

(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2010-27361

(P2010-27361A)

(43) 公開日 平成22年2月4日(2010.2.4)

(51) Int.Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

F1

H01M 10/00 112

テーマコード (参考)

5H029

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2008-186740 (P2008-186740)
(22) 出願日 平成20年7月18日 (2008.7.18)(71) 出願人 000004260
株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(71) 出願人 000000387
株式会社A D E K A
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(74) 代理人 100076532
弁理士 羽鳥 修
(72) 発明者 宇佐美 恭平
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 平田 和希
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用非水電解液及び該電解液を用いた非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】小さな内部抵抗と高い電気容量を長期使用において維持することができ、また少ない添加量で有効に効果が得られる添加剤を含有する、経済的にも優れている二次電池用非水電解液、及び該非水電解液を用いた非水電解液二次電池を提供すること。

【解決手段】二次電池用非水電解液は、電解質塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液において、1 - エチニルエチル基を分子内に有する非芳香族鎖状炭酸エステル化合物を含有する。該非水電解液は、好ましくは1 - エチニルエチル基を分子内に有する非芳香族鎖状炭酸エステル化合物を、0.01 ~ 5質量%含有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

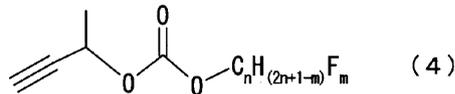
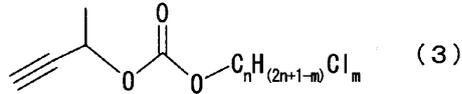
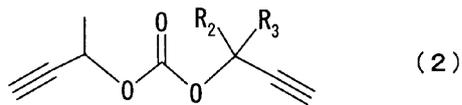
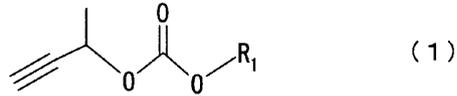
【請求項 1】

電解質塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液において、1 - エチニルエチル基を分子内に有する非芳香族鎖状炭酸エステル化合物を含有することを特徴とする二次電池用非水電解液。

【請求項 2】

上記 1 - エチニルエチル基を分子内に有する非芳香族鎖状炭酸エステル化合物が、下記一般式 (1) ~ (4) の何れかで表される化合物である請求項 1 に記載の二次電池用非水電解液。

【化 1】



(式中、n は 1 ~ 6 の整数を示し、m は整数を示す。但し、n 及び m は、 $2n + 1 - m$ の関係を満たす。R₁ は炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基を示し、R₂ 及び R₃ は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基又は水素原子を示す。)

【請求項 3】

上記 1 - エチニルエチル基を分子内に有する非芳香族鎖状炭酸エステル化合物を、上記非水電解液中、0.01 ~ 5 質量% 含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の二次電池用非水電解液。

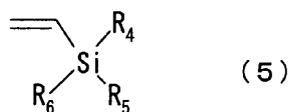
【請求項 4】

不飽和結合を有するケイ素化合物を、上記非水電解液中、0.001 ~ 5 質量% 添加したことを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の二次電池用非水電解液。

【請求項 5】

上記不飽和結合を有するケイ素化合物が、下記一般式 (5) で表されるケイ素化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載の二次電池用非水電解液。

【化 2】



(式中、R₄、R₅ 及び R₆ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基又はビニル基を示す。)

【請求項 6】

非水電解液として、請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の非水電解液を含む非水電解液二次電池。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池用非水電解液及び該電解液を用いた非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の携帯用パソコン、ハンディビデオカメラ、情報端末等の携帯電子機器の普及に伴い、高電圧、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池が電源として広く用いられるようになった。また、環境問題の観点から、電池自動車や電力を動力の一部に利用したハイブリッド車の実用化が行われている。

10

【0003】

非水電解液二次電池は、高温保存時或いは充放電を繰り返すことで電気容量の低下や内部抵抗の上昇が起る。非水電解液二次電池の安定性や電気特性の向上のために、種々の添加剤が提案されている。例えば、リチウム負極の非水電解液二次電池において、特許文献1には、1,3-プロパンスルトンを使用する非水電解液が提案されており、特許文献2には、ビニルエチレンカーボネートを含有する非水電解液が提案されており、特許文献3には、ビニレンカーボネートを含有する非水電解液が提案されている。炭素負極を使用する非水電解液二次電池において、特許文献4には、1,3-プロパンスルトン及びブタンスルトンを含有する非水電解液が提案されている。結晶度の高い黒鉛系負極を使用する非水電解液二次電池において、特許文献5及び特許文献6には、ビニレンカーボネート及びビニルエチレンカーボネート等を含有する非水電解液が提案されている。

20

【0004】

1,3-プロパンスルトン及びブタンスルトン等のスルトン化合物とビニレンカーボネート及びビニルエチレンカーボネート等の不飽和基を有する環状カーボネート化合物を含有する非水電解液は、金属リチウム、天然黒鉛、人造黒鉛、易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素、炭素コート天然黒鉛、ポリアセン等何れの負極に使用した場合にも一定の効果が得られるが、それは、これらの添加剤が負極表面で重合及び還元分解することにより、負極の表面に非水電解液の還元分解を抑制する安定な被膜いわゆるSEI(Solid Electrolyte Interface: 固体電解質膜)を形成するため、負極の表面を覆うことにより、負極表面で起こっていた溶媒の分解等の副反応が抑制され、初期の不可逆容量の低下等が改善される。特に高結晶性の天然黒鉛や人造黒鉛負極に対してビニレンカーボネートがグラファイト層の剥離抑制に効果を示すことから非水電解液用添加剤として広く使用されてきた。

30

【0005】

一方、スルトン化合物や不飽和基を有する環状カーボネート化合物以外にも負極上に被膜を形成する添加剤が報告されている。これらの添加剤は、柔軟性に富む被膜を形成すると考えられており、負極の膨張収縮に伴う被膜の欠損を抑制することができると期待されている。例えば、特許文献7及び特許文献8には、ビニル基等不飽和基を有するエステル化合物を含有する非水電解液が提案されており、特許文献9、特許文献10、特許文献11、及び特許文献12には、アルケニル基及びアルキニル基等不飽和基を有するエステル化合物を含有する非水電解液が提案されている。特許文献13には、ジアリルカーボネートが提案されている。特許文献14には、塩素基及びフッ素で置換された環状炭酸エステル化合物が提案され、特許文献15には、フッ素で置換されたアルキル基を含有する炭酸エステル化合物が提案されている。

