

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5167566号  
(P5167566)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成25年1月11日(2013.1.11)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2001-82 (P2001-82)	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社
(22) 出願日	平成13年1月4日(2001.1.4)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2002-203598 (P2002-203598A)	(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇
(43) 公開日	平成14年7月19日(2002.7.19)	(72) 発明者	安川 栄起 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
審査請求日	平成19年12月20日(2007.12.20)	(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 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(72) 発明者	小湊 あさを 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用の非水系電解液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムを吸蔵・放出可能な化合物を含む正極；リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質物若しくは化合物又はリチウム金属若しくはリチウム合金から選ばれた材料を含む負極；及びリチウム塩と非水溶媒からなる非水系電解液；を少なくとも備えたりチウム二次電池用の非水系電解液であって、リチウム塩が（a）環状カルボン酸エステルと（b）炭酸エステルを含む引火点70以上の非水溶媒に溶解され、更に、（c）下記一般式（I）：

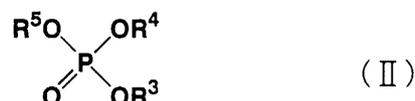
【化1】



10

（式中、R<sup>1</sup>は炭素数2～8のアルキレン基を表し、R<sup>2</sup>は炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基及び/又はフッ素置換アルキル基を表す）で示される環状リン酸エステル；及び/又は下記一般式（II）：

【化2】



20

(式中、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、 $R^5$ は、アリル基、炭素数6～8のアリール基又はアラルキル基を表す)で示される鎖状リン酸エステルが添加されており、

前記一般式(I)の環状リン酸エステル及び/又は一般式(II)の鎖状リン酸エステルの添加量が、前記非水溶媒と一般式(I)及び/又は一般式(II)のリン酸エステルの合計量の0.1～5質量%であることを特徴とする非水系電解液。

【請求項2】

非水溶媒が、(a)成分及び(b)成分の合計量における割合として、(a)環状カルボン酸エステル40～90容量%と(b)炭酸エステル10～60容量%を含む、引火点70以上の非水溶媒である、請求項1記載の非水系電解液。

10

【請求項3】

環状カルボン酸エステルが、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -オクタノラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン及び $\epsilon$ -カプロラクトンからなる群より選ばれる、請求項1又は2記載の非水系電解液。

【請求項4】

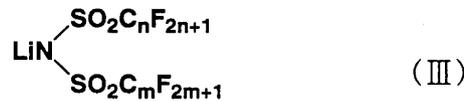
炭酸エステルが、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、及び炭酸ブチレンからなる群より選ばれる、請求項1～3のいずれか1項記載の非水系電解液。

【請求項5】

リチウム塩が、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 又は一般式(III)：

【化3】

20



(式中、 $m$ 及び $n$ は、それぞれ独立して、1～4の整数を表す)で示される有機酸リチウム塩である、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】

請求項1～5のいずれか1項記載の非水系電解液を含む、リチウムを吸蔵・放出可能な化合物を含む正極；リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質物若しくは化合物又はリチウム金属若しくはリチウム合金から選ばれた材料を含む負極；及びリチウム塩と非水溶媒からなる非水系電解液；を少なくとも備えたリチウム二次電池。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池用非水系電解液、及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。詳しくは、特定の非水溶媒に、溶質のリチウム塩が溶解され、特定のリン酸エステル化合物を添加した非水系電解液、及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

本発明の非水系電解液は、高い引火点を有し、高い導電率及び電気化学的安定性とを兼ね備え、本電解液を使用した二次電池においては、優れた電池充放電特性と共に、電池の熱分解時における分解速度(発熱速度、圧力上昇速度)が抑制された安全性の高い二次電池が提供可能となる。

40

【0003】

【従来の技術】

負極活物質として黒鉛等の炭素材料、正極活物質として $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたリチウム二次電池は、4V級の高い電圧と高エネルギー密度を有する新しい小型の二次電池として急激に成長している。このようなリチウム二次電池の電解液は、一般的に、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の高誘電率溶媒に、低粘度溶媒である炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等を混合して成る有機溶媒にリチウム塩を溶解したものが用いられている。通常、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の高

