

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5881119号  
(P5881119)

(45) 発行日 平成28年3月9日(2016.3.9)

(24) 登録日 平成28年2月12日(2016.2.12)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525

請求項の数 4 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2012-531771 (P2012-531771)	(73) 特許権者	000000387
(86) (22) 出願日	平成23年8月8日(2011.8.8)		株式会社 A D E K A
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/068040		東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(87) 国際公開番号	W02012/029505	(74) 代理人	110002170
(87) 国際公開日	平成24年3月8日(2012.3.8)		特許業務法人翔和国际特許事務所
審査請求日	平成26年6月12日(2014.6.12)	(74) 代理人	100076532
(31) 優先権主張番号	特願2010-193130 (P2010-193130)		弁理士 羽鳥 修
(32) 優先日	平成22年8月31日(2010.8.31)	(74) 代理人	100143856
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 中野 廣己
前置審査		(74) 代理人	100161698
			弁理士 原田 知子
		(74) 代理人	100171217
			弁理士 藤井 望
		(74) 代理人	100101292
			弁理士 松嶋 善之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極活物質として黒鉛粒子を含有する負極と、正極活物質として遷移金属のリチウム含有酸化物又は遷移金属のリチウム含有リン酸塩を含有する正極、及びリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液を有する非水電解液二次電池において、

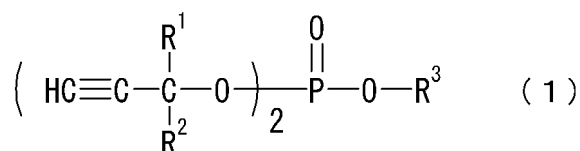
上記黒鉛粒子が結晶面が露わであって、該黒鉛粒子同士が互いの配向面に対して平行に結合しており、

上記黒鉛粒子の結晶の層間距離が  $0.3354 \sim 0.3385$  ナノメートルであり、

上記黒鉛粒子の波長  $514.5$  ナノメートルのアルゴンレーザーラマン分光測定における  $1360 \text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度 ( $I_D$ ) と  $1580 \text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度 ( $I_G$ ) の比  $[I_G / I_D]$  が  $0.10$  以下であり、

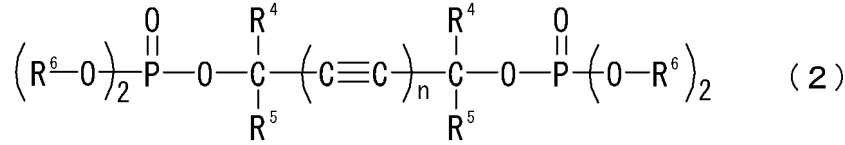
上記非水電解液が下記一般式(1)で表されるアルキニル基が結合したリン酸エステル化合物及び/又は下記一般式(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物を含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【化1】



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は各々独立して水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表し、 $R^3$ は炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基又は炭素数1～8のハロゲン化アルキル基を表す。)

【化2】



(式中、 $R^4$ 及び $R^5$ は各々独立して水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表し、 $R^6$ は炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基又は炭素数1～8のハロゲン化アルキル基を表し、 $n$ は1又は2の数を表す。)

10

【請求項2】

上記黒鉛粒子が天然黒鉛であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】

上記黒鉛粒子が人造黒鉛であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】

上記非水電解液が不飽和基を有する環状カーボネート化合物、鎖状カーボネート化合物、不飽和ジエステル化合物、ハロゲン化環状カーボネート化合物、環状亜硫酸エステル化合物又は環状硫酸エステル化合物を含有することを特徴とする請求項1～3の何れか1項

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液二次電池に関し、詳しくは、負極活物質として黒鉛粒子を含有する負極と、正極活物質として遷移金属のリチウム含有酸化物又は遷移金属のリチウム含有リン酸塩を含有する正極、及びリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液を有する非水電解液二次電池において、

上記黒鉛粒子の結晶面が露わであって、該黒鉛粒子同士が互いの配向面に対して平行に結合しており、上記非水電解液中に、特定の構造を有するリン酸エステル化合物を非水電解液中に配合したことを特徴とする非水電解液二次電池に関する。

30

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

非水電解液二次電池の負極に使用される黒鉛は、一般的に結晶度が高いほど理論容量は高くなるが、一方で結晶度が高いほど黒鉛表面で起こる電解液の還元分解による副反応が大きくなるという問題があった。この副反応が大きくなると、黒鉛粒子の結晶の層の剥離等により、負極容量が減少したり、副反応による分解物が負極表面に蓄積し、負極表面の内部抵抗が増加したりして、電池性能が低下する。そのため、黒鉛粒子の結晶の層の剥離を防止するために、例えば、(i)「表面を非結晶の炭素材料で被膜した黒鉛粒子を負極活物質として使用する方法」、(ii)「ピッチ類を400前後で加熱する過程で得られる光学異方性の小球体(メソカーボンマイクロビーズ:MCMB)を負極活物質として使用する方法」、(iii)「微結晶の黒鉛と黒鉛化可能なバインダーを混練、焼成し、粉碎したものを負極活物質として使用する方法」、(iv)「電解液に負極を保護する電解液添

40

50

加剤を使用する方法」等で対処してきた。

【0004】

上記(i)として例えば、特許文献1では、表面を化学気相成長法により非晶質炭素で覆うことにより、結晶度の高い黒鉛を負極活物質として使用することを可能にしている。

【0005】

上記(ii)として例えば、特許文献2には、「リチウムをインターカレートし得る球状の物質で、光学的に異方性で、単一の相からなるラメラ構造を持った粒状物であって、かつこの粒状物はピッチの低温での熱処理過程で生じるメソフェーズ小球体を黒鉛化したものであって、かつ広角X線回折法による002面の面間隔( $d_{002}$ )が3.36オングストローム以上3.40オングストローム以下であり、BET法による比表面積が0.7~5.0  $m^2/g$ である黒鉛粉末」を負極活物質として使用する方法が開示されている。

10

【0006】

上記(iii)として例えば、特許文献3には、「鱗片状天然黒鉛を球状に賦形した母材にピッチとカーボンブラックの混合物を含浸・被覆し、900~1500で焼成して得た、表面に微小突起を有する概略球形の黒鉛粒子(A)とピッチとカーボンブラックの混合物を900~1500で焼成して粉碎、整粒した炭素質粒子(B)の混合物であって、波長514.5nmのアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分光分析において、1600  $cm^{-1}$ 付近、及び1580  $cm^{-1}$ 付近にピークを有するGバンドの複合ピークとDバンドの1380  $cm^{-1}$ 付近に少なくとも1つのピークを有し、X線広角回折で得られる結晶面の面間隔 $d_{002}$ が0.335~0.337nmである多相構造を有する粉末状の炭素材」を負極活物質として使用する方法が開示されている。

20

【0007】

上記(i)では、黒鉛粒子の表面が露わにならなず、結晶度の低い黒鉛を表面に被覆する工程面でコストがかかるという問題があり、上記(ii)では、ピッチからMCMBを取り出す工程面でコストがかかるという問題があり、上記(iii)では、ピッチを使用し、処理を行うことでコスト面及びプロセス面の点から問題がある。上記(ii)及び(iii)では前処理を行うことが必須であり、負極活物質として使用する黒鉛粒子の配向面を非平行化するようなプロセスを行っている。

【0008】

つまり、負極活物質として結晶度の高い黒鉛粒子を使用する場合、黒鉛粒子の配向面を非平行化するか、粒子表面を結晶度の低い炭素材料等で被膜する、即ち、粒子の結晶面が露わにならないように処理することで対処してきた。

30

【0009】

また上記(iv)の負極を保護する電解液添加剤としては、例えば、1,3-プロパンスルトン、ビニルエチレンカーボネート、1,3-プロパンスルトン、ブタンスルトン、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート等が知られており、これらの中でも、ビニレンカーボネートは効果が大きいことから広く使用されている。例えば、特許文献4には、「正極と、炭素材料を負極材料とする負極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる電解液とからなるリチウム二次電池であって、上記非水溶媒がプロピレンカーボネート、鎖状カーボネート及びビニレンカーボネートを含有することを特徴とするリチウム二次電池」が開示されている。

