(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-235141
(P2004-235141A)
(43)公開日　平成16年8月19日(2004.8.19)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
H01M 10/40	H01M 10/40	A	5H024
H01M 6/16	H01M 6/16	A	5H029

審査請求 未請求　請求項の数 9　OL　（全 28 頁）

(21)出願番号　特願2003-363591(P2003-363591)
(22)出願日　平成15年10月23日(2003.10.23)
(31)優先権主張番号　特願2003-3047(P2003-3047)
(32)優先日　平成15年1月9日(2003.1.9)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

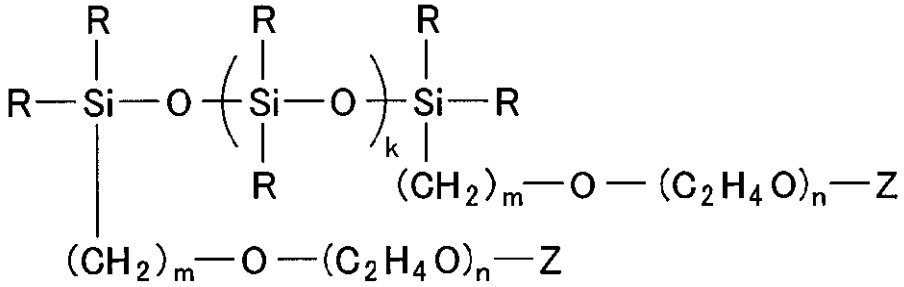
(71)出願人　590002817
三星エスディアイ株式会社
大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞５７５番地
(74)代理人　100089037
弁理士　渡邊　隆
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(72)発明者　山口　滝太郎
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町２－７　株式会社サムスン横浜研究所　電子研究所内
(72)発明者　清水　竜一
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町２－７　株式会社サムスン横浜研究所　電子研究所内

最終頁に続く

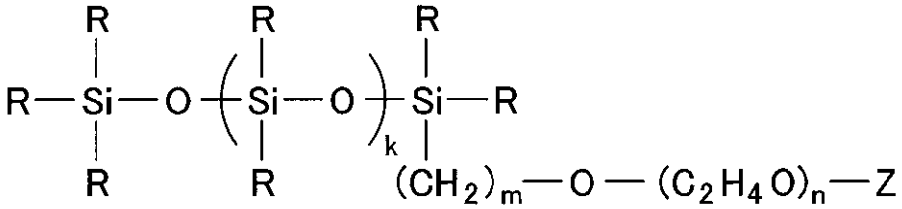
(54)【発明の名称】非水電解液及びリチウム二次電池

(57)【要約】
【課題】　熱安定性に優れ、かつリチウムイオンのイオン伝導性に優れた非水電解液及びリチウム二次電池を提供する
【解決手段】　直鎖ポリシロキサン鎖の末端にポリエーテル鎖が結合してなるポリエーテル変性シリコーン油と、環状カーボネートと、溶質とが含有されてなることを特徴とする非水電解液及びこの非水電解液を備えたリチウム二次電池を採用する。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
直鎖ポリシロキサン鎖の末端にポリエーテル鎖が結合してなる下記［化１］または下記［化２］のいずれかに示す構造のポリエーテル変性シリコーン油と、環状カーボネートと、溶質とが含有されてなることを特徴とする非水電解液。
ただし、下記［化１］または下記［化２］において、ｋは０～１０の範囲であり、ｍは２から４の範囲の自然数であり、ｎは１～４の範囲の自然数であり、ＲはＣＨ$_3$またはＣ$_6$Ｈ$_5$のいずれかであり、ＺはＣＨ$_3$またはＣ$_2$Ｈ$_5$のいずれかである。
【化１】

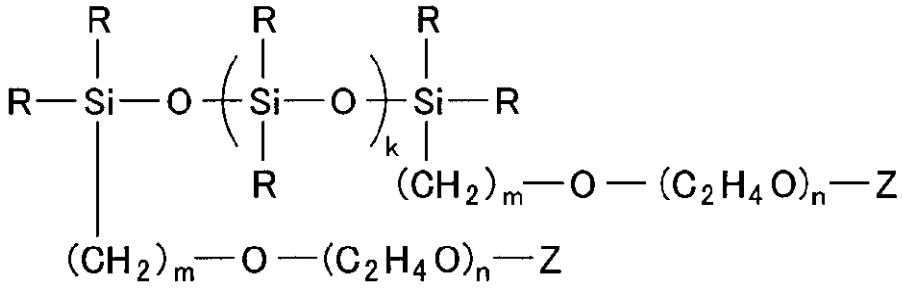


【化２】

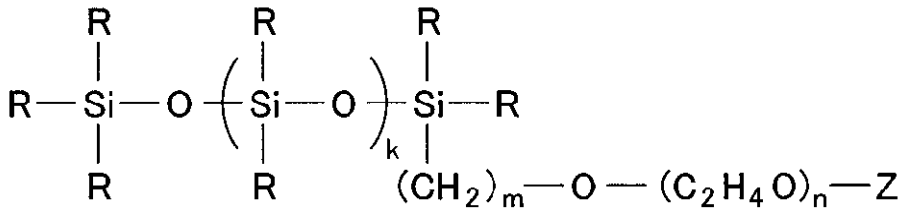


【請求項２】
２５℃における前記ポリエーテル変性シリコーン油の粘度が１０ｃＳｔ未満であることを特徴とする請求項１に記載の非水電解液。
【請求項３】
前記ポリエーテル変性シリコーン油の引火点が１２０℃以上であることを特徴とする請求項１または請求項２に記載の非水電解液。
【請求項４】
鎖状カーボネートが添加されてなることを特徴とする請求項１ないし請求項３のいずれかに記載の非水電解液。
【請求項５】
前記非水電解液にフッ素化環状カーボネートが添加されてなることを特徴とする請求項１ないし請求項４のいずれかに記載のリチウム二次電池。
【請求項６】
正極と負極と非水電解液とを具備してなり、前記非水電解液が、直鎖ポリシロキサン鎖の末端にポリエーテル鎖が結合してなる下記［化３］または下記［化４］のいずれかに示す構造のポリエーテル変性シリコーン油と、環状カーボネートと、溶質とを含有してなるものであることを特徴とするリチウム二次電池。
ただし、下記［化３］または下記［化４］において、ｋは０～１０の範囲であり、ｍは２から４の範囲の自然数であり、ｎは１～４の範囲の自然数であり、ＲはＣＨ$_3$またはＣ$_6$Ｈ$_5$のいずれかであり、ＺはＣＨ$_3$またはＣ$_2$Ｈ$_5$のいずれかである。

【化３】

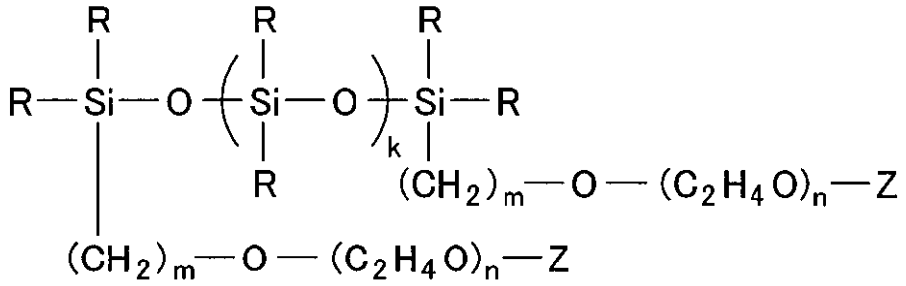


【化４】

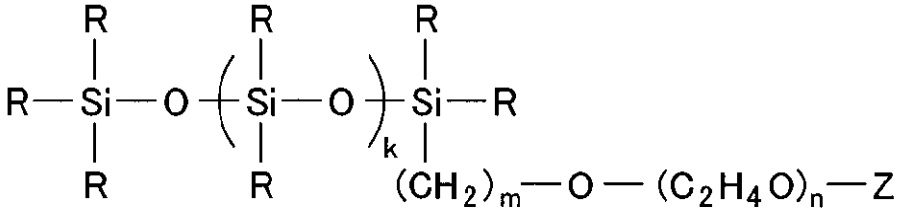


【請求項７】
前記負極の表面にポリアクリレート化合物、アジリジン化合物、フッ素化環状カーボネートのうち、単一成分または混合物からなる被膜が形成されていることを特徴とする請求項６に記載のリチウム二次電池。
【請求項８】
前記非水電解液に鎖状カーボネートが添加されてなることを特徴とする請求項６または請求項７に記載のリチウム二次電池。
【請求項９】
前記非水電解液にフッ素化環状カーボネートが添加されてなることを特徴とする請求項６ないし請求項８のいずれかに記載のリチウム二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、非水電解液及びリチウム二次電池に関するものであり、特に、熱安定性に優れるとともにイオン伝導性にも優れた非水電解液及びリチウム二次電池に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
従来のリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状エステルに、ジメチルカーボネート、プロピオン酸エチルなどの直鎖状エステルや、テトラヒドロフランなどの環状エーテルを混合した混合物が用いられている。しかし、直鎖状エステルや環状エーテルは引火点が低く、これらを数十体積％の割合で含む従来の非水電解液は熱安定性の点で問題がある。そこで最近では、下記特許文献１～３に記載されているように、熱安定性に優れるとともに環境調和性にも優れた電解液としてシリコーンオイル類を溶媒として用いた電解液が提案されている。
【特許文献１】特開平８－７８０５３号公報
【特許文献２】特開平１１－２１４０３２号公報
【特許文献３】特開２０００－５８１１２３号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】

【０００３】
しかし、上記特許文献１～３に記載されたシリコーンオイル類は、熱安定性に優れるものの、リチウム二次電池の電解液として用いる場合にはイオン伝導性が十分でないという問題があった。
【課題を解決するための手段】
【０００４】
本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、熱安定性に優れ、かつリチウムイオンのイオン伝導性に優れた非水電解液及びリチウム二次電池を提供することを目的とする。
【０００５】
上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。
本発明の非水電解液は、直鎖ポリシロキサン鎖の末端にポリエーテル鎖が結合してなる下記［化１］（例えば、実施例におけるオイル１）または下記［化２］（例えば、実施例におけるオイル２）のいずれかに示す構造のポリエーテル変性シリコーン油と、環状カーボネートと、溶質とが含有されてなることを特徴とする（例えば、実施例における試験例１～４及び７～９と実施例１～４の非水電解液）。ただし、下記［化１］または下記［化２］において、ｋは０～１０の範囲であり、ｍは２から４の範囲の自然数であり、ｎは１～４の範囲の自然数であり、ＲはＣＨ$_3$またはＣ$_6$Ｈ$_5$のいずれかであり、ＺはＣＨ$_3$またはＣ$_2$Ｈ$_5$のいずれかである。
【０００６】
【化１】



【０００７】
【化２】



【０００８】
係る非水電解液によれば、上記の［化１］または［化２］に記載の構造を有するポリエーテル変性シリコーン油を含むので、熱安定性に優れ、かつリチウムイオンのイオン伝導性が高い非水電解液を得ることができる。
【０００９】
また本発明の非水電解液は、先に記載の非水電解液であり、２５℃における前記ポリエーテル変性シリコーン油の粘度が１０ｃＳｔ未満（例えば、実施例におけるオイル１、２）であることを特徴とする。
係る非水電解液によれば、前記ポリエーテル変性シリコーン油の粘度が１０ｃＳｔ未満なので、リチウムイオンの移動がスムーズに行われて、リチウムイオンのイオン伝導度を

向上することができる。

【００１０】

また本発明の非水電解液においては、前記ポリエーテル変性シリコーン油の引火点が１２０℃以上（例えば、実施例におけるオイル５、６、７）であることが好ましく、１６０℃以上（例えば、実施例におけるオイル１、２）であることがより好ましい。

