

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 6 月 29 日 (29.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/067957 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/022345

(22) 国際出願日: 2005 年 12 月 6 日 (06.12.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2004-372810
2004 年 12 月 24 日 (24.12.2004) JP
特願 2004-372811
2004 年 12 月 24 日 (24.12.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 出口 正樹 (DEGUCHI, Masaki). 松井 徹 (MATSUI, Toru). 芳澤 浩司 (YOSHIZAWA, Hiroshi).

(74) 代理人: 石井 和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

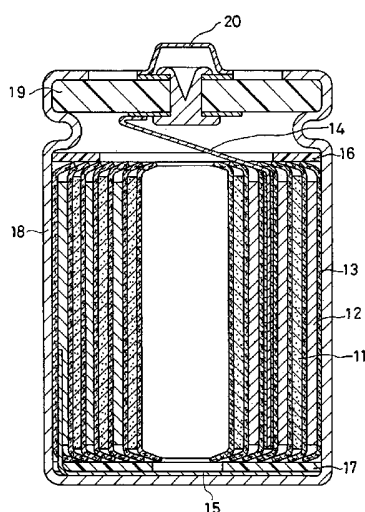
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE FOR SECONDARY BATTERY AND SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 二次電池用非水電解質およびそれを含む二次電池



(57) Abstract: Disclosed is a nonaqueous electrolyte secondary battery wherein gas generation during storage at high temperatures is suppressed and deterioration in rate characteristics is reduced. Specifically disclosed is a nonaqueous electrolyte for secondary batteries which contains a nonaqueous solvent wherein a solute is dissolved, a first additive and a second additive. The first additive is a vinyl monomer having an electron-donating group, and the second additive is a carbonate having at least one carbon-carbon unsaturated bond. The e value as the polar factor of the vinyl monomer having an electron-donating group is negative. Also specifically disclosed is a secondary battery using such a nonaqueous electrolyte.

[続 葉 有]



(57) 要約:

本発明は、非水電解質二次電池において、高温保存時のガス発生を抑制し、レート特性の劣化を低減することを目的とする。

本発明は、溶質を溶解した非水溶媒と、第1添加剤と、第2添加剤とを含み、第1添加剤が、電子供与性基を有するビニルモノマーであり、第2添加剤が、炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する炭酸エステルであり、電子供与性基を有するビニルモノマーの極性因子である e 値が、負の値である、二次電池用非水電解質とそれを用いた二次電池に関する。

明 細 書

二次電池用非水電解質およびそれを含む二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用非水電解質およびそれを含む二次電池に関する。

背景技術

[0002] 現在、非水電解質二次電池（非水電解質を含む二次電池）、特に高電圧で高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池の研究が盛んに行われている。非水電解質二次電池の正極活物質にはリチウム含有遷移金属酸化物（例えば LiCoO_2 ）を用い、負極活物質には炭素材料を用いることが一般的である。また、非水電解質には、溶質を溶解した非水溶媒を用いることが一般的である。非水溶媒には、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルなどが用いられている。また、溶質には、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）などが用いられている。

[0003] 非水電解質二次電池の特性、特に保存特性やサイクル特性を向上させる観点から、非水電解質と電極との界面反応を制御することは非常に重要である。特に高温下では、非水電解質と電極との副反応が起こりやすい。電極表面で非水電解質が酸化分解もしくは還元分解されると、多量のガスが発生し、電極群の座屈（変形）が起こり、正極と負極とが短絡する可能性がある。また、ガス発生によって正極と負極との間に隙間が生じると、充放電反応が阻害される。更に、電極界面で副反応が起こると、インピーダンスが上昇し、保存特性が著しく低下する。

[0004] このような問題に対し、非水電解質に添加剤を混合することが試みられている。

特許文献1では、酢酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステルを非水電解質に含ませることが提案されている。カルボン酸ビニルエステルは、炭素材料の表面に不動態皮膜を形成する。よって、非水電解質と負極との副反応が抑制され、電池のサイクル特性と保存特性が向上すると述べられている。

[0005] 特許文献2では、tert-ペンチルベンゼンなどのtert-アルキルベンゼンを非水電解質に含ませることが提案されており、リチウムイオン二次電池のサイクル特性、電気

容量、保存特性などが向上すると述べられている。

- [0006] 特許文献3では、スチレンなどのアニオン付加重合性モノマーを非水電解質に含ませることが提案されている。アニオン付加重合性モノマーは、充電時に、炭素材料からなる負極の表面に皮膜を形成する。よって、非水電解質と負極との副反応が抑制され、電池のサイクル特性と保存特性が向上すると述べられている。

特許文献1:特開平11-273724号公報

特許文献2:特開2002-298909号公報

特許文献3:特開2000-149989号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献1が提案するように、カルボン酸ビニルエステルを非水電解質に含ませた場合、負極表面に被膜を形成するだけでなく、充電時に正極表面でカルボン酸ビニルエステルが重合し、強固なポリマー皮膜が生成する。この皮膜により、非水電解質の分解が抑制され、常温ではサイクル特性が向上する。しかし、電池を高温で保存すると、多量のガスが発生し、保存後のレート特性が低下する。これは、高温保存時に非水電解質中の極微量の水分により、ポリマー皮膜のエステル部分が鹼化されるためと考えられる。鹼化により、側鎖に水酸基を有するポリマーが生成する。水酸基は非水電解質の溶質(例えば LiPF_6)と反応し、強酸であるフッ酸(HF)を生成する。フッ酸は、非水電解質のエステル交換反応を促進する。よって、非水電解質の酸化分解もしくは還元分解が進行すると考えられる。

- [0008] 特許文献2が提案するように、tert-アルキルベンゼンを非水電解質に含ませた場合、一般的な充電状態(例えば4.2Vの状態)で電池を高温で保存すると、非水電解質中の溶媒だけでなく、tert-アルキルベンゼンの一部も酸化分解を起こし、ガスが発生する。また、tert-アルキルベンゼンの反応生成物は抵抗が大きく、正極のインピーダンスを上昇させるため、保存後のレート特性が低下する。

- [0009] 特許文献3が提案するように、スチレンを非水電解質に含ませた場合、負極表面に被膜を形成するだけでなく、充電時に正極表面でスチレンが重合し、リチウムイオン伝導性を全く有さないポリスチレン皮膜が生成する。この皮膜は抵抗が大きく、正極

