

(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2009-54354

(P2009-54354A)

(43) 公開日 平成21年3月12日(2009.3.12)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/36 (2006.01)	H 0 1 M 10/00 1 1 2	5 H 0 2 9
	H 0 1 M 10/00 1 1 4	
	H 0 1 M 10/00 1 1 0	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-218355 (P2007-218355)	(71) 出願人	000002185
(22) 出願日	平成19年8月24日 (2007. 8. 24)		ソニー株式会社
			東京都港区港南1丁目7番1号
		(74) 代理人	100105474
			弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100129160
			弁理士 古館 久丹子
		(72) 発明者	川島 敦道
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
			ニー株式会社内
		Fターム(参考)	5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AJ07 AK01
			AK03 AL02 AL03 AL06 AL07
			AL11 AL12 AM03 AM04 AM05
			AM07 BJ02 BJ04 BJ12 BJ14
			HJ01

(54) 【発明の名称】 非水電解液組成物及び非水電解液二次電池

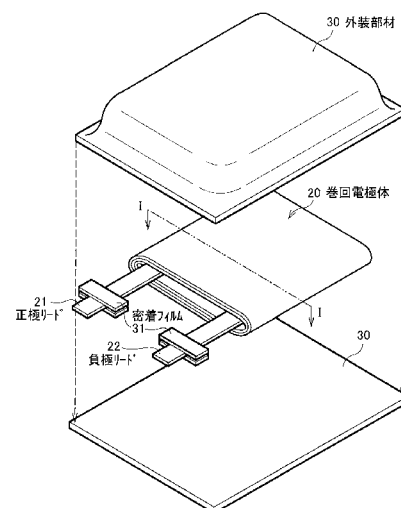
(57) 【要約】

【課題】 初回充放電効率を改善でき、良好な充放電サイクル特性を示す高温環境下の膨張を減少した非水電解液として用いられる非水電解液組成物及び非水電解液電池を提供すること。

【解決手段】 正極および負極と共に非水電解液を備えた非水電解液二次電池であって、

リチウムイオン以外のアルカリ金属イオンから選ばれる少なくとも一種を0.01~0.2mol/kg含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

最も高濃度で含まれている第 1 の金属イオンと、該第 1 の金属イオンよりもイオン半径の大きな第 2 の金属イオンとを含み、該第 2 の金属イオンは、 $0.01 \sim 0.2 \text{ mol/kg}$ 含有されていることを特徴とする非水電解液組成物。

【請求項 2】

前記第 1 の金属イオンがリチウムイオンであることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液組成物。

【請求項 3】

前記第 2 の金属イオンがナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン及びセシウムイオンから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解液組成物。

10

【請求項 4】

前記第 2 の金属イオンがナトリウムイオンまたはカリウムイオンから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解液組成物。

【請求項 5】

前記第 2 の金属イオンが、前記第 2 の金属イオンの六フッ化リン酸塩、六フッ化ヒ酸塩、四フッ化ホウ酸塩、過塩素酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド塩の非水電解液組成物への添加により生じる金属イオンであることを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解液組成物。

20

【請求項 6】

ハロゲン化炭酸エステルをさらに含有することを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解液組成物。

【請求項 7】

炭素-炭素多重結合を有する炭酸エステルをさらに含有することを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解液組成物。

【請求項 8】

正極および負極と共に非水電解液を備えた非水電解液二次電池であって、

前記非水電解液は、電極反応物質である金属イオンと、該電極反応物質である金属イオンよりもイオン半径の大きな金属イオンから選ばれる少なくとも一種を $0.01 \sim 0.2 \text{ mol/kg}$ とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

30

【請求項 9】

前記電極反応物質である金属イオンが、リチウムイオンであることを特徴とする請求項 8 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 10】

前記電極反応物質である金属イオンよりもイオン半径の大きな金属イオンがナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン及びセシウムイオンから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 9 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 11】

前記電極反応物質である金属イオンよりもイオン半径の大きな金属イオンがナトリウムイオンまたはカリウムイオンから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 9 に記載の非水電解液二次電池。

40

【請求項 12】

前記リチウムイオン以外のアルカリ金属イオンが、前記リチウムイオン以外のアルカリ金属イオンの六フッ化リン酸塩、六フッ化ヒ酸塩、四フッ化ホウ酸塩、過塩素酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド塩の非水電解液への添加により生じるアルカリ金属イオンであることを特徴とする請求項 9 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 13】

前記非水電解液が、ハロゲン化炭酸エステルをさらに含有することを特徴とする請求項

50

7に記載の非水電解液二次電池。

【請求項14】

前記非水電解液が、炭素－炭素多重結合を有する炭酸エステルをさらに含有することを特徴とする請求項9に記載の非水電解液二次電池。

【請求項15】

前記電極体と非水電解液がラミネートフィルムからなる外装部材内に収容されてなることを特徴とする請求項9に記載の非水電解液二次電池。

【請求項16】

前記非水電解液により膨潤する高分子化合物を含むことを特徴とする請求項9に記載の非水電解液二次電池。

【請求項17】

前記高分子化合物がポリフッ化ビニリデンであることを特徴とする請求項16に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、初回充放電率が高く、サイクル特性に優れた、高温環境下の膨張を減少した非水電解液として用いられる非水電解液組成物及び非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、カメラ一体型VTR、デジタルスチルカメラ、携帯電話、携帯情報端末、ノート型コンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。そしてこれらの電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池について、エネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。中でも、負極活物質に炭素、正極活物質にリチウム－遷移金属複合酸化物、電解液に炭酸エステル混合物を使用するリチウムイオン二次電池は、従来の非水系電解液二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため、広く実用化されている。特に外装にアルミニウムラミネートフィルムを使用するラミネート電池は軽量なためエネルギー密度が大きい。ラミネート電池に於いては、電解液をポリマーに膨潤させるとラミネート電池の変形を抑制する事ができるため、ラミネートポリマー電池も広く使用されている。

