

(43) 国際公開日
2006年3月9日 (09.03.2006)

PCT

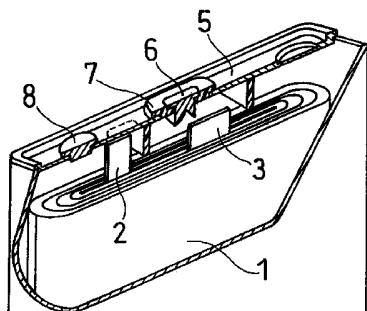
(10) 国際公開番号
WO 2006/025319 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/40 (2006.01) H01M 4/58 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015650
- (22) 国際出願日: 2005年8月29日 (29.08.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-256626 2004年9月3日 (03.09.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP). 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝5丁目33番8号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森川 敬
- 元 (MORIKAWA, Takaharu). 尾浦 孝文 (OURA, Takafumi). 大塚 敦 (OTSUKA, Atsushi). 木下 信一 (KINOSHITA, Shinichi). 古田 土稔 (KOTATO, Minoru).
- (74) 代理人: 石井 和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

/続葉有/

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION AND SECONDARY BATTERY CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 非水電解液およびこれを含む二次電池



(57) Abstract: Disclosed is a nonaqueous electrolyte solution containing a non-aqueous solvent, a solute dissolved in the nonaqueous solvent and a hydrogenated terphenyl wherein the solute is composed of an alkali salt containing boron and an alkali salt containing no boron. The hydrogenated terphenyl is preferably contained in the nonaqueous electrolyte solution in an amount of 0.5-3.5% by mass. For example, LiBF_4 , NaBF_4 or KBF_4 is used as the alkali salt containing boron, while LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ or $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ is used as the alkali salt containing no boron.

(57) 要約: 非水溶媒、非水溶媒に溶解した溶質、および、水素添加されたテルフェニルを含み、溶質が、ホウ素を含むアルカリ塩およびホウ素を含まないアルカリ塩からなる非水電解液。水素添加されたテルフェニルは、非水電解液中に、0.5質量%~3.5質量%含有されていることが好ましい。ホウ素を含むアルカリ塩には、例えば、 LiBF_4 、 NaBF_4 、 KBF_4 などを用いる。ホウ素を含まないアルカリ塩には、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ などを用いる。



KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

非水電解液およびこれを含む二次電池

技術分野

- [0001] 本発明は、信頼性に優れた非水電解液およびこれを含む二次電池に関する。詳しくは、サイクル寿命特性に優れ、過充電時の安全性にも優れた非水電解液二次電池を与える非水電解液に関する。

背景技術

- [0002] 非水電解液二次電池の過充電が進行すると、正極から過剰のリチウムが放出され、正極の熱安定性が低下する。負極は、正極から放出されたリチウムを吸蔵する。しかし、正極からリチウムが過剰に放出されると、負極表面にリチウムが析出する。この場合、負極の熱安定性は、正極と同様に著しく低下する。最終的には、電池が発熱を起こし、安全性が低下することになる。
- [0003] 上記問題に対し、電池中の非水電解液に、芳香族化合物の1種であるビフェニルを少量添加することが提案されている(特許文献1参照)。ビフェニルは、過充電状態の電池内で重合する。その結果、セパレータの目詰まりが起こり、電池の内部抵抗が上昇し、電池の安全性が向上する。
- [0004] また、非水電解液に、テルフェニルおよびアルキル基を有するテルフェニルを少量添加することも提案されている。この場合も、同様の作用により、過充電時の電池の安全性が向上する(特許文献2参照)。
- [0005] しかし、ビフェニルやテルフェニルは固体であり、非水溶媒に対する溶解性が低い。よって、低温時には、ビフェニルやテルフェニルの一部が析出し、電池特性を低下させることがある。
- [0006] また、ビフェニルとテルフェニルは、酸化重合電位が比較的低いため、高温保存時や充放電サイクル時に重合する。よって、電池の電気特性が低下することがある。
- [0007] さらに、ビフェニルとテルフェニルは、重合の際に水素を発生させる。よって、電池内圧が大きく上昇し、通常の電池使用時に漏液が発生する可能性がある。

特許文献1:特許3061756号公報(特開平9-106835号公報)

特許文献2:特開2000-058116号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、充放電サイクル特性もしくは高温保存特性に優れ、かつ、過充電時の安全性に優れた、信頼性の高い非水電解液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

[0009] 本発明は、(a)非水溶媒、(b)非水溶媒に溶解した溶質、および、(c)水素添加されたテルフェニルを含み、溶質(b)が、ホウ素を含むアルカリ塩およびホウ素を含まないアルカリ塩を含む非水電解液に関する。

[0010] ここで、水素添加されたテルフェニル(c)は、非水電解液中に、0.5質量%~3.5質量%含有されていることが望ましく、1.0質量%~1.5質量%含有されていることが更に望ましい。

[0011] ホウ素を含むアルカリ塩には、 LiBF_4 、 NaBF_4 、および、 KBF_4 よりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが望ましい。ホウ素を含むアルカリ塩は、非水電解液中に、0.1質量%~0.5質量%含有されていることが望ましく、0.15質量%~0.35質量%含有されていることが更に望ましい。

[0012] ホウ素を含まないアルカリ塩には、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、および、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ よりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが望ましい。ホウ素を含まないアルカリ塩は、非水電解液中に、0.5M~3Mの濃度で含有されていることが望ましい。

[0013] 本発明の非水電解液は、さらに、ジフェニルエーテル(DPE)を0.1質量%~1質量%含有することが望ましい。

[0014] 非水溶媒(a)は、C=C不飽和結合(炭素原子間不飽和結合)を有さない環状カーボネートおよびC=C不飽和結合を有さない鎖状カーボネートを含むことが望ましい。

[0015] C=C不飽和結合を有さない環状カーボネートには、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、および、ブチレンカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが望ましい。

- [0016] $C=C$ 不飽和結合を有さない鎖状カーボネートには、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、および、エチルメチルカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが望ましい。
- [0017] 本発明の非水電解液は、 $C=C$ 不飽和結合を有する環状カーボネートおよびジカルボン酸無水物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を、添加剤として、0.001質量%～10質量%含有することが好ましく、0.1質量%～5質量%含有することが更に好ましく、0.5質量%～3質量%含有することが特に好ましい。
- [0018] 本発明は、また、リチウム含有酸化物からなる活物質を含む正極、リチウムを吸蔵および放出可能な活物質を含む負極、正極と負極との間に介在するセパレータ、および、上記のいずれかの非水電解液からなる非水電解液二次電池に関する。

