

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5125029号
(P5125029)

(45) 発行日 平成25年1月23日(2013.1.23)

(24) 登録日 平成24年11月9日(2012.11.9)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 M	10/052	(2010.01)	HO 1 M	10/00 1 0 2
HO 1 M	10/0568	(2010.01)	HO 1 M	10/00 1 1 3
HO 1 M	10/0569	(2010.01)	HO 1 M	10/00 1 1 4
HO 1 M	10/0567	(2010.01)	HO 1 M	10/00 1 1 2

請求項の数 2 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-226353 (P2006-226353)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成18年8月23日(2006.8.23)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2008-52965 (P2008-52965A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成20年3月6日(2008.3.6)	(74) 代理人	100098785
審査請求日	平成21年6月18日(2009.6.18)		弁理士 藤島 洋一郎
		(74) 代理人	100109656
			弁理士 三反崎 泰司
		(72) 発明者	望月 俊介
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	井原 将之
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		審査官	植前 充司

最終頁に続く

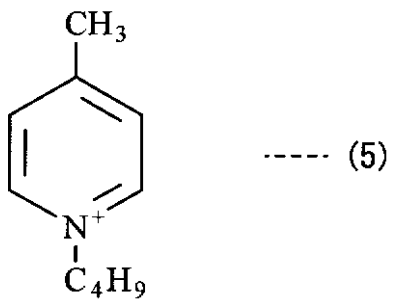
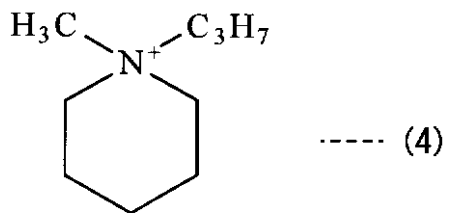
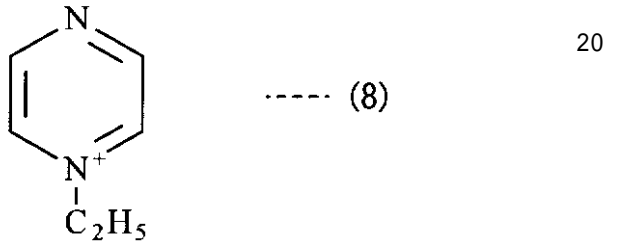
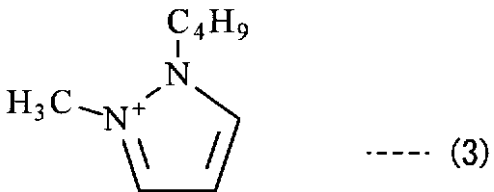
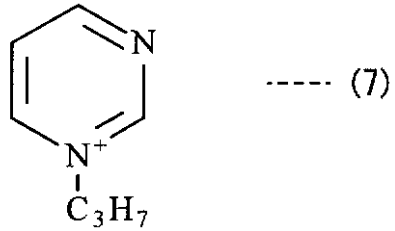
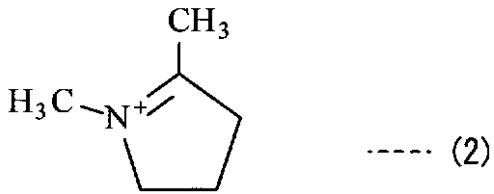
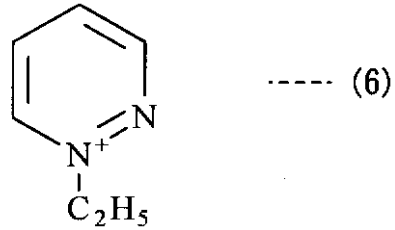
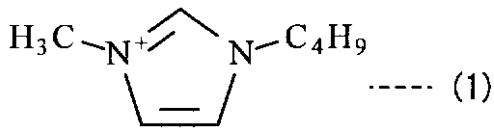
(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極および負極と共に電解液を備えた電池であって、
前記負極は、負極活物質としてケイ素(Si)およびスズ(Sn)の少なくとも一方を含み、
前記電解液は、ジフルオロエチレンカーボネートを有する溶媒と共に常温溶融塩を含み、
前記常温溶融塩は、化1(1)に示した1-メチル-3-n-ブチルイミダゾリウムイオン、化1(2)に示した1,2-ジメチルピロリニウムイオン、化1(3)に示した1-メチル-2-n-ブチルピラゾリウムイオン、化1(4)に示した1-メチル-1-n-プロピルピペリジニウムイオン、化1(5)に示した1-n-ブチル-4-メチルピリジニウムイオン、化1(6)に示した1-エチルピラジニウムイオン、化1(7)に示した1-n-プロピルピリミジニウムイオン、化1(8)に示した1-エチルピラジニウムイオン、化1(9)に示した2,3-ジメチルチアゾリウムイオンのうちの少なくとも1種を含む環状カチオンと、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 PF_6^- 、 BF_4^- のうちの少なくとも1種を有するアニオンとを含む電池。

【化1】



【請求項2】

前記溶媒および常温熔融塩の全体に対する前記ジフルオロエチレンカーボネートの含有率は、0.01質量%以上50質量%以下である

請求項1記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、ケイ素 (S i) およびスズ (S n) の少なくとも一方を含む負極を備えた電池に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

