

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3877458号
(P3877458)

(45) 発行日 平成19年2月7日(2007.2.7)

(24) 登録日 平成18年11月10日(2006.11.10)

(51) Int. Cl.

H 0 1 M 10/40 (2006.01)

F I

H 0 1 M 10/40

A

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平11-17385	(73) 特許権者	000001889
(22) 出願日	平成11年1月26日(1999.1.26)		三洋電機株式会社
(65) 公開番号	特開2000-215913(P2000-215913A)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(43) 公開日	平成12年8月4日(2000.8.4)	(74) 代理人	100064724
審査請求日	平成15年8月4日(2003.8.4)		弁理士 長谷 照一
		(74) 代理人	100088971
			弁理士 大庭 咲夫
		(74) 代理人	100103735
			弁理士 鈴木 隆盛
		(72) 発明者	太田 妙子
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
			洋電機株式会社内
		(72) 発明者	藤本 洋行
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
			洋電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液を備えた二次電池

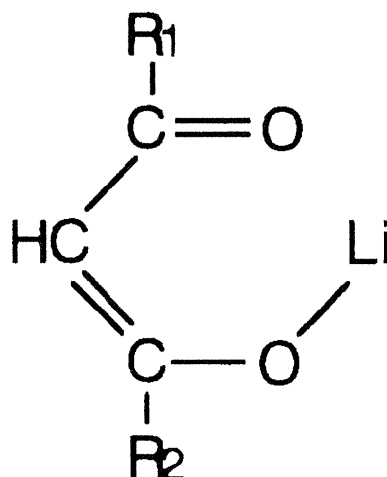
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と、リチウム金属あるいはリチウム合金もしくはリチウムを吸蔵・放出可能な物質を主構成材とする負極と、これら両極を隔離するセパレータと、非水系電解液とを備えた二次電池であって、

前記非水系電解液は下記の化1の一般式(ただし、式中の R_1 、 R_2 はいずれもが炭素数1～5のフッ素原子置換アルキル基を示す)で示されるリチウムアセチルアセトネート誘導体を含有していることを特徴とする非水系電解液を備えた二次電池。

【化 1】



10

【請求項 2】

前記リチウムアセチルアセトネート誘導体が前記非水系電解液の全溶媒に対して 0 . 1 ~ 30 重量% 含有されることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解液を備えた二次電池。

【請求項 3】

前記非水系電解液は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ から選択した少なくとも 1 種の電解質塩を含有することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の非水系電解液を備えた二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した非水系電解液を用いた二次電池に係り、特に、非水系電解液の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化、軽量化はめざましく、それに伴い、電源となる電池に対しても小型軽量化の要望が非常に大きい。一次電池の分野では既にリチウム電池等の小型軽量電池が実用化されているが、これらは一次電池であるが故に繰り返し使用できず、その用途は限られたものであった。一方、二次電池の分野では従来より鉛蓄電池、ニッケル - カドミウム蓄電池、ニッケル - 水素蓄電池等が用いられてきたが、これらは小型軽量化という点で問題点を有している。

30

【0003】

そこで、小型軽量でかつ高容量で充放電可能な電池としてリチウムイオン電池が実用化されるようになり、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等に用いられるようになった。この種のリチウムイオン電池は、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵・脱離し得るカーボン系材料を用い、正極活物質として、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFeO_2$ 等のリチウム含有遷移金属酸化物を用い、有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した電解液を用い、電池として組み立てた後、初回の充電により正極活物質から出たリチウムイオンがカーボン粒子内に入って充放電可能となる電池である。

40

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

このようなリチウムイオン電池の電解液として、テトラヒドロフランなどの溶媒を含む非水系電解液を使用した場合、電解液の変質に起因して非水系電解液が劣化するため、電池の保存特性が低下するという欠点があった。そこで、このような欠点を改良するために、有機ホウ素系リチウム塩を有機溶媒に溶解して非水系電解液とすることが、例えば特開平