のインピーダンスを上昇させるため、初期および保存後のレート特性が低下する。

課題を解決するための手段

- [0010] 上記を鑑み、本発明は、非水電解質二次電池において、高温保存時のガス発生を抑制し、レート特性の劣化を低減することを目的とする。あるいは、本発明は、非水電解質二次電池において、高温保存時のガス発生を抑制し、レート特性の劣化を低減するとともに、良好なサイクル特性を達成することを目的とする。
- [0011] 本発明は、溶質を溶解した非水溶媒と、第1添加剤と、第2添加剤とを含み、第1添加剤が、電子供与性基を有するビニルモノマーであり、第2添加剤が、炭素－炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する炭酸エステルであり、電子供与性基を有するビニルモノマーの極性因子である e 値が、負の値である、二次電池用非水電解質に関する。
- [0012] ここで、極性因子(e 値)は、1949年にAlfreyとPriceが提唱した $Q-e$ スキームに基づいている。 e 値はモノマーの極性を表す。電子供与性基を有するビニルモノマーの e 値は負の値になる。よって、ビニル基の電荷密度は高くなり、電子が引き抜かれ易い。そのため、正極表面上において、電解酸化によるカチオン重合反応が容易に進行する。よって、分子量(重合度)の大きなポリマー皮膜が正極表面上に形成される。
- [0013] 電子供与性基を有する代表的なビニルモノマーの e 値を例示すると、スチレン(e 値 $=-0.80$)、 α -メチルスチレン(e 値 $=-0.81$)、 p -メチルスチレン(e 値 $=-0.63$)、 p -メトキシスチレン(e 値 $=-1.40$)、プロピオン酸ビニル(e 値 $=-0.68$)、酪酸ビニル(e 値 $=-0.89$)、安息香酸ビニル(e 値 $=-0.89$)である(Q and e Values for Free Radical Copolymerizations of Vinyl Monomers and Telogens, Robert Z. Greenley, ポリマーハンドブック(Polymer Handbook)、第三版、J.Brandrup, E.H.Immergut編、1989年刊行、第II/267～II/274頁参照)。
- [0014] 第1添加剤および第2添加剤は、それぞれ充電時に正極上で電解酸化を受けて重合反応を起こす。その結果、正極表面上に、第1添加剤に由来するユニットと第2添加剤に由来するユニットとを含む強固なポリマー皮膜が形成される。この皮膜は高温下でも安定であり、皮膜抵抗も小さい。よって、高温下における非水電解質と正極との副反応が抑制され、ガス発生が低減し、高温保存後のレート特性の劣化も低減する。

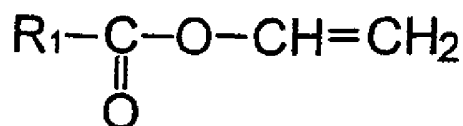
[0015] 第1添加剤だけを非水電解質に含ませた場合には、高温下では、安定なポリマー皮膜を正極表面に形成することができず、もしくは、正極のインピーダンスが大きく上昇する。一方、第2添加剤だけを非水電解質に含ませた場合には、十分な高温安定性を有するポリマー皮膜を正極表面に形成することができない。よって、高温下では、ポリマー皮膜が正極から剥がれやすく、非水電解質と正極との副反応を十分に抑制することができない。

[0016] 溶質は、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF_4)を含むことが好ましい。 LiBF_4 は、負極および正極上で分解して、フッ化リチウム(LiF)を生成する。フッ化リチウムは、正極表面にポリマー皮膜が形成される際に、第1添加剤に由来するユニットに取り込まれる。これにより、リチウムイオンを含む無機-有機ハイブリッドポリマー皮膜が形成される。このようなハイブリッドポリマー皮膜は、リチウムイオン伝導性を有する。よって、正極に対するリチウムイオンの挿入反応と脱離反応とがスムーズに進行する。その結果、高温保存後の容量回復性およびサイクル特性が向上する。なお、負のe値を有するビニルモノマーの正極での重合は、カチオン重合で進むことが確認されている。負のe値を有するビニルモノマーの負極での重合は、共鳴安定性を表すQ値が大きいほど進み易い。ただし、負極での重合がアニオン重合かラジカル重合かは明らかではない。また、第2添加剤が正極表面だけでなく、負極表面に皮膜を形成することはよく知られている。

[0017] 電子供与性基を有するビニルモノマーは、カルボン酸ビニルエステルおよびスチレン誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

例えば式(1)：

[化1]



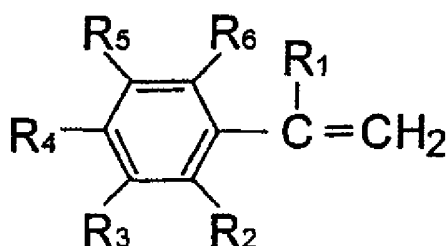
[0018] (式中、 R_1 は炭素数2～11のアルキル基、炭素数2～11のハロゲン化アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基またはアリール基を示す)で表されるカルボン酸ビニルエステルを用いることができる。なかでもプロピオン酸ビニルを用いることが好まし

い。

[0019] 第1添加剤が、式(1)で表されるカルボン酸ビニルエステルである場合、第2添加剤は、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートおよびジアリルカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0020] また、例えば式(2)：

[0021] [化2]



[0022] (式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ は、それぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、ハロゲン原子または水素原子を示す)で表されるスチレン誘導体を用いることができる。スチレン誘導体にはスチレン($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$)が含まれ、特にスチレンを用いることが好ましい。

[0023] 第1添加剤が、スチレン誘導体である場合、第2添加剤は、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートおよびジビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0024] 本発明は、また、リチウムの吸蔵および放出が可能な正極、リチウムの吸蔵および放出が可能な負極、正極と負極との間に介在するセパレータ、および、上記の非水電解質を具備する二次電池に関する。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、第1添加剤と第2添加剤とが正極表面に相乗的に作用するため、電池を高温で保存する場合でも、ガス発生やレート特性の劣化を回避できる。よって、良好な保存特性を有する非水電解質二次電池もしくは良好な保存特性とサイクル特性を有する非水電解質二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明の実施例に係る円筒型の非水電解質二次電池の縦断面図である。

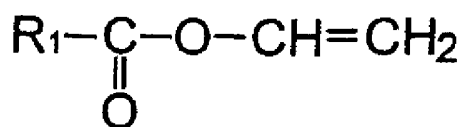
発明を実施するための最良の形態

[0027] 本発明の非水電解質は、溶質を溶解した非水溶媒と、第1添加剤と、第2添加剤とを含む。ここで、第1添加剤は、電子供与性基を有するビニルモノマーであり、その極性因子である e 値は負の値である。また、第2添加剤は、炭素－炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する炭酸エステルである。

[0028] 電子供与性基を有するビニルモノマーの種類は、極性因子(e 値)が負の値である限り、特に限定されないが、例えばカルボン酸ビニルエステルおよびスチレン誘導体よりなる群から選択される少なくとも1種を用いることができる。第1添加剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

カルボン酸ビニルエステルの種類は、特に限定されないが、例えば、式(1)：

[0029] [化3]



[0030] で表されるカルボン酸ビニルエステルを用いることができる。ここで、式(1)中、 R_1 は炭素数2～11(好ましくは炭素数2～3)のアルキル基、炭素数2～11(好ましくは炭素数2～3)のハロゲン化アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基またはアリール基を示す。ハロゲン化アルキル基が有するハロゲン原子はフッ素原子であることが好ましい。

[0031] カルボン酸ビニルエステル(第1添加剤)と第2添加剤とは、それぞれ充電時に正極上で電解酸化を受け、重合反応を起こす。その結果、正極表面上に、強固なポリマー皮膜が形成される。この皮膜は高温下でも安定である。よって、高温下における非水電解質と正極との副反応が抑制され、ガス発生が低減し、高温保存時のレート特性の劣化も低減する。

[0032] ここで、カルボン酸ビニルエステルが重合反応する電位は、第2添加剤が重合反応する電位よりも低い。よって、カルボン酸ビニルエステルが先に正極上で重合し、次に、これを覆うように、第2添加剤が重合する。すなわち、2層構造を有するポリマー

皮膜が形成される。

[0033] 2層構造のポリマー皮膜の内層は、カルボン酸ビニルエステルに由来するユニットからなる。内層のポリマーは、正極表面上に強固な保護皮膜を形成する。一方、外層は、第2添加剤に由来するユニットからなる。外層は、内層のエステル部分が、非水電解質中の極微量の水分によって、鹼化されるのを防止する。また、外層と内層との密着性は高く、外層は第2添加剤だけを重合させた場合に比べて、高温での安定性が高い。ゆえに、2層構造のポリマー皮膜は、高温下でも安定に正極表面に存在する。よって、高温下でも、非水電解質と正極との副反応が抑制され、ガス発生が低減し、レート特性の劣化も抑制される。

