

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5192237号
(P5192237)

(45) 発行日 平成25年5月8日(2013.5.8)

(24) 登録日 平成25年2月8日(2013.2.8)

(51) Int.Cl. F 1
 HO 1 M 10/0567 (2010.01) HO 1 M 10/0567
 HO 1 M 10/0569 (2010.01) HO 1 M 10/0569
 HO 1 M 10/052 (2010.01) HO 1 M 10/052

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2007-539986 (P2007-539986)
 (86) (22) 出願日 平成18年10月12日(2006.10.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2006/320410
 (87) 国際公開番号 W02007/043624
 (87) 国際公開日 平成19年4月19日(2007.4.19)
 審査請求日 平成20年3月28日(2008.3.28)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-298105 (P2005-298105)
 (32) 優先日 平成17年10月12日(2005.10.12)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-333051 (P2005-333051)
 (32) 優先日 平成17年11月17日(2005.11.17)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005887
 三井化学株式会社
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100085279
 弁理士 西元 勝一
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 檜原 昭男
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

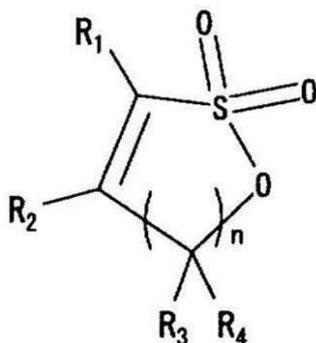
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用非水電解液、それを用いたリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水溶媒と、電解質と、下記式[1]で表されるスルトン化合物と、水素がフッ素で置換されたエチレンカーボネートと、炭素炭素不飽和結合を有する環状カーボネート0.01~1重量%と、を含有するリチウム二次電池用非水電解液。

【化1】



式 [1]

[式中、 $R_1 \sim R_4$ は、互いに独立であり、水素、フッ素、又は、炭素数 1 ~ 12 のフッ素を含んでいても良い炭化水素基であり、 n は 0 ~ 3 の整数であり、 n が 2 又は 3 のとき R_3 及び R_4 は互いに独立である。]

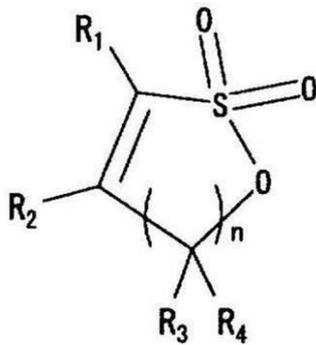
【請求項 2】

前記炭素炭素不飽和結合を有する環状カーボネートの含有量が、0.05 ~ 0.5 重量%である請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 3】

非水溶媒と、電解質と、下記式 [1] で表されるスルトン化合物と、水素がフッ素で置換されたエチレンカーボネートと、リン酸シリルエステルと、を含有するリチウム二次電池用非水電解液。

【化 2】



式 [1]

[式中、 $R_1 \sim R_4$ は、互いに独立であり、水素、フッ素、又は、炭素数 1 ~ 12 のフッ素を含んでいても良い炭化水素基であり、 n は 0 ~ 3 の整数であり、 n が 2 又は 3 のとき R_3 及び R_4 は互いに独立である。]

【請求項 4】

前記リン酸シリルエステルの含有量が 0.01 ~ 2 重量%である請求項 3 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 5】

前記スルトン化合物が 1,3-プロパ-1-エンスルトン又はノ及びメチル-1,3-プロパ-1-エンスルトンである請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 6】

前記水素がフッ素で置換されたエチレンカーボネートが、4-フルオロエチレンカーボネート及びノ又は 4,5-ジフルオロエチレンカーボネートである請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 7】

前記スルトン化合物を 0.01 ~ 10 重量%と、前記水素がフッ素で置換されたエチレンカーボネートを 0.01 ~ 50 重量%とを含有する請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 8】

前記電解質がリチウム塩である、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項記載のリチウム二次電池用非水電解液を用いてなるリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池などの非水電気化学素子の寿命特性を向上させる非水電解液に関する。また、この電解液を使用し、高温下での充放電サイクル特性に優れ、かつ充放電性能に優れたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、リチウム金属もしくはリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な活物質からなる負極と、リチウムイオンもしくはアニオンの吸蔵、放出が可能な活物質からなる正極と、非水電解液などから構成された電池で、エネルギー密度が高いという特徴がある。また、最近では、高出力であることや、充放電繰り返し可能回数が非常に多く長寿命であるという特徴が注目されている。

10

エネルギー密度が高いという特徴から、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノート型パソコン等の携帯機器用の主流二次電池としてリチウム二次電池が既に使用されており、また、高出力かつ長寿命という特徴から、ハイブリッド型の電気自動車や夜間電力貯蔵などのエネルギー回生用の電源としての利用について、精力的に検討がなされている。これらの状況から、今後もさらに、高エネルギー密度化と高出力と長寿命化とが求められている。

リチウム二次電池を高エネルギー密度化するためには、一般的には電池中の活物質の充填密度を高める方法を取る。この場合に、電極の空孔中に含浸される電解液量が必然的に少なくなるために、電解液の少なさに起因する電池の寿命低下が起こりやすくなる。また、ハイブリッド型の電気自動車や夜間電力貯蔵の用途では数年以上の寿命が求められる。これらの理由から、電解液はこれまで以上に電池の寿命を向上させ、かつ、充放電性能を高めるものである事が求められている。

20

【0003】

これら課題のうち、電池の寿命特性を向上する方策として、種々の添加剤を添加することが検討されている。例えば、非水電解液に、特定部位に二重結合を含有するスルトン化合物を添加することが提案されている（例えば、特開2002-329528号公報）。だが、この場合は、電池寿命の向上作用は大きい、電池の内部抵抗を増加させて充放電負荷特性を低下させる恐れがある。また、非水電解液にフルオロエチレンカーボネートを添加することが提案されている（例えば、特開平7-240232号公報及び特開2004-47131号公報）。だが、この場合は、電池の内部抵抗が増加する可能性は小さいが、高温下での充放電サイクル特性の向上効果が小さい恐れがある。さらに、非水電解液にビニレンカーボネートを添加する事が提案されている。だが、この場合は、電池の内部抵抗を増加させる恐れは小さいが、高温下での寿命特性の向上効果が満足するものではない。

30

【0004】

【特許文献1】特開2002-329528号公報

【特許文献2】特開平7-240232号公報

【特許文献3】特開2004-47131号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、特定部位に二重結合を含有するスルトン化合物を添加した電解液を使用すると起こる電気化学素子の内部抵抗の増加を抑制する事により、電気化学素子の高温下での充放電サイクル特性に優れ、充放電負荷特性に問題のない非水電解液を提供する事である。

