

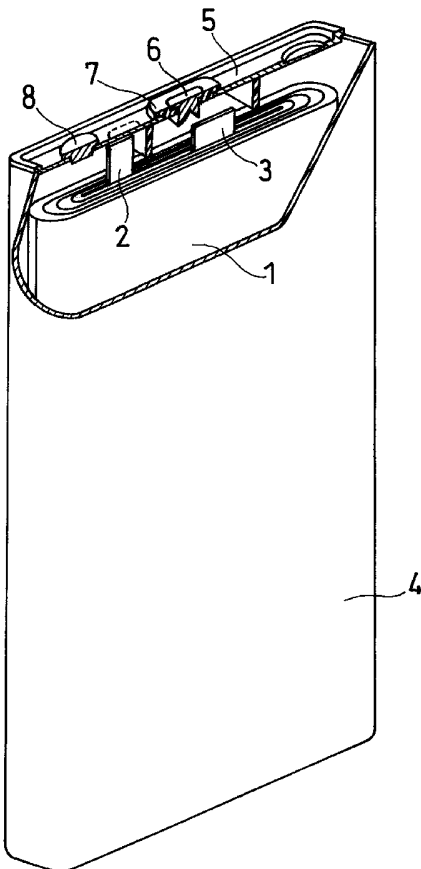


- (51) 国際特許分類:
H01M 10/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015653
- (22) 国際出願日: 2005年8月29日 (29.08.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-266385 2004年9月14日 (14.09.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松井 徹 (MATSUI, Tooru). 出口 正樹 (DEGUCHI, Masaki). 芳澤 浩司 (YOSHIZAWA, Hiroshi).
- (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, 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),

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: Disclosed is a nonaqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode, a negative electrode and a nonaqueous electrolyte wherein the nonaqueous electrolyte contains an onium compound, a lithium salt and a chain carbonate having a C=C unsaturated bond. The onium compound is preferably composed of at least one compound selected from the group consisting of chain quaternary ammonium compounds, pyrrolidinium compounds and piperidinium compounds. The chain carbonate having a C=C unsaturated bond is preferably composed of at least one selected from the group consisting of diallyl carbonates and allyl phenyl carbonates.

(57) 要約: 正極と、負極と、非水電解質とを具備し、非水電解質は、オニウム化合物と、リチウム塩と、C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートとを含む、非水電解質二次電池。オニウム化合物は、鎖状4級アンモニウム化合物、ピロリジニウム化合物およびピペリジニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種が好適である。C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートは、ジアリルカーボネートおよびアリルフェニルカーボネートからなる群より選択される少なくとも1種が好適である。



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

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。

明 細 書

非水電解質二次電池

技術分野

- [0001] 本発明は、非水電解質二次電池に関し、特に、電極反応特性を向上させるための非水電解質の改良に関する。

背景技術

- [0002] 非水電解質二次電池の正極および負極は、充放電過程でリチウムイオンを吸蔵および放出する化合物を含み、高エネルギー密度を有する。近年、非水電解質二次電池のなかでも、リチウムイオン電池の販売が拡大しており、その改良も盛んに続けられている。
- [0003] 非水電解質二次電池に用いられる電解質には、非水溶媒(有機溶媒)に溶質を溶解させたものが用いられている。非水溶媒には、例えば、環状カーボネート(環状炭酸エステル)、鎖状カーボネート(鎖状炭酸エステル)、環状カルボン酸エステルなどの有機溶媒が用いられている。
- [0004] しかし、有機溶媒を主成分とする非水電解質は、可燃性を有する。よって、従来から電池の安全性の向上が課題となっている。安全性を確保するために、例えば、電池の過充電もしくは過放電を阻止するための保護回路が用いられている。
- [0005] 上記のような電解質の可燃性の問題を避けるために、常温溶融塩を電解質の溶媒に用いることも提案されている。常温溶融塩は、常温で液体であり、蒸気圧が極めて低く、かつ燃えにくい。例えば、常温溶融塩として、1-メチル-3-エチルイミダゾリウム・テトラフルオロホウ酸塩($\text{MEI} \cdot \text{BF}_4$)を含み、溶質として、 LiBF_4 を含む電解質が提案されている。この電解質は、さらに、不燃性を損なわない範囲で、環状カーボネートであるエチレンカーボネート(EC)や鎖状カーボネートであるジメチルカーボネート(DMC)を含む(特許文献1参照)。また、 $\text{MEI} \cdot \text{BF}_4$ に、 $\text{C}=\text{C}$ 不飽和結合を有する環状カーボネートを混合した電解質も開示されている(特許文献2参照)。
- [0006] 溶媒である常温溶融塩に、環状もしくは鎖状のカーボネート、または、 $\text{C}=\text{C}$ 不飽和結合を有する環状カーボネートを混合する理由は、常温溶融塩の分解を抑制する点

にある。例えば、 $\text{MEI} \cdot \text{BF}_4$ は、リチウムの酸化還元電位に対して1V以下の電位を有する負極において、還元分解されやすい。このような常温溶融塩の分解は、環状もしくは鎖状のカーボネート、または、 $\text{C}=\text{C}$ 不飽和結合を有する環状カーボネートが負極上に皮膜を形成することにより、抑制することができる。

[0007] また、常温溶融塩は、粘性が高い。よって、常温溶融塩に有機溶媒を混合し、得られる電解質の粘度を低下させ、電池の高負荷特性を改善するという理由もある。

特許文献1:特開平11-260400号公報

特許文献2:特開2002-373704号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、環状もしくは鎖状のカーボネートまたは $\text{C}=\text{C}$ 不飽和結合を有する環状カーボネートを、常温溶融塩と混合することにより、電解質を調製する場合、問題が発生する。このような電解質を含む非水電解質二次電池を、高電圧状態で保持したり、高温で保存したりする場合、ガス発生量が増えたり、充放電サイクル寿命が短くなったりする。これは、負極上に形成された皮膜が、徐々に、電解質中に溶解し、正極上で酸化分解されるためと考えられる。この場合、皮膜が溶けた負極部分では、皮膜が再形成される。よって、負極上でもガスが発生する。また、電解質成分が、直接、正極上で酸化分解されることによってもガスが発生する。

[0009] 本発明の目的の一つは、非水電解質二次電池の高負荷に対する容量特性を維持するとともに、高電位状態になった正極上での電解質成分の酸化分解を抑制することである。これにより、高電圧状態で保持したり、高温で保存したりする場合の非水電解質二次電池の信頼性が高められる。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、正極と、負極と、非水電解質とを具備し、非水電解質は、オニウム化合物と、リチウム塩と、 $\text{C}=\text{C}$ 不飽和結合を有する鎖状カーボネートとを含む、非水電解質二次電池に関する。

[0011] ここで、オニウム化合物には、例えば、鎖状4級アンモニウム化合物、ピロリジニウム化合物、ピペリジニウム化合物、スルホニウム化合物、ホスホニウム化合物などを用い

