(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-253032
(P2012-253032A)
(43)公開日　平成24年12月20日(2012.12.20)

| (51)Int.Cl. | | F I | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|
| ***H01M 10/0567*** | ***(2010.01)*** | H01M | 10/00 | 112 | 5H029 |
| ***H01M 10/052*** | ***(2010.01)*** | H01M | 10/00 | 102 | |
| ***H01M 10/0569*** | ***(2010.01)*** | H01M | 10/00 | 114 | |

審査請求 有　請求項の数 8　ＯＬ　（全 18 頁）

(21)出願番号　特願2012-179438 (P2012-179438)
(22)出願日　平成24年8月13日 (2012.8.13)
(62)分割の表示　特願2009-201785 (P2009-201785)の分割
原出願日　平成12年6月7日 (2000.6.7)
(31)優先権主張番号　特願平11-280014
(32)優先日　平成11年9月30日 (1999.9.30)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

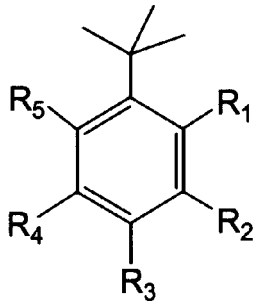
(71)出願人　000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６
(74)代理人　100089185
弁理士　片岡　誠
(74)代理人　100078732
弁理士　大谷　保
(72)発明者　浜本　俊一
山口県宇部市大字小串１９７８－１０　宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内
(72)発明者　安部　浩司
山口県宇部市大字小串１９７８－１０　宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

(57)【要約】
【課題】電池のサイクル特性、電気容量や充電保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供する。
【解決手段】非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中にｔｅｒｔ－ブチルベンゼン誘導体（ｔｅｒｔ－ブチルベンゼンは除く）が含有されていることを特徴とする非水電解液、および該非水電解液を有するリチウム二次電池。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
非水溶媒に電解質が溶解されているリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液中に下記式（Ｉ）
【化１】




（Ｉ）

（式中、$R_1$、$R_2$、$R_3$、$R_4$および$R_5$は、それぞれ独立して水素原子または炭素数１～１２の炭化水素基を示す。但し、$R_1$、$R_2$、$R_3$、$R_4$および$R_5$のうちの少なくとも一つは、炭素数１～１２の炭化水素基である。）で表されるｔｅｒｔ－ブチルベンゼン誘導体が含有されていることを特徴とする非水電解液。
【請求項２】
非水溶媒が、少なくとも環状カーボネートを含むことを特徴とする請求項１に記載の非水電解液。
【請求項３】
非水溶媒が、少なくとも二種類の環状カーボネートを含むことを特徴とする請求項２に記載の非水電解液。
【請求項４】
環状カーボネートが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、及びビニレンカーボネートからなる群より選ばれる化合物である請求項２もしくは３に記載の非水電解液。
【請求項５】
非水溶媒がさらに鎖状カーボネートを含む請求項２乃至４のうちのいずれかの項に記載の非水電解液。
【請求項６】
正極、負極および請求項１乃至５のうちのいずれかの項に記載の非水電解液を含むリチウム二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液及び負極から構成されており、特に、$LiCoO_2$などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）などのカーボネート類が好適に使用されている。
【０００３】
しかしながら、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性について、さらに優

れた特性を有する二次電池が求められている。

正極として、例えば$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$などを用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に局部的に一部酸化分解することにより、該分解物が電池の望ましい電気化学的反応を阻害するために電池性能の低下を生じる。これは正極材料と非水電解液との界面における溶媒の電気化学的酸化に起因するものと思われる。

また、負極として例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に負極表面で還元分解し、非水電解液溶媒として一般に広く使用されているＥＣにおいても充放電を繰り返す間に一部還元分解が起こり、電池性能の低下が起こる。

このため、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。

非水電解液二次電池としては、例えば、特許文献１及び２が知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】特開平１０－２７５６３２号公報

【特許文献２】特開平５－３６４３９号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明は、前記のようなリチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を構成することができるリチウム二次電池用の非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

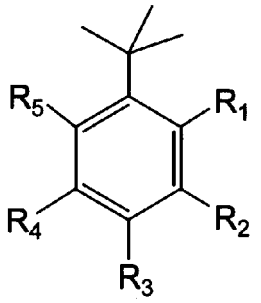
【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記式（Ｉ）

【０００７】

【化１】




（Ｉ）

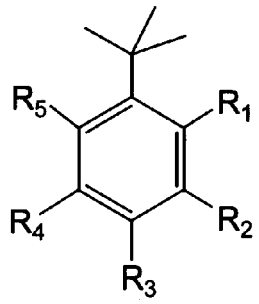
【０００８】

（式中、$R_1$、$R_2$、$R_3$、$R_4$および$R_5$は、それぞれ独立して水素原子または炭素数１～１２の炭化水素基を示す。但し、$R_1$、$R_2$、$R_3$、$R_4$および$R_5$のうちの少なくとも一つは、炭素数１～１２の炭化水素基である。）で表されるｔｅｒｔ－ブチルベンゼン誘導体が含有されていることを特徴とする非水電解液を提供する。

