

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4872207号
(P4872207)

(45) 発行日 平成24年2月8日(2012.2.8)

(24) 登録日 平成23年12月2日 (2011.12.2)

(51) Int. Cl.

F |

HO 1M 10/0569 (2010.01)

HO 1M 10/00 114

HQ 1M 10/052 (2910-91)

HO1M 10/00 102

譜求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2004-326672 (P2004-326672)
(22) 出願日 平成16年11月10日 (2004.11.10)
(65) 公開番号 特開2006-139951 (P2006-139951A)
(43) 公開日 平成18年6月1日 (2006.6.1)
審査請求日 平成19年11月9日 (2007.11.9)

(73) 特許権者 000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝4丁目14番1号
(74) 代理人 100086911
弁理士 重野 剛
(72) 発明者 島 紀子
茨城県稻敷郡阿見町中央八丁目3番1号

審査官 結城 佐織

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液二次電池及び非水系電解液二次電池用電解液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

充放電によりリチウマイオンを吸蔵、放出しうる負極及び正極と非水系電解液とを備える非水系電解液二次電池において、負極活物質が Si ， Sn ， Pb 及びこれらの元素を含有する物質よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、かつ該非水系電解液が、下記一般式 (1) で示される鎖状カーボネートと飽和環状カーボネートとを含有し、前記飽和環状カーボネートの配合量が、非水系電解液に対して、5 体積 % 以上、50 体積 % 以下であることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【化 1】

$$\text{H}_{2n+1}\text{C}_n - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{C}_m\text{H}_{2m+1} \quad \dots(1)$$

(但し、 $n = 3$ 、 $m = 1$ なる整数であり、 $n + m = 5$ である。)

水素の一部又は全部は、フッ素により置換されていても良い。)

【請求項 2】

請求項 1において、前記一般式(1)におけるnとmが、n=mであることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 において、前記一般式 (1) で示される鎖状カーボネートの配合量が、非水系電解液に対して、50 体積%以上、95 体積%以下であることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項において、前記飽和環状カーボネートがエチレンカーボネート及び / 又はプロピレンカーボネートであることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項において、前記非水系電解液が、さらにジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びジエチルカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする非水系電解液二次電池。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、非水系電解液二次電池及びそれに使用する非水系電解液に関する。詳しくは、負極活物質として Si, Sn, Pb、或いはこれらの元素を含有する物質を用いた場合に、優れた充放電サイクル特性が得られる非水系電解液二次電池、及びそれに使用する非水系電解液に関する。

【背景技術】

20

【0002】

近年の電気製品の軽量化、小型化に伴い、高いエネルギー密度をもつリチウム二次電池の開発が進められている。また、リチウム二次電池の適用分野が拡大するにつれて電池特性のより一層の改善が要望されている。

【0003】

このような状況において、金属リチウムを負極とする二次電池が、高容量化を達成できる電池として盛んに研究されている。しかしながら、金属リチウムには、充放電の繰り返しにより金属リチウムがデンドライト状に成長し、これが正極に達し電池内部での短絡が生じてしまうという問題があり、これが金属リチウムを負極とするリチウム二次電池を実用化する際の最大の障害となっている。

30

【0004】

金属リチウムに代えて、負極にコークス、人造黒鉛又は天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池が提案されている。このような非水系電解液二次電池では、リチウムがデンドライト状に成長しないため、電池寿命と安全性とを向上させることができる。特に、人造黒鉛や天然黒鉛等の黒鉛系炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池は、高容量化の要求に応え得るものとして注目されている。また、これらグラファイト類を負極として用いた場合、理論容量としては通常 300 mAh / g 程度であることが知られている。

【0005】

近年、より高い容量を得るために例えば、シリコン (Si)、スズ (Sn)、鉛 (Pb) などの合金からなる負極活物質が提案されている (例えば特許文献 1、2 等)。

40

【0006】

また、リチウムと合金化する材料を負極活物質に用いたリチウム二次電池について、充放電サイクル特性を向上することが検討されている。例えば、特許文献 2 には、環内に S 及び / 又は O を含む複素環式化合物を非水系電解液に添加して、負極活物質の表面に被膜を形成し、充放電サイクル特性を向上させている。

【0007】

しかし、この特許文献 2 では、飽和環状カーボネートと、炭素数 3 以上の置換基を少なくとも一つもつ非環状カーボネートとを同時に用いることの記載はなく、さらには、50 サイクル以上の充放電サイクル特性についての記載がなく、実際には長期の充放電サイク

50

ルでの性能が不十分であった。

〔 0 0 0 8 〕

このようなことから、電池の更なる高性能化のために、負極活性物質として Si, Sn, Pbなどを用いた非水系電解液二次電池における長期の充放電サイクル特性の向上が求められている。

【特許文献 1】特開平 11 - 176470 号公報

【特許文献2】特開2004-87284号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

〔 0 0 0 9 〕

本発明は、上記の課題に鑑みて創案されたものであり、その目的は、負極活物質として S i , S n , P b 、或いはこれらの元素を含有する物質を用いた場合に、長期に亘り優れた充放電サイクル特性が得られる非水系電解液二次電池、及びそれに使用する非水系電解液を提供することである。