発明の効果

- [0019] 非水電解液に含まれる水素添加されたテルフェニルは、電池の過充電時に、酸化重合する。その結果、電池の内部抵抗が上昇し、電池が保護される。テルフェニルの酸化重合電位は、部分水素化(水素添加)により高くなる。そのため、高温保存時もしくは充放電サイクル時の電池内では、酸化重合反応が抑制される。従って、高温保存特性もしくは充放電サイクル特性と、過充電時の安全性とを両立することが可能である。
- [0020] 非水電解液に、ジフェニルエーテルを含ませることにより、電池の高温保存特性もしくは充放電サイクル特性と、過充電時の安全性は、さらに高められる。
- [0021] また、ホウ素を含むアルカリ塩には、電池の高温保存時や充放電サイクル時に、水素添加されたテルフェニルやジフェニルエーテルが酸化重合するのを抑制する作用がある。
- [0022] 以上より、本発明によれば、高温保存特性もしくは充放電サイクル特性に優れ、かつ、過充電時の安全性に優れた非水電解液二次電池を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0023] [図1]本発明の一実施形態に係る角形リチウムイオン二次電池の一部を切り欠いた斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0024] 本発明の非水電解液は、非水溶媒、非水溶媒に溶解した溶質、および、水素添加されたテルフェニルを含み、溶質は、ホウ素を含むアルカリ塩およびホウ素を含まないアルカリ塩からなる。
- [0025] 水素添加されたテルフェニルは、水素添加されていないテルフェニルに比べ、酸化重合電位が高くなっている。よって、水素添加されたテルフェニルの酸化重合は、電池の高温保存時や充放電サイクル時には抑制される。一方、水素添加されたテルフェニルは、電池の過充電時には、酸化重合する。
- [0026] ホウ素を含むアルカリ塩には、高温保存時や充放電サイクル時に、電池内で、水素添加されたテルフェニルやジフェニルエーテルが酸化重合するのを抑制する作用がある。
- [0027] 水素添加されたテルフェニルは、単一化合物からなる純粋物質であってもよく、複数の化合物からなる混合物であってもよい。例えば、水素添加されたテルフェニルは、異なる水素化率を有する2種以上の部分水素化物の混合物でもよい。また、水素添加されたテルフェニルは、水素化率は等しいが、水素化された二重結合の位置が異なる2種以上の構造異性体の混合物でもよい。
- [0028] なお、水素化率とは、テルフェニルの二重結合の全てに水素を付加するのに必要な水素量に対する、実際に付加した水素量の割合である。
- [0029] 水素添加されたテルフェニルには、例えば以下を用いることができる。
- (i) 全く水素化されていないテルフェニルと、テルフェニルの完全水素化物との混合物
 - (ii) 全く水素化されていないテルフェニルと、テルフェニルの不完全水素化物との混合物
 - (iii) テルフェニルの不完全水素化物と、テルフェニルの完全水素化物との混合物
 - (iv) 全く水素化されていないテルフェニルと、テルフェニルの不完全水素化物と、テルフェニルの完全水素化物との混合物
- [0030] ここで、テルフェニルの不完全水素化物とは、o-テルフェニル、m-テルフェニルもしくはp-テルフェニルにおいて、ベンゼン環の二重結合の一部に水素が付加した化合物を言う。

テルフェニルの完全水素化物とは、*o*-テルフェニル、*m*-テルフェニルもしくは*p*-テルフェニルにおいて、ベンゼン環の二重結合の全てに水素が付加した化合物を言う。

[0031] 水素添加されたテルフェニルが、全く水素化されていないテルフェニルを含む場合、全く水素化されていないテルフェニルの割合は、水素添加されたテルフェニル全体の10質量%以下であることが好ましい。

[0032] 水素添加されたテルフェニルの水素化率は、二重結合の全てに水素が付加したテルフェニルの水素化率を100%とした場合、50%から70%の範囲が望ましい。水素化率は50%より少なくてもよいが、電池の高温保存時や充放電サイクル時に、水素添加されたテルフェニルの酸化重合を抑制する効果が小さくなる。また、水素化率は70%より多くてもよいが、過充電時の安全性を向上させる効果が徐々に低下する。

[0033] 水素添加されたテルフェニルは、非水電解液中に、0.5質量%～3.5質量%含まれていることが好ましく、1.0質量%から2.5質量%含まれていることが更に好ましく、1.0質量%から1.5質量%含まれていることが特に好ましい。水素添加されたテルフェニルの含有量が0.5質量%未満では、過充電時の安全性を確保する効果が小さくなり、3.5質量%を超えると、充放電サイクル特性が低下することがある。

[0034] 本発明の非水電解液は、さらに、ジフェニルエーテル(DPE)を含有することが望ましい。ジフェニルエーテルを単独で非水電解液に添加しても、過充電時の安全性を向上させる効果は小さい。しかし、ジフェニルエーテルを水素添加されたテルフェニルやホウ素を含むアルカリ塩とともに非水電解液に添加する場合には、大きな効果が得られる。すなわち、過充電時の安全性を向上させる効果が大きくなり、電池のサイクル特性もしくは高温保存特性も改良される。

[0035] ジフェニルエーテル(DPE)は、非水電解液中に、0.1質量%～1質量%含まれていることが好ましく、0.2質量%～0.8質量%含まれていることが特に好ましい(換言すれば、非水電解液全体の0.1質量%～1質量%がジフェニルエーテルであることが好ましく、0.2質量%～0.8質量%がジフェニルエーテルであることが特に好ましい)。ジフェニルエーテルの含有量が0.1質量%未満では、電池の安全性等を更に向上させる効果がほとんど得られない。ジフェニルエーテルの含有量が1質量%を超

えると、電池の高温保存時の容量回復率が低下することがある。

- [0036] 非水溶媒は、特に限定されないが、例えばC=C不飽和結合を有さない環状カーボネート、C=C不飽和結合を有さない鎖状カーボネート、環状カルボン酸エステル、鎖状カルボン酸エステル、エーテル類(DPEを除く)、ニトリル類、アミド類等を用いることができる。
- [0037] C=C不飽和結合を有さない環状カーボネートとしては、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)などが挙げられる。C=C不飽和結合を有さない環状カーボネートには、溶質の解離性の観点から、エチレンカーボネート、および、ブチレンカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが望ましい。
- [0038] C=C不飽和結合を有さない鎖状カーボネートとしては、非水電解液の粘性を低下させる観点から、例えば、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)などが挙げられる。C=C不飽和結合を有さない鎖状カーボネートには、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、および、エチルメチルカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが望ましい。
- [0039] 環状カルボン酸エステルとしては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンなどのラクトン類が挙げられる。
- [0040] 鎖状カルボン酸エステルとしては、例えば、プロピオン酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸オクチルなどが挙げられる。
- [0041] エーテル類としては、例えば、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が挙げられる。
- [0042] ニトリル類としては、アセトニトリルなどが挙げられ、アミド類としては、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。
- [0043] 非水溶媒は、1種を単独で用いてもよく、任意の2種以上を組み合わせ用いてもよい。ただし、非水溶媒は、C=C不飽和結合を有さない環状カーボネートおよびC=C不飽和結合を有さない鎖状カーボネートを両方含むことが望ましい。C=C不飽

