

(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2013-105643

(P2013-105643A)

(43) 公開日 平成25年5月30日(2013.5.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2	5HO29
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3	
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2011-249390 (P2011-249390)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成23年11月15日(2011.11.15)	(74) 代理人	100075409 弁理士 植木 久一
		(74) 代理人	100129757 弁理士 植木 久彦
		(74) 代理人	100115082 弁理士 菅河 忠志
		(74) 代理人	100125243 弁理士 伊藤 浩彰
		(74) 代理人	100149021 弁理士 柴田 有佳理

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

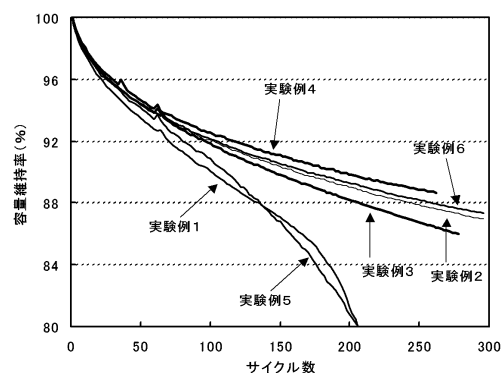
【課題】 高速充放電の条件下での使用時にも放電電圧が低下せず、かつ放電容量維持率の高いリチウム二次電池を提供することにある。

【解決手段】 リチウムとコバルトとの複合金属酸化物を含有する正極活物質を含有する正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含有する負極、非水電解液を備えたリチウム二次電池であって、前記非水電解液が

電解質(1)、

一般式(2) ;  $(XSO_2)(X'SO_2)N^{\cdot}Li^+$  (X、X'は、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のフルオロアルキル基を表し、X、X'の少なくとも一方はフッ素原子である。)で表される化合物を0.01mol/L~2.0mol/L、及び溶媒を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウムとコバルトとの複合金属酸化物を含有する正極活物質を含有する正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含有する負極、非水電解液を備えたリチウム二次電池であって、上記非水電解液が

電解質(1)、一般式(2)； $(XSO_2)(X'SO_2)N^{\cdot}Li^+$  (X、X'は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を表し、X、X'の少なくとも一方はフッ素原子である。)で表される化合物、及び溶媒を含み、2C平均放電電圧が3.64V以上であることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【請求項 2】

リチウムとコバルトとの複合金属酸化物を含有する正極活物質を含有する正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含有する負極、非水電解液を備えたリチウム二次電池であって、前記非水電解液が

電解質(1)、

一般式(2)； $(XSO_2)(X'SO_2)N^{\cdot}Li^+$  (X、X'は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を表し、X、X'の少なくとも一方はフッ素原子である。)で表される化合物を0.01mol/L～2.0mol/L、及び溶媒、

を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

## 【請求項 3】

前記非水電解液に、さらに不飽和結合を有する環状カーボネートを0.01質量%～5質量%含む請求項1又は2に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 4】

上記電解質(1)が $LiPF_6$ である請求項1～3のいずれかに記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 5】

上記不飽和結合を有する環状カーボネートがビニレンカーボネートである請求項3～4のいずれかに記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 6】

上記溶媒にエチレンカーボネートを含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 7】

上記一般式(2)で表される化合物が、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミドである請求項1～6のいずれかに記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 8】

正極が、コバルト酸リチウムである請求項1～7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、高エネルギー密度を有するため、移動体通信機器用電源、携帯用情報端末用電源などとして利用され、端末の普及と共にその市場が急速に伸びており、安全性の確保、サイクル特性やエネルギー密度の向上、高温保存特性等の改良を目的として、さまざまな研究がなされている。

## 【0003】

上記リチウム二次電池の中でも、非水電解液を用いたリチウムイオン電池の分野においては、ビニレンカーボネートやビニルエチレンカーボネートなどの不飽和結合を有する環状カーボネートを非水電解液に添加することにより、負極上に被膜を形成し、非水電解質

