

(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2011-192568

(P2011-192568A)

(43) 公開日 平成23年9月29日(2011.9.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3	
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2010-59010 (P2010-59010)	(71) 出願人	000001270 コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(22) 出願日	平成22年3月16日 (2010.3.16)	(72) 発明者	石代 圭子 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル タテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	倉田 武 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル タテクノロジーセンター株式会社内
		Fターム(参考)	5H029 AJ03 AJ05 AJ12 AK01 AK03 AK05 AK16 AL07 AL11 AL12 AM07 AM09 BJ04 BJ12 DJ09 EJ11

(54) 【発明の名称】 電解質組成物、および二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー密度を有し、充放電サイクル特性を改善した難燃性の電解質組成物、および二次電池を提供する。

【解決手段】 電解質塩、イオン液体、およびセルロース誘導体を含有することを特徴とする電解質組成物及び二次電池。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質塩、イオン液体、およびセルロース誘導体を含有することを特徴とする電解質組成物。

【請求項 2】

前記セルロース誘導体が、少なくとも、セルロースエステル、又は、セルロースエーテルのいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載の電解質組成物。

【請求項 3】

前記電解質塩がリチウム塩であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電解質組成物。

【請求項 4】

前記イオン液体が、有機カチオンとアニオンから構成される塩であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電解質組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電解質組成物を含むことを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い安全性を有する電池を実現するための電解質組成物、並びにこれらの電解質組成物を含有する二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、高いエネルギー密度を実現できることから携帯電話、ノートパソコン用電源、また大型の電力貯蔵用電源や自動車用電源としても注目されている。

【0003】

リチウムイオン二次電池の負極材料としては一般的に炭素電極が使用され、電解液として環状カーボネートや鎖状カーボネートなどの非プロトン性溶媒が使用されている。

【0004】

これらカーボネート類は初回充電時に負極表面上で還元分解してリチウムイオン透過性の高い保護膜、SEI（固体電解質界面）が形成されるため、炭素電極内へのリチウムのインターカレートが可能になり、高いエネルギー密度を実現することができる。従って保護膜形成の制御は充放電効率、サイクル特性、安全性など負極の性能に大きく影響する。

【0005】

非水電解液の成分として、イオン伝導度の高い鎖状カーボネート（例えばジエチルカーボネート等）と充放電サイクル特性を改善するためエチレンカーボネート等の環状カーボネートの 2 種を併用し、さらにビニレンカーボネートを添加して充放電サイクル特性をさらに向上させる技術を提案して（例えば、特許文献 1 参照）いる。エチレンカーボネートにより SEI は形成されるものの安定性が不十分であるが、ビニレンカーボネートを添加することにより安定な SEI 形成が可能である。

【0006】

一方、電解液溶媒のカーボネート類は揮発性があり、引火点が低く可燃性であるという特徴があるため、内部短絡または過充電状態が起きて激しく発熱した場合、正極活物質が分解して発生した酸素とカーボネート類により発火する可能性があり、安全性の高いリチウムイオン二次電池の開発が求められている。

【0007】

そこで、常温で液体を呈するイオン液体（イオン性液体、常温熔融塩とも呼ばれる）を電解液溶媒として用いる研究が広くなされている。イオン液体はイオン伝導度が高く、揮発性がなく、分解温度が高く、電解液溶媒として用いた場合は引火する危険性も低く安全性が高い。

【0008】

10

20

30

40

50

1 - メチル - 3 - エチルイミダゾリウムカチオンを有するイオン液体を電解液溶媒として用いて、120 の高温環境下においても電解液溶媒の揮発がなく、良好な性能、安全性を示して（例えば、特許文献2、3参照）いる。しかしながら、前記イオン液体は還元安定性が低い。

【0009】

そこで、イオン液体に別途保護膜形成用の化合物を添加することで、電解液の難燃性を保持しつつイオン液体の粘度を下げ、不可逆容量を低減し、サイクル特性の向上を狙う検討がなされている。

【0010】

保護膜形成用の化合物として、ビニレンカーボネートなどの 結合を有する環状エステル（例えば、特許文献4参照）、ビニルエチレンカーボネートなどのC=C不飽和結合を有する環状カーボネート（例えば、特許文献5参照）等が提案されている。充電初期にこれら保護膜形成用化合物が還元分解され、リチウムイオン透過性を有する保護膜が形成されることにより2サイクル目以降のイオン液体の還元分解が抑制され、優れたサイクル性が得られるとしている。

10

【0011】

しかし、これらの方法では十分な保護膜形成効果は得られず、溶媒分子又はアニオンの分解による不可逆容量が生じる、電解液の粘度上昇による充放電効率の低下などの課題を有している。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特許第4248240号公報

【特許文献2】特許第3075766号公報

【特許文献3】特許第3426869号公報

【特許文献4】特許第4362992号公報

【特許文献5】特開2006-085912号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

30

本発明の目的は、高エネルギー密度を有し、充放電サイクル特性を改善した難燃性の電解質組成物、および二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、前記課題に鑑み、鋭意検討した結果、電解液、電解質塩、およびセルロース化合物を含む電解質組成物、およびこれら電解質組成物を用いた二次電池により、前記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成することができる。

