

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4596763号
(P4596763)

(45) 発行日 平成22年12月15日(2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月1日(2010.10.1)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 1
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 4
請求項の数 15 (全 15 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2003-331280 (P2003-331280)
 (22) 出願日 平成15年9月24日(2003.9.24)
 (65) 公開番号 特開2005-100740 (P2005-100740A)
 (43) 公開日 平成17年4月14日(2005.4.14)
 審査請求日 平成18年4月21日(2006.4.21)

(73) 特許権者 000001889
 三洋電機株式会社
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
 (74) 代理人 110000187
 特許業務法人ウィンテック
 (72) 発明者 高橋 健太郎
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
 審査官 結城 佐織

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水溶媒系二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極合剤中にリチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極と、負極合剤中にリチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含み、負極芯体として銅を用いた負極と、環状酸無水物を含有する非水溶媒系電解液とを備えた非水溶媒系二次電池において、

前記非水電解質にアルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から選択される少なくとも一種の金属酸化物が分散され、

前記環状酸無水物の含有量は、全電解質質量の0.01~10質量%の範囲であり、

前記非水電解質に分散させる前記金属酸化物の含有量は、全電解質質量に対して0.001~3質量%である

ことを特徴とする非水溶媒系二次電池。

【請求項2】

正極合剤中にリチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極と、負極合剤中にリチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含み、負極芯体として銅を用いた負極と、環状酸無水物を含有する非水溶媒系電解液とを備えた非水溶媒系二次電池において、

前記正極合剤及び負極合剤の少なくとも一つにアルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から選択される少なくとも一種の金属酸化物が分散され、

前記環状酸無水物の含有量は、全電解質質量の0.01~10質量%の範囲であり、

10

20

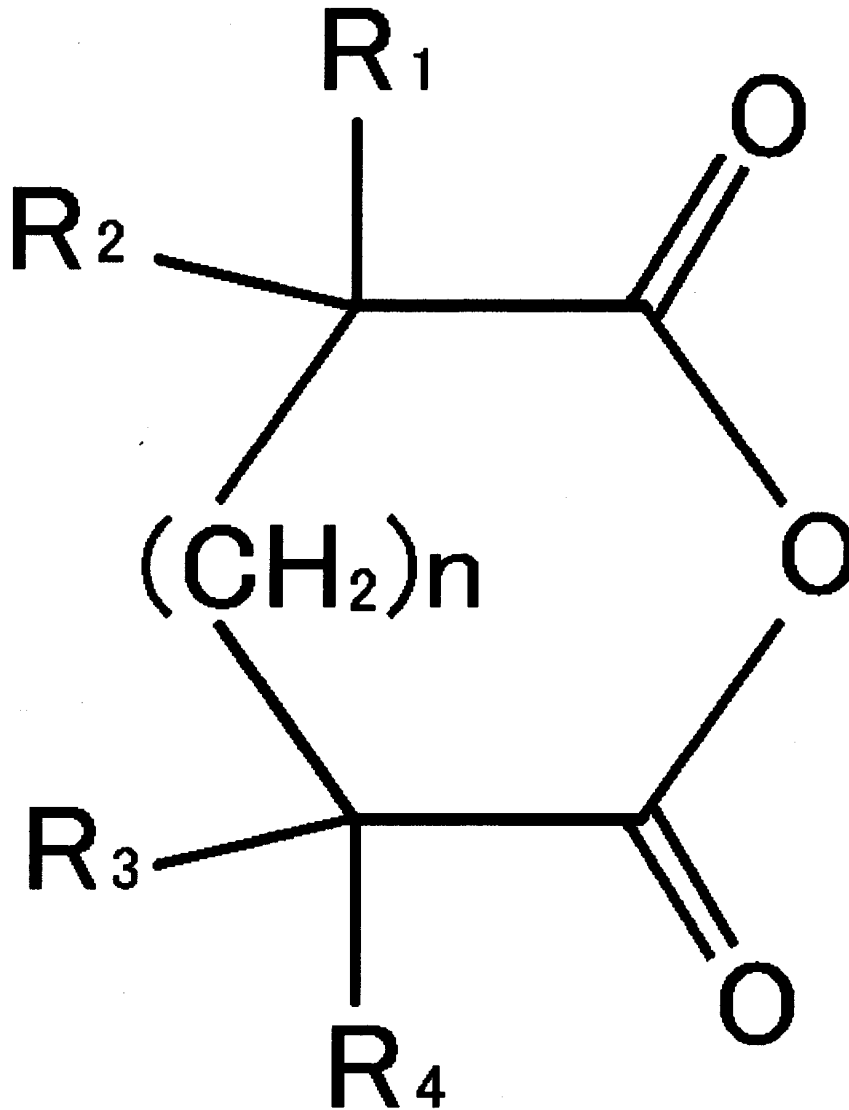
前記正極合剤又は負極合剤に分散させる前記金属酸化物の含有量は、正極合剤又は負極合剤質量に対して0.01～2質量%である

ことを特徴とする非水溶媒系二次電池。

【請求項3】

前記環状酸無水物は、下記化学式で表されることを特徴とする請求項1又は2に記載の非水溶媒系二次電池。

【化1】



(ただし、 $n = 0 \sim 4$ の整数であり、 $R_1 \sim R_4$ は、同じであっても異なっても良く、Hもしくはアルキル基、アルケニル基又はアリール基からなる炭素数1～12の有機基を示す。また、 $R_1 \sim R_4$ は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【請求項4】

前記環状酸無水物は、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水2,2-ジメチルコハク酸、無水グルタル酸、無水1,2-シクロヘキサジカルボン酸、無水cis-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸、無水cis-5-ノルボルネン-endo-2,3-ジカルボン酸、無水フェニルコハク酸、無水2-フェニルグルタル酸、無水ノネニルコハク酸から選択された少なくとも1種であることを特徴と

