

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5051408号
(P5051408)

(45) 発行日 平成24年10月17日(2012.10.17)

(24) 登録日 平成24年8月3日(2012.8.3)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 112
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 114
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/02 105
HO 1 M 4/1395 (2010.01)	HO 1 M 4/02 112
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2005-112051 (P2005-112051)
(22) 出願日	平成17年4月8日(2005.4.8)
(65) 公開番号	特開2006-294373 (P2006-294373A)
(43) 公開日	平成18年10月26日(2006.10.26)

審査請求日 平成20年3月6日(2008.3.6)

(73) 特許権者	000002185 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	100098785 弁理士 藤島 洋一郎
(74) 代理人	100109656 弁理士 三反崎 泰司
(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

審査官 青木 千歌子

(56) 参考文献 国際公開第02/093679 (WO,
A 1)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は、負極集電体と、この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化している負極活性物質層とを有し、

前記電解液は、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体と、環式酸無水物とを含む、二次電池。

【請求項 2】

正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は、負極集電体と、この負極集電体に気相法、液相法および焼成法からなる群のうちの少なくとも1つの方法により形成された負極活性物質層とを有し、 10

前記電解液は、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体と、環式酸無水物とを含む、二次電池。

【請求項 3】

前記環式酸無水物として、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水2-スルホ安息香酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、無水ヘキサフルオログルタル酸、無水3-フルオロフルタル酸、無水4-フルオロフルタル酸、無水3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフルタル酸、無水1,8-ナフタル酸および無水2,3-ナフタレンカルボン酸からなる群のうちの少なくとも1種を含む、請求項2記載の二次電池。

【請求項 4】

前記電解液における前記環式酸無水物の含有量は、0.1質量%以上2.5質量%以下の範囲内である、請求項2記載の二次電池。

【請求項 5】

前記環式炭酸エステル誘導体として、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンおよび4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オンのうちの少なくとも一方を含む、請求項2記載の二次電池。

【請求項 6】

前記負極活物質層は、構成元素としてスズ(Sn)およびケイ素(Si)のうちの少なくとも一方を含む、請求項2記載の二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体を用いた二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、カメラ一体型VTR(ビデオテープレコーダ)、デジタルスチルカメラ、携帯電話、携帯情報端末あるいは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。それに伴い、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、負極に炭素材料を用い、正極にリチウムと遷移金属との複合材料を用い、電解液に炭酸エステルを用いたリチウムイオン二次電池は、従来の鉛電池および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。

20

【0003】

また最近では、携帯用電子機器の高性能化に伴い、更なる容量の向上が求められており、負極活物質として炭素材料に代えてスズ(Sn)あるいはケイ素(Si)などを用いることが検討されている。スズの理論容量は994mAh/g、ケイ素の理論容量は419.9mAh/gと、黒鉛の理論容量の372mAh/gに比べて格段に大きく、容量の向上を期待できるからである。特に、スズあるいはケイ素の薄膜を集電体上に形成した負極は、リチウムの吸蔵および放出によっても、負極活物質が微粉化することなく、比較的大きな放電容量を保持できることが報告されている(例えば、特許文献1参照)。

30

【特許文献1】国際公開第WO01/031724号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、リチウム(Li)を吸蔵したスズ合金あるいはケイ素合金は活性が高いので、電解液に従来より用いられている炭酸エステルなどを用いると、これらが分解されてしまい、しかもリチウムが不活性化されてしまうという問題があった。そこで、電解液にハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体を用いることにより、負極における溶媒の分解反応を抑制し、サイクル特性を向上させることができることが検討されている。しかし、電解液の分解反応を抑制する効果は十分ではなく、サイクル特性の更なる向上が望まれていた。

40

【0005】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、サイクル特性を向上させることができる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】

【0006】

本発明による第1の二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えたものであって、負極は、負極集電体と、この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化している負極活物質層とを有し、電解液は、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体と、環式酸無水物とを含むものである。

50

【0007】

本発明による第2の二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えたものであって、負極は、負極集電体と、この負極集電体に気相法、液相法および焼成法からなる群のうちの少なくとも1つの方法により形成された負極活物質層とを有し、電解液は、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体と、環式酸無水物とを含むものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明の第1あるいは第2の二次電池によれば、電解液にハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体と環式酸無水物とを含むようにしたので、電解液の分解反応を抑制することができ、サイクル特性を向上させることができる。