【課題を解決するための手段】

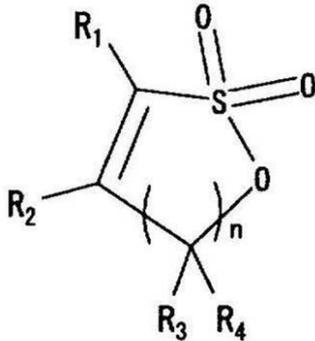
【0006】

上記課題に鑑み、本発明者らは鋭意検討を行った結果、本発明を完成させるに至った。すなわち本発明のリチウム二次電池用非水電解液は、

50

(1) 下記式〔1〕で表されるスルトン化合物と、水素がフッ素で置換されたエチレンカーボネートと、炭素炭素不飽和結合を有する環状カーボネート0.01～1重量%と、を含有するリチウム二次電池用非水電解液、

【化1】



式〔1〕

〔式中、 $R_1 \sim R_4$ は、互いに独立であり、水素、フッ素、又は、炭素数1～12のフッ素を含んでも良い炭化水素基であり、 n は0～3の整数であり、 n が2又は3のとき R_3 及び R_4 は互いに独立である。〕

(2) 非水溶媒と、電解質と、上記式〔1〕で表されるスルトン化合物と、水素がフッ素で置換されたエチレンカーボネートと、リン酸シリルエステルと、を含有するリチウム二次電池用非水電解液、

(3) 前記リン酸シリルエステルの含有量が0.01～2重量%である上記(2)記載のリチウム二次電池用非水電解液、

(4) スルトン化合物が1,3-プロパ-1-エンスルトン及び/又はメチル-1,3-プロパ-1-エンスルトンである上記(1)～(3)のいずれかに記載のリチウム二次電池用非水電解液、

(5) 水素がフッ素で置換されたエチレンカーボネートが、4-フルオロエチレンカーボネート及び/又は4,5-ジフルオロエチレンカーボネートである上記(1)～(4)のいずれかに記載のリチウム二次電池用非水電解液、

(6) 上記(1)～(5)のいずれかに記載のリチウム二次電池用非水電解液を用いてなるリチウム二次電池、に関するものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明の非水電解液を用いることによって、特に高温下での充放電サイクル特性が優れ、かつ、充放電負荷特性に問題がないために、従来の非水電解液に比べて、高容量で長寿命のリチウム電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】負荷特性試験1の結果を示す図である。

【図2】負荷特性試験2の結果を示す図である。

【図3】充放電サイクル試験の結果を示す図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

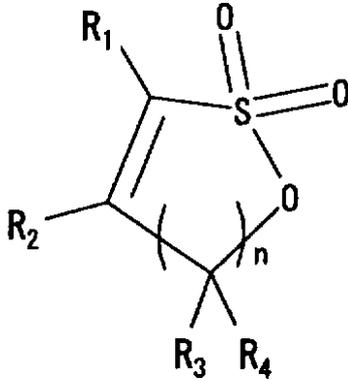
本発明の非水電解液は、特定のスルトン化合物及び水素がフッ素で置換されたエチレンカーボネートを含有するものである。

【 0 0 1 0 】

スルトン化合物

本発明に係るスルトン化合物は、下記式 [1] で表される。

【 化 2 】



10

式 [1]

20

(式中、 $R_1 \sim R_4$ は、互いに独立であり、水素、フッ素、又は、炭素数 1 ~ 12 のフッ素を含んでいても良い炭化水素基であり、 n は 0 ~ 3 の整数であり、 n が 2 又は 3 のとき R_3 及び R_4 は互いに独立である。)

【 0 0 1 1 】

30

この式 [1] で表されるスルトン化合物は、非水電解液として使用した場合に、非水電気化学素子の電極表面に寿命低下を防ぐ保護皮膜を形成するので好ましい。

式中、炭素数 1 ~ 12 のフッ素を含んでいても良い炭化水素基としては種々のものが挙げられるが、具体的には、メチル基、エチル基、ビニル基、エチニル基、プロピル基、イソプロピル基、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基、1 - プロピニル基、2 - プロピニル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、1 - ブテニル基、2 - ブテニル基、3 - ブテニル基、2 - メチル - 2 - プロペニル基、1 - メチレンプロピル基、1 - メチル - 2 - プロペニル基、1, 2 - ジメチルビニル基、1 - ブチニル基、2 - ブチニル基、3 - ブチニル基、ペンチル基、1 - メチルブチル基、2 - メチルブチル基、3 - メチルブチル基、1 - メチル - 2 - メチルプロピル基、2, 2 - ジメチルプロピル基、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ビニルフェニル基、エチニルフェニル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ジフルオロメチル基、モノフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ジフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、テトラフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロノニル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロウンデシル基、パーフルオロドデシル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、パーフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ナフチル基、ピフェニル基などが例示される。この中でも、フッ素を含んでも良い炭化水素

