

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5348090号
(P5348090)

(45) 発行日 平成25年11月20日 (2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月30日 (2013.8.30)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 10/0567 (2010.01)

H O 1 M 10/0567

H O 1 M 10/0569 (2010.01)

H O 1 M 10/0569

H O 1 M 10/0568 (2010.01)

H O 1 M 10/0568

H O 1 M 10/0525 (2010.01)

H O 1 M 10/0525

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2010-180792 (P2010-180792)
 (22) 出願日 平成22年8月12日 (2010.8.12)
 (62) 分割の表示 特願2002-520346 (P2002-520346)
 の分割
 原出願日 平成13年8月13日 (2001.8.13)
 (65) 公開番号 特開2011-9230 (P2011-9230A)
 (43) 公開日 平成23年1月13日 (2011.1.13)
 審査請求日 平成22年9月13日 (2010.9.13)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-244131 (P2000-244131)
 (32) 優先日 平成12年8月11日 (2000.8.11)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000206
 宇部興産株式会社
 山口県宇部市大字小串1978番地の96
 (74) 代理人 100074675
 弁理士 柳川 泰男
 (72) 発明者 浜本 俊一
 山口県宇部市大字小串1978番地の10
 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内
 (72) 発明者 安部 浩司
 山口県宇部市大字小串1978番地の10
 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内
 (72) 発明者 牛越 由浩
 山口県宇部市大字小串1978番地の10
 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

最終頁に続く

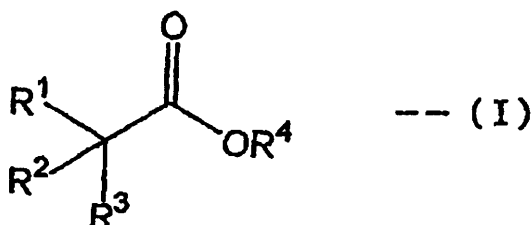
(54) 【発明の名称】 非水電解液およびリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

環状カーボネートを含む非水溶媒中に電解質塩としてフッ素原子を含有するリチウム塩が溶解されてなる非水電解液であって、該非水溶媒がさらに下記一般式 (I) :

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立して、メチル基もしくはエチル基を示す) で表される第3級カルボン酸エステルを0.5~40重量%の量にて含有することを特徴とするリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 2】

電解質塩が、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ および $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ からなる群より選ばれる塩である請求項1に記載の非水電解液。

【請求項 3】

非水溶媒中の環状カーボネートの含有量が 10 ~ 80 重量 % の範囲にある請求項 1 に記載の非水電解液。

【請求項 4】

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、ブチレンカーボネートおよびビニレンカーボネートからなる群より選ばれる化合物である請求項 1 に記載の非水電解液。

【請求項 5】

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、ブチレンカーボネートおよびビニレンカーボネートからなる群より選ばれる化合物の二種類以上の組合わせからなる請求項 1 に記載の非水電解液。

10

【請求項 6】

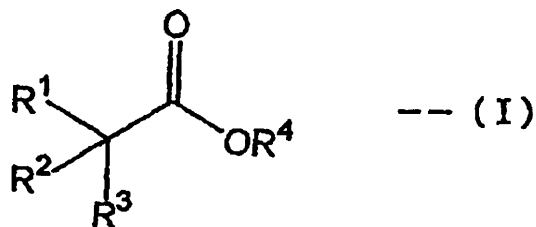
非水溶媒中にさらに鎖状カーボネートが 80 重量 % 以内の量で含まれている請求項 1 に記載の非水電解液。

【請求項 7】

リチウム複合酸化物を含む材料からなる正極、炭素を含む材料からなる負極、セパレータ、および非水溶媒に電解質塩が溶解されてなる非水電解液を備えたりチウム二次電池において、該電解質塩がフッ素原子を有するリチウム塩であり、該非水溶媒が環状カーボネートを含み、かつ該非水溶媒中に下記一般式 (I) :

【化 2】

20



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立して、メチル基もしくはエチル基を示す)で表される第 3 級カルボン酸エステルを 0.5 ~ 40 重量 % の量にて含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池に、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などについて優れた電池特性を与える非水電解液、及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウム二次電池は、小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液、セパレータ、および負極から構成されている。特に、 LiCoO_2 などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料またはリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の電解液としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) などの環状カーボネート類が好適に使用されている。