【0003】

一方でラミネート電池は高温環境下で膨張し易い問題がある。これは、高温環境下において電解液中の炭酸エステルが電極と反応することで分解し、ガスを発生させるためと考えられる。このような現象はラミネート電池のような薄型の電池においては特に問題となる。そこで電解液溶媒にジメチルカーボネートや、粘度が大きい膨れにくいエチルメチルカーボネートやジエチルカーボネートを主成分として使う事が行われてきた。また、近年、電池の高容量化のため、電池活物質を厚塗りするようになってきたが、粘度の大きいエチルメチルカーボネートやジエチルカーボネートを主成分とする電解液は電極に含浸しにくいいため、充放電を繰り返すと電解液が分解し負極に金属リチウムが析出して放電容量が低下する問題があった。

【0004】

そこでフルオロエチレンカーボネートを電解液に添加する事により、充放電サイクル時の放電容量維持率の低下を抑制する事が提案されている（特許文献1）。

しかしフルオロエチレンカーボネートを用いた場合、高温環境下で電池が膨張し易い問題があった。

【0005】

また、非水電解液に金属イオンを添加し充電時に負極の表面に金属として析出させること又は負極表面にPbなどの金属を担持させることにより、負極活性部分の非水電解液との反応性を低下させることが開示されている（特許文献2）。

10

20

30

40

50

しかし、金属が常に負極表面を覆うため抵抗が大きくなる問題があった。

【0006】

【特許文献1】特開2005-38722号公報

【特許文献2】特開平8-171936号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで本発明は、かかる問題点を鑑みてなされたものであり、初回充放電効率を改善でき、良好な充放電サイクル特性を示しつつ高温保存時における膨張を抑制することのできる非水電解液として用いられる非水電解液組成物及び非水電解液電池を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、非水電解液組成物に、最も高濃度で含まれている第1の金属イオンよりもイオン半径の大きな第2の金属イオンを添加する事により、初回充放電効率を改善でき、良好な充放電サイクル特性を示すことを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は下記の非水電解液組成物および非水電解液二次電池を提供する。

〔1〕最も高濃度で含まれている第1の金属イオンと、該第1の金属イオンよりもイオン半径の大きな第2の金属イオンとを含み、該第2の金属イオンは、0.01～0.2mol/kg含有されていることを特徴とする非水電解液組成物。

20

〔2〕正極および負極と共に非水電解液を備えた非水電解液二次電池であって、

前記非水電解液は、電極反応物質である金属イオンと、該電極反応物質である金属イオンよりもイオン半径の大きな金属イオンから選ばれる少なくとも一種を0.01～0.2mol/kgとを含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の効果】

【0009】

本発明の非水電解液二次電池は、電解液として、最も高濃度で含まれている第1の金属イオンと、該第1の金属イオンよりもイオン半径の大きな第2の金属イオンとを含有する非水電解液組成物を用いることにより、充電時に第2の金属が第1の金属より早く析出する。その結果、第1の金属の析出を抑え、電解液に用いる有機溶媒の分解を抑制することができる。これにより初回充放電効率を改善し、良好な充放電サイクル特性を示しつつ高温保存時における膨張を抑制することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明を実施するための最良の形態について、図面を参照して説明するが、本発明は以下の形態に限定されるものではない。

【0011】

図1は、本発明の一実施の形態に係るラミネート型電池の構成を模式的に表したものである。この二次電池は、いわゆるラミネートフィルム型といわれるものであり、正極リード21および負極リード22が取り付けられた巻回電極体20をフィルム状の外装部材30の内部に収容したものである。

40

【0012】

正極リード21および負極リード22は、それぞれ、外装部材30の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。正極リード21および負極リード22は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

【0013】

外装部材30は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材30は、例えば、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体20とが対向するように

50

配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材 30 と正極リード 21 および負極リード 22 との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム 31 が挿入されている。密着フィルム 31 は、正極リード 21 および負極リード 22 に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

【0014】

なお、外装部材 30 は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

【0015】

図 2 は、図 1 に示した巻回電極体 20 の I-I 線に沿った断面構造を表すものである。巻回電極体 20 は、正極 23 と負極 24 とをセパレータ 25 および電解質層 26 を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ 27 により保護されている。

【0016】

(活物質層)

正極 23 は、正極集電体 23A の両面に正極活物質層 23B が設けられた構造を有している。負極 24 は、負極集電体 24A の両面に負極活物質層 24B が設けられた構造を有しており、負極活物質層 24B と正極活物質層 23B とが対向するように配置されている。本発明の非水電解液二次電池において、上記正極活物質層 23B および負極活物質層 24B の片面あたりの厚さはそれぞれ $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。より好ましくは $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲である。活物質層の厚さを $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることで、電池の高容量化を図ることができる。また、 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることで充放電を繰り返した時の放電容量維持率を大きくできる。