係る非水電解液によれば、前記ポリエーテル変性シリコーン油の引火点が１２０℃以上なので、高温で引火する可能性が低く、非水電解液の熱安定性を高めることができる。

【００１１】

また、本発明の非水電解液においては、鎖状カーボネートが添加されていても良い（例えば、実施例における実施例１～４の非水電解液）。

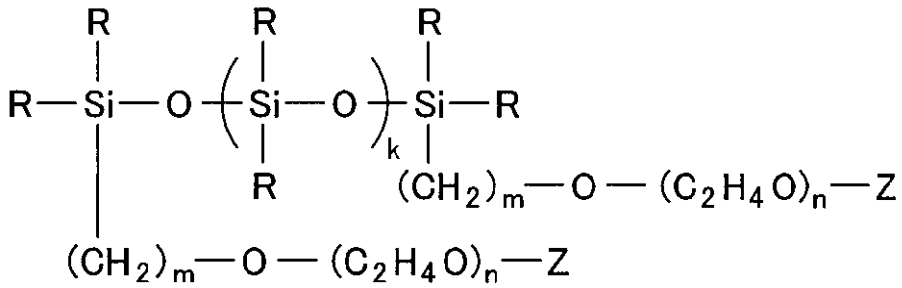
また、本発明の非水電解液においては、フッ素化環状カーボネートが添加されていても良い（例えば、実施例における実施例１０、１１の非水電解液）。

【００１２】

次に、本発明のリチウム二次電池は、正極と負極と非水電解液とを具備してなり、前記非水電解液が、直鎖ポリシロキサン鎖の末端にポリエーテル鎖が結合してなる下記［化３］（例えば、実施例におけるオイル１）または下記［化４］（例えば、実施例におけるオイル２）のいずれかに示すポリエーテル変性シリコーン油と、環状カーボネートと、溶質とを含有してなるものであることを特徴とする（例えば、実施例における試験例１～４及び７～９と実施例１～４のリチウム二次電池）。ただし、下記［化３］または下記［化４］において、ｋは０～１０の範囲であり、ｍは２から４の範囲の自然数であり、ｎは１～４の範囲の自然数であり、ＲはＣＨ$_3$またはＣ$_6$Ｈ$_5$のいずれかであり、ＺはＣＨ$_3$またはＣ$_2$Ｈ$_5$のいずれかである。

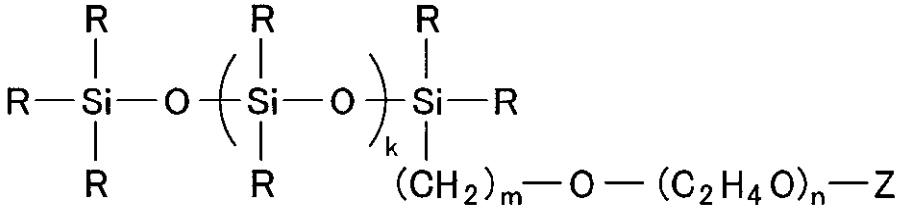
【００１３】

【化３】



【００１４】

【化４】



【００１５】

係るリチウム二次電池によれば、非水電解液が上記の［化３］または［化４］に記載の構造を有するポリエーテル変性シリコーン油を含むので、非水電解液の熱安定性並びにイオン伝導性が向上し、高温での安定性に優れるとともに高率充放電が可能なリチウム二次電池を構成することができる。

【００１６】

また本発明のリチウム二次電池は、先に記載のリチウム二次電池であり、前記負極の表面にポリアクリレート化合物、アジリジン化合物、フッ素化環状カーボネートのうち、単一成分または混合物からなる被膜が形成されていることを特徴とする（例えば、実施例における試験例７～９と実施例３、４のリチウム二次電池）。

係るリチウム二次電池によれば、負極の表面に上記の被膜が形成されているので、この被膜の存在により、負極表面においてポリエーテル変性シリコーン油を含む非水電解液が分解するおそれがなく、リチウム二次電池の充放電容量を向上できる。

【００１７】

また、本発明のリチウム二次電池においては、前記非水電解液に更に鎖状カーボネートが添加されていても良い（例えば、実施例における実施例１～４のリチウム二次電池）。

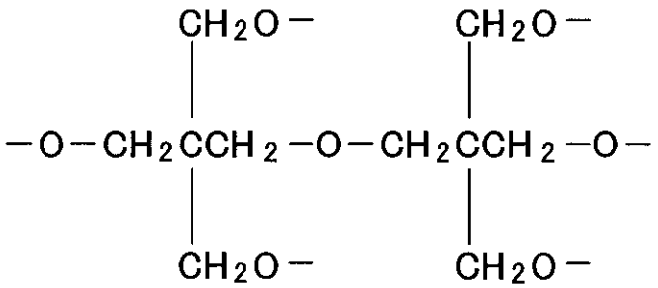
また、本発明のリチウム二次電池においては、前記非水電解液に更にフッ素化環状カーボネートが添加されていても良い（例えば、実施例における実施例１０、１１のリチウム二次電池）。

【００１８】

なお、上記のポリアクリレート化合物としては、下記［化５］で表されるようなジペンタエリスリトール構造を具備してなるものが好ましく、具体的には、下記［化６］で表されるような６つのアクリル基を有するもの（例えば、実施例における試験例７～９及び実施例３～４のリチウム二次電池）が好ましい。

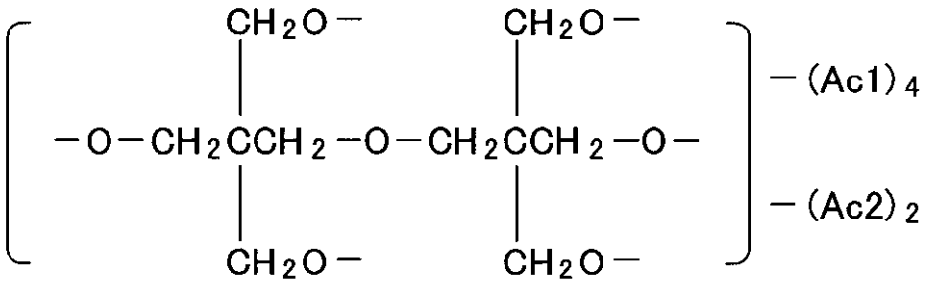
【００１９】

【化５】



【００２０】

【化６】



Ac1：－CO－CH＝CH$_2$

Ac2：－CO－(CH)$_5$－O－CO－CH＝CH$_2$

【００２１】

上記のアジリジン化合物としては、下記［化７］～［化１０］に示す構造のものを例示できる。

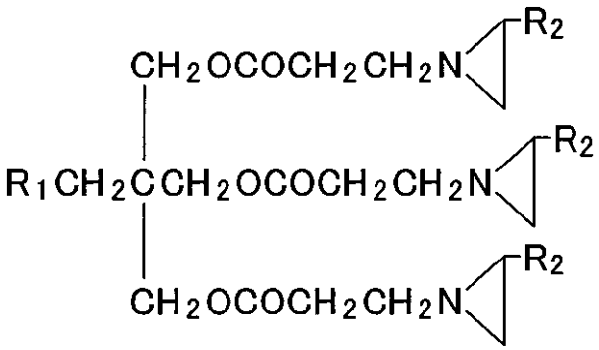
更に、アジリジン化合物として、下記［化８］に示す構造式で表される化合物、又は下記［化７］に示す構造式で表される化合物と下記［化８］（例えば、実施例における試験例７～９及び実施例３～４のリチウム二次電池）に示す構造式で表される化合物との混合物であってもよい。

更にまた、アジリジン化合物として、下記［化９］～［化１０］に示すものを含んでいても良い。これらの化合物は、下記の［化７］及び／又は［化８］に示すものと同時に使用することが好ましい。

尚、下記［化７］の構造式中、R_1はH、CH_3、OHのいずれかであり、R_2はHまたはCH_3のいずれか一方である。また、下記［化８］の構造式中、R_2はHまたはCH_3のいずれか一方であり、下記［化９］におけるn_1は０～１０の範囲が好ましく、下記［化１０］におけるn_2は０～１０の範囲が好ましい。

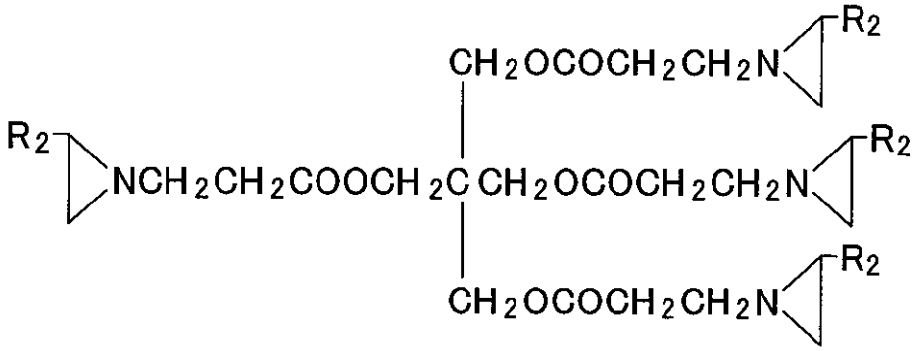
【００２２】

【化７】



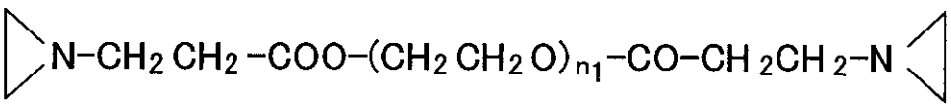
【００２３】

【化８】



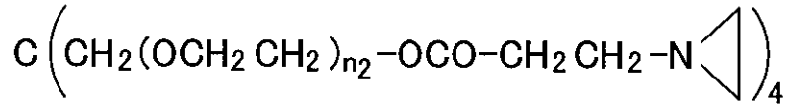
【００２４】

【化９】



【００２５】

【化１０】



【発明の効果】

【００２６】

本発明の非水電解液によれば、上記の［化１］または［化２］に記載の構造を有するポリエーテル変性シリコーン油を含むので、熱安定性に優れ、かつリチウムイオンのイオン伝導性が高い非水電解液を得ることができる。

また、本発明のリチウム二次電池によれば、非水電解液が上記の［化３］または［化４］に記載の構造を有するポリエーテル変性シリコーン油を含むので、非水電解液の熱安定性並びにイオン伝導性が向上し、高温での安定性に優れるとともに高率充放電が可能なリチウム二次電池を構成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２７】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

本発明のリチウム二次電池は、正極と負極と非水電解液とを具備してなり、前記非水電解液が、直鎖ポリシロキサン鎖の末端にポリエーテル鎖が結合してなる上記［化３］（上記［化１］と同じ）または上記［化４］（上記［化２］と同じ）のいずれかに示すポリエーテル変性シリコーン油と、環状カーボネートと、溶質とを含有してなるものである。尚、上記［化３］または上記［化４］中、ｋは０～１０の範囲であり、ｍは２から４の範囲の自然数であり、ｎは１～４の範囲の自然数であり、ＲはＣＨ$_3$またはＣ$_6$Ｈ$_5$のいずれかであり、ＺはＣＨ$_3$またはＣ$_2$Ｈ$_5$のいずれかである。

【００２８】

本発明に係る非水電解液は、ポリエーテル変性シリコーン油と環状カーボネートとの混合溶媒にリチウム塩（溶質）が溶解されてなる非水電解液である。またこの非水電解液には更に鎖状カーボネートが添加されていても良く、フッ素化環状カーボネートが添加されていても良い。

また、この非水電解液をポリマーに含浸させてなるゲル電解質を用いても良い。ポリマーとしては、ＰＥＯ、ＰＰＯ、ＰＡＮ、ＰＶＤＦ、ＰＭＡ、ＰＭＭＡ等のポリマーあるいはその重合体を用いることができる。