40

【0003】

このような状況で、特許文献 1 において、電解液として、一般的な非水溶媒 (例、EC、PC) に、三フッ化酢酸メチル (MTFA) あるいはピバリン酸メチル (MPA) などの第 3 級カルボン酸エステル系の非水溶媒を組合せて使用することにより、4 V を越える電圧範囲でも安定で、0 以下の温度領域における導電性が高く、かつ、リチウムとの反応性が低く、充放電サイクル寿命の長いリチウム二次電池用電解液としたものが提案されている。

50

特許文献 1 には、負極としてグラッシーカーボンを用い、非水溶媒として、P C と M T F A との混合溶媒、E C と M T F A との混合溶媒、あるいは P C と M P A との混合溶媒を用いた具体例が記載されている。

【 0 0 0 4 】

しかし、本発明者の研究によると、これらの混合溶媒を非水溶媒として用い、負極として、一般的な負極材料である天然黒鉛や人造黒鉛などの炭素材料、特に高結晶化した天然黒鉛や人造黒鉛などの炭素材料を用いたリチウム二次電池の場合には、電解液が、負極で分解して不可逆容量が増大したり、場合によっては炭素材料の剥離の発生がみられることが判明した。この不可逆容量の増大や炭素材料の剥離は、電解液中の溶媒が充電時に分解することにより発生し、炭素材料と電解液との界面における溶媒の電気化学的還元起因するものである。特に、融点が低く、誘電率の高い P C (プロピレンカーボネート) は、低温でも高い電気伝導性を有するが、黒鉛負極を用いる場合には P C の分解が発生して、リチウム二次電池用には使用できないという問題点があることが判明した。また、E C (エチレンカーボネート) の場合でも、充放電を繰り返す間に一부분解が発生して、電池性能の低下が生じることも判明した。また、ピバリン酸メチルは、沸点が 1 0 1 であるために、非水溶媒中のピバリン酸メチルの含有量が 5 0 重量 % 程度以上となると、高温時には、電池が膨れたり、電池性能が低下することがあることも判明した。

10

【 0 0 0 5 】

また、上記の特許文献 1 で具体的に記載されている L i C l O ₄ を電解液中の電解質塩として用いた場合には、高温での電池作動において分解してガス発生したり、2 0 以上

20

【 0 0 0 6 】

一方、特許文献 2 には、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、酪酸メチルなどの化合物を含む非水電解液を用いた、低温での使用が可能なりチウム電池が提案されている。しかしながら、特許文献 2 で提案された非水電池においては、低温特性が良いという特徴は有しているものの、負極として例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池の場合、リチウム金属が負極上で電析するために、電解液中で酢酸エチル、プロピオン酸メチル、酪酸メチルなどのように、カルボニル基に隣接する炭素原子に水素原子が結合した構造を有するカルボン酸エステルは、リチウム金属と反応してガスを発生したり、サイクル特性や保存特性の低下が生じる問題点を有する。また、プロピオン酸メチルでは沸点が 7 9 であるために、非水溶媒中の含有量が 2 0 重量 % 以上となると高温時には、電池が膨れたり、電池性能が低下することがある。

30

【 0 0 0 7 】

さらに、特許文献 3 には、デカン酸メチルや酢酸ドデシルなどの化合物を含む非水電解液を用いた非水電池が、セパレータに対する非水電解液の含浸性に優れ、電池容量および電池電圧が大きく、性能にバラツキが無い旨記載されている。しかしながら、特許文献 3 に記載されている非水電池は、含浸性に優れ、電池容量および電池電圧が大きい特徴は有しているものの、負極として、例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池の場合、電解液が負極で分解して不可逆容量が増大したり、場合によっては炭素材料の剥離が起こることがある。この不可逆容量の増大や炭素材料の剥離は、電解液中の溶媒が充電時に分解することにより起こるものであり、炭素材料と電解液との界面における溶媒の電気化学的還元起因するものである。特に、デカン酸メチルや酢酸ドデシルなどのようにカルボニル基に隣接する炭素原子が水素原子が結合した構造を有するカルボン酸エステルの場合、低温においても高い電気伝導性を示すが、黒鉛負極を用いる場合には、充放電を繰り返す間に一部カルボン酸エステルの分解が起こって、サイクル特性の低下を生じる問題点を有する。