近年、携帯電話やノートパソコンなどの携帯用電子機器 (情報端末機器) の小型軽量化が著しい。それに伴い、それら携帯情報端末機器の駆動用電源についても、軽量化および高出力化の研究開発が盛んに行われている。とりわけ、リチウム化合物を活物質とするリチウムイオン二次電池は、軽量、高電圧、高エネルギー密度等の特徴を有することから、上記の駆動用電源として幅広く実用化されている。

【 0 0 0 3 】

最近では、携帯用電子機器の高性能化に伴い、二次電池のさらなる容量の向上が求められており、負極活物質として炭素材料に代えて理論容量が大きいケイ素やスズなどを用いることが検討されている。ケイ素の理論容量 4199 mAh/g は、黒鉛の理論容量 372 mAh/g に比べて格段に大きいため、容量の向上を期待できるからである。特に、ケイ素の薄膜を集電体上に形成した負極は、リチウム (L i) の吸蔵および放出による負極活物質の微粉化がなく、比較的大きな放電容量を保持できる。

【 0 0 0 4 】

一般に、リチウムイオン二次電池の電解液としては、エチレンカーボネート (E C) やプロピレンカーボネート (P C) などの環状炭酸エステル類の有機溶媒が多く用いられる。これらの溶媒は、高誘電率溶媒であることから支持電解質としてのリチウム塩を容易に溶解可能であるうえ、広い電位窓を有することにより高電位での安定性確保に有利なものである。しかし、炭酸エステル類の有機溶媒は、比較的高い粘度を有することから、効率的なイオンの移送に不利である。そのうえ、融点も高く、低温で固化するおそれがある。そのため、通常はジメチルカーボネート (D M C) などの低粘度の鎖状炭酸エステルを混合させて用いる。

【 0 0 0 5 】

また、ビニレンカーボネート (V C) やビニルエチレンカーボネート (V E C) などの不飽和結合を有する環状炭酸エステルを電解液に添加することにより、充放電時における溶媒の分解が抑制され、サイクル特性が向上することが知られている。これは、電池の初回充電時に不飽和環状炭酸エステルが還元分解されることにより、電極表面に安定な被膜が形成されるので、電極と溶媒分子との接触が妨げられ、結果として溶媒の分解が抑制されるためと考えられている。

【 0 0 0 6 】

さらに、有機溶媒と比較して揮発しにくく高い電気伝導度を有し、かつ、引火点の高い常温溶融塩を電解液に添加することで、高性能かつ高安全性を図るようにした電池の開発が進められている (例えば特許文献 1 ~ 3 参照) 。

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 3 3 1 9 1 8 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 5 - 1 8 3 1 9 5 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 1 - 3 5 1 6 8 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、最近では、携帯型電子機器の需要の増大に伴って輸送時あるいは使用時などに高温状況下に置かれることが多くなり、そうした状況下での電池特性の低下が問題となってきた。これは、温度が高くなることでリチウム塩の一部が分解し、遊離酸が発生することで自己放電が生じてしまうためと考えられている。そのため、常温での特性向上のみならず、高温での特性の向上も課題となっている。

【 0 0 0 8 】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高容量であり、かつ優れた高温特性を発現することのできる電池を提供することにある。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の電池は、正極および負極と共に電解液を備えており、負極が負極活物質としてケイ素(Si)およびスズ(Sn)の少なくとも一方を含み、電解液がジフルオロエチレンカーボネートを有する溶媒と共に常温溶融塩を含むものである。電解液中の常温溶融塩は、少なくとも1つのヘテロ原子を有する五員環または六員環の環状カチオンと、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 PF_6^- 、 BF_4^- のうちの少なくとも1種を有するアニオンとを含むものである。

環状カチオンは、1-メチル-3-n-ブチルイミダゾリウムイオン、1,2-ジメチルピロリニウムイオン、1-メチル-2-n-ブチルピラゾリウムイオン、1-メチル-1-n-プロピルピペリジニウムイオン、1-n-ブチル-4-メチルピリジニウムイオン、1-エチルピリダジニウムイオン、1-n-プロピルピリミジニウムイオン、1-エチルピラジニウムイオン、2,3-ジメチルチアゾリウムイオンのうちの少なくとも1種を含むものである。

10

【0010】

本発明の電池では、ケイ素およびスズの少なくとも一方を含む負極を有することから、黒鉛からなる負極の場合よりも大きな容量が確保されると共に、電解液中の常温溶融塩に含まれる所定の環状カチオンおよびアニオンにより、高温環境下での電解液の分解反応が抑制される。

【発明の効果】

20

【0011】

本発明の電池によれば、負極活物質としてケイ素およびスズの少なくとも一方を含むようにし、所定の環状カチオンと、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 PF_6^- 、 BF_4^- のうちの少なくとも1種を有するアニオンとを含む常温溶融塩を電解液に加えるようにしたので、高容量かつ優れた高温特性を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0013】

