

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5222538号
(P5222538)

(45) 発行日 平成25年6月26日(2013.6.26)

(24) 登録日 平成25年3月15日(2013.3.15)

(51) Int.Cl. F I
 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 6/16 (2006.01) HO 1 M 6/16 A

請求項の数 6 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2007-304108 (P2007-304108)	(73) 特許権者	000004260 株式会社デンソー 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(22) 出願日	平成19年11月26日(2007.11.26)	(73) 特許権者	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
(65) 公開番号	特開2009-4352 (P2009-4352A)	(74) 代理人	100076532 弁理士 羽鳥 修
(43) 公開日	平成21年1月8日(2009.1.8)	(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
審査請求日	平成22年2月1日(2010.2.1)	(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
(31) 優先権主張番号	特願2007-135825 (P2007-135825)		
(32) 優先日	平成19年5月22日(2007.5.22)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

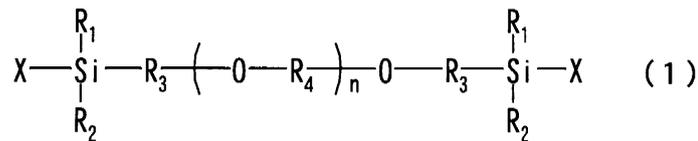
(54) 【発明の名称】 非水電解液及び該電解液を用いた非水電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

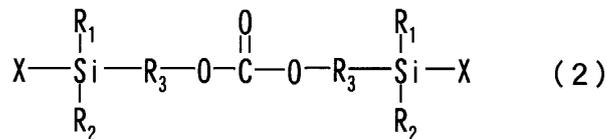
【請求項1】

電解質塩を有機溶媒に溶解した非水電解液において、下記一般式(1)、(2)、(3)、及び(4)で表されるケイ素化合物の中から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする非水電解液。

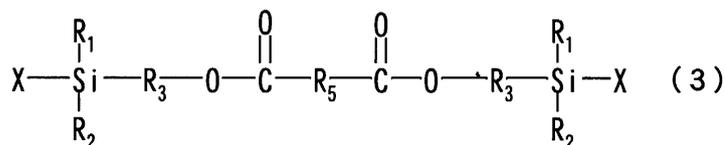
【化1】



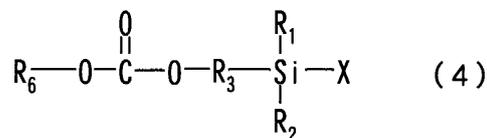
【化2】



【化 3】



【化 4】



10

(式中、 R_1 及び R_2 は、各々独立に、炭素原子数1～8のアルキル基を示し、 R_3 及び R_4 は、各々独立に、炭素原子数2～8のアルキレン基を示し、 R_5 は、炭素原子数1～8のアルキレン基、炭素原子数2～8のアルケニレン基、炭素原子数2～8のアルキニレン基若しくは直接結合を示し、 R_6 は、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、又は炭素原子数2～8のアルキニル基を示す。 X は、フルオロ基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、炭素原子数2～8のアルケニルオキシ基、炭素原子数2～8のアシロキシ基、炭素原子数1～8のスルホニル基、イソシアニル基、イソチアニル基若しくはシアノ基を示す。 n は0～2の整数を示す。)

20

【請求項 2】

上記一般式(1)、(2)、(3)、及び/又は(4)で表わされるケイ素化合物の含有量が、非水電解液に対して0.05～20質量%であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

【請求項 3】

さらに不飽和基を有する環状カーボネート化合物、不飽和基を有する鎖状カーボネート化合物、若しくは不飽和ジエステルを含有することを特徴とする請求項1又は2記載の非水電解液。

【請求項 4】

上記不飽和基を有する環状カーボネート化合物、不飽和基を有する鎖状カーボネート化合物、若しくは不飽和ジエステルの含有量が、非水電解液に対して0.005～10質量%であることを特徴とする請求項3記載の非水電解液。

30

【請求項 5】

上記不飽和基を有する環状カーボネート化合物、不飽和基を有する鎖状カーボネート化合物、若しくは不飽和ジエステルが、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジプロパギルカーボネート、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、アセチレンジカルボン酸ジメチル、又はアセチレンジカルボン酸ジエチルの何れかである請求項3又は4記載の非水電解液。

【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。

40

【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ケイ素化合物を含有する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関し、さらに詳しくは、該ケイ素化合物を電解液に用いることで、電池に配した時に、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、長期使用若しくは高温保存において小さな内部抵抗と高い電気容量とを維持することができる非水電解液、及び該非水電解液を用いた非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】

50

【0002】

近年の携帯用パソコン、ハンディビデオカメラ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。

【0003】

しかし、非水電解液二次電池は、高温保存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。

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、リチウムを負極として使用する二次電池において、特許文献1には1,3-プロパンスルトンを含む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む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む電解液が提案されている。

10

また、炭素材料を負極として使用する二次電池において、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む電解液が提案されており、結晶度の高い黒鉛系負極を使用する二次電池において、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む電解液が提案されている。

【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とを含む電解液は、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、ポリアセン等の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、負極の表面を皮膜上で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)を形成するためであり、該皮膜が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ることに由来し、初期の不可逆容量の低下等が改善される。