50

6 - 2 1 5 7 7 5 号公報において提案された。このような有機ホウ素系リチウム塩を有機溶媒に溶解した非水系電解液を用いることにより、正極集電体の金属成分の溶出が抑制されて、保存特性が向上することとなる。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、本発明者らが検討した結果、添加剤として特定の有機ホウ素系リチウム塩を含有した非水系電解液を用いた二次電池は、保存特性が向上する反面、サイクル寿命が短いという問題があった。

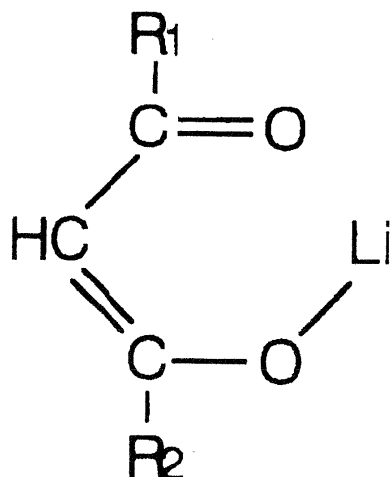
そこで、本発明は上記問題点を解決するために、非水系電解液を改良して、保存特性を良好に保持しつつ、サイクル特性を向上させることができるようにすることを目的としてなされたものである。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】

上記課題を解決するため、本発明の二次電池に用いる非水系電解液は、下記の化 2 の一般式（ただし、式中の R_1 、 R_2 はいずれもが炭素数 1 ~ 5 のフッ素原子置換アルキル基を示す）で示されるリチウムアセチルアセトネート誘導体を含有するようにしている。

【化 2】



【 0 0 0 7 】

このようなリチウムアセチルアセトネート誘導体を含有する非水系電解液を用いると、リチウムアセチルアセトネート誘導体が安定かつ良質な被膜を負極の表面に生成させるので、負極と有機溶媒分子との接触が遮断されて、有機溶媒が安定化され、充放電時に起こる電解液の分解反応が抑制されて、非水系電解液の劣化が防止できるようになる。このため、このような電解液を用いた非水系二次電池にあっては、充放電サイクル時に起こる放電容量の低下が抑制され、保存特性及びサイクル特性が向上する。また、高温下においても電解液が安定に存在するため、高温保存性にも優れた非水系二次電池が得られるようになる。

【 0 0 0 8 】

ここで、リチウムアセチルアセトネート誘導体のフッ素原子置換アルキル基の炭素数が 6 以上であると、非水系電解液の粘度が増加するとともに、非水系電解液に対する溶解度が減少するため、フッ素原子置換アルキル基の炭素数（ R_1 、 R_2 の炭素数）は 1 ~ 5 の範囲にすることが好ましい。

【 0 0 0 9 】

上記化 2 の一般式で示されるリチウムアセチルアセトネート誘導体の具体例としては、例えば、化学式が、 $CF_3-COCHCO(Li)-CF_3$ で表されるリチウムヘキサフルオロアセチルアセトネート、 $CF_3-COCHCO(Li)-CH_3$ で表されるリチウムトリフルオロアセチルアセトネート、 $CH_3-COCHCO(Li)-CH_3$ で表されるリチウムアセチルアセトネート、 $CH_3-COCHCO(Li)-C(CH_3)_3$ で表されるリチ

10

20

30

40

50

ウム 1 - メチル - 3 - (t e r t - ペンチル) - 1 , 3 - プロパンジオネート、 $\text{CF}_3 - \text{COCHCO}(\text{Li}) - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ で表されるリチウム 1 - トリフルオロメチル - 3 - (n - ヘプタフルオロプロピル) - 1 , 3 - プロパンジオネート、 $\text{CF}_3 - \text{COCHCO}(\text{Li}) - (\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ で表されるリチウム 1 - トリフルオロメチル - 3 - (n - ウンデカフルオロオクチル) - 1 , 3 - プロパンジオネートなどが好ましい。

【 0 0 1 0 】

そして、リチウムアセチルアセトネート誘導体の添加量に対するサイクル特性の関係を実験により求めると、リチウムアセチルアセトネート誘導体の添加量が非水系電解液の全溶媒に対して 0 . 1 ~ 3 0 重量%であると、サイクル特性がさらに向上したため、リチウムアセチルアセトネート誘導体の添加量は 0 . 1 ~ 3 0 重量%の範囲にすることが好ましい