40

【0006】

しかしながら、これらの添加剤の効果は十分なものではなかった。即ち、アルケニル基を有する不飽和エステル化合物等の添加剤は、負極上に生成する被膜の耐久性が十分ではなかった。この弱点を補おうとして非水電解液中に過剰に添加した場合は、生成した被膜成分の抵抗が高く、抵抗上昇率が大きくなり、逆に電池性能低下を導くという問題が生じる。そのためこれらの添加剤の非水電解液への添加は、電池の出力と容量の両方のバラ

50

スを向上させるには不十分であった。一方、アルキニル基を有する不飽和エステル化合物等の添加剤は、負極上での重合性及び還元分解性が高過ぎるために、負極上に生成する被膜の密度が高過ぎて、生成した被膜成分の抵抗が高く、抵抗上昇率が大きくなるという問題があった。塩素基及びフッ素基を有する炭酸エステル化合物等の添加剤は、負極上に生成する被膜の耐久性は高いという利点はあったものの、負極上での重合性及び還元分解性が十分ではないために非水電解液への添加量を多くする必要があり、添加量を多くすることにより経済的に不利となるという問題があった。

【0007】

【特許文献1】特開昭63-102173号公報

【特許文献2】特開平04-87156号公報

【特許文献3】特開平05-74486号公報

【特許文献4】特開平10-50342号公報

【特許文献5】特開平8-045545号公報

【特許文献6】特開2001-6729号公報

【特許文献7】特開平11-273724号公報

【特許文献8】特開平11-273725号公報

【特許文献9】特開2000-195545号公報

【特許文献10】特開2001-313072号公報

【特許文献11】特開2001-256995号公報

【特許文献12】特開2002-100399号公報

【特許文献13】特開2000-133306号公報

【特許文献14】特開昭62-290072号公報

【特許文献15】特開平7-6786号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明の目的は、小さな内部抵抗と高い電気容量を長期使用において維持することが出来る二次電池用非水電解液、及び該非水電解液を用いた非水電解液二次電池を提供することにある。また、本発明の目的は、少ない添加量で有効に効果が得られる添加剤を含有する、経済的にも優れている二次電池用非水電解液、及び該非水電解液を用いた非水電解液二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、電解質塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液において、1-エチニルエチル基を分子内に有する非芳香族鎖状炭酸エステル化合物を含有することを特徴とする二次電池用非水電解液を提供することにより、上記目的を達成したものである。

また、本発明は、非水電解液として、上記非水電解液を含む非水電解液二次電池を提供することにより、上記目的を達成したものである。

【発明の効果】

【0010】

1-エチニルエチル基を分子内に有する非芳香族鎖状炭酸エステル化合物を添加した本発明の二次電池用非水電解液を使用することによって、非水電解液二次電池に優れた耐久性と出力特性を付与することができる。本発明で提案する1-エチニルエチル基を分子内に有する非芳香族鎖状炭酸エステル化合物は、電極の表面で重合及び電気分解することによって電極の表面に電極を保護する被膜を速やかに形成する。この形成された被膜が従来のもよりも優れた性能を有する。

従来提案されていたアルキニル基を有する炭酸エステル化合物は、負極表面での還元分解反応の反応速度が速く、速やかに分解するという特徴を有する。しかし、この炭酸エステル化合物から形成された被膜はLi伝導性が低いために、非水電解液に対する添加剤としての性能は十分なものではなかった。これに対して、本発明で提案する1-エチニルエ

10

20

30

40

50

チル基を分子内に有する非芳香族鎖状炭酸エステル化合物は、分解の速度が速過ぎるということではなく、形成される被膜は適度な密度を有しており、Li伝導性と耐久性を持ち併せた特徴を有する。本発明の二次電池用非水電解液による効果は、1-エチニルエチル基を分子内に有する非芳香族鎖状炭酸エステル化合物を用いたことによって得られたものであり、この化合物を添加剤として用いたことによって、上述したような従来提案されていたアルキニル基を有する炭酸エステル化合物等の添加剤を用いた場合には得られない効果を奏する。

即ち、1-エチニルエチル基を分子内に有する非芳香族鎖状炭酸エステル化合物を添加した本発明の二次電池用非水電解液を使用することによって、高い電気容量と低い内部抵抗を長期間において維持できる非水電解液二次電池とすることが可能になった。これは、従来の添加剤の組み合わせでは得ることができなかつたものである。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

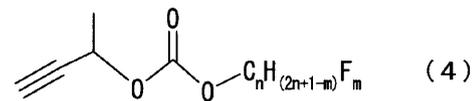
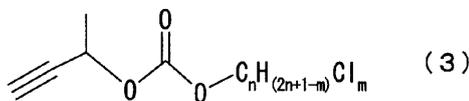
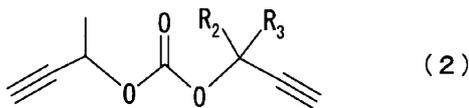
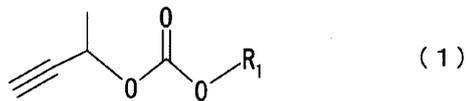
以下に本発明の二次電池用非水電解液及び該非水電解液を用いた非水電解液二次電池について、好ましい実施形態に基づき詳述する。

本発明の二次電池用非水電解液は、電解質塩を有機溶媒に溶解した非水電解液において、添加剤として、1-エチニルエチル基を分子内に有する非芳香族鎖状炭酸エステル化合物を用いたことを特徴とする。この1-エチニルエチル基を分子内に有する非芳香族鎖状炭酸エステル化合物としては、例えば、下記一般式(1)~(4)の何れかで表される化合物を挙げることができる。

20

【0012】

【化1】



30

(式中、nは1~6の整数を示し、mは整数を示す。但し、n及びmは $2n+1-m$ の関係を満たす。R₁は炭素原子数1~6のアルキル基を示し、R₂及びR₃は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基又は水素原子を示す。)

40

【0013】

上記一般式(1)~(4)において、R₁、R₂、及びR₃で表わされる炭素原子数1~6のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル基等が挙げられる。