10

20

30

40

50

する請求項 3 に記載の非水溶媒系二次電池。

【請求項 5】

前記環状酸無水物の含有量は、全電解質質量の 0.05 ~ 5 質量% の範囲であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の非水溶媒系二次電池。

【請求項 6】

前記金属酸化物が、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の非水溶媒系二次電池。

【請求項 7】

前記非水電解質に分散させる前記金属酸化物の含有量は、全電解質質量に対して 0.05 ~ 0.5 質量% であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水溶媒系二次電池。

10

【請求項 8】

前記正極合剤又は負極合剤に分散させる前記金属酸化物の含有量は、正極合剤又は負極合剤質量に対して 0.05 ~ 0.5 質量% であることを特徴とする請求項 2 に記載の非水溶媒系二次電池。

【請求項 9】

前記負極活物質は X 線回折における格子面 (002 面) の d 値が 0.340 nm 以下である炭素質物であり、前記非水溶媒系電解液はプロピレンカーボネートあるいはブチレンカーボネートを含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の非水溶媒系二次電池。

【請求項 10】

前記非水溶媒系電解液は、ゲル化されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の非水溶媒系二次電池。

20

【請求項 11】

前記ゲル化されている非水溶媒系電解液は、有機過酸化物を重合開始剤としたポリマー前駆体を電池内に注液して、電池内でゲル化せしめることにより作製されたものであることを特徴とする請求項 10 に記載の非水溶媒系二次電池。

【請求項 12】

前記ゲル化されている非水溶媒系電解液は、環状エーテルを重合基としたポリマー前駆体を電池内に注液して、電池内でゲル化せしめることにより作製されたものであることを特徴とする請求項 10 に記載の非水溶媒系二次電池。

【請求項 13】

前記ゲル化されている非水溶媒系電解液における電解液の含有量は、ゲル化されている非水溶媒系電解液の総量に対して 50 質量% 以上 99.5 質量% 以下であることを特徴とする請求項 10 ~ 12 の何れか 1 項に記載の非水溶媒系二次電池。

30

【請求項 14】

前記ゲル化されている非水溶媒系電解液における電解液の含有量は、ゲル化されている非水溶媒系電解液の総量に対して 75 質量% 以上 99.5 質量% 以下であることを特徴とする請求項 13 に記載の非水溶媒系二次電池。

【請求項 15】

更に、ラミネート外装体を有していることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の非水溶媒系二次電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水溶媒系二次電池に関し、更に詳しくは、負極芯体に銅を用い、非水溶媒系電解液中に環状酸無水物を含有しているにもかかわらず初回充放電効率が大きい非水溶媒系二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯型の電子機器の急速な普及に伴い、それに使用される電池への要求仕様は、年々厳しくなり、特に小型・薄型化、高容量でサイクル特性が優れ、性能の安定したものが要求

50

されている。そして、二次電池分野では他の電池に比べて高エネルギー密度であるリチウム非水溶媒系二次電池が注目され、このリチウム非水溶媒系二次電池の占める割合は二次電池市場において大きな伸びを示している。

【 0 0 0 3 】

このリチウム非水溶媒系二次電池は、細長いシート状の銅箔等からなる負極芯体（集電体）の両面に負極用活物質合剤を被膜状に塗布した負極と、細長いシート状のアルミニウム箔等からなる正極芯体の両面に正極用活物質合剤を被膜状に塗布した正極との間に、微多孔性ポリプロピレンフィルム等からなるセパレータを配置し、負極及び正極をセパレータにより互いに絶縁した状態で円柱状又は楕円形状に巻回した後、角型電池の場合は更に巻回電極体を押し潰して偏平状に形成し、負極及び正極の各所定部分にそれぞれ負極リード及び正極リードを接続して所定形状の外装内に収納した構成を有している。

10

【 0 0 0 4 】

このような非水溶媒系二次電池に使用される非水溶媒には、電解質を電離させるために誘電率が高い必要があること、及び、広い温度範囲でイオン伝導度が高い必要があるということから、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）、ジエチルカーボネート（DEC）等のカーボネート類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類、その他、エーテル類、ケトン類、エステル類などの有機溶媒が使用されており、特にECと粘度の低い非環状炭酸エステル、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）等の混合溶媒が広く使用されているが、蒸気圧が低いために高温放置すると電池が膨れやすいという問題点を有していた。

20

【 0 0 0 5 】

一方、PCないしはBCを含有する非水溶媒は、蒸気圧が高く、また酸化電位も高くなるために分解し難くなるのでガスの発生量が少なく、電池が膨れ難いという優れた効果を奏すると共に、凝固点が低いために低温特性も優れているという特徴を有している。

【 0 0 0 6 】

また、負極材料として黒鉛、非晶質炭素などの炭素質材料を用いた負極は、コストが安価であり、サイクル寿命に優れていることから広く用いられているが、PCやBCを含む非水溶媒系電解液を用いた場合、充電時のPCないしはBCの還元分解により電池の容量低下が発生する。特に、黒鉛化が進んだ高容量の炭素質物（天然黒鉛、人造黒鉛）では、PCないしはBCがより激しく分解してしまい、充電が良好に進行しないという問題点が存在していた。

