

(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2010-10095

(P2010-10095A)

(43) 公開日 平成22年1月14日(2010.1.14)

(51) Int.Cl.

H01M 10/0569 (2010.01)

F I

H01M 10/00 114

テーマコード (参考)

5H029

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2008-171434 (P2008-171434)
 (22) 出願日 平成20年6月30日 (2008.6.30)

(71) 出願人 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100072431
 弁理士 石井 和郎
 (74) 代理人 100117972
 弁理士 河崎 真一
 (72) 発明者 松井 徹
 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 (72) 発明者 南野 哲郎
 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液および非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】ECとPCとの混合溶媒を主成分とする非水溶媒を含有する非水電解液がポリオレフィン製セパレータに濡れるようにする。また、非水電解液二次電池において、使用初期の優れたサイクル寿命および負荷特性が長期間にわたって高水準で維持する。

【解決手段】ECとPCとの混合溶媒を主成分にする非水溶媒に、分子中に式 - CFX - CH(CH₃) - O - (式中Xは水素原子またはフッ素原子を示す)で表される2価基を有するフッ素置換エーテルを添加することにより、非水電解液がポリオレフィン製セパレータに濡れるようにする。また、非水電解液二次電池において、前記非水溶媒とリチウム塩とを含有する非水電解液を使用する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合溶媒を主成分とし、分子中に式 - C F X - C H (C H ₃) - O - (式中 X は水素原子またはフッ素原子を示す) で表される 2 価基を有するフッ素置換エーテルを含有する非水溶媒、ならびに該非水溶媒に溶解するリチウム塩を含む非水電解液。

【請求項 2】

非水溶媒におけるフッ素置換エーテルのモル百分率が 0 . 5 ~ 1 0 % である請求項 1 に記載の非水電解液。

【請求項 3】

非水溶媒におけるエチレンカーボネートの含有量が A モル %、非水溶媒におけるプロピレンカーボネートの含有量が B モル % であり、かつ A B である請求項 1 または 2 に記載の非水電解液。

【請求項 4】

正極活物質を含有する正極、負極活物質を含有する負極、および請求項 1 ~ 3 に記載のいずれか 1 つの非水電解液を含む非水電解液二次電池。

【請求項 5】

負極活物質が、電気化学的にリチウムと合金化可能な元素と、酸素とを含有する請求項 4 記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液および非水電解液二次電池に関する。さらに詳しくは、本発明は主に、非水電解液の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、正極活物質として、コバルト酸リチウム (L i C o O ₂)、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、リン酸鉄リチウムなどの遷移金属酸化物を用い、負極活物質として、人造黒鉛、天然黒鉛などの層状炭素化合物を用いる非水電解液二次電池、いわゆるリチウムイオン二次電池の開発が行われている。

【0003】

一般に、二次電池は、使用初期には良好な特性を有するが、充放電を繰り返すうちに特性が徐々に低下する傾向がある。したがって、非水電解液二次電池の分野においても、電池の使用初期における良好な特性を長期にわたって維持し、電池の信頼性を高めることが要求されている。電池の信頼性の指標になる特性としては、サイクル寿命特性、高温保存特性および負荷特性が挙げられる。これらの特性に影響を及ぼすのは、たとえば、正極と電解液との界面、および負極と電解液との界面における副反応である。また、非水電解液中におけるイオン拡散性も影響が大きい。

【0004】

非水電解液二次電池のサイクル特性および負荷特性を改善するために、たとえば、非水電解液に含有される非水溶媒として、フッ素置換エーテルを用いることが検討されている。フッ素置換エーテルは、エーテルの水素原子の一部または全部をフッ素原子で置換した化合物である。水素原子をフッ素原子で置換することにより、粘度を低く保ちつつ、電気化学的な耐酸化性を向上させている。このため、フッ素置換エーテルは、出力電圧が 4 V 級の高エネルギー密度二次電池の非水溶媒として使用できると考えられている。

【0005】

たとえば、一般式



〔式中、R f₁ は炭素数 1 ~ 8 の一部が水素で置換されていてもよい直鎖状フルオロアルキル基を示す。R f₂ は一部が水素で置換されていてもよい n - フルオロエチル基または

10

20

30

40

50

n - フルオロプロピル基を示す。]

で表されるフッ素置換エーテル（以下「フッ素置換エーテル（A）」とする）を含有する非水電解液が提案されている（たとえば、特許文献1参照）。特許文献1には、フッ素置換エーテル（A）が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と相溶すること、フッ素置換エーテル（A）を使用することで、非水電解液二次電池のサイクル特性の向上および低温での放電特性の改善が図り得ることなどが記載されている。

【0006】

しかしながら、フッ素置換エーテル（A）は電気化学的な耐還元性が低い。これは、フッ素置換エーテル（A）が負極活物質中のリチウムと副反応を起こし、電池反応として利用可能なリチウムが失われるということを意味する。フッ素置換エーテル（A）を使用すると、負極上で上記のような副反応が起きるため、負極のサイクル効率が低下する。結果として、十分なサイクル寿命の電池が得られない。

10

【0007】

また、特許文献1には、フッ素置換エーテル（A）と併用される非水溶媒としては、EC、PCなどの環状カーボネート、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）などの鎖状カーボネートなどが挙げられている。また、フッ素置換エーテル（A）の含有量は、非水電解液全量の0.1～70体積%、好ましくは0.5～50体積%である。しかしながら、特許文献1の実施例では、フッ素置換エーテル（A）の含有量は全て50体積%である。50体積%と0.5体積%では顕著に大きな体積差があり、50体積%で効果があるからと言って、0.5体積%で有効であるという蓋然性はない。

20

【0008】

さらに、特許文献1の実施例1～2では、フッ素置換エーテル（A）とECまたはPCとの混合溶媒のみが記載されている。一方、比較例1では、フッ素置換エーテルとジエチレンカーボネートとPCとの混合溶媒を調製している。しかしながら、ジエチレンカーボネートという実際には存在しない化合物が使用されており、DECの誤記であると推測される。環状カーボネートと鎖状カーボネートとの組み合わせでは、非水電解液二次電池の信頼性を高める効果には限界がある。また、ジエチレンカーボネートがECの誤記であるとしても、フッ素置換エーテル（A）の含有量が20体積%である、フッ素置換エーテル（A）とECとPCとの3溶媒混合系では、サイクル特性および低温での放電特性が低下することが示されている。すなわち、特許文献1には、前記の3溶媒混合系で良好な結果が得られるとの記載はない。