図1は本発明の一実施の形態としての二次電池1の構成を表すものである。この二次電池1は、いわゆるコイン型といわれるものであり、外装カップ5に収容された負極4と、外装缶3の内に収容された正極2とが、セパレータ6を介して積層されたものである。

30

【0014】

外装カップ5および外装缶3の周縁部は絶縁性のガスケット7を介してかしめることにより密閉されている。ガスケット7と負極4および正極2との間には液状の電解質である電解液8が満たされている。電解液8は、セパレータ6にも含浸されている。外装カップ5は、例えばステンレス、アルミニウムあるいは表面にニッケルめっきが施された鉄などの金属によりそれぞれ構成されている。外装カップ5は、負極4を収容するシャーレ状の容器であり、二次電池1の外部負極となる。

【0015】

40

外装缶3は、正極2を収容する底の浅い皿状、いわゆるシャーレ状の形状であり、二次電池1の外部正極となる。外装缶3は、例えば、ステンレス、アルミニウム、あるいは収納される正極2側からアルミニウム、ステンレス、ニッケルが厚み方向に順次積層された積層構造の金属などにより構成されている。

【0016】

負極4は、例えば、負極集電体11に負極活物質層12が設けられた構造を有している。負極集電体11は、例えば、銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

【0017】

負極活物質層12は、負極活物質として、電極反応物質であるリチウム(Li)を吸蔵

50

および放出することが可能な負極材料を含んでいる。なお、負極活物質層12は、必要に応じて炭素材料などの導電材およびポリフッ化ビニリデンやスチレンブタジエンゴムなどのバインダーを含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料は、ケイ素およびスズのうちの少なくとも一方を含むものである。ケイ素およびスズはリチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができる。特にケイ素は、理論容量がより大きいので好ましい。ケイ素またはスズは、単体で含まれていても、合金で含まれていても、化合物で含まれていてもよく、それらの2種以上が混在した状態で含まれていてもよい。具体的には、 $M_r Si$ 、 $M_s Sn$ 、 $M_t Si_2$ 、 $M_u Sn_2$ (MはSi、Sn以外の一種以上の元素であり、r、s、t、uは0以上の数値である。)の化学式で示される SiB_4 、 SiB_6 、 $Mg_2 Si$ 、 $Mg_2 Sn$ 、 $Ni_2 Si$ 、 $Ti Si_2$ 、 $Mo Si_2$ 、 $Ni Si_2$ 、 $Ca Si_2$ 、 $Cr Si_2$ 、 $Cu_5 Si$ 、 $Fe Si_2$ 、 $Mn Si_2$ 、 $Nb Si_2$ 、 $Ta Si_2$ 、 $V Si_2$ 、 $W Si_2$ 、 $Zn Si_2$ などのケイ素化合物およびスズ化合物が挙げられる。またケイ素またはスズを含有した酸化化合物、窒素化合物、または炭化化合物として、例えば SiC 、 $Si_3 N_4$ 、 $Si_2 N_2 O$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 $LiSiO$ 、 $LiSnO$ などが挙げられる。さらに、ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外に、スズ、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロムからなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。スズの合金としては、例えば、スズ以外に、ケイ素、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロムからなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。

10

20

【0018】

負極活物質層12は、例えば、気相法、液相法、焼成法および溶射法からなる群のうちの1種以上の方法により少なくとも一部が形成されたものであることが好ましく、それらの2種以上を組み合わせて形成されたものでもよい。具体的には、例えばメカニカルアロイニング法、メルトスピニング法、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法などが挙げられる。充放電に伴う負極活物質層12の膨張・収縮による破壊を抑制することができると共に、負極集電体11と負極活物質層12とを一体化することができ、負極活物質層12における電子伝導性を向上させることができるからである。なお、「焼成法」というのは、活物質を含む粉末とバインダーとを混合し成形した層を、非酸化性雰囲気下等で熱処理することにより、熱処理前よりも体積密度が高く、より緻密な層を形成する方法を意味する。

30

【0019】

負極活物質層12は、また、負極集電体11との界面の少なくとも一部において負極集電体11と合金化していることが好ましい。具体的には、界面において負極集電体11の構成元素が負極活物質層12に、または負極活物質層12の構成元素が負極集電体11に、またはそれらが互いに拡散していることが好ましい。密着性を向上させることができ、負極活物質層12が膨張収縮により負極集電体11から脱落してしまうことを抑制することができるからである。

【0020】

正極2は、例えば、正極集電体10と、正極集電体10に設けられた正極活物質層9とを有しており、正極活物質層9の側が負極活物質層12と対向するように配置されている。正極集電体10は、例えば、網状または箔状のアルミニウム、ニッケルあるいはステンレスなどにより構成されている。

40

【0021】

正極活物質層9は、例えば、正極活物質としてリチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電材およびポリフッ化ビニリデンなどのバインダーを含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、一般式 $Li_x MIO_2$ で表されるリチウム含有金属複合酸化物などが好ましい。リチウム含有金属複合酸化物は、高電圧を発生可能であると共に、高密度であるため、二次電池1のさらなる高容量化を図るこ