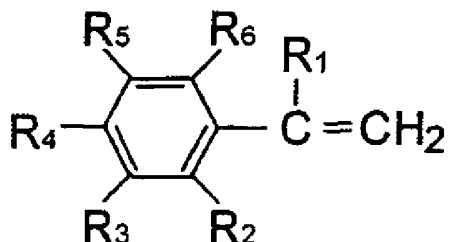
[0034] 特許文献1でも、酢酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステルを非水電解質に含ませることが提案されている。しかし、非水電解質にカルボン酸ビニルエステルだけを添加した場合、充電時に正極表面で生成したポリマーは、高温下で非水電解質中の極微量の水分によって鹼化される。その結果、側鎖に水酸基を有するポリマーが生成する。水酸基は、通常溶質（例えば LiPF_6 ）と反応して、強酸であるHFを生成する。そのため、高温保存時に非水電解質のエステル交換反応が促進され、非水電解質が酸化分解もしくは還元分解され、多量のガスが発生する。また、電極界面での副反応により、インピーダンスが上昇し、保存後のレート特性が低下する。一方、2層構造のポリマー皮膜は、高温下でも安定で、強固であるため、高温保存時のガス発生を低減でき、レート特性の劣化も抑制される。

[0035] カルボン酸ビニルエステルの種類は限定されないが、プロピオン酸ビニルを含むことが好ましい。プロピオン酸ビニルは、正極表面上で重合して、特に強固なポリマー皮膜を形成することができる。

[0036] 第1添加剤がカルボン酸ビニルエステルである場合、第2添加剤は、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)およびジアリルカーボネート(DAC)よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。VC、VECおよびDACは、いずれも電解重合により、特に緻密な皮膜を形成する。よって、これらを用いることにより、2層構造のポリマー皮膜において、外層が内層を保護する効果が高められる。

[0037] スチレン誘導体の種類は、特に限定されないが、例えば、式(2)：

[0038] [化4]



[0039] で表されるスチレン誘導体を用いることができる。ここで、式(2)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、それぞれ独立に、炭素数1～5(好ましくは炭素数1～2)のアルキル基、炭素数1～5(好ましくは炭素数1～2)のアルコキシ基、ハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)または水素原子を示す。

[0040] スチレン誘導体(第1添加剤)と第2添加剤とは、それぞれ充電時に正極上で電解酸化を受け、重合反応を起こす。その結果、正極表面上に、強固なポリマー皮膜が形成される。この皮膜は高温下でも安定であり、リチウムイオン透過性も高い。よって、高温下における非水電解質と正極との副反応が抑制され、ガス発生を低減する。また、皮膜抵抗が小さいため、正極に対するスムーズなリチウムイオンの挿入反応と脱離反応とが進行し、高温保存後のレート特性の劣化も低減する。

[0041] このポリマー皮膜は、スチレン誘導体に由来するユニットと、第2添加剤に由来するユニットとで構成されている。スチレン誘導体に由来するユニットは、強固で高温安定性に優れているため、高温下でも正極表面から剥がれることがない。よって、高温下でも、非水電解質と正極との副反応を抑制できる。一方、第2添加剤に由来するユニットは、充電時に電解重合する時に、正極から脱離したリチウムイオンを取り込むことができる。よって、ポリマー皮膜は非常にリチウムイオン透過性が高く、皮膜抵抗が小さくなる。ゆえに、正極に対するスムーズなリチウムイオンの挿入反応と脱離反応とが可能となる。このポリマー皮膜により、高温保存時のガス発生が低減し、レート特性の劣化も抑制される。

[0042] 特許文献3でも、スチレンを非水電解質に含ませることが提案されている。しかし、非水電解質にスチレンだけを添加した場合には、充電時に正極表面上で高温安定

性に優れるポリスチレン皮膜が生成する。この皮膜は、非水電解質と正極との副反応を抑制し、高温保存ガスを低減させるが、リチウムイオン伝導性を全く有さない。よって、ポリスチレン皮膜が大きな抵抗となり、正極のインピーダンスが上昇し、初期および保存後のレート特性が低下する。一方、スチレン誘導体由来のユニットと第2添加剤由来のユニットを含む複合ポリマー皮膜は、高温下でも安定で強固であり、リチウムイオン伝導性にも優れている。よって、高温保存時のガス発生が低減し、レート特性の劣化も抑制される。

[0043] 式(2)で表されるスチレン誘導体において、 β 位の炭素原子と結合している原子または置換基、すなわち R_1 は、水素原子であることが好ましい。嵩の小さい水素原子が β 位の炭素原子に結合している場合、スチレン誘導体の電解重合時における立体障害が小さくなり、充電時の重合反応が進みやすい。よって、重合度の高い強固なポリマー皮膜が形成される。また、スチレン($C_6H_5CH=CH_2$)が電解重合して形成されるポリマー皮膜は、特に高温安定性に優れており、非水電解質と正極との副反応を抑制する効果が高い。

[0044] 第1添加剤がスチレン誘導体である場合、第2添加剤は、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)およびジビニルエチレンカーボネート(DVEC)よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。VC、VECおよびDVECは、いずれも正極表面上で重合してポリマーを生成する。このポリマーの炭酸エステル部分には、正極から脱離したリチウムイオンが効率良く取り込まれる。よって、特にリチウムイオン伝導性の高い皮膜が正極表面に形成される。

[0045] 非水電解質に含ませる第1添加剤と第2添加剤との含有比率は特に限定されない。ただし、第1添加剤が重合反応する電位は、第2添加剤が重合反応する電位よりも低い。よって、第1添加剤の含有量は、第2添加剤の含有量より低くてもよい。低電位で重合反応する化合物は、電解酸化を受けてラジカルを発生しやすい。発生したラジカルは、高電位で重合反応する化合物の重合開始剤となる。よって、第1添加剤と第2添加剤とが少量でも、低電位で効率良く複合ポリマー皮膜が生成し、高電圧下で起こりやすい非水電解質と正極との副反応を極力抑制することができる。すなわち、第1添加剤が少量でも存在すれば、第2添加剤の重合反応が進むため、第1添加

剤の重合電位で複合ポリマーが形成される。よって、第2添加剤の重合電位まで電位を上げる場合の副反応を抑制できる。なお、スチレン誘導体と第2添加剤との重合電位の差は僅かであるため、第1添加剤がスチレン誘導体である場合には、2層構造のポリマー皮膜が生成するよりも、ハイブリッドポリマー皮膜が生成すると考えられる。

[0046] 非水電解質に含ませる第1添加剤の量は、非水溶媒100重量部あたり、0.005～5重量部が好ましく、0.05～3重量部が更に好ましい。第1添加剤の含有量が多すぎると、皮膜抵抗が大きくなることもあり、含有量が少なすぎると、十分に強固な皮膜が形成されない場合がある。

[0047] 非水電解質に含ませる第2添加剤の量は、非水溶媒100重量部あたり、0.5～10重量部が好ましく、0.5～7重量部が更に好ましい。第2添加剤の含有量が大きすぎると、皮膜が厚くなり過ぎ、充放電反応が阻害される場合があり、含有量が小さすぎると、第1添加剤由来のポリマー皮膜を保護する効果や、リチウムイオン伝導性を付与する効果が薄れてしまうことがある。

