

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5072379号  
(P5072379)

(45) 発行日 平成24年11月14日(2012.11.14)

(24) 登録日 平成24年8月31日(2012.8.31)

(51) Int.Cl.

F 1

H O 1 M 10/0567 (2010.01)

H O 1 M 10/00 1 1 2

請求項の数 5 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2007-15944 (P2007-15944)	(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1月26日(2007.1.26)	(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2008-181831 (P2008-181831A)	(74) 代理人	100076532 弁理士 羽鳥 修
(43) 公開日	平成20年8月7日(2008.8.7)	(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
審査請求日	平成21年7月13日(2009.7.13)	(72) 発明者	鈴木 覚 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

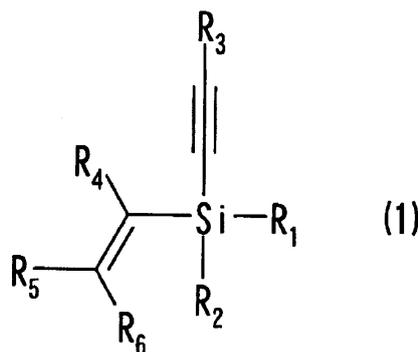
(54) 【発明の名称】 非水電解液及び該電解液を用いた二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素質材料を用いた負極を備える二次電池用非水電解液において、該非水電解液は、電解質塩を有機溶媒に溶解してなり、下記一般式(1)で表される炭素炭素3重結合と炭素炭素2重結合を分子内に併せ持つ不飽和結合含有ケイ素化合物を0.001~10質量%含有することを特徴とする非水電解液。

【化1】



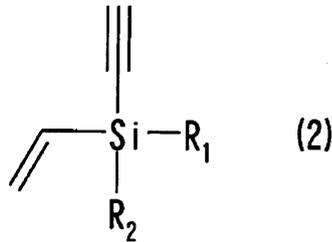
(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ独立にハロゲン原子で置換してもよい炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数2~8のアルケニル基、炭素原子数2~8のアルキニル基又は

炭素原子数 6 ~ 18 のアリール基を示し、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子で置換してもよい炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルキニル基、炭素原子数 6 ~ 18 のアリール基又はシリル基を示す。)

【請求項 2】

上記一般式 (1) で表される不飽和結合含有ケイ素化合物が、下記一般式 (2) で表されるエチニル基とビニル基を分子内に併せ持つケイ素化合物である請求項 1 記載の非水電解液。

【化 2】



10

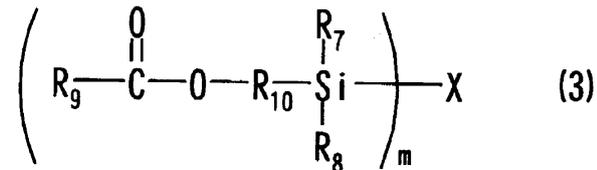
(式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ独立にハロゲン原子で置換してもよい炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルキニル基、又は炭素原子数 6 ~ 18 のアリール基を示す。)

20

【請求項 3】

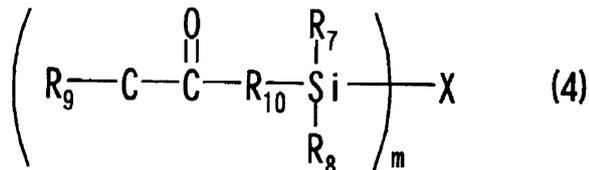
さらに、下記一般式 (3)、(4)、(5)、(6) 又は (7) で表わされるケイ素化合物の少なくとも 1 種を 0.05 ~ 20 質量% 含有する請求項 1 又は 2 記載の非水電解液。

【化 3】



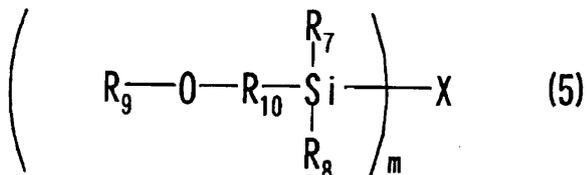
30

【化 4】

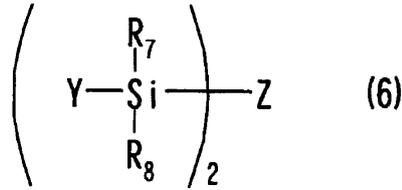


40

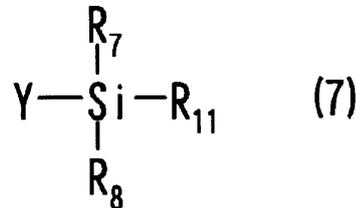
【化 5】



## 【化6】



## 【化7】



(式中、 $R_7$ 、 $R_8$ 及び $R_9$ は、それぞれ独立にハロゲン原子で置換してもよい炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、炭素原子数2～8のアルキニル基、アルキル基又はハロゲン原子で置換してもよい炭素原子数6～18のアリール基を示し、 $R_{10}$ 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、アルキル基又はハロゲン原子で置換してもよい炭素原子数6～18のアリーレン基を示す。 $m$ は1又は2であり、 $m$ が1の場合は、 $X$ は、フルオロ基、トリフルオロメチル基、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6～8のアリールオキシ基、炭素原子数2～8のアシロキシ基、炭素原子数1～8のスルホネート基、イソシアニル基、イソチアニル基又はシアノ基を示し、 $m$ が2の場合は、 $X$ は炭素原子数1～8のアルキレン基、炭素原子数1～8のアルキレンジオキシ基、炭素原子数2～8のアルケニレン基、炭素原子数2～8のアルケニレンジオキシ基、炭素原子数2～8のアルキニレン基、炭素原子数2～8のアルキニレンジオキシ基、炭素原子数6～8のアリーレン基、炭素原子数6～8のアリーレンジオキシ基、炭素原子数2～8のジアシロキシ基、酸素原子又は直接結合を示す。 $Y$ は、フルオロ基、トリフルオロメチル基、ビニル基、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6～8のアリールオキシ基、炭素原子数2～8のアシロキシ基、炭素原子数1～8のスルホネート基、イソシアニル基、イソチアニル基又はシアノ基を示す。 $Z$ は炭素原子数1～8のアルキレン基、炭素原子数1～8のアルキレンジオキシ基、炭素原子数2～8のアルケニレン基、炭素原子数2～8のアルケニレンジオキシ基、炭素原子数2～8のアルキニレン基、炭素原子数2～8のアルキニレンジオキシ基、炭素原子数6～8のアリーレン基、炭素原子数6～8のアリーレンジオキシ基、炭素原子数2～8のジアシロキシ基、酸素原子又は直接結合を示す。 $R_{11}$ は炭素原子数2～8のアルケニル基を示す。)