50

とができるからである。なお、MIは1種類以上の遷移金属であり、例えばコバルトおよびニッケルのうちの少なくとも一方が好ましい。xは二次電池1の充放電状態によって異なり、通常0.05 < x < 1.10の範囲内の値である。このようなりチウム含有金属複合酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、あるいは、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (x、yは二次電池1の充放電状態によって異なり、通常0 < x < 1、0.7 < y < 1.02である。)などが挙げられる。その他の正極材料としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 等のリチウムを含有しない金属硫化物、金属酸化物、ポリアニリンなどの特定のポリマーあるいは、 LiMn_2O_4 等で示されるスピネル型リチウム・マンガン複合酸化物などが挙げられる。

【0022】

なお、正極2は、例えば、正極材料と導電材とバインダーとを混合して合剤を調製し、この合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの分散媒に分散させて合剤スラリーを作製し、この合剤スラリーを金属箔よりなる正極集電体10に塗布し乾燥させたのち、圧縮成型し正極活物質層9を形成することにより作製することができる。

【0023】

セパレータ6は、負極4と正極2とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ6は、例えば微少な孔を多数有する微多孔性膜を備えるものである。微多孔性膜は、孔の平均孔径が5 μm以下程度の微孔を多数有する樹脂膜が好ましい。また、セパレータ6の材質は、例えば従来の電池に使用されてきたものを利用することが可能であり、そのなかでも、ショート防止効果に優れ、且つシャットダウン効果による電池の安全性向上が可能なポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂が好ましい。またセパレータ6は、例えばその厚みが5 μm以上、50 μm以下の範囲であると共に、その全体積中における空隙体積の比率を表す空孔率が20%以上、60%以下の範囲であるものがより好ましい。このようなセパレータ6を用いることにより、製造歩留まり、出力特性、サイクル特性、安全性に優れた二次電池1を得ることができる。

【0024】

セパレータ6には、既に述べたように電解液8が含浸されている。この電解液8は、溶媒としてのジフルオロエチレンカーボネートと常温溶融塩とを有する溶液と、この溶液に溶解された電解質塩としてのリチウム塩とを含んでおり、必要に応じて添加剤を含んでいてもよい。

【0025】

電解液8は、ジフルオロエチレンカーボネートと常温溶融塩とを含有することで高温での分解反応が抑制され、安定性が向上する。特に、溶液中のジフルオロエチレンカーボネートの濃度を0.01質量%以上50質量%以下、より好ましくは30質量%以上40質量%以下とすると、電極表面上に良質な被膜が形成され、電解液8の分解反応が十分に抑制される。なお、ジフルオロエチレンカーボネートとしては、例えば4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オンを用いることができる。4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オンは、シス異性体またはトランス異性体のいずれであってもよく、あるいはそれらが混在していてもよい。

【0026】

常温溶融塩は、少なくとも1つのヘテロ原子を有する五員環または六員環の環状カチオンと共に、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 PF_6^- 、 BF_4^- のうちの少なくとも1種を有するアニオンを含んでいる。ここでいう環状カチオンは、化1に示したイミダゾリウムカチオン、化2に示したピロリニウムカチオン、化3に示したピラゾリウムカチオン、化4に示したピロリジニウムカチオン、化5に示したピペリジニウムカチオン、化6に示したピリジニウムカチオン、化7に示したピリダジニウムカチオン、化8に示したピリミジニウムカチオン、化9に示したピラジニウムカチオン、化10に示したチアゾリウムカチオンのうちの少なくとも1種を含むものである。

【0027】

10

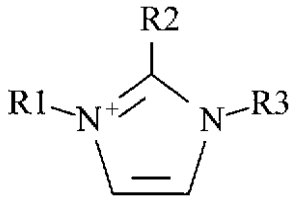
20

30

40

50

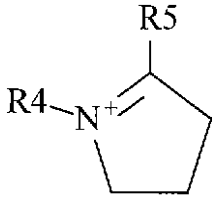
【化 1】



(R 1 , R 3 は炭素数が 1 から 5 の炭化水素基であり、 R 2 は水素原子または炭素数が 1 から 5 の炭化水素基のいずれかである。)

10

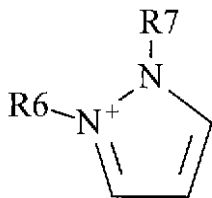
【化 2】



(R 4 は水素原子または炭素数が 1 から 5 の炭化水素基であり、 R 5 は炭素数が 1 から 5 の炭化水素基である。)

20

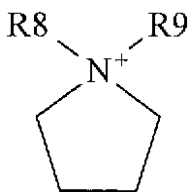
【化 3】



(R 6 は水素原子または炭素数が 1 から 5 の炭化水素基であり、 R 7 は炭素数が 1 から 5 の炭化水素基である。)

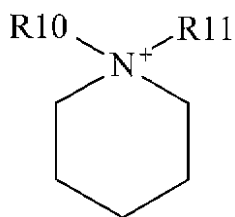
30

【化 4】



(R 8 , R 9 は炭素数が 1 から 5 の炭化水素基である。)