20

そのため特にビニレンカーボネート等は電解液添加剤として広く使用されている。

しかし、その効果は十分なものではなかった。すなわち、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等とから形成される被膜は、Liが透過しにくいので内部抵抗を下げる効果は小さく、また耐久性が低いために、電池の長期使用中や高温の環境下では分解してしまい、皮膜分解後は再び負極表面が露出してしまうために電池の長期使用中や高温の環境下では電池の劣化が起こるといった弱点があった。

30

この弱点を補おうとして電解液中に過剰に添加した場合は、生成した皮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の電解液への添加は、電池の長期特性や高温特性を根本的に解決することに繋がるものではなかった。

【0005】

40

一方、特許文献7にはシラン化合物を電解液に添加することで電解液の高温安定性を向上させることが提案されており、特許文献8、特許文献9及び特許文献10には、シラン化合物を電解液に添加することで、内部抵抗の変化率が小さく、かつ内部抵抗増加が小さいために、高い電気容量を維持することができる電池が提案されている。しかしながら、その効果はまだ満足のいくものではなかった。

【0006】

【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

50

- 【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2001 - 307772号公報
 【特許文献8】特開2002 - 134169号公報
 【特許文献9】特開2004 - 087459号公報
 【特許文献10】特開2004 - 039510号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の目的は、長期使用若しくは高温保存において、小さな内部抵抗と高い電気容量を維持することができる電池を提供できる非水電解液、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。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、電解質塩を有機溶媒に溶解した非水電解液において、特定の構造を有するケイ素化合物を含有させることにより、上記目的を達成しえることを知見した。

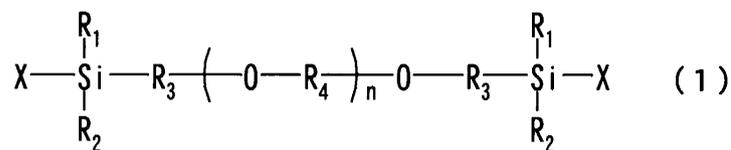
【0009】

即ち、本発明は、上記知見に基づきなされたもので、電解質塩を有機溶媒に溶解した非水電解液において、下記一般式(1)、(2)、(3)、及び(4)で表されるケイ素化合物の中から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする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。

20

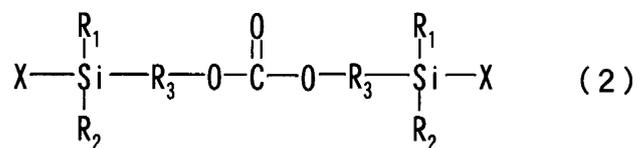
【0010】

【化1】



【0011】

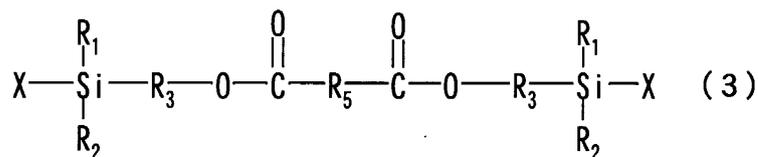
【化2】



30

【0012】

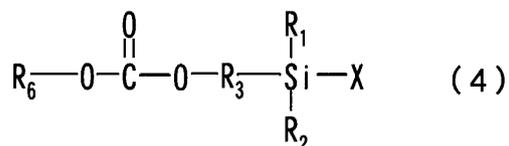
【化3】



40

【0013】

【化4】



50

(式中、 R_1 及び R_2 は、各々独立に、炭素原子数1～8のアルキル基を示し、 R_3 及び R_4 は、各々独立に、炭素原子数2～8のアルキレン基を示し、 R_5 は、炭素原子数1～8のアルキレン基、炭素原子数2～8のアルケニレン基、炭素原子数2～8のアルキニレン基若しくは直接結合を示し、 R_6 は、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、又は炭素原子数2～8のアルキニル基を示す。 X は、フルオロ基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、炭素原子数2～8のアルケニルオキシ基、炭素原子数2～8のアシロキシ基、炭素原子数1～8のスルホニル基、イソシアニル基、イソチアニル基若しくはシアノ基を示す。 n は0～2の整数を示す。)

【0014】

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ものである。

10

【発明の効果】

【0015】

本発明の非水電解液は、該非水電解液に特定のケイ素化合物を添加することによって、電極の表面状態を理想的な状態にすることができる。即ち、該ケイ素化合物が表面処理剤として機能することによって、電極表面の耐久性や耐熱性を向上させ、また電極表面のLi伝導性を改善させることができる。

それによって、従来の非水電解液では決して得ることができなかつた優れた耐久性を有する非水電解液二次電池、即ち、長期使用及び高温保存において小さい内部抵抗と高い電気容量を長く維持することができる非水電解液二次電池を提供することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下に本発明の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詳述する。

【0017】

本発明の非水電解液は、電解質塩を有機溶媒に溶解した非水電解液において、下記一般式(1)、(2)、(3)、及び(4)で表されるケイ素化合物の中から選ばれる少なくとも1種以上を含有する。