40

【0010】

上記電解液添加剤は、負極の表面にSEI(Solid Electrolyte Interface: 固体電解質膜)と呼ばれる安定な被膜を形成し、この被膜が負極の表面を覆い、電解液の還元分解を抑制することにより負極を保護すると考えられている。

しかし、電解液添加剤を、黒鉛粒子同士が互いの配向面に対して平行に結合している、即ち粒子の配向面を非平行化処理していない黒鉛粒子を、負極活物質に使用した負極を有する非水電解液二次電池に使用しても、十分な効果が得られず、非水電解液二次電池を長期間安定に使用することはできなかつた。この弱点を補うために、電解液添加剤を過剰に添加した場合は、形成される被膜の厚さが増し、抵抗上昇率が大きくなり、逆に電池性能

50

の低下を導くという問題が生じるため、これらの電解液添加剤の電解液への添加は、電池の出力と容量の両方のバランスを向上させるには不十分であった。

【0011】

そのため、負極活物質として黒鉛粒子を含有する負極と、正極活物質として遷移金属のリチウム含有酸化物又は遷移金属のリチウム含有リン酸塩を含有する正極、及びリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液を有する非水電解液二次電池において、上記黒鉛粒子の結晶面が露わであって、該黒鉛粒子同士が互いの配向面に対して平行に結合している非水電解液二次電池では、電池の出力と容量の両方が十分な水準とはならず、そのバランスを向上させる非水電解液二次電池が望まれていた。

【0012】

特許文献5及び特許文献6には、「アルカリ金属とインターカレートする負電極、上記アルカリ金属とインターカレートする電極活物質を含む正電極、上記負電極及び上記正電極を活性化する非水性電解液、及びこの電解液に添加されるホスフェート添加剤を含む電気化学電池であって、当該ホスフェート添加剤は、一般式： $(R^1O)P(=O)(OR^2)(OR^3)$ で示され、ここで $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は同一又は異なるものであり、R基の少なくとも1つ（但し3つ全てではない）が水素原子であり、或いはR基の少なくとも1つが、少なくとも3つの炭素原子を有し、更に、リン原子に結合した酸素原子に結合した $sp^3$ 混成炭素原子に結合した $sp$ 又は $sp^2$ 混成炭素原子を含有することを特徴とする電気化学電池、並びに上記負電極が、負極活物質として、炭素材料（例えば、コークス、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、炭素繊維、ガラス状炭素等）を含んでもよいこと」が開示されている。

しかし、特許文献5及び特許文献6では、上記ホスフェート添加剤を、負極活物質として、結晶度の高い黒鉛粒子であって、その結晶面が露わであって、粒子同士が互いの配向面に対して平行に結合している負極に使用した場合の効果や好ましい使用条件については何等開示されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】欧州特許出願公開0520667号明細書

【特許文献2】特開平7-134988号公報

【特許文献3】特開2009-4304号公報

【特許文献4】特開平11-67266号公報

【特許文献5】米国特許第5443928号明細書

【特許文献6】欧州特許出願公開1213782号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

従って、本発明の目的は、負極活物質として黒鉛粒子を含有する負極と、正極活物質として遷移金属のリチウム含有酸化物又は遷移金属のリチウム含有リン酸塩を含有する正極、及びリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液を有する非水電解液二次電池において、

上記黒鉛粒子の結晶面が露わであって、該黒鉛粒子同士が互いの配向面に対して平行に結合している負極を使用した場合に電池の出力と容量の両方のバランスを向上させることが出来る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】

【0015】

本発明者は、鋭意検討を行なった結果、特定のアルキニル基が結合したリン酸エステル化合物を含有する非水電解液を使用することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

【0016】

10

20

30

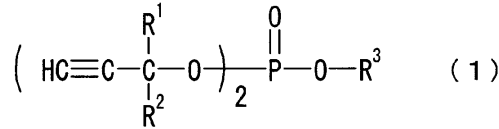
40

50

即ち、本発明は、負極活物質として黒鉛粒子を含有する負極と、正極活物質として遷移金属のリチウム含有酸化物又は遷移金属のリチウム含有リン酸塩を含有する正極、及びリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液を有する非水電解液二次電池において、

上記黒鉛粒子が結晶面が露わであって、該黒鉛粒子同士が互いの配向面に対して平行に結合しており、上記非水電解液が下記一般式(1)で表されるアルキニル基が結合したリン酸エステル化合物及び/又は下記一般式(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物を含有することを特徴とする非水電解液二次電池を提供するものである。

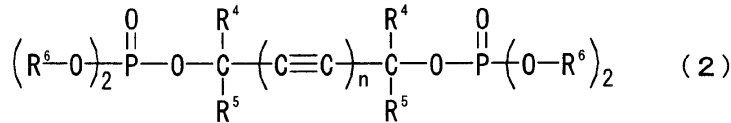
【化1】



10

(式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は各々独立して水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を表し、 $\text{R}^3$ は炭素数1~8のアルキル基、炭素数2~8のアルケニル基、炭素数2~8のアルキニル基又は炭素数1~8のハロゲン化アルキル基を表す。)

【化2】



20

(式中、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は各々独立して水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を表し、 $\text{R}^6$ は炭素数1~8のアルキル基、炭素数2~8のアルケニル基、炭素数2~8のアルキニル基又は炭素数1~8のハロゲン化アルキル基を表し、 $n$ は1又は2の数を表す。)

【発明の効果】

【0017】

本発明の効果は、負極活物質として黒鉛粒子を含有する負極と、正極活物質として遷移金属のリチウム含有酸化物又は遷移金属のリチウム含有リン酸塩を含有する正極、及びリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液を有する非水電解液二次電池において、

30

上記黒鉛粒子の結晶面が露わであって、該黒鉛粒子同士が互いの配向面に対して平行に結合している負極を使用した場合に、電池の出力と容量の両方のバランスを向上させることが出来、小さな内部抵抗と高い電気容量を維持することが可能になる非水電解液二次電池を提供したことである。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【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。

40

【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。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の非水電解液二次電池について好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。これまで、負極活物質として、結晶面が露わであって、粒子同士が互いの配向面に対して平行に結合している黒鉛粒子を含有する負極と、正極活物質として、遷移金属のリチウム含有酸化物又は遷移金属のリチウム含有リン酸塩を含有する正極とを組み合わせただけの場合、有用な二次電池用非水電解液は知られていなかったが、本発明は、二次電池用非水電解液としてリチウム塩を有機溶媒に溶解させた二次電池用非水電解液に、上記一般式(1

50

)で表されるアルキニル基が結合したリン酸エステル化合物及び/又は上記一般式(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物を含有することで、上記正極と負極を組み合わせた非水電解液二次電池において、小さな内部抵抗と高い電気容量を維持することが可能になった点に特徴がある。

#### 【0020】

先ず、本発明に使用する負極について説明する。本発明に使用する負極は、負極活物質として、結晶面が露わであって、粒子同士が互いの配向面に対して平行に結合している黒鉛粒子を使用する。この黒鉛粒子の原料は、天然黒鉛でも人造黒鉛でも良い。天然黒鉛は天然黒鉛鉱石等の天然から採掘された鉱石を表し、例えば、鱗片状黒鉛、鱗状黒鉛、土状黒鉛等が挙げられる。人造黒鉛は、上記天然黒鉛、石炭コークス、難黒鉛化炭素、アセチレンブラック、炭素繊維、石油コークス、炭化水素溶媒、ニードルコークス、フェノール樹脂、フラン樹脂等の炭素含有化合物を焼成処理して得られる黒鉛であり、通常これらを粉砕してから使用する。

10

#### 【0021】

本発明に使用する黒鉛粒子は、上述の如く配向面を有する。「配向面」とは、黒鉛粒子の扁平な面を表し、配向面を有する黒鉛粒子は短軸と長軸を有する形状であり、アスペクト比が1を超える粒子であり、例えば、鱗状、鱗片状、小板状、一部の塊状、円盤、紡錘等の形状のものがこれに含まれる。「粒子が配向面に対して平行に結合している」とは、黒鉛粒子同士が結合しており、それぞれの配向面が一定の方向にそろっている状態、又は黒鉛粒子の板面が一定の方向に平行になっている状態である。粒子同士が互いの扁平な面で規則的に重なり合っていれば、完全な面平行でない場合でも、配向面に対して平行とみなす。また、黒鉛粒子以外にバインダーを含有している場合でも、黒鉛粒子同士が結合しており、それぞれの配向面が一定の方向にそろっている状態ならば「粒子が配向面に対して平行に結合している」とみなす。