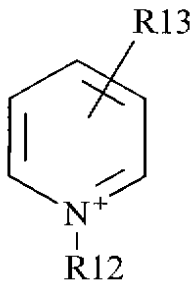
【化 5】



(R 1 0 , R 1 1 は炭素数が 1 から 5 の炭化水素基である。)

40

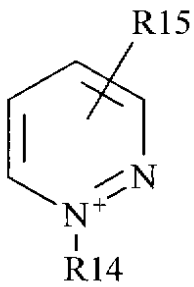
【化 6】



10

(R 1 2 , R 1 3 は水素原子または炭素数が 1 から 5 の炭化水素基である。)

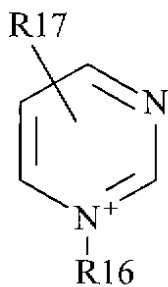
【化 7】



20

(R 1 4 , R 1 5 は水素原子または炭素数が 1 から 5 の炭化水素基である。)

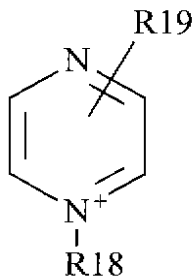
【化 8】



30

(R 1 6 , R 1 7 は水素原子または炭素数が 1 から 5 の炭化水素基である。)

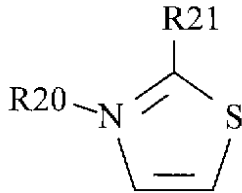
【化 9】



40

(R 1 8 , R 1 9 は水素原子または炭素数が 1 から 5 の炭化水素基である。)

【化10】



(R 2 0 は炭素数が 1 から 5 の炭化水素基であり、 R 2 1 は水素原子または炭素数が 1 から 5 の炭化水素基である。) 10

【0028】

溶媒としては、上記のほか、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの炭酸エステルの中のいずれか 1 種または 2 種以上を含むようにしてもよい。

【0029】

リチウム塩としては、例えばヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6)、テトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF_4)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、ヘキサフルオロオヒ酸リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$)、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルリチウム ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$) などが挙げられる。上記のうちのいずれか 1 種を単独で用いてもよいが、2 種以上を混合して用いてもよい。 20

【0030】

この二次電池 1 を製造するにあたっては、例えば負極 4、ジフルオロエチレンカーボネートと共に所定の常温溶融塩を含む電解液 8 が含浸されたセパレータ 6 および正極 2 を積層して、外装カップ 5 と外装缶 3 との中に入れ、必要に応じて電解液 8 を追加注入したのち、それらをかしめるようにする。

【0031】

この二次電池 1 では、充電を行うと、例えば、正極 2 からリチウムイオンが放出され、電解液 8 を介して負極 4 に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極 4 からリチウムイオンが放出され、電解液 8 を介して正極 2 に吸蔵される。 30

【0032】

このように本実施の形態によれば、ケイ素およびスズの少なくとも一方を含む負極とすることで、より大きな電池容量を確保することができる。さらに、ジフルオロエチレンカーボネートを含む電解液 8 に、所定の環状カチオンおよびアニオンを含む常温溶融塩を加えるようにしたので、常温のみならず高温においても電解液 8 の電気伝導率が向上し、より高いイオン伝導性を得ることができると共に、電極表面に形成される被膜の効果により電解液 8 の分解反応が抑制され、優れたサイクル特性を得ることができる。

【実施例】

40

【0033】

さらに、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。
(実施例 1 - 1 ~ 1 - 12)

本実施例では、上記実施の形態において説明した二次電池 1 を以下の要領で作製した。

【0034】

まず、厚み $15\ \mu\text{m}$ の銅箔よりなる負極集電体 11 の上に電子ビーム蒸着法によりケイ素、あるいはスズよりなる厚み $5\ \mu\text{m}$ の負極活物質層 12 を成膜した。そののち、直径 $16\ \text{mm}$ のペレットに打ち抜き、負極 4 を作製した。その際、ケイ素、あるいはスズによる充電容量が正極 2 の充電容量よりも大きくなるように、リチウム・コバルト複合酸化物とケイ素またはスズとの量を調節し、充電の途中で負極 4 にリチウム金属が析出しないよう 50

にした。そののち、負極活物質層 1 2 が形成された負極集電体 1 1 を直径 1 6 m m の円形に打ち抜き作製した。

【 0 0 3 5 】

また、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と炭酸コバルト (CoCO_3) とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$ (モル比) の割合で混合し、空気中において 9 0 0 で 5 時間焼成して、正極活物質としてのリチウム・コバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を得た。次いで、このリチウム・コバルト複合酸化物 9 4 質量部と、導電剤であるグラファイト 3 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 3 質量部とを混合して正極合剤を調製したのち、溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを作製した。続いて、正極合剤スラリーを厚み 2 0 μm のアルミニウム箔よりなる正極集電体 1 0 に塗布し乾燥させたのち圧縮成型して正極活物質層 9 を形成した。そののち、直径 1 5 . 5 m m のペレットに打ち抜き、正極 2 を作製した。