10

20

30

40

50

中に含まれる電解質などの分解を抑制することによりサイクル特性を改善することが知られている（特許文献 1、2）。しかしながら、このような不飽和結合を有する環状カーボネートが負極上に被膜を形成すると電池の内部抵抗（全抵抗のうち、抵抗器として意図的に回路に付加したもののや回路中の目に見える配線に由来するものを除いた成分）が上がり、放電初期の電圧降下を引き起こす問題（IRドロップ）があり、特に高速充放電時に影響が顕著となるため、改善の余地があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2004 - 165151 号公報

10

【特許文献 2】特開 2009 - 293474 公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、高速充放電の条件下での使用時にも放電電圧が低下せず、かつ放電容量維持率の高いリチウム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】

【0006】

上記目的を達成し得た本発明のリチウム二次電池は、

20

リチウムとコバルトとの複合金属酸化物を含有する正極活物質を含有する正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含有する負極、非水電解液を備えたリチウム二次電池であって、上記非水電解液が

電解質(1)、一般式(2)； $(XSO_2)(X'SO_2)N^{\cdot}Li^+$ （X、X'は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を表し、X、X'の少なくとも一方はフッ素原子である。）で表される化合物、及び溶媒を含み、2C平均放電電圧が3.64V以上であるところに特徴を有する。

【0007】

もしくは、リチウムとコバルトとの複合金属酸化物を含有する正極活物質を含有する正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含有する負極、非水電解液を備えたリチウム二次電池であって、前記非水電解液が

30

電解質(1)、一般式(2)； $(XSO_2)(X'SO_2)N^{\cdot}Li^+$ （X、X'は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を表し、X、X'の少なくとも一方はフッ素原子である。）で表される化合物を0.01mol/L～2.0mol/L、及び溶媒を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明のリチウム二次電池は、高速充放電下のIRドロップが抑制されて内部抵抗が低く保たれることにより、高い放電電圧を維持し、高寿命を達成したものである。本発明のリチウム二次電池により、自動車搭載用（EV、PHEV、HEV）や電動工具用など、

40

パワーツール向けリチウム電池などの高速での充放電が要求される分野においても高い性能を発揮するものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】図 1 は、実験例 1～6 のサイクル試験の結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

前記課題を解決した本発明のリチウム二次電池とは、

リチウムとコバルトとの複合金属酸化物を含有する正極活物質を含有する正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含有する負極、非水電解液を備えたリチウム二

50

次電池であって、上記非水電解液が電解質(1)、一般式(2)； $(XSO_2)(X'SO_2)N^{\cdot}Li^+$  (X、X'は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を表し、X、X'の少なくとも一方はフッ素原子である。)で表される化合物、及び溶媒を含み、2C平均放電電圧が3.64V以上であることを特徴とするリチウム二次電池であるか、又は、

リチウムとコバルトとの複合金属酸化物を含有する正極活物質を含有する正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含有する負極、非水電解液を備えたリチウム二次電池であって、前記非水電解液が

電解質(1)、一般式(2)； $(XSO_2)(X'SO_2)N^{\cdot}Li^+$  (X、X'は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を表し、X、X'の少なくとも一方はフッ素原子である。)で表される化合物を0.01mol/L～2.0mol/L、及び溶媒、を含むことを特徴とするリチウム二次電池。であるところに特徴を有する。

#### 【0011】

本発明者らは、より高性能なリチウム二次電池を開発すべく検討を重ねていたところ、その非水電解液に、電解質(1)に加えて、化合物(2)を使用することにより、通常であれば高速で充放電を行うと低速充放電する場合と比較して放電容量の低下が起こるのを抑制し、高速充放電の際にも十分な容量を維持することが出来ることを見出し、本発明を完成した。以下、本発明について説明する。

#### 【0012】

##### <平均放電電圧>

本発明のリチウム二次電池は、2C平均放電電圧が3.64V以上である。本発明のリチウム二次電池は、上記のように平均放電電圧が高く、本発明により高出力な電池を提供することが可能となった。上記放電容量維持率は、例えば、充放電試験装置(ACD-01、アスカ電子株式会社製)を用いて、充放電速度2C(定電流モード)、3.0～4.2Vの条件にて測定することにより得られる値である。各充放電時には10分の充放電休止時間を設けて行った。