[0048] 充電時にポリマー皮膜を生成させる方法は、特に限定されるものではない。例えば、通常の設定電流一定電圧充電方式でも、ポリマー皮膜を十分に生成させることができる。ただし、パルス充電方式でポリマー皮膜を生成させる方がより好ましい。パルス充電方式によれば、高い電流値のパルスが印加された際に、正極電位が添加剤の重合反応電位に即座に到達する。よって、電池が高電圧(すなわち非水電解質と正極との副反応が起こりやすい電圧)に晒される時間が大幅に短縮される。その結果、ポリマー皮膜の生成が速やかに進行する。

[0049] 非水電解質の非水溶媒には、例えば、環状炭酸エステル(第2添加剤を除く)、鎖状炭酸エステル(第2添加剤を除く)、環状カルボン酸エステルなどが用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメチルカーボネート(DMC)などが挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン(GBL)、 γ -バレロラクトン(GVL)などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0050] 溶質には、一般にリチウム塩が用いられる。例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、ビス(1, 2-ベンゼンジオレート(2-)-O, O')ホウ酸リチウム、ビス(2, 3-ナフタレンジオレート(2-)-O, O')ホウ酸リチウム、ビス(2, 2'-ビフェニルジオレート(2-)-O, O')ホウ酸リチウム、ビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-O, O')ホウ酸リチウム等のホウ酸塩類、ビステトラフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$)、テトラフルオロメタンスルホン酸ノナフルオロブタンスルホン酸イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$)、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム($(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$)等のイミド塩類等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも LiBF_4 および LiPF_6 よりなる群から選ばれる少なくとも1種を溶質として用いることが望ましい。また、レート特性と安全性とのバランスに優れた電池を得る観点から、 LiBF_4 と LiPF_6 とを併用する場合には、 LiBF_4 と LiPF_6 との合計に占める LiBF_4 の量は、20~80mol%であることが望ましい。

[0051] 非水電解質には、さらに、過充電時に分解して電極上に皮膜を形成し、電池を不活性化するベンゼン誘導体を含ませることができる。このようなベンゼン誘導体として、例えば、フェニル基およびこれに隣接する環状化合物基からなるベンゼン誘導体を挙げることができる。ここで、環状化合物基は、フェニル基、環状エーテル基、環状エステル基、シクロアルキル基またはフェノキシ基であることが好ましい。ベンゼン誘導体の具体例として、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、ジフェニルエーテルなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。非水電解質全体に占める、ベンゼン誘導体の含有量は、10体積%以下であることが好ましい。

[0052] 本発明の二次電池は、リチウムの吸蔵および放出が可能な正極、リチウムの吸蔵および放出が可能な負極、正極と負極との間に介在するセパレータ、および、上記の非水電解質を具備する。正極、負極およびセパレータは、特に限定されないが、例えば以下のような材料を用いることができる。電極群の形態や電池の形状も特に限定さ

れない。

- [0053] 正極は、必須成分として正極活物質を含み、任意成分として導電材や結着剤を含む。正極は、例えば正極活物質と結着剤と導電材とを含む正極合剤層と、これを担持する帯状の正極集電体とからなる。正極活物質には、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましく用いられる。例えば Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_{x-y}\text{CoNi}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{x-y}\text{CoM}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{x-1-y}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_{2-4}$ 、 $\text{Li}_{x-1-y}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_{2-4}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{Mg}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Pb}, \text{Sb}$ および B よりなる群から選ばれる少なくとも1種、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、 $2 \leq z \leq 2.3$) が用いられる。ただし、 x 値は、充放電開始前の値であり、電池の充放電により増減する。
- [0054] 負極は、必須成分として負極活物質を含み、任意成分として導電材や結着剤を含む。負極は、例えば負極活物質と結着剤とを含む負極合剤層と、これを担持する帯状の負極集電体とからなる。負極活物質には、例えば炭素材料、酸化物(酸化ケイ素、酸化スズなど)、窒化物、合金(ケイ素合金、スズ合金など)、ケイ化物、スズ化合物、リチウム金属などを用いることができる。炭素材料としては、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛などの黒鉛類が好ましく用いられる。
- [0055] 正極または負極に含ませる結着剤には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、スチレンーブタジエンゴムなどが用いられる。
- [0056] 正極または負極に含ませる導電材には、例えば、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、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、黒鉛、金属繊維などが用いられる。
- [0057] 正極集電体には、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、チタンなどからなるシート(箔)が用いられる。負極集電体には、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅などからなるシート(箔)が用いられる。集電体の厚さは、例えば $1 \sim 500 \mu\text{m}$ である。
- [0058] セパレータには、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を有し、さらに絶縁性を有する微多孔性薄膜が用いられる。例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンやガラス繊維からなるシート、不織布、織布などが用いられる。セパレータ

の厚さは、10～300 μm が一般的である。

[0059] 《実施例1A》

(i) 非水電解質の調製

非水溶媒には、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)との体積比1:4の混合溶媒を用いた。この混合溶媒に、溶質である LiPF_6 を1.0mol/Lの濃度で溶解した。

[0060] 得られた溶液に、表1記載の第1添加剤(カルボン酸ビニルエステル)と第2添加剤(VC)とを添加し、非水電解質を調製した。第1添加剤の量は、非水溶媒100重量部あたり1重量部とした。第2添加剤の量は、非水溶媒100重量部あたり2重量部とした。

[0061] (ii) 正極板の作製

正極活物質であるコバルト酸リチウム(LiCoO_2)粉末85重量部と、導電材であるアセチレンブラック10重量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)5重量部とを含む正極合剤を、適量の脱水N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させて、正極合剤スラリーを調製した。このスラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、乾燥後、圧延して、正極合剤層を形成した。正極合剤層を担持した正極集電体を所定形状に裁断して正極を得た。

[0062] (iii) 負極板の作製

負極活物質である人造黒鉛粉末75重量部と、導電材であるアセチレンブラック20重量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン5重量部とを含む負極合剤を、適量のNMPに分散させて、負極合剤スラリーを調製した。このスラリーを銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、乾燥後、圧延して、負極合剤層を形成した。負極合剤層を担持した負極集電体を所定形状に裁断して負極を得た。

[0063] (iv) 円筒型電池の製造

図1に示すような円筒型の非水電解質二次電池を作製した。

正極板11と負極板12とを、セパレータ13を介して渦巻状に捲回して、電極群を作製した。電極群はニッケルメッキが施された鉄製電池ケース18の内部に収納した。正極板11にはアルミニウム製正極リード14の一端を接続し、他端を正極端子20に導

通した封口板19の裏面に接続した。負極板12にはニッケル製負極リード15の一端を接続し、他端を電池ケース18の内底部に接続した。電極群の上部には絶縁板16を、下部には絶縁板17をそれぞれ設けた。そして、所定の非水電解質を電池ケース18の内部に注液した。その後、封口板19を用いて電池ケース18の開口部を密封し、公称容量1500mAhの電池を完成させた。

[0064] (v) 電池の評価

[保存後ガス発生量]

20℃環境下で、電池に対し、最大電流1050mA、上限電圧4.2Vで、2時間30分の定電流一定電圧充電を行った(この充電条件を条件Xとする)。その後、電池を20℃環境下で、1500mAの定電流で、終止電圧3.0Vに至るまで放電させて、放電容量 C_1 を測定した。