40

50

基の炭素数は、電解液への溶解性の点から、4以下であることが望ましく、さらに望ましくは2以下である。

【0012】

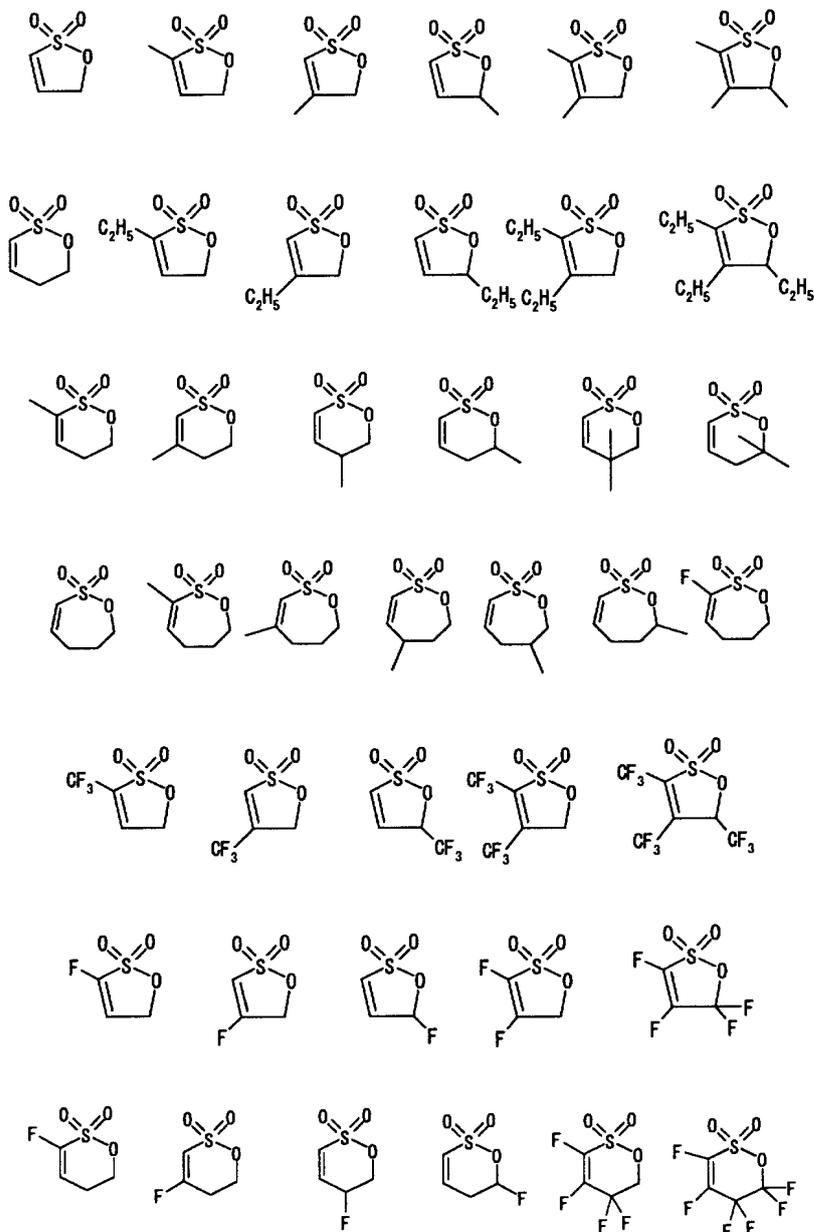
また、式[1]中、 n は0~3のいずれの整数であっても効果があるが、 $n=1$ または2が望ましく、さらには $n=1$ が最も望ましい。

【0013】

本発明に係るスルトン化合物としては、具体的には、以下の化合物を例示することができる。

【0014】

【化3】



【0015】

以上説明してきた化合物のうち最も望ましい化合物は、式[1]で表されるスルトン化合物の $R_1 \sim R_4$ が全て水素もしくは $R_1 \sim R_4$ のうち1つがメチル基で、且つ、 $n=1$ である。即ち、1,3-プロパ-1-エンスルトン及び/又はメチル-1,3-プロパ-1-

10

20

30

40

50

エンズルトンであることが最も好ましい。メチル - 1, 3 - プロパ - 1 - エンズルトンとしては、1 - メチル - 1, 3 - プロパ - 1 - エンズルトン、2 - メチル - 1, 3 - プロパ - 1 - エンズルトン、3 - メチル - 1, 3 - プロパ - 1 - エンズルトンが例示され、化合物の製造の容易性の観点からは2 - メチル - 1, 3 - プロパ - 1 - エンズルトンが望ましい。さらには、1, 3 - プロパ - 1 - エンズルトンが寿命特性向上の観点からは最も望ましい。この化合物を用いた場合、電極表面に形成される保護皮膜中の有機（炭化水素）比率が最も少なく無機である事から、電気化学素子の寿命低下の抑制作用が最も高くなる。

【0016】

水素がフッ素で置換されたエチレンカーボネート

本発明に係る水素がフッ素で置換されたエチレンカーボネートとしては、公知の種々の化合物が挙げられ、具体的には、4 - フルオロエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロエチレンカーボネート、*cis* - 4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネート、*trans* - 4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネート、4, 4, 5 - トリフルオロエチレンカーボネート、4, 4, 5, 5 - テトラフルオロエチレンカーボネートが例示される。エチレンカーボネートの水素のフッ素置換比率が高くなるほど、化合物の熱的な安定性が低下する傾向があり、望ましくない。また、フッ素置換比率が高くなるほど、電池の内部抵抗増加の抑制作用は高くなる。その一方で、理由は不明であるが、電極表面の保護皮膜の寿命低下抑制作用が低下する。以上を総合的に勘案すると、これらのうちで、4 - フルオロエチレンカーボネート及び/又は4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネートが最も望ましい。水素がフッ素で置換されたエチレンカーボネートは、1種を単独で使用でき、または2種以上を併用できる。

【0017】

非水溶媒

本発明の非水電解液は、非水溶媒を含む。なお、本発明における非水溶媒は、上述の水素がフッ素で置換されたエチレンカーボネートを含まないものと定義する。非水溶媒としては、それぞれの非水電気化学素子に適した種々公知のものを使用できる。リチウム電池用や電気二重層キャパシタ用としてはエステル類が好適に選ばれる。その他、スルホン類、リン酸エステル類、カルバメート類、エーテル類、ウレア類、アミド類、スルホン酸エステル類なども適用できる。

【0018】

その中でも、通常は、環状エステルまたは鎖状エステルからなるものが好ましい。環状エステルまたは鎖状エステルは、1種の化合物のみからなっても良いが、複数種の化合物を混合して用いても良い。その場合、環状エステルのみを複数種用いても、鎖状エステルのみを複数種用いても、更には環状エステル及び鎖状エステルをそれぞれ複数種用いても良い。

電解液のイオン伝導性が高くなりリチウム電池の特性を向上できるため、非水溶媒として環状エステルと鎖状エステルとの混合物を用いることが好ましく、電気化学的安定性の良い、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合物にすることが特に好ましい。

【0019】

環状エステルとしては、具体的には、エチレンカーボネート、1, 2 - プロピレンカーボネート、1, 2 - ブチレンカーボネート、2, 3 - ブチレンカーボネート、 γ - ブチロラクトンなどが挙げられる。特に、電気化学的安定性に優れ、誘電率が高い、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートが好適に使用される。負極活物質に黒鉛質材料を含有した電池の場合は、エチレンカーボネートが特に好ましい。

【0020】

鎖状エステルとしては、具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネート、ジトリフルオロエチルカーボネート、エチルトリ

10

20

30

40

50

フルオロエチルカーボネート、エチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネートなどが挙げられる。特に、粘度が低く電気化学的安定性に優れる、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピオネートが好適に使用される。

【0021】

非水溶媒中の環状エステルと鎖状エステルの混合割合は適宜選択できるが、リチウム電池の充放電負荷特性を向上させる観点から、重量比で表したときの環状エステル：鎖状エステルは、好ましくは10：90～70：30、特に好ましくは20：80～60：40である。このような比率にすることによって、電解液の粘度を低減し、電解質の解離度を高めることができる為、電解液のイオン伝導度を高め、電池の充放電負荷特性を向上することができる。