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。

- [0012] C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートにおいて、C=C不飽和結合とは、例えば、ビニル基、アリル基、アリアル基などの不飽和結合を指す。
- [0013] C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートには、例えば、ジアリルカーボネート、アリルフェニルカーボネートなどを用いることが好ましい。
- [0014] 特に、ガス発生量を顕著に抑制することが望まれる場合には、C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートとして、ジフェニルカーボネートを用いることが好ましい。
- [0015] 非水電解質は、正極上での電解質の酸化分解を、より一層抑制する観点から、更に、C=C不飽和結合を有する環状カーボネートを含むことができる。C=C不飽和結合を有する環状カーボネートにおいて、C=C不飽和結合とは、例えば、ビニル基、アリル基、アリアル基などの不飽和結合を指す。
- [0016] 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、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、ジフェニルエチレンカーボネートなどを用いることができる。
- [0017] ただし、C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートとして、ジフェニルカーボネートを用いる場合には、C=C不飽和結合を有する環状カーボネートを用いなくても、正極上での電解質の酸化分解を十分に抑制することができる。
- [0018] 非水電解質は、更に、C=C不飽和結合を有さない環状カーボネートおよび／または環状カルボン酸エステルを含むことができる。C=C不飽和結合を有さない環状カーボネートには、例えば、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などを用いることができる。環状カルボン酸エステルには、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンなどを用いることができる。
- [0019] オニウム化合物を含む非水電解質に、C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートを含ませることにより、非水電解質二次電池の高負荷特性が向上したり、正極での電解質成分の酸化分解を抑制したりすることができる理由は、以下のように推察される。
- [0020] 第1に、正極の電位が、例えば4.3～4.5V程度に上昇しても、C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートの酸化重合により、正極上に皮膜が形成される。よって、

オニウム化合物などの電解質成分の酸化分解を抑制することができる。

第2に、 $C=C$ 不飽和結合を有する鎖状カーボネートを含ませることで、オニウム化合物を含む電解質の粘度が低下し、正極内でのイオンの拡散が容易になる。その結果、正極の表面近傍が過充電状態になるのを未然に防ぐことができる。よって、高負荷における容量特性が維持される。なお、電解質の粘度が高くなると、正極の内部では、イオンの移動が困難になる。その結果、正極の表面近傍だけが電池反応に寄与することになる。よって、電池の充電を続けると、正極の表面近傍が過充電状態になる。

[0021] なお、 $C=C$ 不飽和結合を有する鎖状カーボネートを用いずに、 $C=C$ 不飽和結合を有する環状カーボネートを用いると、炭酸ガスが発生しやすくなる。また、 $C=C$ 不飽和結合を有する環状カーボネートは、 $C=C$ 不飽和結合を有する鎖状カーボネートに比べ、粘度が高いため、高負荷特性を向上させることは困難である。

[0022] 一方、 $C=C$ 不飽和結合を有する鎖状カーボネートと、 $C=C$ 不飽和結合を有する環状カーボネートとを同時に用いると、正極上での酸化分解によるガス発生は、より一層抑制される。 $C=C$ 不飽和結合を有する鎖状カーボネートと環状カーボネートとを同時に用いると、共重合により、負極上に比較的強固な皮膜が形成されと考えられる。よって、負極からの皮膜の溶解が抑制される。また、 $C=C$ 不飽和結合を有する鎖状カーボネートは、正極上に形成された皮膜から発生する若干の水素ガスを吸収すると考えられる。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、第1に、高電位になった正極上での電解質成分(すなわちオニウム化合物もしくは種々のカーボネートもしくは負極に形成された皮膜からの溶解物)の酸化分解を防ぐことができる。また、第2に、高負荷での電池容量の低下を抑制することができる。したがって、信頼性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [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。

[図2]実施例1の試験電池における正極の電位変化をプロットした曲線Aと、比較例1の試験電池における正極の電位変化をプロットした曲線Bを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0025] 本発明の非水電解質二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを具備し、非水電解質が、オニウム化合物と、リチウム塩と、C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートとを含む点に1つの特徴を有する。
- [0026] オニウム化合物は、常温(例えば25℃)で液体であることが望ましいが、常温で液体でない場合でも、他の液状成分と混合することで、電解質全体が液状を呈する場合には、本発明に用いることができる。なお、常温で液体のオニウム化合物は、常温溶融塩と呼ばれることもある。
- [0027] オニウム化合物には、例えば、鎖状4級アンモニウム化合物、ピロリジニウム化合物、ピペリジニウム化合物、スルホニウム化合物、ホスホニウム化合物などを用いることができるが、これらに限定されない。オニウム化合物は、1種を単独で用いてもよく、複数種を組み合わせて用いてもよい。
- [0028] オニウム化合物は、カチオンとアニオンからなる。
- 鎖状4級アンモニウム化合物とは、鎖状4級アンモニウムイオン(カチオン)を有する化合物である。鎖状4級アンモニウムイオンにおいて、窒素原子は環構造を構成しない。鎖状4級アンモニウムイオンは、 $(NR^1R^2R^3R^4)^+$ で表すことができる。ここで、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、鎖状炭化水素基である。鎖状炭化水素基は、例えば、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基などであるが、これらに限定されない。鎖状4級アンモニウム化合物は、特にガス発生の抑制の点で有効である。
- [0029] ピロリジニウム化合物とは、ピロリジンの窒素原子に2個のアルキル基、アリール基などが結合して形成された、共有結合原子価4のカチオンを有する化合物である。窒素原子に結合するアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、アリール基としては、フェニル基が好ましい。
- [0030] ピペリジニウム化合物とは、ピペリジンの窒素原子に2個のアルキル基、アリール基などが結合して形成された、共有結合原子価4のカチオンを有する化合物である。窒素原子に結合するアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、アリー

ル基としては、フェニル基が好ましい。

- [0031] スルホニウム化合物とは、イオウ原子にアルキル基、アリアル基などが結合して形成された、共有結合原子価3のカチオンを有する化合物である。イオウ原子に結合するアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、アリアル基としては、フェニル基などが好ましい。
- [0032] ホスホニウム化合物とは、リン原子にアルキル基、アリアル基などが結合して形成された、共有結合原子価4のカチオンを有する化合物である。リン原子に結合するアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、アリアル基としては、フェニル基が好ましい。
- [0033] オニウム化合物のアニオンは、特に限定されないが、フッ化物アニオンが好ましく、例えばテトラフルオロホウ酸イオン(BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸イオン(PF_6^-)、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ などを用いることができる。なかでも BF_4^- が重量モル濃度の高い電解質を提供できる点で好ましい。
- [0034] オニウム化合物のうちでは、ガス発生量が特に少なくなる点で、鎖状4級アンモニウム化合物、ピロリジニウム化合物およびピペリジニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種を用いることが特に好ましい。鎖状4級アンモニウム化合物、ピロリジニウム化合物およびピペリジニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種は、オニウム化合物全体の80～100モル%を占めることが好ましく、100%を占めることが特に好ましい。
- [0035] $\text{C}=\text{C}$ 不飽和結合を有する鎖状カーボネートとしては、メチルビニルカーボネート(MVC)、エチルビニルカーボネート(EVC)、ジビニルカーボネート(DVC)、アリルメチルカーボネート(AMC)、アリルエチルカーボネート(AEC)、ジアリルカーボネート(DAC)、アリルフェニルカーボネート(APC)などがあげられる。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。これらのうちでは、ガス発生量が特に少なくなる点で、特にDACやAPCが好ましい。
- [0036] 非水電解質は、特に高温で電池を保存する場合において、正極上での電解質の酸化分解を、より一層抑制する観点から、更に、 $\text{C}=\text{C}$ 不飽和結合を有する環状カーボネートを含むことができる。 $\text{C}=\text{C}$ 不飽和結合を有する環状カーボネートとしては、