【0018】

本発明の非水電解液に使用される上記一般式(1)～(4)で表わされるケイ素化合物において、 R_1 及び R_2 で示される炭素原子数1～8のアルキル基としては、例えば、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、トリフルオロメチル、テトラフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル、2,2,2-トリフルオロエチル等が挙げられる。 R_3 及び R_4 で示される炭素原子数2～8のアルキレン基としては、例えば、エチレン、トリメチレン、メチルエチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ジフルオロチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロトリメチレンメチレン等が挙げられる。 R_5 で示される炭素原子数1～8のアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、メチルエチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ジフルオロチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロトリメチレンメチレン等が挙げられ、炭素原子数2～8のアルケニレン基としては、例えば、ビニレン、プロピニレン、ブテニレン、ペンテニレン等が挙げられる。炭素原子数2～8のアルキニレン基としては、例えば、エチニレン、プロピニレン、ブチニレン、ペンチニレン等が挙げられる。 R_6 で示される炭素原子数1～8のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル等が挙げられ、炭素原子数2～8のアルケニル基としては、例えば、ビニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、オクタジエニル等が挙げられ、炭素原子数2～8のアルキニル基としては、例えば、エチニル、プロパルギル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、ヘプチニル、オクチニル等が挙げられる。

30

40

50

【 0 0 1 9 】

Xで示される炭素原子数1～8のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、第二ブトキシ、第三ブトキシ、ペントキシ、ヘキシロキシ、ヘプトキシ、オクチロキシ、2-エチル-ヘキシロキシ、2,2,2-トリフルオロエトキシ等が挙げられ、炭素原子数2～8のアルケニルオキシ基としては、例えば、ビニロキシ、アリロキシ、1-プロペロキシ、イソプロペロキシ等が挙げられ、炭素原子数2～8のアシロキシ基としては、例えば、アセトキシ、プロピオニロキシ、トリフルオロアセトキシ、ジフルオロアセトキシ等が挙げられ、炭素原子数1～8のスルホネート基としては、例えば、メタンスルホネート、エタンスルホネート、プロパンスルホネート、ブタンスルホネート、ペンタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、ヘプタンスルホネート、オクタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ヘキサフルオロプロパンスルホネート、パーフルオロブタンスルホネート、パーフルオロペンタンスルホネート、パーフルオロヘキサンスルホネート、パーフルオロヘプタンスルホネート、パーフルオロオクタンスルホネート等が挙げられる。

10

【 0 0 2 0 】

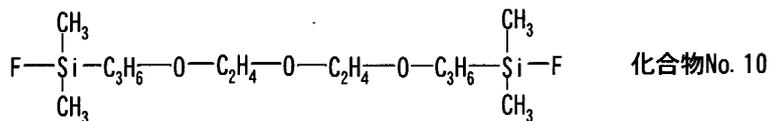
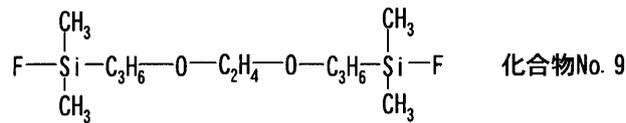
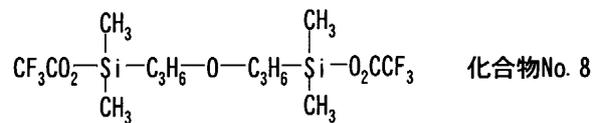
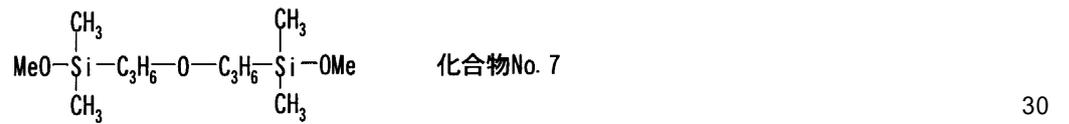
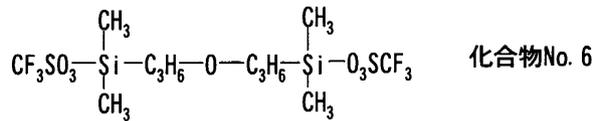
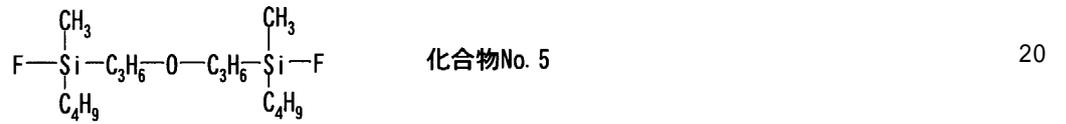
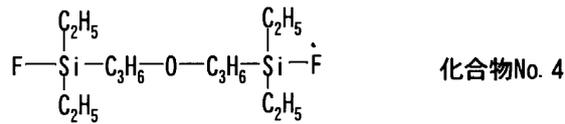
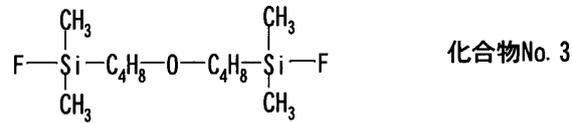
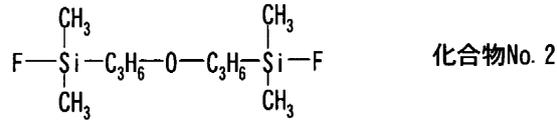
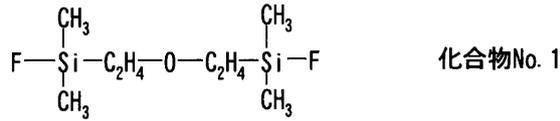
上記一般式(1)～(4)で表されるケイ素化合物としては、下記の化合物No.1～No.37等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