50

誘電率溶媒は、黒鉛系負極を用いた非水系電解液二次電池に多用されているが、電解液の分解による電池充放電特性の低下等の問題については十分であるとは言えない。更に、炭酸エチレンは、凝固点が36と高いため単独で用いられることはなく、一般に低粘度溶媒と混合して用いられる。このような理由により通常、黒鉛系負極を用いるリチウム二次電池用電解液には、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの混合溶媒などが用いられている。また、低粘度溶媒は、一般的に沸点も低い場合が多いため、大量に添加すると電解液の性能面では良好であるが電解液の引火点が低下する問題があり、逆に少量添加する場合は低温での導電率及び粘度の面で問題が生じる。

#### 【0004】

一方、非水系電解液として、誘電率が高く、凝固点も低く、低粘度溶媒を混合することなく用いることが可能な溶媒として、炭酸プロピレンやγ-ブチロラクトンが知られているが、黒鉛系炭素材料を単独で、或いは、リチウムを吸蔵・放出可能な他の負極材と混合して負極とした非水系電解液二次電池では、充電時に負極上で炭酸プロピレンやγ-ブチロラクトンの分解反応が激しく進行して、黒鉛負極への円滑なリチウムの吸蔵・放出が不可能になる問題がある。

10

#### 【0005】

特開平11-31525号公報には、負極に黒鉛系炭素材料を用いた非水系電解液二次電池におけるγ-ブチロラクトンの分解を抑えるために、γ-ブチロラクトンを主成分とし、副成分として15～35容量%程度の炭酸エチレンを含み、更に実用的には炭酸ジエチルを16容量%以上を含む組成である電解液が提案されている。

20

#### 【0006】

一方、リチウム二次電池の熱安定性に関して、リチウム二次電池が誤用・濫用された場合には、電池が高温雰囲気下に置かれたり、電池の内部短絡や外部短絡などにより電池自身が高熱状態に達する場合は考えられ、電池の熱分解反応が起こることが知られている。電池が100以上の高温状態に置かれた場合には、これまでに提案されているような、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等を主溶媒とする電解液では、極めて大きな発熱と分解ガスなどが発生する欠点があり、電池の安全性を向上する観点から電池熱分解速度が抑制された電解液が切望されている。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる問題点を解決するためになされたものであり、非水系電解液の引火点が高く、導電率が高く、電気化学的にも安定なリチウム二次電池用電解液、及びこれを用いた、充放電特性に優れ、かつ電池の熱分解時において熱分解速度が抑制された、安全性と信頼性を兼ね備えたりチウム二次電池を提供することを目的とする。

30

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、特定の非水溶媒に、溶質のリチウム塩が溶解され、特定のリン酸エステルを添加することにより、引火点が高く、導電率、及び電気化学的安定性に優れた電解液が得られると共に、本電解液を使用した二次電池においては、優れた電池充放電特性と共に、電池の熱分解時における分解速度（発熱速度、圧力上昇速度）が抑制された安全性の高い二次電池が実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

#### 【0009】

したがって、本発明は、

リチウムを吸蔵・放出可能な化合物を含む正極；、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質物若しくは化合物又はリチウム金属若しくはリチウム合金から選ばれた材料を含む負極；及びリチウム塩と非水溶媒からなる非水系電解液；を少なくとも備えたりチウム二次電池用の、リチウム塩が、(a)環状カルボン酸エステルと、(b)炭酸エステルとを含む引火点70以上の非水溶媒に溶解され、更に、該非水溶媒に一般式(I)：

#### 【0010】

50

## 【化4】

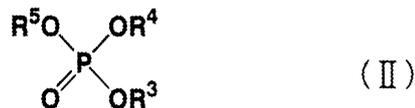


## 【0011】

(式中、 $R^1$ は炭素数2～8のアルキレン基を表し、 $R^2$ は炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基及び/又はフッ素置換アルキル基を表す)で示される環状リン酸エステル; 及び/又は下記一般式(II):