和結合を有さない環状カーボネートとC=C不飽和結合を有さない鎖状カーボネートとの合計に占める、C=C不飽和結合を有さない環状カーボネートの含有量は、15～35重量%が好ましく、20～30重量%が更に好ましい。また、C=C不飽和結合を有さない環状カーボネートおよびC=C不飽和結合を有さない鎖状カーボネートの合計は、非水溶媒全体の80重量%以上を占めることが好ましく、90重量%以上を占めることが更に好ましい。

[0044] 本発明の非水電解液は、ジフェニルエーテル(DPE)に加え、更に、様々な添加剤を含むことができる。例えば、非水電解液は、C=C不飽和結合を有する環状カーボネートおよびジカルボン酸無水物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を添加剤として含有することが望ましい。C=C不飽和結合を有する環状カーボネートおよびジカルボン酸無水物は、サイクル特性および充放電効率を高める効果を有する。添加剤としては、特に、C=C不飽和結合を有する環状カーボネートが適している。

[0045] C=C不飽和結合を有する環状カーボネートには、例えば、ビニレンカーボネート(VC)、ビニルエチレンカーボネート(VEC)、フェニルエチレンカーボネート(PEC)などを用いることができる。ジカルボン酸無水物には、コハク酸無水物、マレイン酸無水物などを用いることができる。特に、本発明の非水電解液に、ジフェニルエーテル(DPE)とともにビニレンカーボネート(VC)を含ませることにより、サイクル特性や高温保存特性は顕著に向上する。これは、本発明の非水電解液が、ホウ素を含むアルカリ塩を含むことと関連していると考えられる。

[0046] 添加剤としては、上記の他に、保存特性を高める観点から、亜硫酸エチレン、亜硫酸ジエチル、亜硫酸プロピレン、亜硫酸ジプロピル、亜硫酸ジメチルなどの亜硫酸エステル、プロパンスルトン、ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、トルエンスルホン酸メチル等のスルホン酸エステル、硫酸ジメチル、硫酸エチレン、硫酸ジエチルなどの硫酸エステル、スルホラン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホンなどのスルホン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシドなどのスルホキシド、ジフェニルスルフィド、チオアニソールなどのスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ジピリジニウムジスルフィドなどのジスルフィドなどを用いることもできる。また、低温特性を改善する観点から、フルオロベンゼンなどのフッ素含有アリール化合物を添

加剤として用いることもできる。

- [0047] 添加剤は、1種を単独で用いてもよく、複数種を組み合わせ用いてもよい。添加剤は、非水電解液中に、0.001質量%～10質量%含まれていることが好ましく、0.1質量%～5質量%含まれていることが更に好ましく、0.5質量%～3質量%含まれていることが特に好ましい(換言すれば、非水電解液全体の0.001質量%～10質量%が添加剤であることが好ましく、0.1質量%～5質量%が添加剤であることが更に好ましく、0.5質量%～3質量%が添加剤であることが特に好ましい)。
- [0048] 非水溶媒には、ホウ素を含むアルカリ塩とホウ素を含まないアルカリ塩を溶質として溶解させる。ホウ素を含むアルカリ塩は、水素添加されたテルフェニルやジフェニルエーテルが、高温保存や充放電サイクル時に酸化重合するのを抑制する。一方、ホウ素を含まないアルカリ塩は、非水電解液のイオン伝導性を十分に確保する役割を果たす。
- [0049] ホウ素を含むアルカリ塩としては、 LiBF_4 、 NaBF_4 、 KBF_4 などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0050] ホウ素を含むアルカリ塩は、非水電解液中に、0.1質量%～0.5質量%含まれていることが好ましく、0.15質量%～0.35質量%含まれていることが更に好ましい。ホウ素を含むアルカリ塩の含有量が0.1質量%未満では、保存特性等を向上させる効果が十分に得られないことがあり、0.5質量%を超えると、サイクル特性が低下することがある。
- [0051] ホウ素を含まないアルカリ塩には、電子吸引性の強いアニオンを有するリチウム塩を用いることが望ましい。例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0052] 非水電解液におけるホウ素を含まないアルカリ塩の濃度は、0.5M～3M(モル/リットル)が好ましく、0.5M～1.5Mが更に好ましい。
- [0053] 次に、本発明の非水電解液二次電池の一実施形態について、図面を参照しながら説明する。図1は、角形リチウム二次電池の一例の縦断面図である。
- 正極板と負極板は、セパレータを介して捲回され、電極群1を構成している。電極

群1は、有底角型筒状の電池ケース4に収納されている。負極板には、負極リード3の一端が接続されている。負極リード3の他端は、上部絶縁板(図示せず)を介して、封口板5の中心にあるリベット6と接続されている。リベット6は、絶縁ガスケット7により、封口板5から絶縁されている。正極板には、正極リード2の一端が接続されている。正極リード2の他端は、上部絶縁板を介して、封口板5の裏面に接続されている。電極群1の下端部と電池ケース4とは、下部絶縁板(図示せず)で絶縁されている。上部絶縁板は、負極リード3と電池ケース4との間、および、電極群1と封口板5との間を絶縁している。

[0054] 封口板5の周縁は、電池ケース4の開口端部に嵌合しており、嵌合部はレーザー溶接で封止されている。封口板5に設けられている非水電解液の注入孔は、封栓8により塞がれており、レーザー溶接で封止されている。

[0055] 正極板は、例えば、正極集電体の片面または両面に、正極合剤ペーストを塗着し、乾燥し、圧延して、正極活物質層を形成することにより作製される。正極集電体には、正極活物質層を担持しない無地部が設けられ、無地部に正極リードが溶接される。

[0056] 正極集電体には、金属箔、ラス加工もしくはエッチング処理された金属シートなどが用いられる。正極集電体の材質には、アルミニウムもしくはアルミニウム合金が好ましく用いられる。正極集電体の厚みは、例えば10 μm ~ 60 μm である。

[0057] 正極合剤ペーストは、正極合剤を、液状の分散媒と混合して、調製される。正極合剤は、正極活物質を必須成分として含み、結着剤、導電剤、増粘剤などを任意成分として含む。

[0058] 正極活物質としては、特に限定されるものではないが、例えば、リチウムイオンをゲストとして受け入れ得るリチウム含有酸化物が使用される。例えば、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選ばれる少なくとも1種の遷移金属と、リチウムとの複合金属酸化物が使用される。