【課題を解決するための手段】

[0 0 1 0]

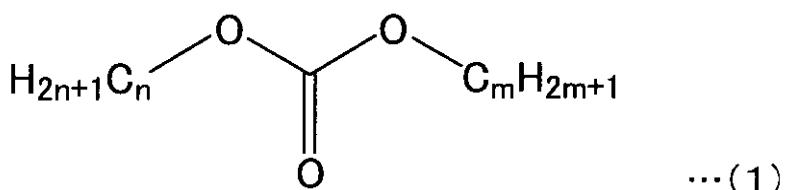
本発明者らは、上記課題を解決するために種々の検討を重ねた結果、炭素数3以上のアルキル基又はフルオロアルキル基を少なくとも一つもつ鎖状カーボネートを非水系電解液中に含有させ、飽和環状カーボネートと共に用いることによって、それぞれ単独では解決することができなかった上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0 0 1 1]

本発明の要旨は、充放電によりリチウムイオンを吸蔵、放出しうる負極及び正極と非水系電解液とを備える非水系電解液二次電池において、負極活物質が Si , Sn , Pb 及びこれらの元素を含有する物質よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、かつ該非水系電解液が、下記一般式 (1) で示される鎖状カーボネートと飽和環状カーボネートとを含有し、前記飽和環状カーボネートの配合量が、非水系電解液に対して、5 体積%以上、50 体積%以下であることを特徴とする非水系電解液二次電池、に存する。

[0 0 1 2]

【化2】



(但し、 $n = 3$ 、 $m = 1$ なる整数であり、 $n + m = 5$ である。)

水素の一部又は全部は、フッ素により置換されていても良い。)

【発明の効果】

[0 0 1 4]

本発明によれば、負極活物質として Si, Sn, Pb、或いはこれらの元素を含有する物質を用いた非水系電解液二次電池において、非水系電解液に特定の鎖状カーボネートと飽和環状カーボネートとを共存させることにより、長期に亘り優れた充放電サイクル特性を得ることができる。

[0 0 1 5]

上記特定の鎖状カーボネートと飽和環状カーボネートとを含む本発明の非水系電解液により、充放電サイクル特性が向上する理由の詳細は明らかではないが、次のように推定される。

[0 0 1 6]

即ち、本発明においては、非水系電解液中に含まれる鎖状カーボネートが炭素数3以上

10

20

30

40

50

のアルキル基又はフルオロアルキル基を有することにより、合金系の活物質に対する活性が低いものとなり、これにより副反応が抑えられ、サイクル劣化が抑制される。また、この鎖状カーボネートのアルキル基又はフルオロアルキル基の合計の炭素数が5以上であることによても、同様の効果が得られる。そして、このような鎖状カーボネートと併用する飽和環状カーボネートにより、電解質の溶解性が高められることによっても充放電サイクル特性の向上が図れる。

【0017】

なお、このような特定の鎖状カーボネートと飽和環状カーボネートとを併用することによる本発明の効果は、負極活物質としてSi, Sn, Pb、或いはこれらの元素を含有する物質を用いた場合に特有のものであり、後述の比較例3, 4に示されるように、負極活物質として炭素材料を用いた場合には、このような長期充放電サイクル特性の向上効果は得られない。10

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限りこれらの内容に特定はされない。

【0019】

本発明の非水系電解液二次電池は、充放電によりリチウムイオンを吸蔵、放出しうる負極及び正極と、非水系電解液とを備える。本発明の非水系電解液二次電池は、負極及び非水系電解液以外の構成については従来公知の非水系電解液二次電池と同様であり、通常は本発明の非水系電解液が含浸されている多孔膜（セパレータ）を介して正極と負極とが積層され、これらがケースに収納された形態を有する。従って、本発明の非水系電解液二次電池の形状は特に制限されるものではなく、円筒型、角形、ラミネート型、コイン型、大型等のいずれであってもよい。20

【0020】

【負極】

まず、本発明に係る負極について説明する。

本発明において、負極活物質として負極に含まれるリチウムを吸蔵及び放出可能な非炭素材料としては、Si、Sn、Pbから選ばれる金属の1種以上、又はこれらの金属の硼化物、酸化物、窒化物、硫化物、燐化物等の複合化合物材料が挙げられ、複数の金属元素を含む合金や更にその複合化合物を用いても良く、上記の金属の合金や合金の硼化物、酸化物、窒化物、硫化物、燐化物等の複合化合物等が、更に複雑に化学的に結合したものが挙げられる。これらの負極活物質の中でも電池にしたときに単位重量当たりの容量が大きな、Si, Sn, Pbが好ましく、特にSi, Snが好ましい。これらの負極活物質は1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。30

【0021】

負極の製造は、常法によればよい。負極の製造方法としては、例えば、負極活物質に、結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、これを集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化して、集電体上に負極活物質層を形成する方法が挙げられる。スラリーは負極材100重量部に対して結着剤、増粘剤等を加えて作成される。なお、ここでいう負極材とは負極活物質と導電材を合わせた材料と定義する。負極活物質の含有量は負極材中70重量部以上、特に75重量部以上で、97重量部以下、特に95重量部以下であることが好ましい。この範囲よりも負極活物質量が少ないと容量が不足し、多いと相対的に結着剤等の含有量が不足することにより、負極の強度が不足する。40