【0016】

40

1. 電解質塩、イオン液体、およびセルロース誘導体を含有することを特徴とする電解質組成物。

【0017】

2. 前記セルロース誘導体が、少なくとも、セルロースエステル、又は、セルロースエーテルのいずれかであることを特徴とする前記1に記載の電解質組成物。

【0018】

3. 前記電解質塩がリチウム塩であることを特徴とする前記1又は2に記載の電解質組成物。

【0019】

4. 前記イオン液体が、有機カチオンとアニオンから構成される塩であることを特徴と

50

する前記 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電解質組成物。

【0020】

5. 前記 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電解質組成物を含むことを特徴とする二次電池。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、高エネルギー密度を有し、充放電サイクル特性を改善した難燃性の電解質組成物、および二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、本発明の電解質組成物の各構成成分について詳述する。

【0023】

[セルロース誘導体]

本発明に用いられるセルロース誘導体は、特に限定されず、無置換のセルロース、セルロースエーテル、セルロースエステル、セルロースカーバメート等が挙げられる。

【0024】

セルロースエーテルとしては、セルロースの水酸基の一部がエーテル化された化合物であれば特に限定されず、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、シアノエチル化セルロース等が挙げられる。

【0025】

セルロースエステルとしてはセルロースの低級脂肪酸エステルが挙げられる。例えば、有機酸エステル[セルロースアセテート(酢酸セルロース)、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートなどのセルロースC2~C6アシレート]、前記有機酸エステルの誘導体(ポリカプロラクトングラフト化セルロースアセテートなどのグラフト体など)、無機酸エステル(硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロースなど)、有機酸・無機酸混合エステル(硝酸酢酸セルロースなど)等である。さらに、有機酸エステル・エーテル類(アセチルメチルセルロース、アセチルエチルセルロース、アセチルプロピルセルロースなどのC2~C6アシルセルロース、C1~C6アルキルエーテル、アセチルヒドロキシエチルセルロース、アセチルヒドロキシプロピルセルロースなどのC2~C6アシルセルロースヒドロキシC2~C6アルキルエーテルなど)等も用いることができる。

【0026】

セルロースカーバメートは、セルロースとイソシアネートとの反応生成物であり、例えば、セルロースメチルカーバメート、セルロースエチルカーバメート、セルロースプロピルカーバメート、セルロースフェニルカーバメート等が挙げられる。

【0027】

さらに、セルロースがエステル、エーテル、カーバメートの複数の種類を含有するセルロース誘導体も用いることができる。

【0028】

本発明に用いられるセルロース誘導体として、好ましくはセルロースエーテル、セルロースエステルであり、より好ましくはセルロースの水酸基に、ビニル基、エステル構造(カルボン酸エステル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等)、S=O構造(スルホラン、ペンタメチレンスルホン等のスルホニル化合物、エチレンサルファイト、1,3-ブチレングリコールサルファイト等の亜硫酸エステル、プロパンスルトン、ブタンスルトン等のスルホン酸エステル)、エチレンオキシド構造(メトキシエチル、メトキシエトキシエチル、ポリ(エチレンオキシド)等)などの構造が含まれる置換基を含有するセルロースエーテル、セルロースエステルである。該置換基はセルロースの2, 3, 6

10

20

30

40

50

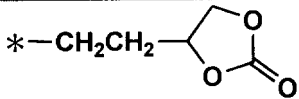
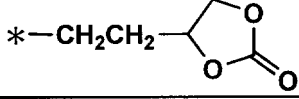
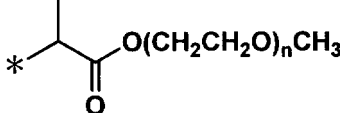
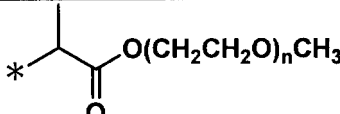
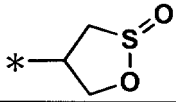
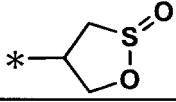
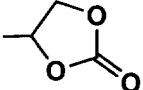
位の任意の水酸基に置換可能であり、置換度は0.05~2.9であり、好ましくは0.3~1.5である。さらに、該置換基は2種類以上含んでも良い。

【0029】

以下に、本発明においてより好ましいセルロースエーテル、セルロースエステルの具体的な化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されない。尚、表中、*はセルロースの水酸基との結合部位を示す。また、化合物の置換度は、赤外吸収スペクトルの吸収強度比および元素分析値より求めた。

【0030】

【化1】

化合物No.	セルロースの水酸基への置換基	セルロースへの置換度
C01	*-CH ₂ CH ₂ - 	0.72
C02	*-CH ₂ CH ₂ - 	0.34
C03	*-  O(CH ₂ CH ₂ O) _n CH ₃	0.74
C04	*-  O(CH ₂ CH ₂ O) _n CH ₃	0.27
C05	*-CH ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₃	0.58
C06	*-CH ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₃	0.25
C07	*-(CH ₂) ₃ OCOCH ₃ O	0.63
C08	*-(CH ₂) ₃ OCOCH ₃ O	0.38
C09	*-CH ₂ CO(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃ O	0.75
C10	*-CH ₂ CO(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃ O	0.28
C11	*-CH ₂ COCH ₂ CH=CH ₂ O	0.70
C12	*-CH ₂ COCH ₂ CH=CH ₂ O	0.25
C13	*- 	0.58
C14	*- 	0.23
C15	*-CH ₃ *-CH ₂ CH ₂ - 	0.3/0.38
C16	*-COCH ₃ *-CH ₂ CO ₂ (CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃	1.8/0.42