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)、ジビニルエチレンカーボネート(DVEC)、フェニルエチレンカーボネート(PEC)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。これらのうちでは、ガス発生量が特に少なくなる点で、特にVECやPECが好ましい。

[0037] 特に、ガス発生量を顕著に抑制することが望まれる場合には、 $C=C$ 不飽和結合を有する鎖状カーボネートとして、ジフェニルカーボネート(DPC)を用いることが好ましい。ジフェニルカーボネートは、ガス発生量を抑制する効果が特に大きい。このようなジフェニルカーボネートの特異性は、フェニル基の電極への良好な吸着性に関連すると考えられる。

[0038] ジフェニルカーボネートは、他の $C=C$ 不飽和結合を有する鎖状カーボネートと同時に用いることもできる。ただし、ガス発生量を抑制する顕著な効果を得る観点からは、ジフェニルカーボネートが、 $C=C$ 不飽和結合を有する鎖状カーボネート全体の50～100モル%を占めることが好ましく、100%を占めることが更に好ましい。

[0039] 非水電解質がジフェニルカーボネートを含む場合には、正極上での電解質の酸化分解を、より一層抑制するために、 $C=C$ 不飽和結合を有する環状カーボネートを用いる必要はない。非水電解質がジフェニルカーボネートと $C=C$ 不飽和結合を有する環状カーボネートとを同時に含む場合でも、 $C=C$ 不飽和結合を有する環状カーボネートは少量であることが望ましく、ジフェニルエチレンカーボネート1モルに対して、等モル以下であることが望ましい。

[0040] 非水電解質は、更に、他の様々な非水溶媒、例えばサイクル特性を向上させる観点から、 $C=C$ 不飽和結合を有さない環状カーボネートや環状カルボン酸エステルを含むことができる。 $C=C$ 不飽和結合を有さない環状カーボネートには、例えば、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などを用いることができる。環状カルボン酸エステルには、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン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。

[0041] 他にも、 $C=C$ 不飽和結合を有さない鎖状カーボネート(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)、ジ

プロピルカーボネート(DPC)など)、鎖状カルボン酸エステル(例えばギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなど)、鎖状エーテル(例えば1, 2-ジメトキシエタン(DME)、1, 2-ジエトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)など)、環状エーテル(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など)を少量用いることもできる。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。

[0042] また、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドンなどを少量用いることもできる。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。

[0043] 非水電解質に含ませるC=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートの量は、オニウム化合物1モルに対して、0.01~0.5モル程度が好適であり、0.05~0.2モルが更に好適である。C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートの量が0.01モル未満になると、正極上での電解質成分の酸化分解を抑制する効果が小さくなり、0.5モルを超えると、かえってガス発生を抑制する効果が得られないことがある。

[0044] 非水電解質が、ジフェニルカーボネートを含まない場合、非水電解質に含ませるC=C不飽和結合を有する環状カーボネートの量は、オニウム化合物1モルに対して、0.005~0.3モル程度が好適であり、0.02~0.2モルが更に好適である。C=C不飽和結合を有する環状カーボネートの量が0.005モル未満でも問題ないが、正極上での電解質成分の酸化分解をより一層抑制する効果は得られなくなり、0.3モルを超えると、かえってガス発生を抑制する効果が得られないことがある。

[0045] 一方、非水電解質が、ジフェニルカーボネートを含む場合、C=C不飽和結合を有する環状カーボネートの量は、オニウム化合物1モルに対して、0.005~0.3モル程度であり、かつ、ジフェニルカーボネート1モルに対して、等モル以下であることが好適となる。

- [0046] 非水電解質が、オニウム化合物、C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートおよびC=C不飽和結合を有する環状カーボネートのいずれの範疇にも含まれない他の非水溶媒を含む場合、その量は、オニウム化合物1モルに対して、合計で6モル以下であることが望ましい。他の非水溶媒の量が多くなると、正極上での電解質成分の分解を抑制する効果や、非水電解質の粘度に、影響が生じる可能性があるからである。例えば、C=C不飽和結合を有さない環状カーボネートの量は、オニウム化合物1モルに対して、4モル以下が好適であり、環状カルボン酸エステル量は、オニウム化合物1モルに対して、4モル以下が好適であり、C=C不飽和結合を有さない鎖状カーボネートの量は、オニウム化合物1モルに対して、2モル以下が好適である。
- [0047] 非水電解質に含ませるリチウム塩は、特に限定されないが、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム等を挙げることができる。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。これらのうちでは、特に LiPF_6 や LiBF_4 を用いることが好ましい。
- [0048] 非水電解質におけるリチウム塩の濃度は、特に限定されないが、例えばオニウム化合物1モルに対し、0.05～1モルが好ましく、0.2～0.4モルが更に好ましい。
- [0049] 非水電解質は、室温(25℃)では液状であり、その粘度は2～100Pa・sであることが望ましく、2～10Pa・sであることが更に望ましい。本発明によれば、蒸気圧が低く、難燃性でありながら、上記範囲の粘度を有する非水電解質を得ることが可能である。
- [0050] 本発明の非水電解質二次電池は、非水電解質に特徴を有し、正極、負極、セパレータなどの構成要素については、特に限定はない。また、本発明の非水電解質二次電池の形態も限定されず、例えばコイン型電池、積層型の極板群を有する積層電池、スパイラル型の極板群を有する円筒型電池や角型電池などに適用できる。
- [0051] 次に、本発明の非水電解質二次電池の一例について、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。
- 正極と負極は、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。負極に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。正極と一端が接続されている正極リード2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、下部絶縁板で絶縁されており、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。

[0052] 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密閉されている。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密閉されている。

[0053] 正極は、例えば、アルミニウムやアルミニウム合金製の箔やラス加工もしくはエッチング処理された厚み $10\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ の正極集電体の片面または両面に、正極ペーストを塗着し、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。正極ペーストは、正極活物質と、結着剤と、導電剤と、必要に応じて増粘剤とを、分散媒に分散させて調製される。正極には活物質層を有さない無地部を設け、ここに正極リードが溶接される。

[0054] 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や、 LiFePO_4 などのリン酸化合物が使用される。なかでも Li_xCoO_2 、 Li_xMnO_2 、 Li_xNiO_2 、 LiCrO_2 、 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 、 LiVO_2 、 $\text{Li}_x\text{CoNi}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{CoM}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiM}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnM}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnM}_{1-y}\text{O}_2$ (ここで、 $\text{M}=\text{Na}$ 、 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、 $x=0\sim 1.2$ 、 $y=0\sim 0.9$ 、 $z=2.0\sim 2.3$)、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。