また、正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に下記式（Ｉ）

【０００９】

【化２】




（Ｉ）

【００１０】

（式中、$R_1$、$R_2$、$R_3$、$R_4$および$R_5$は、それぞれ独立して水素原子または炭素数１～１２の炭化水素基を示す。但し、$R_1$、$R_2$、$R_3$、$R_4$および$R_5$のうちの少なくとも一つは、炭素数１～１２の炭化水素基である。）で表されるｔｅｒｔ－ブチルベンゼン誘導体が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

【００１１】

本発明の非水電解液は、リチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【発明の効果】

【００１２】

本発明によれば、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム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形態】

【００１３】

非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液に含有される前記一般式（Ｉ）で表されるｔｅｒｔ－ブチルベンゼン誘導体において、$R_1$、$R_2$、$R_3$、$R_4$、$R_5$はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの直鎖状のアルキル基や、ｉｓｏ－プロピル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などの分枝状のアルキル基が好ましい。また、シクロプロピル基、シクロヘキシル基などのように炭素数３～６のシクロアルキル基であってもよい。更には、フェニル基、ベンジル基や、トシル基、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン基、ｔｅｒｔ－ブチルベンジル基などのアルキル置換されたフェニル基、ベンジル基であっても良い。このような、炭素数１～１２の炭化水素基を有することが好ましい。

【００１４】

前記一般式（Ｉ）で表されるｔｅｒｔ－ブチルベンゼン誘導体の具体例としては、例えば、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_1=R_2=R_3=R_4=R_5$＝水素原子〕、２－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン〔$R_1$＝メチル基、$R_2=R_3=R_4=R_5$＝水素原子〕、３－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン〔$R_2$＝メチル基、$R_1=R_3=R_4=R_5$＝水素原子〕、４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン〔$R_3$＝メチル基、$R_1=R_2=R_4=R_5$＝水素原子〕、１－（ｔｅｒｔ－ブチル）－２－エチルベンゼン〔$R_1$＝エチル基、$R_2=R_3=R_4=R_5$＝水素原子〕、１－（ｔｅｒｔ－ブチル）－３－エチルベンゼン〔$R_2$＝エチル基、$R_1=R_3=R_4=R_5$＝水素原子〕、１－（ｔｅｒｔ－ブチル）－４－エチルベンゼン〔$R_3$＝エチル基、$R_1=R_2=R_4=R_5$＝水素原子〕、３－ｔｅｒｔ－ブチル－ｏ－キシレン〔$R_1=R_2$＝メチル基、$R_3=R_4=R_5$＝水素原子〕、４－ｔｅｒｔ－ブチル－ｏ－キシレン〔$R_2=R_3$＝メチル基、$R_1=R_4=R_5$＝水素原子〕、４－ｔｅｒｔ－ブチル－ｍ－キシレン〔$R_1=R_3$＝メチル基、$R_2=R_4=R_5$＝水素原子〕、５－ｔｅｒｔ－ブチル－ｍ－キシレン〔$R_2=R_4$＝メチル基、$R_1=R_3=R_5$＝水素原子〕、２－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－キシレン〔$R_1=R_4$＝メチル基、$R_2=R_3=R_5$＝水素原子〕、３－ｉｓｏ－プロピル－１－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_2$＝ｉｓｏ－プロピル基、$R_1=R_3=R_4=R_5$＝水素原子〕、４－ｉｓ

ｏ－プロピル－１－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_3$＝ｉｓｏ－プロピル基、$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、４－ｎ－ブチル－１－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_3$＝ｎ－ブチル基、$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、４－ｉｓｏ－ブチル－１－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_3$＝ｉｓｏ－ブチル基、$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、４－ｓｅｃ－ブチル－１－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_3$＝ｓｅｃ－ブチル基、$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、３－シクロヘキシル－１－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_2$＝シクロヘキシル基、$R_1$＝$R_3$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、４－シクロヘキシル－１－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_3$＝シクロヘキシル基、$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、４，４’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルジフェニルメタン〔$R_3$＝４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル基、$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、４，４’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルビフェニル〔$R_3$＝４－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン基、$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、１，３－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_2$＝ｔｅｒｔ－ブチル基、$R_1$＝$R_3$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、１，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_3$＝ｔｅｒｔ－ブチル基、$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、１，２，４－トリ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_1$＝$R_3$＝ｔｅｒｔ－ブチル基、$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、１，２，３－トリ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_1$＝$R_2$＝ｔｅｒｔ－ブチル基、$R_3$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、１，３，５－トリ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_2$＝$R_4$＝ｔｅｒｔ－ブチル基、$R_1$＝$R_3$＝$R_5$＝水素原子〕、１，２，３，５－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝ｔｅｒｔ－ブチル基、$R_3$＝$R_5$＝水素原子〕、１，２，３，４－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_1$＝$R_2$＝$R_3$＝ｔｅｒｔ－ブチル基、$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、１，２，４，５－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_1$＝$R_3$＝$R_4$＝ｔｅｒｔ－ブチル基、$R_2$＝$R_5$＝水素原子〕、３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン〔$R_2$＝メチル、$R_4$＝ｔｅｒｔ－ブチル基、$R_1$＝$R_3$＝$R_5$水素原子〕などが挙げられる。