【００２９】

ポリエーテル変性シリコーン油は、上記［化３］に示したように直鎖ポリシロキサン鎖（ＳｉＲ$_2$-Ｏ-（ＳｉＲ$_2$Ｏ-）$_k$-ＳｉＲ$_2$）の両方の末端に２本のポリエーテル鎖（-（ＣＨ$_2$）$_m$-Ｏ-（Ｃ$_2$Ｈ$_4$Ｏ）$_n$-Ｚ）が結合してなるもの、または上記［化４］に示したように直鎖ポリシロキサン鎖（ＳｉＲ$_3$-Ｏ-（ＳｉＲ$_2$Ｏ-）$_k$-ＳｉＲ$_2$）の一方の末端に１本のポリエーテル鎖（-（ＣＨ$_2$）$_m$-Ｏ-（Ｃ$_2$Ｈ$_4$Ｏ）$_n$-Ｚ）が結合してなるものである。これらのポリエーテル変性シリコーン油は、ポリシロキサン鎖を有するために熱安定性が高く、またポリエーテル鎖中のエーテル結合を構成する酸素とリチウムイオンとが溶媒和するために高いイオン伝導度を示す。

また、直鎖ポリシロキサン鎖の末端の一方または両方にポリエーテル鎖が結合するため、ポリエーテル変性シリコーン油の全体構造が直線状となり、これによりポリエーテル鎖の柔軟性が向上して粘度を低下させることができる。これにより、非水電解液のイオン伝導度を向上できる。また、ポリエーテル鎖が直鎖ポリシロキサン鎖のいずれか一方または両方に結合することで、ポリエーテル変性シリコーン油の粘度をより低下させることができ、非水電解液のイオン伝導度を更に向上することができる。

【００３０】

このようなポリエーテル変性シリコーン油を非水電解液に添加することにより、非水電解液の引火点を高めて熱安定性を向上させるとともに、リチウムイオンのイオン伝導度を高めることができる。また、ポリエーテル変性シリコーン油を含む非水電解液をリチウム二次電池の電解質として用いることにより、高温での安定性に優れるとともに高率充放電が可能なリチウム二次電池を構成することができる。

【００３１】

また本実施形態のポリエーテル変性シリコーン油は、２５℃における粘度が１０ｃＳｔ未満であることが好ましい。粘度が１０ｃＳｔ未満であれば、非水電解液の粘度を小さくすることができ、リチウムイオンのイオン伝導度を向上することができる。

また本実施形態のポリエーテル変性シリコーン油は、引火点が１２０℃以上であることが好ましく、１６０℃以上であることがより好ましい。引火点が１２０℃以上であれば、非水電解液の引火点を高めることができ、非水電解液の熱安定性を向上できる。

【００３２】

また、上記［化３］及び上記［化４］に示す構造式の中で、ｋは０～１０の範囲であり、ｍは２から４の範囲の自然数であり、ｎは１～４の範囲の自然数であり、ＲはＣＨ$_3$またはＣ$_6$Ｈ$_5$のいずれかであり、ＺはＣＨ$_3$またはＣ$_2$Ｈ$_5$のいずれかである。

ｋが１０を越えると熱安定性は向上するものの、粘度が高くなるおそれがあり、リチウムイオンとの溶媒和する能力が低下してイオン伝導度が低下するので好ましくない。

また、ｍが２未満だと、後述するポリエーテル変性シリコーン油の合成が困難であり、ｍが４を越えると粘度が高くなって結果的にイオン伝導度が低下するので好ましくない。

また、ｎが１未満（即ちｎが０）だと、ポリシロキサン鎖に連結するポリエーテル鎖がほとんどなくなり、環状カーボネートとの相溶性が低下するので好ましくなく、ｎが４を越えるとポリエーテル鎖が長くなって粘度が高くなり、イオン伝導度が低下するので好ましくない。

更に、ＲがＣＨ$_3$またはＣ$_6$Ｈ$_5$のいずれかであり、ＺがＣＨ$_3$またはＣ$_2$Ｈ$_5$のいずれかであれば、ポリエーテル変性シリコーン油の合成が容易になる。

【００３３】

次に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、ブチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ－ブチロラクトン等のうちの１種以上を含むものが好ましい。これらの環状カーボネートはリチウムイオンと溶媒和しやすいため、非水電解液自体のイオン伝導度を高めることができる。

また鎖状カーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートのうちの１種以上を含むものが好ましい。これらの鎖状カーボネートは低粘度であるので、非水電解液自体の粘度を下げてイオン伝導度を高めることができる。ただし、これら鎖状カーボネートは引火点が低いので、過剰に添加すると非水電解液の引火点を下げてしまうので過剰添加しないように注意を払う必要がある。

更にフッ素化環状カーボネートとしては、フッ化エチレンカーボネートを例示することができ、特にモノフルオロエチレンカーボネートが好ましい。フッ素化環状カーボネートを添加することにより、非水電解液の不燃性をより向上させてリチウム二次電池の安全性を高めることができる。また、負極表面にフッ素化環状カーボネートによる被膜が形成され、この被膜によって非水電解液の分解が抑制され、リチウム二次電池のサイクル特性を向上できる。また、非水電解液の分解が抑制されることに伴って、分解ガスの発生量も少なくなる。

【００３４】

更にリチウム塩（溶質）としては、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$、Ｌｉ[Ｎ(ＳＯ$_2$Ｃ$_2$Ｆ$_6$)$_2$]、Ｌｉ［Ｂ（ＯＣＯＣＦ$_3$）$_4$］、Ｌｉ［Ｂ（ＯＣＯＣ$_2$Ｆ$_5$）$_4$］を用いることができるが、ＬｉＰＦ$_6$またはＢＥＴＩ塩（Ｌｉ［Ｎ（ＳＯ$_2$Ｃ$_2$Ｆ$_5$）$_2$］）のいずれか一方または両方を用いることが好ましい。本発明ではＬｉＰＦ$_6$の分解に伴ってポリエーテル変性シリコーン油のＳｉ－Ｏ結合が切断される可能性もあることから、リチウム塩としてＢＥＴＩ塩（Ｌｉ［Ｎ（ＳＯ$_2$Ｃ$_2$Ｆ$_5$）$_2$］）を用いることがより好ましい。

これらリチウム塩の非水電解質における濃度は、０．５モル／Ｌ以上２．０モル／Ｌ以下であることが好ましい。非水電解液中にこれらのリチウム塩が含まれるので、非水電解液自体のイオン伝導度を高めることができる。

【００３５】

非水電解液におけるポリエーテル変性シリコーン油の含有率は、５体積％以上７０体積％以下の範囲が好ましく、１０体積％以上５０体積％以下の範囲がより好ましい。ポリエーテル変性シリコーン油の含有率が５体積％未満だと非水電解液の引火点を高めることができないので好ましくなく、含有率が７０体積％を超えると非水電解液の粘度が高くなってイオン伝導度が低下するので好ましくない。

非水電解液における環状カーボネートの含有率は、３０体積％以上９５体積％以下の範囲が好ましく、５０体積％以上９０体積％以下の範囲がより好ましい。環状カーボネートの含有率が３０体積％未満だとイオン伝導度が低下するので好ましくなく、含有率が９５体積％を超えると非水電解液の粘度が高くなってイオン伝導度が低下するので好ましくない。

【００３６】

更に、非水電解液に鎖状カーボネートを添加する場合には、鎖状カーボネートの含有率を５体積％以上７０体積％以下の範囲にするのが好ましく、１０体積％以上６５体積％以下の範囲にするのがより好ましい。鎖状カーボネートの含有率が５体積％未満では添加効果が現れないので好ましくなく、含有率が７０体積％を超えると環状カーボネート及びポリエーテル変性シリコーン油の含有量が相対的に低下し、非水電解液の引火点が低下するので好ましくない。

更に、非水電解液にフッ素化環状カーボネートを添加する場合には、フッ素化環状カーボネートの含有率を０．１体積％以上２５体積％以下の範囲にすることが好ましく、０．５体積％以上１０体積％以下の範囲にすることがより好ましい。フッ素化環状カーボネートの含有率が０．１体積％未満だと負極表面の被膜の形成が不十分となり電解液の分解が抑制できないので好ましくなく、含有率が２５体積％を超えると非水電解液の粘度が高くなってイオン伝導度が低下するので好ましくない。

【００３７】

ポリエーテル変性シリコーン油を製造するには、例えば、Ｒ基の一部を水素に置換したポリシロキサンに対して、例えば（CH_2=CH-）のような二重結合を有するポリエーテル化合物を反応させることによって得られる。

例えば、上記［化１］及び上記［化３］のポリエーテル変性シリコーン油は、例えば塩化白金触媒存在下で、$SiHR_2O(SiR_2O)_kSiHR_2$（ポリシロキサン）に、CH_2=CH$(CH_2)_{m-2}O(C_2H_5O)_nZ$（ポリエーテル置換のポリオレフィン）をハイドロシリレーション反応させることにより得られる。

また、上記［化２］及び上記［化４］のポリエーテル変性シリコーン油は、例えば塩化白金触媒存在下で、$SiR_3O(SiR_2O)_kSiHR_2$（ポリシロキサン）に、CH_2=CH$(CH_2)_{m-2}O(C_2H_5O)_nZ$（ポリエーテル置換のポリオレフィン）をハイドロシリレーション反応させることにより得られる。

【００３８】

尚、上記の工程で得られたポリエーテル変性シリコーン油には、触媒成分であるＰｔ（白金）や、重合禁止剤であるＢＨＴが数～数十ｐｐｍ程度含まれている。これらＰｔやＢＨＴはサイクル特性に悪影響を及ぼすものであるから、できるだけ除去することが望ましい。除去する方法としては、真空蒸留法などの手段を用いることができる。蒸留の回数は１回で十分であるが、安全のためには２回以上行うことが望ましい。蒸留を行うことで、Ｐｔ及びＢＨＴの含有量は検出限界以下になる。

真空蒸留前のポリエーテル変性シリコーン油には、Ｐｔが５ｐｐｍ程度、ＢＨＴが６０ｐｐｍ程度含まれていることから、本発明ではポリエーテル変性シリコーン油に含まれるＰｔが少なくとも５ｐｐｍ未満であるとともにＢＨＴが６０ｐｐｍ未満であることが好ましく、Ｐｔ、ＢＨＴがそれぞれ検出限界以下であることがより好ましい。

【００３９】
次に正極は、正極活物質粉末にポリフッ化ビニリデン等の結着材とカーボンブラック等の導電助材を混合してシート状、扁平円板状等に成形したものを例示でき、更に正極活物質粉末等をシート状、扁平円板状等に成形して金属集電体に積層したものも例示できる。上記の正極活物質としては、コバルト、マンガン、ニッケルから選ばれる少なくとも一種とリチウムとの複合酸化物のいずれか１種以上のものが好ましく、具体的には、$LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiFeO_2$、V_2O_5等が好ましい。またＴｉＳ、ＭｏＳ、有機ジスルフィド化合物または有機ポリスルフィド化合物等のリチウムを吸蔵・放出が可能なものを用いても良い。

【００４０】
またセパレータは、非水電解液がゲル化していない場合には必須であり、多孔質のポリプロピレンフィルム、多孔質のポリエチレンフィルム等、公知のセパレータを適宜使用できる。

【００４１】
負極は、リチウムを吸蔵・放出が可能な負極活物質粉末に、ポリフッ化ビニリデン等の結着材と、場合によってカーボンブラック等の導電助材を混合してシート状、扁平円板状等に成形したものを例示でき、更に負極活物質等をシート状、扁平円板状等に成形して金属集電体に積層したものも例示できる。負極活物質としては、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維、黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ、非晶質炭素等の炭素質材料を例示できる。また、リチウムと合金化が可能な金属質物単体やこの金属質物と炭素質材料を含む複合物も負極活物質として例示できる。リチウムと合金化が可能な金属としては、Ａｌ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｚｎ、Ｂｉ、Ｉｎ、Ｍｇ、Ｇａ、Ｃｄ等を例示できる。また負極活物質として金属リチウム箔も使用できる。