[0059] 複合金属酸化物のなかでも、 Li_xCoO_2 、 Li_xMnO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xCrO_2 、 $\alpha\text{Li}_x\text{FeO}_2$ 、 Li_xVO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-4}\text{O}_{2-y}$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (ここで、M=Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、SbおよびBよりなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x=0\sim 1.2$ 、 $y=0\sim 0.9$ 、 $z=2.0\sim 2.0$ 。

3)、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物のリチウム化物、ニオブ酸化物のリチウム化物等が好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせで用いてもよい。なお、上記の x 値は、充放電により増減する。正極活物質の平均粒径は、 $1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0060] 負極板は、例えば、負極集電体の片面または両面に、負極合剤ペーストを塗着し、乾燥し、圧延して、負極活物質層を形成することにより作製される。負極集電体には、負極活物質層を担持しない無地部が設けられ、無地部に負極リードが溶接される。

[0061] 負極集電体には、金属箔、ラス加工もしくはエッチング処理された金属シートなどが用いられる。負極集電体の材質には、銅もしくは銅合金が好ましく用いられる。負極集電体の厚みは、例えば $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ である。

[0062] 負極合剤ペーストは、負極合剤を、液状の分散媒と混合して、調製される。負極合剤は、負極活物質を必須成分として含み、結着剤、導電剤、増粘剤などを任意成分として含む。

[0063] 負極活物質としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭素材料、金属、合金、金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物などを用いることが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせで用いてもよい。

[0064] 炭素材料としては、充電および放電によりリチウムイオンを放出および吸蔵できるものを用いる。例えば、有機高分子化合物(フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等)の焼成体、コークスやピッチの焼成体、人造黒鉛、天然黒鉛、易黒鉛化炭素材料、難黒鉛化炭素材料、ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維等が好ましく用いられる。炭素材料の形状は、特に限定されず、例えば、繊維状、球状、鱗片状、塊状のものを用いることができる。

[0065] 金属および合金には、例えば、ケイ素単体、ケイ素合金、スズ単体、スズ合金、ゲルマニウム単体、ゲルマニウム合金などを用いることができる。これらのうちでは、特に、ケイ素単体やケイ素合金が好ましい。ケイ素合金に含まれる、ケイ素以外の金属元素は、リチウムと合金を形成しない金属元素であることが望ましい。リチウムと合金を形成しない金属元素は、化学安定な電子伝導体であればよいが、例えば、チタン、銅、ニッケルなどが望ましい。これらは、1種が単独でケイ素合金に含まれていてもよ

く、複数種が同時にケイ素合金に含まれていてもよい。

- [0066] ケイ素合金がTiを含む場合、 Ti/Si のモル比は、 $0 < Ti/Si < 2$ が好ましく、 $0.1 \leq Ti/Si \leq 1.0$ が特に好ましい。ケイ素合金がCuを含む場合、 Cu/Si のモル比は、 $0 < Cu/Si < 4$ が好ましく、 $0.1 \leq Cu/Si \leq 2.0$ が特に好ましい。ケイ素合金がNiを含む場合、 Ni/Si のモル比は、 $0 < Ni/Si < 2$ が好ましく、 $0.1 \leq Ni/Si \leq 1.0$ が特に好ましい。
- [0067] 金属酸化物には、例えば、ケイ素酸化物、スズ酸化物、ゲルマニウム酸化物などを用いることができる。これらのうちでは、特に、ケイ素酸化物が好ましい。ケイ素酸化物は、一般式 SiO_x （ただし、 $0 < x < 2$ ）で表される組成を有することが望ましい。ここで、酸素元素の含有量を示す x 値は、 $0.01 \leq x \leq 1$ であることが更に好ましい。
- [0068] 金属窒化物には、例えば、ケイ素窒化物、スズ窒化物、ゲルマニウム窒化物などを用いることができる。これらのうちでは、特に、ケイ素窒化物が好ましい。ケイ素窒化物は、一般式 SiN_y （ただし、 $0 < y < 4/3$ ）で表される組成を有することが望ましい。ここで、窒素元素の含有量を示す y 値は、 $0.01 \leq y \leq 1$ であることが更に好ましい。
- [0069] 正極合剤もしくは負極合剤に含めることのできる結着剤、導電剤、増粘剤などには、従来と同様のものを用いることができる。
- [0070] 結着剤は、ペーストの分散媒に溶解または分散できるものであれば、特に限定されない。例えば、フッ素樹脂、アクリルゴム、変性アクリルゴム、スチレンーブタジエンゴム(SBR)、アクリル系重合体、ビニル系重合体等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、
- [0071] フッ素樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン等が好ましい。これらは、例えばディスパージョンとして用いることができる。
- [0072] 導電剤としては、アセチレンブラック、グラファイト、炭素繊維等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0073] 増粘剤としては、エチレンービニルアルコール共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースなどが好ましい。
- [0074] 正極合剤もしくは負極合剤と混合する分散媒には、結着剤が溶解もしくは分散可

能なものを用いることが好ましい。有機溶媒に溶解もしくは分散する結着剤を用いる場合には、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルスルホルアミド、テトラメチル尿素、アセトン、メチルエチルケトン等を単独または混合して用いることが好ましい。また、水に溶解もしくは分散する結着剤を用いる場合には、水や温水が好ましい。

[0075] 正極合剤もしくは負極合剤を分散媒と混合して正極合剤ペーストもしくは負極合剤ペーストを調製する方法は、特に限定されない。例えば、プラネタリーミキサー、ホモミキサー、ピンミキサー、ニーダー、ホモジナイザー等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、ペーストの混練時に、各種分散剤、界面活性剤、安定剤等を、必要に応じて添加することも可能である。

[0076] 正極合剤ペーストもしくは負極合剤ペーストは、例えば、スリットダイコーター、リバースロールコーター、リップコーター、ブレードコーター、ナイフコーター、グラビアコーター、ディップコーター等を用いて、集電体へ容易に塗着することができる。集電体に塗着されたペーストは、自然乾燥に近い乾燥を行うことが好ましい。ただし、生産性を考慮すると、70℃～200℃の温度で、10分間～5時間乾燥させることが好ましい。

[0077] 圧延は、ロールプレス機によって、極板が、例えば130 μm ～200 μm の所定の厚みになるまで、線圧1000～2000kg/cmで数回を行う。線圧を変えて複数回圧延することが好ましい。

[0078] セパレータには、高分子からなる微多孔フィルムが好ましく用いられる。高分子には、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、ポリエーテル(ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド)、セルロース(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)、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸エステル等が用いられる。

[0079] 微多孔フィルムは、複数層からなる多層フィルムでもよい。なかでもポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン等からなる微多孔フィルムが好適である。セパレータの厚みは、例えば $10\text{ }\mu\text{m}$ ～ $30\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

[0080] 以下、本発明を実施例および比較例を用いて詳細に説明するが、これらは本発明を何ら限定するものではない。

《実施例1》

(i) 正極板の作製

正極活物質である LiCoO_2 (平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$)と、導電剤であるカーボンブラックと、結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)とを、質量比で100:3:4の割合で配合し、適量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)とともに混練して、正極合剤ペーストを得た。