10

20

30

40

50

【0031】

セルロース誘導体の添加量は、後述の電解液100部に対し0.02部から20部であり、好ましくは0.1部から10部である。

【0032】

次に、セルロース誘導体の製造方法について述べるが、本発明のセルロース誘導体の製造方法はこれらに限定されない。

【0033】

無置換のセルロースは天然に多く存在する高分子であり、綿やパルプから採取される。

【0034】

セルロースエーテルは一般的には、天然に広く分布するセルロース(パルプ)を原料とし、これを苛性ソーダで処理した後、塩化メチル、酸化プロピレンあるいは酸化エチレン等のエーテル化剤、あるいはビニル化合物などとすりー状態で反応させ、副生する中和塩等の洗浄除去、乾燥、更に粉碎といった工程を経て製造されている。

10

【0035】

セルロースアシレートなどのセルロースエステルの場合、「繊維素系樹脂」(宇多和夫、丸澤廣著、日刊工業新聞社発行)に記載の方法などにより製造できる。例えば、原料パルプ(セルロース)を活性化する活性化工程と、活性化されたセルロースを酸無水物やカルボン酸ハライド等のエステル化剤(アシル化剤)でアシル化するアシル化工程と、アシル化反応の終了後、アシル化剤を失活させる失活工程と、生成したセルロースアシレートを熟成(ケン化、加水分解)する熟成工程を経て製造できる。

20

【0036】

セルロースカーバメートは、例えば、Polymer, 28(2317), 1987に記載の、ジメチルアセトアミド/塩化リチウム系でセルロースを予め溶解し、反応剤にイソシアネート、触媒にピリジンを用いる方法、あるいは特開2003-238601号公報記載の、ジメチルアセトアミドからスルホキシド系溶媒に変更した方法等により製造することができる。

【0037】

本発明により好ましく用いられる、セルロースエーテル、セルロースエステルの合成法を示すが、本発明においてはこれらに限定されない。

【0038】

(合成例1) 化合物(C01)の合成

セルロース粉末(日本製紙ケミカル(株)製 KCフロック W-400G)100g、イソプロパノール300ml、48%水酸化ナトリウム水溶液5.8gを加えて室温下30分攪拌し、さらにビニルエチレンカーボネート(キシダ化学(株)製)57.1g(0.50mol)を加え、50に昇温して6時間攪拌した。室温まで放冷後、10%酢酸水溶液で中和した。得られた沈殿をろ過し、水-イソプロパノール(70:30)で洗浄し、減圧下乾燥して化合物(C01)146.2gを得た。セルロースへのカーボネート基の置換度は0.72であった。

30

【0039】

(合成例2) 化合物(C03)の合成

合成例1のビニルエチレンカーボネート57.1gをメタクリル酸ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル138.2g(0.50mol)に変更した以外は合成例1と同様の操作を実施し、化合物(C03)210.0gを得た。セルロースへのカーボネート基の置換度は0.74であった。

40

【0040】

(合成例3) 化合物(C15)の合成

合成例1のセルロース粉末100g、ビニルエチレンカーボネート57.1gをメチルセルロース(信越化学工業(株)製 メトローズSM:置換度0.30)100gに変更した他は合成例1と同様の操作を実施し、化合物(C15)122.6gを得た。セルロースへのエステル基の置換度は0.38であった。

50

【0041】

(合成例4) 化合物(C16)の合成

酢酸セルロース(ダイセル工業株式会社製L-20:酢化度55%)100g、テトラヒドロフラン300ml、48%水酸化ナトリウム水溶液5.8gを加えて室温下30分攪拌し、さらにアクリル酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル87.1g(0.50mol)を加えて50℃まで昇温して6時間攪拌した。室温まで放冷後、10%酢酸水溶液で中和した。得られた沈殿をろ過し、水-イソプロパノール(70:30)で洗浄し、減圧下乾燥して化合物(C16)124.0gを得た。セルロースへのジエチレングリコールモノメチルエーテル基の置換度は0.42であった。

【0042】

[電解質塩]

本発明の電解質塩としては、周期表第1族または第2族に属する金属イオンの塩が挙げられ、中でも、周期表第1族に属する金属イオンの塩が好ましく、周期表第1族に属する金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムのイオンが好ましい。

【0043】

金属イオンの塩のアニオンとしては、ハロゲン化物イオン(I^- 、 Cl^- 、 Br^- 等)、 SCN^- 、 BF_4^- 、 $BF_3(CF_3)^-$ 、 $BF_3(C_2F_5)^-$ 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 Ph_4B^- 、 $(C_2H_4O_2)_2B^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 CF_3COO^- 、 $CF_3SO_2O^-$ 、 $C_6F_5SO_2O^-$ 等が挙げられる。

【0044】

アニオンとしては、 SCN^- 、 BF_4^- 、 $BF_3(CF_3)^-$ 、 $BF_3(C_2F_5)^-$ 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3SO_2O^-$ 、が好ましい。