30

【 0 0 0 7 】

そこで、従来から、有機溶媒の還元分解を抑制するために、様々な化合物を非水溶媒系電解液に添加して、負極活物質が有機溶媒と直接反応しないように、不動態化層とも称される負極表面被膜（SEI：Solid Electrolyte Interface. 以下、「SEI表面被膜」という。）を制御する技術が重要となっている。例えば、下記特許文献1には、非水溶媒系二次電池の電解液中にビニレンカーボネート及びその誘導体から選択される少なくとも1種を添加し、これらの添加物により、最初の充電による負極へのリチウムの挿入前に負極活物質層上にSEI表面被膜を形成させ、リチウムイオンの周囲の溶媒分子の挿入を阻止するバリアーとして機能させるようにしたものが開示されている。

40

【 0 0 0 8 】

また、同様の目的で、下記特許文献2には非水溶媒系電解液中に添加剤としてビニルエチレンカーボネート化合物を添加したものが、同じく下記特許文献3にはビニレンカーボネート化合物及びビニルエチレンカーボネート化合物を添加したものが、同じく下記特許文献4にはビニルエチレンカーボネートを含み、更にビニレンカーボネート、環状スルホン酸又は環状硫酸エステル、環状酸無水物からなる少なくとも1種を添加したものが、同じく下記特許文献5には環状酸無水物を添加したものが、同じく下記特許文献6には環状酸無水物及びビニルエチレンカーボネート化合物を添加したものが、それぞれ開示されている。

50

【0009】

このうち、環状酸無水物は、充電時に溶媒の還元分解よりも先に環状酸無水物が分解されてSEI被膜を形成するので、電池容量の低下を抑制できることが知られている。しかしながら、環状酸無水物は、電池内に存在する微量の水分（例えば、通常、有機電解液中には約5～40ppmの水分が、また、正極及び負極活物質中には約100～300ppmの水分が含まれている。）の影響を極めて強く受け、容易に加水分解されてカルボン酸を生成する。銅は、非水溶媒系二次電池の負極芯体として慣用的に用いられているが、このカルボン酸によって容易に電解液中へ溶出してしまい、この溶解した銅が電極反応に悪影響を及ぼすために、特に放電効率が低下するという問題点が存在していた。

【0010】

【特許文献1】特開平08-045545号公報（特許請求の範囲、段落[0009]～[0012]、[0023]～[0036]）

【特許文献2】特開2001-006729号公報（特許請求の範囲、段落[0006]～[0014]）

【特許文献3】特開2002-324580号公報（特許請求の範囲、段落[0008]～[0009]）

【特許文献4】特開2003-151623号公報（特許請求の範囲、段落[0008]～[0009]、[0022]～[0031]）

【特許文献5】特開2000-268859号公報（特許請求の範囲、段落[0007]～[0008]）

【特許文献6】特開2002-352852号公報（特許請求の範囲、段落[0010]～[0013]）

【特許文献7】特開平11-045724号公報（特許請求の範囲、段落[0006]～[0007]）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明者は、上述の環状酸無水物を含有する非水溶媒系電解液のSEI表面被膜の生成機構につき種々検討を重ねた結果、電池内に Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 等のアルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から選択される少なくとも一種の金属酸化物を分散させておくことにより、前記の溶解した銅による問題点を解決して初回充放電効率を顕著に高めることができることを見出した。この場合、前記金属酸化物は、非水溶媒系電解液中、正極合剤中或いは負極合剤中の何れかに分散させておけばよい。

【0012】

このような結果が得られる理由は、現在のところ定かではなく、今後の研究を待つ必要があるが、おそらくは環状酸無水物の加水分解生成物であるカルボン酸が前記金属酸化物と反応して分子内脱水を受けるために負極芯体として使用されている銅の溶解反応を抑制し、この際、前記金属酸化物はカルボン酸と反応して水酸化物となるが、溶解度が小さいために電池反応を阻害することがなく、結果として本発明の効果が現れたものと推察される。

【0013】

したがって、本願発明の目的は、負極芯体に銅を用い、非水溶媒系電解液中に環状酸無水物を含有しているにもかかわらず初回充放電効率が大きい非水溶媒系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】

本発明の上記目的は以下の構成により達成し得る。すなわち、本願の請求項1及び請求項2に係る非水溶媒系二次電池の発明は、正極合剤中にリチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極と、負極合剤中にリチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含み、負極芯体として銅を用いた負極と、環状酸無水物を含有する非水溶媒系電解

10

20

30

40

50

液とを備えた非水溶媒系二次電池において、前記非水電解質、正極合剤及び負極合剤の少なくとも一つにアルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から選択される少なくとも一種の金属酸化物が分散され、環状酸無水物の含有量は、全電解質質量の0.01~10質量%の範囲であり、金属酸化物を非水電解質に分散させる場合、金属酸化物の含有量は、全電解質質量に対して0.001~3質量%であり、金属酸化物を正極合剤又は負極合剤に分散させる場合、金属酸化物の含有量は、正極合剤又は負極合剤質量に対して0.01~2質量%であることを特徴とする。

【0015】

非水溶媒系電解液を構成する非水溶媒（有機溶媒）としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、エステル類などが挙げられる。これら溶媒の2種類以上を混合して用いることもできる。これらの中ではカーボネート類、ラクトン類、エーテル類、ケトン類、エステル類などが好ましく、カーボネート類がさらに好適に用いられる。

10

【0016】

具体例としては、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）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルカーボネートなどを挙げることができ、充放電効率を高める点からはECと鎖状カーボネートが好適に用いられる。

【0017】

非水溶媒系電解液を構成する電解質には、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、ホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）、六フッ化砒酸リチウム（ LiAsF_6 ）、トリフルオロメチルスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）、ピストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）などのリチウム塩が挙げられる。中でも LiPF_6 、 LiBF_4 を用いるのが好ましく、前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5~2.0モル/lとするのが好ましい。