30

【0009】

また、分子内に（メチル）メチレンオキシ基（-CH(CH₃)O-）を有するフッ素置換エーテル（以下「フッ素置換エーテル（B）」とする）を含有する非水電解液が提案されている（たとえば、特許文献2参照）。特許文献2には、この非水電解液を用いることにより、非水電解液二次電池のサイクル寿命および低温での負荷特性が向上すると記載されている。さらに、フッ素置換エーテル（B）が電気化学的な耐酸化性に優れ、電池を高電圧で保持しても、内部抵抗が増大せず、小さく保たれることが記載されている。

40

【0010】

また、特許文献2の段落0071には、フッ素置換エーテル（B）と併用可能な溶媒として、EC、PC、DEC、エチルメチルカーボネート（EMC）などが記載されている。また、混合溶媒におけるフッ素置換エーテル（B）の含有量が20～90%であることが記載されている。

【0011】

しかしながら、前記範囲の含有量では、フッ素置換エーテル（B）とECとPCとの混合溶媒を単一相で調製することは非常に困難である。非水電解液が単一相でないと、電池のサイクル寿命特性や負荷特性などが低下するのを避け得ない。したがって、特許文献2の実施例では、フッ素置換エーテル（B）とEMC、DECなどの鎖状カーボネートとを含有する非水電解液、フッ素置換エーテル（B）とECとEMC、DECなどとを含有す

50

る非水電解液などが開示されるのみである。

【0012】

さらに、フッ素置換エーテル全般に共通するが、フッ素置換エーテルはリチウム塩を溶解しにくく、非水電解液中のリチウムイオン濃度を高める効果に乏しい。このため、非水電解液および電極内において、リチウムイオンの拡散抵抗を増大させ、電池の各特性を低下させるおそれがある。

【0013】

なお、ECは、炭素材料などの負極活物質に対して不活性であり、広い酸化還元電位領域において化学的に安定で、かつ充放電反応を媒介することが可能である。一方、ECは融点が高く、常温域では固体であるため、溶媒成分として単独で使用し得ないという欠点を有している。また、PCは誘電率が高く、融点が高く、かつ広い酸化還元電位領域で化学的に安定であるが、炭素材料などの負極活物質との間で相互作用を示すという欠点を有している。しかしながら、ECとPCとの併用により、それぞれの欠点が補完されることが知られている。

【0014】

したがって、非水電解液二次電池の信頼性の観点からは、非水溶媒としては、ECとPCとの混合溶媒のみを使用するのが好ましい。しかしながら、現在汎用されているポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン製セパレータは、ECとPCとの混合溶媒には濡れない。したがって、ECとPCとの混合溶媒を非水電解液二次電池に使用することは非常に困難である。

【特許文献1】特開平11-026015号公報

【特許文献2】米国特許公開2007-0054186号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明の目的は、非水溶媒がエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合溶媒であっても、ポリオレフィン製セパレータに濡れ、充放電反応の媒介が可能な非水電解液、および前記非水電解液を含み、使用初期の優れたサイクル寿命および負荷特性が長期間にわたって高水準で維持される非水電解液二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その研究過程において、ECとPCとの混合溶媒を主成分とする非水溶媒、すなわち、ECとPCとの混合溶媒の含有量が80モル%を超える非水溶媒に着目した。このような非水溶媒を含む電池では、前記非水溶媒のポリオレフィン製セパレータに対する濡れ性が不十分になるので、充放電反応が円滑に進行せず、実用できないおそれがある。また、この非水溶媒とともに、特許文献2に記載のフッ素置換エーテル(B)のうち、特定の化合物について着目した。

【0017】

その結果、本発明者らは、ECとPCとの混合溶媒を主成分とする非水溶媒に対して、特定のフッ素置換エーテル(B)をごく少量添加する構成を見出した。さらに、この構成によれば、非水溶媒のリチウム塩溶解性を実質的に低下させることなく、また、フッ素置換エーテル(B)が電池性能を低下させるほどリチウムと反応することなく、非水溶媒のポリオレフィン製セパレータに対する濡れ性を実用上十分な程度に確保できることを見出した。また、この構成によれば、非水電解液二次電池において、使用初期の優れたサイクル寿命および負荷特性が長期間にわたって高水準で維持されることを見出した。本発明者らは、これらの知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0018】

すなわち本発明は、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合溶媒を主成分とし、分子中に式- $\text{CFX}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ (式中Xは水素原子またはフッ素原子を示す)で表される2価基を有するフッ素置換エーテルを含有する非水溶媒、ならび

に該非水溶媒に溶解するリチウム塩を含む非水電解液に係る。

【 0 0 1 9 】

非水溶媒におけるフッ素置換エーテルのモル百分率は 0 . 5 ~ 1 0 % であることが好ましい。

非水溶媒におけるエチレンカーボネートの含有量が A モル %、非水溶媒におけるプロピレンカーボネートの含有量が B モル % であり、かつ A B であることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

また、本発明は、正極活物質を含有する正極、負極活物質を含有する負極、および本発明の非水電解液を含む非水電解液二次電池に係る。

負極活物質は、電気化学的にリチウムと合金化可能な元素と、酸素とを含有することが好ましい。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 1 】

本発明の非水電解液における非水溶媒は、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合溶媒を主成分とするため、リチウム塩が溶解し解離しやすい。したがって、電極内および電極間でのイオンの拡散が容易になり、電極内部での反応が均一になる。そのため、負極のサイクル効率が向上し、電池の充放電サイクル寿命を延ばすことができる。また、負荷特性に優れた非水電解液二次電池を得ることができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 2 】

[非水電解液]

本発明の非水電解液は、非水溶媒およびリチウム塩を含有する。

非水溶媒は、エチレンカーボネート (E C)、プロピレンカーボネート (P C) およびフッ素置換エーテルを含有する。本発明で使用する非水溶媒は、E C と P C とを主成分とし、特定のフッ素置換エーテルを含有することを特徴としている。