20

#### 【0022】

黒鉛粒子のそれぞれの配向面が一定の方向にそろうことなくランダムに集合又は結合している場合、バインダー成分を介する事で粒子がランダムに集合又は結合している場合、又は粒子が完全な球状の場合は、配向面が平行であるとはみなさない。上記粒子同士の結合は化学的な結合を表し、集合は化学的には結合していないがその集合体としての形状を保っているものをいう。

30

#### 【0023】

一般に、黒鉛粒子の結晶の層間距離が短くなるほど、黒鉛粒子がより均一になり、結晶度が高くなり、人造黒鉛では焼成温度が高いほど結晶度が高い黒鉛粒子が得られる。尚、本発明において、黒鉛粒子の結晶度の評価は広角X線法による002面の面間隔( $d_{002}$ )の測定結果から求めた。

#### 【0024】

黒鉛粒子の結晶面が露わかどうかの判別方法としては、ラマン分光測定が挙げられる。アルゴンレーザーによるラマン分光測定を用いて、結晶性炭素材料の物性を測定した場合、波長 $1580\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークは黒鉛構造に起因するピークであり、波長 $1360\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークは黒鉛構造の乱れから生じるピークである。そして、これらのピーク比は、炭素材料の表面部分の結晶化(黒鉛化)の程度を表す指標となる。本発明において、結晶面が露わな黒鉛粒子とは、波長 $514.5\text{ nm}$ のアルゴンレーザーラマン分光測定における $1360\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度( $I_D$ )と $1580\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度( $I_G$ )の比 $[I_G/I_D]$ が0.10以下であるものをいう。尚、一般的に負極活物質として使用される被覆結晶性炭素材料の $I_G/I_D$ は、おおよそ、0.13~0.23である。

40

#### 【0025】

黒鉛は、六角形に並び網目状の面構造をした炭素原子が層状に集まった結晶構造を有しており、この層間距離が短くなるほど、結晶度が高く、負極活物質として使用した場合の電気容量も大きくなる。

50

本発明に使用する黒鉛粒子の結晶の層間距離は特に限定されないが、高い電気容量を維持するため、 $0.3354 \sim 0.3385$  ナノメートルであることが好ましく、 $0.3354 \sim 0.3380$  ナノメートルであることがより好ましく、 $0.3354 \sim 0.3372$  ナノメートルであることが更に好ましい。

**【0026】**

黒鉛粒子は非平行化処理を加えないと、黒鉛粒子同士が互いの配向面に対して平行に結合しているものもあり、上述したように従来の方法では使用することが困難な場合がある。そのため、黒鉛粒子同士が互いの配向面が非平行に結合又は集合するような処理（非平行化処理又は非平行化プロセス）を行う場合があるが、本発明の非水電解液二次電池は、黒鉛粒子について、非平行化処理をせずとも十分な性能を発揮するのが特徴であり、省プロセス化のため、特に非平行化プロセスは必要としないが、一部非平行化されていてもよい。

10

**【0027】**

このような非平行化プロセスとしては、例えば、天然黒鉛又はニードルコークス等の黒鉛原料を先ず粉砕し、粉砕された黒鉛粉末とバインダーを混合し、圧力下で焼成処理を行い、得られた黒鉛粉末を再度粉砕する手法が知られている。この手法により粒子の向きが非平行な微結晶の塊状粒子を得ることが出来る。使用するバインダーとしては、例えば、ピッチ、フェノール樹脂等の各種樹脂を使用することができる。本発明に使用する粒子同士が互いの配向面が平行に結合している黒鉛粒子の他に黒鉛粒子同士が互いの配向面が非平行に結合又は集合している黒鉛粒子、球状の黒鉛粒子等を併用した場合、配向面が平行である黒鉛粒子の使用量は黒鉛粒子全体の使用量に対して50質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上が更に好ましく、100質量%が最も好ましい。

20

**【0028】**

本発明では、負極活物質として、表面処理を行っていない結晶面が露わな黒鉛粒子を使用するが、結晶面が露わな黒鉛粒子は、放電容量が高いため、特に結晶面が露わな黒鉛粒子のみを使用する必要はなく、表面処理を行った一部結晶面が露わでない黒鉛粒子を使用してもよい。

**【0029】**

上記表面処理に使用する表面処理剤としては、例えば、骨材、金属（鉄、ニッケル、アルミニウム、チタン、ケイ素等）、タール、ピッチ、カーボンブラック、熱可塑性樹脂、熱硬化性の樹脂、結晶度の低い黒鉛等が使用される。

30

**【0030】**

上記表面処理の方法としては、黒鉛粒子の結晶面が被膜されていれば、特に限定されないが、例えば、負極に使用する黒鉛と前述した表面処理剤とを化学気相成長法により蒸着させ被膜を形成する方法や、スプレーにより塗布する方法や、ニーダー等により混合させる方法等が挙げられ、粒子、表面処理剤、粘度等に応じて適宜選択される。表面処理を行う温度は、特に限定されず、表面処理方法により異なる。また、上記表面処理剤を使用する際は、表面処理時に加熱する場合や表面処理後に焼成を行う場合がある。

**【0031】**

本発明に使用する黒鉛粒子として、結晶面が露わである黒鉛粒子の他に、上記の結晶面が露わでない黒鉛粒子を併用した場合、結晶面が露わである黒鉛粒子の使用量は、黒鉛粒子全体の使用量に対して50質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上が更に好ましく、100質量%が最も好ましい。

40

**【0032】**

また、負極活物質として使用する黒鉛粒子の平均粒径は、通常30ミクロン以下であるが、負極の塗布工程での精度を高めるために20ミクロン以下であることが好ましい。比表面積は、通常 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であるが、負極表面での副反応である非水電解液の還元分解反応を抑制するために、 $8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。

**【0033】**

50

本発明に使用する負極としては、上述した負極活物質としての黒鉛粒子及び結着剤等を含む負極材料を有機溶媒又は水等の水系溶媒でスラリー化したものを集電体に塗布し、乾燥してシート状にしたものが使用される。

【0034】

負極で使用する結着剤（バインダー）としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、EPDM、SBR、NBR、フッ素ゴム、ポリアクリル酸、CMC等が挙げられる。尚、上記結着剤の使用量は、上記負極活物質100質量部に対し、1～20質量部が好ましく、1～10質量部が更に好ましい。

【0035】

スラリー化する溶媒としては、有機溶媒や水等の水系溶媒が使用されるが、水系溶媒が好ましく使用される。また、該有機溶媒としては、正極に使用するものと同様のものが挙げられる。尚、上記溶媒の使用量は、上記負極活物質100質量部に対し、50～300質量部が好ましく、70～200質量部が更に好ましい。

10

【0036】

負極の集電体としては、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る。

【0037】

次に、本発明に使用する非水電解液について説明する。本発明に使用する非水電解液は、上記一般式(1)で表されるアルキニル基が結合したリン酸エステル化合物（以下、上記一般式(1)で表される不飽和リン酸エステル化合物ともいう）及び/又は上記一般式(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物を含有する。

20

先ず、上記一般式(1)で表される不飽和リン酸エステル化合物について説明する。

【0038】

上記一般式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ は各々独立して水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表す。炭素数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、イソプロピル、ブチル、イソブチル、2級ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、2級ペンチル、*t*-ペンチル、ヘキシル、2級ヘキシル、ヘプチル、2級ヘプチル、オクチル、2級オクチル、2-メチルペンチル、2-エチルヘキシル等が挙げられる。 $R^1$ 及び $R^2$ としては、リチウムイオンの移動への悪影響が少なく充電特性が良好であることから、水素原子、メチル、エチル及びプロピルが好ましく、水素原子及びメチルが更に好ましく、水素原子が最も好ましい。

