

(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2007-123171

(P2007-123171A)

(43) 公開日 平成19年5月17日(2007.5.17)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
 HO 1 M 10/40 (2006.01) HO 1 M 10/40 A 5 HO 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 17 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-316706 (P2005-316706) (22) 出願日 平成17年10月31日 (2005.10.31)</p>	<p>(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 滝 敬之 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社 内 (72) 発明者 富田 敦郎 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社 内</p>
--	---

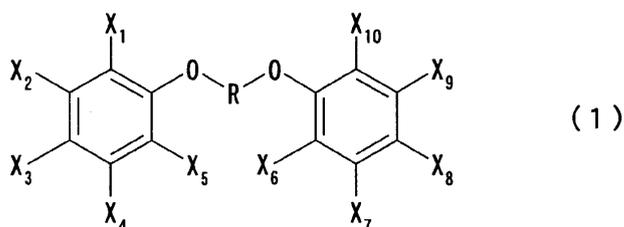
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液組成物及び該組成物を用いた非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性及び低温特性に優れた非水電解液二次電池が得られる非水電解液組成物を提供すること。

【解決手段】 有機溶媒に電解質塩を溶解させてなる非水電解液組成物において、該有機溶媒として下記一般式(1)で表されるグリコールエーテル化合物を用いる。



(式中、Rは炭素原子数2～6のアルキレン基であり、分岐又は環状になっていてもよく、酸素原子、窒素原子、珪素原子が結合していてもよい。また、X₁～X₁₀は各々独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数1～10のアルキルチオ基又はシリル基を示す。)

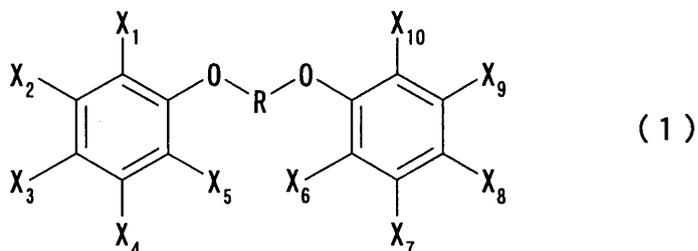
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機溶媒に電解質塩を溶解させてなる非水電解液組成物において、該有機溶媒が下記一般式(1)で表されるグリコールエーテル化合物を含有してなる有機溶媒であることを特徴とする非水電解液組成物。

【化 1】



10

(式中、Rは炭素原子数2～6のアルキレン基であり、分岐又は環状になっていてもよく、酸素原子、窒素原子、珪素原子が結合していてもよい。また、X₁～X₁₀は各々独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数1～10のアルキルチオ基又はシリル基を示す。)