10

【 0 0 1 1 】

さらに、リチウムアセチルアセトネート誘導体が添加された非水系電解液の電解質塩の種類とサイクル特性との関係を実験により検討した結果、電解質塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ から選択することが好ましい。

【 0 0 1 2 】

【 発明の実施の形態 】

以下に、本発明の非水系電解液を用いた二次電池の実施の形態を説明する。

1 . 非水電解液の調製

20

(1) 実施例 1

まず、エチレンカーボネート (E C : 以下、単に E C という) とジエチルカーボネート (D E C : 以下、単に D E C という) との等体積混合溶媒に、電解質塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を 0 . 5 モル / リットル溶解した非水電解液を準備する。一方、リチウムアセチルアセトネート誘導体として、化学式が $\text{CF}_3 - \text{COCHCO}(\text{Li}) - \text{CF}_3$ で表されるリチウムヘキサフルオロアセチルアセトネートを、E C と D E C との等体積混合溶媒に対して 1 0 重量%を用意し、これを非水電解液に添加・混合して実施例 1 の非水電解液 a を調製した。なお、実施例 1 のリチウムアセチルアセトネート誘導体の R_1 , $\text{R}_2 = \text{CF}_3$ の炭素数は 1 である。

【 0 0 1 3 】

30

(2) 参考例 1

E C と D E C との等体積混合溶媒に、電解質塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を 0 . 5 モル / リットル溶解した非水電解液を準備する。一方、リチウムアセチルアセトネート誘導体として、化学式が $\text{CF}_3 - \text{COCHCO}(\text{Li}) - \text{CH}_3$ で表されるリチウムトリフルオロアセチルアセトネートを、E C と D E C との等体積混合溶媒に対して 1 0 重量%を用意し、これを非水電解液に添加・混合して参考例 1 の非水電解液 b を調製した。なお、参考例 1 のリチウムアセチルアセトネート誘導体の $\text{R}_1 = \text{CF}_3$ の炭素数は 1 であり、 $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ の炭素数も 1 である。

【 0 0 1 4 】

(3) 参考例 2

40

E C と D E C との等体積混合溶媒に、電解質塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を 0 . 5 モル / リットル溶解した非水電解液を準備する。一方、リチウムアセチルアセトネート誘導体として、化学式が $\text{CH}_3 - \text{COCHCO}(\text{Li}) - \text{CH}_3$ で表されるリチウムアセチルアセトネートを、E C と D E C との等体積混合溶媒に対して 1 0 重量%を用意し、これを非水電解液に添加・混合して参考例 2 の非水電解液 c を調製した。なお、参考例 2 のリチウムアセチルアセトネート誘導体の R_1 , $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ の炭素数は 1 である。

【 0 0 1 5 】

(4) 参考例 3

E C と D E C との等体積混合溶媒に、電解質塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を 0 . 5 モル / リットル溶解した非水電解液を準備する。一方、リチウムアセチルアセトネート誘

50

導体として、化学式が $\text{CH}_3 - \text{COCHCO}(\text{Li}) - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ で表されるリチウム 1 - メチル - 3 - (tert - ペンチル) - 1, 3 - プロパンジオネートを、EC と DEC との等体積混合溶媒に対して 10 重量% を用意し、これを非水電解液に添加・混合して参考例 3 の非水電解液 d を調製した。なお、参考例 3 のリチウムアセチルアセトネート誘導体の $R_1 = \text{CH}_3$ の炭素数は 1 であり、 $R_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ の炭素数は 4 である。

【0016】

(5) 実施例 2

EC と DEC との等体積混合溶媒に、電解質塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を 0.5 モル/リットル溶解した非水電解液を準備する。一方、リチウムアセチルアセトネート誘導体として、化学式が $\text{CF}_3 - \text{COCHCO}(\text{Li}) - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ で表されるリチウム 1 - トリフルオロメチル - 3 - (n - ヘプタフルオロプロピル) - 1, 3 - プロパンジオネートを、EC と DEC との等体積混合溶媒に対して 10 重量% を用意し、これを非水電解液に添加・混合して実施例 2 の非水電解液 e を調製した。なお、実施例 2 のリチウムアセチルアセトネート誘導体の $R_1 = \text{CF}_3$ の炭素数は 1 であり、 $R_2 = \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ の炭素数は 3 である。