【００１５】

非水電解液中に含有される前記式（Ｉ）で表されるｔｅｒｔ－ブチルベンゼン誘導体の含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して０．１～２０重量％、好ましく０．２～１０重量％、特に好ましくは０．５～５重量％の範囲がサイクル特性が向上するのでよい。

【００１６】

本発明で使用される非水溶媒としては、高誘電率溶媒と低粘度溶媒とからなるものが好ましい。

高誘電率溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）、ビニレンカーボネート（ＶＣ）などの環状カーボネート類が好適に挙げられる。これらの高誘電率溶媒は、１種類で使用してもよく、また２種類以上組み合わせて使用してもよい。

【００１７】

低粘度溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、１，２－ジブトキシエタンなどのエーテル類、γ－ブチロラクトンなどのラクトン類、アセトニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。これらの低粘度溶媒は１種類で使用してもよく、また２種類以上組み合わせて使用してもよい。

高誘電率溶媒と低粘度溶媒とはそれぞれ任意に選択され組み合わせて使用される。なお、前記の高誘電率溶媒および低粘度溶媒は、容量比（高誘電率溶媒：低粘度溶媒）で通常１：９～４：１、好ましくは１：４～７：３の割合で使用される。

【００１８】

本発明で使用される電解質としては、例えば、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiPF_3$

（$CF_3$）$_3$、$LiPF_3(C_2F_5)_3$、$LiPF_4(C_2F_5)_2$、$LiPF_3$（iso－$C_3F_7$）$_3$、$LiPF_5$（iso－$C_3F_7$）などが挙げられる。これらの電解質は、１種類で使用してもよく、２種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常０．１～３Ｍ、好ましくは０．５～１．５Ｍの濃度で溶解されて使用される。

【００１９】

本発明の非水電解液は、例えば、前記の高誘電率溶媒や低粘度溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記式（Ｉ）で表されるｔｅｒｔ－ブチルベンゼン誘導体を溶解することにより得られる。

【００２０】

例えば、正極活物質としてはコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄およびバナジウムからなる群より選ばれる少なくとも一種類の金属とリチウムとの複合金属酸化物が使用される。このような複合金属酸化物としては、例えば、$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、$LiNi_{0.8}CO_{0.2}O_2$などが挙げられる。これらの正極活物質は、１種類だけを選択して使用しても良いし、２種類以上を組み合わせて用いても良い。

【００２１】

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）などの結着剤および溶剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に塗布して、乾燥、加圧成型後、５０℃～２５０℃程度の温度で２時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【００２２】

負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金、およびリチウムを吸蔵・放出可能な黒鉛型結晶構造を有する炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛など）、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕や複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面（００２）の面間隔（$d_{002}$）が０．３３５～０．３４０ｎｍである黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。これらの負極活物質は、１種類だけを選択して使用しても良いし、２種類以上を組み合わせて用いても良い。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー（ＥＰＤＭ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。負極の製造方法は、特に限定されず、上記の正極の製造方法と同様な方法により製造することができる。

【００２３】

リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

【実施例】

【００２４】

次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例１

〔非水電解液の調製〕

ＥＣ：ＰＣ：ＤＥＣ（容量比）＝３０：５：６５の非水溶媒を調製し、これに$LiPF_6$を１Ｍの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエンを非水電解液に対して２．０重量％となるように加えた。

【００２５】

〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕

$LiCoO_2$（正極活物質）を８０重量％、アセチレンブラック（導電剤）を１０重量％、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を１０重量％の割合で混合し、これに１－メチル－２－ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。人造黒鉛（負極活物質）を９０重量％、ポリフッ化ビニ

リデン（結着剤）を１０重量％の割合で混合し、これに１－メチル－２－ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の非水電解液を注入させてコイン電池（直径２０ｍｍ、厚さ３．２ｍｍ）を作製した。

このコイン電池を用いて、室温（２０℃）下、０．８ｍＡの定電流及び定電圧で、終止電圧４．２Ｖまで５時間充電し、次に０．８ｍＡの定電流下、終止電圧２．７Ｖまで放電し、この充放電を繰り返した。初期充放電容量は、４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン無添加の１Ｍ　ＬｉＰＦ$_6$－ＥＣ／ＰＣ／ＤＥＣ（容量比３０／５／６５）を非水電解液として用いた場合（比較例１）と比較して相対値で１．０３であり、５０サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を１００％としたときの放電容量維持率は９２．２％であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。