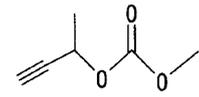
【0014】

上記一般式(1)~(4)の何れかで表される化合物としては、具体的には、下記の化合物No.1~No.18等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

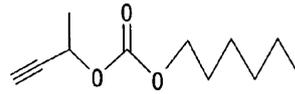
【0015】

50

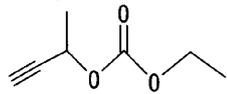
【化2】



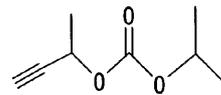
化合物No. 1



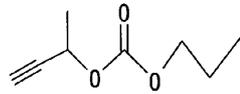
化合物No. 6



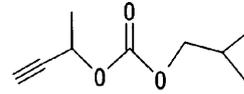
化合物No. 2



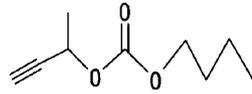
化合物No. 7



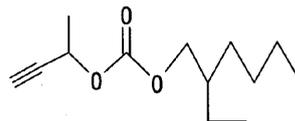
化合物No. 3



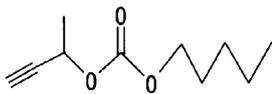
化合物No. 8



化合物No. 4



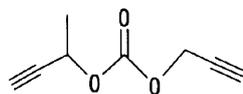
化合物No. 9



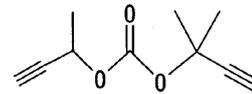
化合物No. 5

【0016】

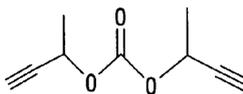
【化3】



化合物No. 10



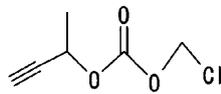
化合物No. 12



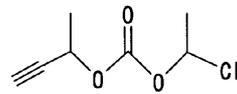
化合物No. 11

【0017】

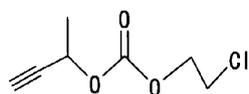
【化4】



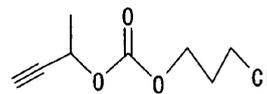
化合物No. 13



化合物No. 15



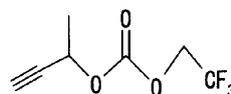
化合物No. 14



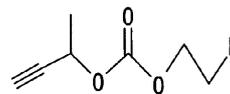
化合物No. 16

【0018】

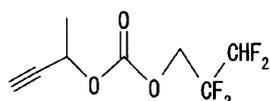
【化5】



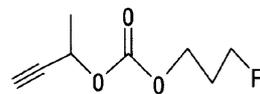
化合物No. 17



化合物No. 19



化合物No. 18



化合物No. 20

【0019】

本発明の二次電池用非水電解液において、上記1-エチニルエチル基を分子内に有する非芳香族鎖状炭酸エステル化合物の含有量は、非水電解液中、通常0.01~5質量%であり、0.03~4質量%が好ましく、特に0.05~3質量%が好ましい。0.01質

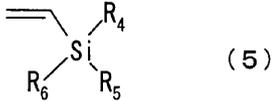
量%未満ではその効果が認められ難く、また、5質量%を超えて含有させても、効果はそれ以上発現しなくなるので無駄であるばかりでなく、却って電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあるので好ましくない。尚、1-エチニルエチル基を分子内に有する非芳香族鎖状炭酸エステル化合物は、1種又は2種以上組み合わせる用いることができる。

【0020】

本発明の二次電池用非水電解液には、不飽和結合を有するケイ素化合物を添加することが、負極上に生成する被膜の高温での耐久性を更に高めるという観点から好ましい。このような不飽和結合を有するケイ素化合物としては、例えば、下記一般式(5)で表されるケイ素化合物が挙げられる。

【0021】

【化6】



(式中、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数1~6のアルキル基又はビニル基を示す。)

【0022】

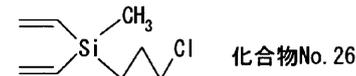
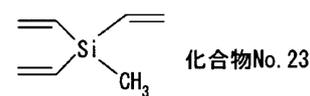
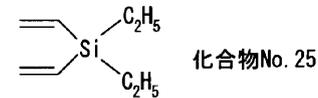
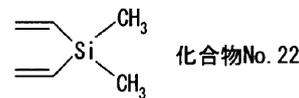
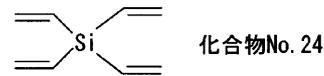
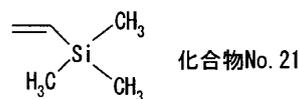
上記一般式(5)において、 R_4 、 R_5 及び R_6 で表わされるハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数1~6のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、クロロメチル、クロロエチル、クロロプロピル、クロロブチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、トリフルオロプロピル基等が挙げられる。

【0023】

上記一般式(5)で表される化合物としては、下記の化合物No. 21~No. 26等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

【化7】



【0025】

本発明の二次電池用非水電解液において、上記不飽和結合を有するケイ素化合物の含有量は、非水電解液中、通常0.001~5質量%であり、0.01~2質量%が好ましく、0.02~1質量%が特に好ましい。0.001質量%未満ではその効果が認められ難く、また、5質量%を超えて含有させても、効果はそれ以上発現しなくなるので無駄であるばかりでなく、却って電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあるので好ましくない。上記不飽和結合を有するケイ素化合物は、1種又は2種以上組み合わせる用いることができる。