30

【0039】

$R^3$ は炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基又は炭素数1～8のハロゲン化アルキル基を表す。炭素数1～8のアルキル基としては、 $R^1$ 及び $R^2$ の説明で例示したアルキル基が挙げられる。炭素数2～8のアルケニル基としては、例えば、ビニル、アリル、3-ブテニル、イソブテニル、4-ペンテニル、5-ヘキセニル、6-ヘプテニル、7-オクテニル等が挙げられる。炭素数2～8のアルキニル基としては、例えば、エチニル、2-プロピニル（プロパギルともいう）、3-ブチニル、1-メチル-2-プロピニル、1,1-ジメチル-2-プロピニルが挙げられる。炭素数1～8のハロゲン化アルキル基としては、例えば、クロロメチル、トリフルオロメチル、2-フルオロエチル、2-クロロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、2,2,2-トリクロロエチル、1,1,2,2-テトラフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、3-フルオロプロピル、2-クロロプロピル、3-クロロプロピル、2-クロロ-2-プロピル、3,3,3-トリフルオロプロピル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、ヘプタフルオロプロピル、2-クロロブチル、3-クロロブチル、4-クロロブチル、3-クロロ-2-ブチル、1-クロロ-2-ブチル、2-クロロ-1,1-ジメチルエチル、3-クロロ-2-メチルプロピル、5-クロロペンチル、3-クロロ-2-メチルプロピル、3-クロロ-2,2-ジメチル、6-クロロヘキシル等が挙げられる。

40

【0040】

50



R<sup>3</sup>としては、非水電解液二次電池の内部抵抗が小さくなることから、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、2-プロピニル、3-クロロプロピル、3-クロロブチル、及び4-クロロブチルが好ましく、メチル、エチル、プロピル、及び2-プロピニルが更に好ましく、エチル及び2-プロピニルが最も好ましい。

【0041】

上記一般式(1)で表される不飽和リン酸エステル化合物のうち、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が水素原子である化合物としては、例えば、メチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、エチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、プロピルビス(2-プロピニル)フォスフェート、ブチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、ペンチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、アリルビス(2-プロピニル)フォスフェート、トリス(2-プロピニル)フォスフェート、2-クロロエチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、2, 2, 2-トリフルオロエチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、2, 2, 2-トリクロロエチルビス(2-プロピニル)フォスフェート等が挙げられる。

10

【0042】

また、上記一般式(1)で表される不飽和リン酸エステル化合物のうち、R<sup>1</sup>がメチルでありR<sup>2</sup>が水素原子である化合物としては、例えば、メチルビス(1-メチル-2-プロピニル)フォスフェート、エチルビス(1-メチル-2-プロピニル)フォスフェート、プロピルビス(1-メチル-2-プロピニル)フォスフェート、ブチルビス(1-メチル-2-プロピニル)フォスフェート、ペンチルビス(1-メチル-2-プロピニル)フォスフェート、アリルビス(1-メチル-2-プロピニル)フォスフェート、2-プロピニルビス(1-メチル-2-プロピニル)フォスフェート、トリス(1-メチル-1-メチル-2-プロピニル)フォスフェート、2-クロロエチルビス(1-メチル-2-プロピニル)フォスフェート、2, 2, 2-トリフルオロエチルビス(1-メチル-2-プロピニル)フォスフェート、2, 2, 2-トリクロロエチルビス(1-メチル-2-プロピニル)フォスフェート等が挙げられる。

20

【0043】

上記一般式(1)で表される不飽和リン酸エステル化合物のうち、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>がメチルである化合物としては、例えば、メチルビス(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)フォスフェート、エチルビス(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)フォスフェート、プロピルビス(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)フォスフェート、ブチルビス(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)フォスフェート、ペンチルビス(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)フォスフェート、アリルビス(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)フォスフェート、2-プロピニルビス(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)フォスフェート、トリス(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)フォスフェート、2-クロロエチルビス(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)フォスフェート、2, 2, 2-トリフルオロエチルビス(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)フォスフェート、2, 2, 2-トリクロロエチルビス(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)フォスフェート等が挙げられる。

30

【0044】

上記一般式(1)で表される不飽和リン酸エステル化合物としては、メチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、エチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、プロピルビス(2-プロピニル)フォスフェート、ブチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、ペンチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、トリス(2-プロピニル)フォスフェート、及び2-クロロエチルビス(2-プロピニル)フォスフェートが好ましく、エチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、プロピルビス(2-プロピニル)フォスフェート、ブチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、及びトリス(2-プロピニル)フォスフェートが更に好ましく、エチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、及びトリス(2-プロピニル)フォスフェートが最も好ましい。

40

【0045】

本発明に使用する非水電解液において、上記一般式(1)で表される不飽和リン酸エステル化合物の含有量が、あまりに少ない場合には十分な効果を発揮できず、またあまりに

50

多い場合には、配合量に見合う増量効果は得られないばかりか、却って非水電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあることから、上記一般式(1)で表される不飽和リン酸エステル化合物の含有量は、非水電解液中、0.001~5質量%が好ましく、0.01~4質量%が更に好ましく、0.03~3質量%が最も好ましい。

【0046】

次に、上記一般式(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物について説明する。

上記一般式(2)において、 $R^4$ 及び $R^5$ は各々独立して水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を表す。炭素数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、イソプロピル、ブチル、イソブチル、2級ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、2級ペンチル、*t*-ペンチル、ヘキシル、2級ヘキシル、ヘプチル、2級ヘプチル、オクチル、2級オクチル、2-メチルペンチル、2-エチルヘキシル等が挙げられる。 $R^4$ 及び $R^5$ としては、リチウムイオンの移動への悪影響が少なく充電特性が良好であることから、水素原子、メチル、エチル、及びプロピルが好ましく、水素原子、及びメチルが更に好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0047】

$R^6$ は炭素数1~8のアルキル基、炭素数2~8のアルケニル基、炭素数2~8のアルキニル基又は炭素数1~8のハロゲン化アルキル基を表す。炭素数1~8のアルキル基としては、 $R^4$ 及び $R^5$ の説明で例示したアルキル基が挙げられる。炭素数2~8のアルケニル基としては、例えば、ビニル、アリル、3-ブテニル、イソブテニル、4-ペンテニル、5-ヘキセニル、6-ヘプテニル、7-オクテニル等が挙げられる。炭素数2~8のアルキニル基としては、例えば、エチニル、2-プロピニル(プロパギルともいう)、3-ブチニル、1-メチル-2-プロピニル、1,1-ジメチル-2-プロピニルが挙げられる。炭素数1~8のハロゲン化アルキル基としては、例えば、クロロメチル、トリフルオロメチル、2-フルオロエチル、2-クロロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、2,2,2-トリクロロエチル、1,1,2,2-テトラフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、3-フルオロプロピル、2-クロロプロピル、3-クロロプロピル、2-クロロ-2-プロピル、3,3,3-トリフルオロプロピル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、ヘプタフルオロプロピル、2-クロロブチル、3-クロロブチル、4-クロロブチル、3-クロロ-2-ブチル、1-クロロ-2-ブチル、2-クロロ-1,1-ジメチルエチル、3-クロロ-2-メチルプロピル、5-クロロペンチル、3-クロロ-2-メチルプロピル、3-クロロ-2,2-ジメチル、6-クロロヘキシル等が挙げられる。

【0048】

$R^6$ としては、非水電解液二次電池の内部抵抗が小さくなることから、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、2-プロピニル、3-クロロプロピル、3-クロロブチル、及び4-クロロブチルが好ましく、メチル、エチル、プロピル、及び2-プロピニルが更に好ましく、メチル及びエーテルが最も好ましい。

【0049】

上記一般式(2)において、 $n$ は1又は2の数を表す。原料となるアルキンジオールからのリン酸エステル反応が容易であり高収率で得られることから、 $n$ は2の数であることが好ましい。

【0050】

上記一般式(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物のうち、 $n$ が1の数である化合物としては、例えば、2-ブチン-1,4-ジオールテトラメチルジフosphate、2-ブチン-1,4-ジオールテトラエチルジフosphate、2-ブチン-1,4-ジオールテトラプロピルジフosphate、2-ブチン-1,4-ジオールテトライソプロピルジフosphate、2-ブチン-1,4-ジオールテトラブチルジフosphate、2-ブチン-1,4-ジオールテトラペンチルジフosphate、2-ブチン-1,4-ジオールテトラキス(2-プロピニル)ジフosphate、2-ブチン-1,4-ジオールテトラキス(3-クロロプロピル)ジフosphate、2-ブチン-1,4-ジオールテ