【請求項 2】

20

上記一般式(1)において、Rがエチレン基であり、X₁～X₁₀が各々独立にフッ素原子又は水素原子である請求項1記載の非水電解液組成物。

【請求項 3】

上記一般式(1)において、X₁、X₃、X₈及びX₁₀がフッ素原子であり、X₂、X₄、X₅、X₆、X₇及びX₉が水素原子である請求項2記載の非水電解液組成物。

【請求項 4】

上記一般式(1)において、X₂、X₄、X₇及びX₉がフッ素原子であり、X₁、X₃、X₅、X₆、X₈及びX₁₀が水素原子である請求項2記載の非水電解液組成物。

【請求項 5】

上記一般式(1)において、X₁、X₅、X₆及びX₁₀がフッ素原子であり、X₂、X₃、X₄、X₇、X₈及びX₉が水素原子である請求項2記載の非水電解液組成物。

30

【請求項 6】

上記一般式(1)において、X₁、X₃、X₅、X₆、X₈及びX₁₀がフッ素原子であり、X₂、X₄、X₇及びX₉が水素原子である請求項2記載の非水電解液組成物。

【請求項 7】

上記一般式(1)において、Rがトリメチレン基であり、X₁～X₁₀が各々独立にフッ素原子又は水素原子である請求項1記載の非水電解液組成物。

【請求項 8】

上記一般式(1)において、X₂、X₄、X₇及びX₉がフッ素原子であり、X₁、X₃、X₅、X₆、X₈、及びX₁₀が水素原子である請求項7記載の非水電解液組成物。

40

【請求項 9】

上記一般式(1)において、X₁、X₃、X₈及びX₁₀がフッ素原子であり、X₂、X₄、X₅、X₆、X₇、及びX₉が水素原子である請求項7記載の非水電解液組成物。

【請求項 10】

上記有機溶媒が、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類及びジオキサソラン類からなる非水溶媒の群から選ばれた一種以上を含む請求項1～9の何れかに記載の非水電解液組成物。

【請求項 11】

上記有機溶媒が、環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物をそれぞれ少なくとも一種以上を含む請求項1～10の何れかに記載の非水電解液組成物。

50

【請求項 1 2】

上記電解質塩が、リチウムイオンと PF_6 、 BF_4 、 ClO_4 及び AsF_6 の中から選ばれたアニオンとから構成される無機塩並びにリチウムイオンと CF_3SO_3 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 又はこれらの誘導体とから構成される有機塩からなる群より選ばれる一種以上である請求項 1 ~ 7 の何れかに記載の非水電解液組成物。

【請求項 1 3】

上記一般式 (1) で表されるグリコールエーテル化合物を、電解質塩を有機溶媒に溶解した電解液 100 質量部に対して 0.5 質量部 ~ 60 質量部含有する請求項 1 ~ 12 の何れかに記載の非水電解液組成物。

【請求項 1 4】

電解液として請求項 1 ~ 13 の何れかに記載の非水電解液組成物を含む非水電解液二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の構造を有するグリコールエーテル化合物を含有する有機溶媒を用いた非水電解液組成物及び該組成物を用いた非水電解液二次電池を提供するものであり、該グリコールエーテル化合物を電解液に用いることで充放電の繰り返し時に電気容量や内部抵抗の変化率が小さく、かつ低温時の内部抵抗増加が小さいため、高い電気容量を維持するというサイクル特性及び低温特性に優れた非水電解液二次電池を提供するものである。

20

【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など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。

【0003】

しかし、非水電解液二次電池は、低温時ある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を示し、安定した電力供給源としての信頼性が不足していた。

【0004】

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、有機溶媒系電解質における有機溶媒にフルオロベンゼン化合物を使用することが提案されている（特許文献 1 及び特許文献 2 参照）が、サイクル特性は向上したものの、容量が低下する欠点があった。また、電解液にメトキシベンゼン化合物を添加することが提案されている（特許文献 3 及び特許文献 4 参照）が、高容量化は実現したものの、サイクル特性や低温特性は満足いくものではなかった。さらに、電解液用の溶媒として、特にグリコールエーテル類は、リチウムイオンに対して二座で配位するのでリチウム塩の電解液としては伝導度や安定性などの面で優れた特性を有している。しかしながら、二次電池の電解液にジメトキシエタンなどの一般のグリコールエーテルを使用した場合、負極表面での分解が起こりやすく、充電効率の悪化及び内部抵抗の上昇が大きくなる問題がある。そのため、二次電池においては、グリコールエーテルではなく、鎖状カーボネートと環状カーボネートとの混合溶媒の形で使用されているのが一般的である。

30

40

【0005】

【特許文献 1】特許 3354057 号公報

【特許文献 2】特許 3456650 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 17447 号公報

【特許文献 4】特開平 10 - 308236 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

従って、本発明の目的は、サイクル特性及び低温特性に優れた非水電解液二次電池が得られる非水電解液組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、鋭意研究した結果、非水電解液二次電池を製造するに際して、特定の構造を有するグリコールエーテル化合物を溶媒として含有させることにより、上記目的が達成されることを見出し本発明を完成した。