## 【請求項4】

さらに、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を0.01～10質量%含有する請求項1～3の何れか1項に記載の非水電解液。

## 【請求項5】

請求項1～4の何れか1項に記載の非水電解液を使用した、炭素質材料を用いた負極を備える非水電解液二次電池。

## 【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不飽和結合含有ケイ素化合物を含有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、特許文献1には、リチウム負極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) を形成するために環状化合物であるビニ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いる。特許文献3及び特許文献4には、結晶度の高い黒鉛系負極上に安定な被膜を形成するために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などを含む電解液が提案されている。

## 【0004】

ビニレンカーボネートやビニルエチレンカーボネートなど不飽和基を含む環状化合物を含む電解液は、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、ポリアセンなどいずれの負極に使用した場合にも一定の効果が得られる。それは、負極の表面を皮膜で覆うことにより、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ためであり、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、ビニレンカーボネートやビニルエチレンカーボネートなどにより形成される被膜は、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った弱点があった。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により、初期の抵抗上昇が大きくなり、逆に電池性能低下を導くという問題が生じる。そのため、ビニレンカーボネートやビニルエチレンカーボネートなどの環状化合物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5及び特許文献6には、ケイ素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】特開平05-74486号公報

【特許文献2】特開平04-87156号公報

【特許文献3】特開平08-045545号公報

【特許文献4】特開2001-006729号公報

【特許文献5】特開2002-134169号公報

【特許文献6】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

10

20

30

40

50

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】

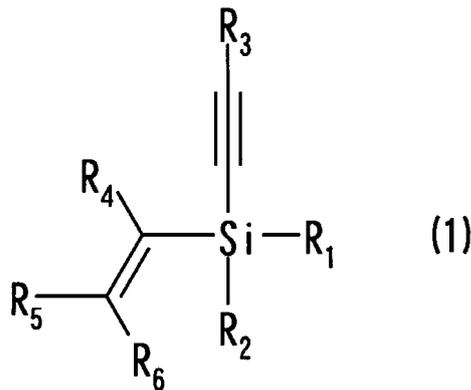
本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、電解質塩を有機溶媒に溶解した電解液において、特定の構造を有する不飽和結合含有ケイ素化合物を含有させることにより、上記目的を達成しえることを知見した。

【0009】

即ち本発明は、上記知見に基づきなされたもので、炭素質材料を用いた負極を備える二次電池用非水電解液において、該非水電解液は、電解質塩を有機溶媒に溶解してなり、下記一般式(1)で表される炭素炭素3重結合と炭素炭素2重結合を分子内に併せ持つ不飽和結合含有ケイ素化合物を0.001~10質量%含有することを特徴とする非水電解液、及び該非水電解液を使用した、炭素質材料を用いた負極を備える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。

【0010】

【化1】



(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立にハロゲン原子で置換してもよい炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数2~8のアルケニル基、炭素原子数2~8のアルキニル基又は炭素原子数6~18のアリール基を示し、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子で置換してもよい炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数2~8のアルケニル基、炭素原子数2~8のアルキニル基、炭素原子数6~18のアリール基又はシリル基を示す。)

【発明の効果】

【0011】

本発明は、上記不飽和結合含有ケイ素化合物を電解液に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、本発明において、上記不飽和結合含有ケイ素化合物は、電極表面に作用して、その表面状態を改質して安定性を向上させる。その安定化効果によって副反応等を抑制することができるので、従来の電解液では決して得ることができなかった優れた耐久性を有する電池、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。

【0013】

本発明の非水電解液において、上記一般式(1)において $R_1$ 及び $R_2$ で表わされる炭素原子数1~8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、シクロ

ペンチル、シクロヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル基等が挙げられ、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基としては、ビニル、アリル、ブテニル、1-トリフルオロメチルビニル基等が挙げられ、炭素原子数 2 ~ 8 のアルキニル基としては、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル基等が挙げられ、炭素原子数 6 ~ 18 のアリール基としては、フェニル、フルオロフェニル、ジフルオロフェニル等が挙げられる。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>で表される炭素原子数 1 ~ 8 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、シクロペンチル、シクロヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル基等が挙げられ、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基としては、ビニル、アリル、ブテニル、1-トリフルオロメチルビニル基等が挙げられ、炭素原子数 2 ~ 8 のアルキニル基としては、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル基等が挙げられ、炭素原子数 6 ~ 18 のアリール基としては、フェニル、フルオロフェニル、ジフルオロフェニル等が挙げられ、シリル基としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルビニルシリル、メチルジビニルシリル、トリビニルシリル、エチニルジメチルビニル、エチニルメチルビニルシリル、エチニルジビニルシリル、ジメチルフルオロシリル等が挙げられる。