【0017】

(6) 実施例 3

EC と DEC との等体積混合溶媒に、電解質塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を 0.5 モル/リットル溶解した非水電解液を準備する。一方、リチウムアセチルアセトネート誘導体として、化学式が $\text{CF}_3 - \text{COCHCO}(\text{Li}) - (\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ で表されるリチウム 1 - トリフルオロメチル - 3 - (n - ウンデカフルオロオクチル) - 1, 3 - プロパンジオネートを、EC と DEC との等体積混合溶媒に対して 10 重量% を用意し、これを非水電解液に添加・混合して実施例 3 の非水電解液 f を調製した。なお、実施例 3 のリチウムアセチルアセトネート誘導体の $R_1 = \text{CF}_3$ の炭素数は 1 であり、 $R_2 = (\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ の炭素数は 5 である。

【0018】

(7) 比較例 1

EC と DEC との等体積混合溶媒に、電解質塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を 0.5 モル/リットル溶解した非水電解液を準備する。一方、リチウムアセチルアセトネート誘導体として、化学式が $(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3 - \text{COCHCO}(\text{Li}) - (\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ で表されるリチウム 1, 3 - ジ(n - トリデカフルオロヘキシル) - 1, 3 - プロパンジオネートを、EC と DEC との等体積混合溶媒に対して 10 重量% を用意し、これを非水電解液に添加・混合して比較例 1 の非水電解液 w を調製した。なお、比較例 1 のリチウムアセチルアセトネート誘導体の $R_1, R_2 = (\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ の炭素数は 6 である。

【0019】

(8) 比較例 2

EC と DEC との等体積混合溶媒に、電解質塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を 0.5 モル/リットル溶解した非水電解液を準備する。一方、リチウムアセチルアセトネート誘導体として、化学式が $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 - \text{COCHCO}(\text{Li}) - (\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ で表されるリチウム 7, 9 - ペンタデカンジオネートを、EC と DEC との等体積混合溶媒に対して 10 重量% を用意し、これを非水電解液に添加・混合して比較例 2 の非水電解液 x を調製した。なお、比較例 2 のリチウムアセチルアセトネート誘導体の $R_1, R_2 = (\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ の炭素数は 6 である。

【0020】

(9) 比較例 3

EC と DEC との等体積混合溶媒に、電解質塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を 0.5 モル/リットル溶解した非水電解液を準備する。一方、有機ホウ素系リチウム塩である LiTFPB (リチウムテトラキス[3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)ボレート]) を、EC と DEC との等体積混合溶媒に対して 10 重量% を用意し、これを非水電解液に添加・混合して比較例 3 の非水電解液 y を調製した。

10

20

30

40

50

【0021】

(10) 比較例 4

ECとDECとの等体積混合溶媒に、電解質塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を0.5モル/リットル溶解して比較例4の非水電解液を調製した。

【0022】

なお、上述した各実施例および比較例においては、ECとDECとの等体積混合溶媒を用いる例について説明したが、混合溶媒としては、EC以外のプロピレンカーボネート(PC)、ビニレンカーボネート(VC)、ブチレンカーボネート(BC)等の有機溶媒と、DEC以外のジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、エトキシメトキシエタン(EME)等の低沸点溶媒との混合溶媒を用いることができる。このうち、リチウムアセチルアセトネート誘導体との相性が良く、サイクル特性を向上させるうえで特に好ましい混合溶媒としては、1種または2種以上の環状炭酸エステルと、1種または2種以上の鎖状炭酸エステルとの体積比が1:4~4:1の混合溶媒が好ましい。