40

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開平 7 - 3 7 6 1 3 号公報

50

【特許文献2】特開平12-182670号公報

【特許文献3】特開平9-27328号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、前記のような、従来知られているリチウム二次電池用電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れた、高温使用時における電池の膨れを抑制することができるリチウム二次電池、およびリチウム二次電池に好適に用いられる非水電解液を提供することを目的とする。

10

【0010】

本発明者の研究により、リチウム二次電池用非水電解液の非水溶媒として、前記の特許文献1に記載されているような第3級カルボン酸エステルを、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネートなどの環状カーボネートと組合せて用いる場合には、電解質塩として、フッ素原子を有するリチウム塩を用いることが好ましく、かつ該第3級カルボン酸エステルは、比較的少量にて用いることが好ましいことが判明した。

【課題を解決するための手段】

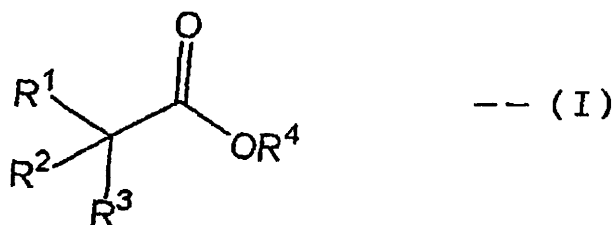
【0012】

従って、本発明は、リチウム複合酸化物を含む材料からなる正極、炭素を含む材料からなる負極、セパレータ、および非水溶媒に電解質塩が溶解されてなる非水電解液を備えたリチウム二次電池において、該電解質塩がフッ素原子を有するリチウム塩であり、該非水溶媒が環状カーボネートを含み、かつ該非水溶媒中に下記一般式(I)：

20

【0013】

【化1】



30

【0014】

(式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立して、メチル基、エチル基、フッ素原子、もしくは塩素原子を示し、そして R^4 は、メチル基またはエチル基を示す)で表される第3級カルボン酸エステルが0.5～40重量%の量にて含有されていることを特徴とするリチウム二次電池にある。

【0016】

本発明はさらに、環状カーボネートを含む非水溶媒中に電解質塩としてフッ素原子を含有するリチウム塩が溶解されてなる非水電解液であって、該非水溶媒がさらに上記一般式(I)(式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立して、メチル基、エチル基、フッ素原子、もしくは塩素原子を示し、そして R^4 は、メチル基またはエチル基を示す)で表される第3級カルボン酸エステルが0.5～40重量%の量にて含有することを特徴とするリチウム二次電池用非水電解液にもある。

40

【発明を実施するための形態】

【0018】

非水溶媒に電解質塩が溶解されている電解液に導入される前記一般式(I)で表される第3級カルボン酸エステルにおいて、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、それぞれ独立に、メチル基またはエチル基であることが好ましい。 R^4 は、メチル基またはエチル基であることが好ましい。

【0019】

50

一般式(Ⅰ)の第3級カルボン酸エステルの具体例としては、例えば、ピバリン酸メチル〔 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ メチル基〕、ピバリン酸エチル〔 $R^1 = R^2 = R^3 =$ メチル基、 $R^4 =$ エチル基〕、2,2-ジメチルブタン酸メチル〔 $R^1 = R^2 = R^4 =$ メチル基、 $R^3 =$ エチル基〕、2-エチル-2-メチルブタン酸メチル〔 $R^1 = R^4 =$ メチル基、 $R^2 = R^3 =$ エチル基〕、2,2-ジエチルブタン酸メチル〔 $R^1 = R^2 = R^3 =$ エチル基、 $R^4 =$ メチル基〕などが挙げられる。但し、本発明で用いられる第3級カルボン酸エステルは、前記の具体的化合物に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。

【0020】

一般式(Ⅰ)で表される第3級カルボン酸エステルは、前述のように、電解液に過度に多い量で含まれると、電解液の伝導度などが変わり、電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと、期待した電池性能が得られないので、非水溶媒中の含有量は、0.5～40重量%の範囲、特に1～20重量%の範囲にあることが好ましい。

【0021】

本発明の非水溶媒は、第3級カルボン酸エステルと環状カーボネートとを必須構成成分とする。さらに、鎖状カーボネートを加えることも好ましい。

【0022】

環状カーボネートとしては、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)、ビニレンカーボネート(VC)が好適に挙げられる。これらの環状カーボネートは、一種類で使用してもよく、また二種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0023】

