氣的に接続されていて、かつ非水電解液と接触する部分は、弁金属又はその合金で構成する。従って常用のステンレス鋼製の缶体を用いる場合には、その正極側の内面を

50

弁金属で被覆する。このようにすることにより、これと接触する非水電解液中のビニレンカーボネートに同伴している有機ハロゲン化物の酸化分解を防止することができる。また、アルミニウムやアルミニウム合金等の弁金属で缶体を構成してもよい。

【0016】

本発明に係る非水電解液二次電池は上記したような構成を有しているので、非水電解液の分解が抑制され、長期間に亘り安定した性能を発揮することができる。これは非水電解液中のビニレンカーボネートが負極上に安定な保護皮膜を形成して、負極上での非水電解液の分解を抑制することと、正極集電体やこれと電氣的に接続されていてかつ非水電解液と接触する部分が弁金属で構成されていてその表面が酸化皮膜で覆われているので、これらと接触する非水電解液中の有機ハロゲン化物の酸化分解が抑制されることによるものと考
10

【0017】

【実施例】

以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0018】

ビニレンカーボネートの調製；

ジムロート及び滴下ロートを備えた200mlのガラス製四つ口フラスコに、クロロエチレンカーボネート52g(424mmol)及びエチルエーテル52gを仕込んだ。窒素雰囲気下でこの混合液を攪拌しながら、滴下ロートからトリエチルアミン49g(484mmol)を約30分間かけて滴下した。次いで液温を30℃として、反応液をガスクロマトグラフィーで分析することにより反応の進行を追跡しながら、35時間反応させた。得られたビニレンカーボネートには、33重量%のクロロエチレンカーボネートが含まれていた。
20

【0019】

正極の調製；

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重量部を配合してよく混合した。これにN-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリーとし、これを厚さ20μmのアルミニウム箔上に均一に塗布した。乾燥後、直径12.5mmの円板状に打抜いて正極とした。
30

【0020】

負極の調製；

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(ティムカル社製品)94重量部に、ポリフッ化ビニリデン6重量部を配合してよく混合した。これにN-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリーとし、これを厚さ18μmの銅箔上に均一に塗布した。乾燥後、直径12.5mmの円板状に打抜いて負極とした。
40

【0021】

非水電解液の調製；

六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を乾燥アルゴン雰囲気中でよく乾燥した。プロピレンカーボネートと上記で調製したビニレンカーボネートとの9:1(重量比)の混合溶媒中に、この六フッ化リン酸リチウムを1mol/リットルの濃度となるように溶解して非水電解液とした。
50

【0022】

電池の製作；

ステンレス鋼製の正極缶に正極を収容し、その上に非水電解液を含浸させたセパレーター(ポリプロピレンの微孔フィルム)及び負極を順次載置した。この正極缶とステンレス鋼製の封孔板とを、絶縁性のガスケットを介してかしめて密封し、コイン型電池を製作した。なお、実施例では正極を収容する前にステンレス鋼製の正極缶の内面をアルミニウム箔で被覆して、非水電解液が正極缶に接触しないようにした。

【 0 0 2 3 】

充放電試験；

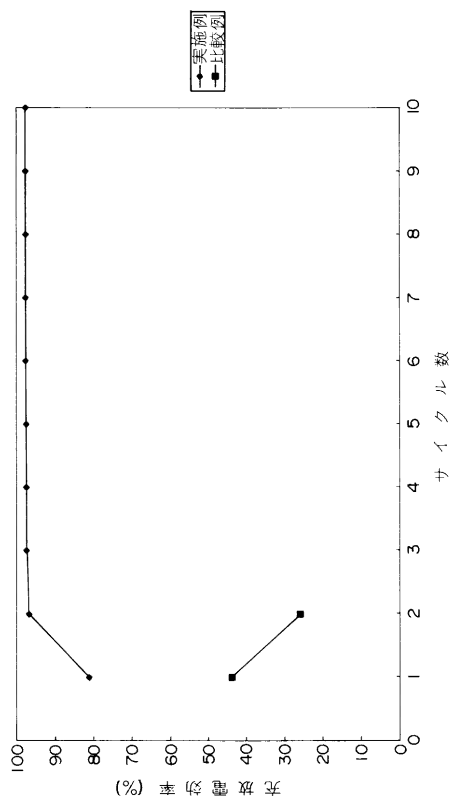
上記で製作した電池を用いて、25、0.5 mAの定電流で充電終止電圧4.2 V、放電終止電圧2.5 Vで充放電試験を行った。結果を図 - 1 に示す。ステンレス鋼製の正極缶の内面をアルミニウム箔で被覆して非水電解液が正極缶に接触しないようにした実施例の電池では、安定して充放電を反復することができた。これに対し、ステンレス鋼製の正極缶に非水電解液が接触する比較例の電池では、2 サイクル目までしか充放電できなかった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 - 1 は正極集電体としてアルミニウムを用い、かつステンレス鋼製の正極缶の内面をアルミニウム箔で被覆した本発明に係る電池と、正極缶の内面をアルミニウム箔で被覆しなかった以外は、全く同様にして製作した電池との充放電試験の結果を示すグラフである。

10

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/66 (2006.01) H 0 1 M 2/02 J
H 0 1 M 4/66 A

(72)発明者 鈴木 裕文
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開平09-306542(JP,A)
特開平10-199328(JP,A)
特開平09-265974(JP,A)
特開平10-208710(JP,A)
特開平05-174873(JP,A)
特開平10-050272(JP,A)
特開平10-228895(JP,A)
特開平04-267075(JP,A)
特開平08-096852(JP,A)
特開平05-326016(JP,A)
特開平06-267542(JP,A)
特開平11-283667(JP,A)
特開平09-147911(JP,A)
特開平08-045545(JP,A)
特開昭50-086622(JP,A)
特開昭62-272458(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/05-10/0587