[0055] 正極ペーストに用いる結着剤、導電剤、必要に応じて添加できる増粘剤は、従来と

同様のものを用いることができる。

結着剤としては、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るものではないが、例えば、フッ素系結着剤、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、フッ素系結着剤としては、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く、これらはディスパージョンとして用いることができる。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 分散媒としては、結着剤が溶解可能なものが適切である。有機系結着剤を用いる場合は、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、水系結着剤を用いる場合は、水や温水が好ましい。

[0059] 正極活物質、結着剤、導電剤および必要に応じて加える増粘剤を分散媒に分散させて正極ペーストを作製する方法は、特に限定されるものではないが、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、正極ペーストの混練分散時に、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。

[0060] 正極ペーストは、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、正極集電体へ容易に塗着することができる。正極集電体に塗着された正極ペーストは、自然乾燥に近い乾燥を行うことが好ましいが、生産性を考慮すると、70℃～200℃の温度で10分間～5時間乾燥させるのが好ましい。

- [0061] 圧延は、ロールプレス機によって正極板が $130\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ の所定の厚みになるまで、線圧 $1000\sim 2000\text{kg/cm}$ で数回を行うか、線圧を変えて圧延するのが好ましい。
- [0062] 負極板は、例えば、普通の銅箔やラス加工もしくはエッチング処理された銅箔からなる厚み $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の負極集電体の片面または両面に、負極ペーストを塗着し、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。負極ペーストは、負極活物質と、結着剤と、必要に応じて導電剤と、増粘剤とを、分散媒に分散させて調製される。負極には活物質層を有さない無地部を設け、ここに負極リードが溶接される。
- [0063] 負極活物質としては、特に限定されるものではないが、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炭素材料を用いることが好ましい。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)を焼成することにより得られる炭素材料、コークスやピッチを焼成することにより得られる炭素材料、人造黒鉛、天然黒鉛、ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維等が好ましく、その形状としては、繊維状、球状、鱗片状、塊状のものを用いることができる。
- [0064] 結着剤、必要に応じて用いられる導電剤、増粘剤には、従来と同様のものを用いることができる。例えば、正極板と同様の結着剤、導電剤、増粘剤を用いることができる。
- [0065] セパレータとしては、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の高分子からなる微多孔フィルムが好ましく用いられる。また、これらの微多孔フィルムを重ね合わせた多層フィルムも用いられる。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り、厚みは $10\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ が好ましい。
- [0066] 次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は下記実施例に

限定されるものではない。

《実施例1》

(i) 非水電解質の調製

オニウム化合物には、N, N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム・テトラフルオロホウ酸塩(DEME・BF₄)を用いた。このホウ酸塩は、室温で、液体である。

リチウム塩には、LiPF₆を用いた。

C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートには、ジアリルカーボネート(DAC)を使用した。

LiPF₆、DACおよびDEME・BF₄を、モル比で、0.1/0.1/1になるよう秤量し、混合することで、室温で液状の均一な非水電解質を得た。

[0067] (ii) 正極の作製

LiCoO₂粉末85重量部と、導電剤であるアセチレンブラック10重量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン5重量部とからなる正極合剤を、脱水N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させて、正極ペーストを調製した。この正極ペーストを、アルミニウム箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して正極活物質層を形成し、正極シートを得た。

[0068] (iii) 負極の作製

人造黒鉛粉末75重量部と、導電剤であるアセチレンブラック20重量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン5重量部とからなる負極合剤を、脱水NMPに分散させて、負極ペーストを調製した。この負極ペーストを、銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して負極活物質層を形成し、負極シートを得た。

[0069] (iv) 参照電極の作製

ニッケルリードにニッケル製エキスパンドメタルの小片をスポット溶接し、エキスパンドメタル部分に、リチウム箔を圧着することで、参照電極を作製した。

[0070] (v) 試験電池の組み立て

正極シートおよび負極シートを、それぞれサイズ35mm×35mmの正極および負極に切り出し、それぞれをリード付きのアルミニウム板および銅板に超音波溶接した。

アルミニウム板に固定された正極活物質層と、銅板に固定された負極活物質層とを、ポリプロピレン製の不織布を間に介して対向させ、全体をテープで固定して極板群を構成した。得られた極板群を、アルミニウムラミネートシートからなる筒状ケースに収納し、参照電極を極板群と筒状ケースとの隙間に挿入した。その後、正極、負極および参照電極のリード部分を引き出して、筒状ケースの一方の開口部を溶着し、他方の開口部からは非水電解質を注液した。

[0071] 上記のように組み立てた試験電池を、10mmHgの雰囲気中で5秒間、脱気した後、注液側のケースの開口部を溶着により封止した。試験電池の設計容量は35mAhとした。

[0072] 《比較例1》

DACを非水電解質に含めないこと以外、実施例1と同様にして、試験電池を組み立てた。

[0073] [評価1]

実施例1および比較例1の試験電池に関し、それぞれ0.35mAの定電流で充電を開始し、正極の電位変化を測定した。図2は、実施例1の試験電池における正極の電位変化をプロットした曲線Aと、比較例1の試験電池における正極の電位変化をプロットした曲線Bを示している。

[0074] 曲線Bに見られるように、比較例1の試験電池では、充電時間が15時間を経過した時点から、電位が急上昇したため、充電装置の設定により、充電が中断された。一方、DACを含む非水電解質を使用した実施例1の試験電池では、曲線Aに見られるように、充電時の分極が小さく、また、正極電位の急上昇も起こらなかった。これは、DACの混合により非水電解質の粘度が低下し、内部抵抗が小さくなるとともに、DACの酸化重合が正極上で進行してガス発生が抑制されているためと推察される。

[0075] 《実施例2》

リチウム箔の参照電極を挿入しなかったこと以外、実施例1と同様に、試験電池を組み立てた。

[0076] 《比較例2A》

DACの代わりに、C=C不飽和結合を有さない鎖状カーボネートであるジメチルカ

一ボネート(DMC)を用いたこと以外、実施例2と同様にして、試験電池を組み立てた。ここで用いた非水電解質の組成は、モル比で、 $\text{LiPF}_6/\text{DMC}/\text{DEME}\cdot\text{BF}_4 = 0.1/0.1/1$ とした。

[0077] 《比較例2B》

DACを非水電解質に含めないこと以外、実施例2と同様にして、試験電池を組み立てた。ここで用いた非水電解質の組成は、モル比で、 $\text{LiPF}_6/\text{DEME}\cdot\text{BF}_4 = 0.1/1$ とした。

[0078] [評価2]

実施例2、比較例2Aおよび比較例2Bの試験電池に関し、20℃で、0.35mAの定電流で充電を行った。電池電圧が4.2Vに達した後、1週間、20℃で4.2Vを保持した。

[0079] 以上のように、高電圧状態で保存した後、各電池内で発生したガス量を測定し、さらに、ガスの組成分析を行った。結果を表1に示す。

[0080] [表1]

	電池内で発生したガス量 (単位: mL)		
	実施例 2	比較例 2 A	比較例 2 B
CO_2	—	0.089	0.004
C_2H_4	0.022	0.024	0.067
C_2H_6	0.009	0.015	0.023
合計	0.031	0.128	0.094