10

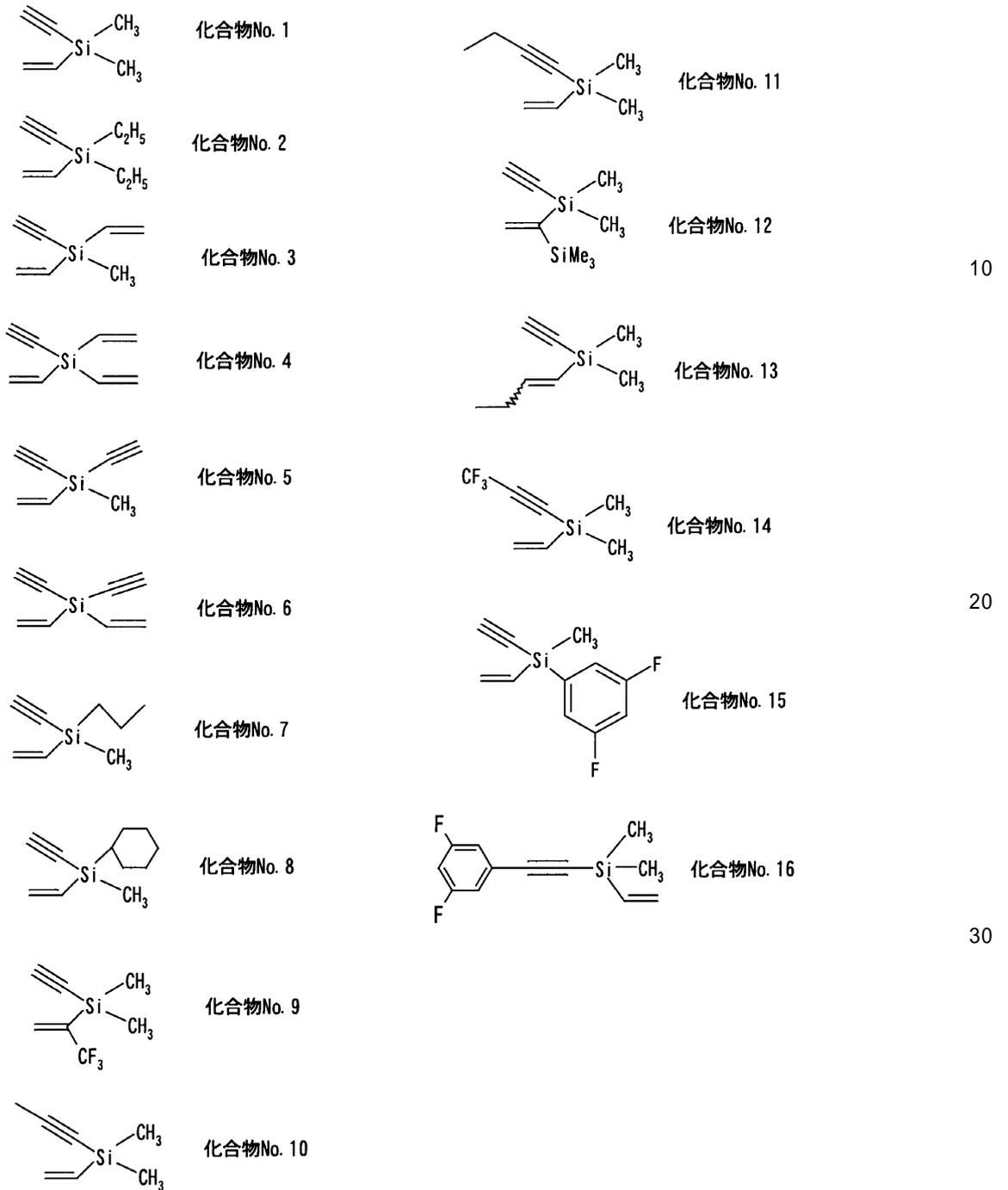
## 【 0 0 1 4 】

上記一般式 ( 1 ) で表わされる不飽和結合含有ケイ素化合物としては、下記の化合物 No . 1 ~ 化合物 No . 1 6 等が挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

20

## 【 0 0 1 5 】

## 【化2】

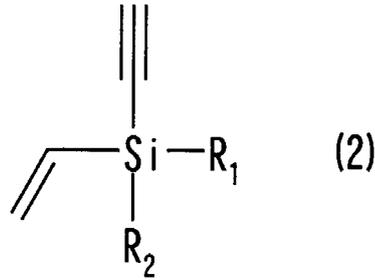


## 【0016】

上記一般式(1)で表される不飽和結合含有ケイ素化合物の中でも、下記一般式(2)で表される化合物(上記化合物No. 1~No. 8及びNo. 16が該当する)が化合物自体の安定性が高く、製造がしやすいという面があるため好ましい。

## 【0017】

## 【化3】



10

(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立にハロゲン原子で置換してもよい炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数2~8のアルケニル基、炭素原子数2~8のアルキニル基又は炭素原子数6~18のアリール基を示す。)

## 【0018】

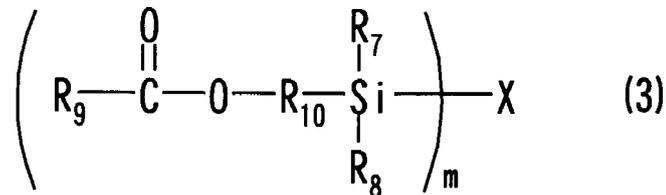
本発明の非水電解液中における上記一般式(1)で表される不飽和基含有ケイ素化合物の含有量は、0.001~10質量%であり、より好ましくは0.005~5質量%であり、最も好ましくは0.01~2質量%である。0.001質量%未満ではその効果が認められ難く、また、10質量%を超えて含有させても、効果はそれ以上発現しなくなるので無駄であるばかりでなく、却って電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあるので好ましくない。

本発明の非水電解液には、さらに下記一般式(3)、(4)、(5)、(6)又は(7)で表わされるケイ素化合物を含有させてもよい。これらケイ素化合物の含有量は、好ましくは0.05~20質量%であり、より好ましくは0.05~10質量%であり、最も好ましくは0.1~5質量%である。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。これらケイ素化合物は、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