## 【0012】

## 【化5】



## 【0013】

(式中、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、 $R^5$ は、アリル基、炭素数6～8のアリール基又はアラルキル基を表す)で示される鎖状リン酸エステルが添加されている非水系電解液、及びそれを含むリチウム二次電池である。

## 【0014】

非水溶媒は、(a)及び(b)成分の合計量における割合として、(a)環状カルボン酸エステル40～90容量%と、(b)炭酸エステル10～60容量%とを含む非水溶媒である。

## 【0015】

一般式(I)の環状リン酸エステル及び/又は一般式(II)の鎖状リン酸エステルの少なくとも一種の添加量は、リチウム塩が該非水溶媒に溶解された非水電解液と一般式(I)及び/又は一般式(II)のリン酸エステルの合計量の0.1～15重量%である。

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

## (非水系電解液)

本発明の非水系電解液は、リチウム塩、(a)環状カルボン酸エステル及び(b)炭酸エステルとを含む非水溶媒、並びに一般式(I)及び/又は一般式(II)のリン酸エステルを含む。

## 【0017】

本発明の環状カルボン酸エステル(a)は、例えば  $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\zeta$ -オクタノラクトン、 $\eta$ -バレロラクトン、及び  $\theta$ -カプロラクトン等を挙げることができ、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンが好ましい。これらは、単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

## 【0018】

本発明の炭酸エステル(b)としては、炭素数2～4個のアルキレンを有する環状炭酸エステルを用いることができる。具体的な炭酸エステルとしては、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン等を挙げることができ、炭酸エチレン、炭酸プロピレンが好ましい。これらは、単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

## 【0019】

本発明で使用する非水溶媒は、(a)及び(b)成分を含み、非水溶媒中の(a)成分及

10

20

30

40

50

び ( b ) 成分の合計量における割合は、 ( a ) 成分 : 40 ~ 90 容量% 及び ( b ) 成分 : 10 ~ 60 容量%、好ましくは ( a ) 成分 : 45 ~ 90 容量% 及び ( b ) 成分 : 10 ~ 55 容量%、更に好ましくは ( a ) 45 ~ 85 容量% 及び ( b ) 成分 15 ~ 55 容量% である。

【 0020 】

上記の容量比において、各成分の容量比としては、25 で測定した値を用い、炭酸エチレンのように室温で固体のものは、融点まで加熱して熔融状態で測定した値を用いる。

【 0021 】

本発明の非水溶媒は、引火点が70 以上である非水溶媒であり、 ( b ) 成分としては、引火点が70 以上である炭酸エステルが好ましく、特に環状炭酸エステルが好ましい。

10

【 0022 】

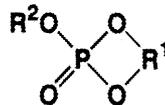
本発明の非水溶媒は、上記の ( a ) 及び ( b ) 成分に加えて、本発明の特徴を損なわない範囲で、リチウム二次電池用電解液として従来より知られているその他の有機溶媒を、混合して用いることもできる。

【 0023 】

本発明の非水系電解液には、一般式 ( I ) :

【 0024 】

【化6】



( I )

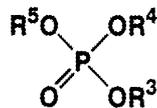
20

【 0025 】

( 式中、 R¹ は炭素数 2 ~ 8 のアルキレン基を表し、 R² は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分枝状のアルキル基及び / 又はフッ素置換アルキル基を表す ) で示される環状リン酸エステル ; 及び / 又は下記一般式 ( II ) :

【 0026 】

【化7】



( II )

30

【 0027 】

( 式中、 R³ 及び R⁴ は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、 R⁵ は、アリル基、炭素数 6 ~ 8 のアリール基又はアラルキル基を表す ) で示される鎖状リン酸エステルの少なくとも一種が添加される。

【 0028 】

式 ( I ) の R¹ は、炭素数 2 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、その具体例としては、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、テトラメチレン基、1, 1 - ジメチルエチレン基、ペンタメチレン基、1, 1, 2 - トリメチルエチレン基、ヘキサメチレン基、テトラメチルエチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基等を挙げることができ、エチレン基が好ましい。

40

【 0029 】

式 ( I ) の R² は、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基及び / 又はフッ素置換アルキル基であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基及びヘプタフルオロブチル基等を挙げることができ、メチル基、エチル基が好ましい。