ラキス(3-クロロブチル)ジフォスフェート、2-ブチン-1,4-ジオールテトラキス(4-クロロブチル)ジフォスフェート等が挙げられ、これらの中でも、2-ブチン-1,4-ジオールテトラメチルジフォスフェート、2-ブチン-1,4-ジオールテトラエチルジフォスフェート、2-ブチン-1,4-ジオールテトラプロピルジフォスフェート、及び2-ブチン-1,4-ジオールテトラキス(2-プロピニル)ジフォスフェートが好ましく、2-ブチン-1,4-ジオールテトラメチルジフォスフェート、及び2-ブチン-1,4-ジオールテトラキス(2-プロピニル)ジフォスフェートが更に好ましい。

【0051】

また、上記一般式(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物のうち、nが2の数である化合物としては、例えば、2,4-ヘキサジン-1,6-ジオールテトラメチルジフォスフェート、2,4-ヘキサジン-1,6-ジオールテトラエチルジフォスフェート、2,4-ヘキサジン-1,6-ジオールテトラプロピルジフォスフェート、2,4-ヘキサジン-1,6-ジオールテトライソプロピルジフォスフェート、2,4-ヘキサジン-1,6-ジオールテトラブチルジフォスフェート、2,4-ヘキサジン-1,6-ジオールテトラペンチルジフォスフェート、2,4-ヘキサジン-1,6-ジオールテトラキス(2-プロピニル)ジフォスフェート、2,4-ヘキサジン-1,6-ジオールテトラキス(3-クロロプロピル)ジフォスフェート、2,4-ヘキサジン-1,6-ジオールテトラキス(3-クロロブチル)ジフォスフェート、2,4-ヘキサジン-1,6-ジオールテトラキス(4-クロロブチル)ジフォスフェート等が挙げられ、これらの中でも、2,4-ヘキサジン-1,6-ジオールテトラメチルジフォスフェート、2,4-ヘキサジン-1,6-ジオールテトラエチルジフォスフェート、2,4-ヘキサジン-1,6-ジオールテトラプロピルジフォスフェート、及び2,4-ヘキサジン-1,6-ジオールテトラキス(2-プロピニル)ジフォスフェートが好ましく、2,4-ヘキサジン-1,6-ジオールテトラメチルジフォスフェート、及び2,4-ヘキサジン-1,6-ジオールテトラキス(2-プロピニル)ジフォスフェートが更に好ましい。

【0052】

本発明に使用する非水電解液において、上記一般式(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物の含有量が、あまりに少ない場合には十分な効果を発揮できず、またあまりに多い場合には、配合量に見合う増量効果は得られないばかりか、却って非水電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあることから、上記一般式(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物の含有量は、非水電解液中、0.01~5質量%が好ましく、0.03~4質量%が更に好ましく、0.05~3質量%が最も好ましい。上記一般式(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物は1種のみを使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。

【0053】

上記一般式(1)で表わされる不飽和リン酸エステル化合物及び上記一般式(2)で表わされる不飽和リン酸エステル化合物のうち、工業的な原料の入手の容易さの点では、上記一般式(1)で表される不飽和リン酸エステル化合物が好ましいが、上記一般式(1)で表される不飽和リン酸エステル化合物と上記一般式(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物と組み合わせて使用する場合には、上記一般式(1)で表される不飽和リン酸エステル化合物に対する上記一般式(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物の質量比は、0.05~1.0であることが好ましく、0.1~5であることが更に好ましく、0.2~3であることが最も好ましい。また、上記一般式(1)で表される不飽和リン酸エステル化合物と上記一般式(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物との合計量は、あまりに多い場合には、配合量に見合う増量効果は得られないばかりか、却って非水電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあることから、5質量%以下が好ましく、4質量%以下が更に好ましく、3質量%以下が最も好ましい。

【0054】

本発明に使用する非水電解液には、更に、添加剤として、不飽和基を有する環状カーボネート化合物、鎖状カーボネート化合物、不飽和ジエステル化合物、ハロゲン化環状カー

10

20

30

40

50

ボネート化合物、環状亜硫酸エステル化合物又は環状硫酸エステル化合物を含有することが好ましい。

【0055】

上記不飽和基を有する環状カーボネート化合物としては、例えば、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、プロピリデンカーボネート、エチレンエチリデンカーボネート、エチレンイソプロピリデンカーボネート等が挙げられ、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が好ましい。

【0056】

上記鎖状カーボネート化合物としては、例えば、ジプロパルギルカーボネート、プロパルギルメチルカーボネート、エチルプロパルギルカーボネート、ビス(1-メチルプロパルギル)カーボネート、ビス(1-ジメチルプロパルギル)カーボネート等が挙げられる。

10

【0057】

上記不飽和ジエステル化合物としては、例えば、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジペンチル、マレイン酸ジヘキシル、マレイン酸ジヘプチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジプロピル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジペンチル、フマル酸ジヘキシル、フマル酸ジヘプチル、フマル酸ジオクチル、アセチレンジカルボン酸ジメチル、アセチレンジカルボン酸ジエチル、アセチレンジカルボン酸ジプロピル、アセチレンジカルボン酸ジブチル、アセチレンジカルボン酸ジペンチル、アセチレンジカルボン酸ジヘキシル、アセチレンジカルボン酸ジヘプチル、アセチレンジカルボン酸ジオクチル等が挙げられる。

20

【0058】

上記ハロゲン化環状カーボネート化合物としては、例えば、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート等が挙げられ、上記環状亜硫酸エステル化合物としては、例えば、エチレンサルファイト等が挙げられ、上記環状硫酸エステルとしては、例えば、プロパンスルトン、ブタンスルトン等が挙げられる。

【0059】

これら添加剤の中でも、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジプロパルギルカーボネート、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、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、プロパンスルトン、及びブタンスルトンが好ましく、ビニレンカーボネート、ジプロパルギルカーボネート、アセチレンジカルボン酸ジメチル、クロロエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、及びプロパンスルトンが更に好ましく、ビニレンカーボネート、ジプロパルギルカーボネート、クロロエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、及びプロパンスルトンが最も好ましい。

30

これらの添加剤は1種のみを使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。

40

【0060】

本発明に使用する非水電解液において、これらの添加剤の含有量が、あまりに少ない場合には十分な効果を発揮できず、またあまりに多い場合には、配合量に見合う増量効果は得られないばかりか、却って非水電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあることから、これらの添加剤の含有量は、非水電解液中、0.005～10質量%が好ましく、0.02～5質量%が更に好ましく、0.05～3質量%が最も好ましい。

【0061】

上記非水電解液に使用す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種以上組み合わせ用いることができる。具体的には、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物、アマイド化合

50

物、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物、飽和鎖状エステル化合物等が挙げられる。

【0062】

上記有機溶媒の中でも、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物及びアミド化合物は、比誘電率が高いため、非水電解液の誘電率を上げる役割を果たす。これらの化合物の中では、特に飽和環状カーボネート化合物が好ましい。かかる飽和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、1,2-プロピレンカーボネート、1,3-プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、1,3-ブチレンカーボネート、1,1,1-ジメチルエチレンカーボネート等が挙げられる。

10

【0063】

上記飽和環状エステル化合物としては、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -ヘキサノラクトン、 $\epsilon$ -オクタノラクトン等が挙げられる。

【0064】

上記スルホキシド化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジプロピルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、チオフエン等が挙げられる。

上記スルホン化合物としては、例えば、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジプロピルスルホン、ジフェニルスルホン、スルホラン(テトラメチレンスルホンともいう)、3-メチルスルホラン、3,4-ジメチルスルホラン、3,4-ジフェニメチルスルホラン、スルホレン、3-メチルスルホレン、3-エチルスルホレン、3-プロモメチルスルホレン等が挙げられ、スルホラン、及びテトラメチルスルホランが好ましい。

