

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4797403号
(P4797403)

(45) 発行日 平成23年10月19日(2011.10.19)

(24) 登録日 平成23年8月12日(2011.8.12)

(51) Int.Cl. F 1
 HO 1 M 10/0567 (2010.01) HO 1 M 10/00 1 1 2
 HO 1 M 10/052 (2010.01) HO 1 M 10/00 1 0 2

請求項の数 6 (全 16 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-55337 (P2005-55337) (22) 出願日 平成17年3月1日(2005.3.1) (65) 公開番号 特開2006-244739 (P2006-244739A) (43) 公開日 平成18年9月14日(2006.9.14) 審査請求日 平成20年2月26日(2008.2.26)</p>	<p>(73) 特許権者 000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号 (72) 発明者 島 紀子 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 審査官 佐武 紀子</p>
---	---

最終頁に続く

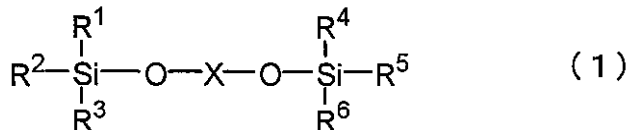
(54) 【発明の名称】 非水系電解液二次電池及び非水系電解液二次電池用電解液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

充放電によりリチウムイオンを吸蔵、放出しうる負極及び正極と非水系電解液とを備え、負極活物質がSiまたはSiを含有する化合物である非水系電解液二次電池用の非水系電解液であって、該電解液が下記一般式(1)で示される珪素含有硫酸エステル又は亜硫酸エステルを含有することを特徴とする非水系電解液。

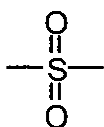
【化1】



10

(式中、Xは

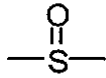
【化2】



20

又は

【化 3】



を表し、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に無置換アルキル基またはハロゲン原子で置換されたアルキル基を表す)

【請求項 2】

$R^1 \sim R^6$ が、それぞれ独立に、無置換又はフッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液。

10

【請求項 3】

非水系電解液中に、前記一般式(1)で示される珪素含有硫酸エステル又は亜硫酸エステルを、0.01 ~ 10 重量%含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の非水系電解液。

【請求項 4】

非水系電解液が不飽和結合を有するカーボネート及び含フッ素カーボネートから選ばれる1種又は2種以上を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項 5】

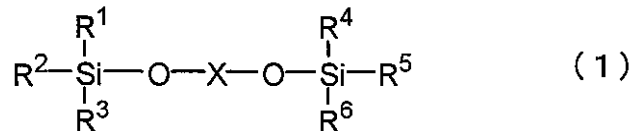
不飽和結合を有するカーボネート及び含フッ素カーボネートから選ばれる1種又は2種以上を非水系電解液に対して0.1 ~ 5重量%の割合で含有することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか1項に記載の非水系電解液。

20

【請求項 6】

充放電によりリチウムイオンを吸蔵、放出しうる負極及び正極と非水系電解液とを備える非水系電解液二次電池において、負極活物質がSi又はSiを含有する化合物であり、かつ上記非水系電解液が下記一般式(1)で示される珪素含有硫酸エステル又は亜硫酸エステルを含有することを特徴とする非水系電解液二次電池。

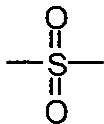
【化 4】



30

(式中、Xは

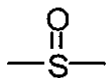
【化 5】



40

又は

【化 6】



を表し、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に無置換アルキル基またはハロゲン原子で置換されたアルキル基を表す)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、非水系電解液二次電池及びそれに使用する非水系電解液に関する。詳しくは、負極活物質としてSi、Sn、Pb、或いはこれらの元素の少なくとも1種を含有する化合物を用いた場合に、優れた充放電サイクル特性が得られる非水系電解液二次電池、及びそれに使用する非水系電解液に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の電気製品の軽量化、小型化に伴い、高いエネルギー密度をもつリチウム二次電池の開発が進められている。また、リチウム二次電池の適用分野が拡大するにつれて電池特性のより一層の改善が要望されている。

このような状況において、金属リチウムを負極とする二次電池が、高容量化を達成できる電池として盛んに研究されている。しかしながら、金属リチウムには、充放電の繰り返しにより金属リチウムがデンドライト状に成長し、これが正極に達し電池内部での短絡が生じてしまうという問題があり、これが金属リチウムを負極とするリチウム二次電池を実用化の際の最大の障害となっている。

【0003】

これに対し、金属リチウムに代えて、負極にコークス、人造黒鉛又は天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池が提案されている。このような非水系電解液二次電池では、リチウムがデンドライト状に成長しないため、電池寿命と安全性とを向上させることができる。特に、人造黒鉛や天然黒鉛等の黒鉛系炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池は、高容量化の要求に応え得るものとして注目されている。また、これらグラファイト類を負極として用いた場合、理論容量としては通常300mAh/g程度であることが知られている。