10

【 0 0 3 6 】

続いて、上述のように作製した正極 2 と負極 4 とを微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ 6 を介して外装缶 3 に載置し、その上から所定の成分を有する電解液 8 を注入したのち、外装カップ 5 を被せてかしめることにより密閉した。電解液 8 には、後出の表 1 に示したように実施例ごと組成を変化させた溶媒と常温溶融塩との混合物 (すなわち溶液) に、電解質塩として LiPF_6 を $1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ の濃度で溶解させたものを用いた。

【 0 0 3 7 】

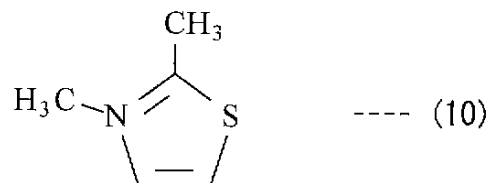
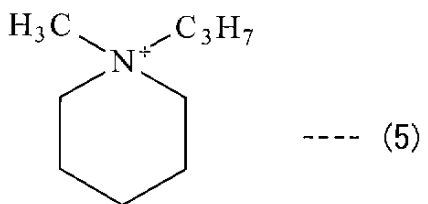
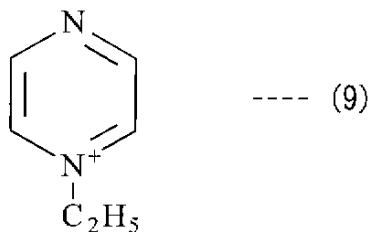
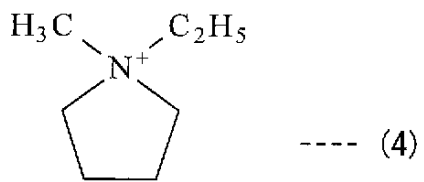
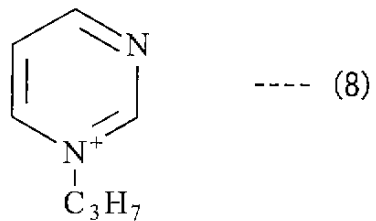
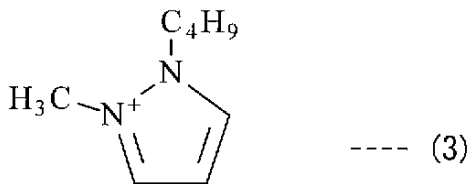
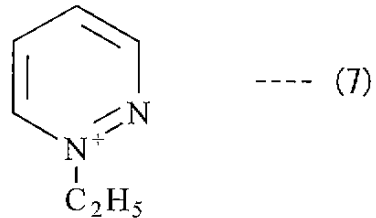
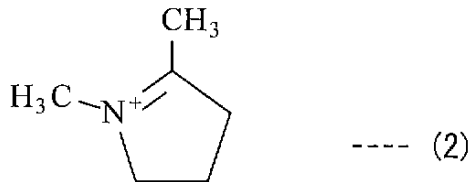
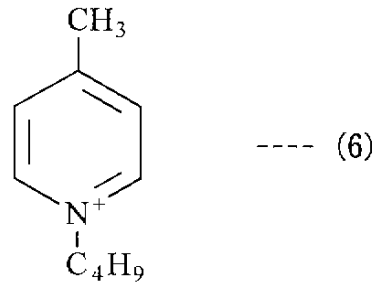
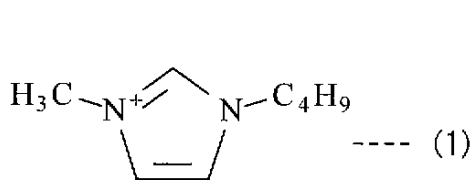
具体的には、ジフルオロエチレンカーボネート (DFEC) およびジメチルカーボネート (DMC) からなる溶媒と、以下の化 1 1 (1) ~ 化 1 1 (1 0) に示した環状カチオンおよびイミドアニオン ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) からなる常温溶融塩とを用意し、それらの組成を変化させるようにした。ここで、化 1 1 (1) は 1 - メチル - 3 - n - ブチルイミダゾリウムイオンであり、化 1 1 (2) は 1 , 2 - ジメチルピロリニウムイオンであり、化 1 1 (3) は 1 - メチル - 2 - n - ブチルピラゾリウムイオンであり、化 1 1 (4) は 1 - エチル - 1 - メチルピロリジニウムイオンであり、化 1 1 (5) は 1 - メチル - 1 - n - プロピルピペリジニウムイオンであり、化 1 1 (6) は 1 - n - ブチル - 4 - メチルピリジニウムイオンであり、化 1 1 (7) は 1 - エチルピリダジニウムイオンであり、化 1 1 (8) は 1 - n - プロピルピリミジニウムイオンであり、化 1 1 (9) は 1 - エチルピラジニウムイオンであり、化 1 1 (1 0) は 2 , 3 - ジメチルチアゾリウムイオンである。