尚、下記の化合物No.1～No.10は、上記一般式(1)で表されるケイ素化合物に該当し、化合物No.11～No.18は、上記一般式(2)で表されるケイ素化合物に該当し、化合物No.19～No.30は、上記一般式(3)で表されるケイ素化合物に該当し、化合物No.31～No.37は、上記一般式(4)で表されるケイ素化合物に該当する。

20

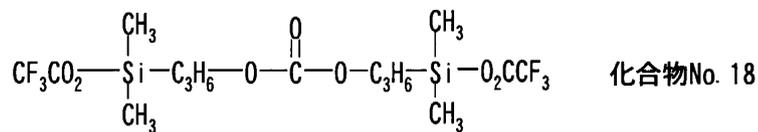
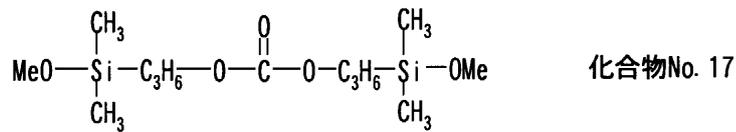
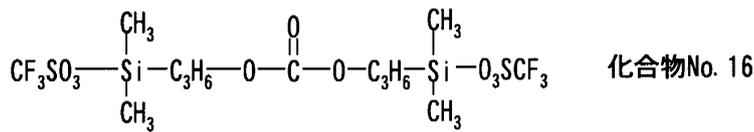
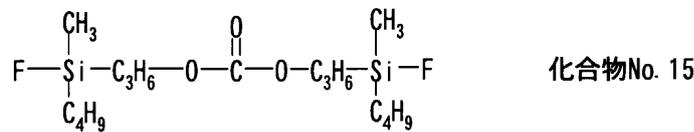
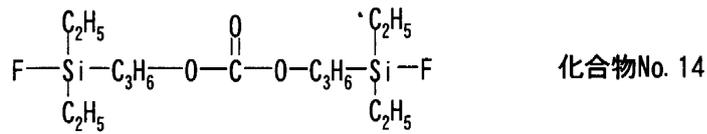
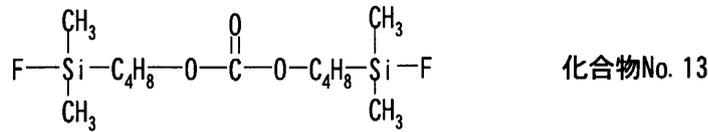
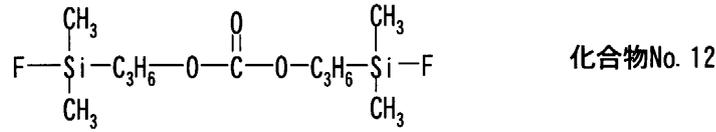
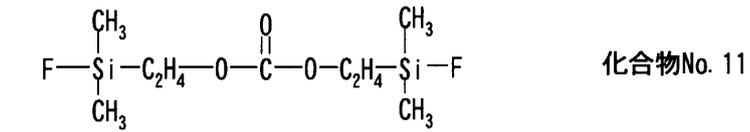
【 0 0 2 1 】