[0081] 表1より、実施例2の試験電池では、 CO_2 、 C_2H_4 および C_2H_6 の発生が抑制されていることがわかる。これは、非水電解質に混合したDACが、充電初期に正極表面で酸化重合して、皮膜を形成するため、他の電解質成分(例えば $\text{DEME}\cdot\text{BF}_4$)の酸化分解が抑制されたためと考えられる。

[0082] 一方、比較例2Aの試験電池の場合、ジメチルカーボネートが負極表面で形成した皮膜が、高電圧状態で保存中に非水電解質に溶解し、正極で酸化されたため、 CO_2 の発生量が多くなっている。また、比較例2Bの試験電池の場合、 $\text{DEME}\cdot\text{BF}_4$ が正極上で、酸化分解を受けたため、 C_2H_4 や C_2H_6 の発生が多くなったと考えられる。なお、DEMEは負極上では還元されにくい。よって、DEMEは、正極上で酸化分解され

たものと推察される。

[0083] 《実施例3》

(i) 非水電解質の調製

オニウム化合物として、下記を用いた。

DEME $\cdot$ BF₄: N, N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム・テトラフルオロホウ酸塩

TEMA $\cdot$ BF₄: N, N, N-トリエチル-N-メチルアンモニウム・テトラフルオロホウ酸塩

P14 $\cdot$ BF₄: N-ブチル-N-メチルピロリジニウム・テトラフルオロホウ酸塩

PP13 $\cdot$ BF₄: N-プロピル-N-メチルピペリジニウム・テトラフルオロホウ酸塩

TBS $\cdot$ BF₄: トリブチルスルホニウム・テトラフルオロホウ酸塩

TBP $\cdot$ BF₄: テトラブチルホスホニウム・テトラフルオロホウ酸塩

[0084] 上記のいずれかのオニウム塩を用い、C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートにDACを用い、リチウム塩にLiBF₄を用い、更にC=C不飽和結合を有さない環状カーボネートとしてエチレンカーボネート(EC)を添加して、組成が、モル比で、LiBF₄/EC/DAC/オニウム塩=0.2/3.9/0.1/1の非水電解質をそれぞれ調製した。

[0085] (ii) 試験電池の組み立て

上記非水電解質を用い、負極として、厚さ300 μ mのリチウム箔を用い、リチウム箔からなる参照電極を用いなかったこと以外、実施例1と同様にして、試験電池を組み立てた。

[0086] 《比較例3》

DACを非水電解質に含めず、非水電解質の組成を、モル比で、LiBF₄/EC/DEME $\cdot$ BF₄=0.2/4/1としたこと以外、実施例3と同様にして、試験電池を組み立てた。

[0087] [評価3]

実施例3および比較例3の試験電池に関し、60℃で、0.35mAの定電流で充電を行った。電池電圧が4.3Vに達した後、1週間、60℃で4.3Vを保持した。

[0088] 以上のように、高電圧状態で保存した後、各電池内で発生したガス量を測定し、さらに、ガスの組成分析を行った。結果を表2に示す。

[0089] [表2]

		電池内で発生したガス量（単位：mL）			
		CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	合計
実施例 3	DEME・BF ₄	0.15	0.03	0.07	0.25
	TEMA・BF ₄	0.13	0.01	0.06	0.20
	P14・BF ₄	0.18	0.02	0.02	0.22
	PP13・BF ₄	0.19	0.01	0.02	0.22
	TBS・BF ₄	0.29	0.02	0.03	0.34
	TBP・BF ₄	0.34	0.02	0.05	0.41
比較例 3	DEME・BF ₄	0.26	0.06	0.19	0.51

[0090] 表2より、DACを非水電解質に含めることにより、電池内でのガス発生量を抑制できることがわかる。さらに、オニウム塩には、スルホニウム塩やホスホニウム塩よりも、鎖状4級アンモニウム塩、ピロリジニウム塩もしくはピペリジニウム塩を用いる方が、ガス発生量を抑制する効果が大きいことがわかる。

[0091] 《実施例4》

LiBF₄と、DACと、DEME・BF₄とを、表3に示す組成(モル比)で混合し、それぞれ非水電解質を調製した。得られた非水電解質を用いたこと以外、実施例2と同様に、それぞれ試験電池を組み立てた。

[0092] [評価4]

実施例4の試験電池に関し、20℃で、0.35mAの定電流で充電を行った。電池電圧が4.2Vに達した後、1週間、20℃で4.2Vを保持した。

[0093] 以上のように、高電圧状態で保存した後、各電池内で発生したガス量を測定し、さらに、ガスの組成分析を行った。結果を表3に示す。

[0094] [表3]

組成	電池内で発生したガス量（単位：mL）			
LiBF ₄ /DAC/DEME・BF ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	合計
0.1 / 0 / 1	—	0.067	0.023	0.090
0.1 / 0.01/ 1	—	0.029	0.011	0.040
0.1 / 0.05/ 1	—	0.024	0.011	0.035
0.1 / 0.1 / 1	—	0.022	0.009	0.031
0.1 / 0.2 / 1	0.003	0.023	0.010	0.036
0.1 / 0.5 / 1	0.008	0.024	0.010	0.042
0.1 / 1 / 1	0.036	0.026	0.013	0.075

[0095] 表3より、非水電解質に含まれるDACの混合比率によって、ガス発生量が変わることがわかる。非水電解質に混合するC=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートの量は、オニウム化合物1モルに対して、0.01～0.5モル程度が好適である。

[0096] 《実施例5》

(i) 非水電解質の調製

C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートとして、下記を用いた。

MVC:メチルビニルカーボネート

EVC:エチルビニルカーボネート

DVC:ジビニルカーボネート

AMC:アリルメチルカーボネート

AEC:アリルエチルカーボネート

DAC:ジアリルカーボネート

APC:アリルフェニルカーボネート

DPC:ジフェニルカーボネート

[0097] 上記のいずれかのC=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートを用い、オニウム化合物にN-メチル-N-ブチル-ピロリジニウム・ビス[トリフルオロメタンスルホニル]イミド(P14・TFSI)を用い、リチウム塩に LiBF_4 を用い、組成が、モル比で、 $\text{LiBF}_4/\text{C}=\text{C}$ 不飽和結合を有する鎖状カーボネート/P14・TFSI=0.1/0.05/1の非水電解質をそれぞれ調製した。

[0098] (ii) 試験電池の組み立て

上記非水電解質を用いたこと以外、実施例2と同様にして、試験電池を組み立てた

。

[0099] 《比較例5》

C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートを非水電解質に含めず、非水電解質の組成を、モル比で、 $\text{LiBF}_4/\text{P14}\cdot\text{TFSI}=0.1/1$ としたこと以外、実施例5と同様にして、試験電池を組み立てた。

[0100] [評価5]

実施例5および比較例5の試験電池に関し、20℃で、0.35mAの定電流で充電を行った。電池電圧が4.2Vに達した後、1週間、20℃で4.2Vを保持した。

[0101] 以上のように、高電圧状態で保存した後、各電池内で発生したガス量を測定し、さらに、ガスの組成分析を行った。結果を表4に示す。

[0102] [表4]