10

【0023】

2. 正極の作製

正極活物質としてのリチウム含有コバルト酸化物(LiCoO_2)粉末90重量部と、人造黒鉛、アセチレンブラック、グラファイト等の炭素系導電剤5重量部と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)5重量部のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液とを混合して、スラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード等を用いて、金属芯体(例えば、アルミニウム箔)の両面に均一に塗布して、活物質層を塗布した正極板を形成した。その後、150℃で2時間真空乾燥して、スラリー作製に必要であった有機溶剤を除去した後、ロールプレス機により圧延して、正極板とした。

20

【0024】

なお、リチウム含有コバルト酸化物(LiCoO_2)以外の正極活物質としては、二酸化マンガン、リチウムを含有したマンガン酸化物、リチウムを含有したコバルト酸化物、リチウムを含有したバナジウム酸化物、リチウムを含有したニッケル酸化物、リチウムを含有した鉄酸化物、リチウムを含有したクロム酸化物、リチウムを含有したチタン酸化物などを用いることができる。

【0025】

3. 負極の作製

負極活物質としての天然黒鉛($d=3.36$)95重量部と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)5重量部のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液とを混合して、スラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード等を用いて、金属芯体(例えば、銅箔)の両面に均一に塗布して、炭素層を塗布した負極板を形成した。その後、150℃で2時間真空乾燥して、スラリー作製に必要であった有機溶剤を除去した後、ロールプレス機により圧延して、負極板とした。

30

【0026】

なお、天然黒鉛以外の負極活物質としては、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金等のリチウム合金、黒鉛、コークス、有機焼成体などの炭素材料、 SnO_2 、 SnO 、 TiO_2 、 Nb_2O_3 等の電位が正極活物質に比べて卑でリチウムを吸蔵・放出することが可能な金属酸化物などを用いることができる。

40

【0027】

4. 二次電池の作製

上述のようにして作製した正極と負極とを、有機溶媒との反応性が低いポリオレフィン系樹脂からなる微多孔膜、好適にはポリプロピレン製微多孔膜を間にして重ね合わせた後、巻き取り機により巻回して渦巻状電極体を作製した。このようにして作製した電極体の上下にそれぞれ絶縁板を配置した後、円筒状に成形した負極端子を兼ねる金属製の外装缶の開口部より、この電極体を挿入する。ついで、電極体の負極より延出する負極集電タブを

50

外装缶の内底部に溶接するとともに、電極体の正極より延出する正極集電タブを封口体の底部に溶接した。

【0028】

ついで、各外装缶の開口部に上述のように調製した各実施例1～3の非水電解液a、e、f、各参考例1～3の非水電解液b、c、d、及び各比較例1～4の非水電解液w～zをそれぞれ注入した後、各外装缶の開口部にポリプロピレン（PP）製の絶縁ガasketを介して封口体を載置し、外装缶の開口部の上端部を封口体側にカシメて液密に封口して、10種類のAAサイズの電池A～FおよびW～Zをそれぞれ作成した。

【0029】

なお、電池Aは実施例1の電解液aを注入したものであり、電池Bは参考例1の電解液bを注入したものであり、電池Cは参考例2の電解液cを注入したものであり、電池Dは参考例3の電解液dを注入したものであり、電池Eは実施例2の電解液eを注入したものであり、電池Fは実施例3の電解液fを注入したものであり、電池Wは比較例1の電解液wを注入したものであり、電池Xは比較例2の電解液xを注入したものであり、電池Yは比較例3の電解液yを注入したものであり、電池Zは比較例4の電解液zを注入したものである。

10

【0030】

5．試験

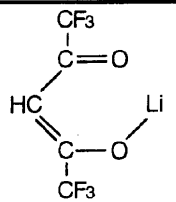
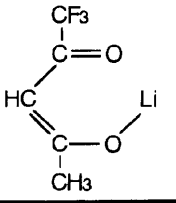
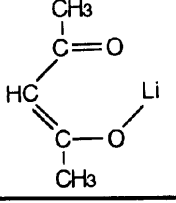
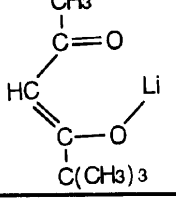
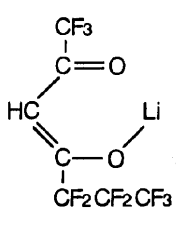
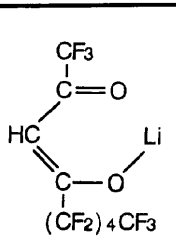
（1）充放電サイクル試験