【００４２】
また、負極の表面には、ポリアクリレート化合物、アジリジン環を有するアジリジン化合物のうちのいずれか一方または両方からなる被膜が形成されていることが好ましい。この被膜が形成されると、ポリエーテル変性シリコーン油の分解がこの被膜の存在により防止され、リチウム二次電池の放電容量を高めることができる。

【００４３】
なお、ポリアクリレート化合物としては、上記［化５］で表されるようなジペンタエリスリトール構造を具備してなるものが好ましく、特に、上記［化６］で表されるような６つのアクリル基を有する化合物が最も好ましい。

【００４４】
アジリジン化合物としては、上記［化７］～［化１０］に示す構造のものを例示できる。
またアジリジン化合物として、［化８］に示す構造式で表される化合物、又は上記［化７］に示す構造式で表される化合物と上記［化８］に示す構造式で表される化合物との混合物であってもよい。
また、アジリジン化合物として、上記［化９］～［化１０］に示すものを含んでいても良い。これらの化合物は、上記の［化７］及び／又は上記［化８］に示すものと同時に使用することが好ましい。
尚、上記［化７］の構造式中、R_1はＨ、CH_3、ＯＨのいずれかであり、R_2はＨまたはCH_3のいずれか一方である。また、上記［化８］の構造式中、R_2はＨまたはCH_3のいずれか一方であり、上記［化９］におけるn_1は０～１０の範囲が好ましく、上記［化１０］におけるn_2は０～１０の範囲が好ましい。

【００４５】
これらのポリアクリレート化合物やアジリジン化合物は、非水電解液に添加された状態でリチウム二次電池に組み込まれ、初充電時に負極表面で重合して被膜を形成する。形成された被膜は、リチウムイオンの伝導性に優れる一方でポリエーテル変性シリコーン油による溶解性が低く、安定した被膜構造を維持できる。

【００４６】
上記［化５］及び［化６］に示すポリアクリレート化合物は、アニオン重合を行うアニオン付加重合性モノマーであり、充電時に卑な電位を示す負極表面上で被膜を形成する。このポリアクリレート化合物がアニオン重合すると、分子内の二重結合が開裂してそれぞれ別のポリアクリレート化合物と結合する反応が連鎖的に起こり、負極表面上にポリアクリレート化合物が重合してなる被膜が形成される。
即ち、ポリアクリレート化合物による皮膜の形成は、図１に示すように進行するものと推定される。まず図１（ａ）に示すように、初充電開始前には、非水電解液中にポリアクリレート化合物が存在しており、次に図１（ｂ）に示すように、充電を開始すると、ポリアクリレート化合物が負極表面に引き寄せられ、負極表面上でアニオン重合し、最終的に図１（ｃ）に示すように被膜が形成される。
【００４７】
また、上記［化７］～［化１０］に示すアジリジン化合物は、炭素２つと窒素１つを骨格とするアジリジン環を具備して構成され、このアジリジン環が、リチウムと配位するか、あるいは開裂して別のアジリジン化合物とともに重合体を形成することによって、被膜を形成する。
【００４８】
即ち、アジリジン化合物による皮膜の形成は、図２に示すように進行するものと推定される。まず図２（ａ）に示すように、初充電開始前には、非水電解液中にリチウムイオンとアジリジン化合物の全部又は一部が、高次の網目構造にまでは達しない程度のイオン架橋物（「Ｌｉ－アジリジン架橋物」と称する。）として存在しているものと考えられる。このＬｉ－アジリジン架橋物は、アジリジン化合物の負の電荷を有するアジリジン環が、陽イオンであるリチウムイオンに配位して形成されているものと考えられる。
次に、図２（ｂ）に示すように、充電を開始すると、陽イオンであるリチウムイオンが負極に引き寄せられることによって、Ｌｉ－アジリジン架橋物が負極表面に付着する。これにより、負極表面において、アジリジン化合物の密度増加が生じる。
次に、リチウムイオンがアジリジン環とのイオン架橋から解き放たれ、負極内に吸蔵される。すると、残されたアジリジン環が開裂し、重合反応が開始され、その結果図２（ｃ）に示すように被膜が形成される。この生成した被膜は負の電荷を帯びているため、陽イオンのみを輸送する被膜となる。そのため、電解液が直接負極に接して分解することを防止することができる。
【００４９】
また、ポリアクリレート化合物とアジリジン化合物とが混合されてなる被膜は、ポリエーテル変性シリコーン油による溶解性が特に低く、より安定した被膜を維持できる。
即ち図３に示すように、ポリアクリレート化合物とアジリジン化合物が同時に添加された場合は、図１及び図２で説明した重合反応と同様の反応がそれぞれ進行し（図３（ａ）及び（ｂ））、最終的にポリアクリレート化合物とアジリジン化合物が混合してなる皮膜が形成される（図３（ｃ））。係る皮膜は極めて緻密で強固であり、ポリエーテル変性シリコーン油に対する耐性が極めて高いものである。
【００５０】
ポリアクリレート化合物は、非水電解液に対して０．１質量％以上１．０質量％以下の範囲で添加することが好ましい。またアジリジン化合物は、非水電解液に対して０．５質量％以上１．５質量％以下の範囲で添加することが好ましい。
ポリアクリレート化合物やアジリジン化合物の添加量が上記範囲より少ないと負極表面に十分な被膜を形成できなくなるので好ましくなく、添加量が上記範囲より多いと被膜が厚くなり、界面抵抗が増加するので好ましくない。
【００５１】
上記のリチウム二次電池によれば、非水電解液に上記のポリエーテル変性シリコーン油が含まれているので、非水電解液の熱安定性が向上し、これによりリチウム二次電池の高温特性を向上できるとともに耐熱性を高めることができる。また、非水電解液に上記のポ

リエーテル変性シリコーン油が含まれてもイオン伝導度が低下することがなく、これによりリチウム二次電池の高率放電特性を向上できる。

また、負極の表面にポリアクリレート化合物やアジリジン化合物からなる被膜が形成されているので、ポリエーテル変性シリコーン油の分解が防止されて、リチウム二次電池の高率放電特性を向上できる。

【００５２】

本実施形態のリチウム二次電池において、ポリアクリレート化合物やアジリジン化合物からなる被膜を負極に形成するには、後述の「化成」のように初充電を行えばよい。

尚、ポリアクリレート化合物やアジリジン化合物は、非水電解液に対する含有量が高い場合、それ自体が他の溶媒及びリチウム塩を取り込んでゲル化し、固体電解質を形成する場合がある。

したがって、本実施形態のリチウム二次電池を非水電解液二次電池として製造する場合には、たとえば、放置してもゲルを形成できない程度に少量のポリアクリレート化合物、アジリジン化合物のうちのいずれか一方または両方を非水電解質に添加し、負極表面にのみ皮膜を形成させればよい。

また、本実施形態のリチウム二次電池をゲル電解質二次電池として製造する場合には、ゲル形成に充分な比較的多量のポリアクリレート化合物やアジリジン化合物を非水電解質に添加し、ゲル化が完全に終了する前に、初充電を行うことによって、負極に皮膜を形成させればよい。

【実施例】

【００５３】

「実験例１：非水電解液の特性」

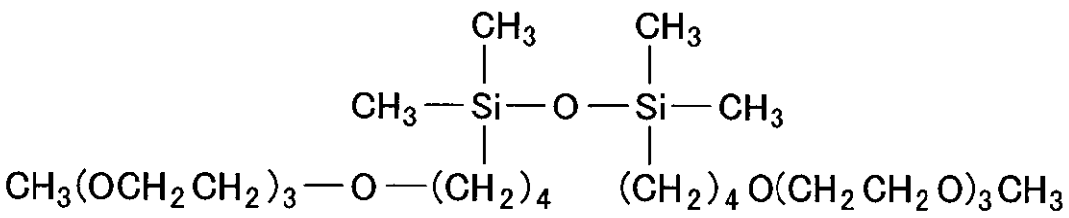
ＳｉＨ（CH_3）$_2$ＯＳｉＨ（CH_3）$_2$と、CH_2=ＣＨＣH_2 CH_2Ｏ（C_2H_5O）$_3$ CH_3とを塩化白金触媒存在下でハイドロシリレーション反応させることにより、下記［化１１］に示す構造のポリエーテル変性シリコーン油を得た。以下、オイル１と称す。尚、このオイル１は、上記［化１］または上記［化３］において、ＲをＣH_3とし、ＺをＣH_3とし、ｋを０とし、ｍを４とし、ｎを３としたものに相当する。

また、Ｓｉ（CH_3）$_3$ＯＳｉＨ（CH_3）$_2$と、CH_2=ＣＨＣH_2 CH_2Ｏ（C_2H_5O）$_3$ CH_3とを塩化白金触媒存在下でハイドロシリレーション反応させることにより、下記［化１２］に示す構造のポリエーテル変性シリコーン油を得た。以下、オイル２と称す。尚、このオイル２は、上記［化２］または上記［化４］において、ＲをＣH_3とし、ＺをＣH_3とし、ｋを０とし、ｍを４とし、ｎを３としたものに相当する。

更に、Ｓｉ（CH_3）$_3$ＯＳｉＨ（CH_3）ＯＳｉ（CH_3）$_3$と、CH_2=ＣＨＣＨ$_2$ CH_2Ｏ（C_2H_5O）$_4$ CH_3とを塩化白金触媒存在下でハイドロシリレーション反応させることにより、下記［化１３］に示す構造のポリエーテル変性シリコーン油を得た。以下、オイル３と称す。

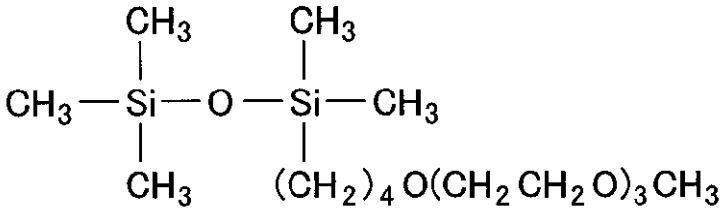
【００５４】

【化１１】

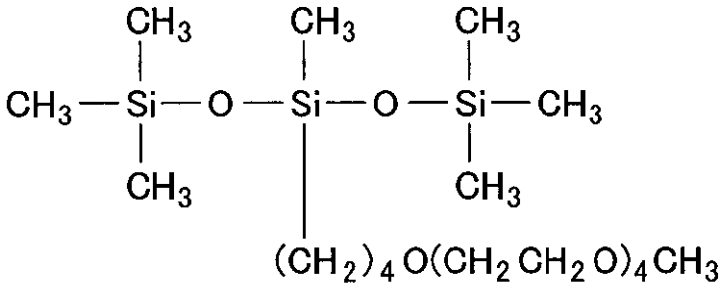


【００５５】

【化１２】



【００５６】
【化１３】



【００５７】
オイル１の粘度は２５℃で９．７ｃＳｔであり、オイル２の粘度は２５℃で４．９ｃＳｔであり、オイル３の粘度は２５℃で９．４ｃＳｔであった。またオイル１及び２は－４０℃において液体であり、オイル３は－４０℃において固体であった。

また、オイル１及びオイル２に対して、ＪＩＳ－Ｋ２２６５に規定される開放式引火点測定装置により、室温から１６０℃の範囲で引火点を測定したところ、引火点が検出されなかった。従ってオイル１及びオイル２の引火点は少なくとも１６０℃を越えるものである。

【００５８】
得られたオイル１～３とエチレンカーボネート（ＥＣ）とを混合して混合溶媒とし、更にこの混合溶媒に$LiPF_6$を１モル／Ｌの濃度となるように添加することにより、試験例１～６の非水電解液を調製した。尚、表１に非水電解液の組成を示す。表１中、オイル１～３及びＥＣの混合比は体積比である。