【0022】

導電材としては、銅やニッケル等の金属材料；黒鉛、カーボンブラック等の炭素材料などの1種又は2種以上が挙げられる。特に導電材として炭素材料を用いると炭素材料が活物質としても作用するため好ましい。導電材の含有量は負極材中3重量部以上、特に5重量部以上で、30重量部以下、特に25重量部以下であることが好ましい。この範囲より50

も導電材含有量が少ないと導電性が不足し、多いと相対的に負極活性物質等の含有量が不足することにより、電池容量や強度が低下する。

【 0 0 2 3 】

結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができる。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、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体等の1種又は2種以上が挙げられる。結着剤の含有量は負極材100重量部に対して、0.5重量部以上、特に1重量部以上で、10重量部以下、特に8重量部以下であることが好ましい。この範囲よりも結着剤含有量が少ないと負極の強度が不足し、多いと相対的に負極活物質等の含有量が不足することにより、電池容量や導電性が不足する。

10

〔 0 0 2 4 〕

増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等の1種又は2種以上が挙げられる。増粘剤は必要に応じて、負極活物質層中に0.5～5重量%の範囲で用いることが好ましい。

[0 0 2 5]

負極活性物質層の乾燥、プレス後の密度は、通常 1.0 g/cm^3 以上である。

〔 0 0 2 6 〕

負極用集電体の材質としては、銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、ステンレス等が挙げられる。これらのうち、薄膜に加工しやすいという点及びコストの点から銅箔が好ましい。

20

〔 0 0 2 7 〕

集電体の厚さは、通常 $1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $100 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以下である。集電体の厚さが厚過ぎると、電池全体の容量が低下し過ぎることになり、逆に薄過ぎると取り扱いが困難になることがある。

[0 0 2 8]

負極はまた、負極活物質に結着剤や導電材等を加えたものをそのままロール成型してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極としたり、蒸着・スパッタ・メッキ等の手法で集電体上に電極材料の薄膜を形成することによって製造することもできる。

20

〔 0 0 2 9 〕

「非水系電解液」

次に、本発明に係る非水系電解液について説明する。

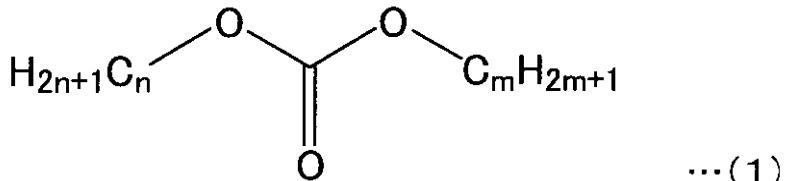
本発明の非水系電解液は、一般的な非水系電解液と同様、その主成分として電解質及びこれを溶解する非水溶媒を有する。

【 0 0 3 0 】

本発明の非水系電解液は、この非水溶媒として、下記一般式(1)で表される鎖状カーボネートの少なくとも1種と、飽和環状カーボネートの少なくとも1種とを含有することを特徴とする。

【 0 0 3 1 】

【化 3】



(但し、 $n = 3$ 、 $m = 1$ なる整数であり、 $n + m = 5$ である。)

水素の一部又は全部は、フッ素により置換されていても良い。)

〔 0 0 3 2 〕

50

一般式(1)で表される鎖状カーボネート

上記一般式(1)において、 $-C_nH_{2n+1}$ (以下「第1置換基」と称す場合がある。)の炭素数nは通常3以上、6以下、好ましくは5以下である。nがこの上限を上回ると、非水系電解液の粘性が上がり、電解液特性が悪化しやすい。

【0033】

本発明において、第1置換基の炭素数nを3以上とする理由は、合金系の負極活物質に対して、第1置換基の炭素数nをn-3として鎖状カーボネートの活性を下げることにより、サイクル劣化を抑制するためである。また、分子量が小さいカーボネートは活性が高く、副反応によりサイクル劣化が生じやすいが、n-3の第1置換基を有する鎖状カーボネートであれば、分子量が大きくなり、この問題が軽減される。

10

【0034】

第1置換基としては、具体的には、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1,2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、n-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、3-エチルブチル基、などが挙げられる。これらの中でも特にn-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基が好ましい。

【0035】

一方、上記一般式(1)において、 $-C_mH_{2m+1}$ (以下「第2置換基」と称す場合がある。)の炭素数mは1以上で、n+mが、通常5以上、好ましくは9以下、より好ましくは7以下となる整数である。n+mが、この下限を下回ると、この鎖状カーボネートの分子量が小さいことにより活性が高くなり、副反応によるサイクル劣化を生じやすい。n+mがこの上限を上回ると溶質が溶解しにくくなり、電解液化が困難となる。

20

【0036】

第2置換基としては、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1,2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、n-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、3-エチルブチル基、などが挙げられる。これらの中でも、特に、メチル基、エチル基が好ましい。