【 0 0 2 3 】

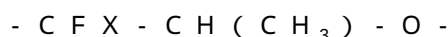
E C および P C は、従来から非水電解液に用いられている環状カーボネートである。非水溶媒における E C および P C の含有量は、9 0 ~ 9 9 . 5 モル %、好ましくは 9 5 ~ 9 9 モル % である。また、E C および P C の各々の含有量は特に制限されず、E C と P C とフッ素置換エーテルとの混合溶媒が単一相になる量を適宜選択すればよい。好ましい一例を挙げると、E C の含有量が 3 0 ~ 7 5 モル % であり、P C の含有量が残部である。E C の含有量が 3 0 モル % を大幅に下回ると、P C と負極活物質との反応を抑制する効果が不十分になるおそれがある。一方、E C の含有量が 7 5 モル % を大幅に超えると、非水電解液が単一相にならないおそれがある。

【 0 0 2 4 】

また、非水溶媒における E C の含有量を A モル %、非水溶媒における P C の含有量を B モル % とすると、A B であることが好ましい。換言すれば、モル百分率において、E C の含有量を、P C の含有量と同じかまたはそれよりも大きくするのが好ましい。これによれば、E C の、P C と負極活物質との反応を抑制する効果が確実に発揮され、P C と負極活物質との反応に伴う電池特性の低下が防止される。さらに、A B であることによって、電解液の粘度が下がる傾向があるため、電解液中のリチウムイオンの拡散性が良好になる。

【 0 0 2 5 】

本発明で使用するフッ素置換エーテルは、その分子中に、式 (1) :



(式中、X は水素原子またはフッ素原子を示す。)

で表される 2 価基 (以下「 2 価基 (1) 」とする) を有している。また、本発明で使用するフッ素置換エーテル (以下「本発明のフッ素置換エーテル」とする) は、分子中に酸素原子を 1 個有するものが好ましい。本発明のフッ素置換エーテルは、次に示すような優れた特性を有し、電池の諸特性を向上させるのに有効である。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

本発明のフッ素置換エーテルは、ECとPCとの混合溶媒のポリオレフィン製セパレータに対する濡れ性を顕著に向上させ得る。したがって、ECとPCとの混合溶媒を主成分とする非水溶媒であっても、ポリエチレンなどのポリオレフィン製セパレータを備える非水電解液二次電池に使用できる。ECやPCは、リチウム塩を溶解しその解離を促進するので、電極内および電極間でのイオンの拡散が容易になり、電極反応が均一化する。これにより、負荷特性に優れた非水電解液二次電池が得られる。さらに、ECとPCとフッ素置換エーテルとの混合系では、ポリオレフィン製セパレータ厚を10 μm以下まで薄肉化することが可能なので、電池の負荷特性が一層向上する。

【 0 0 2 7 】

10

また、本発明のフッ素置換エーテルは、負極表面に、良好なりチウムイオン透過性を有し、化学的かつ電気化学的に安定な皮膜を形成するものと推測される。たとえば、フッ素置換エーテルに含有されるフッ素原子と、負極活物質中のリチウムとが徐々に反応し、負極表面に皮膜が形成される。また、分子中に2価基(1)すなわちメチル基が存在するため、 $-CX=C(CH_3)-O-$ のようなビニルエーテル基が生成しやすく、これにより負極表面上に安定な皮膜が形成される。このため、負極活物質中のリチウムとPCなどの他の電解液成分との副反応が抑制される。

【 0 0 2 8 】

さらに、分子中に酸素原子を1個含有する本発明のフッ素置換エーテルは、 $LiPF_6$ のようなリチウム塩に対して化学的に安定である。したがって、負極活物質中のリチウムと反応し、該リチウムを充放電反応に対して不活化するような不純物が生成しにくい。これらの特性により、本発明のフッ素置換エーテルは、電池のサイクル寿命特性を顕著に向上させる。

20

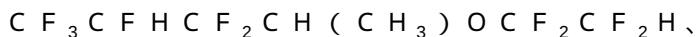
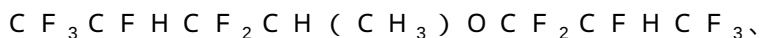
【 0 0 2 9 】

なお、本発明のフッ素置換エーテルは、上記したように分子中にメチル基を有し、負極表面に安定な皮膜を形成すると推測される。したがって、本発明のフッ素置換エーテルは、式： $-CFX-CH_2-O-$ (式中Xは前記に同じ)で表される2価基を分子中に有するフッ素置換エーテルに比べて、電池のサイクル寿命特性を向上させる効果が大きい。

【 0 0 3 0 】

本発明のフッ素置換エーテルの具体例としては、たとえば、

30



$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$ が好ましい。フッ素置換エーテルは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【 0 0 3 1 】

非水溶媒における本発明のフッ素置換エーテルの含有量は、好ましくは0.5~10モル%、さらに好ましくは1~5モル%である。これにより、本発明のフッ素置換エーテルの効果が十分に発揮され、サイクル寿命および負荷特性に特に優れた非水電解質二次電池が得られる。含有量が0.5モル%未満では、本発明の非水電解液のポリオレフィン製セパレータに対する濡れ性が十分に向上せず、得られる非水電解液二次電池が作動しなくなるおそれがある。含有量が10モル%を超えると、ECとPCと本発明のフッ素置換エーテルとの混合溶媒が単一相にならず、得られる非水電解液二次電池の負荷特性などの向上が不十分になるおそれがある。

40

【 0 0 3 2 】

本発明の非水電解液は、その効果を損なわない範囲で、EC、PCおよび本発明のフッ素置換エーテル以外の非水溶媒を含有していてもよい。このような非水溶媒としては、たとえば、ECおよびPC以外の環状カーボネート、 $C=C$ 不飽和結合を有する環状カーボネート、環状エステル、 $C=C$ 不飽和結合を有する環状エステル、 $C=C$ 不飽和結合を有

50

する鎖状カーボネート、鎖状エステルなどが好ましい。

【0033】

ECおよびPC以外の環状カーボネートの具体例としては、たとえば、ブチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートなどが挙げられる。C=C不飽和結合を有する環状カーボネートの具体例としては、たとえば、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が挙げられる。環状エステルとしては、たとえば、 γ -ブチロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンなどが挙げられる。

【0034】

C=C不飽和結合を有する環状エステルの具体例としては、たとえば、フラノン、3-メチル-2(5H)-フラノン、 α -アングリカラクトンなどが挙げられる。C=C不飽和結合を有する鎖状カーボネートとしては、たとえば、メチルビニルカーボネート、エチルビニルカーボネート、ジビニルカーボネート、アリルメチルカーボネート、アリルエチルカーボネート、ジアリルカーボネート、アリルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネートなどが挙げられる。鎖状エステルの具体例としては、たとえば、プロピオン酸メチル、酪酸メチルなどが挙げられる。