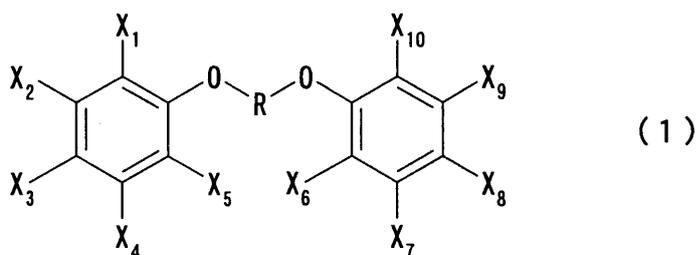
【0008】

すなわち、本発明は、有機溶媒に電解質塩を溶解させてなる非水電解液組成物において、該有機溶媒が下記一般式(1)で表されるグリコールエーテル化合物を含有してなる有機溶媒であることを特徴とする非水電解液組成物を提供するものである。

10

【0009】

【化1】



20

(式中、Rは炭素原子数2～6のアルキレン基であり、分岐又は環状になっていてもよく、酸素原子、窒素原子、珪素原子が結合していてもよい。また、X₁～X₁₀は各々独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数1～10のアルキルチオ基又はシリル基を示す。)

【発明の効果】

【0010】

本発明の非水電解液組成物によれば、サイクル特性及び低温特性に優れた非水電解液二次電池が得られる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下に本発明の非水電解液組成物及び該組成物を用いた非水電解液二次電池について詳述する。

上記一般式(1)において、Rで表される分岐又は環状になっていてもよい炭素原子数2～6のアルキレン基としては、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレンなどが挙げられ、これらは酸素原子、窒素原子、珪素原子が結合していてもよい。

また、X₁～X₁₀で表される炭素原子数1～10のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル2-エチル-ヘキシル、ノニル、デシルが挙げられ、炭素原子数1～10のアルコキシ基及び炭素原子数1～10のアルキルチオ基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル2-エチル-ヘキシル、ノニル、デシルなどから誘導されるアルコキシ基及びアルキルチオ基が挙げられる。

40

【0012】

上記一般式(1)で表されるグリコールエーテル化合物としては、上記一般式(1)において、「Rがエチレン基であり、X₁～X₁₀が各々独立にフッ素原子又は水素原子である化合物」、「Rがトリメチレン基であり、X₁～X₁₀が各々独立にフッ素原子又は水素原子である化合物」などが好ましい。

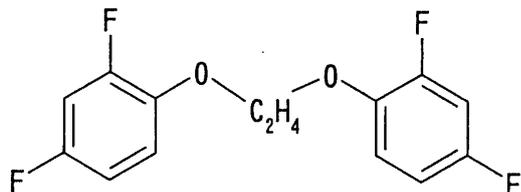
50

上記一般式(1)で表される好ましいグリコールエーテル化合物としては、より具体的には、以下の化合物No. 1~No. 7などが挙げられる。ただし、本発明は以下の例示によりなんら制限されるものではない。

