

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-232402  
(P2013-232402A)

(43) 公開日 平成25年11月14日(2013.11.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 10/0567 (2010.01)	HO 1M 10/0567	5H029
HO 1M 4/505 (2010.01)	HO 1M 4/505	5H050
HO 1M 10/052 (2010.01)	HO 1M 10/052	
HO 1M 4/38 (2006.01)	HO 1M 4/38 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2013-40802 (P2013-40802)	(71) 出願人 000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22) 出願日 平成25年3月1日(2013.3.1)	
(31) 優先権主張番号 特願2012-83801 (P2012-83801)	(74) 代理人 100102141 弁理士 的場 基憲
(32) 優先日 平成24年4月2日(2012.4.2)	(72) 発明者 荻原 航 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	
(出願人による申告) 平成19年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発/要素技術開発/高容量電池の研究開発委託事業、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願	Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL07 AM03 AM05 AM07 DJ09 EJ12 HJ01 HJ02 HJ11 5H050 AA07 AA08 BA17 CA09 CB07 CB08 CB11 DA13 EA23 HA01 HA02 HA11

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用電解液及びリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】負極劣化を抑制し、充電容量を増大できサイクル特性を向上し得るリチウムイオン二次電池用電解液、及びこれを用いたリチウムイオン二次電池を提供すること。

【解決手段】リチウムイオン二次電池用電解液は、リチウム塩電解質と、有機溶媒と、1分子内に3以上のカルボン酸基を有する脂肪族化合物を含有する。

リチウムイオン二次電池は、リチウムを吸蔵脱離し得るマンガン(Mn)を主たる遷移金属種とする正極活物質から構成される正極と、負極と、非水電解液と、を備えたリチウムイオン二次電池。電解液として上記のものを用いる。脂肪族化合物の分子量は50,000~500,000である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウム塩電解質と、有機溶媒と、1分子内に3以上のカルボン酸基を有する脂肪族化合物を含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用電解液。

## 【請求項 2】

上記脂肪族化合物の分子量が50,000～500,000であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用電解液。

## 【請求項 3】

上記脂肪族化合物の含有量が0.1～3質量%であることを特徴とする請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池用電解液。

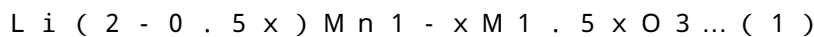
10

## 【請求項 4】

リチウムを吸蔵脱離し得るマンガン(Mn)を主たる遷移金属種とする正極活物質から構成される正極と、負極と、非水電解液と、を備えたリチウムイオン二次電池において、上記非水電解液が、有機溶媒と、リチウム塩電解質と、1分子内に3以上のカルボン酸基を有する脂肪族化合物を含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

## 【請求項 5】

上記正極活物質が、次の化学式(1)

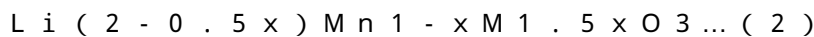


(式中のxは、0.1 ≤ x ≤ 0.5を満足し、MはNi Co Mn を示す(ここで、  
、 、 及び の範囲は0 < 0.5、0 < 0.33、0 < 0.5であり、  
+ + = 1を満足する))で表されることを特徴とする請求項4に記載のリチウムイオン二次電池。

20

## 【請求項 6】

上記正極活物質が、次の化学式(2)



(式中のxは、0.1 ≤ x ≤ 0.5を満足し、MはNi Co Mn M1 を示す(ここで、M1はアルミニウム(Al)、鉄(Fe)、銅(Cu)、マグネシウム(Mg)及びチタン(Ti)から成る群より選ばれた少なくとも1種を示し、  
、 、 及び の範囲は0 < 0.5、0 < 0.33、0 < 0.5、0 < 0.1であり、  
+ + = 1を満足する))で表されることを特徴とする請求項4に記載のリチウムイオン二次電池。

30

## 【請求項 7】

上記負極が、シリコン(Si)又はカーボン(C)を主たる構成元素とする負極活物質から構成されることを特徴とする請求項4～6のいずれか1つの項に記載のリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用電解液及びリチウムイオン二次電池に係り、更に詳細には、リチウムイオン二次電池の充電容量を増大できサイクル特性を向上できるリチウムイオン二次電池用の非水電解液、及びこれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、リチウムイオン二次電池の正極としては、高容量に資するLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>を母構造とするリチウム過剰層状正極が用いられている(例えば、特許文献1参照。)

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献1】特表2009-517836号公報

50

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかしながら、かかるリチウム過剰層状正極にあっては、構成成分である遷移金属（マンガン）が溶出し、負極へのマンガン吸着などを引き起こし、電池性能が低下することがあった。