20

上記アミド化合物としては、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等が挙げられる。

【0065】

上記有機溶媒の中でも、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物及び飽和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、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。これらの化合物の中では、特に飽和鎖状カーボネート化合物が好ましい。かかる飽和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)、エチルブチルカーボネート、メチル-t-ブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、t-ブチルプロピルカーボネート等が挙げられる。

30

【0066】

上記鎖状エーテル化合物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、ジオキサソラン、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、プロピレングリコールビス(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が好ましい。

40

【0067】

上記飽和鎖状エステル化合物としては、分子中の炭素数の合計が2~8であるモノエステル化合物及びジエステル化合物が好ましく、具体的な化合物としては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル、マロン酸メチル、マロン酸エチル、コハク酸メチル、コハク酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、エチ

50

レングリコールジアセチル、プロピレングリコールジアセチル等が挙げられ、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、及びプロピオン酸エチルが好ましい。

【0068】

その他、有機溶媒としてアセトニトリル、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。

【0069】

上記非水電解液に使用す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、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSiF}_5$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaI}$ 、及びこれらの誘導体等が挙げられ、これらの中でも、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 並びに $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 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。

上記電解質塩は、非水電解液中の濃度が、 $0.1 \sim 3.0 \text{ mol/L}$ 、特に $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ 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 $0.1 \text{ mol/L}$ より小さいと、十分な電流密度を得られないことがあり、 $3.0 \text{ mol/L}$ より大きいと、非水電解液の安定性を損なう恐れがある。

【0070】

また、本発明に使用する非水電解液には、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。難燃剤の添加量が、あまりに少ない場合には十分な難燃化効果を発揮できず、またあまりに多い場合には、添加量に見合う増量効果は得られないばかりか、却って非水電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあることから、上記難燃剤の添加量は、上記有機溶媒に対して、 $5 \sim 100$ 質量%であることが好ましく、 $10 \sim 50$ 質量%であることが更に好ましい。

【0071】

次に、本発明に使用する正極について説明する。本発明に使用する正極としては、正極活物質、結着剤及び導電材等を含む正極材料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・乾燥し、必要に応じて圧延してシート状にしたものが使用される。

【0072】

上記正極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば、特に制限はないが、リチウムと少なくとも1種の遷移金属とを含有する化合物が好ましく、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物等が挙げられ、これらを混合して用いてもよい。リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはバナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅等が好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物の具体例としては、 $\text{LiCoO}_2$ 等のリチウムコバルト複合酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ 等のリチウムニッケル複合酸化物、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 等のリチウムマンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属の一部をアルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、リチウム、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、ジルコニウム等の他の金属で置換したものと等が挙げられる。置換されたものの具体例としては、例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、バナジウム、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等が好ましく、具体例としては、例えば、 $\text{LiFePO}_4$ 等のリン酸鉄リチウム化合物、 $\text{LiCoPO}_4$ 等のリン酸コバルトリチウム化合物、これらのリチウム含有遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属の一部をアルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、リチウム、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリ

ウム、ジルコニウム、ニオブ等の他の金属で置換したものの等が挙げられる。

【0073】

本発明の非水電解液二次電池の正極に使用される正極活物質としては、高い電圧が安定して得られることから、コバルトを含有するリチウム化合物、特にリチウムコバルト複合酸化物が好ましいが、高い電圧が得られ、原料も安価であることから、マンガン、ニッケル又は鉄を含有するリチウム化合物がより好ましく、特にリチウムニッケル含有複合酸化物又はそのニッケルの一部を他の金属で置換したものの、リン酸鉄リチウム化合物又はその鉄の一部を他の金属で置換したものであることが更に好ましい。

【0074】

正極の結着剤としては、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、ポリアクリル酸等が挙げられるが、これらに限定されない。尚、上記結着剤の使用量は、正極活物質100質量部に対し、1~20質量部が好ましく、1~10質量部が更に好ましい。

【0075】

正極の導電材としては、グラファイトの微粒子、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。尚、上記導電材の使用量は、正極活物質100質量部に対し、1~20質量部が好ましく、1~10質量部が更に好ましい。

【0076】

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又は水が使用される。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、ポリエチレンオキシド、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。尚、上記溶媒の使用量は、正極活物質100質量部に対し、50~300質量部が好ましく、70~200質量部が更に好ましい。

【0077】

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。

【0078】

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ことが好ましく、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。更に、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。

【0079】

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、更に延伸によっ

10

20

30

40

50

て結晶間に間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。

【0080】

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。

【0081】

上記構成からなる本発明の非水電解液二次電池は、上記正極、負極及び非水電解液を含有することが必須であるが、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。

10

【0082】

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。

【0083】

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は負極集電体、13は正極、14は正極集電体、15は非水電解液、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。

20

【実施例】

【0084】

以下に、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。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。尚、実施例中の「部」や「%」は、特にことわらないかぎり質量によるものである。

【0085】

〔実施例1～14及び比較例1～13〕

30

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。

【0086】

<作製手順>

a. 正極の作製

〔正極Aの作製〕

正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  90質量部、導電材としてアセチレンブラック5質量部、及びバインダー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）140質量部に分散させてスラリー状とした。このスラリー状の正極材料をアルミニウム製の正極集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型して、正極板とした。その後、この正極板を所定の大きさにカットして円盤状正極Aを作製した。

40

【0087】

〔正極Bの作製〕

正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  72質量部及び $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  18質量部、導電材としてアセチレンブラック5質量部、並びにバインダー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）140質量部に分散させてスラリー状とした。このスラリー状の正極材料をアルミニウム製の正極集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型して、正極板とした。その後、この正極板を所定の大きさにカットして円盤状正極Bを作製した。

50



## 【 0 0 8 8 】

## b . 負極の作製

## 〔 負極 A の作製 〕

負極活物質として結晶の層間距離 0 . 3 3 6 3 ナノメートル、平均粒径 1 7 ミクロン、比表面積 5 . 4 m<sup>2</sup> / g、 $I_G / I_D$  が 0 . 0 8 の表面処理を行っていない天然黒鉛 9 7 . 0 質量部、バインダーとしてスチレンブタジエンゴム 2 . 0 質量部、並びに増粘剤としてカルボキシメチルセルロース 1 . 0 質量部を混合して、負極材料とした。この負極材料を水 1 2 0 質量部に分散させてスラリー状とした。このスラリー状の負極材料を銅製の負極集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型して、負極板とした。その後、この負極板を所定の大きさにカットし、円盤状負極 A を作製した。

10

## 【 0 0 8 9 】

## 〔 負極 B の作製 〕

負極活物質として結晶の層間距離 0 . 3 3 6 3 ナノメートル、平均粒径 1 0 ミクロン、比表面積 6 . 3 m<sup>2</sup> / g、 $I_G / I_D$  が 0 . 0 8 の表面処理を行っていない天然黒鉛 9 7 . 0 質量部、バインダーとしてスチレンブタジエンゴム 2 . 0 質量部、及び増粘剤としてカルボキシメチルセルロース 1 . 0 質量部を混合して、負極材料とした。この負極材料を水 1 2 0 質量部に分散させてスラリー状とした。このスラリー状の負極材料を銅製の負極集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型して、負極板とした。その後、この負極板を所定の大きさにカットし、円盤状負極 B を作製した。

## 【 0 0 9 0 】

## 〔 負極 C の作製 〕

負極活物質として結晶の層間距離 0 . 3 3 8 0 ナノメートル、平均粒径 2 0 ミクロン、比表面積 2 . 0 m<sup>2</sup> / g、 $I_G / I_D$  が 0 . 0 8 の表面処理を行っていない人造黒鉛 9 7 . 0 質量部、バインダーとしてスチレンブタジエンゴム 2 . 0 質量部、及び増粘剤としてカルボキシメチルセルロース 1 . 0 質量部を混合して、負極材料とした。この負極材料を水 1 2 0 質量部に分散させてスラリー状とした。このスラリー状の負極材料を銅製の負極集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型して、負極板とした。その後、この負極板を所定の大きさにカットし、円盤状負極 C を作製した。