#### 【0013】

##### <リチウム二次電池>

本発明に係るリチウム二次電池は、正極と負極とが、本発明に係る電解液が含浸されているセパレーターを介して、ケースに収納された構造を有している。本発明に係るリチウム二次電池の形状は任意であり、例えば、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等のいずれであってもよい。また、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などに搭載するための数10V～数100Vを必要とする高電圧電源として、個々の電池を直列に接続して構成する電池モジュールとしてもよい。

#### 【0014】

本発明のリチウム二次電池は、30での2Cでの放電容量維持率が94%以上である。本発明のリチウム二次電池は、上記のように放電容量維持率が高く、本発明により高出力な電池を提供することが可能となった。上記放電容量維持率は、例えば、充放電試験装置(ACD-01、アスカ電子株式会社製)を用いて、充放電速度2C(定電流モード)、3.0～4.2Vの条件にて測定することにより得られる値である。各充放電時には10分の充放電休止時間を設けて行った。ここで、1Cとは、その電池の基準容量を1時間で放電する際の電流量を表しており、2Cとはその倍の電流量で充放電を行うことを表す。

#### 【0015】

##### <正極>

正極は、正極活物質、導電助剤、結着剤および分散用溶媒などを含む正極活物質組成物が正極集電体に担持されているものであり、通常シート状である。

10

20

30

40

50

## 【0016】

正極の製造方法は、例えば、正極集電体に正極活物質組成物をドクターブレード法などで塗工したり、浸漬した後に、乾燥する方法；正極活物質組成物を混練成形し乾燥して得たシートを正極集電体に導電性接着剤を介して接合し、プレス、乾燥する方法；液状潤滑剤を添加した正極活物質組成物を正極集電体上に成形した後、液状潤滑剤を除去し、次いで一軸または多軸方向に延伸する方法などが挙げられる。

## 【0017】

正極集電体の材料としては特に限定されず、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、SUS、チタンなどの導電性金属を用いることができる。中でも、薄膜に加工しやすく、安価であるという観点から、アルミニウムが好ましい。

10

## 【0018】

導電助剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト、金属粉末材料、単相カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、気相法炭素繊維などが挙げられる。

## 【0019】

結着剤としては、ポリビニリデンフロライド、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂；スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルブタジエンゴムなどの合成ゴム；ポリアミドイミドなどのポリアミド系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂；ポリ(メタ)アクリル系樹脂；ポリアクリル酸；カルボキシメチルセルロースなどのセルロース系樹脂などが挙げられる。これらの結着剤は単独で使用してもよく、複数種を混合して使用してもよい。また、これらの結着剤は溶媒に溶けた状態であっても、溶媒に分散した状態であっても構わない。

20

## 【0020】

導電助剤または結着剤の配合量は、電池の使用目的(出力重視、エネルギー重視など)、イオン伝導性などを考慮して適宜調整することができる。

## 【0021】

正極を製造する際にして、正極材料の分散に用いられる溶媒としては、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、アセトン、エタノール、酢酸エチル、水などが挙げられる。

## 【0022】

## &lt;正極活物質&gt;

本発明のリチウム二次電池においては、正極活物質としては、リチウムとコバルトとの複合金属酸化物を含有する正極活物質を含有する。具体的には、リチウムとコバルトとの複合金属酸化物であって、コバルト以外の遷移金属を含んでいても良く、

$LiM_{1-x}Co_xO_2$  (Mは遷移金属、 $0 < x < 1$ ) で表される複合酸化物である。Mとしては、Ni、Al、Mn、などが挙げられ、この中の一種又は2種以上が含まれてもよい。また、コバルトを含む遷移金属を複数取り入れた固溶材料(電気化学的に不活性な層状の $Li_2MnO_3$ と、電気化学的に活性な層状の $LiMO$  (M=Co、Ni等の遷移金属)との固溶体も、用いることができる。これらを単独で使用してもよく、複数組み合わせ使用してもよい。

40

## 【0023】

## &lt;負極&gt;

負極は、負極活物質、分散用溶媒、結着剤および必要に応じて導電助剤などを含む負極活物質組成物が負極集電体に担持されているものであり、通常シート状である。

## 【0024】

負極集電体の材料としては、銅、鉄、ニッケル、銀、ステンレス鋼SUS(SUSステンレス鋼)などの導電性金属を用いることができるが、薄膜に加工しやすいという観点から、銅が好ましい。