【0013】

【化2】

化合物No. 1

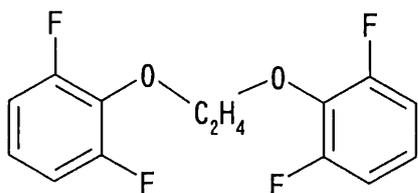


10

【0014】

【化3】

化合物No. 2

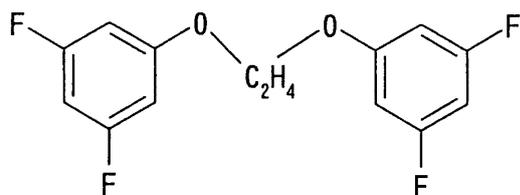


20

【0015】

【化4】

化合物No. 3

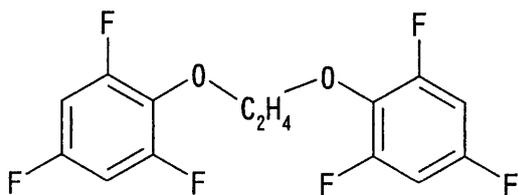


30

【0016】

【化5】

化合物No. 4

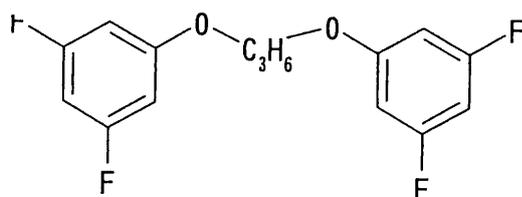


40

【0017】

【化6】

化合物No. 5

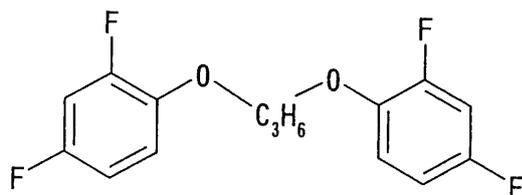


【0018】

10

【化7】

化合物No. 6

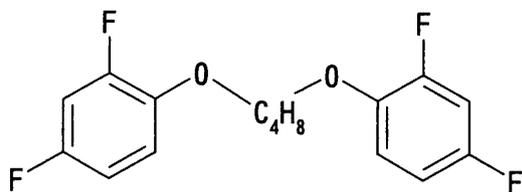


【0019】

20

【化8】

化合物No. 7



【0020】

30

本発明で用いられる上記一般式(1)で表されるグリコールエーテル化合物は、例えば、ジフルオロフェノールなどにジプロモアルキレンをアルカリの存在下で反応させて(Williamson合成)グリコールエーテルを得た後、酢酸エチル、ヘキサン、ジエチルエーテルなどの溶媒や水を用いて洗浄し、精製することで目的物が得られる。

上記一般式(1)で表されるグリコールエーテル化合物は、非水電解液の有機溶媒として使用することができ、安定性に優れ二次電池に使用した場合、内部抵抗の上昇が起こりにくく、電池のサイクル特性が向上し、寿命が延びるといった利点がある。

【0021】

上記一般式(1)で表されるグリコールエーテル化合物は、単独で非水電解液の有機溶媒として用いることができるが、好ましくは一種又は二種以上の他の溶媒(例えば、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類及びジオキソラン類などの非水溶媒)との組み合わせにより非水電解液用の有機溶媒として用いられる。特に、鎖状カーボネート化合物及び環状カーボネート化合物をそれぞれ少なくとも一種以上を含有させることが好ましく、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、電解液の粘度、得られる電池の電気容量・出力などのバランスのとれた電解液が提供できる。

40

【0022】

上記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などが挙げられる。また、上記環状カーボネート化合物と

50

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）、ビニレンカーボネート（VC）、1,2-ブチレンカーボネート、イソブチレンカーボネートなどが挙げられる。

【0023】

また、上記その他の有機溶媒としては、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -バレロラクトンなどの環状エステル化合物、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などのスルホン又はスルホキシド化合物、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などのアミド化合物などが挙げられる。

【0024】

さらに、上記その他の有機溶媒として、低粘度で低温での電解液の性能を高くすることができる鎖状又は環状エーテル化合物を用いても良い。かか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）エーテルなどが挙げられる。

さらに、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などの鎖状エステル化合物を用いることができ、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。

【0025】

上記一般式（1）で表されるグリコールエーテル化合物の含有量は、全有機溶媒中、好ましくは0.5～60体積％であり、特に好ましくは1～50体積％である。また必要に応じて配合される、上記一般式（1）で表されるグリコールエーテル化合物以外の有機溶媒の配合量は、全有機溶媒中0～99体積％であるのが好ましい。

また、上記一般式（1）で表されるグリコールエーテル化合物の含有量は、電解質塩を有機溶媒に溶解した電解液100質量部に対して、0.5～60質量部であるのが好ましい。

【0026】

本発明の非水電解液組成物には、一層優れたサイクル特性を付与するために一般に知られている添加剤を添加させてもよい。

【0027】

また、本発明の非水電解液組成物には、難燃性を付与するために、難燃剤としてハロゲン系、リン系、その他の難燃剤を適宜添加することができる。該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などのリン酸エステル類、ポリリン酸メラミン塩、ポリリン酸アンモニウム塩、ポリリン酸エチレンジアミン塩、ポリリン酸ヘキサメチレンジアミン塩、ポリリン酸ピペラジン塩などが挙げられる。