鎖状カーボネートとしては、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)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、イソプロピルメチルカーボネート(IPMC)、ブチルメチルカーボネート(BMC)、イソブチルメチルカーボネート(IBM C)、sec-ブチルメチルカーボネート(SBMC)、tert-ブチルメチルカーボネート(TBMC)が挙げられる。これらの鎖状カーボネートは一種類で使用してもよく、また二種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0024】

環状カーボネートと鎖状カーボネートとはそれぞれ任意に選択され、それらを任意に組み合わせて使用することができる。環状カーボネートの非水溶媒中の含有量は、10～80重量%の範囲の量とするのが好ましい。鎖状カーボネートを併用する場合には、その非水溶媒中の含有量は、80重量%以下の量とすることが好ましい。

【0025】

なお、本発明の非水溶媒は、さらに環状エステルを含有することができる。環状エステルとしては、 γ -ブチロラクトン(GBL)、そして γ -バレロラクトン(GVL)が好適に挙げられる。環状エステルは、一種類で使用してもよく、また二種類以上組み合わせて使用してもよい。環状エステルを非水溶媒中に含有する場合、その含有量は70重量%以下、特に30～70重量%の範囲の量とするのが好ましい。なお、環状エステルは引火点が高いため、これを電解液の非水溶媒中に含有させると、さらに安全性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【0026】

本発明の電解液に導入する電解質塩としては、フッ素原子含有リチウム塩が使用される。好適なフッ素原子含有リチウム塩の例としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiC(SO_2CF_3)_3$ 、 $LiPF_4(CF_3)_2$ 、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ 、 $LiPF_3(CF_3)_3$ 、 $LiPF_3(iso-C_3F_7)_3$ 、 $LiPF_5(iso-C_3F_7)$ などが挙げられる。これらの電解質塩は、一種類で使用してもよく、二種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質塩は、前記の非水溶媒に溶解され、通常0.1～3M、好ましくは0.5

10

20

30

40

50

～ 2 M の濃度で使用される。

【 0 0 2 7 】

本発明の電解液は、例えば、前記の環状カーボネートと鎖状カーボネートとを混合し、所望によりさらに環状エステルを混合し、これに一般式 (I) の第 3 級カルボン酸エステルを溶解し、これに前記のフッ素を含有するリチウム塩である電解質塩を溶解することにより得ることができる。

本発明の電解液は、リチウム二次電池の構成材料として有利に使用される。

【 0 0 2 8 】

本発明のリチウム二次電池の正極としては、リチウム複合酸化物を含む材料が使用される。正極材料 (正極活物質) としては、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なる群より選ばれる少なくとも一種の金属とリチウムとの複合金属酸化物が使用される。このような複合金属酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、及び LiNiO_2 などが挙げられ、またコバルトとマンガンを混合したリチウムとの複合金属酸化物、コバルトとニッケルを混合したリチウムとの複合金属酸化物でも良い。

【 0 0 2 9 】

正極は、前記の正極材料を、アセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤を、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、スチレンとブタジエンの共重合体 (S B R)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体 (N B R)、カルボキシメチルセルロース (C M C) などの結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を、集電体としてのアルミニウムやステンレス製の箔やラス板に塗布して、乾燥、加圧成型後、50 ～ 250 程度の温度で 2 時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【 0 0 3 0 】

負極活物質としては、リチウムを吸蔵、放出することが可能な黒鉛型結晶構造を有する炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類 (人造黒鉛、天然黒鉛など)、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維、〕が使用される。特に、格子面 (0 0 2) の面間隔 (d_{002}) が 0 . 3 3 5 ～ 0 . 3 4 0 nm (ナノメータ) である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー (E P D M)、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、スチレンとブタジエンの共重合体 (S B R)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体 (N B R)、カルボキシメチルセルロース (C M C) などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。

【 0 0 3 1 】

セパレータとしては、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン材料から形成された微多孔膜からなるセパレータを用いることが好ましいが、他の材料から形成されたセパレータ (例、織布、不織布) を用いることもできる。

【 0 0 3 2 】

本発明のリチウム二次電池の構造は、特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、また、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが挙げられる。

次に、実施例および比較例とを示す。

【 実施例 】

【 0 0 3 3 】

以下に実施例と比較例とを示す。ただし、実施例 1 1 ～ 1 5 そして実施例 1 8 ～ 2 2 は本発明の実施例ではなく、参考例である。

[実施例 1]

[電解液の調製]