【0026】

本発明の二次電池用非水電解液には、さらに必要に応じて、不飽和基を有する環状カー

10

20

30

40

50

ポネート化合物、鎖状カーボネート化合物、不飽和ジエステル化合物、ハロゲン化環状カーボネート化合物、環状亜硫酸エステル又は環状硫酸エステルを添加してもよい。

【0027】

上記不飽和基を有する環状カーボネート化合物としては、例えば、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、プロピリデンカーボネート、エチレンエチリデンカーボネート、エチレンイソプロピリデンカーボネート等が挙げられ、これらの中では、ビニレンカーボネート又はビニルエチレンカーボネートが好ましい。上記鎖状カーボネート化合物としては、例えば、ジプロパルギルカーボネート、プロパルギルメチルカーボネート、エチルプロパルギルカーボネート等が挙げられ、上記不飽和ジエステル化合物としては、例えば、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジペンチル、マレイン酸ジヘキシル、マレイン酸ジヘプチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジプロピル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジペンチル、フマル酸ジヘキシル、フマル酸ジヘプチル、フマル酸ジオクチル、アセチレンジカルボン酸ジメチル、アセチレンジカルボン酸ジエチル、アセチレンジカルボン酸ジプロピル、アセチレンジカルボン酸ジブチル、アセチレンジカルボン酸ジペンチル、アセチレンジカルボン酸ジヘキシル、アセチレンジカルボン酸ジヘプチル、アセチレンジカルボン酸ジオクチル等が挙げられ、上記ハロゲン化環状カーボネート化合物としては、例えば、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、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート等が挙げられ、上記環状亜硫酸エステルとしては、例えば、エチレンサルファイト等が挙げられ、上記環状硫酸エステルとしては、例えば、プロパンスルトン、ブタンスルトン等が挙げられる。

10

20

【0028】

上記の不飽和基を有する環状カーボネート化合物、鎖状カーボネート化合物、不飽和ジエステル化合物、ハロゲン化環状カーボネート化合物、環状亜硫酸エステル又は環状硫酸エステルの含有量は、非水電解液中、通常0.005～10質量%、0.02～5質量%が好ましく、特に0.05～3質量%が好ましい。0.005質量%未満ではその効果が認められ難く、また、10質量%を超えて含有させても、効果はそれ以上発現しなくなるので無駄であるばかりでなく、却って電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあるので好ましくない。上記の不飽和基を有する環状カーボネート化合物、鎖状カーボネート化合物、不飽和ジエステル化合物、ハロゲン化環状カーボネート化合物、環状亜硫酸エステル又は環状硫酸エステルは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

30

40

【0029】

本発明の二次電池用非水電解液に用いられる有機溶媒としては、非水電解液に通常用いられているものを1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。具体的には、環状カーボネート化合物、環状エステル化合物、スルホン又はスルホキシド化合物、アמיד化合物、鎖状カーボネート化合物、鎖状又は環状エーテル化合物、及び鎖状エステル化合物からなる群から選ばれる1種以上を含有することが好ましい。特に、環状カーボネート化合物及び鎖状カーボネート化合物をそれぞれ1種以上含有することが好ましく、この組み合わせを用いることで、サイクル特性に優れるばかりでなく、非水電解液の粘度、得られる電池の電気容量・出力等のバランスのとれた非水電解液が提供できる。

【0030】

本発明の二次電池用非水電解液に用いられる有機溶媒を、さらに具体的に以下に列挙する。しかしながら、本発明に用いられる有機溶媒は、以下の例示によって限定されるものではない。

【0031】

環状カーボネート化合物、環状エステル化合物、スルホン又はスルホキシド化合物及びアמיד化合物は、比誘電率が高いため、電解液の誘電率を上げる役割を果たす。具体的には、環状カーボネート化合物としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、1,2-ブチレンカーボネート、イソブチレンカーボネート等が挙げられる。環状エステル化合物としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等が

50

挙げられる。スルホン又はスルホキシド化合物としては、スルホラン、スルホレン、テトラメチルスルホラン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、これらの中でもスルホラン類が好ましい。アמיד化合物としては、N-メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

【0032】

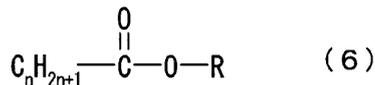
鎖状カーボネート化合物、鎖状又は環状エーテル化合物及び鎖状エステル化合物は、非水電解液の粘度を低くすることができる。そのため、電解質イオンの移動性を高くすることができる等、出力密度等の電池特性を優れたものにすることができる。また、低粘度であるため、低温での非水電解液の性能を高くすることができる。具体的には、鎖状カーボネート化合物としては、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチル-n-ブチルカーボネート、メチル-t-ブチルカーボネート、ジ-i-プロピルカーボネート、t-ブチル-i-プロピルカーボネート等が挙げられる。鎖状又は環状エーテル化合物としては、ジメトキシエタン(DME)、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、1,2-ビス(メ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)エタン、1,2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)プロパン、エチレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル、i-プロピレングリコール(トリフルオロエチル)エーテル、エチレングリコールビス(トリフルオロメチル)エーテル、ジエチレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル等が挙げられ、これらの中でもジオキソラン類が好ましい。鎖状エステル化合物としては、下記一般式(6)で表されるカルボン酸エステル化合物等が挙げられる。

10

20

【0033】

【化8】



【0034】

上記一般式(6)において、nは1~4の整数を示し、Rは炭素原子数1~4のアルキル基(メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル)を示す。具体的には、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸第二ブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等が挙げられる。上記一般式(6)で表されるカルボン酸エステル化合物は、凝固点が低く、有機溶媒、特に環状カーボネート化合物及び鎖状カーボネート化合物をそれぞれ少なくとも1種以上含有する有機溶媒にさらに添加すると、低温においても電池特性を向上させることができるため好ましい。上記一般式(6)で表されるカルボン酸エステル化合物の添加量は、好ましくは、有機溶媒中1~50体積%である。

30

【0035】

上記有機溶媒としては、その他、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタンやこれらの誘導体を用いることもできる。

40

【0036】

本発明の二次電池用非水電解液には、難燃性を付与するために、ハロゲン系、リン系、その他の難燃剤を適宜添加することができる。リン系難燃剤としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート等のリン酸エステル類が挙げられる。

【0037】

上記難燃剤の添加量は、本発明の二次電池用非水電解液を構成する有機溶媒に対して、5~100質量%が好ましく、10~50質量%が特に好ましい。5質量%未満では十分な難燃化効果が得られない。

【0038】

本発明の二次電池用非水電解液において用いられる電解質塩としては、従来公知の電解

50

質塩が用いられ、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiSbF_6 、 LiSiF_5 、 LiAlF_4 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、 LiAlF_4 、 LiAlCl_4 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaI 、及びこれらの誘導体等が挙げられる。これらの中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCF_3SO_3 の誘導体、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の誘導体、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ の誘導体からなる群から選ばれる1種以上を用いるのが、電気特性に優れるので好ましい。