【 0030 】

50

式 ( I ) の環状リン酸エステルの具体例としては、リン酸エチレンメチル、リン酸エチレンエチル、リン酸エチレン - n - プロピル、リン酸エチレンイソプロピル、リン酸エチレン - n - ブチル、リン酸エチレン - sec - ブチル、リン酸エチレン - t - ブチル、リン酸プロピレンメチル、リン酸プロピレンエチル、リン酸プロピレン - n - プロピル、リン酸プロピレンイソプロピル、リン酸プロピレン - n - ブチル、リン酸プロピレン - sec - ブチル、リン酸プロピレン - t - ブチル、リン酸トリメチレンメチル、リン酸トリメチレンエチル、リン酸トリメチレン - n - プロピル、リン酸トリメチレンイソプロピル、リン酸トリメチレン - n - ブチル、リン酸トリメチレン - sec - ブチル、リン酸トリメチレン - t - ブチル、リン酸ブチレンメチル、リン酸ブチレンエチル、リン酸ブチレン - n - プロピル、リン酸ブチレンイソプロピル、リン酸ブチレン - n - ブチル、リン酸ブチレン - sec - ブチル、リン酸ブチレン - t - ブチル、リン酸イソブチレンメチル、リン酸イソブチレンエチル、リン酸イソブチレン - n - ブチル、リン酸イソブチレン - sec - ブチル、リン酸イソブチレン - t - ブチル、リン酸テトラメチレンメチル、リン酸テトラメチレンエチル、リン酸テトラメチレン - n - プロピル、リン酸テトラメチレンイソプロピル、リン酸テトラメチレン - n - ブチル、リン酸テトラメチレン - sec - ブチル、リン酸テトラメチレン - t - ブチル、リン酸ペンタメチレンメチル、リン酸ペンタメチレンエチル、リン酸ペンタメチレン - n - プロピル、リン酸ペンタメチレンイソプロピル、リン酸ペンタメチレン - n - ブチル、リン酸ペンタメチレン - sec - ブチル、リン酸ペンタメチレン - t - ブチル、リン酸トリメチルエチレンメチル、リン酸トリメチルエチレンエチル、リン酸トリメチルエチレン - n - プロピル、リン酸トリメチルエチレンイソプロピル、リン酸トリメチルエチレン - n - ブチル、リン酸トリメチルエチレン - sec - ブチル、リン酸トリメチルエチレン - t - ブチル、リン酸ヘキサメチレンメチル、リン酸ヘキサメチレンエチル、リン酸ヘキサメチレン - n - プロピル、リン酸ヘキサメチレンイソプロピル、リン酸ヘキサメチレン - n - ブチル、リン酸ヘキサメチレン - sec - ブチル、リン酸ヘキサメチレン - t - ブチル、リン酸テトラメチルエチレンメチル、リン酸テトラメチルエチレンエチル、リン酸テトラメチルエチレン - n - プロピル、リン酸テトラメチルエチレンイソプロピル、リン酸テトラメチルエチレン - n - ブチル、リン酸テトラメチルエチレン - sec - ブチル、リン酸テトラメチルエチレン - t - ブチル、リン酸ヘプタメチレンメチル、リン酸ヘプタメチレンエチル、リン酸ヘプタメチレン - n - プロピル、リン酸ヘプタメチレンイソプロピル、リン酸ヘプタメチレン - n - ブチル、リン酸ヘプタメチレン - sec - ブチル、リン酸ヘプタメチレン - t - ブチル、リン酸オクタメチレンメチル、リン酸オクタメチレンエチル、リン酸オクタメチレン - n - プロピル、リン酸オクタメチレンイソプロピル、リン酸オクタメチレン - n - ブチル、リン酸オクタメチレン - sec - ブチル、リン酸オクタメチレン - t - ブチル等を挙げることができ、リン酸エチレンメチル、リン酸エチレンエチルが好ましい。