**【0005】**

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、負極劣化を抑制し、充電容量を増大できサイクル特性を向上し得るリチウムイオン二次電池用電解液、及びこれを用いたリチウムイオン二次電池を提供することにある。

10

**【課題を解決するための手段】****【0006】**

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、一分子内に3つ以上のカルボン酸基を有する脂肪族化合物を含有させることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

**【0007】**

即ち、本発明のリチウムイオン二次電池用電解液は、リチウム塩電解質と、有機溶媒と、1分子内に3以上のカルボン酸基を有する脂肪族化合物を含有することを特徴とする。

**【0008】**

また、本発明のリチウムイオン二次電池は、リチウムを吸蔵脱離し得るマンガン（Mn）を主たる遷移金属種とする正極活物質から構成される正極と、負極と、非水電解液と、を備えたリチウムイオン二次電池である。

20

上記非水電解液が、有機溶媒と、リチウム塩電解質と、1分子内に3以上のカルボン酸基を有する脂肪族化合物を含有することを特徴とする。

**【発明の効果】****【0009】**

本発明によれば、一分子内に3つ以上のカルボン酸基を有する脂肪族化合物を含有させることとしたため、負極劣化を抑制し、充電容量を増大できサイクル特性を向上し得るリチウムイオン二次電池用電解液、及びこれを用いたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

30

**【図面の簡単な説明】****【0010】**

【図1】化合物1分子におけるカルボン酸基の数と、該化合物を含む電解液を用いた電池の100サイクル時容量保持率の関係を示すグラフである。

**【発明を実施するための形態】****【0011】**

以下、本発明のリチウムイオン二次電池用電解液について説明する。

本発明のリチウムイオン二次電池用電解液は、リチウム塩電解質と、有機溶媒と、1分子内に3以上のカルボン酸基を有する脂肪族化合物を含有する非水性の電解液である。

40

**【0012】**

ここで、リチウム塩電解質としては、六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を含むアルカリ金属塩を挙げることができる。

**【0013】**

また、有機溶媒としては、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、エチルプロピルカーボネート（EPC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）等を例示でき、これらを単独又は組み合わせて使用することができる。

50

これらの有機溶媒は、上記のリチウム塩電解質を溶解するのに有用である。

【0014】

更に、1分子内に3以上のカルボン酸基を有する脂肪族化合物としては、各種の脂肪族化合物を挙げることができるが、クエン酸、シクロブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸及ポリアクリル酸などを好ましく用いることができる。

但し、本発明においては、上記脂肪族化合物にはアミノカルボン酸は含まれないものとする。

【0015】

なお、上述のような脂肪族化合物としては、ポリアクリル酸やポリグルタミン酸などの高分子化合物も用いることが可能であり、その分子量が50,000~500,000であるが好ましく、100,000~450,000であることが更に好ましい。

これは、低分子量である場合には、酸性度が高くなる傾向にあることに由来すると考えられる。また、高分子量である場合には、電池を構成する電解液中に溶解しにくく、また高分子側鎖に配置されたカルボン酸基が溶媒和しにくくなるために、添加剤としての効果が発揮されないためと考えられる。

【0016】

本発明において、かかる脂肪族化合物の使用により良好な効果が得られるメカニズムの詳細は必ずしも明らかではないが、現時点では、以下のようなものであると推察される。

即ち、正極から溶出してくる遷移金属イオンの酸化還元電位はリチウムイオン(Li<sup>+</sup>)よりも貴であるため、Li<sup>+</sup>よりも先に負極に到達し、電池性能に悪影響を及ぼす。

1分子内にカルボン酸基を複数有する多塩基酸は一価カチオンよりも多価カチオンを選択的に捕捉するので、かかる脂肪族化合物を電解液中に溶解させておくことにより、正極から溶出したMnなどの遷移金属イオン(多価カチオン)をLi<sup>+</sup>を含む電解液から選択的に捕集できる。

【0017】

以上のようなメカニズムから、本発明では、遷移金属イオンが負極層に到達することを抑制できると考えられ、負極性能の劣化を抑制できる。よって、当該電池の充電容量を増大でき、またサイクル特性も向上できる。

【0018】

本発明のリチウムイオン二次電池用電解液において、上記の脂肪族化合物の含有量は、特に限定されるものではないが、電解液全体に対して0.1~3質量%とすることが好ましい。

0.1質量%未満では、少量過ぎるために溶出する遷移金属イオンを捕捉しきれないことがあり、3質量%を超えると、電解液中のリチウムイオンのイオン化やイオン移動を阻害し、副反応を誘発して電池性能を低下させることがある。

【0019】

なお、本発明のリチウムイオン二次電池用電解液においては、上述した構成成分以外にも添加剤などを含有させることができる。

このような添加剤としては、負極活物質の表面に被膜(SEI被膜)を形成できる添加剤があり、有機スルホン系化合物、有機ジスルホン系化合物、ビニレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート誘導体、エステル誘導体、2価フェノール誘導体、テルフェニル誘導体又はホスフェート誘導体、及びこれらの組み合わせを例示することができる。