20

30

【 0 0 3 8 】

【化 1 1】



【 0 0 3 9 】

また、実施例 1 - 1 ~ 1 - 1 2 に対する比較例 1 - 1 ~ 1 - 9 としての二次電池を以下のように作製した。まず、比較例 1 - 1 の二次電池を、炭酸エチレン (E C) およびジメチルカーボネート (D M C) のみからなる溶媒を用いたことを除き、他は実施例 1 - 1 ~ 1 - 1 2 と同様にして作製した。また、比較例 1 - 2 および比較例 1 - 3 の二次電池を、溶媒に化 1 1 ~ 化 2 0 に示した環状カチオンを含む常温熔融塩をいずれも添加せずに、他は実施例 1 - 1 ~ 1 - 1 2 と同様にして作製した。さらに、比較例 1 - 4 ~ 1 - 9 としての二次電池を、溶媒としてジフルオロエチレンカーボネート (D F E C) を使用せず、代

10

20

30

40

50

わりに炭酸エチレン（EC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、または炭酸プロピレン（PC）を添加したことを除き、他は実施例1-1~1-9と同様にして作製した。なお、実施例1-1~1-12、比較例1-1~1-9に用いた負極4の構成材料、溶液の組成および組成比（質量%）は表1に示したとおりである。表1において、化I~化Xは、それぞれ化11(1)~化11(10)で示した環状カチオンを含む常温溶融塩を表す。

【0040】

作製した実施例1-1~1-12および比較例1-1~1-9の二次電池について、充放電試験を行い、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。高温保存特性は、23で充放電を2サイクル繰り返し、再び充電して60の恒温槽に30日間放置したのち、再び23で放電を行い、その保存前の放電容量に対する保存後の放電容量の割合、すなわち（保存後の放電容量/保存前の放電容量値）×100から求めた。なお、保存前の放電容量は2サイクル目の放電容量であり、保存後の放電容量は保存直後の放電容量、すなわち全体では3サイクル目の放電容量である。

10

【0041】

また、高温サイクル特性は、23で充放電を2サイクル繰り返したのち、60の恒温槽中において充放電を100サイクル繰り返し、23における2サイクル目の放電容量に対する60における100サイクル目の放電容量の割合、すなわち（60における100サイクル目の放電容量/23における2サイクル目の放電容量値）×100から求めた。得られた結果を表1に示す。

20

【0042】

なお、充放電はいずれも同一の条件とし、充電は、1mAの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで行ったのち、4.2Vの定電圧で電流が0.02mAに達するまで行い、放電は、1mAの定電流で電池電圧が3Vに達するまで行った。

【0043】

【表 1】

	負極材料	溶液(溶媒+常温溶融塩)		放電容量維持率(%)	
		組成	組成比(質量%)	高温保存	高温サイクル
実施例 1-1	Si	DFEC/DMC/化I	30:65:5	68	58
実施例 1-2	Sn	DFEC/DMC/化I	30:65:5	66	55
実施例 1-3	Si	DFEC/DMC/化II	30:65:5	63	55
実施例 1-4	Sn	DFEC/DMC/化II	30:65:5	60	51
実施例 1-5	Si	DFEC/DMC/化III	30:65:5	63	56
実施例 1-6	Si	DFEC/DMC/化IV	30:65:5	65	53
実施例 1-7	Si	DFEC/DMC/化V	30:65:5	69	51
実施例 1-8	Si	DFEC/DMC/化VI	30:65:5	65	49
実施例 1-9	Si	DFEC/DMC/化VII	30:65:5	70	54
実施例 1-10	Si	DFEC/DMC/化VIII	30:65:5	69	51
実施例 1-11	Si	DFEC/DMC/化IX	30:65:5	68	49
実施例 1-12	Si	DFEC/DMC/化X	30:65:5	66	52
比較例 1-1	Si	EC/DMC	30:70	44	21
比較例 1-2	Si	DFEC/DMC	30:70	40	31
比較例 1-3	Sn	DFEC/DMC	30:70	38	28
比較例 1-4	Si	EC/DMC/化I	30:65:5	41	33
比較例 1-5	Si	FEC/DMC/化I	30:65:5	51	41
比較例 1-6	Si	EC/DMC/化II	30:65:5	47	29
比較例 1-7	Si	FEC/DMC/化II	30:65:5	50	36
比較例 1-8	Si	EC/PC/DMC/化I	20:10:65:5	41	32
比較例 1-9	Si	EC/DMC/化V	30:65:5	42	29

*表1において、化I～化Xは、化11(1)～化11(10)で示した環状カチオンを含む常温溶融塩をそれぞれ表す。

【0044】

表1に示したように、ジフルオロエチレンカーボネート(DFEC)と、常温溶融塩(化11(1)～化11(10)のいずれかの環状カチオンを含む)との双方を加えるようにした実施例1-1～1-12によれば、それらのいずれか一方が欠けている比較例1-2～1-9や、いずれをも含まない比較例1-1と比較して、高温保存特性および高温サイクル特性を共に向上させることができた。

【0045】

また、実施例1-1～1-4と比較例1-2, 1-3との比較により、負極材料としてケイ素を用いた場合およびスズを用いた場合のいずれであっても、ジフルオロエチレンカーボネートおよび常温溶融塩の添加効果が得られることがわかった。