20

## 【 0 0 9 1 】

## 〔 負極 D の作製 〕

負極活物質として結晶の層間距離 0 . 3 3 8 5 ナノメートル、平均粒径 2 0 ミクロン、比表面積 1 . 9 m<sup>2</sup> / g、 $I_G / I_D$  が 0 . 0 8 の表面処理を行っていない人造黒鉛 9 7 . 0 質量部、及びバインダーとしてスチレンブタジエンゴム 2 . 0 質量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース 1 . 0 質量部を混合して、負極材料とした。この負極材料を水 1 2 0 質量部に分散させてスラリー状とした。このスラリー状の負極材料を銅製の負極集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型して、負極板とした。その後、この負極板を所定の大きさにカットし、円盤状負極を作製した。

30

## 【 0 0 9 2 】

上記負極 A 及び B の作製において、負極活物質として使用した天然黒鉛は、何れも、黒鉛粒子の結晶面が露わになっており、形状が円盤状で、黒鉛粒子同士が互いの結晶面（配向面）に対して平行に結合していた。

40

また、上記負極 C 及び D の作製において、負極活物質として使用した人造黒鉛は、何れも、黒鉛粒子の結晶面が露わになっており、形状が、小板状で、黒鉛粒子同士が互いの結晶面（配向面）に対して平行に結合していた。

## 【 0 0 9 3 】

## c . 非水電解液の調製

## 〔 電解質溶液 A の調製 〕

エチレンカーボネート 3 0 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 2 5 体積% 及び酢酸プロピル 5 体積% からなる混合溶媒に、 $LiPF_6$  を 1 m o l / L の濃度で溶解し電解質溶液 A を調製した。

50

## 【 0 0 9 4 】

〔電解質溶液 B の調製〕

エチレンカーボネート 30 体積%、エチルメチルカーボネート 40 体積%、ジメチルカーボネート 30 体積% からなる混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を  $1 \text{ mol/L}$  の濃度で溶解し電解質溶液 B を調製した。

## 【 0 0 9 5 】

〔非水電解液の調製〕

下記の化合物 A 1 ~ A 3、化合物 A' 1 ~ A' 4、化合物 B 1 ~ B 2 を下記表 1 又は表 2 に示す割合で電解質溶液 A 又は B に溶解し、本発明に係る非水電解液及び比較ための非水電解液を調製した。尚、〔表 1〕及び〔表 2〕中の ( ) 内の数字は、非水電解液における濃度 (質量%) を表す。

10

## 【 0 0 9 6 】

〔一般式 (1) で表わされるリン酸エステル化合物〕

化合物 A 1 : エチルビス (2 - プロピニル) フォスフェート

化合物 A 2 : トリス (2 - プロピニル) フォスフェート

〔一般式 (2) で表わされるリン酸エステル化合物〕

化合物 A 3 : 2, 4 - ヘキサジン - 1, 6 - ジオールテトラエチルジフォスフェート

〔不飽和基を有する環状カーボネート化合物〕

化合物 B 1 : ビニレンカーボネート

〔環状硫酸エステル化合物〕

20

化合物 B 2 : プロパンスルトン

〔比較のリン酸エステル化合物〕

化合物 A' 1 : 1, 6 - ヘキサンジオールテトラメチルジフォスフェート

化合物 A' 2 : リン酸トリエチル

化合物 A' 3 : リン酸トリベンジル

化合物 A' 4 : リン酸トリアリル

## 【 0 0 9 7 】

d . 電池の組み立て

得られた円盤状正極 A 又は B と、円盤状負極 A、B、C 又は D との間に、厚さ  $25 \mu\text{m}$  のポリエチレン製の微多孔フィルムを挟んでケース内に保持した。その後、本発明に係る非水電解液又は比較ための非水電解液と、正極、負極との組合せが〔表 1〕又は〔表 2〕となるように、それぞれの非水電解液をケース内に注入し、ケースを密閉、封止して、 $20 \text{ mm}$ 、厚さ  $3.2 \text{ mm}$  のコイン型リチウム二次電池を製作し、実施例 1 ~ 14 及び比較例 1 ~ 13 の非水電解液二次電池とした。

30

## 【 0 0 9 8 】

【表 1】

	電解液添加剤		電解質溶液	正極	負極
実施例 1	A1 (0.5)	—	A	A	A
実施例 2	A2 (0.5)	—	A	A	A
実施例 3	A3 (0.5)	—	A	A	A
実施例 4	A2 (0.5)	B1 (0.5)	A	A	A
実施例 5	A2 (0.5)	B2 (2.0)	A	A	A
実施例 6	A2 (0.5)	—	B	A	A
実施例 7	A1 (0.5)	—	A	A	B
実施例 8	A2 (0.5)	—	A	A	B
実施例 9	A3 (0.5)	—	A	A	B
実施例 10	A1 (0.5)	—	A	B	A
実施例 11	A2 (0.5)	—	A	B	A
実施例 12	A3 (0.5)	—	A	B	A
実施例 13	A1 (0.5)	—	A	A	C
実施例 14	A1 (0.5)	—	A	A	D

10

【0099】

【表 2】

	電解液添加剤		電解質溶液	正極	負極
比較例 1	—	—	A	A	A
比較例 2	A' 1 (0.5)	—	A	A	A
比較例 3	A' 2 (0.5)	—	A	A	A
比較例 4	A' 3 (0.5)	—	A	A	A
比較例 5	A' 4 (0.5)	—	A	A	A
比較例 6	A' 2 (0.5)	B1 (0.5)	A	A	A
比較例 7	A' 2 (0.5)	B2 (2.0)	A	A	A
比較例 8	A' 2 (0.5)	—	A	A	B
比較例 9	A' 2 (0.5)	—	A	B	A
比較例 10		B1 (0.5)	A	A	A
比較例 11		B1 (0.5)	A	B	A
比較例 12		B2 (2.0)	A	A	A
比較例 13		B2 (2.0)	A	B	A

20

30

【0100】

実施例 1 ~ 14、比較例 1 ~ 13 のリチウム二次電池を用いて、下記試験法により、初期特性試験及びサイクル特性試験を行った。初期特性試験では、放電容量比 (%) 及び内部抵抗比 (%) を求めた。またサイクル特性試験では、放電容量維持率 (%) 及び内部抵抗増加率 (%) を求めた。これら試験結果を下記〔表 3〕及び〔表 4〕に示す。尚、放電容量比が高いほど、内部抵抗比の数値が低いほど初期特性が良い非水電解液二次電池である。また、放電容量維持率が高いほど、内部抵抗増加率が低いほどサイクル特性が良い非水電解液二次電池である。

40

【0101】

< 正極 A の場合の初期特性試験方法 >

a . 放電容量比の測定方法

リチウム二次電池を、20 の恒温槽内に入れ、充電電流  $0.3 \text{ mA} / \text{cm}^2$  (0.2 C 相当の電流値) で 4.3 V まで定電流定電圧充電し、放電電流  $0.3 \text{ mA} / \text{cm}^2$  (0.2 C 相当の電流値) で 3.0 V まで定電流放電する操作を 5 回行った。その後、充電電流  $0.3 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で 4.3 V まで定電流定電圧充電し、放電電流  $0.3 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で 3.0 V まで定電流放電した。この 6 回目に測定した放電容量を、電池の初期放電容量とし、下記式に示すように、放電容量比 (%) を、実施例 1 の初期放電容量を 100 とした場合の初期放電容量の割合として求めた。

50

放電容量比 (%) = [(初期放電容量)/(実施例1における初期放電容量)] × 100

【0102】

b. 内部抵抗比の測定方法

上記6回目の放電容量を測定後のリチウム二次電池について、先ず、充電電流  $1.5 \text{ mA/cm}^2$  ( $1 \text{ C}$  相当の電流値) で  $\text{SOC } 60\%$  になるように定電流充電し、交流インピーダンス測定装置 (IVIUM TECHNOLOGIES製、商品名: モバイル型ポテンショスタット Compact Stat) 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、電池の初期内部抵抗とし、下記式に示すように、内部抵抗比 (%) を、実施例1の初期内部抵抗を100とした場合の初期内部抵抗の割合として求めた。