10

また、リチウム電池の燃焼防止など安全性向上の観点から、溶媒の引火点を高くする事が望ましい。この場合は、非水溶媒として、環状エステルを単独で使用するか、鎖状エステルの混合量を、非水溶媒全体に対して重量比で30%未満に制限して使用しても良い。

【0022】

電解質

本発明の非水電解液は、電解質を含む。電解質としては、それぞれの非水電気化学素子に適した種々公知のものを使用できる。リチウム電池用としてはリチウム塩類が好適に選ばれ、電気二重層キャパシタ用としてはテトラアルキルアンモニウムイオンなどの有機カチオンを対イオンとする塩類が好適に選ばれる。

20

【0023】

非水電解液がリチウム電池用である場合には、電解質としてはリチウム塩を使用し、有機溶媒に可溶性公知のものを用いることができる。具体的には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 LiOSO_2Rf 、 $\text{LiPF}_n\text{Rf}_{(6-n)}$ (n は0～6の整数)、 $\text{LiBF}_n\text{Rf}_{(4-n)}$ (n は0～4の整数)、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{Rf})_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{ORf})_n(\text{SO}_2\text{Rf})_{(n-2)}$ (n は0～2の整数)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_n(\text{SO}_2\text{Rf})_{(n-2)}$ (n は0～2の整数)などのリチウム塩が挙げられる(以上の一般式全てにおいて、Rfは、互いに同一であっても異なっていてもよい、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基である)。

これらのうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ が、電解液中でのイオン解離度が高く、イオン伝導性が高くなるため好ましい。さらに、電池外装金属への耐食性とイオン伝導度が特に高いことから、 LiPF_6 が最も好ましい。

30

【0024】

これらのリチウム塩は単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。2種以上の電解質を混合する場合の組み合わせとしては、 LiPF_6 と LiBF_4 、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiBF_4 と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiPF_6 と LiBF_4 と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiPF_6 と LiBF_4 と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ が例示される。これらのうち、 LiPF_6 と LiBF_4 を同時に含有する組み合わせが、リチウム電池の寿命特性が向上する観点からは好ましい。

40

【0025】

非水電解液

本発明の非水電解液は、前記のスルトン化合物、水素をフッ素で置換したエチレンカーボネート、電解質及び非水溶媒を含む。非水溶媒、電解質塩は、先の項目で述べたうち、リチウム電池用電解液として好適なものを使用する。

【0026】

本発明の非水電解液は、前記のスルトン化合物及び水素がフッ素で置換されたエチレンカーボネートを必須とするため、高温下での充放電サイクル特性が相乗的に優れ、且つ、充放電負荷特性にも問題がない。

50

このような効果が得られる理由は、必ずしも明らかではないが、以下のように考えられる。前記のスルトン化合物は、非水電気化学素子の電極表面に寿命低下を防ぐ保護膜を形成する効果がある。しかし、この保護皮膜は無機的な成分を多く含む。そのため、非水電解液に対する耐性は高温下でも十分であるが、イオン導電性が不十分である恐れがある。水素がフッ素で置換されたエチレンカーボネートも保護皮膜を形成する。しかし、この保護皮膜は有機的な成分を多く含む。そのため、イオン導電性に問題は少ないが、有機溶媒が主体の非水電解液に対する耐性が、高温下では不十分である。従って、この両者を同時に含有すると、両者の欠点が互いに補われ、非水電解液に対する耐性に優れ、イオン導電性にも問題のない保護皮膜が電極上に形成される。そのため、従来に無いような、高温下での充放電サイクル特性が相乗的に優れ、且つ、充放電負荷特性にも問題のない電解液が得られるものと考えられる。

10

【0027】

本発明の非水電解液における前記のスルトン化合物の含有量は、非水電解液全量に対して、0.01重量%以上10重量%以下、好ましくは0.05重量%以上5重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以上3重量%以下である。非水電解液中の該スルトン化合物の含有量が少なすぎると、リチウム電池の寿命低下を抑制する効果が発現しなくなる恐れがある。一方、含有量が多すぎると、寿命低下の抑制効果が飽和すると共に、電池の内部抵抗の増加が大きくなり、充放電負荷特性の低下が起こる恐れが大きくなる。

【0028】

本発明の非水電解液における水素がフッ素で置換されたエチレンカーボネートの含有量は、非水電解液全量に対して0.01重量%以上50重量%以下、好ましくは0.05重量%以上30重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以上5重量%以下である。非水電解液中のフッ素で置換されたエチレンカーボネートの含有量が少なすぎると、上述の効果が発現しなくなる恐れがある。一方、含有量が多すぎると効果が飽和したり、高温下で保管した時の分解ガスが多く発生するなどの不具合が起こる恐れがある。

20

【0029】

本発明に係る前記のスルトン化合物と水素がフッ素で置換されたエチレンカーボネートの含有量比は、重量比で1:99から99:1であり、好ましくは5:95から80:20、さらに好ましくは10:90から70:30である。以上で述べた好適な範囲とする事で、該スルトン化合物の高温下での充放電サイクル特性の向上作用がさらに向上し、かつ、スルトン化合物による電池の内部抵抗の増加が抑制される。この結果、本発明の非水電解液を用いたリチウム二次電池は、特に高温下での充放電サイクル特性に優れ、充放電負荷特性にも問題のないものとなる。

30

【0030】

非水電解液中のリチウム電解質の濃度は、通常、0.1~3モル/リットルである。イオン伝導度や電解液の粘性増加の観点からは、好ましくは0.5~2モル/リットルの濃度で非水電解液に含まれていることが望ましい。

【0031】

本発明の非水電解液は、上述の基本構成に加えて、さらに、炭素炭素不飽和結合を有する環状カーボネートを含有しても良い。その場合には、電気化学素子の寿命低下の抑制作用がさらに高まる効果が得られるので更に好ましい。炭素炭素二重結合を有する環状カーボネートとしては、種々公知のものが挙げられるが、具体的にはビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1-エチル-1-ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネートなどが例示される。この中でも、非水電解液において、高温下での充放電サイクル特性の向上作用と充放電負荷特性への影響とを総合的に勘案すると、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネートが最も望ましく、さらには、ビニルエチレンカーボネートが最も望ましい。

40

【0032】

50

炭素炭素二重結合を有する環状カーボネートの非水電解液中への含有量は通常0.01~5重量%である。含有量が多すぎると、前記スルトン化合物によって低下した充放電負荷特性を、水素でフッ素を置換したエチレンカーボネートによって改善した作用が失われる恐れがある。充放電負荷特性低下の改善作用に影響を与えず、かつ、高温下での充放電サイクル特性をさらに向上する観点からは、炭素炭素不飽和結合を有する環状カーボネートの含有量は、0.01~1重量%が望ましく、さらには0.05~0.5重量%が望ましい。