【化5】



【0022】

【化6】



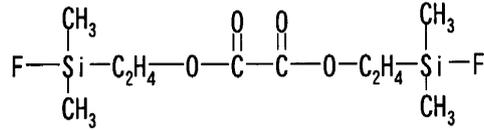
【0023】

10

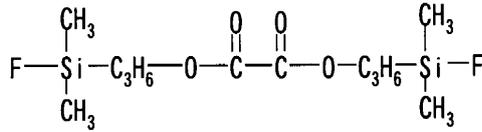
20

30

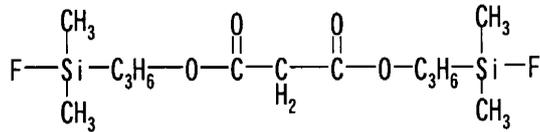
【化7】



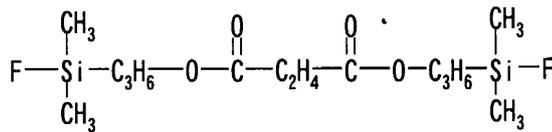
化合物No. 19



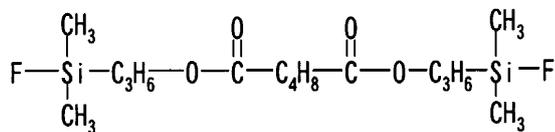
化合物No. 20



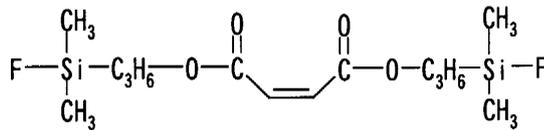
化合物No. 21



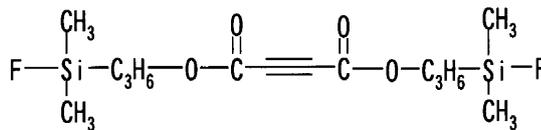
化合物No. 22



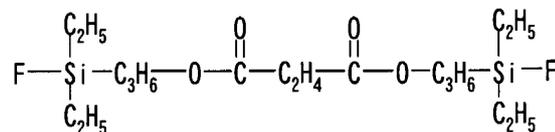
化合物No. 23



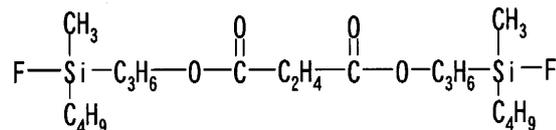
化合物No. 24



化合物No. 25



化合物No. 26



化合物No. 27

10

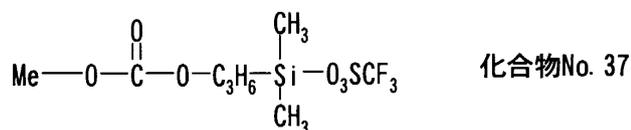
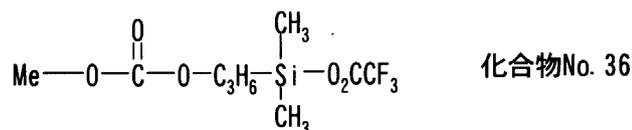
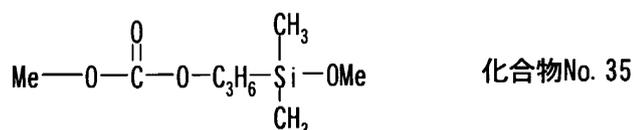
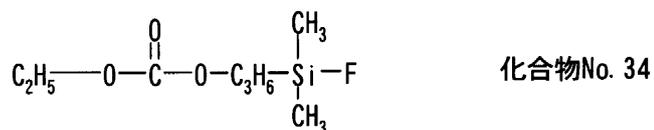
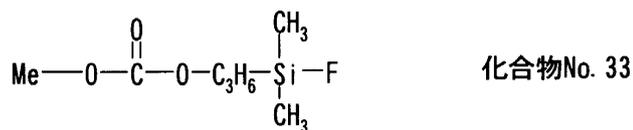
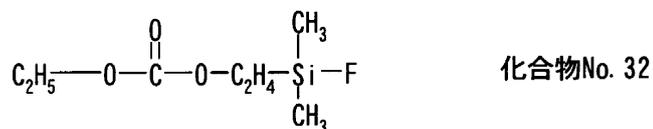
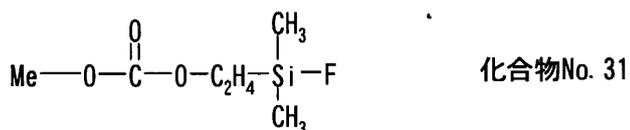
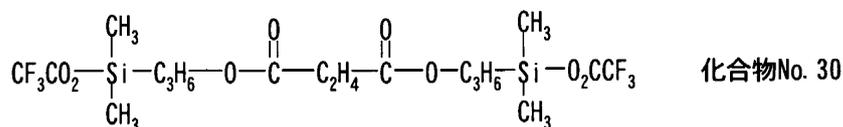
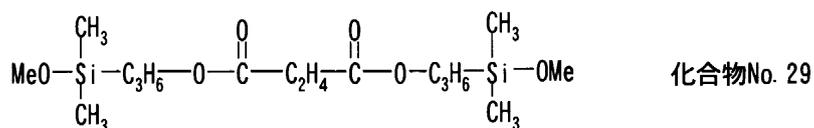
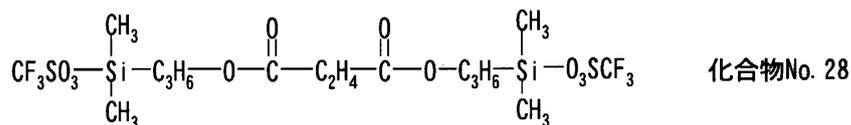
20

30

40

【0024】

【化 8】



【 0 0 2 5 】

本発明の非水電解液において、上記一般式(1)、(2)、(3)、及び/又は(4)

10

20

30

40

50

で表されるケイ素化合物の含有量は、非水電解液に対して0.05~20質量%が望ましく、特に0.05~10質量%が望ましく、0.1~5質量%が最も望ましい。0.05質量%未満ではその効果が認められ難く、また、20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。

【0026】

本発明の非水電解液には、さらに必要に応じて不飽和基を有する環状カーボネート化合物、不飽和基を有する鎖状カーボネート化合物、若しくは不飽和ジエステルも添加することができる。

これらの不飽和基を有する環状カーボネート化合物、不飽和基を有する鎖状カーボネート化合物、若しくは不飽和ジエステルは、非水電解液の還元分解を抑制するために負極の表面に安定な皮膜を形成するために添加される。