上述のように作製した10種類の各電池A～FおよびW～Zを室温（25℃）にて、200mAの充電電流で電池電圧が4.1Vになるまで定電流充電した後、200mAの放電電流で電池電圧が2.75Vまで定電流放電する工程を1サイクルとする充放電サイクルを繰り返して行い、放電容量が初期容量の90%を下回るまでのサイクル数を測定すると、下記の表1、表2に示すような結果となった。

20

【0031】

【表1】

電池 種類	添 加 剤 の 種 類		R_1, R_2 の炭素数	サイクル 数(回)
	名 称	化 学 式		
A	リチウムヘキサフルオロアセチルアセトネート		$R_1 = 1$ $R_2 = 1$	3 4 7
B	リチウムトリフルオロアセチルアセトネート		$R_1 = 1$ $R_2 = 1$	3 2 2
C	リチウムアセチルアセトネート		$R_1 = 1$ $R_2 = 1$	3 0 1
D	リチウム1-メチル-3-(tert-ペンチル)-1,3-プロパンジオネート		$R_1 = 1$ $R_2 = 4$	3 1 4
E	リチウム1-トリフルオロメチル-3-(n-ヘプタフルオロプロピル)-1,3-プロパンジオネート		$R_1 = 1$ $R_2 = 3$	3 4 0
F	リチウム1-トリフルオロメチル-3-(n-ヘプタフルオロプロピル)-1,3-プロパンジオネート		$R_1 = 1$ $R_2 = 5$	3 3 6

【 0 0 3 2 】

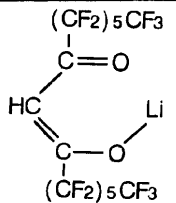
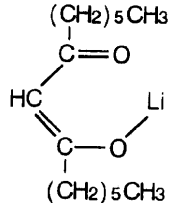
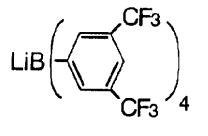
【 表 2 】

10

20

30

40

電池 種類	添 加 剤 の 種 類		一般式の R_1, R_2 の炭素数	サイクル 数(回)
	名 称	化 学 式		
W	リチウム 1, 3-ジ (n-トリ デカフルオロヘキシル) - 1, 3-プロパンジオネート		$R_1 = 6$ $R_2 = 6$	2 6 2
X	リチウム 7, 9-ペンタデカン ジオネート		$R_1 = 6$ $R_2 = 6$	2 5 7
Y	LiTFPB			1 9 6
Z	添加剤なし			1 7 5

【 0 0 3 3 】

上記表 1 および表 2 より、実施例 1 ~ 3 の各電池 A、E、F と参考例 1 - 3 の各電池 B、C、D は、添加剤が無添加の比較例 4 の電池 Z および添加剤として LiTFPB (有機ホウ素系リチウム塩) を添加した比較例 3 の電池 Y に比較して、充放電サイクル後の放電容量の残存率が高く、サイクル特性が良いことが分かる。また、実施例 1 ~ 3 の各電池 A、E、F と参考例 1 - 3 の各電池 B、C、D は、一般式の R_1, R_2 の炭素数が 6 であるリチウムアセチルアセトネート誘導体を用いた比較例 1、2 の各電池 W、X に比べてサイクル特性に優れる傾向がみられた。

【 0 0 3 4 】

これは、一般式の R_1, R_2 の炭素数が大きいリチウムアセチルアセトネート誘導体を非水電解液に添加することにより、電解液の粘度が増加するとともに、電解液に対する溶解度が減少したためと考えられる。また、実施例 1 ~ 3 の各電池 A、E、F と参考例 1 - 3 の各電池 B、C、D においても、実施例 1 の電池 A、実施例 2 の電池 E および実施例 3 の電池 F のサイクル特性が特に良好であることが分かる。このことから、一般式の R_1, R_2 が同時にフルオロアルキル鎖 (フッ素原子置換アルキル基) であるリチウムアセチルアセトネート誘導体を用いることがサイクル特性をさらに向上させる上で好ましいといえることができる。