【0033】

本発明の非水電解液は、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じてその他の添加剤を加えることができる。

その他の添加剤としては、硫酸エステル類、ホウ酸エステル類、シリルエステル類、酸無水物、ホウ酸エステル系リチウム塩、リン酸エステル系リチウム塩などが例示される。硫酸エステルとしては、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、エチレングリコールジ(メタンスルホン酸)エステル、亜硫酸エチレン、亜硫酸プロピレン、硫酸エチレン、硫酸プロピレン、硫酸ペンテン、メタベンゼンスルホン酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸ジメチルなどが例示される。ホウ酸エステルとしては、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリス(トリフルオロエチル)、ホウ酸トリプロパルギル、トリメチレンボレートなどが例示される。シリルエステルとしては、リン酸トリス(トリメチルシリル)エステルに代表されるリン酸シリルエステル類、ホウ酸トリス(トリメチルシリル)エステル、エタンスルホン酸トリメチルシリルエステル、アリルスルホン酸トリメチルシリルエステル、硫酸ジ(トリメチルシリル)エステルなどが例示される。酸無水物としては、メタンスルホン酸無水物、ベンゼンスルホン酸無水物、p-トルエンスルホン酸無水物、スルホ安息香酸無水物、コハク酸無水物、マレイン酸無水物、グリコール酸無水物、ノルボルネンジカルボン酸無水物などが例示される。ホウ酸エステル系リチウム塩もしくはリン酸エステル系リチウム塩としては、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム、ビス(オキサラト)フルオロリン酸リチウム、トリフルオロ(オキサラト)リン酸リチウムなどが例示される。高温下での充放電サイクル特性や充放電負荷特性への影響を総合的に勘案すると、これらの添加剤のうちで、リン酸シリルエステル類、ホウ酸トリス(トリメチルシリル)エステルなどのシリルエステル類が、その他の添加剤として望ましい。特に、リン酸シリルエステル類は、充放電負荷特性を向上するので最も望ましく、非水電解液中に0.01~2重量%含有することが望ましい。

【0034】

その他の添加剤は、本発明の目的を損なわない範囲で添加することができ、例えば、非水電解液全体に対して、合計で0.01~10重量%を添加できる。ただし、本発明の非水電解液においては、これらの添加剤類を添加しすぎると、電池の抵抗がかえって大きくなり、充放電サイクル特性がかえって低下する恐れがある。従って、望ましい含有量は0.01~2重量%である。

【0035】

本発明の非水電解液は、種々の非水電気化学素子に使用でき、例えば、リチウム二次電池用電解液、電解液を高分子でゲル化したポリマーリチウム電池用電解液、リチウム一次電池用電解液、電気二重層キャパシタ用電解液、電気化学キャパシタ用電解液、アルミ電解コンデンサ用電解液、グレッチェルセルなどの有機太陽電池用電解液、エレクトロクロミズムセル用電解液などが例示される。この中でも、リチウム二次電池用電解液として好適に用いられる。

【0036】

リチウム二次電池

本発明のリチウム二次電池は、本発明の非水電解液を含むものであり、他の構成は特に限定されない。通常は、本発明のリチウム二次電池は、非水電解液、負極、正極およびセパレータを基本的な構成要素として有する。本発明のリチウム二次電池は、本発明の非水

10

20

30

40

50

電解液を含むため、高温下での充放電サイクル特性に優れ、且つ、充放電負荷特性にも優れている。

【0037】

負極は負極活物質を含有し、通常のリチウム二次電池に使用されるものが用いられる。負極活物質としては、例えば、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素質材料、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能なシリコン、シリコン合金、スズ、スズ合金、ゲルマニウム、ゲルマニウム合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化スズ、酸化シリコン、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な遷移金属酸化物、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な遷移金属窒素化物、あるいは、前述で例示した物の混合物のいずれをも用いることができる。これらの中では、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素質材料が、充放電サイクル特性に特に優れるため好ましい。このような炭素質材料としては、コークス、カーボンブラック、活性炭、人造黒鉛、天然黒鉛、非晶質炭素材料類が例示され、その形状は、繊維状、球状、ポテト状、フレーク状のいずれであってもよい。また、炭素質材料の表面もしくは内部に、別の負極活物質を担持させたものであってもよい。担持する別の負極活物質としては、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能なシリコン、シリコン合金、スズ、スズ合金などが例示される。

10

【0038】

また、炭素質材料は、X線解析で測定した(002)面の面間隔が0.340nm以下であることが好ましく、かつ真密度が 1.70 g/cm^3 以上であるものが電池のエネルギー密度を高くすることができるため特に好ましい。このようなものとしては、黒鉛、それに近い性質を有する高結晶性炭素質材料、或いはこれらの表面を結晶性の低い炭素質材料でコーティングしたものなどが挙げられる。

20

【0039】

正極は正極活物質を含有し、正極活物質としては、硫酸鉄、リン酸鉄、硫化鉄、 MoS_2 、 TiS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 などの遷移金属酸化物または遷移金属硫化物、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ (x は小数を含む0~1の数)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ (x 、 y は小数を含む0~1の数、但し($x+y$)は1以下)などのリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリアセン、ジメルカプトチアジアゾール/ポリアニリン複合体などの導電性高分子材料、フッ素化炭素、活性炭などが例示される。これらの中でも、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が、充放電負荷特性や、充放電サイクル特性に優れるため好ましい。リチウムと遷移金属とからなる複合酸化物としては、従来は、満充電時の電位が金属リチウムを基準として4.3V未満のものが使用されてきたが、満充電時の電位が金属リチウムを基準として4.3V以上のものも例示される。本発明の非水電解液は、特に満充電時の電位が金属リチウムを基準として4.3V以上の正極活物質を使用したリチウム二次電池において効果的である。これは、式[1]で表されるスルトン化合物は、リチウム二次電池の負極のみならず正極上にも保護皮膜を形成するためであると思われる。

30

【0040】

正極活物質は1種類で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。また、電解液との反応性を低減するために、表面に酸化物やフッ化物などでコーティング層を設けても良い。正極活物質は通常、導電性が不十分であるため、導電助剤とともに使用して正極を構成する。導電助剤としては、カーボンブラック、アモルファスウィスカカーボン、黒鉛などの炭素材料を例示することができる。

40

【0041】

本発明に係るセパレータとしては、正極と負極との間に配置され、両極を電氣的に絶縁し且つリチウムイオンを透過する膜であって、電解質を含浸させてイオン伝導性を示す多孔質フィルム、イオン導電性を有するフィルムなどが例示される。多孔質フィルムの素材は目的に応じて種々選択できるが、ポリオレフィンやポリイミド、ポリフッ化ビニリデン