20

【0018】

正極合剤中の正極活物質には、 Li_xMO_2 （但し、MはCo、Ni、Mnの少なくとも1種である）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物、すなわち LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （ $y=0.01\sim0.99$ ）、 $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$ 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ （ $x+y+z=1$ ）などが一種単独もしくは複数種を混合して用いられる。

30

【0019】

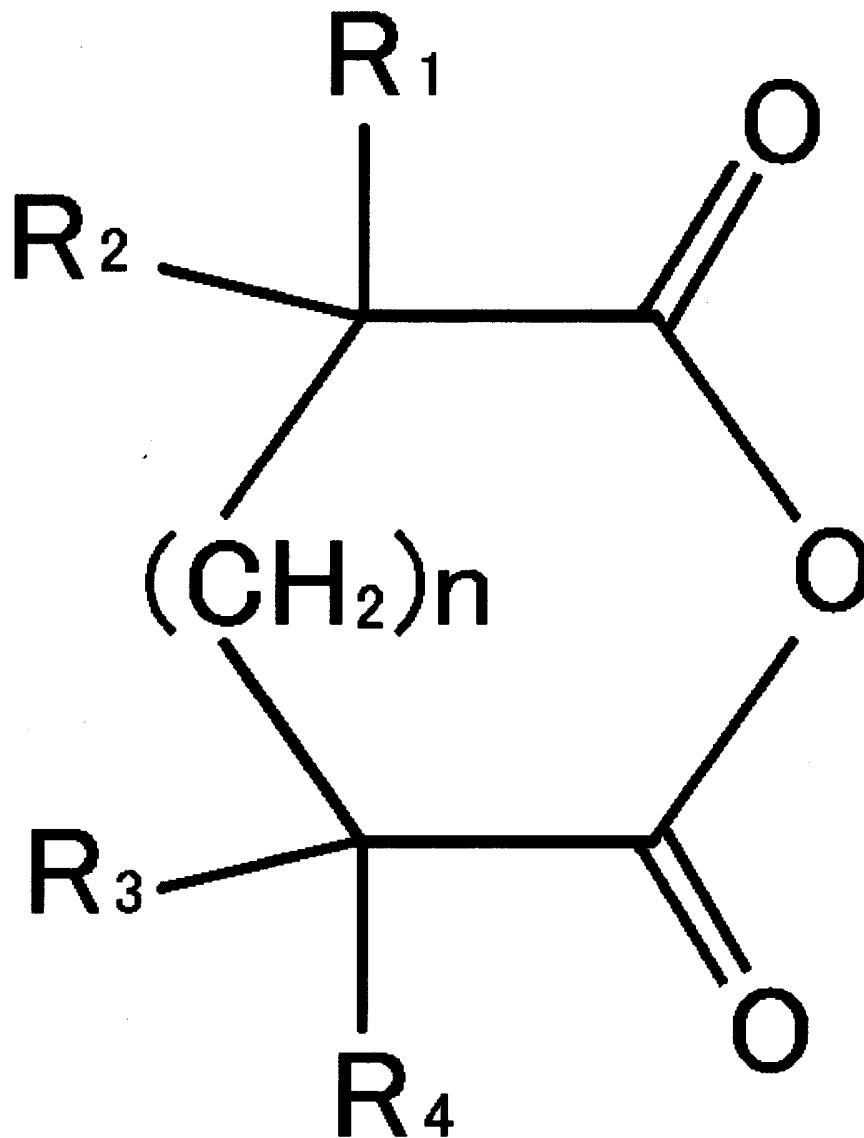
負極合剤中の負極活物質には、リチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質物、珪素質物、金属酸化物からなる群から選択される少なくとも1種以上が用いられる。黒鉛化の進んだ炭素質物は高容量であるほか、本発明の効果がより大きく現れるために特に好ましい。

【0020】

また、本願の請求項3に係る発明は、前記請求項1又は2に記載の非水溶媒系二次電池において、前記環状酸無水物が下記化学式で表されることを特徴とする。

40

【化2】



10

20

30

(ただし、 $n = 0 \sim 4$ の整数であり、 $R_1 \sim R_4$ は、同じであっても異なっても良く、Hもしくはアルキル基、アルケニル基又はアリール基からなる炭素数1～12の有機基を示す。また、 $R_1 \sim R_4$ は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【0021】

40

また、本願の請求項4に係る発明は、前記請求項3に記載の非水溶媒系二次電池の発明において、前記環状酸無水物が、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水2,2-ジメチルコハク酸、無水グルタル酸、無水1,2-シクロヘキサジカルボン酸、無水cis-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸、無水cis-5-ノルボルネン-endo-2,3-ジカルボン酸、無水フェニルコハク酸、無水2-フェニルグルタル酸、無水ノネニルコハク酸から選択された少なくとも1種であることを特徴とする。

【0022】

また、本願の請求項5に係る発明は、前記請求項1又は2に記載の非水溶媒系二次電池において、前記非水溶媒系電解液中の前記環状酸無水物の含有量は0.05質量%以上5

50

質量%以下であることを特徴とする。

【0023】

係る前記環状酸無水物の含有量は、0.01質量%未満であると前記環状酸無水物添加の効果が実質的に認められず、また、10質量%を超えても、その分だけ電解質の溶解量が減って電解質濃度が低下し、非水溶媒系電解液の電気伝導度が減少するために好ましくない。より好ましくは、前記環状酸無水物の含有量は、全電解質質量の0.05～5質量%である。

【0024】

また、本願の請求項6に係る発明は、前記請求項1又は2に記載の非水溶媒系二次電池において、前記金属酸化物が、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO から選択される少なくとも一種であることを特徴とする。