次に、再度、上記と同じ条件Xで電池の定電流一定電圧充電を行った。その後、85℃の環境下で、充電状態の電池を72時間、開回路状態で保存した。保存直後の電池内からガスを収集し、その量を求めた。結果を表1に示す。

[0065] [保存後容量回復率]

上記保存後の電池(ガス収集に用いたのとは別の電池)を20℃環境下で、300mAの定電流で、終止電圧3.0Vに至るまで放電させた。その後、上記と同じ条件Xで電池の定電流一定電圧充電を行い、10分の休止後、1500mAの定電流で、終止電圧3.0Vに至るまで放電させて、放電容量 C_2 を測定した。保存前の放電容量 C_1 に対する保存後の放電容量 C_2 の割合を百分率で求め、容量回復率とした。結果を表1に示す。なお、容量回復率が良好であるほど、高温保存後のレート特性は良好であると言える。

[0066] [サイクル後の容量維持率]

上記と同じ条件Xで電池の定電流一定電圧充電を行い、その後、電池を20℃環境下で、1500mAの定電流で、終止電圧3.0Vに至るまで放電させるサイクルを500回繰り返した。3サイクル目の放電容量 C_3 に対する500サイクル目の放電容量 C_{500} の割合を百分率で求め、容量維持率とした。結果を表1に示す。

[0067] 《比較例1A》

非水電解質に第1添加剤および第2添加剤を含ませなかったこと以外、実施例1Aと同様の電池を作製し、同様に評価した。

[0068] 《比較例2A》

非水電解質に、第1添加剤を含ませず、第2添加剤(VC)だけを含ませたこと以外、実施例1Aと同様の電池を作製し、同様に評価した。

[0069] 《比較例3A》

非水電解質に、第1添加剤(プロピオン酸ビニル)だけを含ませ、第2添加剤を含ませなかったこと以外、実施例1Aと同様の電池を作製し、同様に評価した。結果を表1に示す。

[0070] 《比較例4A》

非水電解質に、第1添加剤(酢酸ビニル)だけを含ませ、第2添加剤を含ませなかったこと以外、実施例1Aと同様の電池を作製し、同様に評価した。

比較例1A～4Aの結果を表1に示す。

[0071] [表1]

	第1添加剤	第2添加剤	ガス発生量 (ml)	容量回復率 (%)	容量維持率 (%)
実施例1A	プロピオン酸ビニル	VC	0.3	87.5	86.7
	酪酸ビニル	VC	0.7	85.3	86.0
	カプロン酸ビニル	VC	1.0	84.2	85.6
	カプリル酸ビニル	VC	1.1	82.9	85.6
	カプリン酸ビニル	VC	1.2	82.3	85.1
	ラウリン酸ビニル	VC	1.0	83.7	84.3
	ステアリン酸ビニル	VC	1.3	81.8	83.8
	シクロヘキサンカルボン酸ビニル	VC	1.0	82.5	85.4
	2-フルオロプロピオン酸ビニル	VC	0.6	85.4	86.2
	2,2,2-トリフルオロプロピオン酸ビニル	VC	0.7	85.0	86.5
	安息香酸ビニル	VC	0.9	83.4	83.3
比較例1A	なし	なし	3.7	52.1	46.3
比較例2A	なし	VC	3.5	51.0	81.1
比較例3A	プロピオン酸ビニル	なし	4.1	43.3	81.5
比較例4A	酢酸ビニル	なし	4.8	36.8	80.9

[0072] 表1より、非水電解質に、第1添加剤(カルボン酸ビニルエステル)および第2添加剤(炭素－炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する炭酸エステル)を含ませることで、保存特性およびサイクル特性が良好な電池が得られることがわかる。これは、第1添

加剤と第2添加剤とが、充電時に正極表面上で重合反応を起こし、高温下でも安定で強固な2層構造のポリマー皮膜を形成したためと推察できる。

[0073] 表1より、カルボン酸ビニルエステルの中でも、プロピオン酸ビニル(VPr)を用いた場合に、特に保存特性に優れた電池が得られることがわかる。VPrは、電解重合により、特に強固なポリマー皮膜を形成するため、非水電解質と正極との副反応を抑制する効果が高められたと考えられる。

[0074] 《実施例2A》

非水溶媒100重量部に対する第1添加剤(VPr)の量を表2記載のように変化させたこと以外、実施例1Aと同様の電池を作製し、同様に評価した。結果を表2に示す。

[0075] [表2]

	プロピオン酸ビニル (重量部)	VC (重量部)	ガス発生量 (ml)	容量回復率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 2 A	0.001	2	3.1	66.5	81.3
	0.005	2	1.6	81.0	82.4
	0.01	2	1.2	82.3	83.9
	0.05	2	0.8	84.8	85.0
	0.1	2	0.5	85.9	85.8
	1	2	0.3	87.5	86.7
	3	2	0.3	83.1	84.2
	5	2	0.2	80.4	81.9
	10	2	0.2	62.2	73.3

[0076] 表2より、保存後のガス発生量を低減する効果は、VPrの量が増加するに従って大きくなった。保存後の容量回復率も、総じて良好であった。ただし、VPrの量が少なすぎ、もしくは多すぎる場合には、容量回復率が低下した。また、VPrの量が多すぎる場合には、サイクル後の容量維持率も低下した。表2より、第1添加剤であるカルボン酸ビニルエステルの量は、非水溶媒100重量部あたり、0.005～5重量部が好ましいと考えられる。

VPrの量が少なすぎると、VPrに由来するポリマーの強度が相対的に低くなると考えられる。よって、高温下では、皮膜が正極表面から剥がれやすくなり、非水電解質と正極との副反応を十分に抑制できない場合が生じると考えられる。また、保存後の容量回復率が低下したのは、副反応により、正極のインピーダンスが上昇したためと考えられる。

一方、VPrの量が多すぎると、VPrに由来するポリマーの皮膜抵抗が大きくなり、正極のインピーダンスが上昇するため、保存後の容量回復率およびサイクル後の容量維持率が低下したものと考えられる。

[0077] 《実施例3A》

第1添加剤の種類をVPrに固定し、第2添加剤の種類を表3記載のように変化させたこと以外、実施例1Aと同様の電池を作製し、同様に評価した。結果を表3に示す。

[0078] [表3]

	フッ素化ポリビニル (重量部)	第2添加剤* (重量部)	ガス発生量 (ml)	容量回復率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 3 A	1	VC (2)	0.3	87.5	86.7
	1	VEC (2)	0.3	86.9	86.5
	1	DAC (2)	0.4	86.6	86.2
	1	ジビニルカーボネート(2)	0.5	81.2	85.3
	1	カテコニルカーボネート(2)	0.5	81.8	84.9
	1	DVEC (2)	0.4	83.6	84.5
	1	フェニルアクリレート(2)	0.3	84.0	83.8
	1	フェニルビニルカーボネート(2)	0.5	82.1	83.3
比較例 5 A	0	VC (2)	3.5	51.0	81.1
	0	VEC (2)	3.7	50.3	80.8
	0	DAC (2)	3.7	50.8	80.8
	0	VC (1)+VEC (1)	3.5	50.5	81.5
	0	VC (1)+VEC (1)+DAC (1)	3.5	49.8	81.7

*第2添加剤：括弧内の数字は重量部

[0079] 《比較例5A》

非水電解質に、第1添加剤を含ませず、第2添加剤の種類と量とを表3記載のように変化させたこと以外、実施例1Aと同様の電池を作製し、同様に評価した。結果を表3に示す。