【００５９】

【表１】

No	$LiPF_6$ (モル／L)	ECの混合比	オイル1の混合比	オイル2の混合比	オイル3の混合比	皮膜形成化合物	イオン伝導度 (mS／cm:20℃)	イオン伝導度 (mS／cm:0℃)	粘度 (cSt)
試験例1	1	5	5	−	−	なし	4.2	1.73	19.0
試験例2	1	8	2	−	−	なし	6.5	凍結	10.0
試験例3	1	5	−	5	−	なし	4.3	凍結	12.0
試験例4	1	8	−	2	−	なし	6.8	3.7	9.0
試験例5	1	5	−	−	5	なし	3.8	凍結	22.5
試験例6	1	8	−	−	2	なし	6.0	凍結	14.0
試験例7	1	8	2	−	−	あり	−	−	−
試験例8	1	8	−	2	−	あり	−	−	−
試験例9	1	8	−	−	2	あり	−	−	−

【００６０】

また、表１には、各試験例の非水電解液のイオン伝導度及び粘度を示す。イオン伝導度は２０℃と０℃で測定し、粘度は２５℃で測定した。試験例１～４の非水電解液は、ポリエーテル基がポリシロキサン鎖の末端に結合したポリエーテル変性シリコーン油（オイル１，２）を含有し、一方、試験例５及び６の非水電解液は、ポリエーテル基がポリシロキサン鎖のほぼ中央に結合したポリエーテル変性シリコーン油（オイル３）を含有している。

【００６１】
まずＥＣとオイル１～３の比が５：５である試験例１，３，５の非水電解液について、これらの粘度を比較すると、表１に示したように、試験例５の非水電解液の粘度が、試験例１または３の非水電解液よりも高くなっている。この粘度の影響によって、試験例５の２０℃におけるイオン伝導度が試験例１または３よりも低くなったものと思われる。また、試験例１、３、５のうち、０℃においてイオン伝導度を示したのは、２本のポリエーテル鎖を有するオイル１を含んだ試験例１のみであり、低温でのイオン伝導度に優れることが分かる。

【００６２】
次に、ＥＣとオイル１～３の比が８：２である試験例２，４，６の非水電解液について、これらの粘度を比較すると、表１に示したように、試験例６の非水電解液の粘度が、試験例２または４の非水電解液よりも高くなっている。この粘度の影響によって、試験例６の２０℃におけるイオン伝導度が試験例２または４よりも低くなったものと思われる。また、試験例２、４、６のうち、０℃においてイオン伝導度を示したのは、１本のポリエーテル鎖を有するオイル２を含んだ試験例４のみであり、低温でのイオン伝導度に優れることが分かる。

【００６３】
以上の結果から、直線構造のオイル１または２を含有する非水電解液（試験例１～４）は、分岐構造のオイル３を含有する非水電解液（試験例５、６）よりもイオン伝導度が高く、リチウム二次電池の電解液として好適であることが分かる。

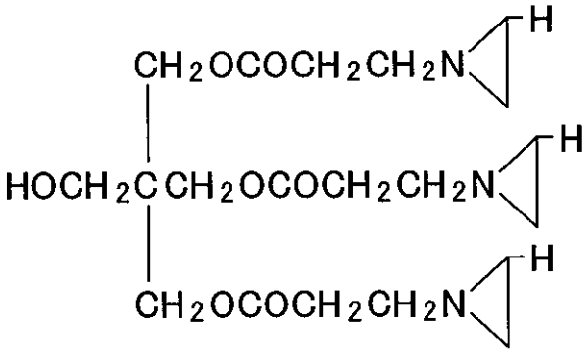
【００６４】
「実験例２：リチウム二次電池の性能」
実験例１で得られた試験例１～６の非水電解液を用いて、コイン型のリチウム二次電池を作成し、放電容量を測定した。
電池の製造は、$LiCoO_2$を正極活物質、ポリフッ化ビニリデンを結着剤、カーボンブラックを導電助材、Ａｌ箔を集電体とするペレット状の正極と、黒鉛を負極活物質、ポリフッ化ビニリデンを結着剤、Ｃｕ箔を集電体とするペレット状の負極と、ポロプロピレン製セパレータとを重ね合わせた状態で電池容器に挿入し、試験例１～６の非水電解液を注入した後に電池容器を封口することにより行い、直径２０ｍｍ、高さ１．６ｍｍ、設計充放電容量が５ｍＡｈのコイン型の電池（試験例１～６）を製造した。
次に、各電池に対して、０．２Ｃの電流で電池電圧が４．２Ｖに達するまで定電流充電をした後に９時間の定電圧充電する条件で充電を行った。そして、０．２Ｃの電流で電池電圧が２．７５Ｖになるまで放電を行うことにより、各電池の放電容量を測定した。結果を図４及び図５に示す。

【００６５】
また、試験例２，４，６の非水電解液に皮膜形成化合物を添加したものを用いてコイン型のリチウム二次電池を作成し、放電容量を測定した。
添加する皮膜形成化合物としては、上記［化６］に示す構造のポリアクリレート化合物（以下、ＰＡＡと表記）と、下記［化１４］に示す構造のテトラメチロールメタン-トリ-β-アジリジニルプロピネート［tetramethylolmethane-tri-β-aziridinylpropionate］と上記［化８］のR_2がＨである化合物とが、２５：７５の割合で混合した混合物（以下、TAZOと表記）を用いた。
試験例２，４，６の非水電解液に、ＰＡＡを０．２質量％、TAZOを１質量％の割合で添加することにより、試験例７、８、９の非水電解液を調製した。これらの具体的な組成は表１に併せて示す。
そして、試験例７、８、９の非水電解液を用いたこと以外は上記と同様にして、試験例７、８、９のリチウム二次電池を製造した。
次に、試験例７、８、９の各電池に対して、０．２Ｃの電流で電池電圧が３Ｖに達するまで定電流充電をした後に４時間の定電圧充電をし、更に０．２Ｃの電流で電池電圧が４．２Ｖに達するまで定電流充電をした後に９時間の定電圧充電する２段階充電を行うこと

により、各電池について初充電（化成）を行い、負極表面に皮膜を形成させた。
その後、全ての電池について、０．２Ｃの電流で電池電圧が２．７５Ｖになるまで放電を行って放電容量を測定した。結果を図５に示す。

【００６６】

【化１４】



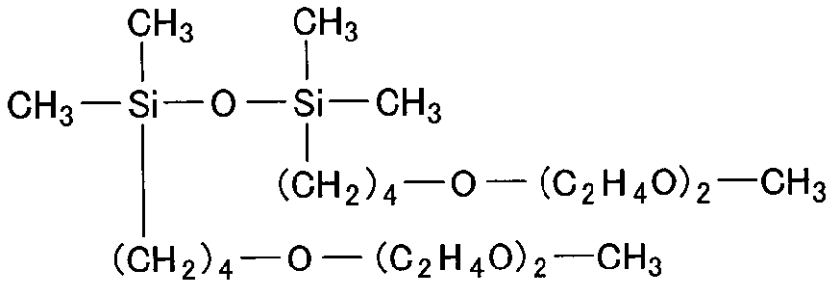
【００６７】
図４に示すように、実験例２、４，６の電池の放電容量が実験例１、３，５の電池よりも高くなっていることが分かる。これは、実験例２、４，６における非水電解液中のＥＣの含有率が比較的高いため及び粘度が低くイオン伝導度が高いためと考えられる。
一方、図５に示すように、被膜形成化合物を添加した電池（試験例７、８）は、被膜形成化合物が未添加の試験例２，４，６の電池に対して、放電容量が大幅に向上していることが分かる。また、試験例７、８の電池は、直鎖構造のポリエーテル変性シリコーン油（オイル１，２）を含んでおり、試験例９の電池（分岐構造のポリエーテル変性シリコーン油（オイル３）を含有したもの）に対して優れた放電容量を示すことが分かる。

【００６８】
また、試験例１～９の非水電解液の引火点並びに、従来の非水電解液の引火点を測定したところ、従来の非水電解液については引火点５８℃が確認され、試験例１～９については室温から１６０℃の範囲で引火点が確認されなかった。これは、試験例１～９の非水電解液には、１６０℃未満で引火する物質が全く含まれず、このため引火点測定装置によっても引火しなかったと考えられる。
尚、従来の非水電解液は、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒(体積比でEC:DEC=3:7)にＬｉＰＦ$_6$を１．３モル／Ｌの濃度で溶解させたものである。また、引火点の測定は、ＪＩＳ－Ｋ２２６５に規定される開放式引火点測定装置により、室温から１６０℃の範囲で引火点を測定した。

【００６９】
「実験例３：リチウム二次電池の性能」
エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒(体積比でEC:DEC=3:7)にＬｉＰＦ$_6$を１．３モル／Ｌの濃度で溶解させてなる比較例１の非水電解液を調製した。
次に、比較例１の非水電解液に、上記［化１１］に示す構造のオイル１を１０体積％の含有率となるように添加することにより、実施例１の非水電解液を調製した。
また、比較例１の非水電解液に、上記［化１２］に示す構造のオイル２を１０体積％の含有率となるように添加することにより、実施例２の非水電解液を調製した。
更に、実施例１の非水電解液に、ＰＡＡを０．２質量％、TAZOを１質量％の割合で添加することにより、実施例３の非水電解液を調製した。
更に、実施例２の非水電解液に、ＰＡＡを０．２質量％、TAZOを１質量％の割合で添加することにより、実施例４の非水電解液を調製した。
次に、比較例１の非水電解液に、上記［化１３］に示す構造のオイル３を１０体積％の

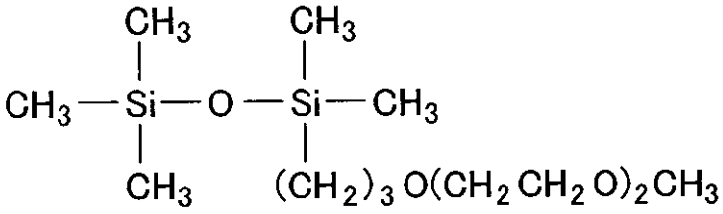
含有率となるように添加することにより、比較例２の非水電解液を調製した。
更に、比較例２の非水電解液に、ＰＡＡを０．２質量％、TAZOを１質量％の割合で添加することにより、比較例３の非水電解液を調製した。
【００７０】
そして、実施例１～４並びに比較例１～３の非水電解液を用いたこと以外は実験例２と同様にして、実施例１～４及び比較例１～３のリチウム二次電池を製造した。
次に、実施例１、２と比較例１、２の各電池に対して、０．５Ｃの電流で電池電圧が４．２Ｖに達するまで定電流充電をした後に９時間の定電圧充電する条件で充電を行った。そして、０．２Ｃ、０．５Ｃ、１．０Ｃ、２．０Ｃの電流で電池電圧が２．７５Ｖになるまでそれぞれ放電を行うことにより、放電電流毎の各電池の放電容量を測定した。結果を図６及び図７に示す。
【００７１】
また、実施例３、４と比較例３の電池については、０．２Ｃの電流で電池電圧が３Ｖに達するまで定電流充電をした後に４時間の定電圧充電をし、更に０．２Ｃの電流で電池電圧が４．２Ｖに達するまで定電流充電をした後に９時間の定電圧充電する２段階充電を行うことにより、各電池について初充電（化成）を行い、負極表面に皮膜を形成させた。
その後、０．２Ｃ、０．５Ｃ、１．０Ｃ、２．０Ｃの電流で電池電圧が２．７５Ｖになるまでそれぞれ放電を行うことにより、放電電流毎の各電池の放電容量を測定した。結果を図６及び図７に示す。
【００７２】
図６に示すように、０．２～１．０Ｃの放電電流の範囲では、実施例３、４の電池の放電容量が実施例１、２の放電容量よりも高くなっていることが分かる。これは、実施例３及び４の電池では被膜形成化合物を添加して負極表面に被膜を形成しているので、オイル１，２の分解が抑制されて放電容量が向上したものと考えられる。
また図６及び図７に示すように、比較例２はいずれの放電電流でも実施例３とほぼ同等の放電容量を示すが、比較例３は１．０～２．０Ｃの範囲で実施例１～４よりも放電容量が低くなっていることが分かる。
【００７３】
次に、図８には、充放電電流を１Ｃとしたときのサイクル特性を示す。図８に示すように、実施例３の電池は比較例１よりもサイクル特性が優れていることが分かる。
また、実施例４は比較例１よりも放電容量が少ないものの、サイクル曲線の傾きが比較例１より小さくなっており、サイクルの進行に伴う放電容量の劣化が比較例１よりも少ないことが分かる。
更に、比較例３の電池は、実施例４よりも放電容量が少なく、またサイクル曲線の傾きが実施例４より大きくなっており、サイクルの進行に伴う放電容量の劣化が実施例４よりも大きいことが分かる。
このように、被膜形成化合物を添加した非水電解液を備えたリチウム二次電池（実施例３、４）は、サイクル特性に優れることが分かる。
【００７４】
次に、下記［化１５］に示す構造のポリエーテル変性シリコーン油を合成した。以下、オイル４と称す。尚、このオイル４は、上記［化１］または上記［化３］において、ＲをCH_3とし、ＺをCH_3とし、ｋを０とし、ｍを４とし、ｎを２としたものに相当する。
そして、上記の比較例１の非水電解液に、下記［化１５］に示す構造のオイル４を１０体積％の含有率となるように添加することにより、実施例５の非水電解液を調製した。
そして、実施例５の非水電解液を用いたこと以外は実験例２と同様にして、実施例５のリチウム二次電池を製造した。
【００７５】