【0004】

近年、より高い容量を得るために例えば、シリコン(Si)、スズ(Sn)、鉛(Pb)などの合金からなる負極活物質も提案されており、例えば、負極がかかる負極活物質である場合の引火・発火の危険性を解消しつつ放電容量の低下を防止するために、電解液中に環状炭酸エステル又は炭酸エステルの多量体と、リン酸トリエステルを含有する有機電解液二次電池が提案されている(特許文献1参照)。

【0005】

また、Si等のリチウムと合金化する材料を負極活物質に用いたリチウム二次電池について、充放電サイクル特性を向上することを目的に、環内にS及び/又はOを含む複素環式化合物を非水系電解液に添加して、負極活物質の表面に被膜を形成し、充放電サイクル特性を向上させる方法も提案されている(特許文献2参照)。

一方、炭素電極を負極とする場合、リチウムイオンと負極の炭素電極との反応で Li_2CO_3 等の皮膜が生成するが、充電初期に形成された上記皮膜はリチウムイオンと炭素負極または他の物質との反応を防ぐ等の効果を有し、安定した充放電が維持できることが知られており、かかる皮膜をより良好に形成し電気化学特性に優れたリチウム二次電池とするための電解液として、リチウム塩、非水製有機溶媒及びアルキルシリル硫酸エステル等、特定構造の硫酸エステル等の有機化合物を含むリチウム二次電池用電解液が提案されている(特許文献3)。

【特許文献1】特開平11-176470号公報

【特許文献2】特開2004-87284号公報

【特許文献3】特開2002-359001号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1及び2に記載の二次電池では、負極材料にSi等を使用することでより高い容量が得られるものの、より長期の充放電サイクルでの性能、特に放電容量保持率の点で未だ不十分であった。

一方、特許文献3は、炭素電極を負極とする場合の安定した充放電維持について記載さ

10

20

30

40

50

れているが、炭素電極以外の電極については記載されていない。

【0007】

本発明は、電池の更なる高性能化のために、負極活物質としてSi、Sn、Pbなどを用いた非水系電解液二次電池において、高い充電容量を有すると共に長期に渡り優れた充放電サイクル特性を有し、特に放電容量保持率の優れた非水系電解液二次電池、及びそれに使用する非水系電解液を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

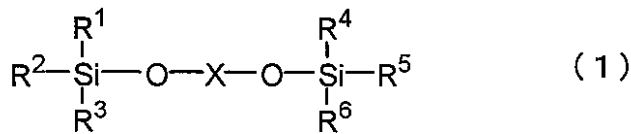
【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、負極活物質としてSi、Sn、Pbなどを用いた非水系電解液二次電池において、特定の一般式で表される珪素含有硫酸エステル又は亜硫酸エステルを非水系電解液中に含有させることによって上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明の要旨は、充放電によりリチウムイオンを吸蔵、放出しうる負極及び正極と非水系電解液とを備える非水系電解液二次電池において、負極活物質がSi又はSiを含有する化合物であり、かつ上記非水系電解液が下記一般式(1)で示される珪素含有硫酸エステル又は亜硫酸エステルを含有することを特徴とする非水系電解液二次電池、に存する。

【0009】

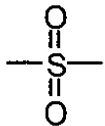
【化7】



(式中、Xは

【0010】

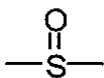
【化8】



又は

【0011】

【化9】



を表し、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に無置換アルキル基またはハロゲン原子で置換されたアルキル基を表す)

本発明の他の要旨は、充放電によりリチウムイオンを吸蔵、放出しうる負極及び正極と非水系電解液とを備え、負極活物質がSi又はSiを含有する化合物である非水系電解液二次電池用の電解液であって、該電解液が上記一般式(1)で示される珪素含有硫酸エステル又は亜硫酸エステルを含有することを特徴とする非水系電解液二次電池用電解液、に存する。

【発明の効果】

【0012】

本発明の非水系電解液二次電池は、高容量で、しかも長期に渡り優れた充放電サイクル特性が良好で、特に高い容量維持率を有するとの効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

10

20

30

40

50

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例(代表例)であり、本発明はその要旨を超えない限りこれらの内容に特定はされない。

本発明の非水系電解液二次電池は、充放電によりリチウムイオンを吸蔵、放出しうる負極及び正極と、非水系電解液とを備える。本発明の非水系電解液二次電池は、負極及び非水系電解液以外の構成については従来公知の非水系電解液二次電池と同様であり、通常は本発明の非水系電解液が含浸されている多孔膜(セパレータ)を介して正極と負極とが積層され、これらがケースに収納された形態を有する。従って、本発明の非水系電解液二次電池の形状は特に制限されるものではなく、円筒型、角形、ラミネート型、コイン型、大型等のいずれであってもよい。