【００２６】

実施例２

添加剤として、４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエンを非水電解液に対して５．０重量％使用したほかは実施例１と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、５０サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は９１．７％であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。

【００２７】

実施例３

添加剤として、４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエンを非水電解液に対して０．５重量％使用したほかは実施例１と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、５０サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は９０．１％であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。

【００２８】

比較例１

ＥＣ：ＰＣ：ＤＥＣ（容量比）＝３０：５：６５の非水溶媒を調製し、これにＬｉＰＦ$_6$を１Ｍの濃度になるように溶解した。このときｔｅｒｔ－ブチルベンゼン誘導体は全く添加しなかった。この非水電解液を使用して実施例１と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、５０サイクル後の放電容量維持率は８２．６％であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。

【００２９】

実施例４

ＥＣ：ＰＣ：ＤＥＣ（容量比）＝３０：５：６５の非水溶媒を調製し、これにＬｉＰＦ$_6$を１Ｍの濃度になるように溶解して非水電解液を調整した後、さらにｔｅｒｔ－ブチルベンゼンを非水電解液に対して２．０重量％となるように加えた。この非水電解液を使用して実施例１と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初期放電容量は４－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン誘導体無添加の１Ｍ　ＬｉＰＦ$_6$－ＥＣ／ＰＣ／ＤＥＣ（容量比３０／５／６５）を非水電解液として用いた場合（比較例１）と比較して相対値で１．０２であり、５０サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を１００％としたときの放電容量維持率は９１．８％であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。

【００３０】

実施例５

添加剤として、４－ｔｅｒｔ－ブチル－ｍ－キシレンを非水電解液に対して２．０重量％使用したほかは実施例１と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、５０サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は９１．６％であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。

【００３１】

実施例６

非水溶媒として、ＥＣ／ＰＣ／ＤＥＣ／ＤＭＣ（容量比３０／５／３０／３５）を使用し、負極活物質として、人造黒鉛に代えて天然黒鉛を使用したほかは実施例１と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、５０サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は９２．６％であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。

【００３２】

実施例７

非水電解液として、１Ｍ　$LiPF_6$－ＥＣ／ＰＣ／ＭＥＣ／ＤＭＣ（容量比３０／５／５０／１５）を使用し、正極活物質として、$LiCoO_2$に代えて$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$を使用したほかは実施例１と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、５０サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は９０．８％であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。

【００３３】

実施例８

非水電解液として、１Ｍ　$LiBF_4$－ＥＣ／ＰＣ／ＤＥＣ／ＤＭＣ（容量比３０／５／３０／３５）を使用し、正極活物質として、$LiCoO_2$に代えて$LiMn_2O_4$を使用したほかは実施例１と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、５０サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は９２．３％であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。

【００３４】

実施例９～実施例１１

４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエンに代えて、各実施例において、４，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルビフェニル、１，３－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、１，３，５－トリ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼンを使用したほかは実施例１と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、５０サイクル後の電池特性を測定した。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。

【００３５】

実施例１２

４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエンに代えて、３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルトルエンを使用し、負極活物質として、人造黒鉛に代えて天然黒鉛を使用したほかは実施例１と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、５０サイクル後の電池特性を測定した。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。

【００３６】

【表１】

| | 正極 | 負極 | 化合物 | 添加量 wt% | 電解液組成（容量比） | 初期放電容量（相対値） | ５０サイクル放電容量維持率% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例１ | $LiCoO_2$ | 人造黒鉛 | ４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン | 2.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.03 | 92.2 |
| 実施例２ | $LiCoO_2$ | 人造黒鉛 | ４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン | 5.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.02 | 91.7 |
| 実施例３ | $LiCoO_2$ | 人造黒鉛 | ４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン | 0.5 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.01 | 90.1 |
| 比較例１ | $LiCoO_2$ | 人造黒鉛 | なし | 0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.00 | 82.6 |
| 実施例４ | $LiCoO_2$ | 人造黒鉛 | ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン | 2.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.02 | 91.8 |
| 実施例５ | $LiCoO_2$ | 人造黒鉛 | ４－ｔｅｒｔ－ブチル－ｍ－キシレン | 2.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.02 | 91.6 |
| 実施例６ | $LiCoO_2$ | 天然黒鉛 | ４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン | 2.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC/DMC =30/5/30/35 | 1.02 | 92.6 |
| 実施例７ | $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ | 人造黒鉛 | ４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン | 2.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/MEC/DMC =30/5/50/15 | 1.15 | 90.8 |
| 実施例８ | $LiMn_2O_4$ | 人造黒鉛 | ４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン | 2.0 | 1M $LiBF_4$ EC/PC/DEC/DMC =30/5/30/35 | 0.99 | 92.3 |
| 実施例９ | $LiCoO_2$ | 人造黒鉛 | ４，４’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルビフェニル | 2.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.01 | 91.1 |
| 実施例１０ | $LiCoO_2$ | 人造黒鉛 | １，３－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン | 2.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.02 | 92.5 |
| 実施例１１ | $LiCoO_2$ | 人造黒鉛 | １，３，５－トリ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン | 2.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.02 | 92.4 |
| 実施例１２ | $LiCoO_2$ | 天然黒鉛 | ３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン | 2.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.02 | 92.5 |