10

【0035】

上記で例示した非水溶媒の中には、常温で固体のものがあるが、組成を適宜選択することにより、非水電解液として調製できれば問題はない。また、ジメチルカーボネート、EMC、DECのような鎖状カーボネートは、避ける方がよい。電池の高温保存で、ガス発生が多くなる傾向がある。非水電解液の粘度を下げる目的ならば、上記の鎖状エステルが好ましい。これらの非水溶媒は、電池を数サイクル充放電した時点で、非水電解液には存在しない程度の量にすることが好ましい。

20

【0036】

非水溶媒に溶解するリチウム塩としては、この分野で常用されるものを使用できる。リチウム塩の具体例としては、たとえば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、リチウム・ビス[オキサレート(2-)]ボレート(LiBOB)、リチウム・ビス[トリフルオロメタンスルホニル]イミド、リチウム・ビス[ペンタフルオロエタンスルホニル]イミド、リチウム・[トリフルオロメタンスルホニル][ノナフルオロブタンスルホニル]イミド、リチウム・シクロヘキサフルオロプロパン-1,3-ビス[スルホニル]イミド、リチウム・トリフルオロメチルトリフルオロボレート、リチウム・ペンタフルオロエチルトリフルオロボレート、リチウム・ヘプタフルオロプロピルトリフルオロボレート、リチウム・トリス[ペンタフルオロエチル]トリフルオロホスフェートなどが挙げられる。これらの中でも、 LiBOB は、微量でも負極上で皮膜を形成する添加剤として作用するので好ましい。リチウム塩は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用できる。リチウム塩の非水溶媒に対する溶解量は、非水溶媒1リットルについて、好ましくは0.6~1.4モルである。

30

【0037】

本発明の非水電解液は、たとえば、EC、PCおよび本発明のフッ素置換エーテルを含む非水溶媒に、リチウム塩を溶解することにより調製できる。

40

【0038】

[非水電解液二次電池]

本発明の非水電解液二次電池は、本発明の非水電解液を用いる以外は、従来の非水電解液二次電池と同様の構造を採ることができる。本発明の非水電解質二次電池は、たとえば、正極、負極およびセパレータを含む。

【0039】

正極は、正極集電体および正極活物質層を含む。正極集電体には、多孔質または無孔の導電性基板を使用できるが、正極と負極とセパレータとからなる電極群内での電解液の浸透性という観点からは、多孔質であることが好ましい。多孔質導電性基板には、メッシュ体、ネット体、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群成形体(不織布な

50

ど)などがある。無孔の導電性基板には、箔、シート、フィルムなどがある。導電性基板の材料には、たとえば、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、アルミニウム合金などの金属材料が挙げられる。導電性基板の厚みは特に制限されないが、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度である。

【0040】

正極活物質層は正極活物質を含有し、さらに必要に応じて導電剤、結着剤などを含有し、正極集電体の片面または両面に形成される。正極活物質としては、たとえば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、リン酸鉄リチウムなどのリチウム遷移金属酸化物、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子化合物などが挙げられる。また、活性炭、カーボンブラック、難黒鉛化カーボン、人造黒鉛、天然黒鉛、カーボンナノチューブ、フラーレンなどの炭素材料を正極活物質として使用できる。

10

【0041】

これらの正極活物質は充放電時に同じ挙動を示すものではない。たとえば、炭素材料および導電性高分子化合物は、充電時に非水電解液中のアニオンをその内部に取り込み、放電時にその内部にあるアニオンを非水電解液に放出する。一方、リチウム遷移金属酸化物は、充電時にその内部にあるリチウムイオンを非水電解液中に放出し、放電時に非水電解液中のリチウムイオンをその内部に取り込む。

【0042】

導電剤としてはこの分野で常用されるものを使用でき、たとえば、天然黒鉛、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛ウイスキー、導電性チタン酸カリウムウイスキーなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、フェニレン誘導体などの有機導電性材料などが挙げられる。導電剤は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

20

【0043】

結着剤としても、この分野で常用されるものを使用でき、たとえば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ヘキシル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ヘキシル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルホン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、変性アクリルゴム、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。

30

【0044】

正極活物質層は、たとえば、正極合剤スラリーを正極集電体表面に塗布し、乾燥させ、圧延することにより形成できる。正極活物質層の厚みは各種条件に応じて適宜選択されるが、好ましくは $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である。

正極合剤スラリーは、正極活物質および必要に応じて導電剤、結着剤などを有機溶媒に溶解または分散させることにより調製できる。有機溶媒としては、たとえば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルアミン、アセトン、シクロヘキサノンなどを使用できる。

40

【0045】

負極は、負極集電体および負極活物質層を含む。

負極集電体には、多孔質または無孔の導電性基板を使用できるが、正極と負極とセパレータからなる電極群内での電解液の浸透性という観点からは、多孔質であることが好ましい。多孔質導電性基板には、メッシュ体、ネット体、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群成形体(不織布など)などがある。無孔の導電性基板には、箔、シート、フィルムなどがある。導電性基板の材料には、たとえば、ステンレス鋼、ニッケル、

50

銅、銅合金などの金属材料が挙げられる。導電性基板の厚みは特に制限されないが、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度である。

【0046】

負極活物質層は負極活物質を含有し、さらに必要に応じて導電剤、結着剤などを含有し、負極集電体の片面のまたは両面に形成される。負極活物質としては、たとえば、リチウム金属、炭素材料、導電性高分子化合物、合金系負極活物質、リチウム含有遷移金属酸化物、リチウムと反応して酸化リチウムと金属とに分解する金属酸化物などが挙げられる。合金系負極活物質は、リチウムと合金化することによりリチウムをその内部に吸蔵するとともに、可逆的なリチウムの吸蔵および放出が可能な物質である。