【0017】

(正極)

正極集電体 23A は、例えば、アルミニウム、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料により構成されている。正極活物質層 24B は、例えば、正極活物質として、リチウムを吸蔵および放出可能な正極材料のいずれか 1 種または複数種を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電剤およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいてもよい。

【0018】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、コバルト酸リチウム LiCoO_2 、ニッケル酸リチウム LiNiO_2 、およびこれらの固溶体 ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$) (x, y および z の値は $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ 、 $x + y + z = 1$ である。)、マンガンスピネル (LiMn_2O_4) およびその固溶体 ($\text{Li}(\text{Mn}_{2-v}\text{Ni}_v)\text{O}_4$) (v の値は $0 < v < 2$ である。) などのリチウム複合酸化物、並びにリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) などのオリビン構造を有するリン酸化合物が好ましい。高いエネルギー密度を得ることができるからである。また、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、酸化チタン、酸化バナジウムおよび二酸化マンガンなどの酸化物、二硫化鉄、二硫化チタンおよび硫化モリブデンなどの二硫化物、硫黄、並びにポリアニリンおよびポリチオフェンなどの導電性高分子も挙げられる。

【0019】

(負極)

負極 24 は、例えば、対向する一对の面を有する負極集電体 24A の両面に負極活物質層 24B が設けられた構造を有している。負極集電体 24A は、例えば、銅、ニッケルおよびステンレスなどの金属材料により構成されている。

【0020】

負極活物質層 24B は、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか 1 種または複数種を含んでいる。

10

20

30

40

50

【0021】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維または活性炭などの炭素材料が挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがある。有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂やフラン樹脂等の高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいい、一部には難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素に分類されるものもある。また、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどがある。これら炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。また、難黒鉛化性炭素は、優れた特性が得られるので好ましい。さらにまた、充放電電位が低いもの、具体的には充放電電位がリチウム金属に近いものが、電池の高エネルギー密度化を容易に実現することができるので好ましい。

10

【0022】

また、負極材料としては、上記に示した炭素材料の他に、ケイ素、スズ、及びそれらの化合物、マグネシウム、アルミニウム、ゲルマニウム等、リチウムと合金を作る元素を含む材料を用いてもよい。更にチタンのようにリチウムと複合酸化物を形成する元素を含む材料も考えられる。

【0023】

(セパレータ)

セパレータ25は、正極23と負極24とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ25は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンおよびポリエチレンなどよりなる合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これらの複数種の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。セパレータ25には、例えば液状の電解質である電解液が含浸されている。

20

【0024】

(非水電解液組成物)

本発明の非水電解液組成物（以下電解液と称する場合がある）は、最も高濃度で含まれている第1の金属イオンと、該第1の金属イオンよりもイオン半径の大きな第2の金属イオンとを含み、該第2の金属イオンは、 $0.01 \sim 0.2 \text{ mol/kg}$ 含有されている。非水電解液組成物中の第2の金属イオンの含有量をこの範囲とすることで、電解液組成物の粘度を抑制する事が可能であり好ましい。

30

第1の金属イオンは電極反応物質であり、アルカリ金属イオンを挙げることができ、リチウムイオンであることが好ましい。

電解質塩としてリチウム塩を用いた場合、非水電解液組成物にリチウムイオンよりもイオン半径の大きなイオン（例えばリチウム金属以外のアルカリ金属イオン）を添加することにより、リチウムの析出を抑え、初回充放電効率を改善できる。リチウムは有機溶媒では最も卑な電圧で析出するため、他のアルカリ金属はリチウムより早く析出する。その結果、リチウムの代わりに他のアルカリ金属が析出する。リチウム以外のアルカリ金属はリチウムより有機溶媒との反応性が小さいため、有機溶媒の分解を抑制する事ができる。すなわち、リチウム以外のアルカリ金属塩を添加し溶解させることにより初回充放電効率を改善することができる。

40

【0025】

電解液組成物中のアルカリ金属イオン濃度はイオンクロマトグラフィー等により測定することができる。

【0026】

第2の金属は第1の金属イオンよりもイオン半径の大きなイオンであり、リチウムイオン以外のアルカリ金属イオンであることが好ましい。

50

リチウムイオン以外のアルカリ金属イオンとしては、例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン、フランシウムイオンを挙げることができ、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン及びセシウムイオンが好ましく、ナトリウムイオン及びカリウムイオンがより好ましい。

アルカリ金属は原子番号が大きいほど有機溶媒との反応性は小さくなるが、溶解性等の点から、カリウムイオンがより好ましい。

また、リチウムに近いイオン半径等の点からナトリウムイオンがより好ましい。

アルカリ金属はリチウムと析出電位の差が少ないため、充電時に析出したアルカリ金属は放電時に再び電解液組成物に溶解させることができ、これにより優れたサイクル特性を示すものと考えられる。

10

【0027】

本発明における、リチウムイオン以外のアルカリ金属イオンは、リチウム塩以外のアルカリ金属塩を電解液組成物に添加させることにより生じるアルカリ金属イオンであることが好ましい。電解液組成物にリチウム塩以外のアルカリ金属塩を添加し、溶解させることでリチウムイオン以外のアルカリ金属イオンを生じさせることができる。