【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(VC)、ビニルエチレンカーボネート(VEC)、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、これらの中でもビニレンカーボネート(VC)若しくはビニルエチレンカーボネート(VEC)が好ましい。

また、上記不飽和基を有する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、ジ-3-ブチニルカーボネート、ジ-4-ペンチニルカーボネート、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、プロパルギルプロピルカーボネート、アリルプロパルギルカーボネート、1,4-(2-ブチニレニル)ジアリルジカーボネート等が挙げられ、これらの中でも、ジプロパルギルカーボネートが好ましい。

また、上記不飽和ジエステルとしては、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、これらの中でも、アセチレンジカルボン酸若しくはアセチレンジカルボン酸ジエチルが好ましい。

【0028】

上記不飽和基を有する環状カーボネート化合物、不飽和基を有する鎖状カーボネート若しくは不飽和ジエステルの含有量は、非水電解液に対して0.005~10質量%が望ましく、特に0.02~5質量%が望ましく、0.05~3質量%が最も望ましい。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。不飽和基を有する環状カーボネート化合物、不飽和基を有する鎖状カーボネート化合物若しくは不飽和ジエステルは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0029】

本発明の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、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】

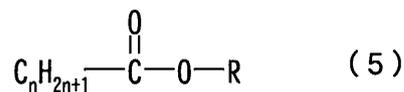
環状カーボネート化合物、環状エステル化合物、スルホン又はスルホキシド化合物及びアמיד化合物は、比誘電率が高いため、電解液の誘電率を上げる役割を果たす。具体的には、環状カーボネート化合物としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、1,2-ブチレンカーボネート、イソブチレンカーボネート等が挙げられる。環状エステル化合物としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等が挙げられる。スルホン又はスルホキシド化合物としては、例えば、スルホラン、スルホレン、テトラメチルスルホラン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、プロパンスルトン、ブチレンスルトン等が挙げられ、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、例えば、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、例えば、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、例えば、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、例えば、下記一般式(5)で表されるカルボン酸エステル化合物等が挙げられる。

【0033】

【化9】



(式中、Rは炭素原子数1~4のアルキル基を示し、nは0、1又は2を示す。)

【0034】

上記一般式(5)で表されるカルボン酸エステル化合物において、Rで表される炭素原子数1~4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチルが挙げられる。上記一般式(5)で表されるカルボン酸エステル化合物を具体的に例示すると、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(5)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(5)で表されるカルボン酸エステル化合物の添

加量は、有機溶媒中において1～50体積%が好ましい。

【0035】

本発明の非水電解液に用いられる有機溶媒としては、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。

【0036】

また、本発明の非水電解液には、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、例えば、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。

10

【0038】

本発明の非水電解液において用いられる電解質塩としては、従来公知の電解質塩が用いられ、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiSbF_6 、 LiSiF_5 、 LiAlF_4 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、 LiAlCl_4 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、及び NaI 等、並びにこれらの誘導体等が挙げられ、これらの中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 並びに 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。

20

【0039】

上記電解質塩は、本発明の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】

本発明の非水電解液は、一次又は二次電池、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。

30

【0041】

本発明の非水電解液二次電池は、非水電解液として、上記の本発明の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また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。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 等が挙げられる。なお、これらの正極活物質におけるXは0～1の数を示す。これら正極活物質は、各々にLi、Mg、Al、またはCo、Ti、Nb、Cr等の遷移金属を添加または置換した材料等であってもよい。これらの正極活物質の中では、リチウム-金属複合酸化物が好ましい。

40

また、これらのリチウム-金属複合酸化物を単独で用いるばかりでなくこれらを複数種類混合して用いることもできる。これらのリチウム-金属複合酸化物の中でも、層状構造またはスピネル構造のリチウムマンガン含有複合酸化物、リチウムニッケル含有複合酸化物及びリチウムコバルト含有複合酸化物のうち1種以上であることが好ましい。正極活物質の結着剤としては、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、フッ素ゴム等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0043】

50

負極としては、通常、負極活物質と結着剤とを有機溶媒また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。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、黒鉛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、ファーンブラック、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。負極活物質の結着剤としては、上記の正極活物質の結着剤と同様のものが挙げられる。

【0044】

10

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、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。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。

【0045】

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

20

【0046】

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)

30

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。

40

これらのフィルムは、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

【0047】

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。

【0048】

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'-

50

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重量部に対して、0.01~10重量部、特に0.05~5重量部が用いるのが好ましい。

【0049】

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)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。

【0050】

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。

【0051】

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

10

20

30

40

50

、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-ブタンテ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-ブタンテ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-ブタンテ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-ブタンテ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-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。

10

20

【0052】

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。

【0053】

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きる正極、1aは正極集電体、2は正極から放出されたり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、2aは負極集電体、3は本発明の非水電解液、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。

30

【0054】

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。

40

【実施例】

【0055】

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

【0056】

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。

【0057】

<作製手順>

(正極の作製)

正極活物質としてLiNi_{0.8}Co_{0.17}Al_{0.03}O₂を85質量部と、導電材としてアセ

50

チレンブラックを12質量部と、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩(CMC)を1質量部と、ポリエチレンオキシド(PEO)を1重量部とを、水80質量部に分散させ、さらに結着材としてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を1質量部追加し分散させて、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。