【0047】

炭素材料の具体例としては、カーボンブラック、難黒鉛化カーボン、表面が非晶質の炭素質で被覆された人造および天然黒鉛、カーボンナノチューブ、フラーレンなどが挙げられる。導電性高分子化合物の具体例としては、ポリアセチレン、ポリパラフェニレンなどが挙げられる。合金系負極活物質としては、たとえば、リチウムと合金化可能な金属、リチウムと合金化可能な金属と酸素とを含有する物質などが挙げられる。リチウムと合金化可能な金属の具体例としては、たとえば、 Ag 、 Au 、 Zn 、 Al 、 Ga 、 In 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 Bi などが挙げられる。リチウムと合金化可能な金属と酸素とを含有する物質の具体例としては、たとえば、 Si 酸化物、 Sn 酸化物などが挙げられる。リチウム含有遷移金属酸化物としては、たとえば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などが挙げられる。リチウムと反応して酸化リチウムと金属とに分解する金属酸化物としては、たとえば、 CoO 、 NiO 、 MnO 、 Fe_2O_3 などが挙げられる。

【0048】

これらの中でも、充電時にリチウムイオンを吸蔵し、放電時にリチウムイオンを放出する活物質が好ましく、リチウムと合金化が可能な元素と酸素とを含有する物質、すなわち Si や Sn などの酸化物などが特に好ましい。このような負極活物質を用いると、初回の充電において負極表面上にリチウム酸化物の皮膜が形成される。そして、フッ素置換エーテルの還元分解が徐々に進行するようになり、フッ素置換エーテルによる皮膜の修繕効果が長期にわたって発現する。その結果、非水電解液二次電池のサイクル寿命特性がさらに向上する。

【0049】

負極活物質層は、たとえば、負極合剤スラリーを負極集電体表面に塗布し、乾燥させ、圧延することにより形成できる。負極活物質層の厚みは各種条件に応じて適宜選択されるが、好ましくは $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である。負極合剤スラリーは、負極活物質および必要に応じて導電剤、結着剤、増粘剤などを有機溶媒に溶解または分散させることにより調製できる。導電剤、結着剤および有機溶媒は、正極合剤スラリーの調製に用いられるのと同じものを使用できる。増粘剤としては、たとえば、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。

【0050】

また、負極活物質としてリチウム金属を用いる場合は、たとえば、リチウム金属の薄板を負極集電体に圧着させればよい。また、負極活物質として、 Si 酸化物、 Sn 酸化物などを用いる場合は、真空蒸着、スパッタリングなどにより負極活物質層を形成できる。

【0051】

セパレータは正極と負極との間に設けられ、正極と負極とを絶縁する。セパレータには、所定のイオン透過度、機械的強度、絶縁性などを併せ持つシートまたはフィルムが用いられる。セパレータの具体例としては、たとえば、微多孔膜、織布、不織布などの、多孔性のシートまたはフィルムが挙げられる。微多孔膜は単層膜および多層膜（複合膜）のいずれでもよい。必要に応じて、微多孔膜、織布、不織布などを2層以上積層してセパレータを構成してもよい。

【0052】

セパレータは各種樹脂材料から作製される。樹脂材料の中でも、耐久性、シャットダウ

10

20

30

40

50

ン機能、電池の安全性などを考慮すると、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが好ましい。なお、シャットダウン機能とは、電池の異常発熱時に貫通孔が閉塞し、それによりイオンの透過を抑制し、電池反応を遮断する機能である。セパレータの厚さは一般的には10～300μmであるが、好ましくは10～40μm、より好ましくは10～30μmである。また、セパレータの空孔率は好ましくは30～70%、より好ましくは35～60%である。ここで空孔率とは、セパレータの体積に占める、セパレータ中に存在する細孔の総容積の比である。

【0053】

本発明の非水電解液二次電池において、セパレータを介して正極と負極とを重ね合わせて作製される電極群は、積層型または捲回型のいずれでもよい。また、本発明の非水電解質二次電池は、各種形態に形成される。形態の一例としては、たとえば、角型電池、円筒型電池、コイン型電池、金属積層ラミネートフィルム型電池などが挙げられる。

10

【0054】

図1は、本発明の実施形態の1つである円筒型の非水電解液二次電池1の構成を模式的に示す縦断面図である。非水電解質二次電池1は、正極11、負極12、セパレータ13、正極リード14、負極リード15、上部絶縁板16、下部絶縁板17、電池ケース18、封口板19、正極端子20および図示しない本発明の非水電解液を含む円筒型電池である。

【0055】

正極11、負極12およびセパレータ13は、正極11、セパレータ13および負極12の順番で重ね合わされ、渦巻き状に捲回され、捲回型電極群が作製される。正極リード14は、一端が正極11に接続され、他端が封口板19に接続されている。正極リード14の材質は、例えば、アルミニウムである。負極リード15は、一端が負極12に接続され、他端が負極端子になる電池ケース20の底部に接続されている。負極リード15の材質は、例えば、ニッケルである。

20

【0056】

電池ケース18は有底円筒状容器部材であり、長手方向の一端が開口し、他端が底部になって、負極端子として機能する。上部絶縁板16および下部絶縁板17は樹脂製部材であり、捲回型電極群の長手方向の両端に装着され、捲回型電極群を他の部材から絶縁する。電池ケース18の材質は、例えば、鉄である。電池ケース18の内面には、例えば、ニッケルめっきが施されている。封口板19は、正極端子20を備えている。

30

【0057】

円筒型の非水電解質二次電池1は、例えば、次のようにして作製できる。まず、捲回型電極群の所定位置に正極リードおよび負極リードのそれぞれ一端を接続した後、その上端部および下端部にそれぞれ上部絶縁板16および下部絶縁板17を装着し、電池ケース18内に収容する。正極リード14の他端を封口板19に接続する。負極リード15の他端を電池ケース18の底部に接続する。次いで、本発明の非水電解質を電池ケース18内に注液し、さらに、封口板19を用いて、電池ケース18の開口部を密封する。これにより、非水電解質二次電池1が得られる。電池ケース18と封口板19との間に樹脂製のガスケットを配置しても良い。

40

【実施例】

【0058】

以下に実施例および比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

(実施例1)

[単一相の非水電解液の調製およびセパレータの濡れ性評価]

非水溶媒として、ECとPCと下記式のフッ素置換エーテルとの混合溶媒を用いた。リチウム塩としては、LiPF₆を用いた。



【0059】

まず、表1に示すように、ECとPCを3/1～1/3(モル比)の割合で混合し、フ

50

ッ素置換エーテルの非水溶媒全量における含有量（以下単に「フッ素置換エーテルの含有量」とする）が 0.1 ~ 10 モル% になるように加え、混合溶媒を調製した。得られた混合溶媒は、すべての単一相の溶液であった。