[0080] 表3より、非水電解質が第1添加剤と第2添加剤とを含む場合には、第2添加剤の種類にかかわらず、保存特性に優れた電池が得られることがわかる。また、第2添加剤にVC、VECおよびDACよりなる群から選ばれる少なくとも1種を用いた場合に、特に保存後の容量回復率が優れている。VC、VECおよびDACは、電解重合により特に緻密な皮膜を形成する。よって、2層構造のポリマー皮膜において、外層による内層を保護する効果が高められたと考えられる。

[0081] 《実施例4A》

第1添加剤および第2添加剤の種類を表4記載のように変化させ、溶質の組成を表

4記載のように変化させたこと以外、実施例1Aと同様の電池を作製し、同様に評価した。なお、溶質濃度は1mol/Lに固定した。結果を表4に示す。

[0082] 《比較例6A》

非水電解質に、第1添加剤を含ませず、第2添加剤の種類を表4記載のように変化させ、溶質をLiBF₄に変更したこと以外、実施例1Aと同様の電池を作製し、同様に評価した。結果を表4に示す。

[0083] [表4]

	LiPF ₆ (mol/L)	LiBF ₄ (mol/L)	第1添加剤	第2添加剤	ガス発生 量 (ml)	容量回復 率 (%)	容量維持 率 (%)
実施例 4 A	1.0	0	フタル酸ビニル	VC	0.3	87.5	86.7
	0.75	0.25			0.2	88.2	87.1
	0.5	0.5			0.3	88.8	88.0
	0.25	0.75			0.3	89.7	89.2
	0	1.0			0.2	90.5	90.3
	1.0	0	フタル酸ビニル	VEC	0.3	86.9	86.5
	0.75	0.25			0.3	87.5	87.6
	0.5	0.5			0.4	88.8	88.3
	0.25	0.75			0.3	89.4	89.0
	0	1.0			0.4	90.0	89.7
	1.0	0	フタル酸ビニル	DAC	0.4	86.6	86.2
	0.75	0.25			0.4	87.1	87.3
	0.5	0.5			0.4	87.9	88.0
	0.25	0.75			0.5	88.6	89.1
	0	1.0			0.4	89.9	89.7
	1.0	0	酪酸ビニル	VC	0.7	85.3	86.0
	0.75	0.25			0.8	86.0	87.0
	0.5	0.5			0.6	87.1	87.7
	0.25	0.75			0.6	88.2	88.4
	0	1.0			0.7	88.7	89.3
	1.0	0	2-フルオロアミノ酸ビニル	VC	0.6	85.4	86.2
	0.75	0.25			0.6	86.3	87.2
	0.5	0.5			0.5	87.1	88.0
	0.25	0.75			0.5	87.7	88.6
	0	1.0			0.5	88.5	89.5
	1.0	0	安息香酸ビニル	VC	0.9	83.4	83.3
	0.75	0.25			0.8	84.4	83.8
	0.5	0.5			0.9	85.2	84.6
	0.25	0.75			0.7	85.9	85.7
	0	1.0			0.8	86.6	87.4
比較例 6 A	0	1.0	なし	VC	3.7	50.7	80.4
	0	1.0	なし	VEC	3.8	49.0	79.5
	0	1.0	なし	DAC	3.9	50.0	79.6

[0084] 表4より、非水電解質に、第1添加剤と第2添加剤とを含ませ、さらに溶質にLiBF₄を含ませた電池は、いずれも特に保存後の容量回復率およびサイクル特性に優れて

いる。添加剤の重合により形成されたポリマー皮膜の内部に、 LiBF_4 の分解生成物である LiF が取り込まれると、リチウムイオンを含んだ無機-有機ハイブリッドポリマーが形成される。保存後の容量回復率およびサイクル特性が向上したのは、ポリマー皮膜がハイブリッド化され、リチウムイオン伝導性が向上したためと推察できる。

[0085] 《実施例1B》

第1添加剤として、表5記載のスチレン誘導体を用いたこと以外、実施例1Aと同様の電池を作製し、保存後のガス発生量および容量回復率を同様に評価した。結果を表5に示す。

[0086] 《比較例1B》

非水電解質に、第1添加剤(スチレン)だけを非水溶媒100重量部あたり1重量部含ませ、第2添加剤を含ませなかったこと以外、実施例1Bと同様の電池を作製し、同様に評価した。結果を表1に示す。

[0087] 《比較例2B》

非水電解質に第1添加剤および第2添加剤を含ませず、第1添加剤の代わりにtert-ペンチルベンゼンだけを非水溶媒100重量部あたり1重量部含ませたこと以外、実施例1Bと同様の電池を作製し、同様に評価した。

比較例1Bおよび2Bの結果を表5に示す。

[0088] [表5]

	第1添加剤	第2添加剤	ガス発生量 (ml)	容量回復率 (%)
実施例1B	cis- β -メチルスチレン	VC	1.7	80.1
	trans- β -メチルスチレン	VC	1.6	80.3
	スチレン	VC	0.6	86.6
	α -メチルスチレン	VC	1.1	83.3
	α -メキンスチレン	VC	1.0	84.3
	p-メチルスチレン	VC	1.2	83.0
	p-メキンスチレン	VC	0.9	84.8
	m-クロロスチレン	VC	1.2	82.5
	m-ブロマスチレン	VC	1.3	82.1
	2,4,6-トリメチルスチレン	VC	1.2	82.7
比較例1B	スチレン	なし	0.5	20.6
比較例2B	tert-ペンチルベンゼン	なし	4.6	31.3

[0089] 表5より、非水電解質に、第1添加剤(スチレン誘導体)および第2添加剤(炭素-

炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する炭酸エステル)を含ませることで、保存後のガス発生量が低減するばかりでなく、保存後の容量回復率が良好な電池が得られることがわかる。これは、第1添加剤と第2添加剤とが、充電時に正極表面上で重合反応を起こし、高温安定性とリチウムイオン伝導性とを両立するポリマー皮膜を形成したためと推察できる。

[0090] 表5より、シス(cis) - β - メチルスチレンおよびトランス(trans) - β - メチルスチレンは、保存特性を向上させる効果が相対的に小さくなっている。これらのメチルスチレンは、 β 位の炭素原子に嵩高いメチル基が結合していることが原因と考えられる。一方、他のスチレン誘導体は、 β 位の炭素原子に水素原子だけが結合しており、電解重合時の立体障害が少なくなっている。よって、充電時にスチレン誘導体の重合反応が進みやすく、重合度の高い強固なポリマー皮膜が形成され、保存特性を向上させる効果も大きくなると考えられる。

[0091] 表5より、 β 位の炭素原子に水素原子が結合しているスチレン誘導体の中でも、特にスチレンが保存特性を向上させるのに有効であることがわかる。スチレンが電解重合して生成するポリマー皮膜は、特に高温安定性に優れており、非水電解質と正極との副反応を抑制する効果が大きいと考えられる。

[0092] 《実施例2B》

非水溶媒100重量部に対する第1添加剤(スチレン)の量を表6記載のように変化させたこと以外、実施例1Bと同様の電池を作製し、同様に評価した。結果を表6に示す。

[0093] [表6]

	スチレン (重量部)	VC (重量部)	ガス発生量 (ml)	容量回復率 (%)
実施例 2 B	0.001	2	3.0	73.8
	0.005	2	1.3	80.5
	0.01	2	1.1	83.0
	0.05	2	0.8	85.8
	0.1	2	0.7	86.3
	1	2	0.6	86.6
	3	2	0.4	82.1
	5	2	0.3	81.9
	10	2	0.3	64.7