10

【0014】

[負極]

まず、本発明に係る負極について説明する。

本発明においては、負極に含まれるリチウムを吸蔵及び放出可能な負極活物質が、Si、Sn、Pb及びこれらの元素の少なくとも1種を含有する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種である。負極活物質としてSi、Sn、Pb又はこれらの元素を含有する化合物を用いることで、電池の高容量化が可能である。Si、Sn、Pbの金属元素の少なくとも1種を含有する化合物としては、上記金属の棚化物、酸化物、窒化物、硫化物、燐化物等の複合化合物材料、上記複数の金属元素を含む合金やその複合化合物、更には、上記の金属の合金や合金の棚化物、酸化物、窒化物、硫化物、燐化物等の複合化合物等

20

【0015】

これらの負極活物質の中でも、電池にしたときに単位重量当りの容量が大きいことから、Si、Sn及びPbから選ばれる少なくとも1種が好ましく、特にSi及び/又はSnが好ましい。これらの負極活物質は1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

負極の製造は、常法によればよい。負極の製造方法としては、例えば、負極活物質に、結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、これを集電体に塗布し、乾燥した後プレスして高密度化して、集電体上に負極活物質層を形成する方法が挙げられる。

30

【0016】

スラリーは負極材に対して結着剤、増粘剤等を加えて作成される。なおここでいう負極材とは負極活物質と導電材を合わせた材料と定義する。負極活物質の含有量は、通常、負極材中70重量%以上、特に75重量%以上で、97重量%以下、特に95重量%以下であることが好ましい。この範囲よりも負極活物質量が少ないと容量が不足し、多いと相対的に結着剤等の含有量が不足することにより、負極の強度が不足する傾向にある。

【0017】

導電材としては、銅やニッケル等の金属材料;黒鉛、カーボンブラック等の炭素材料などの1種又は2種以上が挙げられる。特に導電材として炭素材料を用いると炭素材料が活物質としても作用するため好ましい。導電材の含有量は負極材中3重量%以上、特に5重量%以上で、30重量%以下、特に25重量%以下であることが好ましい。この範囲よりも導電材含有量が少ないと導電性が不足し、多いと相対的に負極活物質等の含有量が不足することにより、電池容量や強度が低下する傾向となる。

40

【0018】

結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、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、スチレン・ブタジエンゴム・イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体等の1種又は2種以上が挙げられる。結着剤の含有量は負極材100重量部に対して、0.5重量部以上、特に1重量部以上で、10重量部以下、特に8重量部以下であることが好

50

ましい。この範囲よりも結着剤含有量が少ないと負極の強度が不足し、多いと相対的に負極活物質等の含有量が不足することにより、電池容量や導電性が不足する傾向となる。

【0019】

増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等の1種又は2種以上が挙げられる。増粘剤は必要に応じて、負極活物質層中の含有量が0.5～5重量%となる範囲で用いることが好ましい。

溶媒としては、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

【0020】

負極活物質層の乾燥、プレス後の密度は、通常1.0g/cm³以上である。

負極用集電体の材質としては、鋼、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、ステンレス等が挙げられる。これらのうち、薄膜に加工しやすいという点及びコストの点から銅箔が好ましい。集電体の厚さは、通常1μm以上、好ましくは5μm以上であり、通常100μm以下、好ましくは50μm以下である。集電体の厚さが厚過ぎると、電池全体の容量が低下し過ぎることになり、逆に薄過ぎると取り扱いが困難になることがある。

【0021】

負極は、負極活物質に結着剤や導電材等を加えたものをそのままロール成型してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極としたり、蒸着・スパッタ・メッキ等の手法で集電体上に電極材料の薄膜を形成することによって製造することもできる。

[正極]

正極活物質としては、遷移金属の酸化物、遷移金属とリチウムとの複合酸化物(リチウム遷移金属複合酸化物)、遷移金属の硫化物、金属酸化物等の無機化合物、リチウム金属、リチウム合金若しくはそれらの複合体が挙げられる。具体的には、MnO、V₂O₅、V₆O₁₃、TiO₂等の遷移金属酸化物;基本組成がLiCoO₂であるリチウムコバルト複合酸化物、LiNiO₂であるリチウムニッケル複合酸化物、LiMn₂O₄又はLiMnO₂であるリチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物;TiS、FeS等の遷移金属硫化物;SnO₂、SiO₂等の金属酸化物が挙げられる。中でも、リチウム遷移金属複合酸化物、具体的には、特にリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルトニッケル複合酸化物、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物は、高容量と高サイクル特性とを両立させ得るので好適に用いられる。また、リチウム遷移金属複合酸化物は、コバルト、ニッケル又はマンガンの一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr等の他の金属で置換することにより、その構造を安定化させることができるので好ましい。これらの正極活物質は、何れか1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【0022】