【0020】

ここで、有機スルホン系化合物としては、スルトン誘導体と環状スルホン酸エステルがあり、1,3-プロパンスルトン(飽和スルトン)や1,3-プロペンスルトン(不飽和スルトン)を挙げることができる。

【0021】

また、有機ジスルホン系化合物としては、ジスルトン誘導体と環状ジスルホン酸エステルがあり、メタンジスルホン酸メチレンを挙げることができる。

## 【0022】

ビニレンカーボネート誘導体としてはビニレンカーボネート(VC)を挙げることができる、エチレンカーボネート誘導体としてはフルオロエチレンカーボネート(FEC)を挙げることができる。

## 【0023】

エステル誘導体としては、4-ビフェニルアセテート、4-ビフェニルベンゾエート、4-ビフェニルベンジルカルボキシレート及び2-ビフェニルプロピオネートを例示できる。

## 【0024】

2価フェノール誘導体としては、1,4-ジフェノキシベンゼン及び1,3-ジフェノキシベンゼンを例示できる。

10

## 【0025】

エチレングリコール誘導体としては、1,2-ジフェノキシエタン、1-(4-ビフェニルオキシ)-2-フェノキシエタン及び1-(2-ビフェニルオキシ)-2-フェノキシエタンがある。

## 【0026】

テルフェニル誘導体としては、o-テルフェニル、m-テルフェニル、p-テルフェニル、2-メチル-o-テルフェニル及び2,2-ジメチル-o-テルフェニルがあり、ホスフェート誘導体としてはトリフェニルホスフェートなどがある。

## 【0027】

次に、本発明のリチウムイオン二次電池について説明する。

20

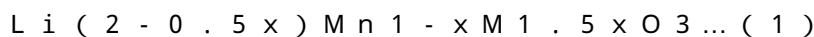
## 【0028】

<正極>

リチウムを吸蔵脱離し得るマンガン(Mn)を主たる遷移金属種とする正極活物質を含む正極であればよく、各種の正極を用いることができる。

## 【0029】

本発明においては、正極活物質として、次の化学式(1)

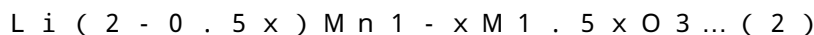


(式中のxは、0.1 < x < 0.5を満足し、MはNi Co Mn を示す(ここで、  
、 、 及び の範囲は0 < 0.5、0 < 0.33、0 < 0.5であり、  
+ + = 1を満足する。))で表される材料を用いることが好ましい。

30

## 【0030】

また、正極活物質としてが、次の化学式(2)



(式中のxは、0.1 < x < 0.5を満足し、MはNi Co Mn M1 を示す(ここで、M1はアルミニウム(Al)、鉄(Fe)、銅(Cu)、マグネシウム(Mg)及びチタン(Ti)からなる群より選ばれる少なくとも1種を示し、  
、 、 及び の範囲は0 < 0.5、0 < 0.33、0 < 0.5、0 < 0.1であり、  
+ + = 1を満足する。))で表されるものを用いてもよい。

## 【0031】

<負極>

シリコン(Si)又はカーボン(C)を主たる構成元素とする負極活物質を含む負極であればよく、各種の負極を用いることができる。

40

## 【0032】

<非水電解液など>

非水電解液については、上述した本発明のリチウムイオン二次電池用電解液が用いられる。

また、セパレータなどについては公知のものでよく、電池素子の収納容器などについても特に制約は無く、電池形態としては、いわゆるラミネート型電池、コインセル型電池及びバイポーラ型電池など各種の形態を採ることができる。

50

## 【実施例】

## 【0033】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

## 【0034】

(実施例1～7)

## [負極の作成]

グラファイト粉末と、導電助剤としてのアセチレンブラックと、バインダーとしてPVD Fをそれぞれ90:5:5の質量比となるように配合し、これにN-メチルピロリドン  
を溶媒として添加して、混合し、負極スラリーを作成した。集電体として銅箔を使用し、  
上記で得た負スラリーをそれぞれ30 $\mu$ mの厚さとなるように塗布し、十分に乾燥させた  
。真空下24時間乾燥して、目的の負極を得た。

10

## 【0035】

## [正極の作成]

正極は以下の方法で作成した。

正極活物質として、 $Li_{1.85}Ni_{0.18}Co_{0.10}Mn_{0.87}O_3$ 、( $x = 0.3$ 、 $y = 0.40$ 、 $z = 0.22$ 、 $w = 0.38$ )を用い、導電助剤としてのアセチレンブラックと、バインダーとしてのPVD Fと90:5:5の質量比になるように配合し、これにN-メチルピロリドン  
を溶媒として添加して、混合し、正極スラリーを作成した。集電体としてアルミ箔を使用し、上記で得た正極スラリーをそれぞれ30 $\mu$ mの厚さ  
となるように塗布し、十分に乾燥させ、目的の正極を得た。