10

【0025】

前記金属酸化物としてアルカリ金属酸化物である Rb_2O 、 Ce_2O 、及び、アルカリ土類金属酸化物である BeO 、 SrO 、 BaO も使用できないことはないが、 Rb_2O 、 Ce_2O 、 SrO 、 BaO は分子量が大きいため所定の作用・効果を奏させるためには使用量が多くなりすぎるために好ましくない。また、 BeO は毒性があるので好ましくない。

【0026】

また、本願の請求項7に係る発明は、前記請求項1に記載の非水溶媒系二次電池において、前記非水電解質に分散させる前記金属酸化物の含有量は、全電解質質量に対して0.05～0.5質量%であることを特徴とする。

20

【0027】

前記非水電解質に分散させる前記金属酸化物の含有量が電解質質量に対して0.001%未満であると添加の効果が表れず、また、3質量%を超えて添加してもその効果が飽和するだけでなく、その分だけ電解液溶媒の含有量が減ってイオン伝導度が減るため好ましくない。より好ましくは、前記非水電解質に分散させる前記金属酸化物の含有量は、電解質質量に対して0.05～0.5質量%である。

【0028】

また、本願の請求項8に係る発明は、前記請求項2に記載の非水溶媒系二次電池において、前記正極合剤又は負極合剤に分散させる前記金属酸化物の含有量は、正極合剤又は負極合剤質量に対して0.05～0.5質量%であることを特徴とする。

30

【0029】

前記正極合剤又は負極合剤に分散させる前記金属酸化物の含有量が少ないと添加の効果が表れず、また、2質量%を超えて添加してもその効果が飽和するだけでなく、その分だけ正極活物質又は負極活物質含有量が減ってしまうために電極容量の低下につながるため好ましくない。好ましくは前記正極合剤又は負極合剤に分散させる前記金属酸化物の含有量は、正極合剤又は負極合剤質量に対して0.05～0.5質量%である。

【0030】

また、本願の請求項9に係る発明は、前記請求項1又は2に係る非水溶媒系二次電池において、前記負極活物質はX線回折における格子面(002面)のd値が0.340nm以下である炭素質物であり、前記非水溶媒はPCあるいはBCを含むことを特徴とする。炭素質物質は結晶化が進むとX線回折における格子面(002面)のd値が小さくなり、結晶化が進んだ天然黒鉛や人造黒鉛等は前記d値が0.340nm以下となるが、本発明は負極がこのような高度に結晶化が進んだ炭素質物質を含む場合においても適用可能であり、この場合においては高容量の非水溶媒系二次電池が得られる。

40

【0031】

また、本願の請求項10に係る発明は、前記請求項1又は2に記載の非水溶媒系二次電池において、前記非水溶媒系電解液は、ゲル化されていることを特徴とする。ゲル化されている場合は、環状酸無水物の酸化分解によって発生したガスが正負極板間に滞留しやすく、有効極板面積の低下による容量低下が著しいことから、本発明の効果が大きく表れる

50

【 0 0 3 2 】

ゲル状電解質において、電解液を保持する高分子としては、アルキレンオキシド系高分子や、ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体のようなフッ素系高分子等の高分子が挙げられる。このような高分子材料を用いてゲル状電解質を形成する方法は、前記電解液をポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアルキレンオキシドのイソシアネート架橋体等の重合体などに浸漬することにより得ることができる。

【 0 0 3 3 】

また、重合性ゲル化剤を含有する電解液に紫外線硬化や熱硬化などの重合処理を施す方法や、常温でゲル状電解質を形成する高分子を電解液中に高温溶解したものを冷却する方法も好ましく用いられる。重合性ゲル化剤含有電解液を用いる場合、重合性ゲル化剤としては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等の不飽和二重結合を有するものや、エポキシ、オキセタン、ホルマール等のカチオン重合性の環状エーテル基を有するものが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

具体的にはアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、エトキシエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、N, N - ジエチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アリルアクリレート、アクリロニトリル、ジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリアルキレングリコールジアクリレート、ポリアルキレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンアルコキシレートトリアクリレート、ペンタエリスリトールアルコキシレートテトラアクリレート、ペンタエリスリトールアルコキシレートテトラアクリレートなどの不飽和二重結合を有するモノマー、メチルメタクリレートと(3 - エチル - 3 - オキセタニル)メチルアクリレートの共重合ポリマー(分子量約40万)、テトラエチレングリコールビスオキセタンなどの環状エーテル基含有化合物などが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

不飽和結合を有するモノマーは熱、紫外線、電子線などによって重合させることができるが、反応を効果的に進行させるため、電解液に重合開始剤を入れておくこともできる。重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、t - ブチルパーオキシクメン、ラウロイルパーオキシド、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、t - ブチルパーオキシピバレート、t - ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネートなどの有機過酸化物を使用できる。また、環状エーテル基含有化合物は、電解液中のLi⁺や微量のH⁺によって、熱あるいは充放電により重合が開始される。

【 0 0 3 6 】

一方、常温でゲル状電解質を形成する高分子を電解液中に高温溶解したものを冷却する方法は、このような高分子としては、電解液に対してゲルを形成し電池材料として安定なものであればどのようなものであってもよい。例えば、ポリビニルピリジン、ポリ - N - ビニルピロリドンなどの環を有するポリマー；ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチルなどのアクリル誘導体ポリマー；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマーなどが挙げられる。また、上記の高分子などとの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。これらの高分子の質量平均分子量は通常10,000 ~ 5,000,000の範囲である。分子量が低いとゲルを形成しにくくなる。分子量が高いと粘度が高くなりすぎて取り扱いが困難となる。

【 0 0 3 7 】

また、本願の請求項 1 1 に係る発明は、前記請求項 1 0 に記載の非水溶媒系二次電池において、前記ゲル化されている非水溶媒系電解液は、有機過酸化物を重合開始剤としたポリマー前駆体を注液して、電池内でゲル化せしめることにより作製されたものであることを特徴とする。