[0081] 正極合剤ペーストは、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に、ドクターブレード方式で、乾燥後の厚さが約 $230\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布した。その後、乾燥塗膜が厚さ $180\text{ }\mu\text{m}$ になるように圧延し、所定寸法に切断して、正極板を得た。正極板にはアルミニウム製の正極リードを溶接した。

(ii) 負極板の作製

活物質である炭素材料(黒鉛)(平均粒径 $25\text{ }\mu\text{m}$)と、結着剤であるスチレンブタジエンゴムとを、質量比で100:5の割合で配合し、適量の水とともに混練して、負極合剤ペーストを得た。

負極合剤ペーストは、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔からなる負極集電体の両面に、ドクターブレード方式で、乾燥後の厚さが約 $230\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布した。その後、乾燥塗膜が厚さ $180\text{ }\mu\text{m}$ になるように圧延し、所定寸法に切断して、負極板を得た。負極板にはニッケル製の負極リードを溶接した。

(iii) 電極群の作製

上述のようにして作製した正極板と負極板とを、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン製の微多孔フィルムからなるセパレータを介して、横断面が長円状になるように捲回して、電極群を得た。この電極群を長辺側から 0.4MPa の圧力で 1.5 秒間プレスして扁平形にした。

[0084] (iv) 非水電解液の調製

非水溶媒には、C=C不飽和結合を有さない環状カーボネートであるエチレンカーボネート(EC)と、C=C不飽和結合を有さない鎖状カーボネートであるジエチルカーボネート(DEC)とをモル比1:3で含む混合溶媒を用いた。

混合溶媒には、ホウ素を含むアルカリ塩として LiBF_4 を溶解させ、さらにホウ素を含まないアルカリ塩として LiPF_6 を溶解させた。

次に、アルカリ塩を溶解させた混合溶媒に、さらに、水素添加されたテルフェニルを添加した。ここでは、下記成分からなる水素添加m-テルフェニルを用いた。なお、水素添加m-テルフェニルの組成分析は、ガスクロマトグラフィーで行った。

[0085]	完全水素化m-テルフェニル	0.1質量%
	1,3-ジシクロヘキシルベンゼン	13.3質量%
	3-フェニルビシクロヘキシル	16.2質量%
	1,3-ジフェニルシクロヘキサン	23.1質量%
	m-シクロヘキシルビフェニル	43.6質量%
	m-テルフェニル	3.7質量%

[0086] 非水電解液中の LiBF_4 の含有量は0.5質量%とし、 LiPF_6 の濃度は1.0M(mol/L)とし、水素添加されたm-テルフェニルの含有量は2.5質量%とした。

[0087] (v) 電池の作製

得られた電極群を用いて、図1に示すような角形リチウムイオン二次電池を作製した。

まず、電極群を、下端部に下部絶縁板を配した状態で、合金No. 3000系のアルミニウム合金からなる角形電池ケース内に收容した。アルミニウム合金は、厚み0.4mmであり、マンガンおよび銅を微量含有する。

電極群から引き出されている負極リードは、上部絶縁板を介して、封口板の中心に位置するリベットと接続した。電極群から引き出されている正極リードは、上部絶縁板を介して、封口板の裏面に接続した。

その後、封口板の周縁を、電池ケースの開口端部に嵌合させた。嵌合部はレーザ溶接で封止した。なお、封口板は安全弁および注入孔を有する。

次に、注入孔から、所定の非水電解液を2.14g注液した。その後、注液孔を封栓で塞ぎ、レーザ溶接で封止した。

こうして幅34mm、厚さ6mm、総高50mmで、電池容量850mAhの角形リチウムイオン二次電池を完成させた。

[0088] 得られた電池は、170mAの定電流で、電池電圧が4.2Vになるまで充電し、その後、電池電圧が3.0Vになるまで放電する充放電を3回繰り返した。その後、さらに電池を170mAの定電流で、20分間充電した。

[0089] 《実施例2》

非水電解液中における水素添加されたm-テルフェニルの含有量を0.2質量%としたこと以外は、実施例1と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0090] 《実施例3》

非水電解液中における水素添加されたm-テルフェニルの含有量を0.5質量%としたこと以外は、実施例1と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0091] 《実施例4》

非水電解液中における水素添加されたm-テルフェニルの含有量を3.5質量%としたこと以外は、実施例1と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0092] 《実施例5》

非水電解液中に、さらにジフェニルエーテルを0.05質量%含有させたこと以外は、実施例3と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0093] 《実施例6》

非水電解液中におけるジフェニルエーテルの含有量を0.1質量%としたこと以外は、実施例5と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0094] 《実施例7》

非水電解液中におけるジフェニルエーテルの含有量を1.0質量%としたこと以外は、実施例5と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0095] 《実施例8》

非水電解液中における LiBF_4 の含有量を0.1質量%としたこと以外は、実施例1と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0096] 《実施例9》

非水電解液中における LiBF_4 の含有量を0.7質量%としたこと以外は、実施例1と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0097] 《実施例10》

非水電解液中における LiBF_4 の含有量を0.15質量%としたこと以外は、実施例6と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0098] 《実施例11》

非水電解液中における LiBF_4 の含有量を0.3質量%としたこと以外は、実施例6と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0099] 《実施例12》

非水電解液中における LiBF_4 の含有量を0.35質量%としたこと以外は、実施例6と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0100] 《実施例13》

非水電解液中における水素添加されたm-テルフェニルの含有量を1.0質量%とし、ジフェニルエーテルの含有量を0.5質量%としたこと以外は、実施例11と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0101] 《実施例14》

非水電解液中に、さらにビニレンカーボネートを2質量%含有させたこと以外は、実施例13と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0102] 《実施例15》

非水電解液中に、さらにビニレンカーボネートを2質量%とビニルエチレンカーボネート(VEC)1質量%とを含有させたこと以外は、実施例13と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0103] 《実施例16》

非水電解液中に、さらにビニレンカーボネートを2質量%を含有させたこと以外は、実施例1と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0104] 《比較例1》

非水電解液中に、ホウ素を含むアルカリ塩である LiBF_4 を含有させなかったこと以

外は、実施例1と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0105] 《比較例2》

非水電解液中に、水素添加されたm-テルフェニルを含有させなかったこと以外は、実施例1と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0106] 《比較例3》

非水電解液中に、水素添加されたm-テルフェニルおよび LiBF_4 を含有させなかったこと以外は、実施例1と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0107] 《比較例4》

非水電解液中に、ホウ素を含まないアルカリ塩である LiPF_6 を含有させずに、ホウ素を含むアルカリ塩である LiBF_4 のみを濃度1.0Mで含有させたこと以外は、実施例1と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0108] 《比較例5》