E C (エチレンカーボネート) : D E C (ジエチルカーボネート) : ピバリン酸メチル [前記式 (I) 中、 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ メチル基、重量比 = 3 0 : 6 0 : 1 0] の非水

10

20

30

40

50

溶媒を調製し、これに LiPF_6 を 1 M の濃度になるように溶解して電解液を調製した。

【0034】

[リチウム二次電池の作製および電池特性の測定]

LiCOO_2 (正極活物質) を 80 重量%、アセチレンブラック (導電剤) を 10 重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を 10 重量% の割合で混合し、これに 1 - メチル - 2 - ピロリドンを加えてスラリー状にしてアルミ箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成型して正極を調製した。天然黒鉛 (負極活物質) を 90 重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を 10 重量% の割合で混合し、これに 1 - メチル - 2 - ピロリドンを加えてスラリー状にして銅箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の電解液を注入させてコイン電池 (直径 20 mm、厚さ 3.2 mm) を作製した。

10

【0035】

このコイン電池を用いて、室温 (20) 下、0.8 mA の定電流定電圧で、終止電圧 4.2 V まで 5 時間充電し、次いで、0.8 mA の定電流下、終止電圧 2.7 V まで放電し、この充放電を繰り返した。初期充放電容量は、1 M の $\text{LiPF}_6 + \text{EC} : \text{DEC}$ (重量比) = 30 : 70 を電解液 (添加剤無し) として用いた場合 (比較例 3) とほぼ同等であり、50 サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を 100 % としたときの放電容量維持率は 90.7 % であった。また、低温および高温作動時の諸特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【0036】

20

[実施例 2 ~ 11]

コイン電池の作製条件を表 1 に記載のように変えた以外は、実施例 1 と同様にしてコイン電池を作製し、50 サイクル後の放電容量維持率を測定した。その測定結果を表 1 に示す。

【0037】

[比較例 1 ~ 5]

コイン電池の作製条件を表 1 に記載のように変えた以外は、実施例 1 と同様にしてコイン電池を作製し、50 サイクル後の放電容量維持率を測定した。その測定結果を表 1 に示す。

【0038】

30

[実施例 12]

$\text{EC} : \text{PC}$ (プロピレンカーボネート) : DEC : ピバリン酸オクチル (重量比) = 35 : 35 : 25 : 5 の非水溶媒を調製し、負極をコークスとした以外は実施例 1 と同様にしてコイン電池を作製した。このコイン電池の 50 サイクル後の放電容量維持率を測定したところ、初期放電容量を 100 % としたときの放電容量維持率は 86.5 % であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【0039】

[比較例 6]

$\text{EC} : \text{PC}$: オクタン酸メチル (重量比) = 49 : 49 : 2 の非水溶媒を調製して使用した以外は実施例 12 と同様にしてコイン電池を作製した。このコイン電池の 50 サイクル後の放電容量維持率を測定したところ、初期放電容量を 100 % としたときの放電容量維持率は 71.3 % であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

40

【0040】

[実施例 13]

$\text{EC} : \text{GBL}$ (γ - ブチロラクトン) : IBMC (イソブチルメチルカーボネート) : ピバリン酸オクチル (重量比) = 25 : 50 : 20 : 5 の非水溶媒を調製し、これに LiBF_4 を 1.2 M の濃度になるように溶解して、非水電解液を調製した。この非水電解液を使用し、正極として LiMn_2O_4 を使用した以外は実施例 1 と同様にしてコイン電池を作製した。このコイン電池の 50 サイクル後の放電容量維持率を測定したところ、初期放電容量を 100 % としたときの放電容量維持率は 83.4 % であった。コイン電池の作

50

製条件および電池特性を表 1 に示す。

【 0 0 4 1 】

[実施例 1 4]

EC : GBL : IBMC : ピバリン酸デシル (重量比) = 25 : 50 : 20 : 5 の非水溶媒を調製して使用した以外は実施例 1 3 と同様にしてコイン電池を作製した。このコイン電池の 50 サイクル後の放電容量維持率を測定したところ、初期放電容量を 100 % としたときの放電容量維持率は 82 . 1 % であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【 0 0 4 2 】

[実施例 1 5]