20

## 【0019】

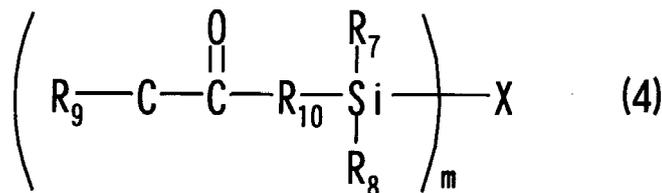
## 【化4】



30

## 【0020】

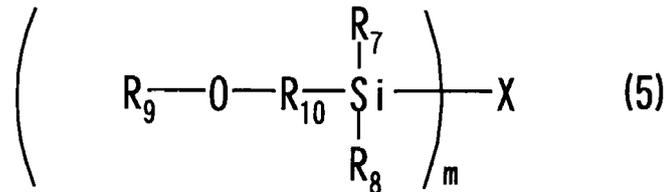
## 【化5】



40

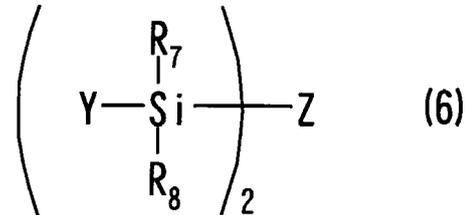
## 【0021】

【化6】



【0022】

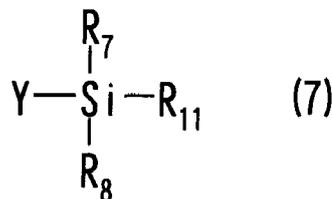
【化7】



10

【0023】

【化8】



20

(式中、 $R_7$ 、 $R_8$ 及び $R_9$ は、それぞれ独立にハロゲン原子で置換してもよい炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、炭素原子数2～8のアルキニル基、アルキル基又はハロゲン原子で置換してもよい炭素原子数6～18のアリール基を示し、 $R_{10}$ 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、アルキル基又はハロゲン原子で置換してもよい炭素原子数6～18のアリーレン基を示す。 $m$ は1又は2であり、 $m$ が1の場合は、 $X$ は、フルオロ基、トリフルオロメチル基、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6～8のアリールオキシ基、炭素原子数2～8のアシロキシ基、炭素原子数1～8のスルホネート基、イソシアニル基、イソチアニル基又はシアノ基を示し、 $m$ が2の場合は、 $X$ は炭素原子数1～8のアルキレン基、炭素原子数1～8のアルキレンジオキシ基、炭素原子数2～8のアルケニレン基、炭素原子数2～8のアルケニレンジオキシ基、炭素原子数2～8のアルキニレン基、炭素原子数2～8のアルキニレンジオキシ基、炭素原子数6～8のアリーレン基、炭素原子数6～8のアリーレンジオキシ基、炭素原子数2～8のジアシロキシ基、酸素原子又は直接結合を示す。 $Y$ は、フルオロ基、トリフルオロメチル基、ビニル基、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6～8のアリールオキシ基、炭素原子数2～8のアシロキシ基、炭素原子数1～8のスルホネート基、イソシアニル基、イソチアニル基又はシアノ基を示す。 $Z$ は炭素原子数1～8のアルキレン基、炭素原子数1～8のアルキレンジオキシ基、炭素原子数2～8のアルケニレン基、炭素原子数2～8のアルケニレンジオキシ基、炭素原子数2～8のアルキニレン基、炭素原子数2～8のアルキニレンジオキシ基、炭素原子数6～8のアリーレン基、炭素原子数6～8のアリーレンジオキシ基、炭素原子数2～8のジアシロキシ基、酸素原子又は直接結合を示す。 $R_{11}$ は炭素原子数2～8のアルケニル基を示す。)

30

40

【0024】

上記一般式(3)、(4)、(5)、(6)又は(7)で表わされるケイ素化合物にお

50

いて、 $R_7$ 、 $R_8$ 、及び $R_9$ で表わされる炭素原子数1～8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、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、炭素原子数2～8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-オクテニル等が挙げられ、炭素原子数2～8のアルキニル基としては、エチニル、1-プロピニル、2-プロピニル、1-ブチニル、2-ブチニル、3-ブチニル等が挙げられ、炭素原子数6～18のアリアル基としては、フェニル、2-フルオロフェニル、3-フルオロフェニル、4-フルオロフェニル、2,4-ジフルオロフェニル、3,5-ジフルオロフェニル、2,6-ジフルオロフェニル、2,3-ジフルオロフェニル、4,5-ジフルオロフェニル、2,4,6-トリフルオロフェニル、2,3,4-トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、p-トリル、m-トリル、o-トリル、2,4-キシリル、3,5-キシリル等が挙げられる。 $R_{10}$ で表わされる炭素原子数1～8のアルキレン基としては、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、ジフルオロエチレン、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、炭素原子数2～8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、ペンテニレン等が挙げられ、炭素原子数2～8のアルキニレン基としては、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、炭素原子数6～18のアリレン基としては、フェニレン、フルオロフェニレン、ジフルオロフェニレン等が挙げられる。

10

20

## 【0025】

上記一般式(3)、(4)又は(5)で表わされるケイ素化合物において、 $m$ が1の時、 $X$ で表わされる炭素原子数1～8のアルコキシ基としては、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、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6～8のアリアルオキシ基としては、フェノキシ、p-フルオロフェノキシ、m-フルオロフェノキシ、o-フルオロフェノキシ、2,4-ジフルオロフェノキシ、3,5-ジフルオロフェノキシ、p-メチルフェノキシ、m-メチルフェノキシ、o-メチルフェノキシ、2,4-ジメチルフェノキシ、3,5-ジメチルフェノキシ等が挙げられ、炭素原子数2～8のアシロキシ基としては、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、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。

30

40

## 【0026】

上記一般式(3)、(4)又は(5)で表わされるケイ素化合物において、 $m$ が2の時、 $X$ で表わされる炭素原子数1～8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、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ジフルオロメチレン、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1～8のアルキレンジオキシ基としては、上記炭素原子数1～8のアルキレン基から誘導されるアルキレンジオキシ基が挙げられる。炭素原子数2～8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、ペンテニレン等が挙げられる。炭素原子数2～8のアルケニレンジオキシ基としては、上記炭素原子数2～8のアルケニレン基から誘導されるアルケニレンジオ

50

キシ基が挙げられる。上記炭素原子数 2 ~ 8 のアルキニレン基としては、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。上記炭素原子数 2 ~ 8 のアルキニレンジオキシ基としては、上記炭素原子数 2 ~ 8 のアルキニレン基から誘導されるアルキニレンジオキシ基が挙げられる。炭素原子数 6 ~ 8 のアリーレン基としては、フェニレン、フルオロフェニレン、ジフルオロフェニレン等が挙げられる。炭素原子数 6 ~ 8 のアリーレンジオキシ基としては上記アリーレン基から誘導されるアリーレンジオキシ基が挙げられる。炭素原子数 2 ~ 8 のジアシロキシ基としては、オキサリロキシ、マロニロキシ、スクイニロキシ、マレイロキシ、フマリロキシ等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

上記一般式 ( 6 ) 又は ( 7 ) で表わされるケイ素化合物において、Y で表わされる炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基としては、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、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 6 ~ 8 のアリールオキシ基としては、フェノキシ、p - フルオロフェノキシ、m - フルオロフェノキシ、o - フルオロフェノキシ、2, 4 - ジフルオロフェノキシ、3, 5 - ジフルオロフェノキシ、p - メチルフェノキシ、m - メチルフェノキシ、o - メチルフェノキシ、2, 4 - ジメチルフェノキシ、3, 5 - ジメチルフェノキシ等が挙げられ、炭素原子数 2 ~ 8 のアシロキシ基としては、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、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。