非水電解液中に、水素添加されたm-テルフェニルを含有させなかったこと以外は、実施例7と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0109] 《比較例6》

非水電解液中におけるジフェニルエーテルの含有量を1.5質量%としたこと以外は、比較例5と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0110] 《比較例7》

非水電解液中に、さらにビニレンカーボネートを2質量%含有させたこと以外は、比較例1と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。

[0111] [評価]

実施例1～実施例16、比較例1～比較例7の電池を、各々10セルずつ作製し、充放電サイクル特性、高温保存特性および過充電試験を行った。結果を表1に示す。以下に試験条件を記す。

[0112] (充放電サイクル特性)

下記〈a〉～〈d〉からなる充放電サイクルを繰り返した。

〈a〉20℃の環境下で、850mA(1.0ItA、1時間率)の定電流で、電池電圧が4.2Vになるまで電池を充電した。

〈b〉その後、4.2Vの定電圧で42.5mA(0.05ItA、20時間率)の電流値に減衰するまで電池を充電した。

〈c〉その後、電池を10分間休止させた。

〈d〉次に、850mA(1.0ItA、1時間率)の定電流で、電池電圧が3.0Vになるまで電池を放電した。

[0113] 1サイクル目と500サイクル後の電池容量を測定した。1サイクル目の電池容量に対する500サイクル後の電池容量の割合を百分率で算出した。10個の電池の平均値を求めた。

[0114] (高温保存特性)

まず、高温で保存する前の電池について、上記〈a〉～〈d〉の操作を行い、保存前の電池容量を測定した。

[0115] 次に、850mA(1.0ItA、1時間率)の定電流で、電池電圧が4.2Vになるまで電池を充電した。

その後、4.2Vの定電圧で42.5mA(0.05ItA、20時間率)の電流値に減衰するまで電池を充電し、満充電状態とした。

満充電状態の電池を85℃雰囲気下で3日保存した。

[0116] 保存後の電池について、20℃の環境下で、850mA(1.0ItA、1時間率)の定電流で、電池電圧が3.0Vになるまで、残存容量を放電した。

[0117] 次に、保存後の電池について、上記〈a〉～〈d〉の操作を行い、保存後の電池容量を測定した。

[0118] 保存前の電池容量に対する保存後の電池容量の割合を百分率で算出した。10個の電池の平均値を求め、これを容量回復率とした。

[0119] (過充電試験)

20℃の環境下で、850mA(1.0ItA、1時間率)の定電流で、電池電圧が3.0Vになるまで電池を放電した後、850mA(1.0ItA、1時間率)の定電流で充電し続けた。電池表面温度が105℃もしくは110℃となった時点で充電を停止した。そして、充電停止後の電池について、熱暴走の有無を確認した。

[0120] [表1]

	電解液の組成						充放電 サイクル特性	高温保存 特性	過充電試験	
	水素添加 剤(質量%)	ジフェニル エーテル (質量%)	LiPF ₆ (M)	LiBF ₄ (質量%)	VC (質量%)	VEC (質量%)			105℃充電 熱暴走率	110℃充電 熱暴走率
実施例1	2.5	—	1.0	0.5	—	—	82	82	0/10	1/10
実施例2	0.2	—	1.0	0.5	—	—	84	83	1/10	3/10
実施例3	0.5	—	1.0	0.5	—	—	83	83	0/10	2/10
実施例4	3.5	—	1.0	0.5	—	—	81	81	0/10	0/10
実施例5	0.5	0.05	1.0	0.5	—	—	84	84	0/10	2/10
実施例6	0.5	0.1	1.0	0.5	—	—	84	84	0/10	0/10
実施例7	0.5	1.0	1.0	0.5	—	—	82	80	0/10	0/10
実施例8	2.5	—	1.0	0.1	—	—	81	82	0/10	1/10
実施例9	2.5	—	1.0	0.7	—	—	82	76	0/10	1/10
実施例10	0.5	0.1	1.0	0.15	—	—	86	85	0/10	0/10
実施例11	0.5	0.1	1.0	0.3	—	—	89	83	0/10	0/10
実施例12	0.5	0.1	1.0	0.35	—	—	91	84	0/10	0/10
実施例13	1.0	0.5	1.0	0.3	—	—	89	84	0/10	0/10
実施例14	1.0	0.5	1.0	0.3	2	—	93	89	0/10	0/10
実施例15	1.0	0.5	1.0	0.3	2	1	93	91	0/10	0/10
実施例16	2.5	—	1.0	0.5	2	—	85	86	0/10	1/10
比較例1	2.5	—	1.0	—	—	—	79	75	0/10	1/10
比較例2	—	—	1.0	0.5	—	—	83	83	6/10	10/10
比較例3	—	—	1.0	—	—	—	80	75	6/10	10/10
比較例4	2.5	—	—	(1.0M)	—	—	70	82	0/10	1/10
比較例5	—	1.0	1.0	0.5	—	—	81	81	1/10	5/10
比較例6	—	1.5	1.0	0.5	—	—	74	74	1/10	2/10
比較例7	2.5	—	1.0	—	2	—	81	77	0/10	1/10

[0121] 表1の実施例と比較例から、本発明の非水電解液を含む電池は、充放電サイクル特性、高温保存特性に優れ、過充電時の安全性にも優れていることが明らかになっ

た。これは、本発明の非水電解液が、ホウ素を含むアルカリ塩およびホウ素を含まないアルカリ塩からなる溶質と、水素添加されたテルフェニルとを含むためと考えられる。

[0122] 実施例1～4と比較例2より、水素添加されたテルフェニルの含有量は、0.5～3.5質量%が好適であることがわかる。また、実施例2より、水素添加されたテルフェニルの含有量が少量であっても、過充電時の安全性を高める効果がある程度得られることがわかる。

[0123] 実施例3および実施例5～7より、過充電時の安全性を向上させる観点からは、非水電解液中のジフェニルエーテルの含有量は、0.1質量%～1質量%が好ましいことがわかる。ジフェニルエーテルの含有量が0.05質量%の場合、効果は明確ではないが、ある程度、安全性は向上していると考えられる。

[0124] 実施例1、実施例8～9および比較例1より、ホウ素を含むアルカリ塩である LiBF_4 の含有量は、0.1質量%～0.5質量%の範囲が好ましいことがわかる。 LiBF_4 の含有量が0.7質量%の実施例9では、高温保存特性が低下する傾向が見られるが、他の特性は良好である。また、実施例10～13より、ホウ素を含むアルカリ塩である LiBF_4 の含有量は、0.15質量%～0.35質量%の範囲が特に好ましいことがわかる。

[0125] 実施例13～15ならびに実施例1、2および16より、水素添加されたテルフェニルとホウ素を含むアルカリ塩を含む非水電解液に、さらに、ビニレンカーボネート(VC)やビニルエチレンカーボネート(VEC)を含ませることにより、充放電サイクル特性と高温保存特性が顕著に向上することがわかる。