## 【0025】

負極活物質としては、従来公知のリチウム二次電池で使用される負極活物質を用いるこ

50

とができ、リチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであればよい。具体的には、人造黒鉛、天然黒鉛などの黒鉛材料、石炭・石油ピッチから作られるメソフェーズ焼成体、難黒鉛化性炭素などの炭素材料、Si、Si合金、SiO<sub>2</sub>等などのシリコンSi系負極材料、Sn合金等などのSn系負極材料、リチウム金属、リチウム-アルミニウム合金などのリチウム合金を用いることができる。

#### 【0026】

なお、負極の製造方法は正極の製造方法と同様の方法を採用することができる。負極に使用し得る導電助剤、結着剤、材料分散用の溶媒は、正極で用いられるものと同様のものを用いることができる。

#### <セパレータ>

セパレータは正負極を隔てるように配置されるものである。セパレータとしては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを用いることができる。例えば、非水電解液を吸収・保持するポリマーからなる多孔性シート（例えば、ポリオレフィン系微多孔質セパレータやセルロース系セパレータなど）、不織布セパレータ、多孔質金属体などが挙げられる。中でも、有機溶媒に対して化学的に安定であるという性質を持つポリオレフィン系微多孔質セパレータが好適である。

#### 【0027】

上記多孔性シートの材質は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンの3層構造を有する積層体などが挙げられる。

#### 【0028】

上記不織布セパレータの材質は、例えば、綿、レーヨン、アセテート、ナイロン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、アラミド、ガラスなどが挙げられ、非水電解液層に要求される機械強度などに応じて単独または混合して用いる。

#### 【0029】

##### <非水電解液>

##### [電解質(1)]

電解質(1)とは、本発明のリチウム二次電池の非水電解液中で主たる電解質として機能する物質である。本発明は、電解質(1)に加えて、化合物(2)を使用するところに要旨を有するものであるので、電解質(1)については特に限定されず、各種蓄電デバイスの電解液において電解質として用いられる従来公知の電解質はいずれも使用することができる。電解質(1)としては、電解液中での解離定数が大きく、また、後述する溶媒と溶媒和し難いアニオンを生成するものが好ましい。具体的には、LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlO<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiCl及びLiIよりなる群から選択される1種以上の化合物等が本発明に係る電解質(1)として用いられる。これらの中でも、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>が好ましく、より好ましくはLiPF<sub>6</sub>である。上記電解質(1)は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0030】

また、非水電解液中の電解質(1)の濃度は0.1mol/L以上、飽和濃度以下である事が好ましい。より好ましくは0.1mol/L~2.5mol/Lであり、さらに好ましくは0.3mol/L~2mol/L、さらに好ましくは0.4mol/L~1.5mol/L、であり、最も好ましくは0.5mol/L~1.2mol/Lである。電解質(1)の濃度が高すぎると非水電解液の粘度が高くなり伝導度が低下し電池性能が十分に発揮できない恐れがある。

#### 【0031】

電解質(1)の非水電解液中に占める電解質の割合としては、本発明の非水電解液に含まれる電解質の総量中30mol%以上であるのが好ましい。より好ましくは50mol%以上である。また上限としては99mol%以下であればよい。

#### 【0032】

##### [化合物(2)]

10

20

30

40

50

本発明の非水電解液は、一般式(2)； $(XSO_2)(X'SO_2)N^{\cdot-}Li^+$ で表される化合物(2)を含む。電解質(1)と同様、化合物(2)も電解液中においてアニオンとカチオンを解離するため、電荷のキャリアの供給源ともなり得るものである。したがって、化合物(2)を電解質(1)として用いることも考えられるが、本発明者らは、電解質(1)に対して特定量の化合物(2)を使用することにより、電荷のキャリアとしての機能以外に、後述する電極上の被膜に作用し、内部抵抗の上昇を抑制し、放電電圧を高い値に維持させようことを見出した。