50

、ポリエステル等が挙げられる。

【0042】

セパレータの形状は特に限定されないが、通常、多孔質フィルムまたは高分子電解質が用いられる。多孔質フィルムを用いる場合は、単層であっても良く、複数の多孔質フィルムを積層しても良い。また、フィルム表面に熱安定性を付与する為の樹脂をコーティングしたものであっても良い。イオン導電性を有するフィルムの場合は、高分子化合物にリチウム塩を溶解したり、電解液を膨潤させても良い。

【0043】

本発明のリチウム二次電池は、目的に応じて、例えば、円筒型、コイン型、角型、フィルム型その他種々の任意の形状にできる。これらの電池の基本構造は形状によらず同じであり、セパレータを介して負極と正極が対向し、この対向体の全体に電解液が含浸されている。各電池を構成する負極活物質、正極活物質およびセパレータとしては、前記したものが共通して使用される。

【0044】

例えば、円筒型リチウム二次電池の場合には、銅箔などの負極集電体に負極活物質を塗布してなる負極と、Al箔などの正極集電体に正極活物質を塗布してなる正極とをセパレータを介して巻回し、この巻回体の上下に絶縁板を配置する。そして、この巻回体を電池缶中に収納した後に、この電池缶中に非水電解液を注入し、電池の内圧が上昇すると変形し切断される電流接点や、電池の温度が上昇すると電気抵抗が上昇する素子を取り付けられた封口体で蓋をし、電池缶の端部をかしめて、円筒型電池を得る。

コイン型リチウム二次電池の場合には、コイン型電池缶内に、円盤状負極、非水電解液を注入したセパレータ、円盤状正極、そして必要に応じて、ステンレス、またはアルミニウムなどのスペーサー板をこの順序に積層し、上下から挟んだ電池缶を絶縁材のガスケットを介してかしめ、コイン型二次電池を得る。

[実施例]

【0045】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

実施例中の各種試験の試験方法は次に示すとおりである。コイン電池を試験用電池として用いた。

【0046】

<電池の負荷特性の評価>

負荷特性試験 1

試験用電池を3 mA定電流かつ4.2 V定電圧の条件で充電した後に、10 mAで放電して、この時の放電容量及び電圧を測定した。得られた結果は、図1に示す。

負荷特性試験 2

試験用電池を3 mA定電流かつ4.2 V定電圧の条件で充電した後に、8 mAで放電して、この時の放電容量及び電圧を測定した。得られた結果は、図2に示す。

【0047】

<電池の高温下での充放電サイクル特性の評価>

試験用電池を50℃の恒温槽内に設置し試験を行った。3.5 mA定電流かつ4.3 V定電圧の条件で充電した後に3.5 mAで放電する条件で、充放電サイクルを繰り返した。電池の電圧を4.3 Vに充電した時の正極の電位は、金属リチウムが基準で4.38 Vである。また、100サイクルごとに、3.5 mA定電流かつ4.3 V定電圧の条件で充電した後に1 mAで放電する充放電を行った。各電池の3サイクル目の放電容量を100として、放電容量(容量維持率(%))を充放電サイクル回数に対して示した結果を、図3に示す。

(参考例1)

【0048】

<非水電解液の調製>

非水溶媒としてエチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）をそれぞれ4：6（重量比）の割合で混合した中に、電解質であるLiPF₆を溶解して、電解質濃度が1モル/リットルとなるように調製した。これに、スルトン化合物として1，3-プロパ-1-エンズルトン、および、水素がフッ素で置換されたエチレンカーボネートとして4-フルオロエチレンカーボネートを、非水電解液全量に対してそれぞれ0.5重量%、1重量%含有するように調整した。

【0049】

<負極の作製>

人造黒鉛（TIMCAL社製 SFG6）20重量部、天然黒鉛系黒鉛（三井鉱山社製 GDR）80重量部にカルボキシメチルセルロース1重量部、SBRラテックス2重量部を水溶媒でペースト状とし混練して負極合剤スラリーを調製した。次に、この負極合剤スラリーを厚さ18μmの帯状銅箔製の負極集電体に塗布し乾燥した後に、ロールプレスで圧縮して負極シートを得た。このときの負極活物質層の塗布密度は10mg/cm²であり、充填密度は1.5g/mlであった。

10

【0050】

<正極の作製>

LiCoO₂（本荘FMCエナジーシステムズ（株）製）90重量部、アセチレンブラック5重量部及びポリフッ化ビニリデン5重量部を、N-メチルピロリジノンに溶媒としてペースト状とし混練して正極合剤スラリーを調製した。次に、この正極合剤スラリーを厚さ20μmの帯状アルミ箔の正極集電体に塗布し乾燥した後に、ロールプレスで圧縮して正極シートを得た。このときの正極活物質層の塗布密度は30mg/cm²であり、充填密度は3.3g/mlであった。

20

【0051】

<コイン電池の作製>

上述の負極を直径14mm、上述の正極を直径13mmの円盤状に打ち抜いて、コイン状の電極を得た。また、厚さ25μmの微多孔性ポリエチレンフィルムを直径17mmの円盤状に打ち抜き、セパレータを得た。

得られた負極、セパレータ及び正極を、この順序でステンレス製の電池缶（2032サイズ）内に積層し、非水電解液20μlを注入してセパレータと正極と負極とに含漬させた。更に、正極上にアルミニウム製の板（厚さ1.2mm、直径16mm）およびバネを乗せ、ポリプロピレン製のガスケットを介して、電池缶の蓋をかしめることにより電池を密封し、直径20mm、高さ3.2mmのコイン型電池を作製した。このコイン電池を、0.5mA定電流かつ3.8V定電圧で充電した後に、60で12時間保管して試験用電池を得た。

30

得られた試験用電池について、高温下での充放電サイクル特性の評価を行った。

（参考例2）

【0052】

非水電解液全量に対する1，3-プロパ-1-エンズルトン及び4-フルオロエチレンカーボネートの含有量を共に1重量%ずつとなるように調整したこと以外は、参考例1と同様にして試験用電池を得た。得られた試験用電池について、負荷特性試験1、及び、高温下での充放電サイクル特性の評価を行った。

40

（実施例3）

【0053】

非水電解液全量に対して、1，3-プロパ-1-エンズルトン1重量%、4-フルオロエチレンカーボネート1重量%に加えてビニレンカーボネート0.2重量%を含有するように調整したこと以外は、参考例1と同様にして試験用電池を得た。得られた試験用電池について、高温下での充放電サイクル特性の評価を行った。