リチウム塩以外のアルカリ金属塩としては、強酸塩であることが好ましく、 pK_a が1以下、好ましくは0以下の強酸とリチウム以外のアルカリ金属の塩であることがより好ましい。

リチウム塩以外のアルカリ金属塩としては、例えば、リチウム以外のアルカリ金属の六フッ化リン酸塩、六フッ化ヒ酸塩、四フッ化ホウ酸塩、過塩素酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド塩であることが好ましく、六フッ化リン酸塩であることが、反応性が小さいためより好ましい。

20

更に好ましくは、六フッ化リン酸カリウム、六フッ化ヒ酸カリウム、四フッ化ホウ酸カリウム、過塩素酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドカリウム、六フッ化リン酸ナトリウム、過塩素酸ルビジウム、過塩素酸セシウムを挙げることができ、特に好ましくは六フッ化リン酸カリウムである。

【0028】

ここで、酸の pK_a は酸の水溶液の水素イオン濃度により測定（算出）することができる。

30

【0029】

本発明は上記化合物に限定されない。すなわち、リチウム以外のアルカリ金属塩であれば使用可能である。なお、特開2000-340258号公報に記載のテトラフェニルホウ酸塩等の、特殊な作用を有するアニオンを有するアルカリ塩は除外する。

【0030】

また、本発明の非水電解液組成物は、例えば、溶媒と、溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。

【0031】

(溶媒)

電解液組成物に用いる溶媒は、比誘電率が30以上の高誘電率溶媒であることが好ましい。これによりリチウムイオンの数を増加させることができるからである。電解液組成物における高誘電率溶媒の含有量は、15～50質量%の範囲内とすることが好ましい。この範囲内とすることにより、より高い充放電効率を得られるからである。

40

【0032】

高誘電率溶媒としては、例えば、ビニレンカーボネート、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およびビニルエチレンカーボネートなどの炭素-炭素多重結合を有する炭酸エステル、 γ -ブチロラクトンおよび γ -バレロラクトンなどのラクトン、N-メチル-2-ピロリドンなどのラクタム、N-メチル-2-オキサゾリジノンなどの環式カルバミン酸エステル、並びにテトラメチレンスルホンなどのスルホン化合物が挙げられる。

50

中でも炭素－炭素多重結合を有する炭酸エステルが好ましく、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の炭素－炭素二重結合を有する炭酸エステルがより好ましい。

電解液組成物における炭素－炭素多重結合を有する炭酸エステルの含有量は、0.1質量%以上2質量%以下の範囲内とすることが好ましい。また、上記高誘電率溶媒は、1種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。

【0033】

電解液組成物に用いる溶媒は、上記高誘電率溶媒に、粘度が1mPa・s以下の低粘度溶媒を混合して用いることが好ましい。これにより高いイオン伝導性を得ることができるからである。高誘電率溶媒に対する低粘度溶媒の比率（質量比）は、高誘電率溶媒：低粘度溶媒＝2：8～5：5の範囲内とすることが好ましい。この範囲内とすることでより高い効果が得られるからである。

10

低粘度溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびメチルプロピルカーボネートなどの鎖状炭酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチルおよびトリメチル酢酸エチルなどの鎖状カルボン酸エステル、N，N－ジメチルアセトアミドなどの鎖状アミド、N，N－ジエチルカルバミン酸メチルおよびN，N－ジエチルカルバミン酸エチルなどの鎖状カルバミン酸エステル、ならびに1，2－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピランおよび1，3－ジオキソランなどのエーテルが挙げられ、好ましくはエチルメチルカーボネートである。これらの低粘度溶媒は1種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。

20

【0034】

また、本発明の非水電解液組成物は、ハロゲン化炭酸エステルを含んでいてもよい。

負極22に良好な被膜を形成することができ、電解液の分解反応を抑制することができるからである。電解液組成物中に上記クロロエチレンカーボネート類を含むことにより、良好な充放電サイクル特性を維持したまま、高温環境下の膨張を減少することができる。クロロエチレンカーボネート類は充電により分解し、電解液中のリチウムイオンと反応して塩化リチウムの皮膜を負極表面に形成する。この皮膜によって電解液中の溶媒の分解が抑制されるため、ガスの発生が抑制される。その結果、電池の膨張が低減され则认为られる。

【0035】

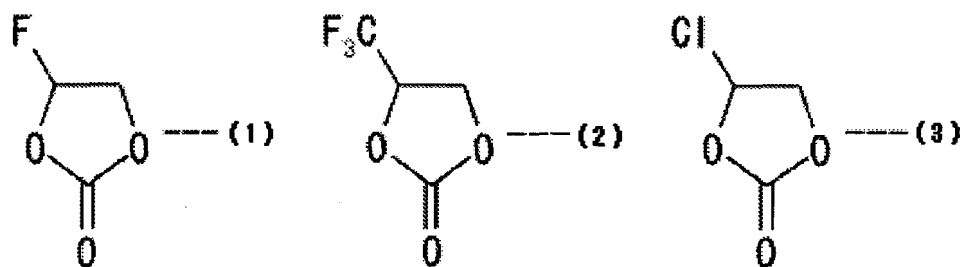
30

ハロゲン化炭酸エステルとしては、例えば、下式（1）に示す4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オン（フルオロエチレンカーボネート）などのフッ素化炭酸エチレン、4－メチル－5－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンおよび4，5－ジフルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンなどの二フッ化炭酸エチレン、下式（2）に示すトリフルオロプロピレンカーボネート、4－トリフルオロメチル－1，3－ジオキソラン2－オンおよびトリフルオロメチレン炭酸エチレンなどの三フッ化炭酸エチレン、並びに下式（3）に示す4－クロロ－1，3－ジオキソラン－2－オン（クロロエチレンカーボネート）などの塩素化炭酸エチレンが挙げられる。電解液組成物におけるハロゲン化炭酸エステルの含有量は、0.1質量%以上2質量%以下の範囲内とすることが好ましい。また、ハロゲン化炭酸エステルは1種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。