【0045】

代表的な電解質塩としては、 $LiOSO_2CF_3$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 LiI 、 $LiBF_4$ 、 $LiBF_3(CF_3)$ 、 $LiBF_3(C_2F_5)$ 、 $LiCF_3COO$ 、 $LiSCN$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiN(SO_2F)_2$ 、 NaI 、 $NaOSO_2CF_3$ 、 $NaClO_4$ 、 $NaBF_4$ 、 $NaAsF_6$ 、 $KOSO_2CF_3$ 、 $KSCN$ 、 KPF_6 、 $KClO_4$ 、 $KAsF_6$ 、等が挙げられ、好ましくは、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 及び $LiN(SO_2F)_2$ である。

【0046】

本発明の電解質組成物に係る電解質塩としては、例えば、国際公開第95/18456号パンフレットあるいは、J. Phys. Chem. B, 103, 4164(1999)等に記載された低融点化合物(いわゆる室温溶融塩)などを添加してもよい。

【0047】

電解質塩の添加量は、電解液100部に対して0.1部から50部であり、好ましくは1部から30部である。

【0048】

[イオン液体]

イオン液体とは、カチオンとアニオンから構成される塩のうち、常温で液体の化合物であり、溶媒をほとんど用いず電解質として使用できることが多く、単独で電解質として使用できる場合が多い。

【0049】

本発明に適用可能なイオン液体は、カチオンとしては、脂肪族、脂環族、芳香族、複素環を含む4級アンモニウムカチオン、脂肪族、脂環族、芳香族、複素環を含む4級ホスホニウムカチオン、脂肪族、脂環族、芳香族、複素環の3級スルホニウムカチオン、脂肪族、脂環族、芳香族、複素環の3級ヨードニウムカチオンから選ばれるオニウムカチオンとアニオンとから構成される化合物である。

10

20

30

40

50

【0050】

オニウムカチオンには各々置換基を有していても良く、該置換基の種類に限定はないが、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミノ基、シアノ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子が好ましい。

【0051】

また、該有機カチオンの複数の基が互いに結合して環を形成していても良い。

【0052】

オニウムカチオンのうち、本発明においては脂肪族、脂環族、芳香族、複素環を含む4級アンモニウムカチオンが好適であり、代表的にはイミダゾリウム、ピリジニウム、ペペリジニウム、チアゾリウム、ピロリウム、ピラゾリウム、ベンゾイミダゾリウム、インドリウム、カルバゾリウム、キノリニウム、ピロリジニウム、ピペラジニウム、アルキルアンモニウム等が挙げられる。

10

【0053】

本発明で好ましく用いられるカチオン群としては例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、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、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム、N-メチル-N-ブチルピロリジニウム、N-エチル-N-ブチルピロリジニウム、N-メチル-N-プロピルペペリジニウム等が挙げられ、これらを単独、もしくは2種以上を混合して用いても良く、電池作動電圧範囲内で安定な構造を有するのであれば、特に構造を限定するものではない。

20

【0054】

本発明で用いられるイオン液体のアニオンは、具体的には、ハロゲン化物イオン (I^- 、 Cl^- 、 Br^- 等)、 SCN^- 、 BF_4^- 、 $BF_3(CF_3)^-$ 、 $BF_3(C_2F_5)^-$ 、 PF_6^- 、 $PF_5(CF_3)^-$ 、 $PF_5(C_2F_5)^-$ 、 $PF_3(CF_3)_3^-$ 、 $PF_3(C_2F_5)_3^-$ 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)(FSO_2)N^-$ 、 Ph_4B^- 、 $(C_2H_4O_2)_2B^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 CF_3COO^- 、 $CF_3SO_2O^-$ 、 $C_6F_5SO_2O^-$ 、等が挙げられる。

30

【0055】

これらの中でも、 BF_4^- 、 $BF_3(CF_3)^-$ 、 $BF_3(C_2F_5)^-$ 、 PF_6^- 、 $PF_5(CF_3)^-$ 、 $PF_5(C_2F_5)^-$ 、 $PF_3(CF_3)_3^-$ 、 $PF_3(C_2F_5)_3^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)(FSO_2)N^-$ がイオン伝導度や電解液の耐久性の点で好ましく、これらを単独、もしくは2種以上を混合して用いても良く、電池作動電圧範囲内で安定な構造を有するのであれば、特に構造を限定するものではない。

【0056】

[有機溶媒]

本発明の電解質組成物には、イオン液体と併用して有機溶剤を用いることも可能である。本発明に用いることのできる有機溶媒としては非プロトン性溶媒が挙げられ、例えば、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)等の環状カーボネート類、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)等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1,2-エトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、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、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチル

40

50

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、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、アニソール、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。