【化１５】



【００７６】
次に、実施例５の電池に対して、０．５Ｃの電流で電池電圧が４．２Ｖに達するまで定電流充電をした後に９時間の定電圧充電する条件で充電を行った。そして、０．２Ｃ、０．５Ｃ、１．０Ｃ、２．０Ｃの電流で電池電圧が２．７５Ｖになるまでそれぞれ放電を行うことにより、放電電流毎の各電池の放電容量を測定した。結果を図９に示す。また図９には実施例１及び比較例１の結果を併せて示す。
【００７７】
図９に示すように、実施例５の電池は、放電電流が０．２Ｃ、０．５Ｃのときに、実施例１よりも放電容量が向上していることがわかる。
【００７８】
このように、実施例５の電池の放電容量が実施例１よりも向上したのは次の理由によるものと考えられる。
即ち、実施例１の非水電解液に含まれるオイル１は、上記［化１］に示す構造式においてｎを３にしたものに相当するが、このオイル１は図１０に示すようにオイル１の単独でリチウムイオン（Li^+）に配位できる。更に、電解液中にはＥＣのみにより配位されたリチウムイオン（Li^+）も共存している。
このような実施例１の電解液を用いた場合、初充電において、図１０に示すように、負極表面にＥＣ由来の被膜１０とシリコーンオイル分解由来の被膜２０が競争反応で生成する。このようにして、負極表面上にリチウムイオンが透過しないシリコーンオイル分解由来の被膜２０が生成されるものと考えられる。
【００７９】
それに対して、実施例５の非水電解液に含まれるオイル４は、上記［化１］に示す構造式においてｎを２にしたものに相当するが、このオイル４は図１１に示すようにオイル４単独ではｎの数が小さいためリチウムイオン（Li^+）に配位できない。すなわち図１１に示すように電解液中ではリチウムイオンがＥＣのみに配位する。
このため、図１１に示すように、初充電において、ＥＣ由来の被膜１０が図１０の場合よりも多く形成される。その結果、実施例１の電解液よりも実施５の方がより良好な被膜を形成でき、これにより０．２Ｃ及び０．５Ｃのときにおける放電容量が増加したものと思われる。
【００８０】
「実験例４：非水電解液及びリチウム二次電池の特性」
$Si(CH_3)_3OSiH(CH_3)_2$と、$CH_2{=}CHCH_2O(C_2H_5O)_2CH_3$とを塩化白金触媒存在下でハイドロシリレーション反応させることにより、下記［化１６］に示す構造のポリエーテル変性シリコーン油を得た。以下、オイル５と称す。尚、このオイル５は、上記［化２］または上記［化４］において、ＲをＣＨ$_3$とし、ＺをＣＨ$_3$とし、ｋを０とし、ｍを３とし、ｎを２としたものに相当する。
【００８１】

【化１６】



【００８２】
　また、このオイル５に対して真空蒸留を行うことにより、オイルに含まれるPt、BHTなどの除去を行った。２回蒸留したものをオイル６、１回蒸留したものをオイル７と略す。
【００８３】
　オイル５の粘度は２５℃で２．６ｃＰ（３．７ｃＳｔ）であった。また、オイル５に対して、ＪＩＳ－Ｋ２２６５に規定される開放式引火点測定装置により、室温から１２０℃の範囲で引火点を測定したところ、引火点が検出されなかった。従ってオイル５の引火点は少なくとも１２０℃を越えるものである。
【００８４】
　また、オイル５～７に含まれるＰｔ量とＢＨＴ量をそれぞれ測定した。Ｐｔ量はＩＣＰ発光分光法で測定し、ＢＨＴについてはガスクロマトグラフィー法により測定した。その結果、オイル５にはＰｔが５ｐｐｍ含有され、ＢＨＴが６０ｐｐｍ含有されていた。一方、真空蒸留を行ったオイル６、７については、Ｐｔ、ＢＨＴのいずれも検出限界以下であった。
【００８５】
　次に、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒(体積比でEC:DEC=3:7)にＬｉＰＦ$_6$を１．３モル／Ｌの濃度で溶解させてなる第１電解液を調製した。この第１電解液に、オイル５を１５体積％の含有率となるように添加することにより、実施例６の非水電解液を調製した。
　また、第１電解液に、オイル６を１５体積％の含有率となるように添加することにより、実施例７の非水電解液を調製した。
　更に、第１電解液に、オイル７を１５体積％の含有率となるように添加することにより、実施例８の非水電解液を調製した。
【００８６】
　また、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒(体積比でEC:DEC=3:7)にＬｉＢＥＴＩを１．３モル／Ｌの濃度で溶解させてなる第２電解液を調製した。この第２電解液に、オイル６を１５体積％の含有率となるように添加することにより、実施例９の非水電解液を調製した。
【００８７】
　また、第１電解液に、オイル５を１５体積％、モノフルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）を５体積％添加することにより、実施例１０の非水電解液を調製した。
　また、第１電解液に、オイル６を１５体積％、モノフルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）を５体積％添加することにより、実施例１１の非水電解液を調製した。
【００８８】
　実施例６の非水電解液について、粘度及び伝導度を測定したところ、粘度は５．６６ｃＰであり、伝導度は６．１ｍＳ／ｃｍであった。実施例７～１１の非水電解液についても実施例６とほぼ同様な結果が得られた。このように、実施例６～１１の非水電解液は、粘度及び伝導度の点から見ると、リチウム二次電池用の電解液として特に問題ない物性を有している。
【００８９】

次に、実施例６～１１の非水電解液を用いて、パウチ型のリチウム二次電池を作成し、放電容量を測定した。

電池の製造は、$LiCoO_2$を正極活物質、ポリフッ化ビニリデンを結着剤、カーボンブラックを導電助材、Ａｌ箔を集電体とする正極と、黒鉛を負極活物質、ポリフッ化ビニリデンを結着剤、Ｃｕ箔を集電体とする負極と、ポロプロピレン製セパレータとを重ね合わせた状態で渦巻き状に巻回し、これを電池容器に挿入し、実施例６～１１の非水電解液を注入した後に電池容器を封口することにより行い、設計充放電容量が８２０ｍＡｈの電池を製造した。

【００９０】

そして、実施例６～１１の各電池に対して、０．２Ｃの電流で電池電圧が４．２Ｖに達するまで定電流充電をした後に９時間の定電圧充電する２段階充電を行うことにより、各電池について初充電（化成）を行い、負極表面に皮膜を形成させた。

その後、０．２Ｃ、０．５Ｃ、１．０Ｃ、２．０Ｃの電流で電池電圧が２．７５Ｖになるまでそれぞれ放電を行うことにより、放電電流毎の各電池の放電容量を測定した。結果を図１２に示す。

【００９１】

図１２に示すように、実施例６～９の間では大きな差はなく、蒸留の有無、リチウム塩の違いによる有意差は見られなかった。一方、ＦＥＣを添加した実施例１０及び１１については、実施例６～９よりも放電容量が向上し、設計容量である８２０ｍＡｈに近い値を示している。これは、化成時に負極表面にＦＥＣによる良好な被膜が形成され、この被膜によって非水電解液の分解が防止されたためである。

【００９２】

次に、図１３には、充放電電流を１Ｃとしたときのサイクル特性を示す。図１３に示すように、ＦＥＣを添加した実施例１０及び１１については、実施例６、７、９よりもサイクル特性が向上している。ただし、蒸留を行っていない実施例１０については、４０サイクルを経過してからサイクル特性が低下していくことがわかる。また、実施例６と実施例７を比較すると、蒸留を行った実施例７の方のサイクル特性が向上していることが分かる。このように、蒸留の有無でサイクル特性に差が出たのは、蒸留によってＰｔ、ＢＨＴが取り除かれたためである。

またリチウム塩としてＬｉＢＥＴＩを使用した実施例９については、実施例７と同等のサイクル特性を示していることがわかる。また、図示はしないが更にサイクルを繰り返すと$LiPF_6$よりもサイクルが良好であった。このように、ＬｉＢＥＴＩは、$LiPF_6$よりも優れたサイクル特性を示すことが分かる。

【００９３】

更に、図１４～図１８には、実施例６～１１のリチウム二次電池の化成時における充電電圧に対するクーロン効率のプロファイルを示す。図１４は実施例６、図１５は実施例７、図１６は実施例８、図１７は実施例９、図１８は実施例１０及び１１のクーロン効率のプロファイルである。

【００９４】

図１４～図１８に示すように、ＦＥＣが無添加の実施例６～８については、３．３Ｖ付近にピークが観察される。このピークは$LiPF_6$が負極表面の皮膜に取り込まれる際の何らかの反応により現れたものと考えられる。一方、実施例１０及び１１については、実施例６～８の３．３Ｖ付近にみられた被膜形成に伴う電流が小さくなっている。また、化成時のガス発生量も少なくなっている。このことは、ＦＥＣの添加によって、負極表面に良好な皮膜の形成が促されているためと考えられる。

また、実施例９については、ＬｉＢＥＴＩが添加されているために、３．３Ｖ付近にみられた被膜形成に伴う電流が小さくなり、負極表面に良好な皮膜の形成が促されていると考えられる。

【００９５】

尚、上記［化２］でＲをCH_3、ｍ＝４、ｋ＝０、ｎ＝２としたオイルについて、実験

例４と同様にして試験を行った結果、実験例４と同様に良い結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【００９６】