30

【0037】

第1置換基及び/又は第2置換基の水素は、一部又は全部がフッ素により置換されていても良い。フッ素は耐酸化性が高いので置換元素として好ましい。鎖状カーボネート中のフッ素の置換数は特に制限はないが、6以下が好ましい。

【0038】

一般式(1)で表される鎖状カーボネートの分子量は、通常132以上であり、通常188以下、好ましくは160以下である。分子量がこの上限を上回ると溶質が溶解しにくくなり、電解液としての利用が困難となりやすい。

40

【0039】

一般式(1)で表される鎖状カーボネートとしては、具体的には、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、n-プロピルイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジ-i-プロピルカーボネート、ジ-t-ブチルカーボネート、n-ブチル-i-ブチルカーボネート、n-ブチル-t-ブチルカーボネート、i-ブチル-t-ブチルカーボネート、n-ブチルメチルカーボネート、i-ブチルメチルカーボネート、t-ブチルメチルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルエチルカーボネート、i-ブチルエチルカーボネート、t-ブチルエチルカーボネート、n-ブチル-n-プロピルカーボネート、i-ブチル-n-プロピルカーボネート、t-ブチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチル-i-プロピルカーボネート、i-

50

-ブチル-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、などが挙げられる。

【0040】

また、一般式(1)で表される鎖状カーボネートにおいて、水素がフッ素で置換された鎖状カーボネートとしては具体的には、4-モノフルオロブチルメチルカーボネート、4,4-ジフルオロブチルメチルカーボネート、4,4,4-トリフルオロブチルカーボネート、メチル-3,3,4,4,4-ペンタフルオロブチルカーボネート、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチルメチルカーボネート、エチル-3-モノフルオロプロピルカーボネート、3,3-ジフルオロプロピルエチルカーボネート、エチル-3,3,3-トリフルオロプロピルカーボネート、エチル-2,2,3,3,3-ペンタフルオロカーボネート、2-モノフルオロエチルプロピルカーボネート、2,2-ジフルオロエチルプロピルカーボネート、プロピル-2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート、2,2,2-トリフルオロエチル-3,3,3-トリフルオロプロピルカーボネート、3,3,3,2,2-ペンタフルオロプロピル-2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート、3-モノフルオロプロピルプロピルカーボネート、3,3-ジフルオロプロピルプロピルカーボネート、プロピル-3,3,3-トリフルオロプロピルカーボネート、3,3,3,2,2-ペンタフルオロプロピルプロピルカーボネート、ビス-2-モノフルオロプロピルカーボネート、ビス-2,2-ジフルオロプロピルカーボネート、ビス-2,2,2-トリフルオロプロピルカーボネート、ビス-3,3,3,2,2-ペンタフルオロプロピルカーボネートなどが挙げられる。

10

20

【0041】

中でも、一般式(1)においてn-mの非対称カーボネートが好ましく、メチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネートが電解液としての粘度、伝導度などの基礎特性の観点から好ましい。また、メチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジプロピルカーボネートがサイクル特性などの電池特性が良好である点から好ましい。これらの中でもエチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジプロピルカーボネートが特に好ましい。

【0042】

一般式(1)で表される鎖状カーボネートは、非水系電解液中に1種を単独で用いても、2種以上を混合して用いても良い。

30

【0043】

一般式(1)で表される鎖状カーボネートの配合量は、非水系電解液に対して、通常50体積%以上、好ましくは60体積%以上であり、この下限を下回るとリチウム塩の解離度が低下して、電解液の電気伝導率が低下する恐れがある。また、通常95体積%以下、好ましくは90体積%以下であり、この上限を上回ると電解液の粘度が上昇し、電池特性が悪化する恐れがある。

【0044】

飽和環状カーボネート

上記一般式(1)で表される鎖状カーボネートと併用される飽和環状カーボネートとしては、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等が挙げられる。これらのうち、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが、誘電率が高いため溶質が溶解しやすく、電池にしたときにサイクル特性が良い点で好ましい。

40

【0045】

これらの飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いても、2種以上を混合して用いても良い。

【0046】

この飽和環状カーボネートの配合量は、非水系電解液に対して、通常5体積%以上、好ましくは10体積%以上であり、この下限を下回ると溶質を溶かす際に溶けにくくなる。また、通常50体積%以下、好ましくは40体積%以下であり、この上限を上回ると電解液の粘度が上昇し、電池特性が悪化する恐れがある。

50

【0047】

その他の非水溶媒

本発明の非水系電解液は、上記一般式(1)で表される鎖状カーボネートと飽和環状カーボネート以外の非水溶媒を含んでいても良い。本発明の非水系電解液が含有し得る非水溶媒としては、上記一般式(1)で表される鎖状カーボネート以外の鎖状カーボネート、鎖状及び環状カルボン酸エステル、鎖状及び環状エーテル類、含リン有機溶媒、含硫黄有機溶媒等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0048】

上記一般式(1)で表される鎖状カーボネート以外の鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が挙げられる。中でも、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートが好ましく、特にジエチルカーボネートが電池にしたときにサイクル特性が良い点で好ましい。