【 0 0 2 8 】

上記一般式 ( 6 ) で表わされるケイ素化合物において、Z で表わされる炭素原子数 1 ~ 8 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、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ジフルオロメチレン、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 1 ~ 8 のアルキレンジオキシ基としては、上記炭素原子数 1 ~ 8 のアルキレン基から誘導されるアルキレンジオキシ基が挙げられる。炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニレン基としては、ビニレン、プロピニレン、ブチニレン、ペンチニレン等が挙げられる。炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニレンジオキシ基としては、上記炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニレン基から誘導されるアルケニレンジオキシ基が挙げられる。上記炭素原子数 2 ~ 8 のアルキニレン基としては、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。上記炭素原子数 2 ~ 8 のアルキニレンジオキシ基としては、上記炭素原子数 2 ~ 8 のアルキニレン基から誘導されるアルキニレンジオキシ基が挙げられる。炭素原子数 6 ~ 8 のアリーレン基としては、フェニレン、フルオロフェニレン、ジフルオロフェニレン等が挙げられる。炭素原子数 6 ~ 8 のアリーレンジオキシ基としては上記アリーレン基から誘導されるアリーレンジオキシ基が挙げられる。炭素原子数 2 ~ 8 のジアシロキシ基としては、オキサリロキシ、マロニロキシ、スクイニロキシ、マレイロキシ、フマリロキシ等が挙げられる。

R<sub>11</sub> で表わされる炭素原子数 2 ~ 8 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 - オクテニル等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

上記一般式 ( 3 )、( 4 )、( 5 )、( 6 ) 又は ( 7 ) で表される化合物としては下記

10

20

30

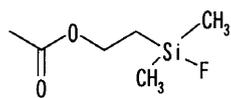
40

50

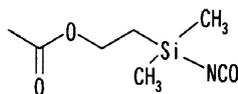
の化合物No. 17～化合物No. 101などが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0030】

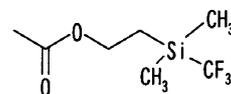
【化9】



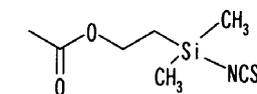
化合物No. 17



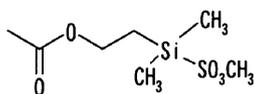
化合物No. 27



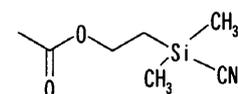
化合物No. 18



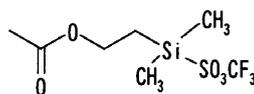
化合物No. 28



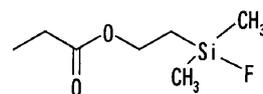
化合物No. 19



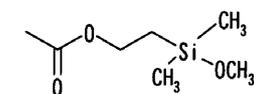
化合物No. 29



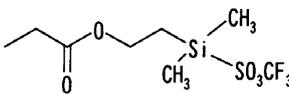
化合物No. 20



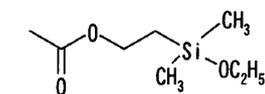
化合物No. 30



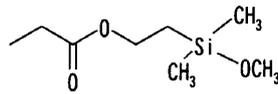
化合物No. 21



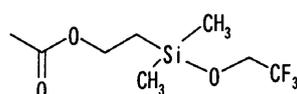
化合物No. 31



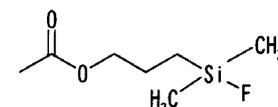
化合物No. 22



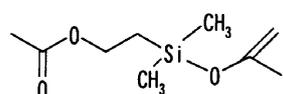
化合物No. 32



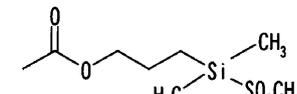
化合物No. 23



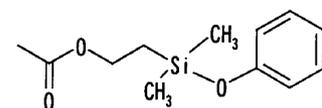
化合物No. 33



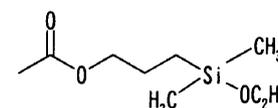
化合物No. 24



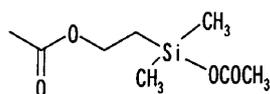
化合物No. 34



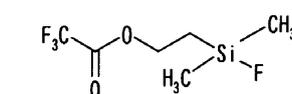
化合物No. 25



化合物No. 35



化合物No. 26



化合物No. 36

【0031】

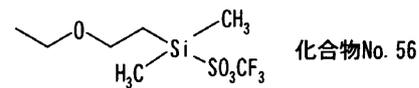
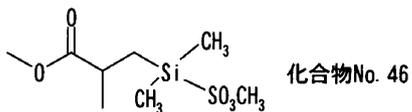
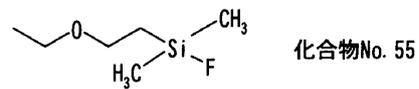
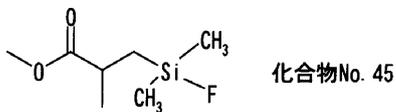
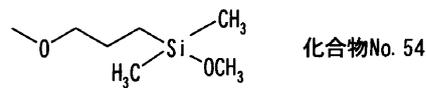
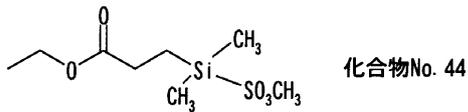
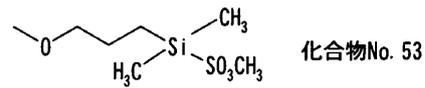
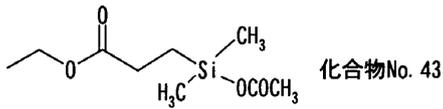
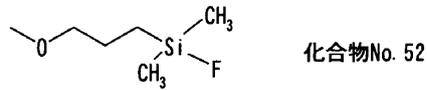
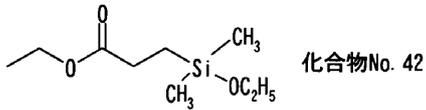
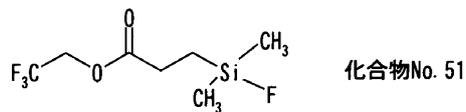
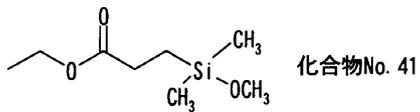
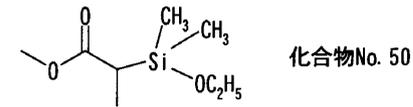
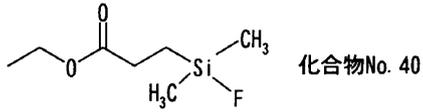
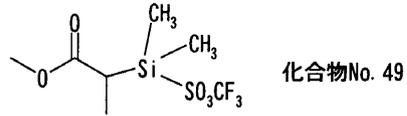
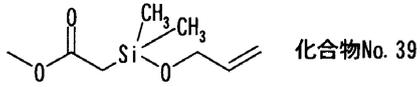
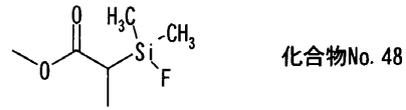
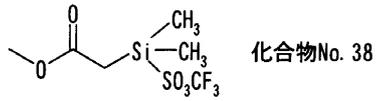
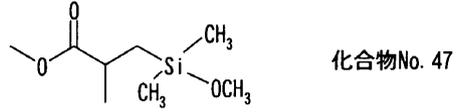
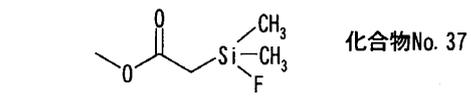
10