【 0 0 3 1 】

式 ( I ) のフッ素置換環状リン酸エステルの具体例としては、例えばリン酸エチレントリフルオロエチル、リン酸エチレンペンタフルオロプロピル、リン酸エチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸エチレンヘプタフルオロブチル、リン酸プロピレントリフルオロエチル、リン酸プロピレンペンタフルオロプロピル、リン酸プロピレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸プロピレンヘプタフルオロブチル、リン酸トリメチレントリフルオロエチル、リン酸トリメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸トリメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸トリメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ブチレントリフルオロエチル、リン酸ブチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ブチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ブチレンヘプタフルオロブチル、リン酸テトラメチレントリフルオロエチル、リン酸テトラメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸テトラメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸テトラメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ジメチルエチレントリフルオロエチル、リン酸ジメチルエチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ジメチルエチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ジメチルエチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ペンタメチレントリフルオロエチル、リン酸ペンタメチレンペンタフルオロプロ

10

20

30

40

50

ピル、リン酸ペンタメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ペンタメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸トリメチルエチレントリフルオロエチル、リン酸トリメチルエチレンペンタフルオロプロピル、リン酸トリメチルエチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸トリメチルエチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ヘキサメチレントリフルオロエチル、リン酸ヘキサメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ヘキサメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ヘキサメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸テトラメチルエチレントリフルオロエチル、リン酸テトラメチルエチレンペンタフルオロプロピル、リン酸テトラメチルエチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸テトラメチルエチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ヘプタメチレントリフルオロエチル、リン酸ヘプタメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ヘプタメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ヘプタメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸オクタメチレントリフルオロエチル、リン酸オクタメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸オクタメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸オクタメチレンヘプタフルオロブチル等を挙げることができ、リン酸エチレントリフルオロエチルが好ましい。

10

## 【0032】

式(11)の $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立して、炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を挙げることができる。

## 【0033】

式(11)の $R^5$ は、アリル基、炭素数6~8のアリール基又はアラルキル基であり、アリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基等を挙げることができ、アラルキル基の具体例としては、ベンジル基、2-フェニルエチル基等を挙げることができる。

20

## 【0034】

本発明の式(11)の鎖状リン酸エステルの具体例としては、例えばリン酸アリルジメチル、リン酸アリルジエチル、リン酸アリルジプロピル、リン酸アリルジブチル、リン酸アリルメチルエチル、リン酸アリルメチルプロピル、リン酸アリルメチルブチル、リン酸アリルエチルプロピル、リン酸アリルエチルブチル、リン酸アリルプロピルブチル、リン酸ジメチルフェニル、リン酸ジエチルフェニル、リン酸ジプロピルフェニル、リン酸ジブチルフェニル、リン酸メチルエチルフェニル、リン酸メチルプロピルフェニル、リン酸メチルブチルフェニル、リン酸エチルプロピルフェニル、リン酸エチルブチルフェニル、リン酸プロピルブチルフェニル、リン酸ベンジルジメチル、リン酸ベンジルジエチル、リン酸ベンジルジプロピル、リン酸ベンジルジブチル、リン酸ベンジルメチルエチル、リン酸ベンジルメチルプロピル、リン酸ベンジルメチルブチル、リン酸ベンジルエチルプロピル、リン酸ベンジルエチルブチル、リン酸ベンジルプロピルブチル等を挙げることができ、リン酸アリルジメチル、リン酸ジメチルフェニル、リン酸ベンジルジメチル、リン酸メチルプロピルフェニルが好ましい。

30

## 【0035】

本発明において用いられる、一般式(I)の環状リン酸エステル及び一般式(11)の鎖状リン酸エステルは、それぞれ、単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

## 【0036】

本発明の非水電解液中の式(I)の環状リン酸エステル；及び/又は式(11)の鎖状リン酸エステルの少なくとも一種の添加量は、上記非水溶媒と式(I)及び/又は一般式(11)のリン酸エステルの合計量の0.1~15重量%、好ましくは、0.5~10重量%、更に好ましくは1~10重量%である。