正極の製造は、常法に従って行なえば良い。例えば、正極活物質に、結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー化し、これを集電体に塗布、乾燥した後に、プレスすることによって形成することができる。

活物質を結着する結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等の不飽和ポリマー及びその共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体等のアクリル酸系ポリマー及びその共重合体などが挙げられる。

電極中には、機械的強度や電気伝導度を高める目的で、増粘剤、導電材、充填剤などを含有させてもよい。

【0023】

増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチ

10

20

30

40

50

ルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、ガゼイン等が挙げられる。

導電材としては、銅又はニッケル等の金属材料、グラファイト又はカーボンブラック等の炭素材料などが挙げられる。

【0024】

また、正極活物質層の乾燥、プレス後の密度は、通常3.0g/cm³以上である。

正極集電体としては、アルミニウム、チタン、タンタル及びこれらの合金等が挙げられ、なかでもアルミニウム及びその合金が好ましい。表面に形成される活物質層との結着効果を向上させるため、これら集電体の表面は予め粗面化处理しておくのが好ましい。表面の粗面化方法としては、ブラスト処理、粗面ロールによる圧延、研磨剤粒子を固着した研

10

磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤブラシなどで集電体表面を研磨する機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法等が挙げられる。

【0025】

また、集電体の重量を低減させて電池の重量当たりのエネルギー密度を向上させるために、エキスパンドメタルやパンチングメタルのような穴あきタイプの集電体を使用することもできる。このタイプの集電体は、その開口率を変更することで、重量も自在に変更可能である。また、このタイプの集電体の両面に活物質層を形成させた場合、この穴を通してのリベット効果により活物質層の剥離が更に起こりにくくなる。しかし、開口率があまりに高くなった場合には、活物質層と集電体との接触面積が小さくなるため、かえって接着強度は低くなることもある。

20

【0026】

集電体の厚さは、通常1μm以上、好ましくは5μm以上であり、通常100μm以下、好ましくは50μm以下である。集電体の厚さが厚過ぎると、電池全体の容量が低下し過ぎることになり、逆に薄過ぎると取り扱いが困難になることがある。

[非水系電解液]

次に、本発明に係る非水系電解液について説明する。

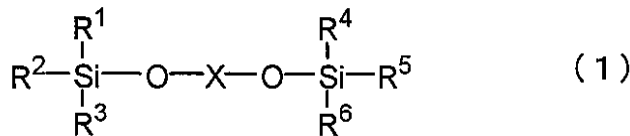
【0027】

本発明の非水系電解液は、一般的な非水系電解液と同様、その主成分として電解質及びこれを溶解する非水溶媒を有するが、本発明の非水系電解液は、下記下記一般式(1)で示される珪素含有硫酸エステル又は亜硫酸エステル(以下、珪素含有化合物と略することが

30

【0028】

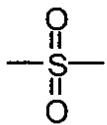
【化10】



(式中、Xは

【0029】

【化11】

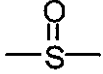


又は

【0030】

40

【化 1 2】



を表し、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に無置換アルキル基またはハロゲン原子で置換されたアルキル基を表す)

上記一般式において、Xは、上記の -SO₂- 又は、-SO- を表すが、-SO₂- の場合は硫酸エステル(サルファイト構造をとる化合物)であり、-SO- の場合は亜硫酸エステル(サルフェート構造をとる化合物)である。

【0031】

上記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に無置換アルキル基またはハロゲン原子で置換されたアルキル基を表す。このアルキル基の炭素数は、通常1以上、6以下、好ましくは3以下である。nが大きすぎると、添加重量当たりの効果が薄れ、本発明の珪素含有化合物を含むことによる本発明の効果が十分発現しなくなる恐れがある。

アルキル基としては、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1,2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、n-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、3-エチルブチル基、などが挙げられる。これらの中

【0032】

でも特にメチル基、エチル基、n-プロピル基が好ましい。

フッ素で置換されたアルキル基の場合、アルキル基の水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていても、全部がハロゲン原子により置換されていても良い。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素等が挙げられるが、耐酸化性が高いことからフッ素が好ましい。ハロゲン原子の置換数は特に制限はないが、アルキル基1つあたり6以下が好ましく、さらには3以下が好ましい。