#### 【0033】

上記一般式(2)中、X、X'は、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のフルオロアルキル基を表し、X、X'の少なくとも一方はフッ素原子である。炭素数1~6アルキル基としては、直鎖状のアルキル基であるのが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる。炭素数1~6のフルオロアルキル基としては、上記アルキル基が有する水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。上記アルキル基又はフルオロアルキル基の中でも、フッ素原子、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基が好ましい。好ましい化合物(2)としては、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、リチウム(フルオロスルホニル)(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、リチウム(フルオロスルホニル)(メチルスルホニル)イミド、リチウム(フルオロスルホニル)(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド、リチウム(フルオロスルホニル)(エチルスルホニル)イミドが挙げられ、より好ましくはリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、リチウム(フルオロスルホニル)(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、リチウム(フルオロスルホニル)(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミドであり、更に好ましくはリチウムビス(フルオロスルホニル)イミドである。

#### 【0034】

本発明の非水電解液中の化合物(2)の濃度は、 $0.01\text{ mol/L} \sim 2.0\text{ mol/L}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $0.05\text{ mol/L} \sim 1.0\text{ mol/L}$ 、さらに好ましくは $0.1\text{ mol/L} \sim 0.5\text{ mol/L}$ である。化合物(2)の濃度が $0.01\text{ mol/L}$ 以下である場合は、電極上の被膜への作用が充分でなく、所望の電池性能が得られない恐れがある。化合物(2)の濃度が $2.0\text{ mol/L}$ 以上である場合は非水電解液の粘度が高くなり伝導度が低下し電池性能が充分に発揮できない恐れがある。

#### 【0035】

本発明の非水電解液中における化合物(2)の配合量は、上記電解質(1)と化合物(2)の合計を $100\text{ mol}\%$ としたときに化合物(2)が $50\text{ mol}\%$ 以下、 $0.1\text{ mol}\%$ 以上であることが好ましい。より好ましくは $0.5\text{ mol}\%$ 以上、 $30\text{ mol}\%$ 以下であり、さらに好ましくは $1\text{ mol}\%$ 以上、 $20\text{ mol}\%$ 以下である。化合物(2)の配合量が少なすぎると、電極上の被膜への作用が充分でなく、所望の電池性能が得られない恐れがある。

#### 【0036】

化合物(2)は、市販品を使用してもよく、また、従来公知の方法により合成した物を用いてもよい。

#### 【0037】

[不飽和結合を有する環状カーボネート]

本発明のリチウム二次電池の非水電解液は、電解質(1)、化合物(2)に加えて不飽和結合を有する環状カーボネートを含むことが好ましい。不飽和結合を有する環状カーボネートを含むことにより、リチウム二次電池の電極表面に皮膜を形成し、電極の劣化、さらには電解液の分解等を抑制し、充放電を安定的に行うことができる。上記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)、メチルビニレンカーボネート(MVC)、エチルビニレンカーボネート

10

20

30

40

50

ト（EVC）などが使用できる。好ましくはビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートであり、より好ましくはビニレンカーボネートである。

【0038】

本発明の非水電解液における上記不飽和結合を有する環状カーボネートの濃度は0.01質量%～5質量%であるのが好ましい。より好ましくは0.05質量%～4質量%である。さらに好ましくは0.1質量%～3質量%である。上記不飽和結合を有する環状カーボネートが5質量%より多い場合は、電池を充放電するとガス発生の要因となり、電池の膨れにつながる恐れがある。上記不飽和結合を有する環状カーボネートが0.01質量%より少ない場合は電極上の被膜形成が不十分となりサイクル特性が低下する恐れがある。

【0039】

[溶媒]

本発明の非水電解液において、上記電解質類を溶解させる溶媒としては、従来、非水電解液に使用されている種々の非水溶媒を使用することができる。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、クロロエチレンカーボネートなどの環状カーボネート類；ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,1-ジメトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル類；γ-ブチロラクトン、ε-バレロラクトン、γ-メチル-γ-ブチロラクトンなどのラクトン類；プロピオン酸メチルや酪酸メチルなどの鎖状カルボン酸エステル類などを使用することができる。これらの非水溶媒の中でも環状カーボネート類、鎖状カーボネート類等のカーボネート系溶媒は、電圧印加時に分解しにくく安定であるため好ましく使用できる。なお、上記非水溶媒は単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0040】

[添加剤]