40

【0036】

【化 1】



【0037】

10

電解液組成物中におけるハロゲン化炭酸エステルの含有量は、溶媒基準で好ましくは0.1質量%以上5質量%未満であり、より好ましくは0.2～3質量%である。0.2質量%以上であれば十分な皮膜が形成が可能であるため好ましい。また5質量%以上添加すると特にラミネート型電池において膨張が低減されにくくなる。

【0038】

(電解質塩)

電解質塩としては、例えば、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)、六フッ化ヒ酸リチウム (LiAsF_6)、六フッ化アンチモン酸リチウム (LiSbF_6)、過塩素酸リチウム (LiClO_4) および四塩化アルミニウム酸リチウム (LiAlCl_4) などの無機リチウム塩、並びにトリフルオロメタンスルホン酸リチウム ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド [$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$]、リチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホン)イミド [$(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$] およびリチウムトリス(トリフルオロメタンスルホン)メチド [$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$] などのパーフルオロアルカンスルホン酸誘導体のリチウム塩が挙げられる。電解質塩は1種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。

20

【0039】

(高分子化合物)

本発明の電池は、電解液により膨潤して電解液を保持する保持体となる高分子化合物を含むことにより、ゲル状としてもよい。電解液組成物により膨潤する高分子化合物を含むことにより高いイオン伝導率を得ることができ、優れた充放電効率を得られると共に、電池の漏液を防止することができるからである。電解液組成物に高分子化合物を添加して用いる場合、電解液組成物における高分子化合物の含有量は、0.1質量%以上2質量%以下の範囲内とすることが好ましい。また、セパレータの両面にポリフッ化ビニリデン等の高分子化合物を塗布して用いる場合は、電解液組成物と高分子化合物の質量比を50:1～10:1の範囲内とすることが好ましい。この範囲内とすることにより、より高い充放電効率を得られるからである。

30

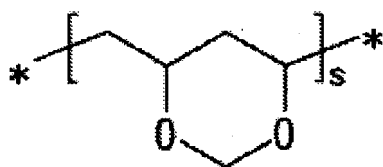
【0040】

前記高分子化合物としては、例えば、下式(4)に示すポリビニルホルマール、ポリエチレンオキサイド並びにポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、下式(5)に示すポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物、および下式(6)に示すポリフッ化ビニリデン、並びにフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ化ビニリデンの重合体が挙げられる。高分子化合物は1種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。特に、高温保存時の膨潤防止効果の観点からは、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系高分子化合物を用いることが望ましい。

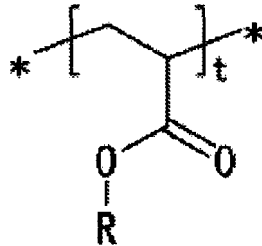
40

【0041】

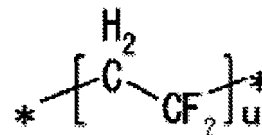
【化 2】



(4)



(5)



(6)

10

【0042】

前記式(4)～(6)において、s、t、uはそれぞれ100～10000の整数であり、Rは $C_xH_{2x+1}O_y$ (xは1～8の整数、yは0～4の整数、yはx-1以下)で示される。

【0043】

(製造方法)

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0044】

20

正極は、例えば次の方法で作製できる。まず、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーとする。続いて、この正極合剤スラリーを正極集電体23Aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極活物質層23Bを形成し、正極23を作製する。この際、正極活物質層23Bの厚さは40 μ m以上となるようにする。

【0045】

また、負極は、例えば次の方法で作製できる。まず、構成元素としてケイ素およびスズのうちの少なくとも一方を含む負極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して負極合剤を調製したのち、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーとする。次いで、この負極合剤スラリーを負極集電体24Aに塗布し乾燥させ、圧縮成型することにより、上述した負極活物質よりなる負極活物質粒子を含有する負極活物質層24Bを形成し、負極24を得る。この際、負極活物質層24Bの厚さは40 μ m以上となるようにする。

30

【0046】

つぎに、正極23および負極24のそれぞれに、電解液と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させて電解質層26を形成する。次いで、正極集電体23Aに正極リード21を取り付けると共に、負極集電体24Aに負極リード22を取り付ける。続いて、電解質層26が形成された正極23と負極24とをセパレータ25を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ27を接着して巻回電極体20を形成する。そののち、例えば、外装部材30の間に巻回電極体20を挟み込み、外装部材30の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード21および負極リード22と外装部材30との間には密着フィルム31を挿入する。これにより、図1、2に示した二次電池が完成する。