【0039】

上記電解質塩は、本発明の二次電池用非水電解液中の濃度が、0.1～3.0モル/リットル、特に0.5～2.0モル/リットルとなるように、上記有機溶媒に溶解することが好ましい。該電解質塩の濃度が0.1モル/リットルより小さいと、十分な電流密度を得られないことがあり、3.0モル/リットルより大きいと、非水電解液の安定性を損なう恐れがある。

【0040】

本発明の二次電池用非水電解液は、二次電池、特に後述する非水電解液二次電池を構成する非水電解液として好適に使用できる。

【0041】

本発明の非水電解液二次電池は、非水電解液として、上記の二次電池用非水電解液を用いる以外、従来の非水電解液二次電池と同様に構成される。

【0042】

本発明の非水電解液二次電池を構成する電極材料としては、正極及び負極があり、正極としては、正極活物質と結着剤と導電材とを有機溶媒又は水でスラリー化したものを集電体に塗布し、乾燥してシート状にしたものが使用される。

【0043】

上記正極活物質としては、リチウムイオン電池を例に取れば、電極反応物質であるリチウムを吸蔵及び放出することが可能な公知の正極活物質を用いることができる。リチウムを吸蔵及び放出することが可能な正極活物質としては、具体的には、 TiO_2 、 V_2O_5 及び MnO_2 等の金属酸化物、 TiS_2 、 TiS_3 、 MoS_3 、 FeS_2 等の金属硫化物、 FeF_3 等の金属ハロゲン化物、金属層間化合物、及び金属リン酸化合物等の金属化合物が挙げられる。これらの正極活物質は、各々に Li 、 Mg 、 Al や、 Co 、 Ti 、 Nb 、 Cr 等の遷移金属を添加又は置換した材料等であってもよい。これらの中でも、リチウムと遷移金属元素を含む複合酸化物が好ましく、特に遷移金属元素として、 Ni 、 Co 、 Mn 、 Ti 、及び Fe の少なくとも一つを含有するものが好ましい。

【0044】

かかるリチウムと遷移金属元素を含む複合酸化物は、代表的には、次の一般式(1)



[式(1)中の M^1 は1種類以上の遷移金属元素を示し、 x の値は電池の充放電状態によって異なるが、通常0.05 x 1.10である。]で表され、(1)式の化合物は一般に層状構造を有する。

【0045】

リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物の具体例としては、例えば、リチウムコバルト複合酸化物(Li_xCoO_2)、リチウムニッケル複合酸化物(Li_xNiO_2)、又はリチウムニッケルコバルト複合酸化物($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_2$ ($z < 1$))や、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-v-w}\text{Co}_v\text{Mn}_w\text{O}_2$ ($v + w < 1$))等に代表されるニッケル酸リチウム構造ベースの異種添加元素を含有する複合酸化物、更には層状構造又はスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物(LiMn_2O_4)やリチウムマンガン複合酸化物構造ベースの異種添加元素を含有する複合酸化物等が挙げられる。また、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物として、例えばオリビン構

10

20

30

40

50

造を有するリチウム鉄リン酸化合物 (LiFePO_4) や、リチウム鉄マンガンリン酸化合物 ($\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($u < 1$)) 等に代表されるリチウム鉄リン酸構造ベースの異種添加元素を含有する化合物が挙げられる。

【0046】

上記結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、EPDM、SBR、NBR、フッ素ゴム、ポリアクリル酸等が挙げられるが、これらに限定されない。上記結着剤の使用量は、正極活物質に対して、通常0.1～20質量%程度、好ましくは0.5～10質量%である。

【0047】

上記導電材としては、例えば、黒鉛の微粒子、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素の微粒子等、カーボンナノファイバー等が使用されるが、これらに限定されない。上記導電材の使用量は、正極活物質に対して、通常5～60質量%程度、好ましくは10～50質量%である。

10

【0048】

スラリー化する溶媒としては、結着剤を溶解する有機溶剤若しくは水が使用される。該有機溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられるが、これに限定されない。上記溶媒の使用量は、正極活物質に対して、通常25～400質量%程度、好ましくは50～200質量%である。

20

【0049】

正極の集電体には、通常、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。

【0050】

負極としては、通常、負極活物質と結着剤とを有機溶媒又は水でスラリー化したものを集電体に塗布し、乾燥してシート状にしたものが使用される。

【0051】

上記負極活物質としては、リチウム、リチウム合金、スズ・ケイ素化合物等の無機化合物、チタン酸化物、炭素質材料、導電性ポリマー等が挙げられる。特に、安全性の高いリチウムイオンを吸蔵、放出できる炭素質材料が好ましい。この炭素質材料は、特に限定されないが、天然黒鉛、人造黒鉛、フラーレン、黒鉛繊維チョップ、カーボンナノチューブ、黒鉛ウイスキー、高配向性熱分解黒鉛、キッシュ黒鉛等の結晶性炭素、及び石油系コークス、石炭系コークス、石油系ピッチの炭化物、石炭系ピッチの炭化物、フェノール樹脂・結晶セルロース等樹脂の炭化物等、及びこれらの一部炭化した炭素材、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維等が挙げられる。

30

【0052】

上記結着剤及びスラリー化する溶媒としては、正極と同様のものが挙げられる。上記結着剤の使用量は、負極活物質に対して、通常0.1～20質量%程度、好ましくは0.5～10質量%である。また上記溶媒の使用量は、負極活物質に対して、通常50～200質量%程度、好ましくは60～150質量%である。

40

【0053】

負極の集電体には、通常、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼、アルミニウム等が使用される。

【0054】

本発明の非水電解液二次電池では、正極と負極との間にセパレータを用いるが、該セパレータとしては、通常用いられる高分子の微多孔フィルムを特に限定なく使用できる。該フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等のポリエーテル類、カルボキシ

50

メチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロース等の種々のセルロース類、ポリ(メタ)アクリル酸及びその種々のエステル類等を主体とする高分子化合物やその誘導体、これらの共重合体や混合物からなるフィルム等が挙げられる。これらのフィルムは、単独で用いてもよいし、これらのフィルムを重ね合わせて複層フィルムとして用いてもよい。さらに、これらのフィルムには、種々の添加剤を用いてもよく、その種類や含有量は特に制限されない。これらのフィルムの中でも、本発明の非水電解液二次電池には、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホンからなるフィルムが好ましく用いられる。