EC : GBL : IBMC : ピバリン酸ドデシル (重量比) = 25 : 50 : 20 : 5 の非水溶媒を調製して使用した以外は、実施例 1 3 と同様にして、コイン電池を作製した。このコイン電池の 50 サイクル後の放電容量維持率を測定したところ、初期放電容量を 100 % としたときの放電容量維持率は 81 . 7 % であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【 0 0 4 3 】

[比較例 7]

EC : GBL (重量比) = 30 : 70 の非水溶媒を調製して使用した以外は、実施例 1 3 と同様にしてコイン電池を作製した。このコイン電池の 50 サイクル後の放電容量維持率を測定したところ、初期放電容量を 100 % としたときの放電容量維持率は 67 . 4 % であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【 0 0 4 4 】

10

20

【表 1】

表1

	正極	負極	Li塩 (M)	環状カーボ ネート又は 環状エステ ル (重量%)	鎖状 カーボネート (重量%)	第3級カルボン酸 エステル又は その他のエステル (重量%)	50サイ クル放 電容量 維持率 %
実施 例1	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC 30	DEC 60	ピバリン酸メチル 10	90.7
実施 例2	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC 30	DEC 50	ピバリン酸メチル 20	91.8
実施 例3	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC 30	DEC 40	ピバリン酸メチル 30	91.4
実施 例4	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC 30	DEC 30	ピバリン酸メチル 40	85.9
比較 例1	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiClO ₄ 1M	EC 50	なし	ピバリン酸メチル 50	65.5
比較 例2	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiClO ₄ 1M	PC 50	なし	ピバリン酸メチル 50	充放電 しない
比較 例3	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC 30	DEC 70	なし	81.7
実施 例5	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC/PC 30/5	DEC 50	ピバリン酸エチル 15	91.6
実施 例6	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC/PC/VC 27/5/3	DMC/EMC 15/40	ピバリン酸メチル 10	92.1
実施 例7	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC/PC/VC 27/5/3	DMC/IPMC 15/40	ピバリン酸メチル 10	91.9
実施 例8	LiMn ₂ O ₄	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC/PC 30/5	DEC 50	ピバリン酸メチル 15	92.1
比較 例4	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC/VC 15/5	DMC 23	酢酸エチル 57	81.1
実施 例9	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ /LiBF ₄ 0.9M/0.1M	EC/PC/VC 27/5/3	DEC 45	ピバリン酸メチル 20	91.3
実施 例10	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ / LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ 0.9M/0.1M	EC/PC/VC 27/5/3	DEC 45	ピバリン酸メチル 20	91.6
実施 例11	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC/PC/VC 35/35/5	DEC 20	ピバリン酸オクチル 5	90.4
比較 例5	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC/PC 49/49	なし	オクタン酸メチル 2	充放電 しない
実施 例12	LiCoO ₂	コー クス	LiPF ₆ 1M	EC/PC 35/35	DEC 25	ピバリン酸オクチル 5	86.5
比較 例6	LiCoO ₂	コー クス	LiPF ₆ 1M	EC/PC 49/49	なし	オクタン酸メチル 2	71.3
実施 例13	LiMn ₂ O ₄	人造 黒鉛	LiBF ₄ 1.2M	EC/GBL 25/50	IBMC 20	ピバリン酸オクチル 5	83.4
実施 例14	LiMn ₂ O ₄	人造 黒鉛	LiBF ₄ 1.2M	EC/GBL 25/50	IBMC 20	ピバリン酸デシル 5	82.1
実施 例15	LiMn ₂ O ₄	人造 黒鉛	LiBF ₄ 1.2M	EC/GBL 25/50	IBMC 20	ピバリン酸ドデシル 5	81.7
比較 例7	LiMn ₂ O ₄	人造 黒鉛	LiBF ₄ 1.2M	EC/GBL 30/70	なし	なし	67.4

【 0 0 4 5 】

表1に記載された測定結果から、正極をリチウム複合酸化物を含む材料から形成し、負極を炭素を含む材料から形成し、かつ電解質塩としてフッ素原子を含有するリチウム塩を用いたリチウム二次電池では、一般式(Ⅰ)の第3級カルボン酸エステル、特にピバリン酸エステルを、環状カーボネートと鎖状カーボネートとからなる非水溶媒に、非水溶媒全体量の40重量%以下の少量にて添加した場合に、高い放電容量維持率が現われることが分る。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

[比較例 8]