【0028】

上記リン系難燃剤などの難燃剤の使用量は、非水電解液組成物を構成する全有機溶媒100質量部に対して5～100質量部が好ましく、10～50質量部が特に好ましい。5質量部未満では十分な難燃化効果が得られない。

【0029】

また、本発明の非水電解液組成物における電解質塩としては、従来公知の電解質を用いることができ、例えばLiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiSbF₆、LiSiF₅、LiAlF₄、LiSCN、LiClO₄、LiCl、LiF、LiBr、LiI、LiAlF₄、LiAlCl₄、NaClO₄、NaBF₄、NaIなどが挙げられ、これらの中

10

20

30

40

50

でも、無機塩である LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 及び LiAsF_6 並びに有機塩である LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及びこれらの誘導体からなる群より選ばれる一種以上が電気特性に優れるので好ましい。

【0030】

上記電解質塩は、非水電解液組成物中の濃度が、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、前記有機溶媒に溶解することが好ましい。該非水電解液組成物中の電解質塩の濃度が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、電解液の安定性を損なう恐れがある。

【0031】

本発明の非水電解液二次電池は、非水電解液として、本発明の非水電解液組成物を用いたものであり、電極材料やセパレータなどの非水電解液以外の材料は、特に制限されるものではなく、従来、非水電解液二次電池に用いられている種々の材料をそのまま使用することができる。

【0032】

上記電極材料としては、正極及び負極がある。上記正極としては、正極活物質と結着剤と導電材とを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を使用することができる。該正極活物質としては、 TiS_2 、 TiS_3 、 MoS_3 、 FeS_2 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ 、 LiV_2O_3 、 V_2O_5 などが挙げられる。なお、該正極活物質の例示におけるXは0～1の数を示す。これら正極活物質のうち、リチウムと遷移金属の複合酸化物が好ましく、その具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiV_2O_3 などが挙げられる。正極活物質の結着剤としては、例えば、ポリフッ化ピリデン、ポリテトラフルオロエチレン、EPDM、SBR、NBR、フッ素ゴムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0033】

上記正極の導電材としては、黒鉛の微粒子、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、ニードルコークスなどの無定形炭素の微粒子などが使用されるが、これらに限定されるものではない。スラリー化に用いられる溶媒としては、通常は上記結着剤を溶解する有機溶剤が使用され、具体例としては、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などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、水に分散剤、増粘剤などを加えてSBRなどのラテックスで活物質をスラリー化する場合もある。

【0034】

上記負極としては、通常、負極活物質と結着剤とを溶媒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。該負極活物質としては、リチウム、リチウム合金、スズ化合物などの無機化合物、炭素質材料、導電性ポリマーなどが挙げられるが、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、黒鉛、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・結晶セルロース樹脂の炭化物など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系炭素繊維などが挙げられる。また、負極に用いる上記結着剤及び上記溶媒としては、それぞれ、上記正極に用いることができる結着剤及び溶媒として例示したものをを用いることができる。

【0035】

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

10

20

30

40

50

【0036】

本発明の非水電解液二次電池では正極と負極の間にセパレータを用いるが、該セパレータとしては、非水電解液二次電池に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、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などのポリエーテル類、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロースなど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など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などが挙げられる。また、これらのフィルムは、単独で用いてもよいし、複数のフィルムを重ね合わせた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。これらの微多孔フィルムの中で、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。

10

【0037】

セパレータとして用いられる上記フィルムは、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、上記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、該溶剤を抽出除去して多孔化する「相分離法」、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、結晶を一方方向に配列させ、さらに延伸によって結晶間に間隙を形成して多孔化をはかる「延伸法」などが挙げられ、用いられる高分子フィルムによって適宜選択される。

20

【0038】

本発明の非水電解液組成物、上記電極材料及び上記セパレータには、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を添加してもよい。

【0039】

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]などが挙げられる。

30

40

【0040】

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)]

50

- 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)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などが挙げられる。

10

【0041】

20

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。

【0042】

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、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、ビス(1 - オクトキシ - 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,