【0033】

ハロゲンで置換されたアルキル基としては、ハロゲンがフッ素である場合で例示すると、フルオロメチル基、1-フルオロエチル基、2-フルオロエチル基、1-フルオロ-n-プロピル基、2-フルオロ-n-プロピル基、3-フルオロ-n-プロピル基、ジフルオロメチル基、1,1-ジフルオロエチル基、1,2-ジフルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、1,1-ジフルオロ-n-プロピル基、1,2-ジフルオロ-n-プロピル基、1,3-ジフルオロ-n-プロピル基、2,2-ジフルオロ-n-プロピル基、2,3-ジフルオロ-n-プロピル基、3,3-ジフルオロ-n-プロピル基、トリフルオロメチル基、1,1,2-トリフルオロエチル基、1,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、1,1,2-トリフルオロ-n-プロピル基、1,2,2-トリフルオロ-n-プロピル基、1,1,3-トリフルオロ-n-プロピル基、1,2,3-トリフルオロ-n-プロピル基、1,3,3-トリフルオロ-n-プロピル基、2,2,3-トリフルオロ-n-プロピル基、2,3,3-トリフルオロ-n-プロピル基、3,3,3-トリフルオロ-n-プロピル基が挙げられるが、これらの中でも、安定性や製造の容易さからフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3-フルオロ-n-プロピル基、3,3,3-トリフルオロ-n-プロピル基が好ましい。

【0034】

一般式(1)における $R^1 \sim R^6$ は互いに同一であっても異っていてもよいが、製造の容易さから同一である事が好ましい。

したがって、一般式(1)で表される化合物としては、具体的には、ビス(トリメチルシリル)サルフェート、ビス(トリス(フルオロメチル)シリル)サルフェート、ビス(トリエチルシリル)サルフェート、ビス(トリス(2-フルオロエチル))サルフェート、ビス(トリス(2,2-ジフルオロエチル))サルフェート、ビス(トリス(2,2,2-トリフルオロエチル))サルフェート、ビス(トリ-n-プロピル)サルフェート、ビス

10

20

30

40

50

(トリス(3-フルオロ-n-プロピル))サルフェート、ビス(トリス(3,3,3-トリフルオロ-n-プロピル))サルフェート等の珪素含有硫酸エステル、ビス(トリメチルシリル)サルファイト、ビス(トリス(フルオロメチル)シリル)サルファイト、ビス(トリエチルシリル)サルファイト、ビス(トリス(2-フルオロエチル))サルファイト、ビス(トリス(2,2-ジフルオロエチル))サルファイト、ビス(トリス(2,2,2-トリフルオロエチル))サルファイト、ビス(トリ-n-プロピル)サルファイト、ビス(トリス(3-フルオロ-n-プロピル))サルファイト、ビス(トリス(3,3,3-トリフルオロ-n-プロピル))サルファイト等の珪素含有亜硫酸エステルがあげられる。

【0035】

中でも、ビス(トリメチルシリル)サルフェート、ビス(トリエチルシリル)サルフェート、ビス(トリス(2-フルオロエチル))サルフェート、ビス(トリス(2,2,2-トリフルオロエチル))サルフェート、ビス(トリ-n-プロピル)サルフェート、ビス(トリメチルシリル)サルファイト、ビス(トリエチルシリル)サルファイト、ビス(トリス(2-フルオロエチル))サルファイト、ビス(トリス(2,2,2-トリフルオロエチル))サルファイト、ビス(トリ-n-プロピル)サルファイト等、前記一般式(1)における $R^1 \sim R^6$ が、それぞれ独立に、無置換又はフッ素原子で置換された炭素数1~3のアルキル基であるのが好ましく、これらの中でも、 $R^1 \sim R^6$ が同一の基であるのが好ましく、さらに、前記一般式(1)における $R^1 \sim R^6$ が同一の基を表し、無置換又はフッ素原子で置換された炭素数1~2のアルキル基であるのが特に好ましい。工業的入手の容易さの点からは、特に無置換の炭素数1~2のアルキル基であるのが特に好ましい。

【0036】

一般式(1)で表される珪素含有化合物は、非水系電解液中に1種を単独で用いても、2種以上を混合して用いても良い。

一般式(1)で表される珪素含有化合物の配合量は、非水系電解液に対して、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上であり、この下限を下回ると十分なサイクル特性向上効果を発言しなくなる恐れがある。また、通常10重量%以下、好ましくは5重量%以下であり、この上限を上回ると電解液内での反応性が上昇し、電池特性が悪化する恐れがある。

【0037】

非水系電解液が一般式(1)で表される化合物を含むことにより非水系二次電池の充放電サイクル特性が向上する理由の詳細は明らかではないが、次のように推定される。即ち、本発明においては、非水系電解液中に含まれる一般式(I)で表される化合物が、合金系の活物質の表面に良好な保護皮膜層を形成し、これにより副反応が抑えられ、サイクル劣化が抑制される。