本発明のリチウム二次電池の非水電解液にはサイクル特性の改善や安全性の向上のため、電解質(1)、化合物(2)、溶媒、不飽和結合を有する環状カーボネート以外に添加剤を含んでいても良い。添加剤としては、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート及びエリスリタンカーボネート等のカーボネート化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、フェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；エチレンサルファイト、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブサルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、テトラメチルチウラムモノスルフィド等の含硫黄化合物；1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルスクシイミド等の含窒素化合物；モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩などのリン酸塩；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等の炭化水素化合物などがあげられる。非水電解液にこれらの添加剤を用いる場合、その濃度としては0.1重量%～5重量%であることが好ましい。

【実施例】

【0041】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【0042】

実験例1

[電解液の調製]

ヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>、キシダ化学株式会社製、LBGグレード）

10

20

30

40

50

1.82 g (1.2 mol) を 10 mL のメスフラスコに測り取り、エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) (いずれも、キシダ化学株式会社製、LBG グレード) の体積比が 3/7 (EC/EMC) である混合溶媒でメスアップして電解液を調製した。

#### 【0043】

##### [ラミネートセルの作製と試験前の充放電]

正極活物質層の面積が  $12 \text{ cm}^2$  ( $3 \times 4 \text{ cm}$ ) の市販の正極シート (活物質: コバルト酸リチウム、 $3 \text{ mAh/cm}^2$ ) 1 枚と、負極活物質層の面積が  $13.44 \text{ cm}^2$  ( $3.2 \times 4.2 \text{ cm}$ ) の市販の負極シート (活物質: グラファイト、 $3.2 \text{ mAh/cm}^2$ ) 1 枚とを対向するように積層し、その間に 1 枚のポリオレフィン系セパレータを挟んだ。2 枚のアルミニウムラミネートフィルムで正、負極のシートを挟み込み、さらに正負極の外側を 2 枚のポリプロピレンシートで挟み、最外側を 2 枚のアルミニウムラミネートフィルムで挟み、4 辺の内 3 辺をヒートシーラーを用いて接着した。アルミニウムラミネートフィルム内を 1 mL の電解液で満たして、残りの 1 辺を真空状態で密閉した。

10

#### 【0044】

充放電試験装置 (ACD-01、アスカ電子株式会社製) を使用して、30 において充放電速度  $0.2 \text{ C}$  (定電流モード) で、4.2 V まで充電して 10 分休止後、3.0 V まで放電して 10 分休止した。1 回目の充放電後、ラミネートセルを開封してから、再度真空状態で密閉した。同条件で充放電を 5 回繰り返してラミネート型リチウム電池を完成させた。なお、負荷試験、サイクル試験の結果は  $n = 3$  の平均値である。

20

#### 【0045】

##### [負荷試験]

得られたラミネート型リチウム電池について、充放電試験装置 (ACD-01、アスカ電子株式会社製) を用いて、30 において充放電速度  $0.2 \text{ C}$  (定電流モード) で 1 サイクル 4.2 V まで充電後、3.0 V まで放電し、この時の放電容量を 100% とした。各充放電後には 10 分の充放電休止時間を設けた。さらに放電速度を  $2.0 \text{ C}$  と  $5.0 \text{ C}$  の条件で充放電を行い、放電容量維持率、IR ドロップ、内部抵抗、平均放電電圧を測定した。結果を表 1、2 に示す。なお、放電した後は、次の充電に移る前に  $0.2 \text{ C}$  で完全に放電させた。

30

#### 【0046】

##### [サイクル試験]

負荷試験とは別に作製したラミネート型リチウム電池について、充放電試験装置 (ACD-01、アスカ電子株式会社製) を用いて、30 において充放電速度  $0.2 \text{ C}$  (定電流モード) で、4.2 V まで充電し、3.0 V まで放電してサイクル試験を行った。各充放電後には 10 分の充放電休止時間を設けた。結果を図 1 に示す。

#### 【0047】

##### 実験例 2

電解液の調製で、実験例 1 と同様に作製した電解液に 2 質量% のビニレンカーボネート (VC、キシダ化学株式会社製、LBG グレード) を添加した他は、実験例 1 と同様にラミネート型リチウム電池を作製して、評価を行った。