【図１】負極にポリアクリレート化合物の被膜が形成される機構の説明図。

【図２】負極にアジリジン化合物の被膜が形成される機構の説明図。

【図３】負極にポリアクリレート化合物及びアジリジン化合物の被膜が形成される機構の説明図。

【図４】試験例１～６のリチウム二次電池の放電曲線を示すグラフ。

【図５】試験例２，４及び６～９のリチウム二次電池の放電曲線を示すグラフ。

【図６】実施例１～４及び比較例１のリチウム二次電池の放電電流と放電容量との関係を示すグラフ。

【図７】比較例１～３のリチウム二次電池の放電電流と放電容量との関係を示すグラフ。

【図８】実施例３～４及び比較例１、３のリチウム二次電池のサイクル数と放電容量との関係を示すグラフ。

【図９】実施例１、４及び比較例１のリチウム二次電池の放電電流と放電容量との関係を示すグラフ。

【図１０】実施例１の非水電解液を用いた場合の初充電時の反応機構を説明するための模式図。

【図１１】実施例５の非水電解液を用いた場合の初充電時の反応機構を説明するための模式図。

【図１２】実施例６～１１のリチウム二次電池の放電電流と放電容量との関係を示すグラフ。

【図１３】実施例６～１１のリチウム二次電池のサイクル数と放電容量との関係を示すグラフ。

【図１４】実施例６のリチウム二次電池の初充電時における充電電圧に対するクーロン効率のプロファイルを示すグラフ。

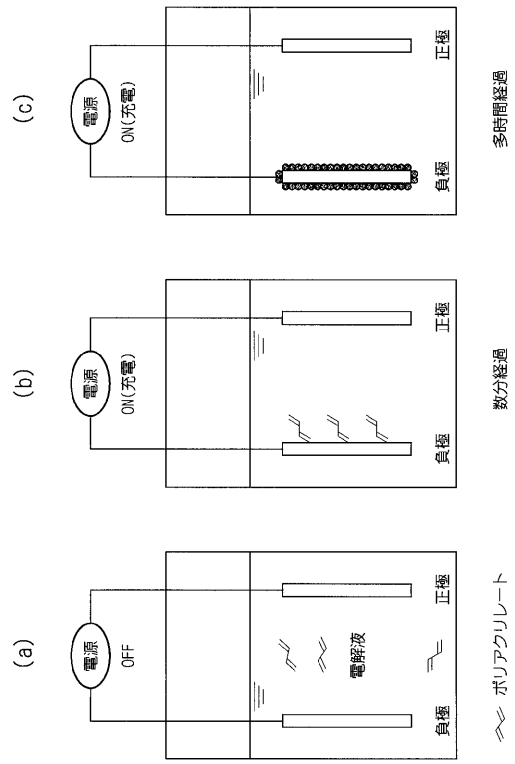
【図１５】実施例７のリチウム二次電池の初充電時における充電電圧に対するクーロン効率のプロファイルを示すグラフ。

【図１６】実施例８のリチウム二次電池の初充電時における充電電圧に対するクーロン効率のプロファイルを示すグラフ。

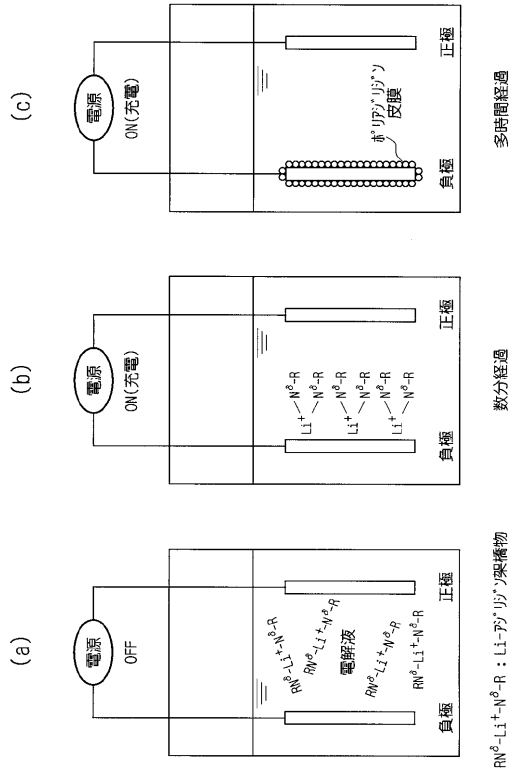
【図１７】実施例９のリチウム二次電池の初充電時における充電電圧に対するクーロン効率のプロファイルを示すグラフ。

【図１８】実施例１０及び実施例１１のリチウム二次電池の初充電時における充電電圧に対するクーロン効率のプロファイルを示すグラフ。

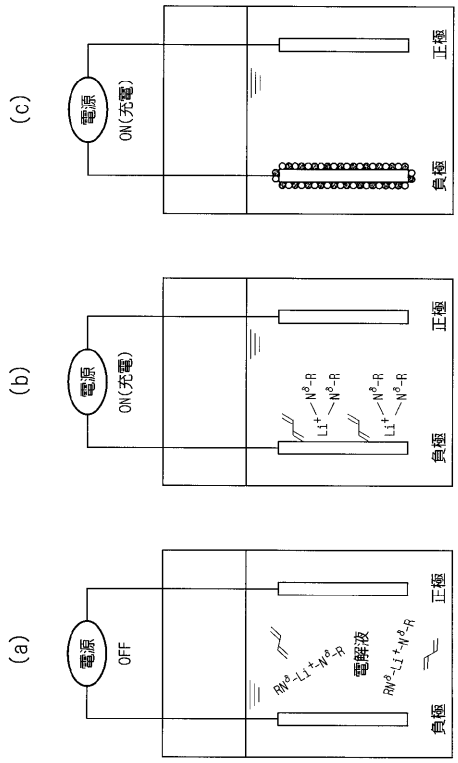
【図１】


(a)
(b)
(c)
電源
OFF
ON(充電)
電解液
負極
正極
数分経過
多時間経過
≈ ポリアクリレート

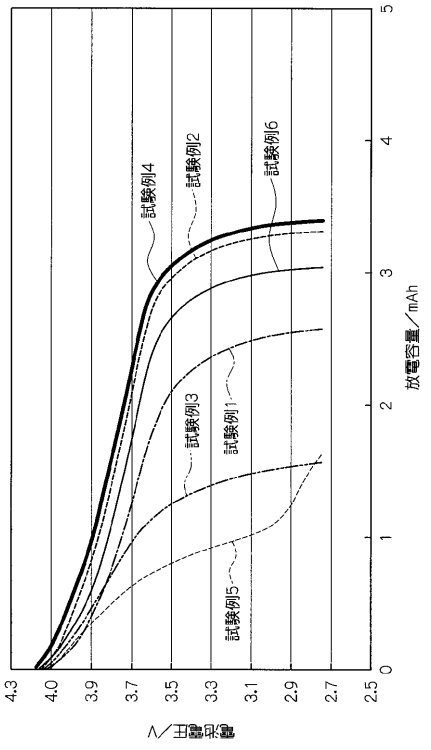
【図２】


(a)
(b)
(c)
電源
OFF
ON(充電)
電解液
負極
正極
ポリアクリレート
皮膜
数分経過
多時間経過
RN⊖-Li⊕-N⊖-R：Li-アクリレート架橋物

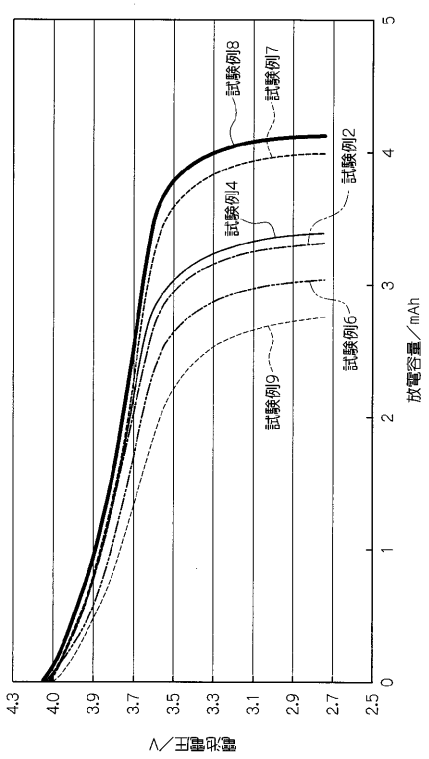
【図３】


(a)
(b)
(c)
電源
OFF
ON(充電)
電解液
負極
正極

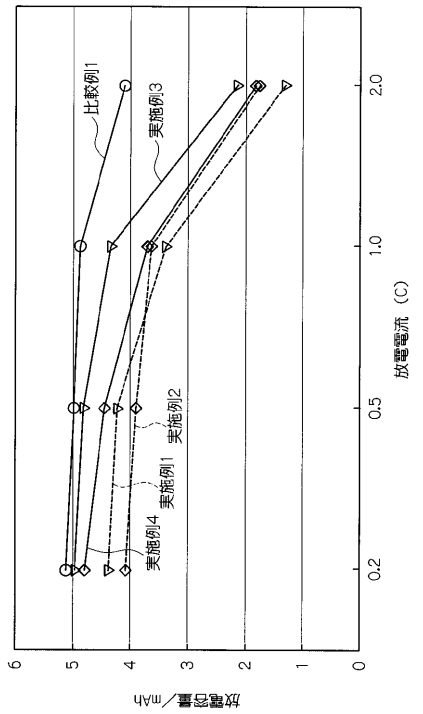
【図４】


試験例4
試験例2
試験例6
試験例3
試験例1
試験例5
放電容量／mAh
0
1
2
3
4
5
4.3
4.0
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
2.5