		電池内で発生したガス量（単位：mL）			
		CO_2	C_2H_4	C_2H_6	合計
実施例 5	MVC	—	0.026	0.014	0.040
	EVC	0.005	0.026	0.012	0.043
	DVC	—	0.018	0.009	0.027
	AMC	—	0.023	0.010	0.033
	AEC	0.004	0.021	0.007	0.032
	DAC	—	0.015	0.006	0.021
	APC	—	0.011	0.004	0.015
	DPC	—	0.010	0.004	0.014
比較例 5	なし	—	0.044	0.018	0.062

[0103] 表4より、非水電解質に、様々なC=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートを混合した試験電池でも、4.2Vの定電圧で保持した場合に、ガス発生が抑制されることがわかる。

また、C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートの中でも、特に、DPCによるガス発生を抑制する効果が優れることがわかる。

[0104] 《実施例6A》

(i) 非水電解質の調製

非水電解質に、更に、C=C不飽和結合を有する環状カーボネートを混合した。C=C不飽和結合を有する環状カーボネートには、下記を用いた。

VC:ビニレンカーボネート

VEC:ビニルエチレンカーボネート

DVEC:ジビニルエチレンカーボネート

PEC:フェニルエチレンカーボネート

DPEC:ジフェニルエチレンカーボネート

[0105] オニウム化合物として、N, N, N-トリエチル-N-メチル-アンモニウム・ビス[トリフルオロメタンスルホニル]イミド (TEMA・TFSI) を用い、C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートにDACを用い、リチウム塩に LiBF_4 を用い、更にC=C不飽和結合を有さない環状カーボネートとしてエチレンカーボネート(EC)を添加して、組成が、モル比で、 $\text{LiBF}_4/\text{EC}/\text{DAC}/\text{C}=\text{C}$ 不飽和結合を有する環状カーボネート/TEMA・TFSI=0.4/3.8/0.1/0.1/1の非水電解質をそれぞれ調製した。

[0106] (ii) 試験電池の組み立て

上記非水電解質を用いたこと以外、実施例3と同様にして、試験電池を組み立てた。

[0107] 《実施例6B》

C=C不飽和結合を有する環状カーボネートを非水電解質に含めず、非水電解質の組成を、モル比で、 $\text{LiBF}_4/\text{EC}/\text{DAC}/\text{TEMA} \cdot \text{TFSI}=0.4/3.9/0.1/1$ としたこと以外、実施例6Aと同様にして、試験電池を組み立てた。

[0108] 《比較例6》

C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートを非水電解質に含めず、非水電解質の組成を、モル比で、 $\text{LiBF}_4/\text{EC}/\text{C}=\text{C}$ 不飽和結合を有する環状カーボネート/TEMA・TFSI=0.4/3.9/0.1/1としたこと以外、実施例6Aと同様にして、試験電池を組み立てた。

[0109] [評価6]

実施例6A、実施例6Bおよび比較例6の試験電池に関し、20℃で、0.35mAの定電流で充電を行った。電池電圧が4.3Vに達した後、各電池を、開回路状態で、85℃で、3日間、保存した。

[0110] 以上のように、高電圧状態で高温で保存した後、各電池内で発生したガス量を測

定し、さらに、ガスの組成分析を行った。結果を表5に示す。

[0111] [表5]

	鎖状	環状	電池内で発生したガス (単位 : mL)				
			H ₂	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	合計
実施例 6 A	DAC	VC	0.01	0.28	0.01	0.03	0.33
	DAC	VEC	0.03	0.11	0.02	0.04	0.20
	DAC	DVEC	—	0.08	0.01	0.03	0.12
	DAC	PEC	0.06	0.13	0.01	0.03	0.23
	DAC	DPEC	0.05	0.09	0.01	0.01	0.16
実施例 6 B	DAC	—	0.08	0.16	0.03	0.08	0.35
比較例 6	—	VC	0.01	0.47	0.07	0.05	0.61
	—	VEC	0.01	0.19	0.04	0.08	0.32
	—	DVEC	—	0.14	0.03	0.07	0.24
	—	PEC	0.02	0.20	0.02	0.06	0.30
	—	DPEC	0.02	0.17	0.02	0.05	0.26

[0112] 表5より、非水電解質に、C=C不飽和結合を有する環状カーボネートを更に混合することにより、高温保存時に電池内でのガス発生量を抑制する効果が高まることがわかる。C=C不飽和結合を有する環状カーボネートの中でも、特にVEC、DVEC、PECおよびDPECが好適な結果を示している。

[0113] また、C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートと、C=C不飽和結合を有する環状カーボネートとを併用する場合、C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネート単独の場合に比べ、電池内での水素ガスの発生を抑制する効果が大きいことがわかる。

[0114] さらに、C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートと、C=C不飽和結合を有する環状カーボネートとを併用する場合、C=C不飽和結合を有する環状カーボネート単独の場合に比べ、電池内でのCO₂、C₂H₄およびC₂H₆の発生を抑制する効果が大きいことがわかる。

[0115] 《実施例7》

LiBF₄と、ECと、DACと、VECと、TEMA・TFSIとを、表6に示す組成(モル比)で混合し、それぞれ非水電解質を調製した。得られた非水電解質を用いたこと以外、実施例3と同様に、それぞれ試験電池を組み立てた。

[0116] [評価7]

実施例7の試験電池に関し、20℃で、0.35mAの定電流で充電を行った。電池電圧が4.3Vに達した後、各電池を、開回路状態で、85℃で、3日間、保存した。

[0117] 以上のように、高電圧状態で高温で保存した後、各電池内で発生したガス量を測定し、さらに、ガスの組成分析を行った。結果を表6に示す。

[0118] [表6]

組成 LiBF ₄ /EC/DAC/VEC/TEMA・TFSI	電池内で発生したガス (単位: mL)				
	H ₂	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	合計
0.4 / 3.8 / 0.1 / 0 / 1	0.088	0.274	0.033	0.091	0.486
0.4 / 3.8 / 0.1 / 0.005 / 1	0.035	0.134	0.026	0.053	0.248
0.4 / 3.8 / 0.1 / 0.01 / 1	0.032	0.122	0.023	0.046	0.223
0.4 / 3.8 / 0.1 / 0.02 / 1	0.030	0.115	0.020	0.042	0.207
0.4 / 3.8 / 0.1 / 0.05 / 1	0.031	0.110	0.017	0.037	0.195
0.4 / 3.8 / 0.1 / 0.1 / 1	0.030	0.111	0.016	0.038	0.195
0.4 / 3.8 / 0.1 / 0.2 / 1	0.030	0.116	0.019	0.043	0.208
0.4 / 3.8 / 0.1 / 0.3 / 1	0.028	0.123	0.021	0.055	0.227
0.4 / 3.8 / 0.1 / 0.5 / 1	0.029	0.162	0.036	0.072	0.299

[0119] 表6より、非水電解質に含まれるC=C不飽和結合を有する環状カーボネートの混合比率によって、ガス発生量が変化することがわかる。非水電解質に混合するC=C不飽和結合を有する環状カーボネートの量は、オニウム化合物1モルに対して、0.05～0.3モル程度が好適である。

