

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4854316号
(P4854316)

(45) 発行日 平成24年1月18日(2012.1.18)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 M 10/0567 (2010.01)		HO 1 M 10/00	1 1 2	
HO 1 M 6/16 (2006.01)		HO 1 M 6/16	A	

請求項の数 6 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-21276 (P2006-21276)	(73) 特許権者	000000387
(22) 出願日	平成18年1月30日(2006.1.30)		株式会社 A D E K A
(65) 公開番号	特開2007-207433 (P2007-207433A)		東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(43) 公開日	平成19年8月16日(2007.8.16)	(74) 代理人	100076532
審査請求日	平成20年11月27日(2008.11.27)		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
		(72) 発明者	浅野 洋人
			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

最終頁に続く

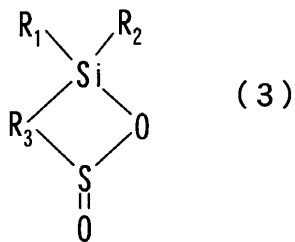
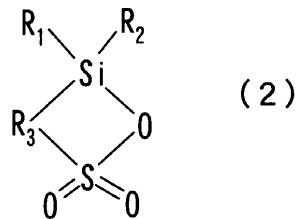
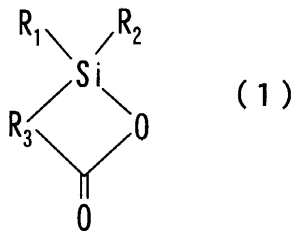
(54) 【発明の名称】 非水電解液及び該電解液を用いた非水電解液二次電池

(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)、下記一般式(2)又は下記一般式(3)で表わされる環状ケイ素化合物の中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含有することを特徴とする非水電解液。

【化 1】



10

20

(式中、 R_1 および R_2 は、各々独立に、フッ素原子、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 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニルオキシ基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルキニル基、又はフッ素原子で置換していてもよいアリアル基を示し、 R_3 は、各々独立に、フッ素原子、フッ素原子で置換していてもよい炭素原子数 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 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニルオキシ基、アルキン基で置換していてもよい炭素原子数 1 ~ 5 のアルキレン基、又は炭素原子数 2 ~ 5 のアルケニレン基を示す。)

30

【請求項 2】

非水電解液に対して、上記一般式 (1)、上記一般式 (2) 又は上記一般式 (3) で表わされる環状ケイ素化合物の中から選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物の含有量が、0.05 ~ 20 質量% の範囲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がビニレンカーボネート (VC) 又はビニルエチレンカーボネート (VEC) の中から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 3 記載の非水電解液。

40

【請求項 5】

非水電解液に対して、上記不飽和基を有する環状カーボネート化合物の含有量が 0.05 ~ 20 質量% であることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の非水電解液。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の非水電解液を用いることを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、環状ケイ素化合物、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を添加剤として使用した非水電解液、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ものである。

【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。炭素負極を使用する二次電池において、特許文献4には1,3-プロパンスルトンおよ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および特許文献6には、ビニレンカーボネートおよびビニルエチレンカーボネートなどを含む電解液が提案されている。

【0004】

1,3-プロパンスルトンおよ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およ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、ポリアセンなどのいずれの負極に使用した場合にも一定の効果を得られるが、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、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などの副反応の抑制が緩和されることに由来し、初期の不可逆容量の低下などが改善される。そのため特にビニレンカーボネートなど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-プロパンスルトンおよ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およ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などにより形成される被膜は、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80以上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80以上の環境下では電池の劣化が起こるという弱点があった。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-プロパンスルトンおよびブタンスルトン等のスルトンとビニレンカーボネートおよ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】

特許文献7、特許文献8、および特許文献9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、かつ低温時の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

10

20

30

40

50

【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 2002 - 134169 号公報

【特許文献 8】特開 2004 - 039510 号公報

【特許文献 9】特開 2001 - 307772 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、長期使用も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。

【課題を解決するための手段】

【0008】

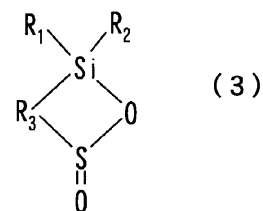
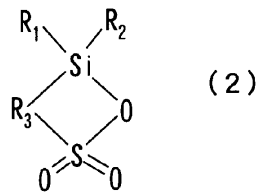
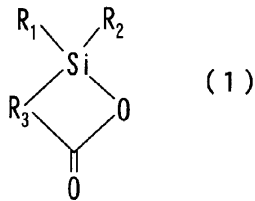
本発明者等は、上記目的を達成するために種々検討した結果、特定の構造を有する環状ケイ素化合物及び必用に依じて不飽和基を有する環状カーボネート化合物を添加剤として使用した非水電解液を用いることにより、長期使用及び高温保存において小さな内部抵抗と高い電気容量を維持することができることを知見した。