10

【0009】

特に、電解液における環式酸無水物の含有量を0.1質量%以上2.5質量%以下の範囲内にするようにすれば、サイクル特性をより向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0011】

(第1の実施の形態)

図1は、本発明の第1の実施の形態に係る二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、いわゆるコイン型といわれるものであり、外装カップ11に収容された負極12と、外装缶13に収容された正極14とが、電解液を含浸させたセパレータ15を介して積層されている。外装カップ11および外装缶13の周縁部は絶縁性のガスケット16を介してかしめることにより密閉されている。外装カップ11および外装缶13は、例えば、ステンレスあるいはアルミニウム(A1)などの金属によりそれぞれ構成されている。

20

【0012】

負極12は、例えば、負極集電体12Aと、負極集電体12Aに設けられた負極活物質層12Bとを有している。負極活物質層12Bは、負極集電体12Aの両面に形成されていてもよく、片面に形成されていてもよい。

【0013】

負極集電体12Aは、リチウムと金属間化合物を形成しない金属元素の少なくとも1種を含む金属材料により構成されていることが好ましい。リチウムと金属間化合物を形成すると、充放電に伴い膨張および収縮し、構造破壊が起こって、集電性が低下する他、負極活物質層12Bを支える能力が小さくなるからである。なお、本明細書において金属材料には、金属元素の単体だけでなく、2種以上の金属元素あるいは1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とからなる合金も含める。リチウムと金属間化合物を形成しない金属元素としては、例えば、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、鉄(Fe)あるいはクロム(Cr)が挙げられる。

30

【0014】

負極集電体12Aは、また、負極活物質層12Bと合金化する金属元素を含むことが好ましい。負極活物質層12Bと負極集電体12Aとの密着性を向上させることができるからである。リチウムと金属間化合物を形成せず、負極活物質層12Bと合金化する金属元素としては、例えば、後述するように負極活物質層12Bが構成元素としてケイ素またはスズなどを含む場合には、銅、ニッケル、あるいは鉄が挙げられる。これらは強度および導電性の観点からも好ましい。

40

【0015】

なお、負極集電体12Aは、単層により構成してもよいが、複数層により構成してもよい。また、負極集電体12Aの表面粗さは、算術平均粗さRaで0.1μm以上であることが好ましい。充放電に伴い負極活物質層12Bが膨張収縮することにより発生する応力を分散させて、負極12の構造破壊を抑制することができるからである。

【0016】

50

負極活物質層12Bは、例えば、リチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素からなる群のうちの少なくとも1種を構成元素として含む負極活物質を含有している。中でも、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ことが好ましい。ケイ素およびスズはリチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。これらの金属元素および半金属元素は、単体で含まれていてもよく、合金で含まれていてもよく、化合物で含まれていてもよい。

【0017】

ケイ素の合金あるいは化合物としては、例えば、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v < 2$) あるいは LiSiO が挙げられる。スズの化合物あるいは合金としては、例えば、スズと、長周期型周期表の4～11族に含まれる元素との合金が挙げられる。この他にも、 Mg_2Sn 、 SnO_w ($0 < w < 2$)、 SnSiO_3 あるいは LiSnO が挙げられる。

10

【0018】

負極活物質層12Bは、また、気相法、液相法および焼成法からなる群のうちの少なくとも1つの方法により形成されたものであることが好ましい。充放電に伴う負極活物質層12Bの膨張・収縮による破壊を抑制することができると共に、負極活物質層12Bにおける電子伝導性を向上させることができると共に、また、バインダーおよび空隙などを低減または排除でき、負極12を薄膜化することもできるからである。なお、本明細書でいう「活物質層を焼成法により形成する」とは、活物質を含む粉末とバインダーとを混合し成形した層を、熱処理することにより、熱処理前よりも体積密度が高く、より緻密な層を形成することを意味する。