【0046】

以上のことから、リチウムを吸蔵および放出可能な負極活物質として、ケイ素あるいはスズの単体、合金または化合物を用いる場合において、電解液がジフルオロエチレンカーボネートと共に所定の常温溶融塩を含むようにすると、優れた高温特性を発現する二次電

10

20

30

40

50

池の実現が可能であることがわかった。

(実施例 2 - 1 ~ 2 - 5)

実施例 1 - 1 ~ 1 - 1 2 と同様にして二次電池 1 を作製した。その際、負極材料としてケイ素を用いた。また電解液における溶液の組成比は、以下の表 2 に示したように変化させた。実施例 2 - 1 ~ 2 - 5 の二次電池 1 についても、実施例 1 - 1 ~ 1 - 1 2 と同様にして充放電試験を行い、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。その結果を実施例 1 - 1 および比較例 1 - 5 とあわせて表 2 に示す。

【 0 0 4 7 】

【表 2】

	負極材料	溶液(溶媒+常温溶融塩)		放電容量維持率(%)	
		組成	組成比(質量%)	高温保存	高温サイクル
実施例 2-1	Si	DFEC/DMC/化 I	0.01:94.99:5	66	48
実施例 2-2	Si	DFEC/DMC/化 I	1:94:5	68	51
実施例 2-3	Si	DFEC/DMC/化 I	2:78:20	68	49
実施例 1-1	Si	DFEC/DMC/化 I	30:65:5	68	58
実施例 2-4	Si	DFEC/DMC/化 I	40:55:5	67	58
実施例 2-5	Si	DFEC/DMC/化 I	50:45:5	67	50
比較例 1-5	Si	FEC/DMC/化 I	30:65:5	51	41

*表 2 において、化 I は、化 11(1) で示した環状カチオンを含む常温溶融塩を表す。

【 0 0 4 8 】

表 2 に示したように、実施例 2 - 1 ~ 2 - 5、実施例 1 - 1 および比較例 1 - 5 によれば、ジフルオロエチレンカーボネートの含有率が溶液全体の 0 . 0 1 質量% 以上 5 0 質量% 以下であれば、ジフルオロエチレンカーボネートを含まない比較例 1 - 5 よりも高い高温保存特性および高温サイクル特性を示すことがわかった。特に、3 0 質量% 以上 4 0 質量% 以下において、より優れた高温特性が得られることがわかった。

【 0 0 4 9 】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。上記実施の形態および実施例では、電極反応物質としてリチウムを用いる電池について説明したが、ナトリウムあるいはカリウムなどの他のアルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウムなどのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属を用いる場合についても、本発明を適用することができる。その際、負極活物質としては、例えば上記実施の形態と同様のものなどを用いることができる。

【 0 0 5 0 】

また、上記実施の形態および実施例では、コイン型の二次電池について説明したが、本発明は、円筒型、ボタン型、角型などの他の形状を有する二次電池、またはラミネートフィルムなどの外装部材を用いた二次電池、他の構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。また、本発明は、二次電池に限らず、一次電池などの他の電池についても同様に適用することができる。

【 0 0 5 1 】

さらに、上記実施の形態および実施例では、電解質として液状の電解液を用いる場合について説明したが、電解液を高分子化合物などの保持体に保持させたゲル状の電解質を用

10

20

30

40

50

いるようにしてもよい。このような高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレンあるいはポリカーボネートが挙げられる。特に電気化学的安定性の点からはポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドが好ましい。電解液に対する高分子化合物の割合は、これらの相溶性によってもことなるが、通常、電解液の5質量%以上50質量%以下に相当する高分子化合物を添加することが好ましい。

10

【0052】

さらにまた、上記実施の形態および実施例では、本発明の電池における電解液の組成について、実施例の結果から導き出された適正範囲を説明したが、その説明は、組成が上記した範囲外となる可能性を完全に否定するものではない。すなわち、上記した適正範囲は、あくまで本発明の効果を得る上で特に好ましい範囲であり、本発明の効果が得られるのであれば、含有量が上記した範囲から多少外れてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

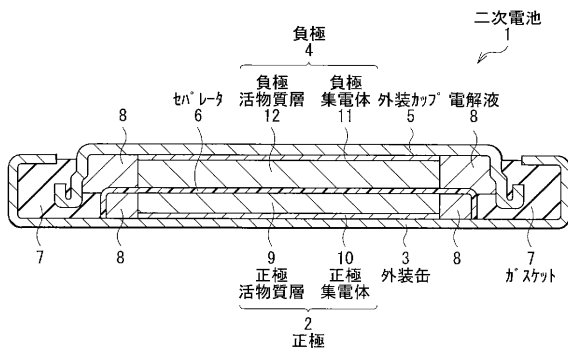
20

【符号の説明】

【0054】

1...二次電池、2...正極、3...外装缶、4...負極、5...外装カップ、6...セパレータ、7...ガスケット、8...電解液、9...正極活物質層、10...正極集電体、11...負極集電体、12...負極活物質層。

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-183195(JP,A)
特開2004-362872(JP,A)
特開2003-331918(JP,A)
特開2006-004813(JP,A)
特開2006-210022(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/052
H01M 10/0567
H01M 10/0568
H01M 10/0569