【００３７】

なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例はコイン電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形の電池にも適用される。

【手続補正書】

【提出日】平成24年8月20日(2012.8.20)

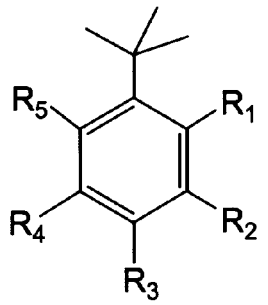
【手続補正１】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該電解質が、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＣｌＯ$_4$、ＬｉＮ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）$_2$、ＬｉＮ（ＳＯ$_2$Ｃ$_2$Ｆ$_5$）$_2$、ＬｉＣ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）$_3$、ＬｉＰＦ$_3$（ＣＦ$_3$）$_3$、ＬｉＰＦ$_3$（Ｃ$_2$Ｆ$_5$）$_3$、ＬｉＰＦ$_4$（Ｃ$_2$Ｆ$_5$）$_2$、ＬｉＰＦ$_3$（ｉｓｏ－Ｃ$_3$Ｆ$_7$）$_3$、ＬｉＰＦ$_5$（ｉｓｏ－Ｃ$_3$Ｆ$_7$）から選ばれる１種または２種以上を含み、該非水電解液中に下記式（Ｉ）で表されるｔｅｒｔ－ブチルベンゼンまたはその誘導体が０．１～２０重量％含有されていることを特徴とするリチウム二次電池用非水電解液。
【化１】




（Ｉ）

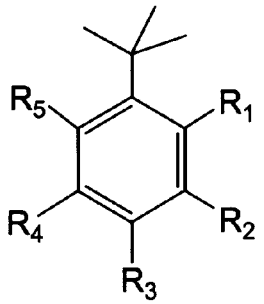
（式中、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$およびＲ$_5$は、それぞれ独立して水素原子または炭素数１～１２の炭化水素基を示す。）
【請求項２】
式（Ｉ）中、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$およびＲ$_5$で示される炭素数１～１２の炭化水素基が、それぞれ独立して炭素数１～４のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン基、またはｔｅｒｔ－ブチルベンジル基である請求項１に記載の非水電解液。
【請求項３】
ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン誘導体が、４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン、１，３－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、１，３，５－トリ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼンおよび４，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルビフェニルから選ばれる１種または２種以上の化合物である請求項１または２に記載の非水電解液。
【請求項４】
非水溶媒が、少なくとも環状カーボネートを含む請求項１～３のいずれかに記載の非水電解液。
【請求項５】
非水溶媒が、少なくとも二種類の環状カーボネートを含む請求項４に記載の非水電解液。
【請求項６】
環状カーボネートが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、及びビニレンカーボネートからなる群より選ばれる化合物である請求項４または５に記載の非水電解液。
【請求項７】
非水溶媒がさらに鎖状カーボネートを含む請求項１～６のいずれかに記載の非水電解液。
【請求項８】
正極、負極および請求項１～７のいずれかに記載の非水電解液を含むリチウム二次電池。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液及び負極から構成されており、特に、$LiCoO_2$などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）などのカーボネート類が好適に使用されている。
【０００３】
しかしながら、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。
正極として、例えば$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$などを用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に局部的に一部酸化分解することにより、該分解物が電池の望ましい電気化学的反応を阻害するために電池性能の低下を生じる。これは正極材料と非水電解液との界面における溶媒の電気化学的酸化に起因するものと思われる。
また、負極として例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に負極表面で還元分解し、非水電解液溶媒として一般に広く使用されているＥＣにおいても充放電を繰り返す間に一部還元分解が起こり、電池性能の低下が起こる。
このため、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。
非水電解液二次電池としては、例えば、特許文献１及び２が知られている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開平１０－２７５６３２号公報
【特許文献２】特開平５－３６４３９号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
本発明は、前記のようなリチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を構成することができるリチウム二次電池用の非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該電解質が、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiPF_3(CF_3)_3$、$LiPF_3(C_2F_5)_3$、$LiPF_4(C_2F_5)_2$、$LiPF_3(iso-C_3F_7)_3$、$LiPF_5(iso-C_3F_7)$から選ばれる１種または２種以上を含み、該非水電解液中に下記式（Ｉ）で表されるｔｅｒｔ－ブチルベン

ゼンまたはその誘導体が０．１～２０重量％含有されていることを特徴とするリチウム二次電池用非水電解液を提供する。

【０００７】

【化１】




（Ｉ）

【０００８】

（式中、$R_1$、$R_2$、$R_3$、$R_4$および$R_5$は、それぞれ独立して水素原子または炭素数１～１２の炭化水素基を示す。）

また、本発明は、正極、負極および前記の非水電解液を含むリチウム二次電池を提供する。

【０００９】

本発明の非水電解液は、リチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【発明の効果】

【００１０】

本発明によれば、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム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形態】