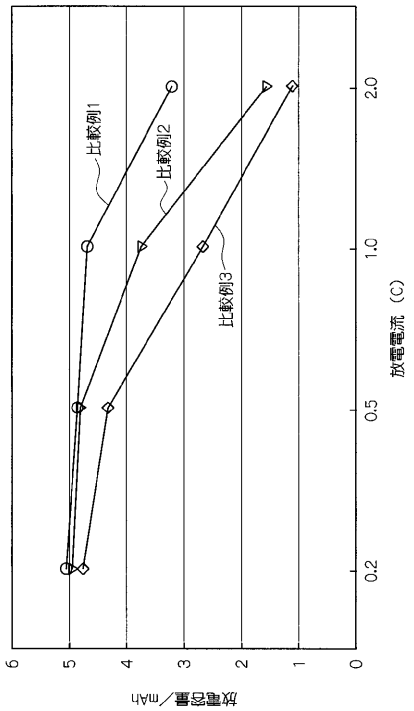
【図５】


試験例8
試験例7
試験例2
試験例4
試験例6
試験例9
放電容量／mAh
電池電圧／V

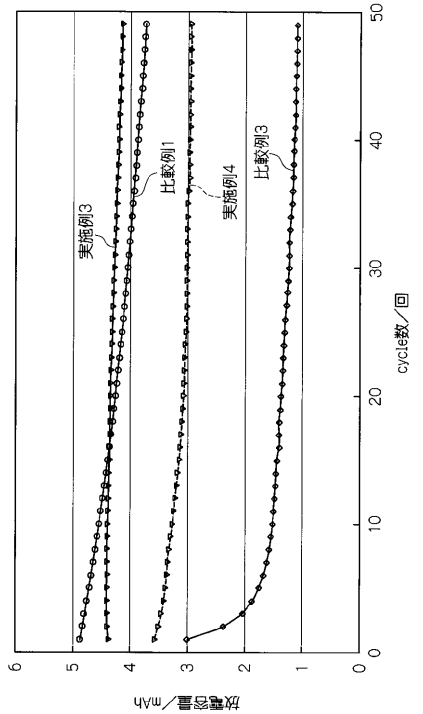
【図６】


比較例1
実施例3
実施例2
実施例1
実施例4
放電電流（C）
放電容量／mAh

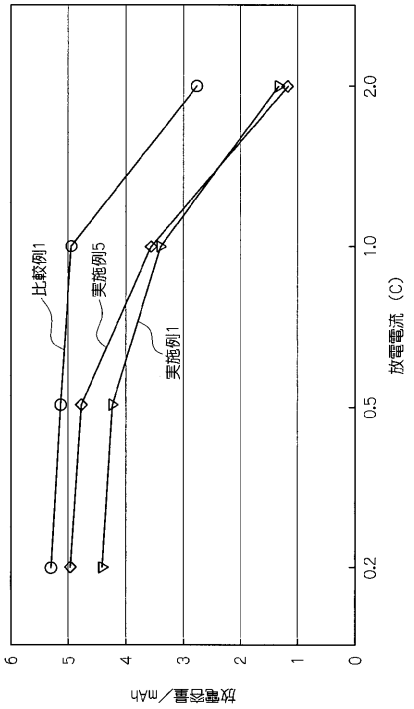
【図７】


比較例1
比較例2
比較例3
放電電流（C）
放電容量／mAh

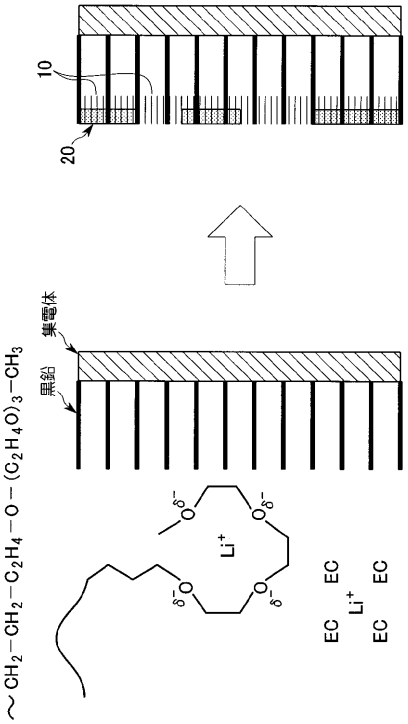
【図８】


実施例3
比較例1
実施例4
比較例3
cycle数／回
放電容量／mAh

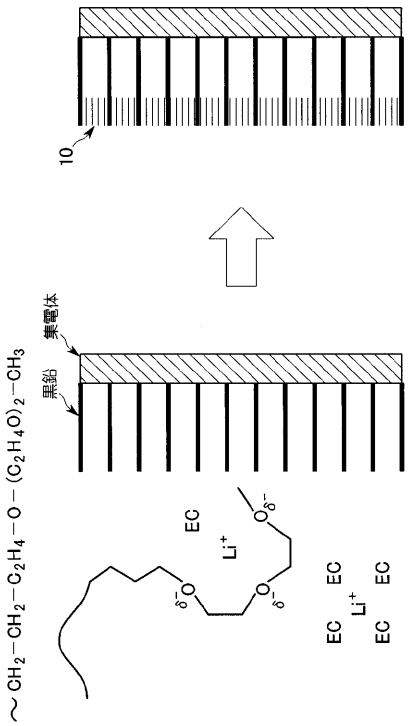
【図９】



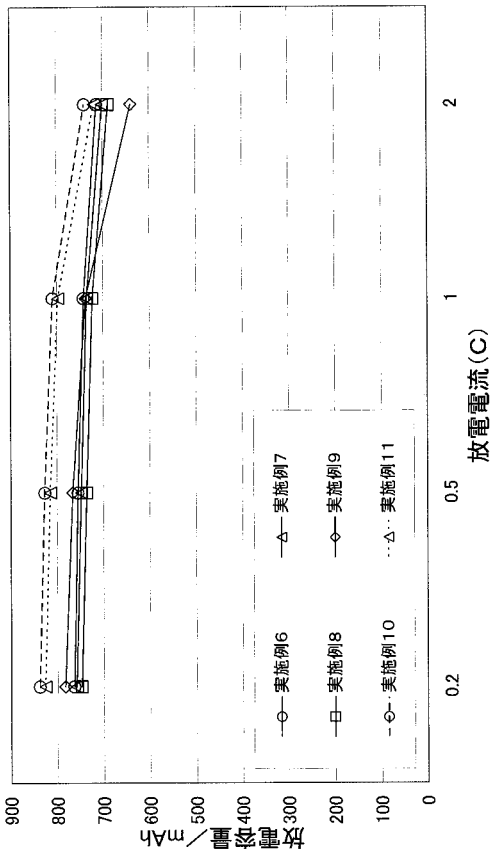
【図１０】



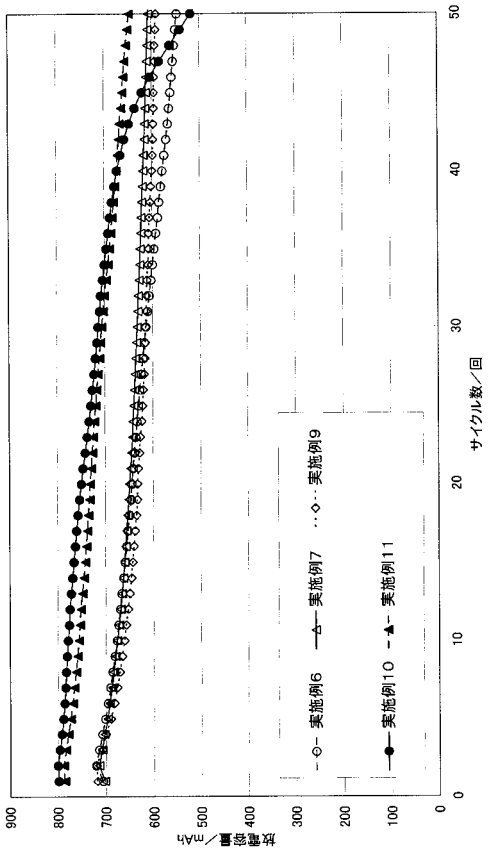
【図１１】



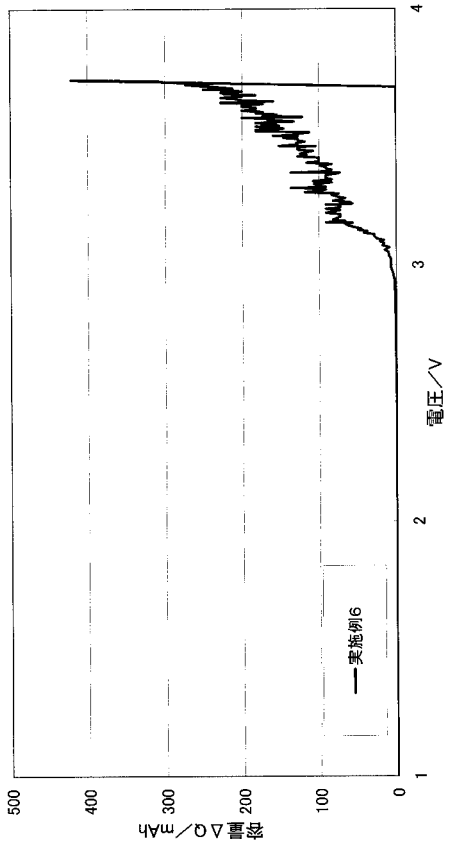
【図１２】



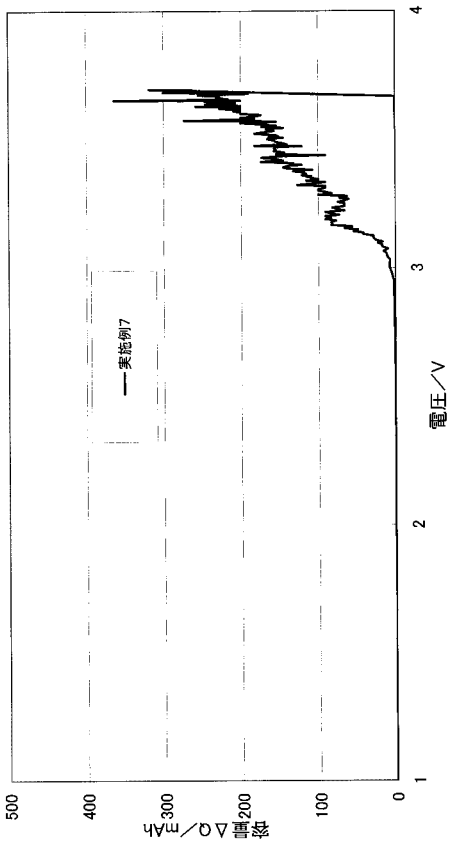
【図１３】



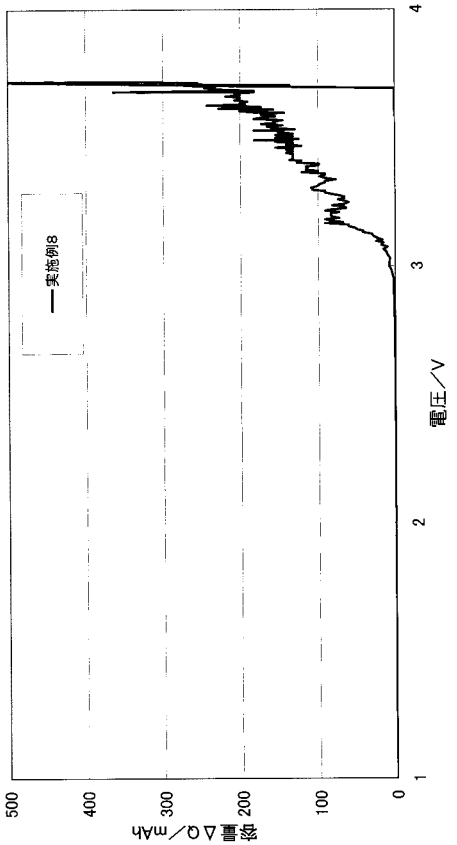
【図１４】



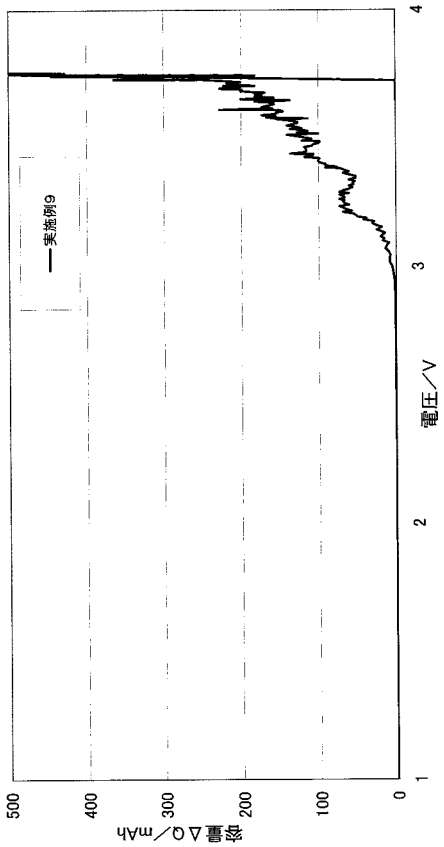
【図１５】



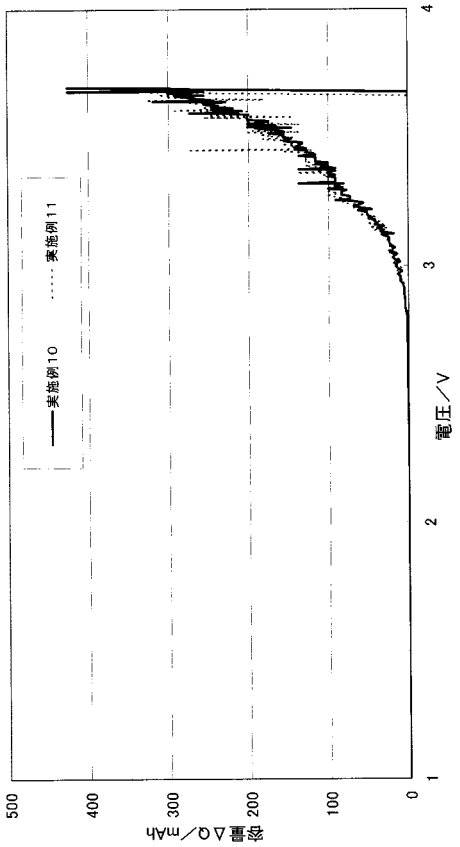
【図１６】



【図１７】


実施例9
電圧／V
放電ΔQ／mAh
0
100
200
300
400
500
1
2
3
4

【図１８】


実施例10
実施例11
電圧／V
放電ΔQ／mAh
0
100
200
300
400
500
1
2
3
4

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 5H024 AA01 AA02 AA07 AA09 AA11 AA12 BB08 FF11 FF31 HH08
HH11
5H029 AJ06 AJ12 AK02 AK03 AK05 AK15 AK16 AL06 AL07 AL11
AL12 AM03 AM05 AM07 AM16 CJ08 HJ02 HJ10 HJ14