[0126] 一方、比較例1および比較例7より、水素添加されたテルフェニルを含むが、ホウ素を含むアルカリ塩を含まない電解液の場合、ビニレンカーボネート(VC)を含ませることによる効果は低く抑えられることがわかる。

[0127] 比較例4から、非水電解液がホウ素を含むアルカリ塩である LiBF_4 のみを溶質として含む場合、充放電サイクル特性が不十分であることが明らかになった。

[0128] 《実施例17》

金属Ti(粒径100～150 μm)と、金属Si(平均粒径3 μm)とを、重量比がTi:Si=9.2:90.8になるように秤量して混合した。この混合粉を3.5kg秤量し、振動ミル装

置(中央化工機(株)製、FV-20)に投入した。さらに、ステンレス鋼製ボール(直径2cm)をミル装置内の容量の70体積%を占めるように投入した。容器内部を真空に引いた後、Ar(純度99.999%、日本酸素(株)製)を導入して、ミル装置内を1気圧にした。ミル装置の作動条件は、振幅8mm、回転数1200rpmとした。これらの条件でメカニカルアロイング操作を80時間行った。

[0129] 上記操作によって得られたTiSi合金を回収し、篩いで分級して、平均粒径 $5\mu\text{m}$ のTiSi合金を得た。得られたTiSi合金をX線回折測定で分析し、ピークの半価幅から結晶粒(結晶子)を算出した。結晶粒の平均粒径は10nmであった。X線回折像より、TiSi合金には、Si単体相と TiSi_2 相とが存在し、重量比Si: TiSi_2 は80:20と推定された。

[0130] 上記で得た合金と、黒鉛(平均粒径 $25\mu\text{m}$)とを、重量比50:50で混合した。合金と黒鉛との合計100重量部に対して、結着剤としてポリアクリル酸(分子量15万、和光純薬工業(株)製)を5重量部添加し、純水とともに十分に混練し、負極合剤ペーストを得た。負極合剤ペーストを、厚み $10\mu\text{m}$ の電解銅箔(古河サーキットフォイル(株)製)からなる負極集電体の両面に塗布し、乾燥し、圧延し、所定寸法に裁断して、負極板を得た。

[0131] 得られた負極板を用いたこと以外、実施例14と同様にして、角形リチウムイオン二次電池を作製した。この電池を上記と同様に評価した。ただし、充放電サイクルの回数は100とした。その結果、充放電サイクル特性(100サイクル後)は89%、容量回復率は83%、過充電試験による熱暴走率は 105°C および 110°C で、それぞれ0/10(すなわち0%)であった。

[0132] 《実施例18》

酸化ケイ素(SiO) (平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、(株)高純度化学研究所製)100重量部と、カーボンブラック20重量部と、ポリフッ化ビニリデンからなる結着剤7重量部と、適量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)とを混合して、負極合剤ペーストを調製した。負極合剤ペーストを、厚み $15\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布し、乾燥し、圧延し、所定寸法に裁断して、負極板を得た。

[0133] 得られた負極板を用いたこと以外、実施例14と同様にして、角形リチウムイオン二

次電池を作製した。この電池を上記と同様に評価した。ただし、充放電サイクルの回数は100とした。その結果、充放電サイクル特性(100サイクル後)は88%、容量回復率は83%、過充電試験による熱暴走率は105℃および110℃で、それぞれ0/10(すなわち0%)であった。

- [0134] 実施例17および実施例18より、負極の種類に関わらず、本発明が有効であることが確認できた。

更に、正極活物質として、 LiCoO_2 の代わりに、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)、マンガニ酸リチウム(LiMn_2O_4)およびこれらの遷移金属の一部を他の金属で置換した様々な変性体を用いて、実施例1と同様に電池を作製し、同様に評価した。その結果、正極活物質の種類に関わらず、本発明が有効であることが確認できた。

産業上の利用可能性

- [0135] 本発明の非水電解液を適用可能な電池の形状は、特に限定されず、例えばコイン型、ボタン型、シート型、円筒型、偏平型、角型などの何れの形状でもよい。正極、負極およびセパレータからなる極板群の形態も限定されず、本発明は、捲回型および積層型のいずれにも適用できる。電池の大きさも限定されず、本発明は、小型、中型および大型のいずれにも適用できる。
- [0136] 本発明は、充放電サイクル特性、高温保存特性、過充電時の安全性等において高度な信頼性が要求される民生用電子機器、携帯情報端末、携帯電子機器、ポータブル機器、コードレス機器等の駆動用電源において特に有用である。また、本発明は、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等の電源においても有用である。