【0060】

次に、混合溶媒 1 リットルに対し、 LiPF_6 1 モル (151.9 g) を溶解させ、本発明の非水電解液を調製した。表 1 に示すように、フッ素置換エーテルの含有量が 10 モル% で、 $\text{EC} / \text{PC} = 3 / 1$ および $2 / 2$ の組成の場合、溶液は 2 相に分離した。一方、フッ素置換エーテルの含有量が 10 モル% で、 $\text{EC} / \text{PC} = 1 / 3$ の組成の場合、溶液は単一相であった。表 1 より、 EC と PC とが任意の割合で存在する非水溶媒を用いて単一相の非水電解液を得るには、フッ素置換エーテルの含有量は 5 % モル以下が好ましいことがわかる。

10

【0061】

単一相として得られた非水電解液に、ポリエチレン製セパレータを浸して、濡れ性を評価した。表 1 に示すように、フッ素置換エーテルの含有量が 0.1 モル% では、セパレータは濡れなかった。ここで、セパレータが濡れるとは、セパレータの細孔内に非水電解液が浸透し、セパレータが半透明になる状態をいう。

表 1 より、単一相の非水電解液として調製でき、しかも、ポリエチレン製のセパレータを濡らすことを考慮すると、フッ素置換エーテルの含有量は 1 ~ 5 モル% の範囲が好ましいことが判る。

20

【0062】

【表 1】

フッ素置換エーテルの含有量 (モル%)	EC : PC (モル比)		
	3 : 1	2 : 2	1 : 3
10	相分離	相分離	単一相／濡れる
5	単一相／濡れる	単一相／濡れる	単一相／濡れる
2	単一相／濡れる	単一相／濡れる	単一相／濡れる
1	単一相／濡れる	単一相／濡れる	単一相／濡れる
0.1	単一相／濡れない	単一相／濡れない	単一相／濡れない

30

【0063】

(実施例 2)

[非水電解液二次電池の組み立ておよび負荷特性の評価]

(1) 非水電解液の調製

実施例 1 と同様にして、 EC と PC と下記式のフッ素置換エーテルとを、表 2 に示す割合で混合した。混合溶媒 1 リットルに対し、 LiPF_6 を 1 モル溶解させ、非水電解液を調製した。なお、表 2 において、100 からフッ素置換エーテルのモル% 値を減じた値が、 EC と PC との混合溶媒のモル% 値であり、 EC と PC との混合割合 (モル比) は表 2 に示すとおりである。

40



【0064】

(2) 正極の作製

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ 粉末 (正極活物質) 93 重量部、アセチレンブラック (導電材) 3 重量部およびポリフッ化ビニリデン (結着剤) 4 重量部を混合し、得られる混合物を脱水 N - メチル - 2 - ピロリドン中に分散させて正極合剤スラリーを調製した。この正極合剤スラリーを厚さ 15 μm のアルミニウム箔 (正極集電体) 表面に塗布し、乾燥し、圧延し、厚さ 70 μm の正極活物質層を形成し、正極シートを作製した。正極シートを 35 mm × 35 mm の大きさに切りだして正極とし、正極リード付きのアルミニウム板に超音波溶接した。

50

【 0 0 6 5 】

(3) 負極の作製

厚さ 3 0 0 μ m のリチウム箔を 3 5 m m $\times$ 3 5 m m の大きさに切りだして負極とし、負極リード付きの銅板に圧着した。

(4) 参照極の作製

幅 5 m m のニッケルリードの先端に、厚さ 3 0 0 μ m のリチウム箔を圧着して、参照極とした。

【 0 0 6 6 】

(5) 電池の組み立て

正極と負極とがポリエチレン製セパレータを介して対向するように配置し、アルミニウム板および銅板をテープで固定して一体化し、電極群を作製した。次に、電極群および参照極を、両端が開口した筒状のアルミラミネート袋に収容した。正極リードおよび負極リードをそれぞれ一方および他方の開口から、外部に導出した。アルミラミネート袋の一方の開口を溶着により封止した。そして、上記で得られた非水電解液を他方の開口からアルミラミネート袋内部に滴下した。アルミラミネート袋内を 1 0 m m H g で 5 秒間脱気した後、他方の開口を溶着により封止した。このようにして、非水電解液二次電池を組み立てた。

10

【 0 0 6 7 】

上記で得られた各電池を用いて、2 0 において、4 . 5 m A の定電流で充放電を 5 回くり返した。充電の上限は、正極の電位が参照極に対して 4 . 3 V になるように設定した。また、放電の下限は、正極の電位が参照極に対して 2 . 5 V になるように設定した。5 サイクル後の非水電解液二次電池の放電容量は、およそ 4 7 m A h であった。

20

【 0 0 6 8 】

(6) 非水電解液二次電池の負荷特性の評価

2 0 において、正極の電位が参照極に対して 4 . 3 V になるように、電池を 4 . 5 m A の定電流で充電した。次に、充電した電池を、2 0 において、正極の電位が参照極に対して 2 . 5 V になるまで、9 . 4 m A の定電流で放電した。このときの放電容量を、「0 . 2 C 容量」とする。

【 0 0 6 9 】

続いて、正極の電位が参照極に対して 2 . 5 V となるように、4 . 5 m A の定電流で放電を行った後、正極の電位が参照極に対して 4 . 3 V になるように、4 . 5 m A の定電流で充電した。そして、充電した電池を、正極の電位が参照極に対して 2 . 5 V になるまで、4 7 m A の定電流で放電した。このときの放電容量を「1 C 容量」とする。電池の負荷特性は、次の式から算出される。負荷特性の値が高いほど、電池内、特に、正極内でのリチウムイオンの拡散が良好である。結果を表 2 に示す。

30

$$\text{負荷特性} = 1 \text{ C 容量} / 0 . 2 \text{ C 容量}$$

【 0 0 7 0 】

【表 2】

フッ素置換エーテルの含有量 (モル%)	負荷特性		
	E C / P C (モル比)		
	3 / 1	2 / 2	1 / 3
1 0	—	—	0 . 1 5 1
5	—	—	0 . 2 6 4
2	0 . 3 9 3	—	—
1	0 . 4 2 7	0 . 4 1 3	0 . 3 7 0
0 . 1	—	0 . 0 0 2	—