10

内部抵抗比 (%) = [(初期内部抵抗)/(実施例1における初期内部抵抗)] × 100

【0103】

<正極Bの場合の初期特性試験方法>

リチウム二次電池を、 $20^\circ\text{C}$  の恒温槽内に入れ、充電電流  $0.3 \text{ mA/cm}^2$  ( $0.2 \text{ C}$  相当の電流値) で  $4.2 \text{ V}$  まで定電流定電圧充電し、放電電流  $0.3 \text{ mA/cm}^2$  ( $0.2 \text{ C}$  相当の電流値) で  $3.0 \text{ V}$  まで定電流放電する操作を5回行った。その後、充電電流  $0.3 \text{ mA/cm}^2$  で  $4.2 \text{ V}$  まで定電流定電圧充電し、放電電流  $0.3 \text{ mA/cm}^2$  で  $3.0 \text{ V}$  まで定電流放電した。この6回目に測定した放電容量を、電池の初期放電容量とし、正極Aの場合の初期特性試験方法と同様にして、放電容量比 (%) を求めた。また、6回目の放電容量を測定後のリチウム二次電池について、正極Aの場合の初期特性試験方法と同様にして、内部抵抗比 (%) を求めた。

20

【0104】

<正極Aの場合のサイクル特性試験方法>

a. 放電容量維持率の測定方法

初期特性試験後のリチウム二次電池を、 $60^\circ\text{C}$  の恒温槽内に入れ、充電電流  $1.5 \text{ mA/cm}^2$  ( $1 \text{ C}$  相当の電流値、 $1 \text{ C}$  は電池容量を1時間で放電する電流値) で  $4.3 \text{ V}$  まで定電流充電し、放電電流  $1.5 \text{ mA/cm}^2$  で  $3.0 \text{ V}$  まで定電流放電を行うサイクルを300回繰り返して行った。この300回目の放電容量をサイクル試験後の放電容量とし、下記式に示すように、放電容量維持率 (%) を、各電池の初期放電容量を100とした場合のサイクル試験後の放電容量の割合として求めた。

30

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

【0105】

b. 内部抵抗増加率の測定方法

サイクル試験後、雰囲気温度を  $20^\circ\text{C}$  に戻して、 $20^\circ\text{C}$  における内部抵抗を、上記内部抵抗比の測定方法と同様にして測定し、この時の内部抵抗を、サイクル試験後の内部抵抗とし、下記式に示すように、内部抵抗増加率 (%) を、各電池の初期内部抵抗を100とした場合のサイクル試験後の内部抵抗の増加の割合として求めた。

内部抵抗増加率 (%) = [(サイクル試験後の内部抵抗 - 初期内部抵抗)/(初期内部抵抗)] × 100

40

【0106】

<正極Bの場合のサイクル特性試験方法>

初期特性試験後のリチウム二次電池を、 $60^\circ\text{C}$  の恒温槽内に入れ、充電電流  $1.5 \text{ mA/cm}^2$  ( $1 \text{ C}$  相当の電流値、 $1 \text{ C}$  は電池容量を1時間で放電する電流値) で  $4.2 \text{ V}$  まで定電流充電し、放電電流  $1.5 \text{ mA/cm}^2$  で  $3.0 \text{ V}$  まで定電流放電を行うサイクルを300回繰り返して行った。この300回目の放電容量をサイクル試験後の放電容量とし、正極Aの場合のサイクル特性試験方法と同様にして、放電容量維持率 (%) を求めた。また、サイクル試験後のリチウム二次電池について、正極Aの場合のサイクル特性試験方法と同様にして、内部抵抗増加率 (%) を求めた。

50

【 0 1 0 7 】

【表 3】

	初期特性		サイクル特性試験	
	放電容量比	内部抵抗比	放電容量維持率	内部抵抗増加率
実施例 1	100	100	78	28
実施例 2	102	98	81	26
実施例 3	99	101	78	28
実施例 4	102	97	82	25
実施例 5	101	102	82	29
実施例 6	100	97	81	27
実施例 7	100	99	77	27
実施例 8	102	98	80	29
実施例 9	98	101	79	30
実施例 1 0	102	124	72	39
実施例 1 1	99	121	74	37
実施例 1 2	98	125	71	39
実施例 1 3	97	98	78	26
実施例 1 4	93	97	77	27

10

【 0 1 0 8 】

【表 4】

	初期特性		サイクル特性試験	
	放電容量比	内部抵抗比	放電容量維持率	内部抵抗増加率
比較例 1	101	121	57	67
比較例 2	100	125	55	69
比較例 3	98	129	56	68
比較例 4	99	127	30	91
比較例 5	100	128	40	85
比較例 6	100	117	69	50
比較例 7	101	128	67	54
比較例 8	89	117	51	77
比較例 9	97	131	47	62
比較例 1 0	100	120	68	41
比較例 1 1	100	134	59	51
比較例 1 2	99	125	67	35
比較例 1 3	99	137	62	49

20

30

【 0 1 0 9 】

上記〔表 3〕及び〔表 4〕の結果から明らかなように、負極活物質として結晶面が露わであって、粒子同士が互いの配向面に対して平行に結合している黒鉛粒子を含有する負極と、正極活物質として遷移金属のリチウム含有酸化物又は遷移金属のリチウム含有リン酸塩を含有する正極及び非水電解液を有する非水電解液二次電池において、該非水電解液二次電池に対し、上記一般式(1)又は(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物を含有させたことを特徴とする、本発明の非水電解液二次電池は、60 でのサイクル試験後において、内部抵抗及び放電容量の面で優れており、優れた電池特性を維持できることが確認できた。特に、負極活物質として使用する黒鉛粒子の結晶の層間距離が短い、即ち黒鉛粒子の結晶度が高いほど、放電容量比が高くなるため、より優れた電池特性を維持できることが確認できた。

40

【産業上の利用の可能性】

【 0 1 1 0 】

50

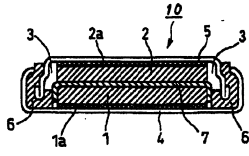
本発明の非水電解液二次電池は、小さな内部抵抗と高い放電容量を長期使用及び温度変化の大きい場合においても維持することが出来る。かかる非水電解液二次電池は、ビデオカメラ、デジタルカメラ、携帯音楽プレーヤー、サウンドレコーダー、ポータブルDVDプレーヤー、携帯ゲーム機、ノートパソコン、電子辞書、電子手帳、電子書籍、携帯電話、携帯テレビ、電動アシスト自転車、電池自動車、ハイブリッド車等様々な用途に用いることができ、中でも、高温状態で使用される場合がある、電池自動車、ハイブリッド車等の用途に好適に使用できる。

【符号の説明】

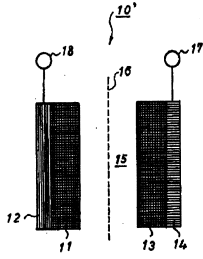
【0111】

1	正極	10
1 a	正極集電体	
2	負極	
2 a	負極集電体	
3	非水電解液	
4	正極ケース	
5	負極ケース	
6	ガスケット	
7	セパレータ	
10	コイン型の非水電解液二次電池	
10'	円筒型の非水電解液二次電池	20
11	負極	
12	負極集電体	
13	正極	
14	正極集電体	
15	非水電解液	
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	30
21	正極板	
22	正極リード	
23	ケース	
24	絶縁板	
25	ガスケット	
26	安全弁	
27	PTC素子	

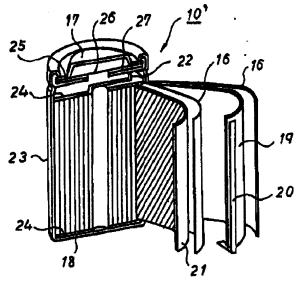
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

- (74)代理人 100155206  
弁理士 成瀬 源一
- (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 大沼 悠々  
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社A D E K A内
- (72)発明者 渡辺 裕知  
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社A D E K A内
- (72)発明者 渋谷 厚輝  
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 神野 将志

- (56)参考文献 特開2002-198092(JP,A)  
特開2007-141831(JP,A)  
特開2011-124039(JP,A)  
特開平07-089706(JP,A)  
特開平10-294101(JP,A)  
特開2005-123179(JP,A)  
特開2009-279538(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0567、10/0569  
H01M 4/133、4/58、4/587