【 0 0 3 8 】

有機過酸化物を重合開始剤としたポリマー前駆体を電池内に注液して電池内でゲル化せしめる場合、銅芯体から銅イオンが溶出すると有機過酸化物の分解が加速されてしまい、銅芯体近傍のポットライフが短くなる他、重合度が電池内で不均一化して電池特性が低下するが、本発明によれば、銅芯体から銅の溶解が抑制されているため、特に効果が大きく現われる。

10

【 0 0 3 9 】

また、本願の請求項 1 2 に係る発明は、前記請求項 1 0 に記載の非水溶媒系二次電池において、前記ゲル化されている非水溶媒系電解液は、環状エーテルを重合基としたポリマー前駆体を注液して、電池内でゲル化せしめることにより作製されたものであることを特徴とする。

【 0 0 4 0 】

環状エーテルを重合基としたポリマー前駆体を電池内に注液して電池内でゲル化させる場合、環状酸無水物の加水分解により生成したカルボン酸により重合反応が加速されてしまい、ポットライフを制御することが困難となる結果、ゲル状非水溶媒系電解液の極板への含浸が不十分となりやすいが、本発明によれば、環状酸無水物の加水分解により生じたカルボン酸は添加されている金属酸化物と直ちに反応して分子内脱水を受けるため、特に効果が大きく現われる。また、電池内におけるポットライフが不均一となると、電池内のゲル状電解質が多い部分と少ない部分とが現われ、その結果として電池に歪みが生じて電池外形が変形することがあるが、本発明によれば、このようなポットライフが不均一となることが抑制できるため、特にラミネート外装のような薄い外層を使用した場合に効果が顕著に表れる。

20

【 0 0 4 1 】

また、本願の請求項 1 3 に係る発明は、前記請求項 1 0 ~ 1 2 の何れか 1 項に記載の非水溶媒系二次電池において、前記ゲル化されている非水溶媒系電解液における電解液の含有量は、ゲル化されている非水溶媒系電解液の総量に対して 5 0 質量%以上 9 9 . 5 質量%以下であることを特徴とし、同じく請求項 1 4 に係る発明は、前記請求項 1 3 に記載の非水溶媒系二次電池において、前記ゲル化されている非水溶媒系電解液における電解液の含有量は、ゲル化されている非水溶媒系電解液の総量に対して 7 5 質量%以上 9 9 . 5 質量%以下であることを特徴とする。

30

【 0 0 4 2 】

ゲル化されている非水溶媒系電解液における電解液の含有量が 5 0 質量%未満と少なすぎるとイオン伝導度が低下して高負荷放電効率が悪化する。より好ましくはゲル状電解質の総量に対して 7 5 質量%以上である。さらに、電解液の含有量が、9 9 . 5 質量%を超えると、電解液の保持が困難となり、液漏れや漏液が生じやすくなると共に、ゲル化されている非水溶媒系電解液の機械的強度が得られない。

40

【 0 0 4 3 】

また、本願の請求項 1 5 に係る発明は、前記請求項 1 に記載の非水溶媒系二次電池において、更にラミネート外装体を有していることを特徴とする。このような構成の非水溶媒系二次電池によれば、外装の質量を小さくでき、しかも厚さも薄くできるために、小型軽量の非水溶媒系二次電池を得ることができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 4 4 】

本発明は、正極合剤中にリチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極と、負極合剤中にリチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含み、負極芯体として

50

銅を用いた負極と、環状酸無水物を含有する非水溶媒系電解液とを備えた非水溶媒系二次電池において、前記非水電解質、正極合剤及び負極合剤の少なくとも一つにアルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から選択される少なくとも一種の金属酸化物が分散させたため、安定なSEI被膜が得られると共に、以下に詳細に述べるように、初回充放電効率が顕著に改善された非水溶媒系二次電池が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0045】

以下、本願発明を実施するための最良の形態を実施例及び比較例を用いて詳細に説明するが、まず最初に実施例及び比較例に共通する非水溶媒系二次電池の具体的製造方法について説明する。

10

【0046】

<正極板の作製>

LiCO₂からなる正極活物質をアセチレンブラック、グラファイト等の炭素系導電剤（例えば5質量%）と、ポリビニリデンフルオライド（PVdF）よりなる結着剤（例えば3質量%）等を、N-メチルピロリドンからなる有機溶剤に溶解したものを混合して、活物質スラリーあるいは活物質ペーストとする。アルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物等の金属酸化物を正極合剤中に添加する際は、スラリーに分散させて作製する。

【0047】

これらの活物質スラリーあるいは活物質ペーストを、スラリーの場合はダイコーター、ドクターブレード等を用いて、ペーストの場合はローラコーティング法等により正極芯体（例えば、厚みが15μmのアルミニウム箔あるいはアルミニウムメッシュ）の両面に均一に塗付して、活物質層を塗布した正極板を形成する。この後、活物質層を塗布した正極板を乾燥機中に通過させて、スラリーあるいはペースト作製時に必要であった有機溶剤を除去して乾燥させる。乾燥後、この乾燥正極板をロールプレス機により圧延して、厚みが0.15mmの正極板とする。

20

【0048】

<負極板の作製>

天然黒鉛（d(002)値=0.335nm）よりなる負極活物質、ポリビニリデンフルオライド（PVdF）よりなる結着剤（例えば3質量%）等と、N-メチルピロリドンからなる有機溶剤に溶解したものを混合して、スラリーあるいはペーストとする。アルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物等の金属酸化物を負極合剤中に添加する際は、スラリーに分散させて作製する。