40

【0047】

また、この二次電池は、次のようにして作製してもよい。まず、上述したようにして正極23および負極24を作製し、正極23および負極24に正極リード21および負極リード22を取り付けたのち、正極23と負極24とをセパレータ25を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ27を接着して、巻回電極体20の前駆体である巻回体を形成する。次いで、この巻回体を外装部材30に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋

50

状とし、外装部材 30 の内部に収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、必要に応じて重合開始剤あるいは重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材 30 の内部に注入したのち、外装部材 30 の開口部を熱融着して密封する。そののち、必要に応じて熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状の電解質層 26 を形成し、図 1、2 に示した二次電池を組み立てる。

【0048】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 23 からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極 24 に吸蔵される。一方、放電を行うと、例えば、負極 24 からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極 24 に吸蔵される。

10

【0049】

以上、実施の形態を挙げて本発明を説明したが、本発明は実施の形態に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、上記実施の形態およびでは、電解質として電解液を用いる場合について説明し、更に、電解液を高分子化合物に保持させたゲル状電解質を用いる場合についても説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などのイオン伝導性無機化合物と電解液とを混合したもの、または他の無機化合物と電解液とを混合したもの、またはこれらの無機化合物とゲル状電解質とを混合したものが挙げられる。

【0050】

また、上記実施の形態では、電極反応物質としてリチウムを用いる電池について説明したが、ナトリウム (Na) あるいはカリウム (K) などの他のアルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウム (Ca) などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属を用いる場合についても、本発明を適用することができる。

20

即ち、このような電池においても、主たる金属イオン、即ち非水電解液組成物に電極反応物質のイオンとして、最も大きな濃度で含まれている金属イオンよりも、大きな金属イオンを、電解液組成物に含有させる。

【0051】

更に、上記実施の形態では、負極の容量が、リチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池、あるいは、負極活物質にリチウム金属を用い、負極の容量が、リチウムの析出および溶解による容量成分により表されるいわゆるリチウム金属二次電池について説明したが、本発明は、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の充電容量を正極の充電容量よりも小さくすることにより、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表されるようにした二次電池についても同様に適用することができる。

30

【0052】

更にまた、上記実施の形態では、ラミネート型の二次電池を具体的に挙げて説明したが、本発明は上記形状に限定されない事は言うまでもない。すなわち、筒型電池、角型電池、等にも適用可能である。また、本発明は、二次電池に限らず、一次電池などの他の電池についても同様に適用することができる。

40

【実施例】

【0053】

<実施例 1>

まず、正極活物質としてリチウム・コバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を 94 重量部と、導電材としてグラファイトを 3 重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を 3 重量部とを均質に混合して N-メチルピロリドンを添加し正極合剤塗液を得た。次に、得られた正極合剤塗液を、厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上の両面に均一に塗布、乾燥して片面当たり 20 mg/cm^2 の正極合剤層を形成した。これを幅 50 mm 、長さ 300 mm の形状に切断して正極を作製した。

50

次に、負極活物質として黒鉛 97 重量部、結着剤として P V d F を 3 重量部とを均質に混合して N-メチルピロリドンに添加し負極合剤塗液を得た。次に、得られた負極合剤塗液を、負極集電体となる厚み 15 μm の銅箔上の両面に均一に塗布、乾燥して片面当たり 10 mg/cm^2 の負極合剤層を形成した。これを幅 50 mm、長さ 300 mm の形状に切断して負極を作製した。

電解液はエチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート／六フッ化リン酸リチウム／六フッ化リン酸カリウム＝34／51／13.4／1.6 の割合（重量比）で混合して作製した。

この正極と負極を、厚さ 9 μm の微多孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介して積層して巻き取り、アルミニウムラミネートフィルムからなる袋に入れる。この袋に電解液を 2 g 注液後、袋を熱融着してラミネート型電池を作製する。この電池の容量は 700 mAh である。

この電池を 23℃ 環境下 350 mA で 4.2 V を上限として 3 時間充電した後、140 mA で 3 V を下限として定電流放電した時の放電量の充電量に対する割合を初回充放電効率（％）として表 1 に示した。また 23℃ 環境下 700 mA で 4.2 V を上限として 3 時間充電した後、700 mA で 3 V を下限として定電流放電することを 300 サイクル繰り返した時の放電容量維持率（％）を測定し、表 1 に示した。

【0054】

<実施例 2～4>

六フッ化リン酸カリウムの濃度を表 1 に記載の濃度に変更した以外は実施例 1 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0055】

<実施例 5>

フルオロエチレンカーボネートを 1％添加し、その分エチレンカーボネートを減量した以外は実施例 1 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0056】

<実施例 6>

フルオロエチレンカーボネートをクロロエチレンカーボネートに変更した以外は実施例 5 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0057】

<実施例 7>

ビニレンカーボネートを 1％添加し、その分エチレンカーボネートを減量した以外は実施例 1 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0058】

<実施例 8>

ビニレンカーボネートをビニルエチレンカーボネートに変更した以外は実施例 7 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0059】

<実施例 9－13>

アルカリ金属塩を表 1 に記載のカリウム塩とした以外は実施例 1 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0060】

<実施例 14－16>

アルカリ金属塩を表 1 に記載の塩とした以外は実施例 1 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0061】

<比較例 1>

アルカリ塩を混合しなかった以外は実施例 1 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0062】

10

20

30

40

50

<比較例 2>

六フッ化リン酸カリウムの添加量を 0.3 mol/kg に変更した以外は実施例 1 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0063】