これらのフィルムは、非水電解液がしみ込んでイオンが透過し易いように、微多孔化がなされている。この微多孔化の方法としては、高分子化合物と溶剤の溶液をミクロ相分離させながら製膜し、溶剤を抽出除去して多孔化する「相分離法」と、溶融した高分子化合物を高ドラフトで押し出し製膜した後に熱処理し、結晶を一方向に配列させ、さらに延伸によって結晶間に空隙を形成して多孔化をはかる「延伸法」等が挙げられ、用いられるフィルムによって適宜選択される。

【0055】

本発明の非水電解液二次電池において、電極材料、非水電解液及びセパレータには、より安全性を向上する目的で、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードアミン化合物等を添加してもよい。

【0056】

上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、1, 6-ヘキサメチレンビス〔(3-第三ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド〕、4, 4'-チオビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、テトラキス〔3-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル〕メタン、チオジエチレングリコールビス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1, 6-ヘキサメチレンビス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、ビス〔3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシッド〕グリコールエステル、ビス〔2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニル〕テレフタレート、1, 3, 5-トリス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル〕イソシアヌレート、3, 9-ビス〔1, 1-ジメチル-2-{(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、トリエチレングリコールビス〔(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート〕等が挙げられ、電極材料に添加する場合は、電極材料100質量部に対して、0.01~10質量部、特に0.05~5質量部が用いるのが好ましい。

【0057】

上記リン系酸化防止剤としては、例えば、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス〔2-第三ブチル-4-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルチオ)-5-メチルフェニル〕ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ(デシル)モノフェニルホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)

10

20

30

40

50

イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ(トリデシル) - 4, 4' - n - ブチリデンビス(2 - 第三ブチル - 5 - メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル) - 1, 1, 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - 第三ブチルフェニル)ブタントリホスファイト、テトラキス(2, 4 - ジ第三ブチルフェニル)ピフェニレンジホスホナイト、9, 10 - ジハイドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナンスレン - 10 - オキサイド、2, 2' - メチレンビス(4, 6 - 第三ブチルフェニル) - 2 - エチルヘキシルホスファイト、2, 2' - メチレンビス(4, 6 - 第三ブチルフェニル) - オクタデシルホスファイト、2, 2' - エチリデンビス(4, 6 - ジ第三ブチルフェニル)フルオロホスファイト、トリス(2 - [(2, 4, 8, 10 - テトラキス第三ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン - 6 - イル)オキシ]エチル)アミン、2 - エチル - 2 - ブチルプロピレングリコールと2, 4, 6 - トリ第三ブチルフェノールのホスファイト等が挙げられる。

10

【0058】

上記チオエーテル系酸化防止剤としては、例えば、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジミリスチル、チオジプロピオン酸ジステアリル等のジアルキルチオジプロピオネート類及びペンタエリスリトールテトラ(- アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

【0059】

上記ヒンダードアミン化合物としては、例えば、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 2, 3, 4 - ブタントラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 2, 3, 4 - ブタントラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)・ジ(トリデシル) - 1, 2, 3, 4 - ブタントラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)・ジ(トリデシル) - 1, 2, 3, 4 - ブタントラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 4, 4 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 2 - ブチル - 2 - (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)マロネート、1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6 - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルアミノ)ヘキサノ/2, 4 - ジクロロ - 6 - モルホリノ - s - トリアジン重縮合物、1, 6 - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルアミノ)ヘキサノ/2, 4 - ジクロロ - 6 - 第三オクチルアミノ - s - トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12 - テトラキス[2, 4 - ビス(N - ブチル - N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)アミノ) - s - トリアジン - 6 - イル] - 1, 5, 8, 12 - テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12 - テトラキス[2, 4 - ビス(N - ブチル - N - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)アミノ) - s - トリアジン - 6 - イル] - 1, 5, 8, 12 - テトラアザドデカン、1, 6, 11 - トリス[2, 4 - ビス(N - ブチル - N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)アミノ) - s - トリアジン - 6 - イル]アミノウンデカン、1, 6, 11 - トリス[2, 4 - ビス(N - ブチル - N - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)アミノ) - s - トリアジン - 6 - イル]アミノウンデカン等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

20

30

40

【0060】

上記構成からなる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、種々の形状とすることができる。図1は、本発明の非水電解液二次電池のコイン型電池の一例を、図2及び図3は円筒型電池の一例をそれぞれ示したものである。

【0061】

図1に示すコイン型の非水電解液二次電池10において、1はリチウムイオンを放出で

50

きる正極、1 a は正極集電体、2 は正極から放出されたリチウムイオンを吸蔵、放出できる炭素質材料よりなる負極、2 a は負極集電体、3 は本発明の二次電池用非水電解液、4 はステンレス製の正極ケース、5 はステンレス製の負極ケース、6 はポリプロピレン製のガスケット、7 はポリエチレン製のセパレータである。

【0062】

また、図2及び図3に示す円筒型の非水電解液二次電池10'において、11は負極、12は負極集合体、13は正極、14は正極集電体、15は本発明の二次電池用非水電解液、16はセパレータ、17は正極端子、18は負極端子、19は負極板、20は負極リード、21は正極板、22は正極リード、23はケース、24は絶縁板、25はガスケット、26は安全弁、27はPTC素子である。

10

【実施例】

【0063】

以下に、実施例により本発明を詳細に説明する。ただし、以下の実施例により本発明はなんら制限されるものではない。

【0064】

〔実施例1～7及び比較例1～6〕

実施例及び比較例において、非水電解液二次電池（リチウム二次電池）は、以下の作製手順に従って作製された。

【0065】

<作製手順>

20

1. 正極の作製

正極活物質として LiCoO_2 85質量部、導電材としてアセチレンブラック10質量部、及び結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）5質量部を混合して、正極材料とした。この正極材料をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に分散させてスラリー状とした。このスラリーをアルミニウム製の正極集電体の両面に塗布し、乾燥後、プレス成型して、正極板とした。その後、この正極板を所定の大きさにカットして円盤状正極を作製した。