【0057】

さらに、一般に難燃性溶媒である、フッ素系溶媒やリン酸エステルを用いることもできる。

【0058】

フッ素系溶媒としては例えば、含フッ素化エーテル類（例えば、（パーフルオロプロピル）（パーフルオロエチル）エーテル、ジ（パーフルオロプロピル）エーテル、（パーフルオロブチル）（パーフルオロプロピル）エーテル、（パーフルオロヘキシル）（パーフルオロブチル）エーテル、等）、含フッ素化カルボン酸エステル類（例えば、酢酸パーフルオロエチル、酢酸パーフルオロエチル、トリフルオロ酢酸エチル、トリフルオロ酢酸ブチル、トリフルオロ酢酸パーフルオロブチル、プロピオン酸トリフルオロメチル、プロピオン酸パーフルオロブチル、2,2,2-トリフルオロプロピオン酸トリフルオロメチル、パーフルオロプロピオン酸エチル、パーフルオロプロピオン酸パーフルオロエチル、等）、含フッ素カーボネート（例えば、 $CF_3CH_2OCOOCH_2CF_3$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCOOCH_2CF_2CF_3$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCOOCH_3$ 、 $CF_3CH_2OCOOCH_3$ 、 $CF_3CH_2OCOOCH_2CH_3$ 、フルオロエチレンカーボネート、1,2-ジメチル-1,2-ジフルオロエチレンカーボネート、1,2-ジエチル-1,2-ジフルオロエチレンカーボネート、1-メチル-2-エチル-1,2-ジフルオロエチレンカーボネート、等）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

20

【0059】

リン酸エステルとしては例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ（トリフルオロメチル）、リン酸トリ（トリフルオロエチル）、リン酸トリ（トリパーフルオロエチル）などが挙げられる。

【0060】

これら有機溶媒は単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0061】

有機溶媒の添加量はイオン液体100部に対して0部から100部用いることができるが、引火点の低い有機溶媒を多量に用いると燃焼性が増加するため、0部から30部が好ましく、用いないことがより好ましい。

30

【0062】

[添加剤]

本発明の電解質においてはさらに、無機微粒子、重合性化合物及び高分子を含有することが出来る。有機溶媒の含有量を少量又は不使用とし、無機微粒子と重合性化合物、又は無機微粒子と高分子を電解質に含有することで固体電解質とすることも可能である。

【0063】

（無機微粒子）

本発明の電解質組成物に用いることのできる無機微粒子としては、例えば、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化アンチモン、クレー、酸化スズ、酸化タングステン、酸化チタン、リン酸アルミニウム、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化アルミニウムや、これらの複合酸化物である。

40

【0064】

無機微粒子の平均粒径は、安全性、電圧特性の面から0.05~50 μ mであることが好ましく、更に0.1~20 μ mであることが好ましい。

【0065】

平均粒径は、各粒子を同体積の球に換算した時の直径（球換算粒径）の体積平均値であり、この値は電子顕微鏡写真から評価することができる。即ち、電池組成物または粒子紛

50

体の透過型電子顕微鏡写真を撮影し、一定の視野範囲にある粒子を200個以上測定して各粒子の球換算粒径を求め、その平均値を求めることにより得られた値である。

【0066】

無機微粒子の含有量は特に限定はないが、電解液100質量%に対して、0質量%以上100質量%以下が好ましい。更に好ましくは10質量%以上70質量%以下である。

【0067】

(重合性化合物)

本発明の電解質に係る重合性化合物としては、重合により高分子化する重合性モノマー、または、重合性オリゴマーを挙げることができる。

【0068】

重合性モノマーとしては、ラジカル重合性モノマーやカチオン重合性モノマーが挙げられ、特に限定されないが以下に示されるエチレン性不飽和モノマーが好ましく用いられる。

【0069】

エチレン性不飽和モノマーとしては、2-ビニルピロリドン、アクリロイルモルフォリン、2-ヒドロキシブチルビニルエーテル、エチルエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロピルエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェニルエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の単官能モノマー、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等の2官能モノマー、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレート等の3官能以上のモノマー、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール-テトラメチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリ(プロピレングリコール-テトラメチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。中でもメトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。

【0070】

重合性オリゴマーとしては、例えば、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物が挙げられるが、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物が好ましく用いられる。これら重合性モノマー、及び、重合性オリゴマーは、複数を組み合わせて用いることができる。

10

20

30

40

50

【0071】

上記のモノマーの重合方法としては、熱、X線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波等による方法が挙げられる。紫外線による方法の場合、反応を効果的に進行させるため、固体電解質組成物中に紫外線に反応する重合開始剤を配合することも出来る。紫外線重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンジル、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ピアセチル、ベンゾイルパーオキシド等が挙げられる。これらの開始剤は、単独であるいは複数を組み合わせて用いることができる。

【0072】

熱、赤外線、マイクロ波による重合の場合は、熱重合開始剤を使用することが出来る。熱重合開始剤としては、1, 1 - ジ(ターシャルブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、2, 2 - ビス - [4, 4 - ジ(ターシャルブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン]、1, 1 - ジ(ターシャルブチルパーオキシ) - シクロヘキサン、ターシャリブチルパーオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノネート、ターシャリブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノネート、ベンゾイルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド等が挙げられる。これらの開始剤は、単独であるいは複数を組み合わせて用いることができる。

10

【0073】

(高分子)

本発明に係る電解質は、高分子を含有することで、長期間の繰り返し充放電に耐える電池をさらに安定に製造することができる。

20

【0074】

本発明で用いることのできる高分子としては、重合単位(モノマー)の数平均重合度が1000個以上のものであることが好ましく、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフロライド、ポリ(メタ)アクリル酸アルキル、ポリ(メタ)アクリル酸アリール、ポリフルオレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタンなどが好適に用いられる。中でもポリ(メタ)アクリル酸アルキルが好ましく用いられる。