20

30

40

【化 1 0】



【 0 0 3 2】

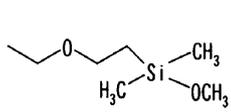
10

20

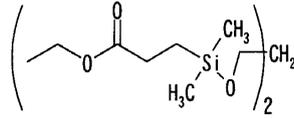
30

40

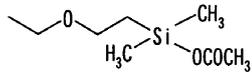
【化 1 1】



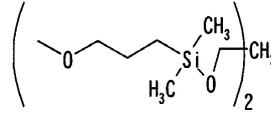
化合物No. 57



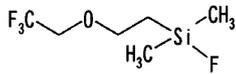
化合物No. 67



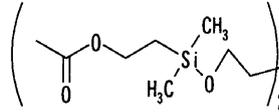
化合物No. 58



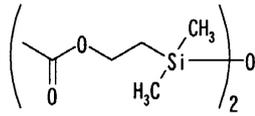
化合物No. 68



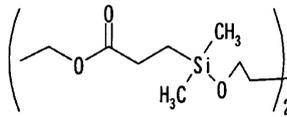
化合物No. 59



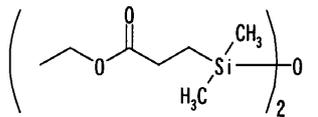
化合物No. 69



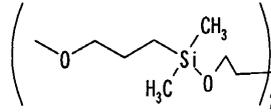
化合物No. 60



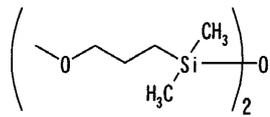
化合物No. 70



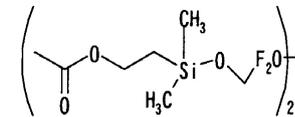
化合物No. 61



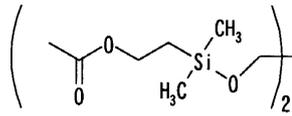
化合物No. 71



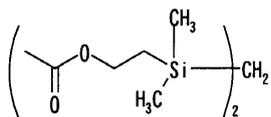
化合物No. 62



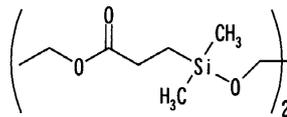
化合物No. 72



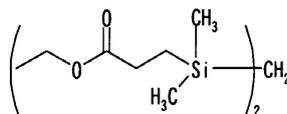
化合物No. 63



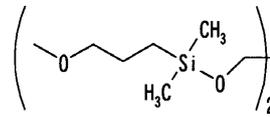
化合物No. 73



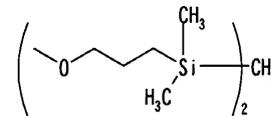
化合物No. 64



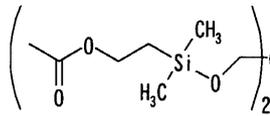
化合物No. 74



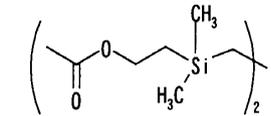
化合物No. 65



化合物No. 75



化合物No. 66



化合物No. 76

10

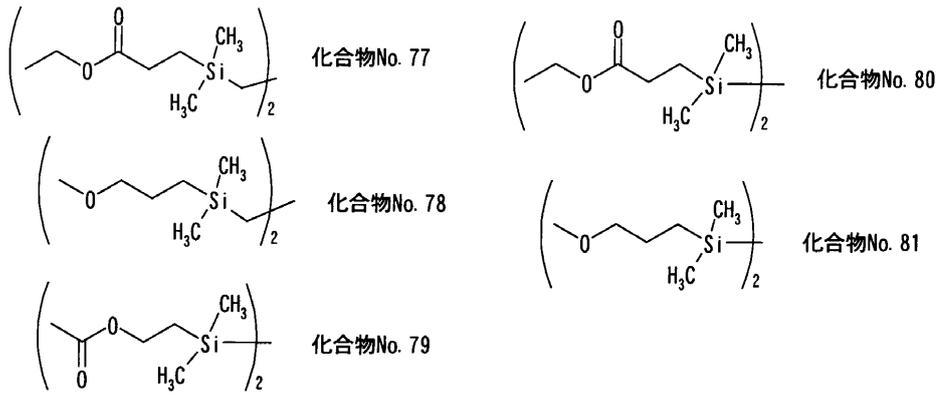
20

30

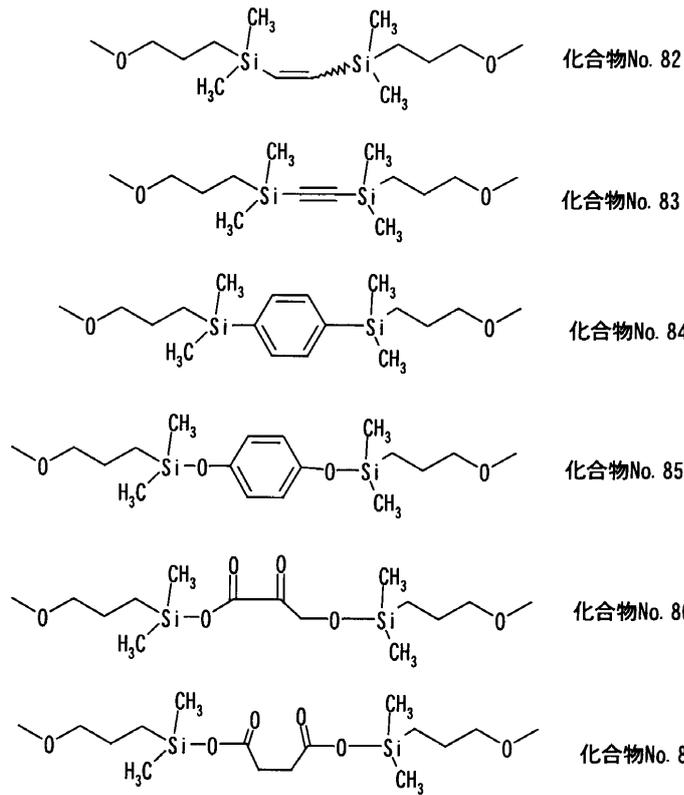
【 0 0 3 3 】

40

## 【化 1 2】



10

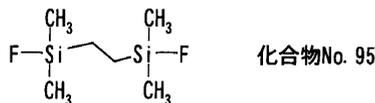
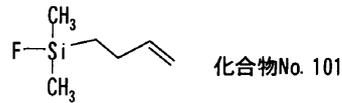
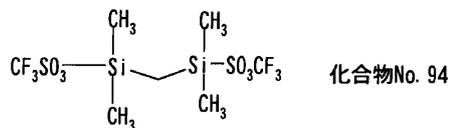
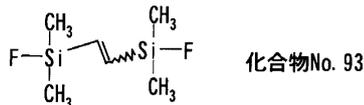
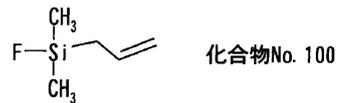
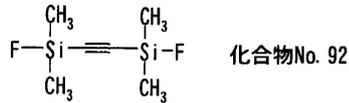
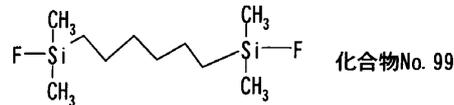
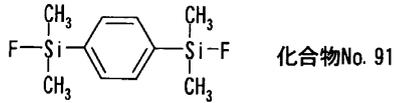
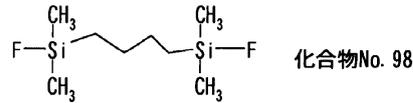
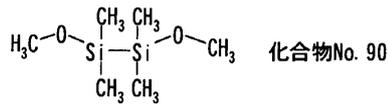
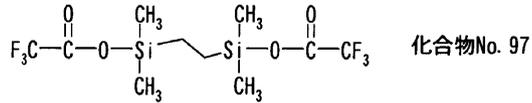
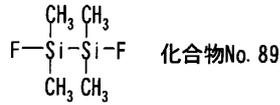
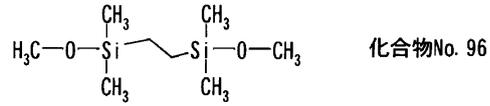
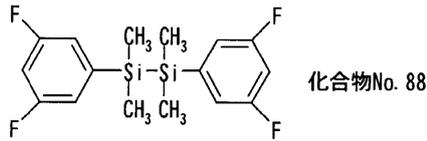


20

30

## 【 0 0 3 4 】

## 【化 1 3】



## 【0035】

本発明の非水電解液において、上記ケイ素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、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。

40

## 【0036】

本発明の非水電解液に用いられる有機溶媒を具体的に以下に列挙する。しかしながら、

50

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。

【0037】

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ミド化合物は、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。さらに具体的には、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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -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。アミド化合物としては、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。

10

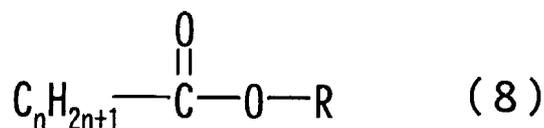
【0038】

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(8)で表されるカルボン酸エステル化合物等が挙げられる。

20

【0039】

【化14】



30

【0040】

上記一般式(8)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、上記一般式(8)で表される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(8)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(8)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質量%が好ましい。

40

【0041】

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。

【0042】

50

また、本発明の非水電解液には、充放電効率を高めるためにさらに、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)を非水電解液中、好ましくは0.01~10質量%、より好ましくは0.05~5質量%含有させてもよい。

【0043】

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。

【0044】

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

【0045】

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、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSiF}_5$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaI}$ 、これらの誘導体等が挙げられ、これらの中でも、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 並びに $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 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

【0046】

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。