<比較例 3>

六フッ化リン酸カリウム塩を表 1 に記載の炭酸カリウム塩とした以外は実施例 1 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0064】

【表 1】

表 1 高分子なし

	リチウム塩以外のアルカリ塩		ハロゲン化炭酸エステル濃度 (質量%)	不飽和炭酸エステル濃度 (質量%)	初回充放電効率 (%)	300 サイクル後の維持率 (%)
	種類	濃度 (mol/kg)				
実施例 1	六フッ化リン酸カリウム	0.1	0	0	93.5	83.5
実施例 2	六フッ化リン酸カリウム	0.01	0	0	92.4	81.2
実施例 3	六フッ化リン酸カリウム	0.15	0	0	93.0	82.3
実施例 4	六フッ化リン酸カリウム	0.2	0	0	92.5	81.3
実施例 5	六フッ化リン酸カリウム	0.1	FEC 1%	0	93.7	86.1
実施例 6	六フッ化リン酸カリウム	0.1	CEC 1%	0	93.6	84.8
実施例 7	六フッ化リン酸カリウム	0.1	0	VC 1%	93.6	85.0
実施例 8	六フッ化リン酸カリウム	0.1	0	VEC 1%	93.6	84.5
実施例 9	六フッ化ヒ酸カリウム	0.1	0	0	93.4	83.3
実施例 10	四フッ化ホウ酸カリウム	0.1	0	0	93.3	83.0
実施例 11	過塩素酸カリウム	0.1	0	0	93.4	83.2
実施例 12	トリフルオロメタンスルホン酸カリウム	0.1	0	0	93.2	82.8
実施例 13	ビス(トリフルオロメタンスルホンル)イミドカリウム	0.1	0	0	93.5	83.4
実施例 14	六フッ化リン酸ナトリウム	0.1	0	0	92.6	83.5
実施例 15	過塩素酸ルビジウム	0.1	0	0	93.4	82.5
実施例 16	過塩素酸セシウム	0.1	0	0	93.3	82.0
比較例 1	なし	0	0	0	92.3	81.1
比較例 2	六フッ化リン酸カリウム	0.3	0	0	92.2	78.7
比較例 3	炭酸リチウム	0.1	0	0	溶解せず	

【0065】

FEC: フルオロエチレンカーボネート

CEC: クロロエチレンカーボネート

VC: ビニレンカーボネート

VEC: ビニルエチレンカーボネート

【0066】

表 1 に示したように、電解液中にアルカリ金属塩を添加した実施例 1 ～ 16 は、初回充放電効率及び 300 サイクル後の放電容量維持率は比較例 1 より向上した。

実施例 1 ～ 4 及び比較例 2 の結果から、リチウム塩以外のアルカリ金属塩の添加量が 0.01 ～ 0.2 mol/Kg であることが好ましいと言える。

フルオロエチレンカーボネートを添加した実施例 5 及びクロロエチレンカーボネートを添加した実施例 6 は初回充電効率が向上し、かつサイクル特性が大きく向上した。

また、ビニレンカーボネートを添加した実施例 5 及びクロロエチレンカーボネートを添加した実施例 8 は実施例 1 に比べ初回充電効率が向上し、かつサイクル特性が大きく向上した。

比較例 3 に用いた炭酸リチウムは溶解せず、電解液中に金属イオンを含有させることができないことが分かる。

【0067】

<実施例 17>

セパレータの厚さを $7\mu\text{m}$ とし、その両面にポリフッ化ビニリデンを $2\mu\text{m}$ ずつ塗布したセパレータを使用した以外は実施例 1 と同様にラミネート型電池を作製した。この電池を 23°C 環境下 350mA で 4.2V を上限として 3 時間充電した後、 140mA で 3V を下限として定電流放電した時の放電量の充電量に対する割合を初回充放電効率 (%) として表 2 に示した。また 23°C 環境下 700mA で 4.2V を上限として 3 時間充電した後、 700mA で 3V を下限として定電流放電することを 300 サイクル繰り返した時の放電容量維持率 (%) を測定し、表 2 に示した。

【0068】

<実施例 18～20>

六フッ化リン酸カリウムの濃度を表 2 に記載の濃度に変更した以外は実施例 17 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0069】

<実施例 21>

フルオロエチレンカーボネートを 1 % 添加し、その分エチレンカーボネートを減量した以外は実施例 17 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0070】

<実施例 22>

フルオロエチレンカーボネートをクロロエチレンカーボネートに変更した以外は実施例 21 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0071】

<実施例 23>

ビニレンカーボネートを 1 % 添加し、その分エチレンカーボネートを減量した以外は実施例 17 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0072】

<実施例 24>

ビニレンカーボネートをビニルエチレンカーボネートに変更した以外は実施例 23 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0073】

<実施例 25～29>

アルカリ金属塩を表 2 に記載のカリウム塩に変更した以外は実施例 17 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0074】

<実施例 30～32>

アルカリ塩を表 2 に記載のものに変更した以外は実施例 17 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0075】

<比較例 4>

アルカリ塩を混合しなかった以外は実施例 17 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0076】

<比較例 5>

10

20

30

40

50

六フッ化リン酸カリウムの添加量を 0.3 mol/kg に変更した以外は実施例 17 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0077】