20

## 【0036】

## [電解液の調製]

表1に示したように、所定の脂肪族化合物を用い、これを1MのLiPF<sub>6</sub>が溶解したEC:DEC(1:2v/v%)  
溶液に対して、1質量%となるように混合し溶解し、各例の電解液を得た。

## 【0037】

## [電池の作製]

以上で得られた負極と正極を対向させ、この間に、ポリオレフィン製の厚さ20 $\mu$ mのセパレータを配置した。この負極・セパレータ・正極の積層体をステンレス鋼(SUS316)製のCR2032型コインセルに配し、次いで、各例の電解液をコインセル内に注入した後に密閉し、各例のリチウムイオン二次電池を得た。

30

## 【0038】

(比較例1)

電解液に脂肪族化合物を加えなかった以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の電池を得た。

## 【0039】

(比較例2～7)

表1に示す各例の化合物を用い、1MのLiPF<sub>6</sub>が溶解したEC:DEC(1:2v/v%)  
溶液に対して、1質量%となるように混合し溶解し、各例の電解液を得た。

40

これ以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、各例のリチウムイオン二次電池を得た。

## 【0040】

<性能評価>

## [電極の充放電試験]

サイクル特性評価

各例のリチウムイオン二次電池について、充放電サイクル試験を行い、放電容量保持率について調査した。即ち、30 $\mu$ mの雰囲気下、定電流方式(CC電流:0.1C)で4.6Vまで充電し、10分間休止させた後、定電流(CC、電流:0.1C)で2Vまで放電した。100サイクル後の容量維持率を表1に併記する。

50

【 0 0 4 1 】

【 表 1 】

添加剤種と 100 サイクル後維持率				
	化合物名	種別	酸性基数	100cycle 後維持率
比較例 1	なし		なし	72%
比較例 2	EDTA	アミノカルボン酸	4	0%
比較例 3	酢酸	脂肪族低分子	1	0%
比較例 4	コハク酸	脂肪族低分子	2	22%
比較例 5	テレフタル酸	芳香族低分子	2	0%
比較例 6	1,3,5-ベンゼントリカルボン酸	芳香族低分子	3	15%
比較例 7	ピロメリット酸	芳香環低分子	4	30%
実施例 1	クエン酸	脂肪族低分子	3	78%
実施例 2	シクロブタンテトラカルボン酸	脂肪環低分子	4	74%
実施例 3	シクロペンタンテトラカルボン酸	脂肪環低分子	4	76%
実施例 4	ポリアクリル酸 Mw10 万	脂肪族高分子	2000	81%
実施例 5	ポリアクリル酸 Mw25 万	脂肪族高分子	5000	79%
実施例 6	ポリ酸 Mw45 万	脂肪族高分子	10000	80%
実施例 7	ポリ酸 Mw100 万	脂肪族高分子	20000	76%

10

【 0 0 4 2 】

表 1 には、各種化合物（添加剤）の分子内カルボン酸基数と、それら添加剤を含む電

20

解液を用いた電池の 100 サイクル時容量保持率の関係を示した。

この表より、1 分子内のカルボン酸数が 3 以上であり、また脂肪族化合物である場合に 100 サイクル時容量維持率が向上することが認められる。

【 0 0 4 3 】

図 1 には、化合物（添加剤）1 分子におけるカルボン酸基数と、それら化合物を含む電

解液を用いた電池の 100 サイクル時容量保持率の関係を示した。図中、四角いプロットは、脂肪族カルボン酸化合物を、丸いプロットは芳香族カルボン酸化合物を示している。また、添加剤を含まない電池の 100 サイクル時維持率を破線として示した。

【 0 0 4 4 】

30

この図より、1 分子内のカルボン酸数が 3 以上であり、また脂肪族化合物である場合に 100 サイクル時容量維持率が向上することが認められる。また、スピネル系正極において Mn 溶出用添加剤として既知である EDTA を用いた場合の結果を三角のプロットで示した。従来技術のように EDTA を用いた場合には、電池性能が添加前と比べて大幅に低下しており、スピネル正極に適用できたからといって、固溶体正極に適用できるとは限らないことが示された。

【 0 0 4 5 】

以上、本発明を若干の実施形態及び実施例によって説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。

例えば、実施例はリチウムイオン二次電池を例にとって説明したが、これに限定される

40

ものではなく、キャパシターなどの他の電気デバイスにも応用できることは明らかである。

【 図 1 】