10

【0049】

鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸-i-プロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸-i-ブチル、酢酸-t-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-n-プロピル、プロピオン酸-i-プロピル、プロピオン酸-n-ブチル、プロピオン酸-i-ブチル、プロピオン酸-t-ブチル等が挙げられる。これらの中で、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルがより好ましい。

20

【0050】

環状カルボン酸エステルとしては、-ブチロラクトン、-バレロラクトン、-バレロラクトン等を挙げることができ、これらの中で、-ブチロラクトンがより好ましい。

【0051】

鎖状エーテルとしては、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシメタン、エトキシメトキシエタン等を挙げることができ、これらの中で、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンがより好ましい。

【0052】

環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が挙げられる。

30

【0053】

含リン有機溶媒としては、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル類；例えば、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル等の亜リン酸エステル類；例えば、トリメチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド類などが挙げられる。

【0054】

含硫黄有機溶媒としては、例えば、エチレンサルファイト、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブスルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジブチルジスルフィド、ジシクロヘキシルジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、N,N-ジメチルメタンスルホンアミド、N,N-ジエチルメタンスルホンアミド等が挙げられる。

40

【0055】

非水溶媒の成分配合比

非水溶媒の好ましい組み合わせの例としては、次の(i),(ii)が挙げられる。

(i) 前記一般式(1)で示される鎖状カーボネートと、飽和環状カーボネートとの組み合わせ

(ii) 前記一般式(1)で示される鎖状カーボネートと、飽和環状カーボネートと、前

50

記一般式(1)で表される鎖状カーボネート以外の鎖状カーボネート(以下、「他の鎖状カーボネート」と称す場合がある。)の組み合わせ

【0056】

前述の如く、本発明の非水系電解液中の前記一般式(1)で示される鎖状カーボネートの好適な含有量は、通常50体積%以上、好ましくは60体積%以上で、通常95体積%以下、好ましくは90体積%以下であり、本発明の非水系電解液中の前記飽和環状カーボネートの好適な含有量は通常5体積%以上、好ましくは10体積%以上で、通常50体積%以下、好ましくは40体積%以下であり、非水系電解液中に他の鎖状カーボネートを含む場合であっても、(前記一般式(1)で示される鎖状カーボネート)：(飽和環状カーボネート)の体積比は好ましくは50：50～95：5、より好ましくは60：40～90：10である。この範囲よりも鎖状カーボネートが少なすぎると電解液の粘度が上昇し、多すぎるとリチウム塩の解離度が低下して、電解液の電気伝導率が低下する恐れがある。

【0057】

また、前記一般式(1)で示される鎖状カーボネートと飽和環状カーボネートの合計に対する、他の鎖状カーボネートの体積比は通常30体積%以下、好ましくは、25体積%以下である。非水系電解液中に他の鎖状カーボネートを含有させることにより、前記一般式(1)で示される鎖状カーボネートと飽和環状カーボネートのみでは溶質が溶けにくい場合においても溶けやすくするという効果が奏されるが、その含有割合がこの上限を超えるとサイクル特性が悪化する恐れがある。

【0058】

本発明において、特に好ましい非水溶媒の組み合わせとその体積比は次の通りであるが、本発明は何ら以下のものに限定されるものではない。

(1) エチレンカーボネート(EC)とエチル-n-プロピルカーボネート(EPC)

EC : EPC = 10 : 90 ~ 40 : 60、より好ましくは20 : 80 ~ 30 : 70

(2) ECとジプロピルカーボネート(DPC)

EC : DPC = 10 : 90 ~ 40 : 60、より好ましくは20 : 80 ~ 30 : 70

(3) ECとエチル-n-ブチルカーボネート(EEBC)

EC : EEBC = 10 : 90 ~ 40 : 60、より好ましくは20 : 80 ~ 30 : 70

【0059】

また、上記(1)～(3)の組み合わせに更に他の鎖状カーボネートであるジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)を組み合わせても良く、例えば次のような組み合わせと体積比のものが挙げられる。

(4) EC + EPC + DEC

EC : EPC : DEC = 10 ~ 40 : 40 ~ 80 : 10 ~ 30

(5) EC + DPC + DEC

EC : DPC : DEC = 10 ~ 40 : 40 ~ 80 : 10 ~ 30

【0060】

なお、上記の好適な組み合わせ例において、EPC、DPC、EEBCは、そのアルキル基の水素がフッ素で置換されたものであっても良い。

【0061】

添加剤

本発明の非水系電解液は、本発明の効果を損ねない範囲において、各種の添加剤を含有していてもよい。この添加剤としては、従来公知の過充電防止剤や、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を改善するための助剤などが挙げられる。

【0062】

過充電防止剤としては、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、t-ブチルベンゼン、t-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル、o