【0038】

<非水溶媒>

本発明の非水系電解液が含有し得る非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状及び環状カルボン酸エステル、鎖状及び環状エーテル類、含リン有機溶媒、含硫黄有機溶媒等の1種又は2種以上が挙げられる。

環状カーボネートとしては、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等が挙げられる。これらのうち、エチレンカーボネート及び/又はプロピレンカーボネートが、誘電率が高いため溶質が溶解しやすく、電池にしたときにサイクル特性が良い点で好ましい。

【0039】

鎖状カーボネートとしては、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、メチル-n-プロピルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート等が挙げられる。中でも、ジエチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネートが好ましく、特にジエチルカーボネートが電池にしたときにサイクル特性が良い点で好ましい。

【0040】

10

20

30

40

50

鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 - n - プロピル、酢酸 - i - プロピル、酢酸 - n - ブチル、酢酸 - i - ブチル、酢酸 - t - ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 - n - プロピル、プロピオン酸 - i - プロピル、プロピオン酸 - n - ブチル、プロピオン酸 - i - ブチル、プロピオン酸 - t - ブチル等が挙げられる。これらの中で、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルがより好ましい。

【 0 0 4 1 】

環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン等を挙げることができ、これらの中で、 γ -ブチロラクトンがより好ましい。

10

鎖状エーテルとしては、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシメタン、エトキシメトキシエタン等を挙げる事ができ、これらの中で、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンがより好ましい。

【 0 0 4 2 】

環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン等が挙げられる。

含リン有機溶媒としては、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル類;例えば、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル等の亜リン酸エステル類;例えば、トリメチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド類などが挙げられる。

20

【 0 0 4 3 】

含硫黄有機溶媒としては、例えば、エチレンサルファイト、1,3 - プロパンスルホン、1,4 - ブタンスルホン、メタンスルホン酸メチル、ブスルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジブチルジスルフィド、ジシクロヘキシルジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、N,N - ジメチルメタンスルホンアミド、N,N - ジエチルメタンスルホンアミド等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

これらの中でも、環状カーボネートであるエチレンカーボネート及び/又はプロピレンカーボネートを用いる事が好ましく、さらにこれらと鎖状カーボネートを混合して用いる事が好ましい。

30

この場合、本発明の非水系電解液中の非水溶媒中にしめる鎖状カーボネートの好適な含有量は、通常 3 0 体積%以上、好ましくは 5 0 体積%以上で、通常 9 5 体積%以下、好ましくは 9 0 体積%以下であり、本発明の非水系電解液中の非水溶媒中にしめる環状カーボネートの好適な含有量は通常 5 体積%以上、好ましくは 1 0 体積%以上で、通常 5 0 体積%以下、好ましくは 4 0 体積%以下である。

【 0 0 4 5 】

この範囲よりも鎖状カーボネートが少なすぎると電解液の粘度が上昇し、多すぎるとリチウム塩の解離度が低下して、電解液の電気伝導率が低下する恐れがある。

添加剤

40

本発明の非水系電解液は、本発明の効果を損ねない範囲において、各種の添加剤を含有していてもよい。この添加剤としては、従来公知の過充電防止剤や、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を改善するための助剤などが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

過充電防止剤としては、ピフェニル、アルキルピフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、t - ブチルベンゼン、t - アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物;2 - フルオロピフェニル、o - シクロヘキシルフルオロベンゼン、p - シクロヘキシルフルオロベンゼン等の前記芳香族化合物の部分フッ素化合物;2,4 - ジフルオロアニソール、2,5 - ジフルオロアニソール、2,6 - ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物などの1種又は2種以上が挙げられる

50

。非水系電解液が過充電防止剤を含有する場合、その濃度は、非水系電解液全体に対して通常0.1~5重量%である。非水系電解液に過充電防止剤を含有させることは、過充電による電池の破裂・発火を抑制することができ、電池の安全性が向上するので好ましい。

【0047】

また、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を改善するための助剤としては、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、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、エリスリタンカーボネート、スピロービスジメチレ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、シクロヘキサジカルボン酸無水物、シクロペンタ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、ブスルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジブチルジスルフィド、ジシクロヘキシルジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、N,N-ジメチルメタンスルホンアミド及びN,N-ジエチルメタンスルホンアミ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；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等の炭化水素化合物、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオライド等の含フッ素芳香族化合物などの1種又は2種以上が挙げられる。上記の中で、不飽和結合を有するカーボネート、及び含フッ素カーボネートが好ましく、ビニレンカーボネートが特に好ましい。非水系電解液がこれらの助剤を含有する場合、その濃度は、非水系電解液全体に対して通常0.1~5重量%である。

電解質

電解質については特に制限はなく、目的とする二次電池の電解質として用いられるものであれば、公知のものを任意に用いることができる。リチウム二次電池に用いる場合であれば、通常は電解質としてリチウム塩を用いる。