【0047】

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

【0048】

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、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{TiS}_3$ 、 $\text{MoS}_3$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 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。各々にLi、Mg、Al、又はCo、Mn、Ni、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。また、これらのリチウム-金属複合酸化物等は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。これらの中でもリチウム-金属複合酸化物としては、層状構造又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の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。

40

【0049】

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

50

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。

【0050】

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

10

【0051】

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。

【0052】

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

20

30

【0053】

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。

【0054】

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。

40

【0055】

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

50

- 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。

#### 【0056】

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。

#### 【0057】

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。

#### 【0058】

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

10

20

30

40

50

(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 - ルノ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

## 【0059】

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。

20

## 【0060】

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、放出できる炭素室材料よりなる負極、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。

## 【0061】

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。

30

## 【実施例】

## 【0062】

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。

## 【0063】

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。

40

## 【0064】

<作製手順>

## (正極の作製)

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を85質量部と、アセチレンブラックを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質量部とを、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、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

50

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 6 5 】

(負極の作製)

負極活物質としての黒鉛炭素材料粉末を 9 8 質量部と、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 ( C M C ) を 1 質量部とを、水 9 8 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 ( S B R ) を 1 質量部追加し分散させ、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。

10

【 0 0 6 6 】

(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、試験化合物 ( 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 6 7 】

(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 2 5  $\mu m$  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、 1 8 mm、軸方向の長さ 6 5 mm の円筒型リチウム二次電池を製作した。

20

【 0 0 6 8 】

[ 実施例及び比較例 ]

エチレンカーボネート 2 5 体積 %、エチルメチルカーボネート 4 0 体積 %、ジメチルカーボネート 3 0 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、試験化合物 ( 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 8 0 保存試験を行った。サイクル特性試験及び 8 0 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。サイクル特性試験及び 8 0 保存試験の試験方法は、それぞれ以下の通りである。

30

【 0 0 6 9 】

< サイクル特性試験方法 >

リチウム二次電池を、雰囲気温度 6 0 の恒温槽内に入れ、充電電流 2 . 2  $mA / cm^2$  ( 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  $mA / cm^2$  ( 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 5 0 0 回繰り返して行った。その後、雰囲気温度を 2 0 に戻して、充電電流 1 . 1  $mA / cm^2$  ( 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 . 3 3  $mA / cm^2$  ( 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 5 0 0 回のサイクルの前後に、2 0 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。