10

20

30

40

50

- シクロヘキシリフルオロベンゼン、p - シクロヘキシリフルオロベンゼン等の前記芳香族化合物の部分フッ素化物；2，4 - ジフルオロアニソール、2，5 - ジフルオロアニソール、2，6 - ジフルオロアニオール等の含フッ素アニソール化合物などの1種又は2種以上が挙げられる。非水系電解液が過充電防止剤を含有する場合、その濃度は、非水系電解液全体に対して通常0.1～5重量%である。非水系電解液に過充電防止剤を含有させることは、過充電による電池の破裂・発火を抑制することができ、電池の安全性が向上するので好ましい。

【0063】

また、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を改善するための助剤としては、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、エリスリタンカーボネート、スピロ - ビス - ジメチレンカーボネート等のカーボネート化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペニタンテトラカルボン酸二無水物、フェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；エチレンサルファイト、1，3 - プロパンスルトン、1，4 - ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブスルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジブチルジスルフィド、ジシクロヘキシリジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、N，N - ジメチルメタンスルホンアミド及びN，N - ジエチルメタンスルホンアミド等の含硫黄化合物；1 - メチル - 2 - ピロリジノン、1 - メチル - 2 - ピペリドン、3 - メチル - 2 - オキサゾリジノン、1，3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、N - メチルスクシイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等の炭化水素化合物、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオライド等の含フッ素芳香族化合物などの1種又は2種以上が挙げられる。非水系電解液がこれらの助剤を含有する場合、その濃度は、非水系電解液全体に対して通常0.1～5重量%である。

【0064】

電解質

電解質については特に制限はなく、目的とする二次電池の電解質として用いられるものであれば、公知のものを任意に用いることができる。リチウム二次電池に用いる場合であれば、通常は電解質としてリチウム塩を用いる。

【0065】

リチウム塩の具体例としては、LiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、Li₂CO₃、LiBF₄などの無機リチウム塩；LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、リチウム環状1，3 - パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、LiN(CF₃SO₂)(CF₉SO₂)、LiC(CF₃SO₂)₃、LiPF₄(CF₃)₂、LiPF₄(C₂F₅)₂、LiPF₄(CF₃SO₂)₂、LiPF₄(C₂F₅SO₂)₂、LiBF₂(CF₃)₂、LiBF₂(C₂F₅)₂、LiBF₂(CF₃SO₂)₂、LiBF₂(C₂F₅SO₂)₂、リチウムビス(オギザレート)ボレート等の含フッ素有機リチウム塩；KPF₆、NaPF₆、NaBF₄、Na₂CF₃SO₃等のナトリウム又はカリウム塩などが挙げられる。これらのうち、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂が好ましく、特にLiPF₆、LiBF₄が好ましい。

【0066】

上述のリチウム塩は、何れか1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよいが、特定の無機リチウム塩の2種を併用したり、無機リチウム塩と含フッ素有機リチウム塩とを併用すると連続充電時のガス発生が抑制され、若しくは高温保存後の劣化が抑制されるので好ましい。特に、LiPF₆とLiBF₄との併用や、LiPF₆、LiBF₄等の無機リチウム塩と、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂等の含フッ素有機リチウム塩との併用が好ましい。LiPF₆とLiBF₄を併用する場合、リチウム塩全体に対してLiBF₄が通常0.0

10

20

30

40

50

1重量%以上、20重量%以下の比率で含有されていることが好ましい。LiPF₆、LiBF₄等の無機リチウム塩と、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂等の含フッ素有機リチウム塩とを併用する場合、リチウム塩全体に占める無機リチウム塩の割合は、通常70重量%以上、99重量%以下の範囲であることが望ましい。

【0067】

非水系電解液中のリチウム塩の濃度は、通常0.5モル/リットル以上、好ましくは0.6モル/リットル以上、より好ましくは0.8モル/リットル以上、また、通常3モル/リットル以下、好ましくは2モル/リットル以下、より好ましくは1.5モル/リットル以下の範囲である。この濃度が低過ぎると電解液の電気伝導率が不十分であり、濃度が高過ぎると粘度上昇のため電気伝導率が低下し、電池性能が低下することがある。

10

【0068】

[正極]

正極活物質としては、遷移金属の酸化物、遷移金属とリチウムとの複合酸化物（リチウム遷移金属複合酸化物）、遷移金属の硫化物、金属酸化物等の無機化合物、リチウム金属、リチウム合金若しくはそれらの複合体が挙げられる。具体的には、MnO、V₂O₅、V₆O₁₃、TiO₂等の遷移金属酸化物；基本組成がLiCoO₂であるリチウムコバルト複合酸化物、LiNiO₂であるリチウムニッケル複合酸化物、LiMn₂O₄又はLiMnO₂であるリチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物；TiS、FeS等の遷移金属硫化物；SnO₂、SiO₂等の金属酸化物が挙げられる。中でも、リチウム遷移金属複合酸化物、具体的には、特にリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルトニッケル複合酸化物、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物は、高容量と高サイクル特性とを両立させ得るので好適に用いられる。また、リチウム遷移金属複合酸化物は、コバルト、ニッケル又はマンガンの一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr等の他の金属で置換することにより、その構造を安定化させることができるので好ましい。これらの正極活物質は、何れか1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