30

40

50

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) アミノウンデカンなどが挙げられる。

【0043】

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、扁平型(ボタン型)、円筒型、角型など、種々の形状の電池とすることができる。本発明の非水電解液二次電池の代表例としては、リチウム又はリチウム合金又はリチウムイオンを吸蔵・脱離し得る物質を負極活物質とするリチウム二次電池などが挙げられるが、これに限定されず、本発明の効果を損なわない範囲において適宜その構成を変更したものも採用することができる。図1に、コイン型電池とした本発明の非水電解液二次電池の内部構造の一例の概略を、図2に、本発明の非水電解液二次電池の円筒型電池の基本構成の概略を、図3に、該円筒型電池の内部構造の一例の概略を、それぞれ示した。

10

【0044】

図1に示すコイン型電池10において、1は正極、1aは正極集電体、2は負極、2aは負極集電体、3は電解液、4は正極ケース、5は負極ケース、6はガスケット、7はセパレータである。また、図2及び図3に示す円筒型電池10'において、11は負極、12は負極集電体、13は正極、14は正極集電体、15は電解液、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、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。

本発明の非水電解液二次電池には、必要に応じて、非水電解液二次電池に通常用いられる上記以外の構成材料を使用することができる。

20

【実施例】

【0045】

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

【0046】

(製造例1)

エチレングリコール - ビス - 2, 4 - ジフルオロフェニルエーテル(化合物No. 1)の合成

500mlの4ツ口フラスコに、2, 4 - ジフルオロフェノール57.2g(0.44mol)と K_2CO_3 を66.2g(0.48mol)と溶媒としてN - ジメチルアセトアミド(DMAc)120gを仕込み、80℃にてエチレンプロマイド37.8g(0.20mol)を30分で滴下した。その後、塩が析出しスラリー濃度が高くなるため、100℃まで昇温した。N - ジメチルアセトアミド(DMAc)30gを追加し、120℃にて2時間反応後、室温(25℃)にて酢酸エチル120g、ヘキサン60g及び水300gを加え攪拌後分離した。さらに水200gにて洗浄した。2N水酸化ナトリウム30mlにて2回洗浄し、残存するフェノールを除き、さらに水30gにて3回洗浄した。油層を脱溶媒し、メタノール45gにて再結晶を行った。得られた目的物は、白色結晶であり、収量は18g、収率は30%、GC純度は100%であった。

30

【0047】

IR及びNMRによる分析結果を以下に示す。

IR(cm^{-1}): 800 cm^{-1} 、839 cm^{-1} 、1493 cm^{-1} (ベンゼン)、1214 cm^{-1} 、1519 cm^{-1} (フェニルエーテル)

H^1 - NMR($CDCl_3$ 、ppm): 2.24(q: 2H)、4.11(t: 4H)、6.44(m: 6H)

40

【0048】

(製造例2)

1, 3 - ビス - 3, 5 - ジフルオロフェノキシプロパン(化合物No. 5)の合成

50mlの4ツ口フラスコに、3, 5 - ジフルオロフェノール19.1g(0.147mol)と K_2CO_3 を20.3g(0.147mol)と溶媒としてN - ジメチルアセ

50

トアミド (DMAc) 44 g を仕込み、50 にて 1, 3 - ジブロモプロパン 13.6 g (0.061 mol) を 1 時間で滴下した。該滴下により塩が析出しスラリー濃度が高くなった。さらに 70 にて 1 時間反応し、室温 (25) にて酢酸エチル 30 g、ヘキサン 15 g 及び水 45 g を加え分離した。2 N 水酸化ナトリウム 10 ml にて 2 回洗浄し、残存するフェノールを除き、さらに水 10 g にて 3 回洗浄した。油層を脱溶媒し、メタノール 30 g にて再結晶を行った。得られた目的物の収量は 13.6 g、収率は 57%、GC 純度は 100% であった。

【0049】

IR 及び NMR による分析結果を以下に示す。

IR (cm⁻¹) : 832 cm⁻¹、841 cm⁻¹、1054 cm⁻¹、1470 cm⁻¹ (ベンゼン)、1153 cm⁻¹、1620 cm⁻¹ (フェニルエーテル)