（実施例4）

【0054】

非水電解液全量に対して、1，3-プロパ-1-エンズルトン1重量%、4-フルオロ

50

エチレンカーボネート 1 重量%に加えてビニルエチレンカーボネート 0.2 重量%を含有するように調整したこと以外は、参考例 1と同様にして試験用電池を得た。得られた試験用電池について、高温下での充放電サイクル特性の評価を行った。

(実施例 5)

【0055】

非水電解液全量に対して、1, 3 - プロパ - 1 - エンスルトン 1 重量%、4 - フルオロエチレンカーボネート 1 重量%に加えてリン酸トリス(トリメチルシリル) 0.5 重量%を含有するように調整したこと以外は、参考例 1と同様にして試験用電池を得た。得られた試験用電池について、高温下での充放電サイクル特性の評価を行った。

(実施例 6)

【0056】

非水電解液全量に対して、1, 3 - プロパ - 1 - エンスルトン 0.5 重量%、4 - フルオロエチレンカーボネート 1 重量%に加えてリン酸トリス(トリメチルシリル) 1 重量%を含有するように調整したこと以外は、参考例 1と同様にして試験用電池を得た。得られた試験用電池について、負荷特性試験 2 の評価を行った。

(参考例 7)

非水電解液全量に対して、1, 3 - プロパ - 1 - エンスルトン 1 重量%、4 - フルオロエチレンカーボネートの代わりに 4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネート 1 重量%を含有するように調整したこと以外は、参考例 1と同様にして試験用電池を得た。得られた試験用電池について、負荷特性試験 1 の評価を行った。

(参考例 8)

非水電解液全量に対して、1, 3 - プロパ - 1 - エンスルトンの代わりに 2 - メチル - 1, 3 - プロパ - 1 - エンスルトン 1 重量%、4 - フルオロエチレンカーボネート 1 重量%を含有するように調整したこと以外は、参考例 1と同様にして試験用電池を得た。得られた試験用電池について、負荷特性試験 1 の評価を行った。

(比較例 1)

【0057】

非水電解液に 1, 3 - プロパ - 1 - エンスルトン及び 4 - フルオロエチレンカーボネートを含有させなかったこと以外は、参考例 1と同様にして試験用電池を得た。得られた試験用電池について、負荷特性試験 2 及び高温下での充放電サイクル特性の評価を行った。

(比較例 2)

【0058】

非水電解液全量に対して、1, 3 - プロパ - 1 - エンスルトン 0.5 重量%を含有するように調整したこと以外は、比較例 1と同様にして試験用電池を得た。得られた試験用電池について、負荷特性試験 2 及び高温下での充放電サイクル特性の評価を行った。

(比較例 3)

【0059】

非水電解液全量に対して、1, 3 - プロパ - 1 - エンスルトン 1 重量%を含有するように調整したこと以外は、比較例 1と同様にして試験用電池を得た。得られた試験用電池について、負荷特性試験 1 及び高温下での充放電サイクル特性の評価を行った。

(比較例 4)

【0060】

非水電解液全量に対して、4 - フルオロエチレンカーボネート 1 重量%を含有するように調整したこと以外は、比較例 1と同様にして試験用電池を得た。得られた試験用電池について、負荷特性試験 1、負荷特性試験 2、及び、高温下での充放電サイクル特性の評価を行った。

(比較例 5)

【0061】

非水電解液全量に対して、4 - フルオロエチレンカーボネート 4 重量%を含有するように調整したこと以外は、比較例 1と同様にして試験用電池を得た。得られた試験用電池に

10

20

30

40

50

ついて、高温下での充放電サイクル特性の評価を行った。

(比較例 6)

【0062】

非水電解液全量に対して、ビニレンカーボネート 1 重量% を含むように調整したこと以外は、比較例 1 と同様にして試験用電池を得た。得られた試験用電池について、負荷特性試験 1、負荷特性試験 2、及び、高温下での充放電サイクル特性の評価を行った。

【0063】

試験に使用した非水電解液に添加した化合物について表 1 に示す。表 1 に示す略号は以下の化合物を示し、数字は非水電解液全体に対する含有重量% を表し、「-」は未含有であることを示す。

P R S : 1, 3 - プロパ - 1 - エンスルトン

M P R S : 2 - メチル - 1, 3 - プロパ - 1 - エンスルトン

F E C : 4 - フルオロエチレンカーボネート

D F E C : 3, 4 - ジフルオロエチレンカーボネート

V C : ビニレンカーボネート

V E C : ビニルエチレンカーボネート

T M S P : リン酸トリストリメチルシリルエステル

【表 1】

	P R S	M P R S	F E C	D F E C	V C	V E C	T M S P
参考例 1	0. 5	-	1	-	-	-	-
参考例 2	1	-	1	-	-	-	-
実施例 3	1	-	1	-	0. 2	-	-
実施例 4	1	-	1	-	-	0. 2	-
実施例 5	1	-	1	-	-	-	0. 5
実施例 6	0. 5	-	1	-	-	-	1
参考例 7	1	-	-	1	-	-	-
参考例 8	-	1	1	-	-	-	-
比較例 1	-	-	-	-	-	-	-
比較例 2	0. 5	-	-	-	-	-	-
比較例 3	1	-	-	-	-	-	-
比較例 4	-	-	1	-	-	-	-
比較例 5	-	-	4	-	-	-	-
比較例 6	-	-	-	-	1	-	-

【0064】

非水電解液に P R S のみを添加した場合 (比較例 2、比較例 3) は、非水電解液に無添加 (比較例 1)、F E C のみ添加 (比較例 4、比較例 5) 或いは V C のみ添加した場合 (比較例 6) よりも、充放電サイクル試験の劣化が少ない (図 3)。しかしながら、放電電圧および放電容量が低い (図 1 及び図 2)。

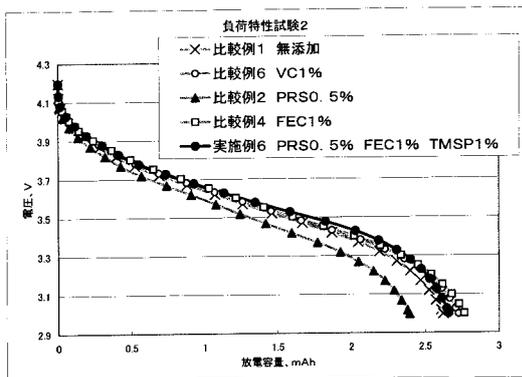
非水電解液に、P R S 類 (P R S、M P R S) 及び F E C 類 (F E C、D F E C) を添加した場合 (参考例 2、参考例 7、参考例 8) は、P R S のみを添加した場合 (比較例 2、比較例 3) よりも、放電電圧および放電容量が高くなり (図 1)、且つ、充放電サイクル試験の劣化が少ない (図 3)。特に、M P R S と F E C を添加した場合 (参考例 8) は放電電圧が高い (図 1)。非水電解液に、P R S、F E C 及び T M S P の 3 種を添加した場合 (実施例 5、実施例 6) も、P R S 及び F E C を添加した場合と同様のことがいえる (図 2 及び図 3)。また、特に充放電サイクル試験の劣化が少ない (図 3)。