< 比較例 6 >

六フッ化リン酸カリウム塩を表 1 に記載の炭酸カリウム塩とした以外は実施例 17 と同様にラミネート型電池を作製し、電池の物性を評価した。

【0078】

【表 2】

表 2 (高分子=ポリフッ化ビニリデン)

	リチウム塩以外のアルカリ塩		ハロゲン化炭酸エステル濃度 (質量%)	不飽和炭酸エステル濃度 (質量%)	初回充放電効率 (%)	300 サイクル後の維持率 (%)
	種類	濃度 (mol/kg)				
実施例 17	六フッ化リン酸カリウム	0.1	0	0	93.4	82.3
実施例 18	六フッ化リン酸カリウム	0.01	0	0	92.3	80.0
実施例 19	六フッ化リン酸カリウム	0.15	0	0	92.9	81.1
実施例 20	六フッ化リン酸カリウム	0.2	0	0	92.4	80.1
実施例 21	六フッ化リン酸カリウム	0.1	FEC 1%	0	93.6	84.8
実施例 22	六フッ化リン酸カリウム	0.1	CEC 1%	0	93.5	83.6
実施例 23	六フッ化リン酸カリウム	0.1	0	VC 1%	93.5	83.7
実施例 24	六フッ化リン酸カリウム	0.1	0	VEC 1%	93.5	83.3
実施例 25	六フッ化ヒ酸カリウム	0.1	0	0	93.3	82.1
実施例 26	四フッ化ホウ酸カリウム	0.1	0	0	93.2	81.8
実施例 27	過塩素酸カリウム	0.1	0	0	93.3	82.0
実施例 28	トリフルオロメタンスルホン酸カリウム	0.1	0	0	93.1	81.6
実施例 29	ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドカリウム	0.1	0	0	93.4	82.2
実施例 30	六フッ化リン酸ナトリウム	0.1	0	0	92.5	82.3
実施例 31	過塩素酸ルビジウム	0.1	0	0	93.3	81.3
実施例 32	過塩素酸セシウム	0.1	0	0	93.2	80.8
比較例 4	なし	0	0	0	92.2	79.9
比較例 5	六フッ化リン酸カリウム	0.3	0	0	92.1	77.5
比較例 6	炭酸リチウム	0.1	0	0	溶解せず	

【0079】

FEC: フルオロエチレンカーボネート

CEC: クロロエチレンカーボネート

VC: ビニレンカーボネート

VEC: ビニルエチレンカーボネート

【0080】

表 2 に示したように、セパレータの両面に高分子化合物 (ポリフッ化ビニリデン) を用いた実施例 17 は高分子化合物 (ポリフッ化ビニリデン) を用いない実施例 1 と同等の初回充放電効率及び 300 サイクル後の放電容量維持率を示した。

また、電解液中にアルカリ金属塩を添加した実施例 17 ~ 32 は、初回充放電効率及び

300サイクル後の放電容量維持率は比較例4よりも向上した。

実施例17～20及び比較例5の結果から、リチウム塩以外のアルカリ金属塩の添加量が0.01～0.2mol/Kgであることが好ましいと言える。

フルオロエチレンカーボネートを添加した実施例21及びクロロエチレンカーボネートを添加した実施例22は初回充電効率が向上し、かつサイクル特性が大きく向上した。

また、ビニレンカーボネートを添加した実施例23及びクロロエチレンカーボネートを添加した実施例24は実施例17に比べ初回充電効率が向上し、かつサイクル特性が大きく向上した。

比較例6に用いた炭酸リチウムは溶解せず、電解液中に金属イオンを含有させることができないことが分かる。

【0081】

<電池厚み変化>

実施例17と比較例4の電池を23℃環境下700mAで4.2Vを上限として3時間充電した後、90℃で4時間保存した時の電池厚みの変化を表3に示す。

【0082】

【表3】

表3

	90℃4時間後の膨れ (mm)
実施例17	0.86
比較例4	1.48

【0083】

表3から明らかなように、電解液に六フッ化リン酸カリウムを添加する事により、高温保存時の膨れを抑制する事ができる。

【0084】

以上、実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、種々変形が可能であることは言うまでもない。

【図面の簡単な説明】

【0085】

【図1】本発明の一実施の形態に係る非水電解液二次電池の構成を表す分解斜視図である。

【図2】図1に示した巻回電極体のI-I線に沿った構成を表す断面図である。

【符号の説明】

【0086】

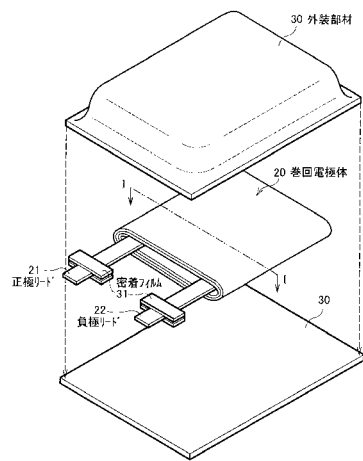
20…巻回電極体、23…正極、23A…正極集電体、23B…正極活物質層、24…負極、24A…負極集電体、24B…負極活物質層、25…セパレータ、21…正極リード、22…負極リード、26…電解質層、27…保護テープ、30…外装部材、31…密着フィルム。

10

20

30

【図 1】



【図 2】