【0009】

即ち、本発明は、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)、下記一般式(2)又は下記一般式(3)で表わされる環状ケイ素化合物の中から選ばれた少なくとも1種以上の化合物、及び必用に依じて不飽和基を有する環状カーボネート化合物を含有することを特徴とする非水電解液及び該電解液を用いた非水電解液二次電池を提供するものである。

【0010】

【化1】



(式中、 R_1 および R_2 は、各々独立に、フッ素原子、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 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニルオキシ基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルキニル基、又はフッ素原子で置換していてもよいアリール基を示し、 R_3 は、各々独立に、フッ素原子、フッ素原子で置換していてもよい炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ

10

20

30

40

50

基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニルオキシ基、アルキル基で置換していてもよい炭素原子数 1 ~ 5 のアルキレン基、又は炭素原子数 2 ~ 5 のアルケニレン基を示す。)

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、非水電解液二次電池において、特定の構造を有する環状カーボネート化合物（シララクトン化合物、シラスルトン化合物、およびシラスルチン化合物）及び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を非水電解液に添加することにより、サイクル特性及び高温保存性に優れた二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下に本発明の非水電解液およ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。

【0013】

上記一般式(1)で表わされるシララクトン化合物、上記一般式(2)で表わされるシラスルトン化合物及び上記一般式(3)で表わされるシラスルチン化合物において、 R_1 および R_2 で表わされる炭素原子数 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、デシル等が挙げられる。 R_1 および R_2 で表わされる炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基としては、上記炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基から誘導されるアルコキシ基が挙げられる。 R_1 および R_2 で表わされる炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基としては、ビニル、アリル、1-プロペニル、イソプロペニル、2-ブテニル、1,3-ブタジエニル、2-ペンテニル、2-オクテニル、ノネニル、デセニル等が挙げられ、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニルオキシ基としては、上記炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基から誘導されるアルケニルオキシ基が挙げられる。 R_1 および R_2 で表わされる炭素原子数 2 ~ 10 のアルキニル基としては、エチニル基、プロパルギル基、ブチニル基、ペンチニル基等が挙げられる。 R_1 および R_2 で表わされるフッ素原子で置換していてもよいアリール基としては、フェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、2,6-ジフルオロフェニル基、2,3-ジフルオロフェニル基、4,5-ジフルオロフェニル基、2,4,6-トリフルオロフェニル基、2,3,4-トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基等が挙げられる。 R_3 で表わされる炭素原子数 1 ~ 5 のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、メチルメチレン、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、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等が挙げられる。炭素原子数 2 ~ 5 のアルケニレン基としては、ビニレン、プロピニレン、ブテニレン、ペンテニレン、ジフルオロビニレン、テトラフルオロプロピニレン等が挙げられる。また、 R_3 で表わされる炭素原子数 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 2 ~ 10 のアルケニル基および炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニルオキシ基としては、上記の R_1 および R_2 で表わされるものと同じものが挙げられる。

【0014】

上記一般式(1)、上記一般式(2)および上記一般式(3)で表わされる環状ケイ素化合物としては下記の化合物No. 1 ~ 化合物No. 12などが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0015】

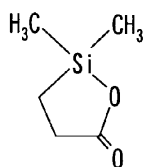
10

20

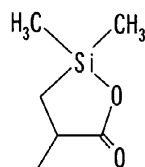
30

40

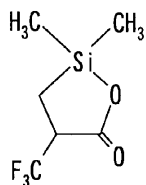
【化2】



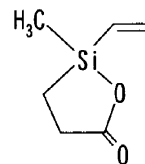
化合物No. 1



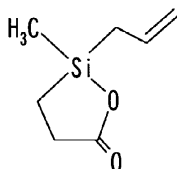
化合物No. 2



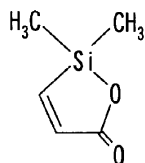
化合物No. 3



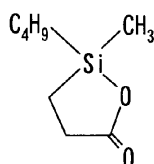
化合物No. 4



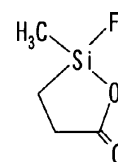
化合物No. 5



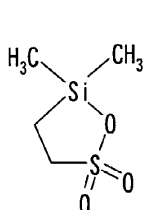
化合物No. 6



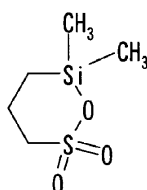
化合物No. 7



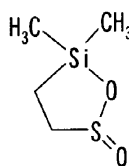
化合物No. 8



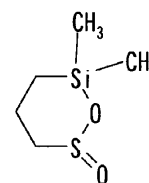
化合物No. 9



化合物No. 10



化合物No. 11



化合物No. 12

【0016】

本発明において上記一般式(1)、上記一般式(2)又は上記一般式(3)で表わされる環状ケイ素化合物と必要に応じて併用される不飽和基を有する環状カーボネート化合物としては、ピ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が挙げられ、これらの中でもピニレンカーボネート(VC)、ビニルエチレンカーボネート(VEC)が特に好ましい。