【 0 0 3 5 】

(2) 充電保存特性

ついで、上述のように作製した実施例の各電池 A、E、F、参考例の各電池 B、C、D および比較例の各電池 W ~ Z を室温 (2 5) で 2 0 0 m A の充電電流で電池電圧が 4 . 2 V になるまで充電した後、2 0 0 m A の放電電流で電池電圧が 2 . 7 5 V になるまで放電する。その後、2 0 0 m A の充電電流で電池電圧が 4 . 2 V になるまで充電し、このような充電状態で 6 0 の雰囲気中に 2 0 日間保存する保存試験を行った。この保存試験においては、保存に伴う放電容量の変化を各保存日における 2 0 0 m A の放電電流で電池電圧が 2 . 7 5 V になるまで放電させたときの放電容量を測定することによって行った。

【 0 0 3 6 】

この保存試験の結果を図 1（なお、図 1 において、縦軸は放電容量（mA h）を示し、横軸は保存日数を示す）に示した。図 1 から明らかなように、実施例の各電池 A、E、F と参考例の各電池 B、C、D は、添加剤が無添加の比較例 4 の電池 Z、添加剤として LiTfPB （有機ホウ素系リチウム塩）を添加した比較例 3 の電池 Y、および一般式の R_1 、 R_2 の炭素数が 6 であるリチウムアセチルアセトネート誘導体を用いた比較例 1、2 の電池 W、X に比べて、保存後の放電容量が大きく、保存特性に優れていることが分かる。これは、一般式の R_1 、 R_2 の炭素数が 5 以下のリチウムアセチルアセトネート誘導体が、負極と非水電解液との界面に被膜を形成し、この被膜が充電状態で安定して存在するためと考えられる。

【0037】

10

6. 添加剤の添加量の検討

ついで、添加剤の添加量について検討した。EC と DEC との等体積混合溶媒の容量に対して、電解質塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を 0.5 モル/リットル溶解した非水電解液を準備する。ついで、実施例 1 と同様のリチウムヘキサフルオロアセチルアセトネートを、EC と DEC との等体積混合溶媒に対して、0.01 重量%、0.10 重量%、0.50 重量%、5.0 重量%、30.0 重量%、50.0 重量% をそれぞれ用意し、これを非水電解液に添加・混合して実施例 7～12 の非水電解液 g～l を調製した。

【0038】

このように調製した実施例 4～9 の各非水電解液 g～l と、実施例 1 の非水電解液 a（リチウムヘキサフルオロアセチルアセトネートの添加量が 10.0 重量%のもの）と、比較例 4 の非水電解液 z（リチウムヘキサフルオロアセチルアセトネートが無添加のもの）をそれぞれ用いて、上述と同様にして、実施例 4～9 の非水電解液電池 G～L と、実施例 1 の非水電解液電池 A と、比較例 4 の非水電解液電池をそれぞれ作製した。これらの各電池を用いて、上述と同様にしてサイクル特性試験を行った。この結果を以下の表 3 に示した。

20

【0039】

【表 3】

電池種類	リチウムヘキサフルオロアセチルアセトネートの添加量（重量%）	サイクル数（回）
G	0.01	288
H	0.10	322
I	0.50	327
J	5.0	335
A	10.0	347
K	30.0	322
L	50.0	296
Z	無添加	175

30

40

50

【 0 0 4 0 】

上記表 3 より明らかなように、実施例 1 の電池 A および実施例 8 ~ 1 1 の電池 H ~ K のサイクル特性が優れていることが分かる。このことから、リチウムヘキサフルオロアセチルアセトネートの添加量を非水電解液の全溶媒に対して 0 . 1 ~ 3 0 重量 % になるように添加することが好ましい。なお、リチウムヘキサフルオロアセチルアセトネート以外のリチウムアセチルアセトネート誘導体についても検討したが、リチウムヘキサフルオロアセチルアセトネートの場合とほぼ同様な結果が得られた。このことから、リチウムアセチルアセトネート誘導体の添加量を非水電解液に対して 0 . 1 ~ 3 0 重量 % になるように添加することが好ましい。