¹H - NMR (CDCl₃, ppm) : 4.38 (t : 4H)、6.79 (d : 2H)、6.87 (d : 2H)、7.03 (d : 2H)

【0050】

(実施例 1)

以下の手順でリチウム二次電池を作製した。

【0051】

(正極の作製)

正極活物質 LiCoO₂ 85 質量部、導電剤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とした。このスラリーをアルミニウム製の正極集電体両面に塗布し、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、電流取り出し用のリードタブ溶接部となる部分の電極合剤を掻き取ることでシート状正極を作製した。

【0052】

(負極の作製)

炭素材料粉末 92.5 質量部に PVDF 7.5 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とした。このスラリーを銅製の負極集電体両面に塗布し、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、電流取り出し用のリードタブ溶接部となる部分の電極合剤を掻き取ることでシート状負極を作製した。

【0053】

(非水電解液組成物の調製)

表 1 及び表 2 に示す配合 (体積%) の混合有機溶媒に、LiPF₆ を 1.0 モル / リットルの濃度で溶解して非水電解液組成物とした。尚、EC はエチレンカーボネート、EMC はエチルメチルカーボネート、DMC はジメチルカーボネート、DEC はジエチルカーボネート、DME はジメトキシエタンを示す。

【0054】

(リチウム二次電池の組み立て)

以上で得られたシート状正極及びシート状負極を、厚さ 25 μm の微多孔ポリエチレン製のフィルムを介した状態で巻回させて、巻回型電極体を形成した。得られた巻回型電極体をケースの内部に挿入し、ケース内に保持した。このとき、シート状正極及びシート状負極のリードタブ溶接部に一端が溶接された集電リードを、ケースの正極端子あるいは負極端子に接合した。その後、非水電解液組成物を、巻回型電極体が保持されたケース内に注入し、ケースを密閉、封止した。以上の手順により、18 mm、軸方向の長さ 65 mm の円筒型リチウム二次電池を作製した。

【0055】

作製したリチウム二次電池の特性 (初期出力、500 サイクル後出力及び 500 サイクル後放電容量維持率) を、以下の測定方法により測定した。これらの測定は、20 及び 30 それぞれにおいて行った。それらの結果を表 1 及び表 2 に示す。但し、初期出力

は、比較例 1 - 1 における測定値を 100 として示した。

【0056】

(初期出力測定方法)

まず、室温にて充電を一定電流で行い、電池の充電状態 SOC (State of Charge) を 60% に調製した。そして、電池の作動電圧範囲を 4.1 V から 3 V の範囲とし、電池の放電電流を変化させ、それぞれ 10 秒間の放電を行い、10 秒目の電流 - 電圧線を求め、下限電圧の 3 V となる電流値に下限電圧 3 V を掛けて出力特性の値を算出した。

【0057】

(500 サイクル後出力測定方法)

リチウム二次電池を、雰囲気温度 60 の恒温槽内に入れ、充電電流 2.2 mA / cm² で 4.1 V まで定電流充電し、放電電流 2.2 mA / cm² で 3 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。このリチウム二次電池について、上記 (初期出力測定方法) に従って、出力特性の値を算出した。

10

【0058】

(500 サイクル後放電容量維持率測定方法)

まず、充電電流 0.25 mA / cm² で 4.1 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 0.33 mA / cm² で 3.0 V まで定電流放電を行った。次に、充電電流 1.1 mA / cm² で 4.1 V まで定電流定電圧充電、放電電流 1.1 mA / cm² で 3.0 V まで定電流放電を 4 回行った後、充電電流 1.1 mA / cm² で 4.1 V まで定電流定電圧充電、放電電流 0.33 mA / cm² で 3.0 V まで定電流放電し、この時の放電容量を電池初期容量とした。なお、この電池初期容量の測定は 20 の雰囲気で行った。