【0075】

上述した重合性化合物及び高分子を合わせた電解質中の支持電解質塩の配合量は、0 ~ 40質量%が好ましい。特に、固体電解質とする場合には、10 ~ 30質量%が好ましい。

30

【0076】

次に、本発明の二次電池に用いられる素材について詳述する。

【0077】

<正極活物質>

正極活物質としては、無機系活物質、有機系活物質、これらの複合体が例示できるが、無機系活物質あるいは無機系活物質と有機系活物質の複合体が、特にエネルギー密度が大きくなる点から好ましい。

【0078】

無機系活物質として、例えば、 $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 V_2O_5 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.8}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}(\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.2})_{0.8}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 Li_2MnO_3 、 $\text{Li}_{0.76}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.49}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 Fe_2O_3 、等の金属酸化物、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M = Fe, Mn)、 $\text{LiMn}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{2-x}\text{MSi}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ (M = Fe, Mn)、 LiMBO_3 (M = Fe, Mn)などのリン酸、ケイ酸、ほう酸系が上げられる。なお、これらの化学式中、xは0 ~ 1の範囲であることが好ましい。

40

50

【0079】

さらに、 FeF_3 、 Li_3FeF_6 、 Li_2TiF_6 などのフッ素系、 Li_2FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 FeS 等の金属硫化物、これらの化合物とリチウムの複合酸化物が挙げられる。有機系活物質としては、例えば、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリパラフェニレン、等の導電性高分子、有機ジスルフィド化合物、有機イオウ化合物DMcT(2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール)、ベンゾキノ化合物PDBM(ポリ2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゾキノ-3,6-メチレン)、カーボンジスルフィド、活性硫黄等の硫黄系正極材料、有機ラジカル化合物等が用いられる。

【0080】

また、正極活物質の表面には、無機酸化物が被覆されていることが電池の寿命を延ばす点で好ましい。無機酸化物を被覆するに当たっては、正極活物質の表面にコーティングする方法が好ましく、コーティングする方法としては、例えばハイブリタイザーなどの表面改質装置を用いてコーティングする方法などが挙げられる。

【0081】

かかる無機酸化物としては、例えば、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン等のIIA~VA族、遷移金属、IIIB、IVBの酸化物、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸鉛、 LiAlO_2 、 LiTiO_3 等が挙げられ、特に酸化ケイ素が好ましい。

【0082】

<負極活物質>

負極については、特に制限は無く、集電体に負極活物質を密着させたものが利用できる。黒鉛系やスズ合金系などの粉末を、スチレンブタジエンゴムやポリフッ化ビニリデンなどの結着材とともにペースト状として、集電体上に塗布して、乾燥後、プレス成形して作製したものが利用できる。物理蒸着(スパッタリング法や真空蒸着法など)によって3~5ミクロンのシリコン系薄膜を、集電体上に直接形成したシリコン系薄膜負極なども利用できる。リチウム金属負極の場合は、銅箔上に10~30ミクロンのリチウム箔を付着させたものが好適である。高容量化の観点からは、シリコン系薄膜負極やリチウム金属負極からなるものであることが好ましい。

【0083】

<電極合剤>

本発明に用いる電極合剤としては、導電剤、結着剤やフィラーなどの他に、リチウム塩、非プロトン性有機溶媒等が添加されたものが挙げられる。

【0084】

前記導電剤は、構成された二次電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何を用いてもよい。通常、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など)、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属粉(銅、ニッケル、アルミニウム、銀(特開昭63-148,554号に記載)等)、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体(特開昭59-20,971号に記載)などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。その中でも、黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。前記導電剤の添加量としては、1~50質量%が好ましく、2~30質量%がより好ましい。カーボンや黒鉛の場合は、2~15質量%が特に好ましい。

【0085】

本発明では電極合剤を保持するための結着剤を用いる。このような結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂およびゴム弾性を有するポリマーなどが挙げられ、その中でも、例えば、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリロ

10

20

30

40

50

ニトリル、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションが好ましく、ポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが、より好ましい。

10

20

30

40

50

【0086】

前記結着剤は、一種単独または二種以上を混合して用いることができる。結着剤の添加量が少ないと、電極合剤の保持力・凝集力が弱くなる。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位質量あたりの容量が減少する。このような理由で結着剤の添加量は1~30質量%が好ましく、2~10質量%がより好ましい。

【0087】

前記フィラーは、本発明の二次電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30質量%が好ましい。

【0088】

<セパレーター>

本発明の電解質組成物は、セパレーターを併用して使用することも可能である。セパレーターは正電極と負電極とを電子的に絶縁してショートを防止し、イオンの移動のみを可能とする機能を有する。特に、電解液が分解して電池内部が発熱した場合、80以上で隙間を閉塞して抵抗を上げ、電流を遮断する機能を持つことが必要であり、閉塞温度が90以上、180以下であることが好ましい。

【0089】

セパレーターを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミドなどの単一の材料、あるいは2種以上の複合化材料を含む絶縁性プラスチックで形成された多孔体や、シリカゲル等の無機微粒子を用いることができる。