[0120] 《実施例8A》

(i) 非水電解質の調製

非水電解質に、様々なC=C不飽和結合を有さない環状カーボネートまたは環状カルボン酸エステルを混合した。C=C不飽和結合を有さない環状カーボネートおよび環状カルボン酸エステルには、下記を用いた。

EC:エチレンカーボネート

PC:プロピレンカーボネート

BC:ブチレンカーボネート

GBL:γ-ブチロラクトン

[0121] オニウム化合物として、P14・TFSIを用い、C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートにDACを用い、C=C不飽和結合を有する環状カーボネートにVECを用い、

リチウム塩に LiBF_4 を用い、組成が、モル比で、 $\text{LiBF}_4/\text{C}=\text{C}$ 不飽和結合を有さない環状カーボネートまたは環状カルボン酸エステル/DAC/VEC/P14・TFSI＝0.1/0または0.1/0.1/0.1/1の非水電解質をそれぞれ調製した。

[0122] (ii) 試験電池の組み立て

上記非水電解質を用いたこと以外、実施例3と同様にして、試験電池を組み立てた。

[0123] 《実施例8B》

VECを非水電解質に含めないこと以外、実施例8Aと同様にして、試験電池を組み立てた。

[0124] 《比較例8A》

DACを非水電解質に含めないこと以外、実施例8Aと同様にして、試験電池を組み立てた。

[0125] 《比較例8B》

DACおよびVECの両方を非水電解質に含めないこと以外、実施例8Aと同様にして、試験電池を組み立てた。

[0126] [評価8]

実施例8A、実施例8B、比較例8Aおよび比較例8Bの試験電池に関し、20℃で、0.35mAの定電流で、上限電圧を4.3V、下限電圧を3.0Vに設定して、充放電を行った。そして、式(1)および(2)に基づいて、各電池のサイクル劣化率を計算した。結果を表7に示す。

式(1): サイクル劣化率(%) = $A \times 100 / (9 \times 1 \text{ サイクル目の放電容量})$

式(2): $A = (1 \text{ サイクル目の放電容量}) - (10 \text{ サイクル目の放電容量})$

[0127] [表7]

	サイクル劣化率 (単位: %)			
	実施例 8 A	実施例 8 B	比較例 8 A	比較例 8 B
E C	1.3	1.5	1.8	3.1
P C	1.5	1.7	2.1	3.5
B C	1.6	1.9	2.3	3.8
G B L	1.4	1.6	2.1	3.7
—	2.7	3.0	3.9	6.4

[0128] 表7より、オニウム化合物とC=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートを含む非水電解質に、更に、C=C不飽和結合を有さない環状カーボネートや環状カルボン酸エステルを混合することで、サイクル劣化率が低減されることがわかる。なお、C=C不飽和結合を有さない環状カーボネートや環状カルボン酸エステルを添加することで、リチウム塩の解離が進み、電解質のイオン伝導度は向上する。よって、サイクルを繰り返しても、電池内のイオン分布は、良好に維持され、サイクル劣化率が低減されることが考えられる。

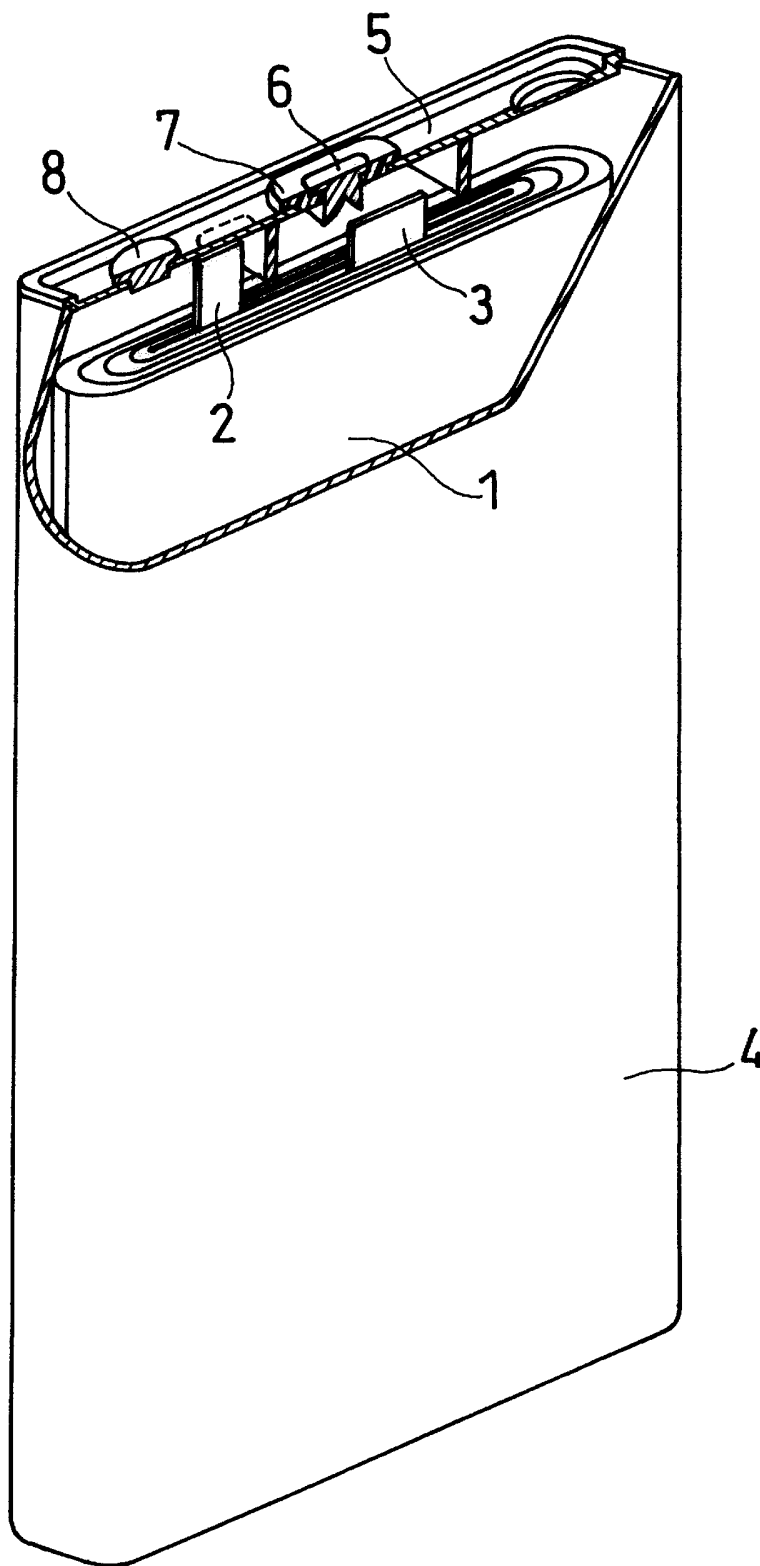
産業上の利用可能性

[0129] 本発明の非水電解質二次電池は、優れた難燃性を有する常温溶融塩を主体とする非水電解質を用いており、かつ、非水電解質の分解が高度に抑制されていることから、高度な信頼性が要求される民生用電子機器、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。