【0017】

本発明の非水電解液において、上記環状ケイ素化合物(シララクトン化合物、シラスルトン化合物、およびシラスルチン化合物)は、有機溶媒に添加される。該有機溶媒としては、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が、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、アミド化合物、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。この効果を発現するために、本発明の非水電解液中における上記環状ケイ素化合物(シララクトン、シラスルトン、およびシラスルチン化合物)の含有量は、0.05~20質量%が好ましく、0.05~10質量%がより好ましく、特に0.1~5質量%が好ましい。上記環状ケイ素化合物の含有量が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。

【0018】

また、上記のシララクトン化合物、シラスルトン化合物、およびシラスルチン化合物は、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0019】

さらに、不飽和基を有する環状カーボネート化合物を添加する場合のそれらの含有量は、本発明の非水電解液中0.05～20質量%が好ましく、0.05～10質量%がより好ましく、特に0.1～5質量%が好ましい。上記環状カーボネート化合物の含有量が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。ビニレンカーボネートとビニルエチレンカーボネートは組み合わせることもできる。

【0020】

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。

10

【0021】

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、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、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、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。

20

【0022】

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、ジオキサソ、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(4)で表わされるカルボン酸エステル化合物等が挙げられる。

30

40

【0023】

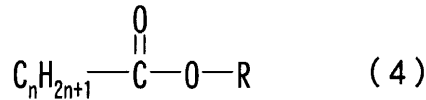
下記一般式(4)における炭素原子数1～4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチルが挙げられ、具体的には、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸第二ブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等が挙げられる。下記一般式(4)で表わされるカルボン酸エステル化合物は、凝固点が低く、有機溶剤、特に環状カーボネート化合物及び鎖状カーボネート化合物をそれぞれ少なくとも1種以上含有する有機溶剤にさらに下記一般式(4)で表わされる化合物を添加すると、低温においても電池特性を向

50

上させることができるため好ましい。下記一般式(4)で表わ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%好ましい。

【0024】

【化3】



(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。)

10

【0025】

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。

【0026】

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、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。

【0027】

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。

20

【0028】

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 、 LiAlF_4 、 LiAlCl_4 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaI 、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

30

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。

【0029】

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。

【0030】

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。

40

【0031】

電池の電極材料としては、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。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。これら正極活物質の中でも、リチウムと遷移金属との複合酸化物が好ましく、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiV_2O_3 、 LiFePO_4 等が好ましい。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

50

ゴム等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0032】

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。負極活物質としては、リチウム、リチウム合金、スズ化合物等の無機化合物、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。

10

【0033】

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、通常は結着剤を溶解する有機溶剤が使用される。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。

20

【0034】

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。

【0035】

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)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。

30

【0036】

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、熔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。

40

【0037】

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。

50

【 0 0 3 8 】

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。

10

20

【 0 0 3 9 】

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。

30

40

【 0 0 4 0 】

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。

【 0 0 4 1 】

50

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。

【0042】

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。

【0043】

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。

【0044】

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。

【実施例】

【0045】

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。

【0046】

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。

【0047】

10

20

30

40

50

< 作製手順 >

(正極の作製)

正極活物質として LiCoO_2 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、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。

【 0 0 4 8 】

(負極の作製)

負極活物質として炭素材料粉末 92.5 質量部、及び結着剤として 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、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。

【 0 0 4 9 】

(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 (体積%) 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。

【 0 0 5 0 】

(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 $25 \mu\text{m}$ 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。

【 0 0 5 1 】

(実施例及び比較例)

エチレンカーボネート 30 体積%、及びジエチルカーボネート 70 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 (表 1 参照) を加えて、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 80 保存試験を行った。サイクル特性試験および 80 保存試験において、放電容量回復率 (%) 及び内部抵抗比を求めた。〔表 1〕に示す組み合わせの配合で〔実施例 1〕～〔実施例 10〕及び〔比較例 1〕～〔比較例 6〕の試験を行なった。サイクル特性試験及び 80 保存試験の試験方法は、それぞれ以下の通りである。