【0090】

絶縁性プラスチックで形成されたセパレーターの孔の形状は、通常は円形や楕円形で、大きさは0.05~30 μm であり、0.1~20 μm が好ましい。さらに延伸法、相分離法で作った場合のように、棒状や不定形の孔であってもよい。これらの隙間の占める比率すなわち気孔率は、20~90%であり、35~80%が好ましい。孔径、気孔率や孔の閉塞温度などを変えた2種以上の微多孔フィルムを積層したものが好ましい。

【0091】

<集電体>

正・負極の集電体としては、本発明の非水二次電池において化学変化を起こさない電子伝導体を用いられる。正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、その中でも、アルミニウム、アルミニウム合金がより好ましい。

【0092】

負極の集電体としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンが好ましく、銅あるいは銅合金がより好ましい。

【0093】

前記集電体の形状としては、通常フィルムシート状のものが使用されるが、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども用いることができる。前記集電体の厚みとしては、特に限定されないが、1～500 μmが好ましい。また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも好ましい。

【0094】

<二次電池の作製>

ここでは、本発明の二次電池の作製について説明する。本発明の二次電池の形状としては、シート、角、シリンダーなどいずれの形にも適用できる。正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上に、塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。

10

【0095】

前記合剤の塗布方法としては、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法およびスクイズ法等が好適に挙げられる。その中でも、ブレード法、ナイフ法およびエクストルージョン法が好ましい。また、塗布は、0.1～100 m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも、両面同時に行ってもよい。

20

【0096】

さらに、前記塗布は、連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さおよび巾は、電池の形状や大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1～2000 μmが好ましい。

【0097】

前記電極シート塗布物の乾燥および脱水方法としては、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線および低湿風を、単独あるいは組み合わせた方法を用いることができる。乾燥温度は80～350 が好ましく、100～250 がより好ましい。含水量としては、電池全体で2000 ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質では、それぞれ500 ppm以下にすることが好ましい。

30

【0098】

シートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特にカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は特に限定されないが、0.2～3 t/cm²が好ましい。前記カレンダープレス法のプレス速度としては、0.1～50 m/分が好ましく、プレス温度は室温～200 が好ましい。正極シートに対する負極シート幅の比としては、0.9～1.1が好ましく、0.95～1.0が特に好ましい。正極活物質と負極活物質との含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なる。

【0099】

上記により作製された正極、負極をセパレータフィルムで挟み、電解液を充填させることで非水系の二次電池が構成される。電解液を充填させる際、真空下で充填させることで、電解液の浸透性が向上する点から好ましい。

40

【0100】

本発明の二次電池の形態は、特に限定されないが、コイン、シート、円筒等、種々の電池セルに封入することが出来る。

【0101】

本発明の二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、電子機器としては、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳

50

、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

【実施例】

【0102】

本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

【0103】

10

(1) 電解質組成物の調製

(i) 電解質1の調製

酸素濃度10ppm以下、露点-60以下の乾燥空気で満たされたドライブース内にて4.5gのイオン液体A-1に支持電解質塩として0.45gのLiN(SO₂CF₃)₂、および添加剤としてセルロースの0.05gを加熱溶解して電解質1を調製した。

【0104】

(ii) 電解質2~17の調製

電解質1のイオン液体と添加剤を表1の通り変更した以外は電解質1と同様にして電解質2~17を調製した。

【0105】

20

(iii) 電解質18の調製

電解質6のイオン液体を3.5gに変更し、さらにEC0.5g、DEC0.5gを加えた以外は電解質6と同様にして電解質18を調製した。

【0106】

(iv) 電解質19~21の調製

電解質1のイオン液体と添加剤を表1の通り変更した以外は電解質1と同様にして電解質19~21を調製した。

【0107】

(v) 電解質22~24の調製

電解質1のイオン液体を除いてEC2.25gとDEC2.25gに変更し、添加剤を表1の通り変更した以外は電解質1と同様にして電解質22~24を調製した。

30

【0108】

使用した、イオン液体、添加剤及び有機溶媒は以下の通り。

【0109】

A-1: 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド

A-2: N-メチル-N-プロピルピロリジニウム ビス(フルオロスルホニル)アミド

A-3: 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (ペンタフルオロエチル)トリフルオロボレート

40

セルロース: 日本製紙ケミカル(株)製 KCフロック W-400G

MC: メチルセルロース(信越化学工業(株)製 メトローズSM)

HPMC: ヒドロキシプロピルメチルセルロース(信越化学工業(株)製 メトローズ60SH)

CMC: カルボキシメチルセルロース(ダイセル化学工業(株)製 CMCダイセル1220)

CEC: シアノエチル化セルロース(信越化学工業(株)製 シアノレジンCR-U)

AC: 酢酸セルロース(ダイセル化学工業(株)製 L-20: 酢化度55%)

TAC: トリアセチルセルロース(ダイセル化学工業(株)製)

CBC: セルロースブチルカーバメート(特開2003-238601号公報 実施例

50

1 に記載の方法で合成：置換度 2 . 0)

V C : ビニレンカーボネート (キシダ化学 (株) 製)

V E C : ビニルエチレンカーボネート (キシダ化学 (株) 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