40

## 【0037】

このようなリン酸エステルを該非水溶媒に添加することは、該非水溶媒を用いる際に生じる電池の充放電特性(充放電効率、充放電容量)を改善する効果がある。

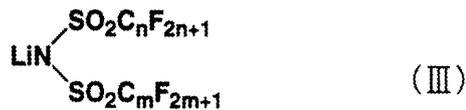
## 【0038】

本発明の非水電解液の溶質であるリチウム塩としては、無機酸リチウム塩又は一般式(11)：

50

【0039】

【化8】



【0040】

(式中、 $m$ 及び $n$ は、それぞれ独立して、1～4の整数を表す)で示される有機酸リチウム塩を用いることができる。

10

【0041】

本発明の無機リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 若しくは $\text{LiBF}_4$ を挙げることができる。一般式(III)の有機酸リチウム塩としては、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3) \cdot (\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3) \cdot (\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3) \cdot (\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5) \cdot (\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5) \cdot (\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7) \cdot (\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 等を挙げることができ、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3) \cdot (\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ が好ましい。

【0042】

本発明の電解液の溶質として、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ の無機酸リチウム塩又は前記式(III)で示される有機酸リチウム塩を、上記非水溶媒に溶解し、更に式(I)及び/又は一般式(II)のリン酸エステルを添加することにより、高い導電率を有し電気化学的に優れた電解液を得ることができるとともに、充放電容量及び充放電サイクル特性に優れた電池を得ることができる。

20

【0043】

本発明のリチウム塩は、電解液中の溶質濃度が、通常、 $0.5 \sim 2 \text{ mol/dm}^3$ 、好ましくは $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/dm}^3$ となるように使用される。 $0.5 \text{ mol/dm}^3$ 未満又は $2 \text{ mol/dm}^3$ を超える範囲では、電解液の導電率が低下するため好ましくない。

【0044】

(リチウム二次電池)

本発明のリチウム二次電池は、上記電解液、並びに負極及び正極を含んで構成される。

30

【0045】

電池を構成する負極材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能な黒鉛、難黒鉛化性炭素及び非晶質炭素、あるいは、リチウム金属及びリチウムとアルミニウム、錫、亜鉛、銀、鉛等の金属との合金等を用いることができる。これらの負極材料は二種類以上混合して用いても良い。負極の形状は、必要に応じて結着剤及び導電剤と共に混合した後、集電体に塗布したシート電極及びプレス成形を施したペレット電極が使用可能である。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。

40

【0046】

電池を構成する正極材料としては、リチウムマンガ氧化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料等のリチウムを吸蔵・放出可能な材料が使用可能であり、前記のリチウム遷移金属複合酸化物が好ましいものである。正極の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、必要に応じて結着剤及び導電剤と共に混合した後、集電体に塗布したシート電極及びプレス成形を施したペレット電極が使用可能である。正極集電体の材質は、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はその合金が用いられる。これらの中で、特にアルミニウム又はその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で望ましい。

【0047】

50

電池の形状は、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公知のものが使用可能である。電池を構成するセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン为原料とする多孔性シート又は不織布等が使用可能である。

【0048】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例に制約されるものではない。

なお、電解液の性能及び電池性能は以下の方法で評価した。

10

【0049】

1. 電解液の導電率の測定：

東亜電波工業(株)製の導電率計CM-30S及び電導度セルCG-511Bを用いて、25における導電率を測定した。

【0050】

2. 引火点の測定：

電解液の引火点は、JIS K-2265に準拠して測定した。

【0051】

3. 電池充放電特性の測定：

<負極の作製>

20

負極は、以下のようにして作製した。負極活物質としての炭素材料に、結着剤としてのフッ素樹脂とを、重量比90:10の比率で混合し、これを溶剤(N-メチルピロリドン)に分散させてスラリーとした後、集電体としての銅箔に両面塗布して乾燥させ、負極シートを得た。得られた負極シートを巾20mm、長さ150mmに切断して負極とした。

【0052】

<正極の作製>

正極は、以下のようにして作製した。正極活物質としてのリチウムコバルト酸化物(LiCoO<sub>2</sub>)に、導電剤としてのアセチレンブラックと結着剤としてのフッ素樹脂とを、重量比で90:5:5で混合し、これをN-メチルピロリドンに分散させてスラリーとしたものを、正極集電体としてのアルミニウム箔に両面塗布して乾燥させ、正極シートを得た。