【0058】

(負極の作製)

負極活物質としての黒鉛炭素粉末を98質量部と、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩(CMC)を1質量部とを、水98質量部に分散させ、さらに結着材としてスチレンブタジエンゴム(SBR)を1質量部追加し分散させて、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。

10

【0059】

(非水電解液の調製)

有機溶媒を後述の実施例及び比較例において示す配合量で混合し、さらに、 LiPF_6 を1モル/リットルの濃度で溶解し、試料化合物(表1記載)を表1記載の配合量(質量%)で添加して非水電解液とした。

20

【0060】

(電池の組み立て)

得られたシート状正極及びシート状負極を、厚さ25 μm のポリエチレン製の微多孔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、シート状正極あるいは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それぞれ接合した。その後、非水電解液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、封止して、18mm、軸方向の長さ65mmの円筒型リチウム二次電池を製作した。

【0061】

[実施例1~16及び比較例1~12]

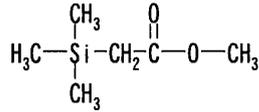
エチレンカーボネート25体積%、エチルメチルカーボネート40体積%、ジメチルカーボネート30体積%、及びジエチルカーボネート5体積%からなる混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットルの濃度で溶解し、試料化合物A(表1参照)を0.5質量%加えて、さらに必要に応じて試料化合物Bを0.5質量%添加して非水電解液とした。上記非水電解液を用いてリチウム二次電池を作製し、該リチウム二次電池について、下記試験方法に従って、サイクル特性試験及び60保存試験を行った。サイクル特性試験及び60保存試験において、放電容量維持率(%)及び内部抵抗比を求めた。サイクル特性試験及び60保存試験の試験方法は、それぞれ以下の通りである。尚、比較例は、実施例と同様の方法で試験を行なった。但し、比較例で用いた試料化合物Bは以下の〔化10〕で示す比較化合物である。比較例の結果は〔表2〕に示す。

30

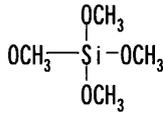
40

【0062】

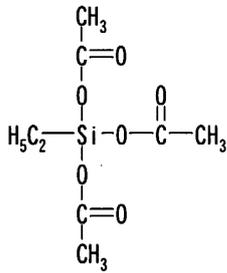
【化 1 0】



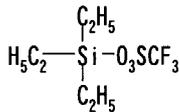
比較化合物 No. 1



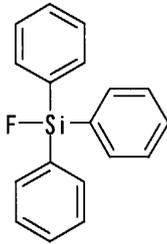
比較化合物 No. 2



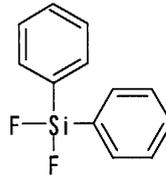
比較化合物 No. 3



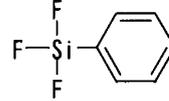
比較化合物 No. 4



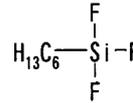
比較化合物 No. 5



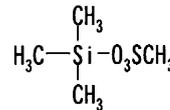
比較化合物 No. 6



比較化合物 No. 7



比較化合物 No. 8



比較化合物 No. 9

【0063】

< サイクル特性試験方法 >

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 (2 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 4.1 V まで定電流充電し、放電電流 2.2 mA/cm² (2 C 相当の電流値) 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 20 に戻して、充電電流 1.1 mA/cm² (1 C 相当の電流値) で 4.1 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 0.33 mA/cm² (1/3 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と初期放電容量とから、下記式により放電容量維持率 (%) を求めた。また、上記の 500 回のサイクルの前後に、20 における内部抵抗を測定し、その測定結果から下記式により内部抵抗比を求めた。尚、リチウム二次電池の初期放電容量及び内部抵抗は、下記測定方法により、それぞれ測定した。

【0064】

放電容量維持率 (%) = [(サイクル後の放電容量) / (初期放電容量)] × 100

内部抵抗比 = [(サイクル後の内部抵抗) / (実施例 1 におけるサイクル前の内部抵抗)] × 100

【0065】

< 初期放電容量測定方法 >

まず、充電電流 0.25 mA/cm² (1/4 C 相当の電流値) で 4.1 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 0.33 mA/cm² (1/3 C 相当の電流値) 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 (1 C 相当の電流値) で 4.1

10

20

30

40

50

Vまで定電流定電圧充電し、放電電流 $1.1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ (1 C相当の電流値) で 3.0 V まで定電流放電する操作を4回行った。その後、充電電流 $1.1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ (1 C相当の電流値) で 4.1 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 $0.33 \text{ mA} / \text{cm}^2$ (1/3 C相当の電流値) 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、測定は 20°C の雰囲気で行った。

【0066】

< 内部抵抗測定方法 >

まず、充電電流 $1.1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ (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 ((株) 東陽テクニカ製: 周波数応答アナライザ solartron 1260、ポテンショ/ガルバノスタット solartron 1287) を用いて、周波数 $100 \text{ kHz} \sim 0.02 \text{ Hz}$ 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、大きい方の値を抵抗値とし、電池の内部抵抗とした。