【００１１】

非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液に含有される前記一般式（Ｉ）で表されるｔｅｒｔ－ブチルベンゼン誘導体において、$R_1$、$R_2$、$R_3$、$R_4$、$R_5$はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの直鎖状のアルキル基や、ｉｓｏ－プロピル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などの分枝状のアルキル基が好ましい。また、シクロプロピル基、シクロヘキシル基などのように炭素数３～６のシクロアルキル基であってもよい。更には、フェニル基、ベンジル基や、トシル基、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン基、ｔｅｒｔ－ブチルベンジル基などのアルキル置換されたフェニル基、ベンジル基であっても良い。このような、炭素数１～１２の炭化水素基を有することが好ましい。

但し、$R_1$、$R_2$、$R_3$、$R_4$および$R_5$のうちの少なくとも一つは、炭素数１～１２の炭化水素基である。

【００１２】

前記一般式（Ｉ）で表されるｔｅｒｔ－ブチルベンゼン誘導体の具体例としては、例えば、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_1$＝$R_2$＝$R_3$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、２－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン〔$R_1$＝メチル基、$R_2$＝$R_3$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、３－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン〔$R_2$＝メチル基、$R_1$＝$R_3$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン〔$R_3$＝メチル基、$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、１－（ｔｅｒｔ－ブチル）－２－エチルベンゼン〔$R_1$＝エチル基、$R_2$＝$R_3$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、１－（ｔｅｒｔ－ブチル）－３－エチルベンゼン〔$R_2$＝エチル基、$R_1$＝$R_3$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、１－（ｔｅｒｔ－ブチル）－４－エチルベンゼン〔$R_3$＝エチル基、$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、３－ｔｅｒｔ－ブチル－ｏ－キシレン〔$R_1$＝$R_2$＝メチル基、

$R_3$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、４－ｔｅｒｔ－ブチル－ｏ－キシレン〔$R_2$＝$R_3$＝メチル基、$R_1$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、４－ｔｅｒｔ－ブチル－ｍ－キシレン〔$R_1$＝$R_3$＝メチル基、$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、５－ｔｅｒｔ－ブチル－ｍ－キシレン〔$R_2$＝$R_4$＝メチル基、$R_1$＝$R_3$＝$R_5$＝水素原子〕、２－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－キシレン〔$R_1$＝$R_4$＝メチル基、$R_2$＝$R_3$＝$R_5$＝水素原子〕、３－ｉｓｏ－プロピル－１－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_2$＝ｉｓｏ－プロピル基、$R_1$＝$R_3$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、４－ｉｓｏ－プロピル－１－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_3$＝ｉｓｏ－プロピル基、$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、４－ｎ－ブチル－１－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_3$＝ｎ－ブチル基、$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、４－ｉｓｏ－ブチル－１－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_3$＝ｉｓｏ－ブチル基、$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、４－ｓｅｃ－ブチル－１－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_3$＝ｓｅｃ－ブチル基、$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、３－シクロヘキシル－１－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_2$＝シクロヘキシル基、$R_1$＝$R_3$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、４－シクロヘキシル－１－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_3$＝シクロヘキシル基、$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、４，４’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルジフェニルメタン〔$R_3$＝４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル基、$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、４，４’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルビフェニル〔$R_3$＝４－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン基、$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、１，３－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_2$＝ｔｅｒｔ－ブチル基、$R_1$＝$R_3$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、１，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_3$＝ｔｅｒｔ－ブチル基、$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、１，２，４－トリ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_1$＝$R_3$＝ｔｅｒｔ－ブチル基、$R_2$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、１，２，３－トリ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_1$＝$R_2$＝ｔｅｒｔ－ブチル基、$R_3$＝$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、１，３，５－トリ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_2$＝$R_4$＝ｔｅｒｔ－ブチル基、$R_1$＝$R_3$＝$R_5$＝水素原子〕、１，２，３，５－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_1$＝$R_2$＝$R_4$＝ｔｅｒｔ－ブチル基、$R_3$＝$R_5$＝水素原子〕、１，２，３，４－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_1$＝$R_2$＝$R_3$＝ｔｅｒｔ－ブチル基、$R_4$＝$R_5$＝水素原子〕、１，２，４，５－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン〔$R_1$＝$R_3$＝$R_4$＝ｔｅｒｔ－ブチル基、$R_2$＝$R_5$＝水素原子〕、３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン〔$R_2$＝メチル、$R_4$＝ｔｅｒｔ－ブチル基、$R_1$＝$R_3$＝$R_5$水素原子〕などが挙げられる。

【００１３】

非水電解液中に含有される前記式（Ｉ）で表されるｔｅｒｔ－ブチルベンゼン誘導体の含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して０．１～２０重量％、好ましく０．２～１０重量％、特に好ましくは０．５～５重量％の範囲がサイクル特性が向上するのでよい。