非水電解液に P R S 及び F E C を添加すると、P R S により引き起こされる電池の内部抵抗の増加が抑制されると考えられる。なお、充放電サイクル試験の初期の、数十サイク

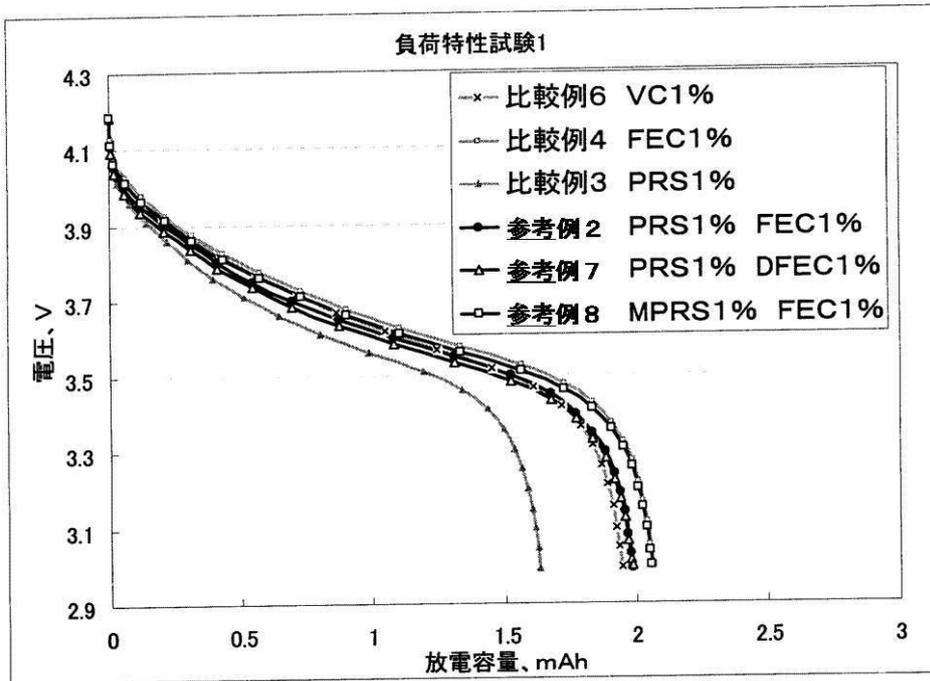
ルでの容量維持率の低下は、電極活物質の利用率が電極内で不均一になることから生じるもので、電池の内部抵抗と相関がある事が分かっている。図3は、実施例5の電解液の内部抵抗が特に低く良好である事を示している。

また、PRS及びFECを添加した非水電解液に、更にVCやVEC等の極少量の炭素炭素二重結合を有する環状カーボネートを添加した場合も、充放電サイクル試験の劣化が少ないことがわかる。

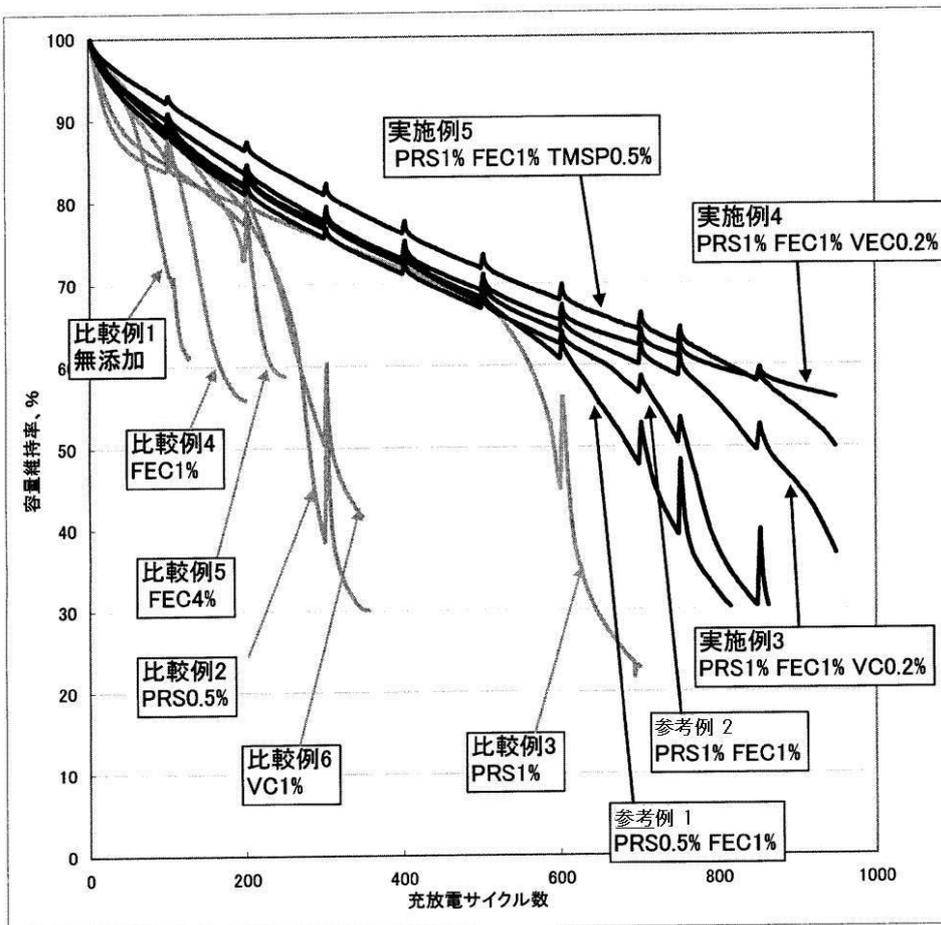
【図2】



【 図 1 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 林 剛史

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開2004-172101(JP,A)

特開2004-063145(JP,A)

特開2005-100851(JP,A)

特開2005-108440(JP,A)

特開2003-151623(JP,A)

特開2003-132946(JP,A)

特開2004-087168(JP,A)

特開平07-240232(JP,A)

特開2003-157900(JP,A)

特開2006-294519(JP,A)

特開2005-235734(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05-10/0587