10

【0067】

< 60 保存試験方法 >

満充電したリチウム二次電池を、雰囲気温度 60°C の恒温槽内に入れて保存した。その後、サイクル特性試験法のところで示した条件と同様に雰囲気温度を 20°C に戻して、放電容量と内部抵抗をそれぞれ測定した。これらの測定結果から下記式により放電容量回復率 (%) 及び内部抵抗比を求めた。

20

$$\text{放電容量回復率 (\%)} = [(60 \text{ 保存試験後の放電容量}) / (\text{初期放電容量})] \times 100$$

$$\text{内部抵抗比} = [(60 \text{ 保存試験後の内部抵抗}) / (\text{実施例 1 における初期の内部抵抗})] \times 100$$

【0068】

【表 1】

	試料化合物A	試料化合物B	サイクル特性試験 (60°C 、500サイクル)		60°C保存試験後 (30日後)	
	化合物No.	環状カーボネート化合物・ 不飽和ジエステル化合物	放電容量 維持率	内部抵抗 比*	放電容量 回復率	内部抵抗 比*
実施例 1	No. 2	なし	93	108	93	105
実施例 2	No. 2	VC	95	108	94	103
実施例 3	No. 2	アセレンジカボネート	97	106	97	101
実施例 4	No. 2	アセレンジカボネート	97	107	96	102
実施例 5	No. 2	アクリル酸	95	108	94	105
実施例 6	No. 6	なし	91	111	93	106
実施例 7	No. 12	なし	94	106	96	102
実施例 8	No. 22	なし	91	110	93	108
実施例 9	No. 22	VC	93	109	93	107
実施例 10	No. 22	アセレンジカボネート	95	107	94	106
実施例 11	No. 22	マレイン酸	94	109	93	107
実施例 12	No. 2	ジプロパルチカボネート	95	107	94	106
実施例 13	No. 2	トリプロパルチカボネート	96	108	93	105
実施例 14	No. 7	VC	95	106	95	103
実施例 15	No. 34	VC	97	107	94	105
実施例 16	No. 35	ジプロパルチカボネート	95	108	94	104

30

*実施例 1 の初期内部抵抗値を 100 とした時の相対値

40

【0069】

【表 2】

	試料化合物A	試料化合物B	サイクル特性試験 (60℃、500回)		60℃保存試験後 (30日後)	
	化合物No.	環状カーボネート化合物	放電容量 維持率	内部抵抗比*	放電容量 回復率	内部抵抗比*
比較例1	なし	なし	77	142	88	127
比較例2	なし	VC	81	138	92	124
比較例3	なし	VEC	84	137	91	123
比較例4	比較化合物No. 1	なし	80	130	88	123
比較例5	比較化合物No. 2	なし	75	150	77	138
比較例6	比較化合物No. 3	なし	72	152	78	143
比較例7	比較化合物No. 4	なし	82	135	89	122
比較例8	比較化合物No. 5	なし	76	153	74	134
比較例9	比較化合物No. 6	なし	69	144	80	131
比較例10	比較化合物No. 7	VC	65	157	71	165
比較例11	比較化合物No. 8	なし	63	165	61	172
比較例12	比較化合物No. 9	なし	81	122	91	115

*実施例1の初期内部抵抗値を100とした時の相対値

【0070】

表1の結果から明らかなように、上記一般式(1)で表されるケイ素化合物(実施例1~6及び12~14)、上記一般式(2)で表されるケイ素化合物(実施例7)、上記一般式(3)で表されるケイ素化合物(実施例8~11)、上記一般式(4)で表されるケイ素化合物(実施例15及び16)を添加した本発明の非水電解液を用いた非水電解液二次電池は、サイクル特性及び高温保存特性に優れていることが確認できた。これに対し、表2の結果から明らかなように本発明に係るケイ素化合物を添加していない非水電解液を用いた非水電解液二次電池(比較例1~3)及び本発明に係るケイ素化合物とは異なる構造を有するケイ素化合物(比較化合物No. 1~9)を添加した非水電解液(比較例4~12)を用いた非水電解液二次電池におけるサイクル特性及び高温保存特性は、本発明の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。

【産業上の利用の可能性】

【0071】

特定のケイ素化合物を添加した本発明の非水電解液を用いることで、サイクル特性及び高温保存特性に優れた非水電解液二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0072】

【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】

【0073】

- 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

10

20

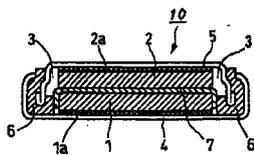
30

40

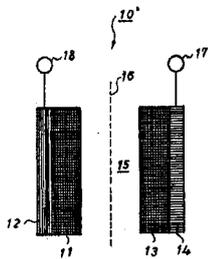
50

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	
15	電解液	
16	セパレータ	
17	正極端子	10
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	P T C 素子	20

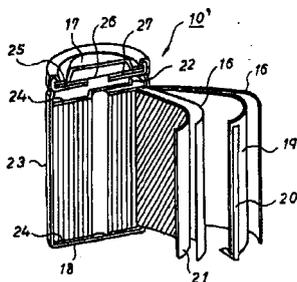
【図1】



【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 富田 敦郎
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

審査官 原 和秀

(56)参考文献 特開2007-087935(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0567

H01M 6/16

H01M 10/0569