【 0 0 4 1 】

10

7 . 電解質塩の種類の検討

ついで、リチウムアセチルアセトネート誘導体が添加された非水電解液に含有される電解質塩とサイクル特性との関係について検討した。まず、E C と D E C との等体積混合溶媒の容量に対して、下記の表 4 に示す電解質塩を 0 . 5 モル / リットル溶解した非水電解液を準備する。ついで、実施例 1 と同様のリチウムヘキサフルオロアセチルアセトネートを、E C と D E C との等体積混合溶媒に対して、1 0 . 0 重量 % を用意し、これを非水電解液に添加・混合して実施例 1 0 ~ 1 7 の非水電解液 m ~ t を調製した。

【 0 0 4 2 】

このように調製した実施例 1 0 ~ 1 7 の各非水電解液 m ~ t と、実施例 1 の非水電解液 a と、比較例 4 の非水電解液 z をそれぞれ用いて、上述と同様にして、実施例 1 0 ~ 1 7 の非水電解液電池 M ~ T と、実施例 1 の非水電解液電池 A と、比較例 4 の非水電解液電池をそれぞれ作製した。これらの各電池を用いて、上述と同様にしてサイクル特性試験を行った。この結果を以下の表 4 に示した。

20

【 0 0 4 3 】

【表 4】

電池種類	電 解 質 塩 の 種 類	サイクル数 (回)
M	LiPF_6	3 2 7
N	LiBF_4	3 2 4
O	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	2 8 9
A	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	3 4 7
P	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$	3 3 9
Q	LiAsF_6	2 8 5
R	LiSbF_6	2 8 6
S	LiAlF_4	2 8 3
T	LiClO_4	2 9 1
Z	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	1 7 5

10

20

【0044】

上記表4より明らかなように、実施例1の電池A、実施例10の電池M、実施例11の電池N、実施例13の電池Pのサイクル特性が特に優れていることが分かる。このことから、電解質塩としては、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ を用いることが好ましい。これは、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ の電解質塩が、リチウムアセチルアセトネート誘導体の添加により負極の表面上に形成された被膜に対して、安定して存在したためと考えられる。

30

【0045】

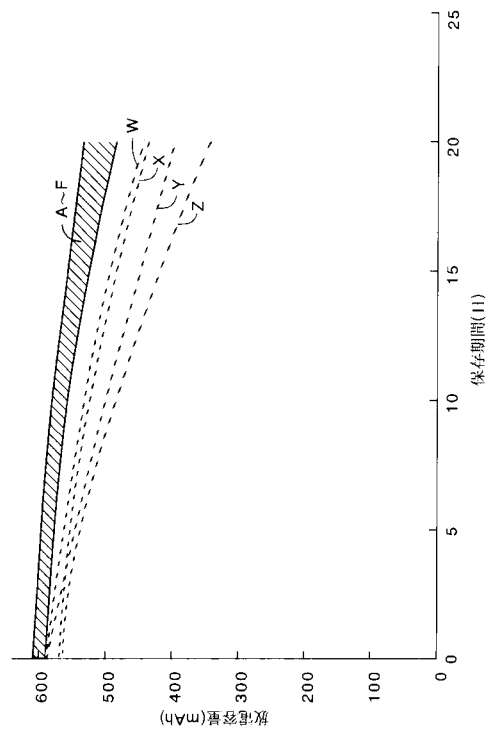
以上に詳述したように、本発明においては、リチウムアセチルアセトネート誘導体からなる添加剤を含有する非水電解液を用いることにより、非水電解液中の溶媒の分解に起因して起こる非水電解液の劣化が抑制され、サイクル特性に優れた非水電解液を備えた二次電池が得られるようになる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】 電池保存期間に対する放電容量の変化の様子（保存特性）を示す図である。

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 渡辺 浩志
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 藤谷 伸
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内

審査官 青木 千歌子

- (56)参考文献 米国特許第 0 5 6 3 9 5 7 6 (U S , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 10/40

JSTPlus(JDream2)