【0048】

リチウム塩の具体例としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 Li_2CO_3 、 LiBF_4 などの無機リチウム塩； LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウムビス(オキサラト)ボレート等の含フッ素有機リチウム塩； KPF_6 、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 $\text{Na}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ 等のナトリウム又はカリウム塩などが挙げられる。これらのうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ が好ましく、特に LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましい。

【0049】

上述のリチウム塩は、何れか1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよいが、特定の無機リチウム塩の2種を併用したり、無機リチウム塩と含フッ素有機リチウム塩とを併用すると連続充電時のガス発生が抑制され、若しくは高温保存後の劣化が抑制されるので好ましい。特に、 LiPF_6 と LiBF_4 との併用や、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩と、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩との併用が好ましい。 LiPF_6 と LiBF_4 を併用する場合、リチウム塩全体に対して LiBF_4 が通常0.01重量%以上、20重量%以下の比率で含有されていることが好ましい。 LiPF_6 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩と、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩とを併用する場合、リチウム塩全体に占める無機リチウム塩の割合は、通常70重量%以上、99重量%以下の範囲であることが望ましい。

【0050】

非水系電解液中のリチウム塩の濃度は、通常 0.5mol dm^{-3} 以上、好ましくは 0.6mol dm^{-3} 以上、より好ましくは 0.8mol dm^{-3} 以上、また、通常 3mol dm^{-3} 以下、好ましくは 2mol dm^{-3} 以下

、より好ましくは 1.5mol dm^{-3} 以下の範囲である。この濃度が低過ぎると電解液の電気伝導率が不十分であり、濃度が高過ぎると粘度上昇のため電気伝導率が低下し、電池性能が低下することがある。

[セパレータ]

正極と負極の間には、短絡を防止するために、通常はセパレータを介在させる。この場合、本発明の非水系電解液は通常はこのセパレータに含浸させて用いる。

【0051】

セパレータの材料や形状については特に限定されないが、本発明の非水系電解液に対し安定な材料で形成された保液性に優れた多孔性シート又は不織布等を用いるのが好ましい。セパレータの材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルスルホン、ガラスフィルター等を用いることができ、好ましくはガラスフィルター、ポリオレフィンであり、さらに好ましくはポリオレフィンである。

10

【0052】

セパレータの厚さは、通常 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下である。セパレータが薄過ぎると、絶縁性や機械的強度が悪化することがあり、厚過ぎるとレート特性等の電池性能が悪化するばかりでなく、電池全体としてのエネルギー密度が低下する。

セパレータの空孔率は、通常20%以上、好ましくは35%以上、更に好ましくは45%以上であり、通常90%以下、好ましくは85%以下、更に好ましくは75%以下である。空孔率が小さ過ぎると膜低抗が大きくなり、レート特性が悪化する傾向にある。また、大き過ぎるとセパレータの機械的強度が低下し、絶縁性が低下する傾向にある。

20

【0053】

セパレータの平均孔径は、通常 $0.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下であり、通常 $0.05\mu\text{m}$ 以上である。平均孔径が大き過ぎると短絡が生じやすくなり、小さ過ぎると膜抵抗が大きくなりレート特性が悪化することがある。

[外装体]

本発明の非水系電解液二次電池に使用する電池の外装体の材質も任意であり、ニッケルメッキを施した鉄、ステンレス、アルミニウム又はその合金、ニッケル、チタン等が用いられる。

30

【実施例】

【0054】

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

実施例1～7及び比較例1～6

以下の手順で非水系電解液二次電池を組み立て、その評価を行い、結果を表1に示した。

【0055】

[負極の作製]

ケイ素合金負極の作製:実施例1～7、比較例1、2

40

活物質の非炭素材料としてケイ素73.2重量部と、銅8.1重量部を用い、これに、人造黒鉛粉末(ティムカル社製商品名「KS-6」)12.2重量%、及びPVDF(ポリフッ化ビニリデン)を12重量%含有するN-メチルピロリドン溶液54.2重量部、並びにN-メチルピロリドン50重量部をディスパーザーで混合してスラリー状としたものを、負極集電体である厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、電極密度が 1.5g/cm^3 程度となるようにプレスし、その後直径 12.5mm の円盤状に打ち抜いて負極とした。

グラファイト負極の作製:比較例3、4

人造黒鉛粉末(ティムカル社製商品名「KS-6」)100重量部にPVDFを12重量%含有するN-メチルピロリドン溶液83.5重量部、並びにN-メチルピロリドン50重量部をディスパーザーで混合してスラリー状としたものを、負極集電体である厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔上に均一に塗