40

【 0 0 7 0 】

放電容量回復率 ( % ) = [ ( サイクル後の放電容量 ) / ( 初期放電容量 ) ]  $\times$  1 0 0

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 ) 」  
 $\times$  1 0 0

【 0 0 7 1 】

50

## &lt; 初期放電容量測定方法 &gt;

まず、充電電流  $0.25 \text{ mA/cm}^2$  ( $1/4 \text{ C}$  相当の電流値) で  $4.1 \text{ V}$  まで定電流定電圧充電し、放電電流  $0.33 \text{ mA/cm}^2$  ( $1/3 \text{ C}$  相当の電流値) で  $3.0 \text{ V}$  まで定電流放電を行った。次に、充電電流  $1.1 \text{ mA/cm}^2$  ( $1 \text{ C}$  相当の電流値) で  $4.1 \text{ V}$  まで定電流定電圧充電し、放電電流  $1.1 \text{ mA/cm}^2$  ( $1 \text{ C}$  相当の電流値) で  $3.0 \text{ V}$  まで定電流放電する操作を 4 回行った。その後、充電電流  $1.1 \text{ mA/cm}^2$  ( $1 \text{ C}$  相当の電流値) で  $4.1 \text{ V}$  まで定電流定電圧充電し、放電電流  $0.33 \text{ mA/cm}^2$  ( $1/3 \text{ C}$  相当の電流値) で  $3.0 \text{ V}$  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  $20^\circ\text{C}$  の雰囲気で行った。

【 0 0 7 2 】

10

## &lt; 内部抵抗測定方法 &gt;

まず、充電電流  $1.1 \text{ mA/cm}^2$  ( $1 \text{ C}$  相当の電流値) で  $3.75 \text{ V}$  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。

【 0 0 7 3 】

## &lt; 80 保存試験方法 &gt;

20

満充電したリチウム二次電池を、雰囲気温度  $80^\circ\text{C}$  の恒温槽内に入れて保存した。その後、雰囲気温度を  $20^\circ\text{C}$  に戻して、放電容量回復率と内部抵抗比をそれぞれ測定した。尚、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。

【 0 0 7 4 】

放電容量回復率 (%) =  $[(80 \text{ 保存試験後の放電容量}) / (\text{初期放電容量})] \times 100$

内部抵抗比 =  $\{ (80 \text{ 保存試験後の内部抵抗}) / (\text{実施例 1 におけるサイクル前の内部抵抗}) \} \times 100$

【 0 0 7 5 】

サイクル特性試験及び低温特性評価試験の試験結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 6 】

30

【表 1】

	添加剤						サイクル特性試験 (60℃、500 サイクル)		80℃保存試験後 (30日後)	
	化合物 No.	添加量 (質量%)	化合物 No.	添加量 (質量%)	その他の 添加剤	添加量 (質量%)	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	0.05	なし	—	なし	—	92	117	91	123
実施例 2	No. 1	0.2	なし	—	なし	—	93	113	90	121
実施例 3	No. 3	0.2	なし	—	なし	—	93	120	91	125
実施例 4	No. 4	0.2	なし	—	なし	—	93	119	91	125
実施例 5	No. 11	0.2	なし	—	なし	—	93	115	90	123
実施例 6	No. 1	0.2	NO. 40	0.5	なし	—	92	106	91	114
実施例 7	No. 1	0.2	No. 52	0.5	なし	—	92	104	90	111
実施例 8	No. 1	0.2	No. 95	0.5	なし	—	93	105	90	115
実施例 9	No. 1	0.2	No. 100	0.5	なし	—	93	104	90	112
実施例 10	No. 3	0.2	No. 95	0.5	なし	—	92	105	91	114
実施例 11	No. 1	0.2	No. 95	0.5	VC	0.5	91	110	89	118
実施例 12	No. 1	0.2	No. 95	0.5	VEC	0.5	90	116	88	125
実施例 13	No. 1	0.2	No. 17	0.5	なし	—	90	122	89	119
比較例 1	なし	—	なし	—	なし	—	69	165	68	168
比較例 2	なし	—	比較化合物 No. 1	—	なし	—	86	141	72	130
比較例 3	なし	—	比較化合物 No. 1	—	VC	0.5	88	151	80	137
比較例 4	なし	—	比較化合物 No. 2	—	なし	—	65	178	60	196
比較例 5	なし	—	比較化合物 No. 2	—	VC	0.5	66	173	64	185
比較例 6	なし	—	なし	—	VC	0.5	87	153	78	155

\* 実施例 1 の初期内部抵抗値を 100 とした時の相対値

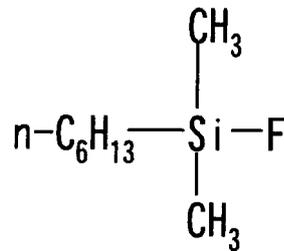
## 【0077】

【表 1】の結果から明らかなように、本発明の上記一般式(1)で表される不飽和結合含有ケイ素化合物を含有する非水電解液を用いた本発明の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、比較化合物 No. 1、比較化合物 No. 2、VC、及びそれらを併せて含有する非水電解液を用いた非水電解液二次電池の場合では、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。

## 【0078】

## 【化 15】

## 比較化合物 No. 1



## 【0079】

10

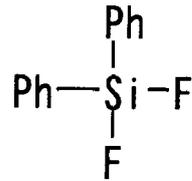
20

30

40

【化 1 6】

## 比較化合物No. 2



【産業上の利用可能性】

10

【0080】

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】

【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。

20

【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 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
- 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

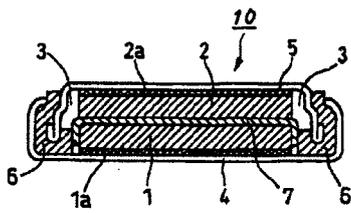
30

40

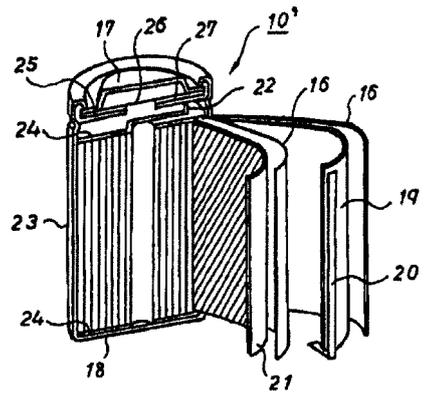
50

2 7 P T C 素子

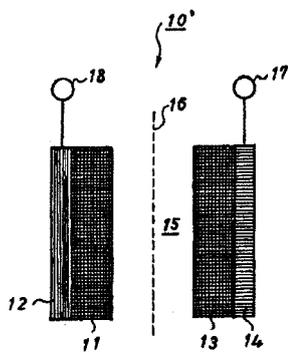
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

- (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 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 青木 千歌子

- (56)参考文献 特表2005-526859(JP,A)  
特開2003-323915(JP,A)  
特開2007-012595(JP,A)  
特開2008-004349(JP,A)  
特開2007-287491(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 10/05 - 10/0587