[0094] 表6より、保存後のガス発生量を低減する効果は、スチレンの量が増加するに従って大きくなった。保存後の容量回復率も、総じて良好であった。ただし、スチレンの量が少なすぎ、もしくは多すぎる場合には、容量回復率が低下した。表6より、第1添加剤であるスチレン誘導体の量は、非水溶媒100重量部あたり、0.005～5重量部が好ましいと考えられる。

スチレンの量が少なすぎると、ポリマー皮膜の高温安定性が相対的に低くなると考えられる。よって、高温下では、皮膜が正極表面から剥がれやすくなり、非水電解質と正極との副反応を十分に抑制できない場合が生じると考えられる。また、保存後の容量回復率が低下したのは、副反応により、正極のインピーダンスが上昇したためと考えられる。

一方、スチレンの量が多すぎると、ポリマー皮膜のリチウムイオン伝導性が低下し、抵抗が大きくなり、正極のインピーダンスが上昇するため、保存後の容量回復率が低下したものと考えられる。

[0095] 《実施例3B》

第1添加剤の種類をスチレンに固定し、第2添加剤の種類と量とを表7記載のように変化させたこと以外、実施例1Bと同様の電池を作製し、同様に評価した。結果を表7に示す。

[0096] [表7]

	フロン酸ビニル (重量部)	第2添加剤* (重量部)	ガス発生量 (ml)	容量回復率 (%)
実施例 3 B	1	1,3-ジ オキシ-4-シロヘキセン -2-オン(2)	0.7	81.8
	1	1,3-ジ オキシ-4-シロヘブテン -2-オン(2)	0.6	80.9
	1	VC (2)	0.6	86.6
	1	VEC (2)	0.7	85.2
	1	DVEC (2)	0.9	85.0
	1	VC (1)+VEC (1)	0.6	86.3
	1	VC (1)+VEC (1)+DVEC (1)	0.6	85.7
比較例 3 B	0	DVEC (2)	3.8	48.9
	0	VC (1)+VEC (1)+DVEC (1)	3.6	49.1

*第2添加剤：括弧内の数字は重量部

[0097] 《比較例3B》

非水電解質に、第1添加剤を含ませず、第2添加剤の種類と量とを表7記載のように変化させたこと以外、実施例1Bと同様の電池を作製し、同様に評価した。結果を表7に示す。

[0098] 表7より、非水電解質が第1添加剤と第2添加剤とを含む場合には、第2添加剤の種類にかかわらず、保存特性に優れた電池が得られることがわかる。また、第2添加剤としてVC、VECおよびDVECよりなる群から選ばれる少なくとも1種を用いた場合に、特に保存特性が優れている。5員環構造を有するVC、VECおよびDVECが正極表面上に形成したポリマー皮膜は、正極から脱離したリチウムイオンを炭酸エステル部分に効率良く取り込むことができる。よって、ポリマー皮膜のリチウムイオン伝導性が高くなり、保存特性の向上効果が大きくなると考えられる。

[0099] 《実施例4B》

第1添加剤および第2添加剤の種類を表8記載のように変化させ、溶質の組成を表8記載のように変化させたこと以外、実施例1Bと同様の電池を作製し、同様に評価した。なお、溶質濃度は1mol/Lに固定した。結果を表8に示す。

[0100] [表8]

	LiPF ₆ (mol/L)	LiBF ₄ (mol/L)	第1添加剤	第2添加剤	ガス発生量 (ml)	容量回復率 (%)
実施例 4 B	1.0	0	スチレン	VC	0.6	86.6
	0.75	0.25			0.6	87.3
	0.5	0.5			0.7	88.1
	0.25	0.75			0.6	88.9
	0	1.0			0.7	90.1
	1.0	0	スチレン	VEC	0.7	85.2
	0.75	0.25			0.8	86.2
	0.5	0.5			0.6	87.5
	0.25	0.75			0.8	88.1
	0	1.0			0.7	89.0
	1.0	0	スチレン	DVEC	0.9	85.0
	0.75	0.25			0.7	85.8
	0.5	0.5			0.9	86.8
	0.25	0.75			0.8	87.2
	0	1.0			0.8	88.6
	1.0	0	α -メチルスチレン	VC	1.1	83.3
	0.75	0.25			1.0	84.1
	0.5	0.5			1.0	85.0
	0.25	0.75			1.2	85.8
	0	1.0			1.2	87.0
	1.0	0	p-メチルスチレン	VC	1.2	83.0
	0.75	0.25			1.2	84.0
	0.5	0.5			1.3	85.1
	0.25	0.75			1.3	85.9
	0	1.0			1.1	86.9
	1.0	0	p-メキンスチレン	VC	0.9	84.8
	0.75	0.25			0.7	85.7
	0.5	0.5			0.8	86.5
	0.25	0.75			0.8	87.7
	0	1.0			0.9	89.0
比較例 4 B	0	1.0	なし	DVEC	3.9	48.6

[0101] 《比較例4B》

非水電解質に、第1添加剤を含ませず、第2添加剤をジビニルエチレンカーボネート(DVEC)に変更し、溶質をLiBF₄に変更したこと以外、実施例1Bと同様の電池を作製し、同様に評価した。結果を表8に示す。

[0102] 表8より、非水電解質に、第1添加剤(スチレン誘導体)と第2添加剤を含ませ、さらに溶質にLiBF₄を含ませた電池は、いずれも特に保存後の容量回復率に優れている。これはリチウムイオン伝導性に優れた無機-有機ハイブリッドポリマー皮膜が正極表面に形成されたためと推察できる。

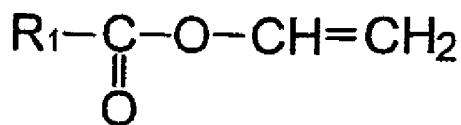
産業上の利用可能性

[0103] 本発明は、二次電池に用いられる非水電解質全般に適用することができる。本発

明によれば、非水電解質二次電池において、高温保存時のガス発生を抑制し、レート特性の劣化を低減することができ、更には、良好なサイクル特性を達成することができる。本発明は、小型携帯機器に用いる小型電池にも、電気自動車などに用いる大型電池にも適用することができる。本発明の非水電解質二次電池は、例えば携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等の電源に用いることができる。ただし、用途は特に限定されない。

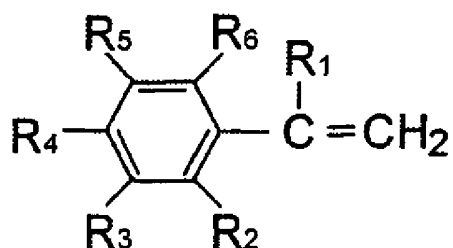
請求の範囲

- [1] 溶質を溶解した非水溶媒と、第1添加剤と、第2添加剤とを含み、
前記第1添加剤が、電子供与性基を有するビニルモノマーであり、
前記第2添加剤が、炭素－炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する炭酸エステルであり、
前記ビニルモノマーの極性因子である e 値が、負の値である、二次電池用非水電解質。
- [2] 前記溶質が、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF_4)を含む、請求項1記載の非水電解質。
- [3] 前記ビニルモノマーが、カルボン酸ビニルエステルおよびスチレン誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載の非水電解質。
- [4] 前記ビニルモノマーが、式(1):
[化1]



(式中、 R_1 は炭素数2～11のアルキル基、炭素数2～11のハロゲン化アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基またはアリール基を示す)で表される、請求項3記載の非水電解質。