40

【 0 0 7 1 】

表 2 より、非水電解液二次電池の負荷特性は、上記のフッ素置換エーテルの含有量が少

50

なくなるほど、良好になることがわかる。フッ素置換エーテルは、非水溶媒中、5モル%以下が好ましく、さらには、2モル%以下が好ましいことがわかる。上記のフッ素置換エーテルはLiPF₆をほとんど溶解しないので、非水溶媒中でその含有量が増えるほど、LiPF₆の解離度が低下し、電池内でのリチウムイオンの拡散抵抗が増大するためである。

【0072】

一方、非水溶媒におけるフッ素置換エーテルの含有量が0.1モル%になると、良好な負荷特性がまったく得られない。これは、実施例1で示したように、フッ素置換エーテルの含有量が少なくなると、ECとPCとの混合溶媒だけでは、ポリエチレン製セパレータを濡らすことができなくなるためである。

10

【0073】

また、表2より、ECとPCのモル比について、ECが多くなるほど、負荷特性が良好になり、EC:PCとなるような組成では、負荷特性が0.4を超えることがわかる。ECはPCに比べて分子体積が小さく、リチウムイオンに配位するECが多くなるほど、リチウムイオンを含む第1溶媒和殻が小さくなり、結果として、リチウムイオンの拡散が容易になるためである。

【0074】

(実施例3および比較例1~2)

[フッ素置換エーテルのサイクル寿命への影響]

(1) 非水電解液の調製

20

ECとPCとフッ素置換エーテルとを、表3に示す割合(モル%)で混合し、混合溶媒を得た。この混合溶媒1リットルあたり、LiPF₆1モルを溶解し、非水電解液を調製した。フッ素置換エーテルとしては下記のものを用いた。

(イ) CF₃CFHCF₂CH(CH₃)OCF₂CFHCF₃

(ロ) (CF₃)₂CFCF(OCCH₃)CF₂CF₃

(ハ) HF₂CCF₂CH₂OCF₂H

【0075】

(2) 電池の組み立て

正極と負極とがポリエチレン製セパレータを介して対向するように配置し、アルミニウム板および銅板をテープで固定して一体化し、電極群を作製した。次に、電極群を、両端が開口した筒状のアルミラミネート袋に収容した。正極リードおよび負極リードをそれぞれ一方および他方の開口から、外部に導出した。アルミラミネート袋の一方の開口を溶着により封止した。そして、上記で得られた非水電解液を他方の開口からアルミラミネート袋内部に滴下した。アルミラミネート袋内を10mmHgで5秒間脱気した後、他方の開口を溶着により封止した。このようにして、非水電解液二次電池を組み立てた。

30

【0076】

(3) 電池のサイクル寿命

上記で得られた非水電解液二次電池について、20において、9.4mAの定電流で充放電をくり返した。充電の上限は、電池の電圧が4.3Vとなるように、放電の下限は、電池の電圧が2.5Vとなるようにした。サイクル寿命は、電池の放電容量が、1サイクル目の放電容量の半分になったところのサイクル数とした。結果を表3に示す。

40

【0077】

【表 3】

	非水溶媒中の溶媒含有量				サイクル 寿 命
	E C (モル%)	P C (モル%)	フッ素置換エーテル		
			種	(モル%)	
実施例 3	7 4 . 2 5	2 4 . 7 5	イ	1	1 9 8
比較例 1	7 4 . 2 5	2 4 . 7 5	ロ	1	1 2 2
比較例 2	7 4 . 2 5	2 4 . 7 5	ハ	1	1 0 5

【0078】

10

表 3 より、電池のサイクル寿命は、フッ素置換エーテル（イ）を用いることで、大きく向上することがわかる。これは、フッ素置換エーテル（イ）中のメチル基の存在により、 $-CX=C(CH_3)-O-$ のようなビニルエーテル基が生成しやすく、負極上で良好な皮膜を形成したためと考えられる。

【0079】

一方、比較例 1 および 2 の電池は、実施例 3 の電池に比べて、サイクル寿命が著しく劣っている。これは、比較例 1 で用いたフッ素置換エーテル（ロ）は、1 分子中のフッ素含有量が多く、負極中のリチウムとフッ素が反応して、非水電解液に溶解しないリチウム化合物が多く生成するためと考えられる。また、比較例 2 で用いたフッ素置換エーテル（ハ）は分子中にメチル基が存在しないことからビニルエーテル基が生成しにくく、フッ素置換エーテル（ロ）と同様に、分子中のフッ素が負極のリチウムと反応したためと考えられる。

20

【0080】

(実施例 4)

[負極活物質のサイクル寿命への影響]

(1) 非水電解液の調製

E C と P C とフッ素置換エーテル（イ）とを、下記表 4 に示す割合（モル%）で混合し、混合溶媒を得た。この混合溶媒 1 リットルに $LiPF_6$ 1 モルを溶解させ、非水電解液を調製した。

【0081】

30

(2) 正極の作製

実施例 2 と同様にして、 $LiNi_{0.8}Co_{0.13}Al_{0.07}O_2$ を正極活物質として正極シートを作製した。この正極シートを $35\text{ mm} \times 35\text{ mm}$ の大きさに切りだしてリード付きのアルミニウム板に超音波溶接し、正極を作製した。

【0082】

(3) 負極の作製

人造黒鉛粉末（負極活物質）98 重量部、変性スチレン - ブタジエン系ラテックス（結着剤）1 重量部およびカルボキシメチルセルロース（増粘剤）1 重量部を混合し、得られた混合物を水中に分散させて負極合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔（負極集電体）の表面に塗布し、乾燥および圧延して、銅箔表面に厚さ $90\text{ }\mu\text{m}$ の負極活物質層を形成し、負極シートを得た。この負極シートを $35\text{ mm} \times 35\text{ mm}$ の大きさに切りだし、リード付きの銅板に超音波溶接し、負極を作製した。

40

【0083】

(5) 電池の組み立て

上記で得られた正極および負極を用いる以外は、実施例 3 と同様にして、非水電解液二次電池を作製した。この電池を用いて、20 において、 4.5 mA の定電流で充放電を 5 回繰り返した。充電の上限は電池の電圧が 4.2 V となるように、放電の下限は電池の電圧が 2.5 V となるように設定した。5 サイクル後の電池の放電容量は 46.1 mAh であった。

【0084】

50

(6) 電池のサイクル寿命

上記で得られた非水電解液二次電池を用いて、20 において、23.5 mA の定電流で充放電を繰り返した。充電の上限電圧および放電の下限電圧は、それぞれ4.2 V および2.5 V とした。サイクル寿命は、電池の放電容量が1サイクル目の放電容量の半分になったところのサイクル数とした。結果を表4に示す。