【0066】

2. 負極の作製

負極活物質として天然黒鉛92.5質量部、及び結着剤としてPVDF7.5質量部を混合して、負極材料とした。この負極材料をNMPに分散させてスラリー状とした。このスラリーを銅製の負極集電体の両面に塗布し、乾燥後、プレス成型して、負極板とした。その後、この負極板を所定の大きさにカットし、円盤状負極を作製した。

30

【0067】

3. 上記1-エチニルエチル基を分子内に有する非芳香族鎖状炭酸エステル化合物の合成
3-1 化合物No. 1、No. 7、及びNo. 14の合成

化合物No. 1、No. 7、及びNo. 14は、3-ブチン-2-オールと対応するクロロギ酸アルキル及びピリジンを使用したエステル化反応により合成し、減圧蒸留法により精製した。

【0068】

40

3-2 化合物No. 11の合成

化合物No. 11は、ナトリウムメトキシド存在下で行うエステル交換反応により3-ブチン-2-オールと炭酸ジメチルから合成し、減圧蒸留法により精製した。

【0069】

3-3 化合物No. 17の合成

化合物No. 17は、ナトリウムメトキシド存在下で行うエステル交換反応により2, 2, 2-トリフルオロエチルアルコールと化合物No. 11から合成し、減圧蒸留法により精製した。

【0070】

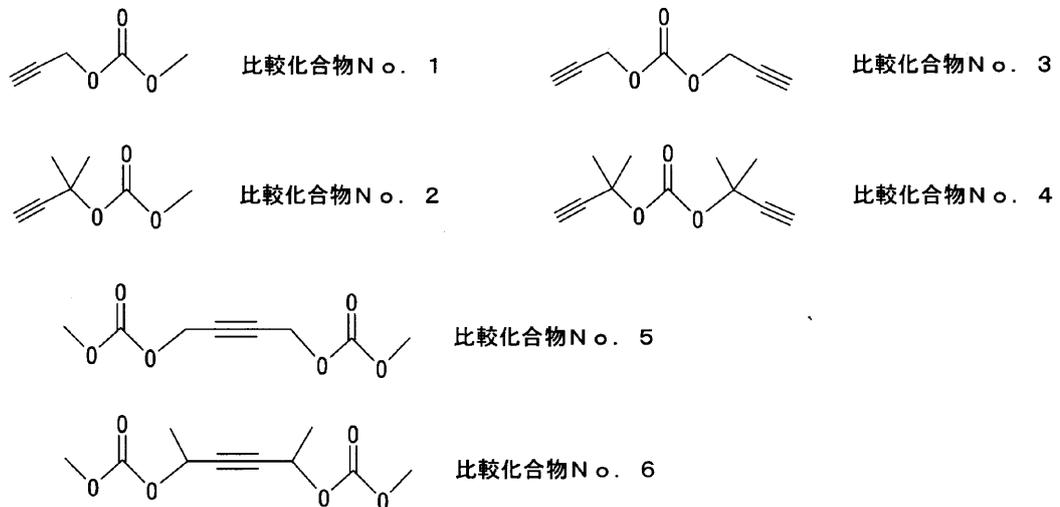
4. 非水電解液の調製

50

エチレンカーボネート 30 体積%、エチルメチルカーボネート 40 体積%、及びジメチルカーボネート 30 体積% からなる混合溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を 1 モル/リットルの濃度で溶解し、試料化合物 A として、合成した上記 1 - エチニルエチル基を分子内に有する非芳香族鎖状炭酸エステル化合物、又は下記〔化 9〕に示す比較化合物を、下記〔表 1〕又は〔表 2〕に示す配合量添加し、さらに必要に応じて、試料化合物 B として、上記不飽和結合を有するケイ素化合物を、下記〔表 1〕に示す配合量添加して、非水電解液を調製した。

【0071】

【化 9】



10

20

【0072】

5. 電池の組み立て

得られた円盤状正極及び円盤状負極を、その間に厚さ $25 \mu\text{m}$ のポリエチレン製の微多孔フィルムを挟んだ状態で重ね合わせケース内に保持した。その後、調製した非水電解液をケース内に注入し、ケースを密閉、封止して、 20 mm 、厚さ 3.2 mm のコイン型リチウム二次電池を作製した。

30

【0073】

上記実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 6 で得られたリチウム二次電池について、初期特性試験及びサイクル特性試験を行った。初期特性試験では、放電容量比 (%) 及び内部抵抗比 (%) を測定した。サイクル特性試験では、放電容量回復率 (%) 及び内部抵抗増加率 (%) を測定した。これらの試験結果を〔表 1〕及び〔表 2〕に示す。尚、初期特性試験及びサイクル特性試験の試験方法は、それぞれ以下の通りである。

【0074】

< 初期特性試験 >

1. 放電容量比の測定方法

リチウム二次電池を、雰囲気温度 20 の恒温槽内に入れ、充電電流 0.3 mA/cm^2 (0.2 C 相当の電流値) で 4.2 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 0.3 mA/cm^2 (0.2 C 相当の電流値) で 3.0 V まで定電流放電する操作を 5 回行った。その後、充電電流 0.3 mA/cm^2 (0.2 C 相当の電流値) で 4.2 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 0.3 mA/cm^2 (0.2 C 相当の電流値) で 3.0 V まで定電流放電し、この 6 サイクル目の放電容量を初期放電容量とした。この初期放電容量から、下記式に従い、放電容量比 (%) を求めた。尚、測定は 20 の雰囲気で行った。

40

放電容量比 (%) = $[(\text{初期放電容量}) / (\text{実施例 1 における初期放電容量})] \times 100$

【0075】

2. 内部抵抗比の測定方法

上記初期放電容量を測定したリチウム二次電池について、先ず、充電電流 1.5 mA/cm^2

50

cm^2 (1 C 相当の電流値) で 3.75 V まで定電流定電圧充電し、交流インピーダンス測定装置 (モバイル計測ステーション Compact Stat) を用いて、周波数 100 kHz ~ 0.02 Hz まで走査し、縦軸に虚数部、横軸に実数部を示すコール - コールプロットを作成した。続いて、このコール - コールプロットにおいて、円弧部分を円でフィッティングして、この円の実数部分と交差する二点のうち、大きい方の値を初期内部抵抗とした。この初期内部抵抗から、下記式に従い、内部抵抗比 (%) を求めた。

$$\text{内部抵抗比} = \left[(\text{初期内部抵抗}) / (\text{実施例1における初期内部抵抗}) \right] \times 100$$