20

【0069】

正極の製造は、常法に従って行なえば良い。例えば、正極活物質に、結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー化し、これを集電体に塗布、乾燥した後に、プレスすることによって形成することができる。

30

【0070】

活物質を結着する結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、任意のものを使用することができる。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等のフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム等の不飽和ポリマー及びその共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体等のアクリル酸系ポリマー及びその共重合体などが挙げられる。

40

【0071】

電極中には、機械的強度や電気伝導度を高める目的で、増粘剤、導電材、充填剤などを含有させてもよい。

【0072】

増粘剤としては、カルボキシルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターーチ、リン酸化スターーチ、ガゼイン等が挙げられる。

【0073】

導電材としては、銅又はニッケル等の金属材料、グラファイト又はカーボンブラック等

50

の炭素材料などが挙げられる。

【0074】

また、正極活性物質層の乾燥、プレス後の密度は、通常 3.0 g/cm^3 以上である。

【0075】

正極集電体としては、アルミニウム、チタン、タンタル及びこれらの合金等が挙げられ、なかでもアルミニウム及びその合金が好ましい。表面に形成される活性物質層との接着効果を向上させるため、これら集電体の表面は予め粗面化処理しておくのが好ましい。表面の粗面化方法としては、プラスト処理、粗面ロールによる圧延、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシなどで集電体表面を研磨する機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法等が挙げられる。

10

【0076】

また、集電体の重量を低減させて電池の重量当たりのエネルギー密度を向上させるために、エキスパンドメタルやパンチングメタルのような穴あきタイプの集電体を使用することもできる。このタイプの集電体は、その開口率を変更することで、重量も自在に変更可能である。また、このタイプの集電体の両面に活性物質層を形成させた場合、この穴を通してのリベット効果により活性物質層の剥離が更に起こりにくくなる。しかし、開口率があまりに高くなっている場合には、活性物質層と集電体との接触面積が小さくなるため、かえって接着強度は低くなることがある。

【0077】

集電体の厚さは、通常 $1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $100 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以下である。集電体の厚さが厚過ぎると、電池全体の容量が低下し過ぎることになり、逆に薄過ぎると取り扱いが困難になることがある。

20

【0078】

【セパレータ】

正極と負極の間には、短絡を防止するために、通常はセパレータを介在させる。この場合、本発明の非水系電解液は、通常はこのセパレータに含浸させて用いる。

【0079】

セパレータの材料や形状については特に限定されないが、本発明の非水系電解液に対して安定な材料で形成された保液性に優れた多孔性シート又は不織布等を用いるのが好ましい。セパレータの材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルスルホン、ガラスフィルター等を用いることができ、好ましくはガラスフィルター、ポリオレフィンであり、さらに好ましくはポリオレフィンである。

30

【0080】

セパレータの厚さは、通常 $1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $50 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $40 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下である。セパレータが薄過ぎると、絶縁性や機械的強度が悪化することがあり、厚過ぎるとレート特性等の電池性能が悪化するばかりでなく、電池全体としてのエネルギー密度が低下する。

【0081】

セパレータの空孔率は、通常 20% 以上、好ましくは 35% 以上、更に好ましくは 45% 以上であり、通常 90% 以下、好ましくは 85% 以下、更に好ましくは 75% 以下である。空孔率が小さ過ぎると膜抵抗が大きくなり、レート特性が悪化する傾向にある。また、大き過ぎるとセパレータの機械的強度が低下し、絶縁性が低下する傾向にある。

40

【0082】

セパレータの平均孔径は、通常 $0.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以下であり、通常 $0.05 \mu\text{m}$ 以上である。平均孔径が大き過ぎると短絡が生じやすくなり、小さ過ぎると膜抵抗が大きくなりレート特性が悪化することがある。

【0083】

【外装体】

50

本発明の非水系電解液二次電池に使用する電池の外装体の材質も任意であり、ニッケルメッキを施した鉄、ステンレス、アルミニウム又はその合金、ニッケル、チタン等が用いられる。

【実施例】

【0084】

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0085】

実施例1～4及び比較例1～4

以下の手順で非水系電解液二次電池を組み立て、その評価を行い、結果を表1に示した。

10

【0086】

[負極の作製]

ケイ素合金負極の作製：実施例1～4、比較例1, 2

活物質の非炭素材料としてケイ素73.2重量部と、銅8.1重量部を用い、これに、人造黒鉛粉末（ティムカル社製商品名「KS-6」）12.2重量%、及びPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を12重量%含有するN-メチルピロリドン溶液54.2重量部、並びにN-メチルピロリドン50重量部をディスパーザーで混合してスラリー状としたものを、負極集電体である厚さ18μmの銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、電極密度が1.5g/cm³程度となるようにプレスし、その後直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて負極とした。

20

【0087】

グラファイト負極の作製：比較例3, 4

人造黒鉛粉末（ティムカル社製商品名「KS-6」）100重量部にPVDFを12重量%含有するN-メチルピロリドン溶液83.5重量部、並びにN-メチルピロリドン50重量部をディスパーザーで混合してスラリー状としたものを、負極集電体である厚さ18μmの銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、電極密度が1.5g/cm³程度となるようにプレスし、その後直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて負極とした。