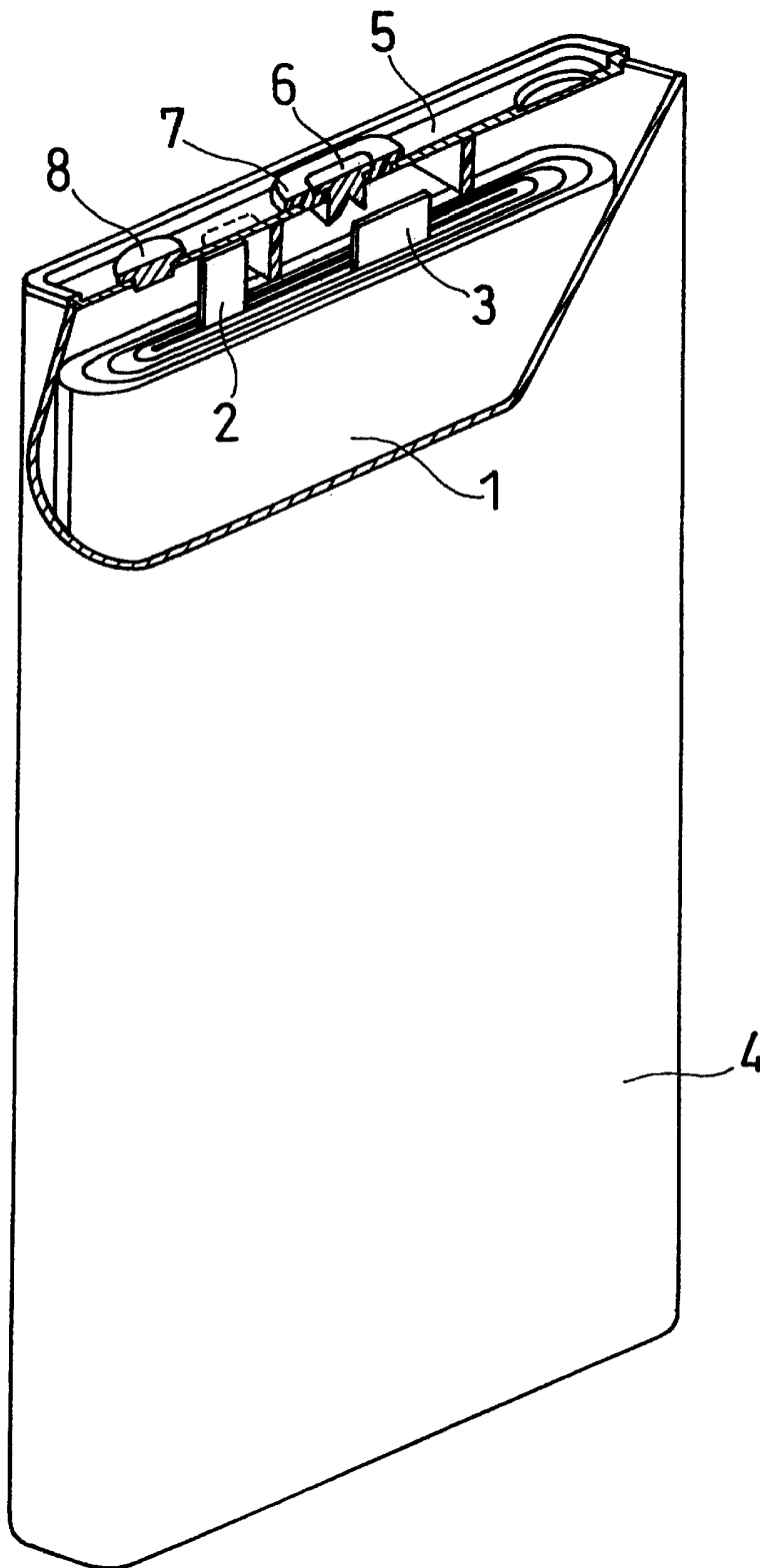
請求の範囲

- [1] (a) 非水溶媒、
 (b) 前記非水溶媒に溶解した溶質、および
 (c) 水素添加されたテルフェニルを含み、
 前記溶質(b)が、ホウ素を含むアルカリ塩およびホウ素を含まないアルカリ塩からなる、非水電解液。
- [2] 前記水素添加されたテルフェニル(c)が、前記非水電解液中に、0.5質量%～3.5質量%含有されている、請求項1記載の非水電解液。
- [3] 前記水素添加されたテルフェニル(c)が、前記非水電解液中に、1.0質量%～1.5質量%含有されている、請求項1記載の非水電解液。
- [4] 前記ホウ素を含むアルカリ塩が、 LiBF_4 、 NaBF_4 、および、 KBF_4 よりなる群から選ばれた少なくとも1種からなる、請求項1記載の非水電解液。
- [5] 前記ホウ素を含むアルカリ塩が、前記非水電解液中に、0.1質量%～0.5質量%含有されている、請求項1記載の非水電解液。
- [6] 前記ホウ素を含むアルカリ塩が、前記非水電解液中に、0.15質量%～0.35質量%含有されている、請求項1記載の非水電解液。
- [7] 前記ホウ素を含まないアルカリ塩が、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2)_2$ 、および、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ よりなる群から選ばれた少なくとも1種からなる、請求項1記載の非水電解液。
- [8] さらに、ジフェニルエーテル(DPE)を、0.1質量%～1質量%含有する、請求項1記載の非水電解液。
- [9] 前記非水溶媒(a)が、C=C不飽和結合を有さない環状カーボネートおよびC=C不飽和結合を有さない鎖状カーボネートを含む、請求項1記載の非水電解液。
- [10] 前記C=C不飽和結合を有さない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、および、ブチレンカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも1種からなる、請求項9記載の非水電解液。
- [11] 前記C=C不飽和結合を有さない鎖状カーボネートが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、および、エチルメチルカーボネートよりなる群から選ばれた少なく

とも1種からなる、請求項9記載の非水電解液。

- [12] さらに、 $C=C$ 不飽和結合を有する環状カーボネートおよびジカルボン酸無水物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を、0.001質量%～10質量%含有する、請求項1記載の非水電解液。
- [13] リチウム含有酸化物からなる活物質を含む正極、リチウムを吸蔵および放出可能な活物質を含む負極、前記正極と負極との間に介在するセパレータ、および、請求項1記載の非水電解液からなる非水電解液二次電池。

[[図1]]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/40 (2006.01), **H01M4/02** (2006.01), **H01M4/58** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/40 (2006.01), **H01M4/02** (2006.01), **H01M4/58** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-195430 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21 July, 1999 (21.07.99), Par. Nos. [0006], [0038], [0039], [0052] to [0058] (Family: none)	1-13
Y	JP 2003-151625 A (Samsung SDI Kabushiki Kaisha), 23 May, 2003 (23.05.03), Claims 5, 7; Par. Nos. [0025], [0026], [0028] (Family: none)	1-13
Y	JP 2003-208920 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 25 July, 2003 (25.07.03), Par. No. [0027] (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 November, 2005 (16.11.05)Date of mailing of the international search report
29 November, 2005 (29.11.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015650

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-343429 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 November, 2002 (29.11.02), Claim 1; Par. No. [0009] (Family: none)	8
Y	JP 2002-83629 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 22 March, 2002 (22.03.02), Claim 8; Par. Nos. [0033] to [0035] (Family: none)	7,12
Y	JP 2001-325991 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 22 November, 2001 (22.11.01), Par. No. [0026] & US 2002/0042986 A1 & US 2004/0001302 A1 & EP 001156547 A1 & EP 001300904 A1 & CN 001324117 A & CA 002347408 A1	4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **H01M10/40** (2006.01), **H01M4/02** (2006.01), **H01M4/58** (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **H01M10/40** (2006.01), **H01M4/02** (2006.01), **H01M4/58** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-195430 A (富士写真フイルム株式会社) 1999.07.21, 段落【0006】、【0038】、【0039】、【0052】-【0058】 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2003-151625 A (三星エスディアイ株式会社) 2003.05.23, 【請求項5】、【請求項7】、段落【0025】、【0026】、【0028】 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2003-208920 A (三菱化学株式会社) 2003.07.	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.11.2005

国際調査報告の発送日

29.11.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3559

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	25, 段落【0027】 (ファミリーなし)	
Y	JP 2002-343429 A (松下電器産業株式会社) 2002.11.29, 【請求項1】、段落【0009】 (ファミリーなし)	8
Y	JP 2002-83629 A (三井化学株式会社) 2002.03.22, 【請求項8】、段落【0033】 - 【0035】 (ファミリーなし)	7、12
Y	JP 2001-325991 A (日清紡績株式会社) 2001.11.22, 段落【0026】 & US 2002/0042986 A1 & US 2004/0001302 A1 & EP 001156547 A1 & EP 001300904 A1 & CN 001324117 A & CA 002347408 A1	4