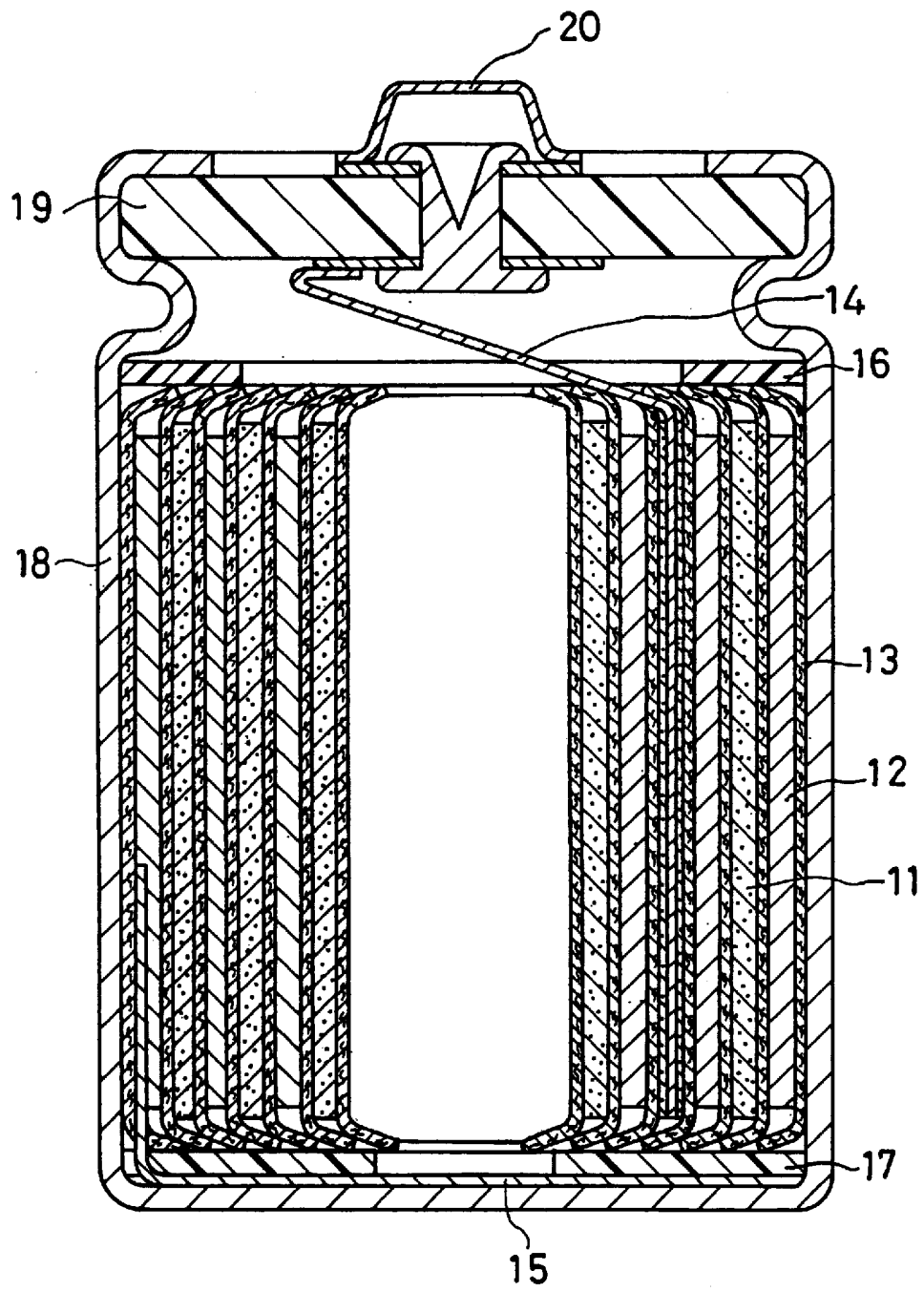
- [5] 前記カルボン酸ビニルエステルが、プロピオン酸ビニルを含む、請求項4記載の非水電解質。
- [6] 前記ビニルモノマーが、少なくともカルボン酸ビニルエステルを含み、前記第2添加剤が、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートおよびジアリルカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項3記載の非水電解質。
- [7] 前記スチレン誘導体が、式(2):
[化2]



(式中、 $R_1 \sim R_6$ は、それぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、ハロゲン原子または水素原子を示す)で表される、請求項3記載の非水電解質。

- [8] 前記スチレン誘導体が、スチレンを含む、請求項7記載の非水電解質。
- [9] 前記ビニルモノマーが、少なくともスチレン誘導体を含み、前記第2添加剤が、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートおよびジビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項3記載の非水電解質。
- [10] リチウムの吸蔵および放出が可能な正極と、リチウムの吸蔵および放出が可能な負極と、前記正極と負極との間に介在するセパレータと、請求項1記載の非水電解質と、を具備する二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/40 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS) (SCHIREN+FENIRUECHIREN+ETENIRUBENZEN+BINIRUMONOMA?+PUROPION
SANBINIRU+RAKUSANBINIRU+ANSAKUKOUSANBINIRU)* (continued to extra sheet)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-259681 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 16 September, 2004 (16.09.04), Par. Nos. [0018] to [0024]; Full text (Family: none)	1, 3, 7-10 2, 4-6
A	JP 2000-149989 A (NEC Mobile Energy Corp.), 30 May, 2000 (30.05.00), Full text & US 6291107 B1	1-10
A	JP 2000-299127 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 24 October, 2000 (24.10.00), Full text (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 February, 2006 (23.02.06)

Date of mailing of the international search report
07 March, 2006 (07.03.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022345

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SHINODA et.al, Possibility of trimethyl phosphate as a nonflammable solvent for lithiumion batteries In:, Elelctrochemical Society Proceedings, vol.99-25 (2000) pages 440-444	1,3,4,6,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022345

Continuation of B. FIELDS SEARCHED

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

(JIBINIRUKABONETO+KATEKORUKABONETO+FENIRUECHIRENKABONETO+FENIRUBINIR
ENKABONETO+BINIRENKABONETO+BINIRUECHIRENKABONETO+JIARIRUKABONETO)
(in Japanese)

Minimum documentation searched (classification system followed by
classification symbols)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/40 (2006.01)			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M 10/40			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus(JOIS) (スチレン+フェニルエチレン+エチルベンゼン+ヒドロキシニトロメタン+プロピオンニトリル+ラクタム+ニトロアンサクロウサンニトリル)*(ジヒドロニルカーボネート+カテコールカーボネート+フェニルエチレンカーボネート+フェニルニトロカーボネート+ヒドロキシニトロカーボネート+ジエチレンカーボネート+ジアリルカーボネート)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X A	JP 2004-259681 A(三洋電機株式会社) 2004.09.16, 【0018】～【0024】 全文 (ファミリーなし)	1,3,7-10 2,4-6	
A	JP 2000-149989 A(エヌイーシーモバイルエナジー株式会社) 2000.05.30, 全文 &US 6291107 B1	1-10	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 23.02.2006		国際調査報告の発送日 07.03.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 青木 千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 9351

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-299127 A(三井化学株式会社) 2000. 10. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-10
X	SHINODA et.al, Possibility of trimethyl phosphate as a nonflammable solvent for lithiumion batteries In: , Elelectrochemical Society Proceedings, vol.99-25 (2000) p.440-444	1, 3, 4, 6, 10