【００１４】

本発明で使用される非水溶媒としては、高誘電率溶媒と低粘度溶媒とからなるものが好ましい。

高誘電率溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）、ビニレンカーボネート（ＶＣ）などの環状カーボネート類が好適に挙げられる。これらの高誘電率溶媒は、１種類で使用してもよく、また２種類以上組み合わせて使用してもよい。

【００１５】

低粘度溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、１，２－ジブトキシエタンなどのエーテル類、γ－ブチロラクトンなどのラクトン類、アセトニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。これらの低粘度溶媒は１種類で使用してもよく、また２種類以上組み合わせて使用してもよい。

高誘電率溶媒と低粘度溶媒とはそれぞれ任意に選択され組み合わせて使用される。なお、前記の高誘電率溶媒および低粘度溶媒は、容量比（高誘電率溶媒：低粘度溶媒）で通常１：９～４：１、好ましくは１：４～７：３の割合で使用される。

【００１６】

本発明で使用される電解質としては、例えば、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiPF_3(CF_3)_3$、$LiPF_3(C_2F_5)_3$、$LiPF_4(C_2F_5)_2$、$LiPF_3(iso-C_3F_7)_3$、$LiPF_5(iso-C_3F_7)$などが挙げられる。これらの電解質は、１種類で使用してもよく、２種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常０．１～３Ｍ、好ましくは０．５～１．５Ｍの濃度で溶解されて使用される。

【００１７】

本発明の非水電解液は、例えば、前記の高誘電率溶媒や低粘度溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記式（Ｉ）で表されるｔｅｒｔ－ブチルベンゼン誘導体を溶解することにより得られる。

【００１８】

例えば、正極活物質としてはコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄およびバナジウムからなる群より選ばれる少なくとも一種類の金属とリチウムとの複合金属酸化物が使用される。このような複合金属酸化物としては、例えば、$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、$LiNi_{0.8}CO_{0.2}O_2$などが挙げられる。これらの正極活物質は、１種類だけを選択して使用しても良いし、２種類以上を組み合わせて用いても良い。

【００１９】

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）などの結着剤および溶剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に塗布して、乾燥、加圧成型後、５０℃～２５０℃程度の温度で２時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【００２０】

負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金、およびリチウムを吸蔵・放出可能な黒鉛型結晶構造を有する炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛など）、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕や複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面（００２）の面間隔（$d_{002}$）が０．３３５～０．３４０ｎｍである黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。これらの負極活物質は、１種類だけを選択して使用しても良いし、２種類以上を組み合わせて用いても良い。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー（ＥＰＤＭ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。負極の製造方法は、特に限定されず、上記の正極の製造方法と同様な方法により製造することができる。

【００２１】

リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

【実施例】

【００２２】

次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例１

〔非水電解液の調製〕

ＥＣ：ＰＣ：ＤＥＣ（容量比）＝３０：５：６５の非水溶媒を調製し、これに$LiPF_6$を１Ｍの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエンを非水電解液に対して２．０重量％となるように加えた。

【００２３】
〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕
ＬｉＣｏＯ$_2$（正極活物質）を８０重量％、アセチレンブラック（導電剤）を１０重量％、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を１０重量％の割合で混合し、これに１－メチル－２－ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。人造黒鉛（負極活物質）を９０重量％、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を１０重量％の割合で混合し、これに１－メチル－２－ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の非水電解液を注入させてコイン電池（直径２０ｍｍ、厚さ３．２ｍｍ）を作製した。
このコイン電池を用いて、室温（２０℃）下、０．８ｍＡの定電流及び定電圧で、終止電圧４．２Ｖまで５時間充電し、次に０．８ｍＡの定電流下、終止電圧２．７Ｖまで放電し、この充放電を繰り返した。初期充放電容量は、４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン無添加の１Ｍ　ＬｉＰＦ$_6$－ＥＣ／ＰＣ／ＤＥＣ（容量比３０／５／６５）を非水電解液として用いた場合（比較例１）と比較して相対値で１．０３であり、５０サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を１００％としたときの放電容量維持率は９２．２％であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。
【００２４】
実施例２
添加剤として、４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエンを非水電解液に対して５．０重量％使用したほかは実施例１と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、５０サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は９１．７％であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。
【００２５】
実施例３
添加剤として、４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエンを非水電解液に対して０．５重量％使用したほかは実施例１と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、５０サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は９０．１％であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。
【００２６】
比較例１
ＥＣ：ＰＣ：ＤＥＣ（容量比）＝３０：５：６５の非水溶媒を調製し、これにＬｉＰＦ$_6$を１Ｍの濃度になるように溶解した。このときｔｅｒｔ－ブチルベンゼン誘導体は全く添加しなかった。この非水電解液を使用して実施例１と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、５０サイクル後の放電容量維持率は８２．６％であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。
【００２７】
実施例４
ＥＣ：ＰＣ：ＤＥＣ（容量比）＝３０：５：６５の非水溶媒を調製し、これにＬｉＰＦ$_6$を１Ｍの濃度になるように溶解して非水電解液を調整した後、さらにｔｅｒｔ－ブチルベンゼンを非水電解液に対して２．０重量％となるように加えた。この非水電解液を使用して実施例１と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初期放電容量は４－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン誘導体無添加の１Ｍ　ＬｉＰＦ$_6$－ＥＣ／ＰＣ／ＤＥＣ（容量比３０／５／６５）を非水電解液として用いた場合（比較例１）と比較して相対値で１．０２であり、５０サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を１００％としたときの放電容量維持率は９１．８％であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。
【００２８】
実施例５