【 0 0 5 2 】

< 初期放電容量測定方法 >

まず、充電電流 0.25mA/cm^2 で 4.1V まで定電流定電圧充電し、放電電流 0.33mA/cm^2 で 3.0V まで定電流放電を行った。次に、充電電流 1.1mA/cm^2 で 4.1V まで定電流定電圧充電し、放電電流 1.1mA/cm^2 で 3.0V まで定電流放電する操作を 4 回行った。その後、充電電流 1.1mA/cm^2 で 4.1V まで定電流定電圧充電し、放電電流 0.33mA/cm^2 で 3.0V 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 の雰囲気で行った。

【 0 0 5 3 】

< サイクル特性試験方法 >

初期放電容量を測り終えたりチウム二次電池を、雰囲気温度 60 の恒温槽内に入れ、

10

20

30

40

50

充電電流 2.2 mA/cm^2 で 4.1 V まで定電流充電し、放電電流 2.2 mA/cm^2 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/cm^2 で 4.1 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 0.33 mA/cm^2 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回復率 (%) 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。

【0054】

放電容量回復率 (%) = [(サイクル後の放電容量) / (初期放電容量)] × 100

10

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

【0055】

< 内部抵抗測定方法 >

まず、充電電流 1.1 mA/cm^2 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、ポテンショノガルバノスタット 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。

20

【0056】

< 80 保存試験方法 >

初期放電容量測定を行ったリチウム二次電池を、充電電流 1.1 mA/cm^2 で 4.1 V まで定電流定電圧充電してから、雰囲気温度 80 の恒温槽内に入れて 30 日間保存した。その後、雰囲気温度を 20 に戻して、放電電流 1.1 mA/cm^2 で 3.0 V まで定電流放電してから、充電電流 1.1 mA/cm^2 で 4.1 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 0.33 mA/cm^2 で 3.0 V まで定電流放電し、この時の放電容量を測定した。さらに内部抵抗を測定した。

【0057】

30

サイクル特性試験及び 80 保存試験の試験結果を〔表 1〕に示す。

【0058】

【表 1】

	試料化合物 No.	配合量 (質量%)	試料化合物	配合量 (質量%)	サイクル特性試験 (60℃、500サイクル)		80℃保存試験後 (30日)	
					放電容量回復 率(%)	内部抵抗比*	放電容量回復 率(%)	内部抵抗比*
実施例 1	No. 1	0.5	なし	—	94	114	88	108
実施例 2	No. 1	0.5	VC	0.5	96	109	90	106
実施例 3	No. 1	0.5	VEC	0.5	97	108	92	105
実施例 4	No. 4	0.5	VC	0.5	96	108	91	107
実施例 5	No. 5	0.5	VC	0.5	96	107	90	107
実施例 6	No. 9	0.5	なし	—	95	109	91	106
実施例 7	No. 9	0.5	VC	0.5	97	105	93	104
実施例 8	No. 10	0.5	VC	0.5	96	106	92	105
実施例 9	No. 11	1.0	VC	0.5	94	110	87	110
実施例 10	No. 12	1.0	VC	0.5	93	112	86	111
比較例 1	なし	—	なし	—	77	142	80	145
比較例 2	なし	—	1,3-プロパンスルホン	1.0	80	128	84	126
比較例 3	なし	—	VC	0.5	81	123	83	121
比較例 4	なし	—	VC	2.0	84	120	83	118
比較例 5	なし	—	VEC	0.5	88	127	81	125
比較例 6	なし	—	VEC	2.0	89	125	82	118

* 実施例 1 の初期内部抵抗値を 100 とした時の相対値

【0059】

【表 1】の結果から明らかなように、上記一般式(1)、一般式(2)もしくは一般式(3)で表わされる環状ケイ素化合物(シラクトン化合物、シラスルトン化合物、もしくはシラスルチン化合物)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、比較例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が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不十分だった。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【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】

【0061】

- 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

10

20

30

40

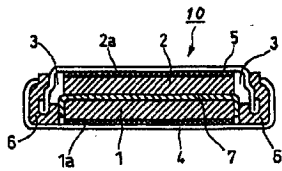
50

- 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
- 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

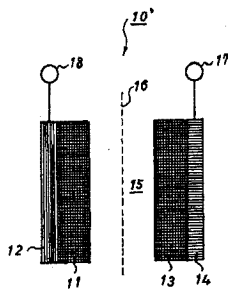
10

20

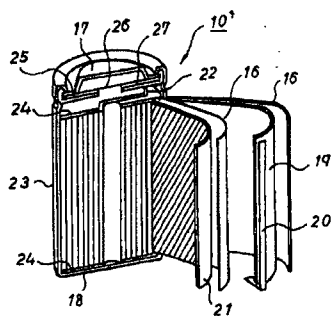
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

審査官 結城 佐織

- (56)参考文献 特開平03 - 236171 (JP, A)
特開2001 - 266938 (JP, A)
特開平03 - 236168 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/05
H01M 6/16