鎖状カーボネートを含まない複数種の環状カーボネートから非水溶媒（EC：PC：VC）を調製して使用した以外は、実施例 1 と同様にしてコイン電池を作製した。このコイン電池の初期放電容量と 50 サイクル後の放電容量維持率を測定したところ、初期放電容量は、前記比較例 3 の初期放電容量を 1 としたときの相対値として 0.45 であり、また放電容量維持率は 15.2 % であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 2 に示す。

【 0 0 4 7 】

[実施例 1 6]

複数種の環状カーボネートとピバリン酸エステルとからなり、鎖状カーボネートを含まない非水溶媒（EC：PC：VC：ピバリン酸メチル（重量比）= 45：45：5：5）を調製して使用した以外は、実施例 1 と同様にしてコイン電池を作製した。このコイン電池の初期放電容量と 50 サイクル後の放電容量維持率を測定したところ、初期放電容量は、前記比較例 3 の初期放電容量を 1 としたときの相対値として 0.91 であり、また放電容量維持率は 89.1 % であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 2 に示す。

【 0 0 4 8 】

[実施例 1 7 ~ 2 2]

実施例 1 6 の非水溶媒成分中のピバリン酸メチルを、同量の、ピバリン酸エチル（実施例 1 7）、ピバリン酸ブチル（実施例 1 8）、ピバリン酸ヘキシル（実施例 1 9）、ピバリン酸オクチル（実施例 2 0）、ピバリン酸デシル（実施例 2 1）、もしくはピバリン酸ドデシル（実施例 2 2）に変えた以外は、実施例 1 6 と同様にしてコイン電池を作製した。これらのコイン電池の初期放電容量（前記比較例 3 の初期放電容量を 1 としたときの相対値）と 50 サイクル後の放電容量維持率を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 9 】

【表 2】

表2

	正極	負極	Li 塩 (M)	環状カーボ ネート又は 環状エステ ル (重量%)	鎖状 カーボネート (重量%)	第3級カルボン酸 エステル又は その他のエステル (重量%)	初期容 量	50サイ クル放 電容量 維持率 %
実施 例16	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC/PC/VC 45/45/5	なし	ピバリン酸メチル 5	0.91	89.1
実施 例17	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC/PC/VC 45/45/5	なし	ピバリン酸エチル 5	0.95	89.5
実施 例18	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC/PC/VC 45/45/5	なし	ピバリン酸ブチル 5	1.00	90.4
実施 例19	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC/PC/VC 45/45/5	なし	ピバリン酸ヘキシル 5	1.01	90.8
実施 例20	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC/PC/VC 45/45/5	なし	ピバリン酸オクチル 5	1.00	90.5
実施 例21	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC/PC/VC 45/45/5	なし	ピバリン酸デシル 5	1.00	90.4
実施 例22	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC/PC/VC 45/45/5	なし	ピバリン酸ドデシル 5	0.99	90.1
比較 例8	LiCoO ₂	人造 黒鉛	LiPF ₆ 1M	EC/PC/VC 47.5/47.5/5	なし	なし	0.45	15.2

【 0 0 5 0 】

表 2 に記載された測定結果から、正極をリチウム複合酸化物を含む材料から形成し、負極を炭素を含む材料から形成し、かつ電解質塩としてフッ素原子を含有するリチウム塩を用いたリチウム二次電池では、一般式（I）の第 3 級カルボン酸エステル、特にピバリン酸エステルは、環状カーボネートからなる非水溶媒に、非水溶媒全体量の 40 重量 % 以下

の少量にて添加した場合において、高い放電容量維持率が現われることが分る。なお、非水溶媒に鎖状カーボネートを添加しないことによって、通常は初期放電容量が大きく低下する（比較例 8）が、鎖状カーボネートの代わりに、一般式（I）の第 3 級カルボン酸エステル、特にピバリン酸エステルを少量添加することによって、初期放電容量の低下は顕著に少なくなり、一方、放電容量維持率の明らかな向上が実現することが分る。

【 0 0 5 4 】

なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更に、上記実施例はコイン電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形の電池や積層形のポリマー電池にも適用される。

10

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 5 】

リチウム二次電池の製造に際して、本発明の非水電解液を用いることにより、電池のサイクル特性、電気容量、そして充電保存特性などの電池特性が優れ、高温使用時における電池の膨れが抑制されたりリチウム二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 松森 保男

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開平07-037613(JP,A)

特開2000-123865(JP,A)

特開2001-229967(JP,A)

特開2000-299127(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05 - 10/0587