(2) 正極の作製

正極活物質として、 LiCoO_2 を 43 質量部、鱗片状黒鉛 2 質量部、アセチレンブラック 2 質量部、さらに結着剤としてポリアクリロニトリル 3 質量部を加え、アクリロニトリル 100 質量部を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形し、露点 - 40 以下の乾燥空気中、230 で 30 分脱水乾燥した。

10

【 0 1 1 0 】

(3) 負極の作製

グラファイト 96 質量% とポリフッ化ビニリデン共重合体 4 質量% と N - メチルピロリドンとを加えて、混合してスラリーを調製した。このスラリーを厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に $200\ \mu\text{m}$ の厚さで塗布し、130 で 5 分間遠赤外線乾燥後、ロールプレスして負極を作製した。

【 0 1 1 1 】

(4) 二次電池の作製

上記で得られた正電極と負電極それぞれを $3\ \text{cm} \times 3\ \text{cm}$ の大きさに断裁し、電流端子 (タブ) を超音波溶接後、酸素濃度 10 ppm 以下、露点 - 60 以下の乾燥空気中で満たされたドライブース内にて、正極と、 $4\ \text{cm} \times 4\ \text{cm}$ に断裁した厚さ $30\ \mu\text{m}$ の東燃タピルス (株) 製不織布 T A P Y R U S P 2 2 F W - O C S、負極をこの順に重ね合わせた後、ラミネートフィルム製の外装体に入れ、前記調製した電解質を注液し、ヒートシールして二次電池 1 ~ 24 を作製した。

20

【 0 1 1 2 】

(5) 二次電池の評価

(放電容量の評価)

上記作製したリチウム二次電池について、計測器センター社製の充放電測定装置を用いて、6 mA の電流で、電圧を 2 V から 4 . 2 V まで充電し、10 分間の休止後、6 mA の電流で電池電圧 3 V まで放電した。この充放電を 50 回繰り返し、初期の放電容量を基準 (100 %) としたときの 50 サイクル目の放電容量維持率 (%) を計算した。

30

【 0 1 1 3 】

次いで、充電、放電電流を、それぞれ 30 mA、90 mA に変更し、上記と同様の方法で高速充電放電における放電容量維持率を計算し、得られた結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 4 】

(サイクル性の評価)

二次電池を 25 の環境下において、電圧 2 . 0 V ~ 4 . 0 V の範囲で 90 mA の定電流充放電を 500 回繰り返し、500 回目の放電容量が 5 回目に対して維持している割合を求めた。

40

【 0 1 1 5 】

(燃焼試験)

燃焼試験は、前記サイクル試験後の電池を、ガスバーナーの炎の先端から 10 cm 上部に設置し、電解液溶媒が揮発して燃焼する様子から以下のように判断した。

【 0 1 1 6 】

電解液に着火しない :

着火しても 2 ~ 3 秒後に火は消える :

着火しても 10 秒以内に火は消える :

火は消えないで燃焼し続ける : x

【 0 1 1 7 】

50

【表 1】

電池No.	電解質No.	イオン液体	有機溶媒	添加剤	放電容量保持率(%)			容量維持率(%) サイクル性	燃焼性	備考
					6 mA	30mA	90mA			
1	1	A-1	-	セルロース	85	82	76	80	◎	本発明
2	2	A-2	-	セルロース	88	83	78	85	◎	本発明
3	3	A-1	-	MC	90	87	83	88	◎	本発明
4	4	A-2	-	HPMC	93	90	85	92	◎	本発明
5	5	A-1	-	CMC	92	91	85	90	◎	本発明
6	6	A-3	-	CEC	95	94	87	91	◎	本発明
7	7	A-2	-	CBC	98	94	89	90	◎	本発明
8	8	A-1	-	AC	97	95	90	93	◎	本発明
9	9	A-3	-	AC	95	94	90	95	◎	本発明
10	10	A-2	-	TAC	95	93	91	95	◎	本発明
11	11	A-3	-	TAC	96	95	92	94	◎	本発明
12	12	A-2	-	C01	100	98	95	98	◎	本発明
13	13	A-2	-	C04	98	95	94	97	◎	本発明
14	14	A-3	-	C07	100	98	95	98	◎	本発明
15	15	A-3	-	C12	98	96	94	98	◎	本発明
16	16	A-1	-	C13	99	98	95	97	◎	本発明
17	17	A-1	-	C15	100	99	95	98	◎	本発明
18	18	A-3	EC/DEC	CEC	91	90	88	90	△	本発明
19	19	A-1	-	VC	75	65	25	70	◎	比較例
20	20	A-2	-	VEC	78	67	30	67	◎	比較例
21	21	A-1	-	-	65	40	10	45	◎	比較例
22	22	-	EC/DEC	VC	84	81	80	85	×	比較例
23	23	-	EC/DEC	AC	87	84	82	88	×	比較例
24	24	-	EC/DEC	C01	88	85	84	92	×	比較例

10

20

30

40

【0118】

表1に記載の結果より明らかなように、本発明で規定する構成からなる電解質を用いたリチウム二次電池は、比較例に対し高い放電容量を有し、特に、高速充放電時に優れた効

50

果を発現することがわかる。さらに、長期の間の繰り返し充放電にも優れることが明白である。