30

【0053】

<電池の作製>

前記のようにして得られた負極、及び正極にそれぞれ電極端子を取り付け、巾25mm、長さ200mmの多孔性ポリプロピレンフィルムのセパレータを介して捲回し、電池充放電特性評価用の素子を作製した。この素子を、乾燥アルゴン雰囲気下で、電極端子付き密閉セルに収容し、該非水電解液を注入した後、気密性を保持した電池を作製した。

【0054】

<電池の充放電特性の測定>

上記の様にして作製した電池を用いて、充電は、4.2V、50mA定電流定電圧充電方法で行い、8時間経過した時点にて終了とした。放電は、10mAの定電流で行い、電圧が2.5Vに達した時点で終了とした。この充放電サイクルによって、それぞれの電池における1サイクル目の放電容量および充放電効率の測定を行った。ここで、充放電効率は以下の式から求めたものである。

40

充放電効率(%) = [(放電容量) / (充電容量)] × 100

【0055】

4. 電池の熱安定性(熱分解速度)の測定：

<充電電池の作製>

前記のようにして得られた電池素子を用いて、充電は、4.2V、50mA定電流定電圧充電方法で行い、8時間経過した時点にて終了とし、放電は、10mAの定電流で行い、電圧

50

が 2.5 V に達した時点で終了とした。この充放電サイクルを 2 回繰り返した後、4.2 V 終止電圧で終了し、充電状態の電池素子を作製した。このようにして作製された電池素子の充電容量は、約 50 mAh である。

【0056】

< 電池熱安定性の測定 >

電池熱安定性の測定は、上記のようにして得られた充電電池素子を、乾燥アルゴン雰囲気下で、所定の高圧密閉セル（耐圧  $105 \times 105 \text{ Pa}$ ）に収容し、高温高圧熱量計（SYSTAG 社製 Radex-solo）を用いて、25 ~ 300 の温度範囲を 1 /min の昇温速度で昇温した時の電池の熱分解過程における発熱速度、及び圧力上昇速度を測定して、電池の熱安定性（熱分解速度）を測定した。

10

【0057】

実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 ~ 3

第 1 表に示す非水系混合溶媒に第 1 表に示す溶質及び添加剤を溶解して、溶質濃度が  $1 \text{ mol/dm}^3$  電解液を調製した。次に、この電解液の導電率及び引火点を測定した。さらに、負極活物質として人造黒鉛を、正極活物質に  $\text{LiCoO}_2$  を用いた円筒型電池素子を作製し、第 1 表に示す電解液を用いて充放電容量、充放電効率、及び電池の熱安定性を測定した。その結果を第 1 表に示す。また、実施例 1 の電解液を用いて作製した円筒型電池素子の初回充放電曲線の結果を図 1 に、及び充電電池素子の熱安定性（発熱温度及び圧力変化）の結果を図 2 a 及び図 2 b に示した。

【0058】

20

【表 1】

第 1 表

	電解液			添加剤		導電率 (mS/cm)	引火点 (℃)	初回充放電特性		発熱 速度 ℃/min	圧力上 昇速度 $\times 10^3 \text{ Pa}/\text{min}$	
	溶質	溶媒	体積比	溶媒	配合量			放電 容量 (mAh)	充放電 効率 (%)			
実 施 例	1	$\text{LiPF}_6$	GBL+EC	85:15	EEP	5	11.6	100	71	83	0.6	0.6
	2	$\text{LiPF}_6$	GBL+EC	70:30	EEP	5	10.8	106	68	81	0.7	1.0
	3	$\text{LiPF}_6$	GBL+EC	50:50	EEP	5	10.1	119	67	81	0.7	1.2
	4	$\text{LiPF}_6$	GBL+PC	50:50	MEP	5	8.9	109	62	78	0.6	2.0
	5	$\text{LiPF}_6$	GBL+EC	70:30	ADMP	5	10.6	106	52	65	0.5	0.8
	6	$\text{LiBF}_4$	GBL+EC	80:20	BzDMP	5	7.5	103	57	71	0.7	1.3
	7	$\text{LiBETI}$	GBL+EC	80:20	DMPP	5	6.5	103	56	78	0.8	1.5
	8	$\text{LiPF}_6$	GVL+EC	50:50	MEP	5	5.7	97	62	77	1.2	1.0
	9	$\text{LiPF}_6$	ECL+EC	50:50	MEP	5	5.1	123	64	80	0.6	0.9
比 較 例	1	$\text{LiPF}_6$	EC+DEC	50:50	なし	—	8.3	41	60	81	162	165
	2	$\text{LiPF}_6$	GBL	100	なし	—	11.9	98	31	36	—	—
	3	$\text{LiPF}_6$	PC	100	なし	—	6.1	138	0	0	—	—