20

リチウム二次電池を、雰囲気温度 60 の恒温槽内に入れ、充電電流 2.2 mA / cm² で 4.1 V まで定電流充電し、放電電流 2.2 mA / cm² で 3 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、雰囲気温度を測定温度 (20 又は -30) にし、充電電流 1.1 mA / cm² で 4.1 V まで定電流定電圧充電、放電電流 0.33 mA / cm² で 3.0 V まで定電流放電し、このときの放電容量と電池初期容量との比を 500 サイクル後放電容量維持率 (%) とした。

【0059】

【表 1】

		実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	
配 合 (体 積 %)	化合物No. 1 ビスジフルオロフェニキエタン	50	—	—	—	
	化合物No. 5 ビスジフルオロフェニキプロパン	—	50	30	5	
	(環状カボネト) EC	30	30	30	30	
	(鎖状カボネト) EMC	—	—	40	35	
	(鎖状カボネト) DMC	20	20	—	—	
	(鎖状カボネト) DEC	—	—	—	30	
測 定 結 果	20℃	初期出力	105.1	104.3	102.8	100.8
		500サイクル後出力	87.6	84.5	83.9	82.8
		500サイクル後 放電容量維持率(%)	85.7	86.0	82.4	82.9
	-30℃	初期出力	103.9	104.4	103.3	105.8
		500サイクル後出力	89.0	88.5	85.3	86.7
		500サイクル後 放電容量維持率(%)	83.5	84.7	83.8	84.0

10

20

【 0 0 6 0 】

30

【表 2】

		比較例 1-1	比較例 1-2	比較施 1-3	比較例 1-4	
配 合 体 積 %	化合物No. 1 ビス(フッ素)フェニキタン	—	—	—	—	
	化合物No. 5 ビス(フッ素)フェニキプロパン	—	—	—	—	
	2,4-ジ(フッ素)アノール	—	—	—	5	
	(環状カーボネート) EC	30	50	50	30	
	(鎖状カーボネート) EMC	—	50	—	35	
	(鎖状カーボネート) DEC	70	—	—	30	
	(グリコールエーテル) DME	—	—	50	—	
測 定 結 果	20℃	初期出力	100.0	98.5	97.7	100.0
		500 サイクル後出力	75.0	78.3	72.1	76.8
		500 サイクル後 放電容量維持率(%)	69.1	73.3	71.9	78.4
	-30℃	初期出力	100.0	101.5	94.0	99.5
		500 サイクル後出力	81.6	79.6	75.9	81.5
		500 サイクル後 放電容量維持率(%)	75.5	78.5	73.7	78.0

【図面の簡単な説明】

【0061】

【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内部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の一例を断面として示す斜視図である。

【符号の説明】

【0062】

- 1 正極
- 1 a 正極集電体
- 2 負極
- 2 a 負極集電体
- 3 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

20

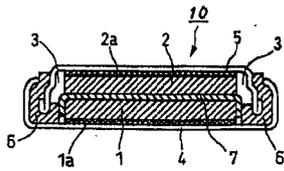
30

40

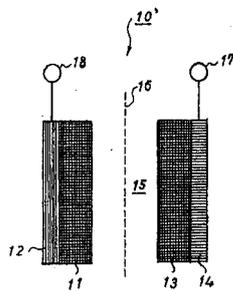
50

- 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
- 15 電解液
- 16 セパレータ
- 17 正極端子
- 18 負極端子
- 19 負極板
- 20 負極リード
- 21 正極
- 22 正極リード
- 23 ケース
- 24 絶縁板
- 25 ガスケット
- 26 安全弁
- 27 PTC素子

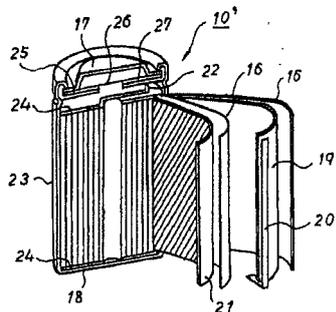
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK02 AK03 AK05 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12
AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ03 BJ04 BJ14 CJ08 DJ15 EJ04
EJ12 EJ14 HJ01