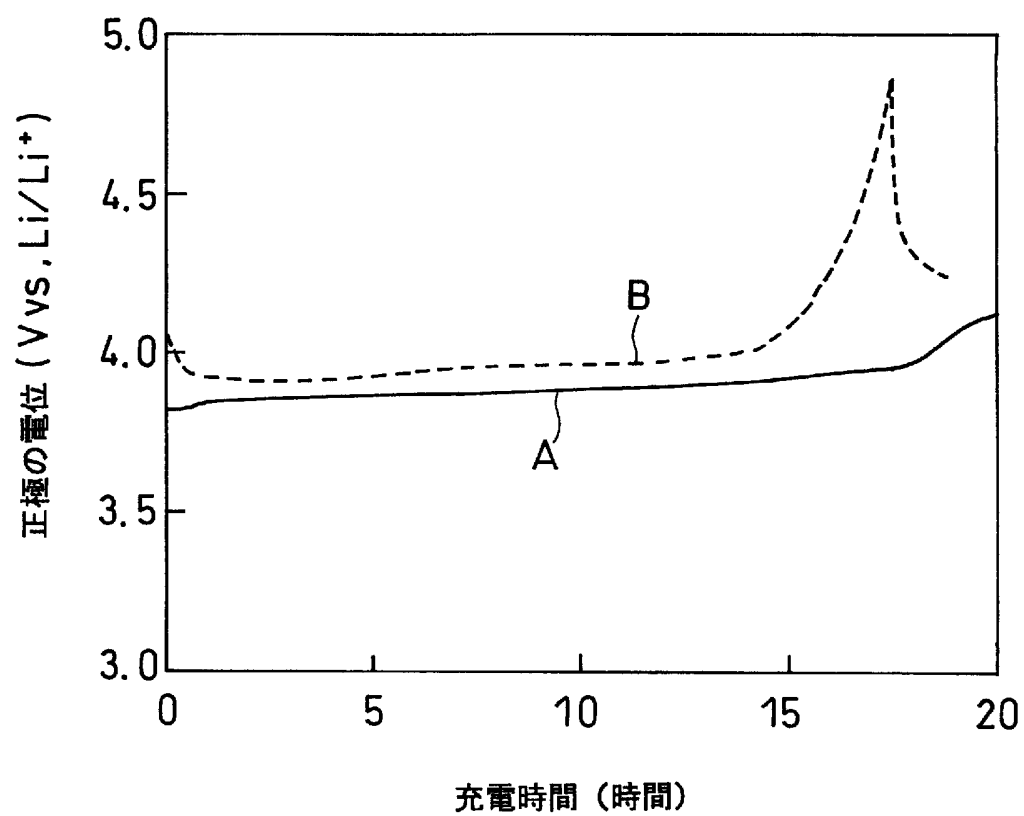
請求の範囲

- [1] 正極と、負極と、非水電解質とを具備し、
前記非水電解質は、オニウム化合物と、リチウム塩と、 $C=C$ 不飽和結合を有する鎖状カーボネートとを含む、非水電解質二次電池。
- [2] 前記オニウム化合物が、鎖状4級アンモニウム化合物、ピロリジニウム化合物およびピペリジニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1記載の非水電解質二次電池。
- [3] $C=C$ 不飽和結合を有する鎖状カーボネートが、ジアリルカーボネートおよびアリルフエニルカーボネートからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1記載の非水電解質二次電池。
- [4] $C=C$ 不飽和結合を有する鎖状カーボネートが、ジフェニルカーボネートである、請求項1記載の非水電解質二次電池。
- [5] 前記非水電解質が、更に、 $C=C$ 不飽和結合を有する環状カーボネートを含む、請求項1記載の非水電解質二次電池。
- [6] 前記 $C=C$ 不飽和結合を有する環状カーボネートが、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネートおよびジフェニルエチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項5記載の非水電解質二次電池。
- [7] 前記非水電解質が、更に、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および γ -ブチロラクトンからなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1記載の非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/40 (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)

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.
X Y	JP 2002-373704 A (Yuasa Corp.), 26 December, 2002 (26.12.02), Claim 1; Par. Nos. [0015], [0018] to [0020], [0022], [0023] (Family: none)	1, 2, 4-6 2, 3, 5-7
X Y	JP 2004-71245 A (Yuasa Corp.), 04 March, 2004 (04.03.04), Claim 1; Par. Nos. [0013], [0017] to [0019], [0029] (Family: none)	1, 2, 4, 7 2, 3, 5-7
X Y	JP 11-329497 A (Hitachi, Ltd.), 30 November, 1999 (30.11.99), Claims 2, 4, 6; Par. No. [0022] & US 006475680 B1 & EP 000944126 A1	1, 2, 4, 7 7

☒ 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
18 November, 2005 (18.11.05)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/JP2005/015653

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 2004-227909 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 12 August, 2004 (12.08.04), Par. Nos. [0033] to [0035], [0049] to [0053], [0076], [0077] (Family: none)	2
Y	WO 2002/076924 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 03 October, 2002 (03.10.02), Page 5, lines 21 to 22; page 9, line 17 to page 10, line 4; chemical formulas 5, 6 & US 2004/0094741 A1 & EP 001380569 A1 & CA 2441981 A1	2
Y	JP 2001-229967 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 24 August, 2001 (24.08.01), Par. Nos. [0001], [0029], [0030] (Family: none)	3
Y	JP 2002-352851 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 December, 2002 (06.12.02), Claim 1; Par. Nos. [0013], [0019], [0023] (Family: none)	5, 6
A	JP 2003-119339 A (KANEKA Corp.), 23 April, 2003 (23.04.03), Full text & US 2004/0249026 A1 & EP 001447422 A1 & WO 2003/033569 A1	3

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)			
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)			
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	
X Y	JP 2002-373704 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2002.12.26, 【請求項1】、段落【0015】、【0018】 - 【0020】、【0022】、【0023】 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6 2, 3, 5-7	
X Y	JP 2004-71245 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2 004.03.04, 【請求項1】、段落【0013】、【0017】- 【0019】、【0029】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 7 2, 3, 5-7	
X	JP 11-329497 A (株式会社日立製作所) 1999.11.3	1, 2, 4, 7	
☒ 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 18.11.2005		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/J P) 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
Y	0, 【請求項2】、【請求項4】、【請求項6】、段落【0022】 & US 006475680 B1 & EP 000944126 A1	7
Y	JP 2004-227909 A (株式会社日本触媒) 2004.08.12, 段落【0033】-【0035】、【0049】-【0053】、【0076】、【0077】 (ファミリーなし)	2
Y	WO 2002/076924 A (日清紡績株式会社) 2002.10.03, 第5頁第21行目~第22行目、第9頁第17行目~第10頁第4行目、式5、式6 & US 2004/0094741 A1 & EP 001380569 A1 & CA 2441981 A1	2
Y	JP 2001-229967 A (三井化学株式会社) 2001.08.24, 【0001】、【0029】、【0030】 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2002-352851 A (三菱化学株式会社) 2002.12.06, 【請求項1】、【0013】、【0019】、【0023】 (ファミリーなし)	5,6
A	JP 2003-119339 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003.04.23, 全文 & US 2004/0249026 A1 & EP 001447422 A1 & WO 2003/033569 A1	3