50

布し、乾燥後、電極密度が $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 程度となるようにプレスし、その後直径 $12.5\ \mu\text{m}$ の円盤状に打ち抜いて負極とした。

正極の作製

正極活物質として LiCoO_2 (日本化学工業社製「C5」)85重量%にカーボンブラック(電気化学工業社製商品名「デンカブラック」)6重量%、ポリフッ化ビニリデンKF-1000(呉羽化学社製商品名「KF-1000」)9重量%を加えて混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散してスラリー状としたものを、正極集電体である厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に、用いる負極の理論容量の9割となるように均一に塗布し、100℃で12時間乾燥後、直径 12.5mm の円盤状に打ち抜いて正極とした。

【0056】

[非水系電解液の調製]

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを体積比3:7の比率で混合させた溶液に LiPF_6 を1モル/リットルの濃度となるように溶解させ、さらに表1に示す割合で各種添加剤を加えて非水系電解液を調製した。

[コイン型セルの作製]

上記の正極及び負極と、各実施例及び比較例で調製した電解液を用いて、正極導電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に正極を収容し、その上に電解液を含浸させたポリエチレン製のセパレータを介して負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかしめて密封し、コイン型セルを作製した。

【0057】

[コイン型セルの評価(放電容量及び容量維持率)]

25℃において、充電終止電圧 4.2V - 3mA 、充電終了電流 $0.15\ \mu\text{A}$ の定電流定電圧充電と、放電終止電圧 3.0V - 3mA の定電流放電とを1サイクルとして、50サイクル充放電を実施した。この時の、1サイクル目、10サイクル目の放電容量を測定し、それぞれのサイクルにおける容量維持率を下記式で算出した。結果を表1に示す。なお、容量はいずれも負極活物質単位重量当りの容量とした。

【0058】

容量維持率(%)= $[(10\text{サイクル目の放電容量})/(1\text{サイクル目の放電容量})] \times 100$

【0059】

10

20

【表 1】

例	負極活物質	一般式(1)であらわされる化合物		その他の添加剤		評価結果		
		名称	添加量(重量%)	名称	添加量(重量%)	1 サイクル目 放電容量 (mAh/g)	10 サイクル後 放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例	Si 合金	ビス(トリメチルシリル)サルフェート	2	—	—	620	580	93.6
		ビス(トリメチルシリル)サルフェート	4	—	—	628	592	94.3
		ビス(トリエチルシリル)サルフェート	2	—	—	615	571	92.8
		ビス(トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)シリル)サルフェート	2	—	—	608	571	93.9
		ビス(トリメチルシリル)サルファイト	2	—	—	605	559	92.4
		ビス(トリメチルシリル)サルフェート	2	ビニレンカーボネート	2	618	567	91.8
比較例	グラファイト	ビス(トリメチルシリル)サルファイト	2	ビニレンカーボネート	2	603	553	91.7
		—	—	—	—	603	537	89.1
		—	—	ビニレンカーボネート	2	612	550	89.9
		—	—	—	—	345	342	99.2
		—	—	ビニレンカーボネート	2	348	347	99.7
		ビス(トリメチルシリル)サルフェート	2	—	—	342	337	98.6
6	ビス(トリメチルシリル)サルフェート	2	ビニレンカーボネート	2	344	340	98.9	

表 1

表 1 より次のことが明らかである。

一般式(1)で示される化合物を含まない比較例 1、2 は、サイクル後の容量維持率が低いのに対し、一般式(1)で示される化合物を含む実施例 1 ~ 6 は、容量維持率が改善されている。

【0060】

一方、比較例 3 ~ 6 は負極活物質として炭素材料を用いたものであり、比較例 3 及び 4

10

20

30

40

50

の非水系電解液は本発明に係る前記一般式(1)で示される化合物を含まず、比較例5及び6の非水系電解液は本発明に係る前記一般式(1)で示される化合物を含む。負極活物質が炭素材料である比較例3～6に比べ、負極活物質が珪素合金である実施例1～7は放電容量が高い。又、負極活物質が炭素材料である場合、比較例3～4と5～6の対比から、非水系電解液が前記一般式(1)で示される化合物を含むことによる容量維持率の改善は認められない。これに対して、負極活物質が珪素合金である場合、比較例1～2と実施例1～7の対比から、非水系電解液が前記一般式(1)で示される化合物を含むことによる容量維持率の改善が著しいことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明の非水系電解液二次電池は、長期の充放電サイクル特性に優れているため、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、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、トランシーバー、電子手帳、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、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ、電力のロードレベリング等の電源をはじめ、電気自転車、電気スクーター、電気自動車等に用いることができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-359001(JP,A)
特開2001-176548(JP,A)
特開2000-164251(JP,A)
特開平03-236169(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05-0587
H01M 4/13-1399