30

【0049】

これらのスラリーあるいはペーストを、スラリーの場合はダイコーター、ドクターブレード等を用いて、ペーストの場合はローラコーティング法等により銅からなる負極芯体（例えば、厚みが10μmの銅箔）の両面の全面にわたって均一に塗布して、活物質層を塗布した負極板を形成する。この後、活物質層を塗布した負極板を乾燥機中に通過させて、スラリーあるいはペースト作製時に必要であった有機溶剤を除去して乾燥させる。乾燥後、この乾燥負極板をロールプレス機により圧延して、厚みが0.14mmの負極板とする。

40

【0050】

<電極体の作製>

上述のようにして作製した正極板と負極板を、有機溶媒との反応性が低く、かつ安価なポリオレフィン系樹脂からなる微多孔膜（例えば、厚みが0.020mm）を間にし、かつ、各極板の幅方向の中心線を一致させて重ね合わせる。この後、巻き取り機により捲回する。この後、最外周をテープ止めして渦巻状電極体とする。上述のようにして作製した電極体をアルミラミネートにより構成された外装体にそれぞれ挿入する。ついで、電極体より延出した正極集電タブ、負極集電タブを外装体と共に溶着する。

【0051】

50

<電解質の作製>

EC/PC/EMC(20/10/70)の質量比で混合した溶媒に、1.0MとなるようにLiPF₆を溶解させて電解液を作製する。環状酸無水物の種類は、表1に記載したとおりであり、添加量はいずれも1.5質量%(vs.電解質質量)である。また、アルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物等の金属酸化物の種類と分散部位は、表1に記載したとおりであり、添加量はいずれも0.3質量%(vs.電解質質量、vs.電極合剤質量)である。

【0052】

ゲル状電解質の作製においては、上記電解液に、モノマーとしてテトラエチレングリコールジメタクリレート8質量%を加え、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシピバレート0.3質量%を加えてプレゲルを作製する。環状酸無水物とアルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物等の金属酸化物の種類は、表1に記載したとおりであり、また、添加量はそれぞれ1.5質量%及び0.3質量%であり、全て電解質質量(電解液+モノマー+重合開始剤)に対する質量比である。

10

【0053】

<電池の作製>

次いで、各種非水溶媒系電解液をラミネート外装体の開口部より必要量注液した後シールして、実施例及び比較例の全てについて設計容量が500mAhのリチウムイオン非水溶媒系二次電池を作製した。ゲル状電解質電池の作製は、プレゲルを必要量注液した後、開口部をシールして、70℃で3時間加熱して重合させ、リチウムポリマー非水溶媒系二次電池を作製した。

20

【0054】

(実施例1~10、比較例1~4)

まず、

(1)実施例1、3、5~8の非水溶媒系二次電池として、金属酸化物としてアルカリ土類金属酸化物の一種であるMgOを電解液中に分散させ、環状酸無水物の種類を変えて6種類の非水溶媒系二次電池を作製し、

(2)実施例2の非水溶媒系二次電池として、金属酸化物としてアルカリ金属酸化物の一種であるLi₂Oを電解液中に分散させ、環状酸無水物として無水コハク酸を使用した非水溶媒系二次電池を作製し、また、

30

(3)実施例4の非水溶媒系二次電池として、金属酸化物としてMgOをゲル状電解質中に分散させ、環状酸無水物として無水コハク酸を使用したリチウムポリマー非水溶媒系二次電池を作製した。

【0055】

また、

(4)実施例9及び10の非水溶媒系二次電池として、環状酸無水物として無水コハク酸を使用し、金属酸化物としてMgOを正極合剤中(実施例9)又は負極合剤中(実施例10)に分散させて2種類の非水溶媒系二次電池を作製した。

【0056】

同様に、

40

(5)比較例1及び2の非水溶媒系二次電池として、環状酸無水物として無水コハク酸を使用し、金属酸化物としてアルカリ金属酸化物でもアルカリ土類金属酸化物でもないAl₂O₃を電解液中に分散(比較例1)又は金属酸化物を分散させず(比較例2)に2種類の非水溶媒系二次電池を作製し、

(6)比較例3及び4として、環状酸無水物は添加せず、金属酸化物としてMgOを電解液中に分散(比較例3)又は金属酸化物を分散させず(比較例4)に2種類の非水溶媒系二次電池を作製した。

【0057】

<充放電条件>

上述のようにして作製した実施例1~10及び比較例1~4の各非水溶媒系二次電池の

50

それぞれについて、以下に示した充放電条件下で各種充放電試験を行った。

【 0 0 5 8 】

<初回充放電効率の測定>

最初に、各電池について、25 において、 $1\text{ It} (1\text{ C}) = 500\text{ mA}$ の定電流で充電し、電池電圧が 4.2 V に達した後は 4.2 V の定電圧で3時間充電した。その際に流れた電荷量を初回充電容量として求めた。その後、 1 It の定電流で電池電圧が 2.75 V に達するまで放電を行い、この時の放電容量を初回放電容量として求め、初回充放電効率を次の式に基いて計算した。結果を表1に示す。

$$\text{初回充放電効率}(\%) = (\text{初回放電容量} / \text{初回充電容量}) \times 100$$

【 0 0 5 9 】

【表1】

	環状酸無水物の種類	酸化物の種類	酸化物の分散部位	初回充放電効率
実施例 1	無水マレイン酸	MgO	電解液	90.5 %
実施例 2	無水コハク酸	Li ₂ O	電解液	91.9
実施例 3	無水コハク酸	MgO	電解液	92.4
実施例 4	無水コハク酸	MgO	ゲル状電解液	92.2
実施例 5	無水メチルコハク酸	MgO	電解液	91.5
実施例 6	無水グルタル酸	MgO	電解液	91.8
実施例 7	無水フェニルコハク酸	MgO	電解液	90.9
実施例 8	無水グリコール酸	MgO	電解液	92.3
比較例 1	無水コハク酸	Al ₂ O ₃	電解液	87.9
比較例 2	無水コハク酸	なし	—	88.2
比較例 3	なし	MgO	電解液	86.8
比較例 4	なし	なし	—	86.6
実施例 9	無水コハク酸	MgO	正極合剤	90.4
実施例10	無水コハク酸	MgO	負極合剤	91.8