30

40

【0059】

表中の略号の意味は、下記に示した。

GBL :                - ブチロラクトン  
 GVL :                - バレロラクトン  
 ECL :                - カプロラクトン  
 EC :                 炭酸エチレン  
 PC :                 炭酸プロピレン  
 DEC :                炭酸ジエチル  
 EEP :                リン酸エチレンエチル

50

MEP :           リン酸エチレンメチル  
 ADMP :          リン酸アリルジメチル  
 BzDMP :        リン酸ベンジルジメチル  
 DMPP :         リン酸ジメチルフェニル  
 LiBETI :       LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

【0060】

【発明の効果】

本発明のリチウム二次電池用電解液は、引火点及び導電率が高く、良好な充放電特性が得られると共に、かつ、電池の熱分解時において熱分解速度が小さく、安全性、信頼性も高い等、本発明は優れた特有の効果奏する。

10

【0061】

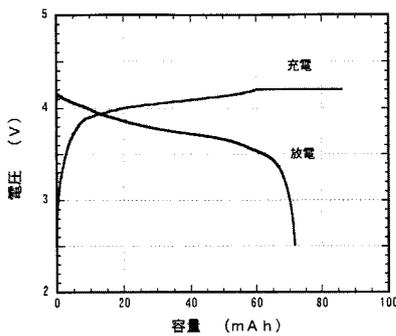
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で調製した電解液を用いて製作した円筒型電池素子の初回充放電曲線を示す図である。

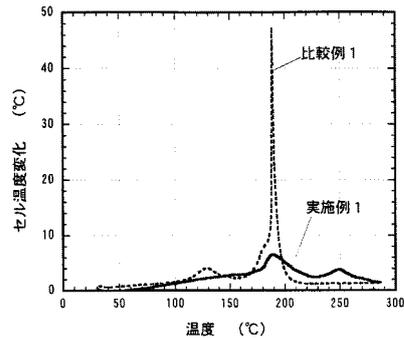
【図2a】実施例1で調製した電解液を用いて製作した円筒型電池素子の熱安定性（セル温度変化）を示す図である。

【図2b】実施例1で調製した電解液を用いて製作した円筒型電池素子の熱安定性（圧力変化）を示す図である。

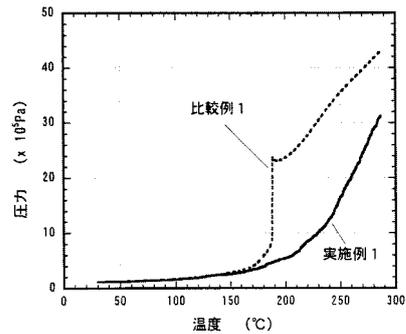
【図1】



【図2a】



【図2b】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 石垣 憲一  
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
- (72)発明者 王 献明  
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

審査官 國島 明弘

- (56)参考文献 特開2000-235868(JP,A)  
特開2000-348764(JP,A)  
特開平04-184870(JP,A)  
特開平08-088023(JP,A)  
特開平10-189038(JP,A)  
特開平06-150970(JP,A)  
特開平10-055822(JP,A)  
特開平11-233140(JP,A)  
特開平10-055820(JP,A)  
特開2000-195544(JP,A)  
特開平11-260401(JP,A)  
特開平11-067232(JP,A)  
特開平11-250919(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/052  
H01M 10/0567  
H01M 10/0568  
H01M 10/0569