40

#### 【0048】

##### 実験例 3

電解液の調製で、電解質としてヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ 、キシダ化学株式会社製、LBG グレード) 1.52 g (1.0 mol) とリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド ( $\text{LiFSI}$ 、株式会社日本触媒製) 0.37 g (0.2 mol) を用いた他は実験例 1 と同様に電解液、及びラミネート型リチウム電池を作製して、評価を行った。

#### 【0049】

##### 実験例 4

電解液の調製で、実験例 3 と同様に調製した電解液に 2 質量% のビニレンカーボネート (

50

VC、キシダ化学株式会社製、LBGグレード)を添加した他は、実験例1と同様にラミネート型リチウム電池を作製して、評価を行った。

【0050】

実験例5

電解液の調製で、電解質としてヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>、キシダ化学株式会社製、LBGグレード)1.52g(1.0mol)とリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI、キシダ化学株式会社製、LBGグレード)0.57g(0.2mol)を用いた他は実験例1と同様に電解液、及びラミネート型リチウム電池を作製して、評価を行った。

【0051】

実験例6

電解液の調製で、実験例5と同様に調製した電解液に2質量%のビニレンカーボネート(VC、キシダ化学株式会社製、LBGグレード)を添加した他は、実験例1と同様にラミネート型リチウム電池を作製して、評価を行った。

【0052】

【表1】

実験例	組成				放電容量維持率(%)	IRドロップ(mV)	内部抵抗(mΩ)	平均放電電圧(mV)
	LiPF <sub>6</sub>	LiFSI	LiTFSI	VC(%)				
1	1.2				94.3	77	1069	3638
2	1.2			2	97.3	80	1115	3635
3	1.0	0.2			94.4	74	1028	3645
4	1.0	0.2		2	97.3	76	1054	3643

放電速度:2C

【0053】

【表2】

実験例	放電容量維持率(%)	IRドロップ(mV)	内部抵抗(mΩ)
1	39.2	236	1310
2	51.6	222	1233
3	44.7	217	1204
4	53.9	212	1176

【0054】

表1の結果から、LiPF<sub>6</sub>のみを電解質として用いた実験例1と比較して、LiFSI、VCを併用した実験例2、3、4では、放電容量維持率、平均放電電圧が上がり、電池の出力が大きくなっているが、LiPF<sub>6</sub>とVCを用いた実験例2では、IRドロップと内部抵抗が上昇していることがわかる。しかしながら、LiFSIを使用した実験例3、4では、IRドロップ、内部抵抗ともに実験例1より下がっており、LiFSIを使用することにより内部抵抗が低く抑えられることが判明した。また、LiFSIとVCを併用した実験例4では、放電容量維持率が高くかつ内部抵抗も低いという性能を両立させた電池とできることが判明した。

【0055】

放電速度を5Cという高速で行った場合にも、同様の傾向が見られた。

【0056】

図1より、LiPF<sub>6</sub>のみを電解質として用いた実験例1と比較して、LiFSI、VCを使用した実験例2、3、4、6ではサイクル特性が良くなった。またこの中でも、LiFSIとVCを併用した実験例4が最もサイクル特性が良いことが判明した。LiTF

10

20

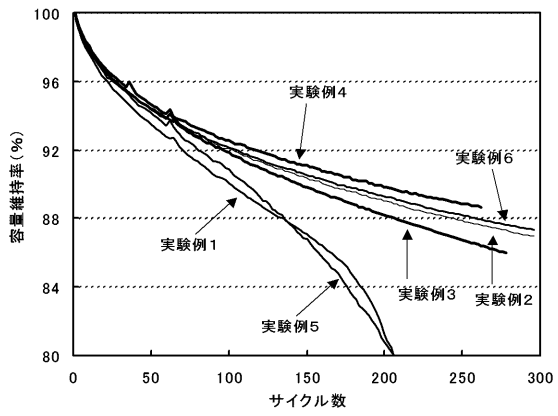
30

40

50

S I を使用した実験例 5 ではサイクル特性は実験例 1 と同等レベルで改善が見られなかった。

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 信平

大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

(72)発明者 富永 美和子

大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL02 AL06 AL07 AL11 AL12 AM02 AM03 AM04  
AM07 HJ01 HJ02 HJ18