【0088】

[正極の作製]

30

正極活物質としてLiCoO₂（日本化学工業社製「C5」）85重量%にカーボンブラック（電気化学工業社製商品名「デンカブラック」）6重量%、ポリフッ化ビニリデンKF-1000（呉羽化学社製商品名「KF-1000」）9重量%を加えて混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散してスラリー状としたものを、正極集電体である厚さ20μmのアルミニウム箔上に、用いる負極の理論容量の9割となるように均一に塗布し、100度12時間乾燥後、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて正極とした。

【0089】

[非水系電解液の調製]

表1に示す排水溶媒に、LiPF₆を1モル/リットルの濃度となるように溶解させて非水系電解液を調製した。

40

【0090】

[コイン型セルの作製]

上記の正極及び負極と、各実施例及び比較例で調製した電解液を用いて、正極導電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に正極を収容し、その上に電解液を含浸させたポリエチレン製のセパレータを介して負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかしめて密封し、コイン型セルを作製した。

【0091】

[コイン型セルの評価]

25において、充電終止電圧4.2V-3mA、充電終了電流0.15mAの定電流定電圧充電と、放電終止電圧3.0V-3mAの定電流放電とを1サイクルとして、50

50

サイクル充放電を実施した。この時の、1サイクル目、10サイクル目及び50サイクル目の放電容量を測定し、それぞれのサイクルにおける容量維持率を下記式で算出した。なお、容量はいずれも負極活物質単位重量当りの容量とした。

$$\text{容量維持率 (\%)} = \{ (\text{10又は50サイクル目の放電容量})$$

$$/ (\text{1サイクル目の放電容量}) \} \times 100$$

【0092】

【表1】

例	負極活物質	非水系電解液の非水溶媒の組み合わせ (カッコ内は体積比) ※	評価結果			
			1サイクル目 容量 (mAh/g)	10サイクル後 容量 (mAh/g)	容量 維持率 (%)	50サイクル後 容量 (mAh/g)
実 施 例	Si合金	EC+EPC (30:70)	602	499	82.9	333
		EC+DPC+DEC (30:50:20)	598	492	82.2	328
		EC+PTFEC (30:70)	600	499	83.1	337
		EC+EMFPC (30:70)	601	498	82.8	338
比 較 例	グラファイト	EC+DMC (30:70)	599	287	47.8	91
		EC+EMC (30:70)	603	321	53.2	113
		EC+EMC (30:70)	345	342	99.2	311
		EC+EPC (30:70)	338	332	98.3	290

※ EC: エチレンカーボネート(飽和環状カーボネート)

EPC: エチル- n -プロピルカーボネート(一般式(1)で表される鎖状カーボネート, $n=3, m=2$)DPC: ジプロピルカーボネート(一般式(1)で表される鎖状カーボネート, $n=m=3$)PTFEC: n -プロピルトリフルオロエチルカーボネート(一般式(1)で表される鎖状カーボネート, $n=3, m=2, F$ 置換数3)EMFPC: エチル-3-モノフルオロプロピルカーボネート(一般式(1)で表される鎖状カーボネート, $n=3, m=3, F$ 置換数1)

DEC: ジエチルカーボネート(他の鎖状カーボネート)

DMC: ジメチルカーボネート(他の鎖状カーボネート)

EMC: エチルメチルカーボネート(他の鎖状カーボネート)

【0093】

表1より次のことが明らかである。

比較例1、2は、非水系電解液に含まれる鎖状カーボネットが、炭素数3以上の置換基を持つたず、すなわち、本発明に係る前記一般式(1)で示される鎖状カーボネットを含まないため、サイクル後の容量維持率が低い。

【0094】

比較例3、4は、負極活物質として炭素材料を用いたものであり、比較例3の非水系電解液は本発明に係る前記一般式(1)で示される鎖状カーボネットを含まず、比較例4の非水系電解液は本発明に係る前記一般式(1)で示される鎖状カーボネットを含む。しかしながら、比較例3、4を比較した場合、負極活物質が炭素材料であるため、本発明に係る前記一般式(1)で示される鎖状カーボネットを用いた場合でもサイクル後の容量維持率が向上しない。これにより、炭素材料を負極活物質に用いた場合には、本発明に係る前記一般式(1)で示される鎖状カーボネットによるサイクル特性の向上効果が得られないことがわかる。

10

【0095】

これに対して、合金等の負極活物質を用い、非水系電解液中に本発明に係る前記一般式(1)で示される鎖状カーボネットと飽和環状カーボネットとを含む実施例1～4では、サイクル特性が良好である。

【産業上の利用可能性】**【0096】**

20

本発明の非水系電解液二次電池は、長期の充放電サイクル特性に優れているため、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディーコンピューター、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ、電力のロードレーリング等の電源をはじめ、電気自転車、電気スクーター、電気自動車等に用いることができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-235591(JP,A)
特開平10-116631(JP,A)
特開平08-130036(JP,A)
特開2004-047131(JP,A)
特開平09-213366(JP,A)
特開平10-284056(JP,A)
特開平09-161845(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05