【 0 0 6 0 】

表1の結果から、環状酸無水物及び金属酸化物の両者共に含まない比較例4の非水溶媒系二次電池を基準とすると以下のことが分かる。

(a) 電解液中にMgOのみを含み、環状酸無水物を含まない比較例3の非水溶媒系二次電池では、初回充放電効率は比較例4のものと同程度の結果が得られている。

(b) 電解液中に環状酸無水物のみを含み、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物等の金属酸化物を含まない比較例2の非水溶媒系二次電池では、初回充放電効率は比較例4のものよりもわずかに増大している。

(c) 電解液中に環状酸無水物及び金属酸化物としてAl₂O₃の両者を含む比較例1の非水溶媒系二次電池では、初回充放電効率は、比較例4のものよりはわずかに増大しており、比較例2のものと同程度の結果が得られている。

【 0 0 6 1 】

一方、

(d) 電解液中に環状酸無水物及び金属酸化物としてMgOの両者を含む実施例1、3、5～8の非水溶媒系二次電池では、環状酸無水物の種類にかかわらず、初回充放電効率は

比較例 1 ~ 4 のものよりも大幅に増大している。

(e) 電解液中に環状酸無水物及び金属酸化物として Li_2O の両者を含む実施例 2 の非水溶媒系二次電池も、初回充放電効率は比較例 1 ~ 4 のものよりも大幅に増大しており、実施例 1、3、5 ~ 8 のものとほぼ同程度の結果が得られている。

(f) ゲル状非水溶媒系電解質中に環状酸無水物及び金属酸化物として MgO の両者を含む実施例 4 の非水溶媒系二次電池では、初回充放電効率は比較例 1 ~ 4 のものよりも大幅に増大しており、実施例 1、3、5 ~ 8 のものとほぼ同程度の結果が得られている。

(g) 電解液中に環状酸無水物を含み、正極合剤中又は負極合剤中に金属酸化物を分散させた実施例 9 及び実施例 10 の非水溶媒系二次電池では、初回充放電効率は比較例 1 ~ 4 のものよりも大幅に増大しており、実施例 1、3、5 ~ 8 のものとほぼ同程度の結果が得られている。

10

【 0 0 6 2 】

以上の (a) ~ (g) の結果をまとめると、以下のことがわかる。

(a ') 電解液が液状及びゲル状のいずれの場合であっても、環状酸無水物及びアルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物等の金属酸化物の両者を電解液中に分散させると、環状酸無水物の種類によらず良好な初回充放電効率が達成される。

(b ') 金属酸化物は、アルカリ金属酸化物又はアルカリ土類金属酸化物である必要がある。

(c ') 金属酸化物は、正極活物質中又は負極活物質中に分散させても所定の効果を奏する。

20

【 0 0 6 3 】

このような環状酸無水物が添加されている非水溶媒系電解質に対してアルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物等の金属酸化物を含有したことによる初回充放電効率の改善効果は、非水電解質質量に対して 0 . 0 0 1 質量%程度から見られ、0 . 0 5 質量%以上で非常に良好となり、約 0 . 5 質量%以上でその効果が飽和する傾向が見られる。したがって、前記金属酸化物の含有量は、全電解質質量の 0 . 0 0 1 質量%以上が好ましく、より好ましくは 0 . 0 5 質量%以上である。前記金属酸化物の含有量は、3 質量%程度まで添加しても所定の効果を奏するが、0 . 5 質量%を超えて添加すると非水溶媒系電解質の電気伝導度が低下しますので、上限は 0 . 5 質量%とすることが好ましい。

【 0 0 6 4 】

また、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物等の金属酸化物を正極合剤又は負極合剤に含有させたことによる初回充放電効率の改善効果は、それぞれ合剤質量に対して 0 . 0 1 質量%程度から見られ、0 . 0 5 質量%以上で非常に良好となり、約 0 . 5 質量%以上でその効果が飽和する傾向が見られる。したがって、前記金属酸化物の含有量は、全電解質質量の 0 . 0 1 質量%以上が好ましく、より好ましくは 0 . 0 5 質量%以上である。前記金属酸化物の含有量は、2 質量%程度まで添加しても所定の効果を奏するが、0 . 5 質量%を超えて添加しても、その分だけ正極活物質又は負極活物質含有量が減ってしまうために電極容量の低下につながるの好ましくないため、上限は 0 . 5 質量%とすることが好ましい。

30

【 0 0 6 5 】

なお、上述の実施例 1 ~ 10 においては、各環状酸無水物及び各金属酸化物を一種類ずつ一箇所に添加した例を示したが、それぞれを複数添加しても、また、複数箇所に添加しても同様の効果が生じることは当業者にとり自明であろう。

40

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/587</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/58</i>	<i>1 0 3</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/62</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/62</i>	<i>Z</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/66</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/66</i>	<i>A</i>

(56)参考文献 特開2003-086244(JP,A)
 特開平11-073999(JP,A)
 特開平11-097061(JP,A)
 特開平11-195428(JP,A)
 特開2002-198088(JP,A)
 特開2003-151623(JP,A)
 特開2003-187637(JP,A)
 特開2003-077539(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5、4 / 0 0 - 4 / 6 2