【0085】

(実施例 5)

下記の負極を用いる以外は、実施例4と同様にして非水電解液二次電池を作製した。この電池を用いて、20 において、4.5 mA の定電流で充放電を5回繰り返した。充電の上限は電池の電圧が4.2 V となるように、放電の下限は電池の電圧が2.0 V となるように設定した。5サイクル後の電池の放電容量は46.4 mA h であった。

10

【0086】

負極活物質がシリコン酸化物である負極を以下のように作製した。電子ビーム蒸着によりチャンバー内で珪素を蒸発させ、同時にチャンバー内に酸素を導入することで、粗面化銅箔(負極集電体)表面に $\text{SiO}_{0.56}$ からなる薄膜を形成した。この薄膜の断面を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、この薄膜は柱状珪素酸化物の集合体であることが確認された。次に、この薄膜に不可逆容量に相当する量のリチウムを蒸着した。具体的には、珪素1原子に対してリチウム0.2原子となるように、リチウム金属を蒸着した。この負極シートを35 mm × 35 mm の大きさに切りだし、リード付きの銅板に超音波溶接し、負極を作製した。

20

【0087】

上記で得られた非水電解液二次電池を用いて、20 において、23.5 mA の定電流で充放電を繰り返した。充電の上限電圧および放電の下限電圧は、それぞれ4.2 V および2.0 V とした。サイクル寿命は、電池の放電容量が1サイクル目の放電容量の半分になったところのサイクル数とした。結果を表4に示す。

【0088】

(比較例 3)

フッ素置換エーテル(イ)に代えてフッ素置換エーテル(ハ)を用いる以外は、実施例5と同様にして、非水電解液二次電池を作製した。この電池を用いて、20 において、4.5 mA の定電流で充放電を5回繰り返した。充電の上限は電池の電圧が4.2 V となるように、放電の下限は電池の電圧が2.0 V となるように設定した。5サイクル後の電池の放電容量は、46.6 mA h であった。

30

この非水電解質二次電池について、実施例5と同様にして、サイクル寿命を求めた。結果を表4に示す。

【0089】

【表4】

	非水溶媒中の溶媒含有量				負極活物質	サイクル 寿 命
	E C	P C	フッ素置換エーテル			
	(モル%)	(モル%)	種	(モル%)		
実施例 4	5 9 . 4	3 9 . 6	イ	1	人造黒鉛	2 5 7
実施例 5	5 9 . 4	3 9 . 6	イ	1	珪素酸化物	3 6 1
比較例 3	5 9 . 4	3 9 . 6	ハ	1	珪素酸化物	1 9 2

40

【0090】

表4より、珪素酸化物を含有する負極を備える実施例5の電池は、人造黒鉛を含有する負極を備える実施例4の電池よりもサイクル寿命が長いことがわかる。これは、次のような理由によるものと推測される。珪素酸化物を含有する負極では、初回の充電時に負極表面にリチウム酸化物の皮膜が形成され、非水電解液の還元分解が抑制されるとともに、フッ素置換エーテルの分解反応が徐々に進むようになり、長いサイクルにわたってリチウム

50

酸化物の皮膜が維持されるためであると考えられる。

【0091】

また、珪素酸化物を含有する負極を備える実施例5の電池と比較例3の電池とを比較すると、フッ素置換エーテル(イ)を非水電解液に添加することで、サイクル寿命が大きくなるのがわかる。実施例5の電池では、フッ素置換エーテル中のメチル基の存在により、 $-CX=C(CH_3)-O-$ のようなビニルエーテル基が生成しやすく、負極上で良好な皮膜が形成されるため、サイクル寿命が長いと考えられる。一方、比較例3の電池では、分子中にメチル基が存在しないためビニルエーテル基が生成しにくく、分子中のフッ素が負極のリチウムと反応するため、サイクル寿命が低いものと考えられる。

【産業上の利用可能性】

10

【0092】

本発明の非水電解液は、優れた負荷特性およびサイクル寿命特性が要求されるリチウムイオン二次電池などの非水電解液二次電池に好適に用いられる。

また、本発明の非水電解液二次電池は、従来の非水電解液二次電池と同様の用途に使用でき、特に、パーソナルコンピュータ、携帯電話、モバイル機器、携帯情報端末(PDA)、ビデオカメラ、携帯用ゲーム機器などの携帯用電子機器の電源として有用である。また、ハイブリッド電気自動車、電気自動車、燃料電池自動車などにおいて電気モーターの駆動を補助する二次電池、電動工具、掃除機、ロボットなどの駆動用電源、プラグインHEVの動力源などとしての利用も期待される。

【図面の簡単な説明】

20

【0093】

【図1】本発明の実施形態の1つである円筒型の非水電解液二次電池の構成を模式的に示す縦断面図である。

【符号の説明】

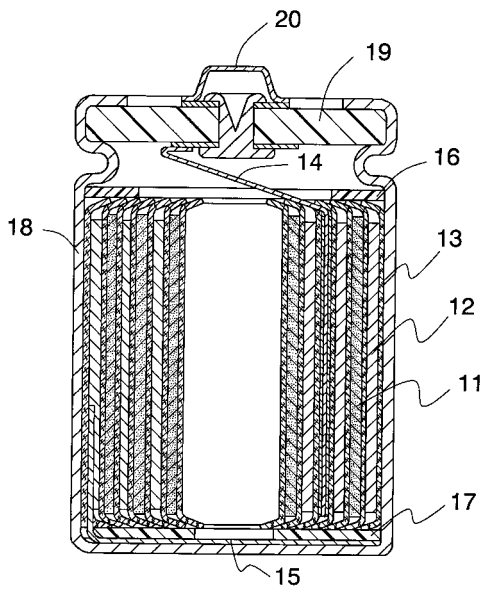
【0094】

- 1 非水電解液二次電池
- 11 正極
- 12 負極
- 13 セパレータ
- 14 正極リード
- 15 負極リード
- 16 上部絶縁板
- 17 下部絶縁板
- 18 電池ケース
- 19 封口板
- 20 正極端子

30

【図 1】

1



フロントページの続き

(72)発明者 芳澤 浩司

大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK01 AK03 AK06 AK07 AK08 AK16 AL02 AL03
AL06 AL07 AL08 AL11 AL12 AL16 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ02 BJ14 HJ01 HJ02