【0076】

< サイクル特性試験 >

1. 放電容量回復率の測定方法

初期特性試験を測定し終えた電池を、雰囲気温度 35 の恒温槽内に入れ、充電電流 1.5 mA / cm^2 (1 C 相当の電流値、1 C は電池容量を 1 時間で放電する電流値) で 4.2 V まで定電流充電し、放電電流 1.5 mA / cm^2 (1 C 相当の電流値) で 3.0 V まで定電流放電を行うサイクルを 500 回繰り返して行った。その後、雰囲気温度を 20 に戻して、充電電流 0.3 mA / cm^2 (0.2 C 相当の電流値) で 4.2 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 0.3 mA / cm^2 (0.2 C 相当の電流値) で 3.0 V まで定電流放電し、このときの放電容量をサイクル後の放電容量とした。このサイクル後の放電容量と初期放電容量とから、下記式に従い、放電容量回復率 (%) を求めた。

$$\text{放電容量回復率} (\%) = \left[(\text{サイクル後の放電容量}) / (\text{初期放電容量}) \right] \times 100$$

【0077】

2. 内部抵抗増加率の測定方法

上記放電容量回復率の測定方法において、サイクルを 500 回繰り返して行った後のリチウム二次電池の、20 における内部抵抗を、上記内部抵抗比の測定方法と同様にして測定し、この内部抵抗をサイクル後の内部抵抗とした。このサイクル後の内部抵抗と初期内部抵抗とから、下記式に従い、内部抵抗増加率 (%) を求めた。

$$\text{内部抵抗増加率} (\%) = \left[(\text{サイクル後の内部抵抗} - \text{初期内部抵抗}) / (\text{初期内部抵抗}) \right] \times 100$$

【0078】

【表 1】

	試料化合物A	試料化合物B	初期特性試験		サイクル特性試験 (35°C、500サイクル)	
	化合物No. (配合量)	化合物名 (配合量)	放電容量 比*1	内部抵抗 比*1	放電容量 回復率	内部抵抗 増加率
実施例1	No. 1 (1.0質量%)	なし	100	100	88	21
実施例2	No. 7 (1.0質量%)	なし	98	105	85	25
実施例3	No. 11 (1.0質量%)	なし	104	98	91	18
実施例4	No. 14 (1.0質量%)	なし	99	104	87	24
実施例5	No. 17 (1.0質量%)	なし	98	110	92	20
実施例6	No. 1 (1.0質量%)	No. 22 (0.05質量%)	100	102	92	19
実施例7	No. 14 (1.0質量%)	No. 22 (0.05質量%)	101	104	93	18

*1 実施例1の値を100とした時の相対値

【0079】

10

20

30

40

【表 2】

	試料化合物A (配合量)	初期特性試験		サイクル特性試験 (35℃、500サイクル)	
		放電容量比 * 2	内部抵抗 比* 2	放電容量 回復率	内部抵抗 増加率
比較例 1	比較化合物No. 1 (1.0質量%)	72	131	47	45
比較例 2	比較化合物No. 2 (1.0質量%)	68	135	45	68
比較例 3	比較化合物No. 3 (1.0質量%)	81	126	49	65
比較例 4	比較化合物No. 4 (1.0質量%)	71	131	56	54
比較例 5	比較化合物No. 5 (1.0質量%)	85	124	58	52
比較例 6	比較化合物No. 6 (1.0質量%)	85	127	66	42

* 2 実施例 1 の値を 100 とした時の相対値

【0080】

〔表 1〕に示す結果から明らかなように、1 - エチニルエチル基を分子内に有する非芳香族鎖状炭酸エステル化合物を添加した本発明の二次電池用非水電解液を用いた非水電解液二次電池は、内部抵抗及び放電容量の面で優れていることが確認できた。これに対し、〔表 2〕に示す結果から明らかなように、他の添加剤を添加した非水電解液を用いた非水電解液二次電池における内部抵抗及び放電容量は、本発明の二次電池用非水電解液を用いた非水電解液二次電池に比べると劣っていた。

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図 1】図 1 は、本発明の非水電解液二次電池のコイン型電池の構造の一例を概略的に示す縦断面図である。

【図 2】図 2 は、本発明の非水電解液二次電池の円筒型電池の基本構成を示す概略図である。

【図 3】図 3 は、本発明の非水電解液二次電池の円筒型電池の内部構造を断面として示す斜視図である。

【符号の説明】

【0082】

- 1 正極
- 1 a 正極集電体
- 2 負極
- 2 a 負極集電体
- 3 二次電池用非水電解液
- 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 コイン型の非水電解液二次電池
- 10' 円筒型の非水電解液二次電池
- 11 負極
- 12 負極集合体
- 13 正極
- 14 正極集合体

10

20

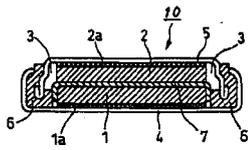
30

40

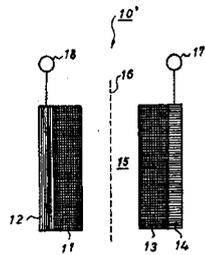
50

- 1 5 二次電池用非水電解液
- 1 6 セパレータ
- 1 7 正極端子
- 1 8 負極端子
- 1 9 負極板
- 2 0 負極リード
- 2 1 正極
- 2 2 正極リード
- 2 3 ケース
- 2 4 絶縁板
- 2 5 ガスケット
- 2 6 安全弁
- 2 7 PTC素子

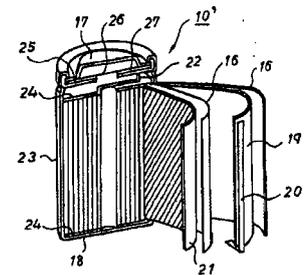
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (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 滝 敬之
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社A D E K A内
- (72)発明者 浅野 洋人
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社A D E K A内
- (72)発明者 小城戸 文彦
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社A D E K A内
- (72)発明者 渡辺 裕知
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社A D E K A内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ06 AK01 AK02 AK03 AK04 AK05 AL01 AL02 AL06
AL07 AL08 AL12 AL16 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ03
BJ12 HJ01 HJ02