添加剤として、４－ｔｅｒｔ－ブチル－ｍ－キシレンを非水電解液に対して２．０重量％使用したほかは実施例１と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、５０サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は９１．６％であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。

【００２９】

実施例６

非水溶媒として、ＥＣ／ＰＣ／ＤＥＣ／ＤＭＣ（容量比３０／５／３０／３５）を使用し、負極活物質として、人造黒鉛に代えて天然黒鉛を使用したほかは実施例１と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、５０サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は９２．６％であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。

【００３０】

実施例７

非水電解液として、１Ｍ　$LiPF_6$－ＥＣ／ＰＣ／ＭＥＣ／ＤＭＣ（容量比３０／５／５０／１５）を使用し、正極活物質として、$LiCoO_2$に代えて$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$を使用したほかは実施例１と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、５０サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は９０．８％であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。

【００３１】

実施例８

非水電解液として、１Ｍ　$LiBF_4$－ＥＣ／ＰＣ／ＤＥＣ／ＤＭＣ（容量比３０／５／３０／３５）を使用し、正極活物質として、$LiCoO_2$に代えて$LiMn_2O_4$を使用したほかは実施例１と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、５０サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は９２．３％であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。

【００３２】

実施例９～実施例１１

４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエンに代えて、各実施例において、４，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルビフェニル、１，３－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、１，３，５－トリ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼンを使用したほかは実施例１と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、５０サイクル後の電池特性を測定した。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。

【００３３】

実施例１２

４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエンに代えて、３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルトルエンを使用し、負極活物質として、人造黒鉛に代えて天然黒鉛を使用したほかは実施例１と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、５０サイクル後の電池特性を測定した。コイン電池の作製条件および電池特性を表１に示す。

【００３４】

【表１】

| | 正極 | 負極 | 化合物 | 添加量 wt% | 電解液組成（容量比） | 初期放電容量（相対値） | ５０サイクル放電容量維持率% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例１ | $LiCoO_2$ | 人造黒鉛 | ４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン | 2.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.03 | 92.2 |
| 実施例２ | $LiCoO_2$ | 人造黒鉛 | ４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン | 5.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.02 | 91.7 |
| 実施例３ | $LiCoO_2$ | 人造黒鉛 | ４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン | 0.5 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.01 | 90.1 |
| 比較例１ | $LiCoO_2$ | 人造黒鉛 | なし | 0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.00 | 82.6 |
| 実施例４ | $LiCoO_2$ | 人造黒鉛 | ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン | 2.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.02 | 91.8 |
| 実施例５ | $LiCoO_2$ | 人造黒鉛 | ４－ｔｅｒｔ－ブチル－ｍ－キシレン | 2.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.02 | 91.6 |
| 実施例６ | $LiCoO_2$ | 天然黒鉛 | ４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン | 2.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC/DMC =30/5/30/35 | 1.02 | 92.6 |
| 実施例７ | $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ | 人造黒鉛 | ４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン | 2.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/MEC/DMC =30/5/50/15 | 1.15 | 90.8 |
| 実施例８ | $LiMn_2O_4$ | 人造黒鉛 | ４－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン | 2.0 | 1M $LiBF_4$ EC/PC/DEC/DMC =30/5/30/35 | 0.99 | 92.3 |
| 実施例９ | $LiCoO_2$ | 人造黒鉛 | ４，４’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルビフェニル | 2.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.01 | 91.1 |
| 実施例１０ | $LiCoO_2$ | 人造黒鉛 | １，３－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン | 2.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.02 | 92.5 |
| 実施例１１ | $LiCoO_2$ | 人造黒鉛 | １，３，５－トリ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン | 2.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.02 | 92.4 |
| 実施例１２ | $LiCoO_2$ | 天然黒鉛 | ３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルトルエン | 2.0 | 1M $LiPF_6$ EC/PC/DEC=30/5/65 | 1.02 | 92.5 |

【００３５】

なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例はコイン電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形の電池にも適用される。

フロントページの続き

(72)発明者　松森　保男
山口県宇部市大字小串１９７８－１０　宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

Ｆターム(参考) 5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AK03 AL07 AL12 AM05 AM07 BJ02 BJ03
BJ12 DJ08 EJ11 HJ02