20

【0019】

負極活物質層12Bは、更に、負極集電体12Aとの界面の少なくとも一部において負極集電体12Aと合金化していることが好ましい。具体的には、界面において負極集電体12Aの構成元素が負極活物質層12Bに、または負極活物質層12Bの構成元素が負極集電体12Aに、またはそれらが互いに拡散していることが好ましい。負極集電体12Aとの密着性を向上させることができると共に、この合金化は、負極活物質層12Bを気相法、液相法あるいは焼成法により形成する際に同時に起こることが多いが、更に熱処理が施されることにより、あるいは初期充電時に起こったものでもよい。なお、本明細書では、上述した元素の拡散も合金化の一形態に含める。

30

【0020】

正極14は、例えば、正極集電体14Aと、正極集電体14Aに設けられた正極活物質層14Bとを有しており、正極活物質層14Bの側が負極活物質層12Bと対向するように配置されている。正極集電体14A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により構成されている。

【0021】

正極活物質層14Bは、例えば、正極活物質としてリチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電材およびポリフッ化ビニリデンなどのバインダーを含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料としては、例えば、一般式 Li_xMIO_2 で表されるリチウム含有金属複合酸化物が好ましい。リチウム含有金属複合酸化物は、高電圧を発生可能であると共に、高密度であるため、二次電池の更なる高容量化を図ることができるからである。なお、M Iは1種類以上の遷移金属であり、例えばコバルトおよびニッケルのうちの少なくとも一方が好ましい。 x は電池の充放電状態によって異なり、通常 $0.05 < x < 1.10$ の範囲内の値である。このようなリチウム含有金属複合酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 あるいは LiNiO_2 などが挙げられる。

40

【0022】

セパレータ15は、負極12と正極14とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防

50

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 15 は、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンにより構成されている。

【0023】

セパレータ 15 に含浸されている電解液は、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。

【0024】

溶媒は、比誘電率が 3.0 以上の高誘電率溶媒を含んでいる。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。

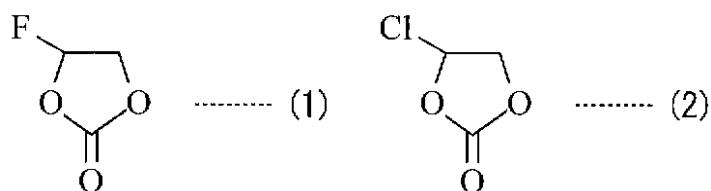
【0025】

高誘電率溶媒は、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体を含んでいる。溶媒の分解反応を抑制することができるからである。このような環式炭酸エステル誘導体について具体的に例を挙げれば、化 1 (1) に示した 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - フルオロメチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - トリフルオロメチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンあるいは 4 , 5 - ジクロロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンなどがある。中でも、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンあるいは 4 - クロロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンが好ましく、特に 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンが望ましい。より高い効果を得ることができるからである。環式炭酸エステル誘導体には 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。

10

【0026】

【化 1】



20

30

【0027】

高誘電率溶媒には、これらの環式炭酸エステル誘導体に加えて、他の高誘電率溶媒を混合して用いてもよい。他の高誘電率溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ビニレンあるいはビニル炭酸エチレンなどの環式炭酸エステル、-ブチロラクトンあるいは - 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、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。他の高誘電率溶媒には、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。

【0028】

40

また、高誘電率溶媒には、粘度が 1 mPa · 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。低粘度溶媒としては、例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルなどの鎖式炭酸エステル、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、トリメチル酢酸エチルなどの鎖式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式アミド、N , N - ジエチルカルバミン酸メチル、N , N - ジエチルカルバミン酸エチルなどの鎖式カルバミン酸エステル、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、1 , 3 - ジオキソランなどのエーテルが挙げられる。低粘度溶媒には 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。

50

【 0 0 2 9 】

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)、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、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($(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$)、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホン)メチド($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$)などのパーカルオロアルカンスルホン酸誘導体のリチウムリチウム塩が挙げられる。電解質塩には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。

〔 0 0 3 0 〕

この電解液は、更に、添加剤として、環式酸無水物を含んでいる。電解液の分解反応を更に抑制することができるからである。

[0 0 3 1]

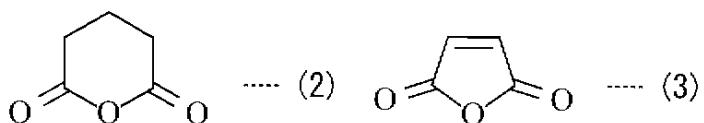
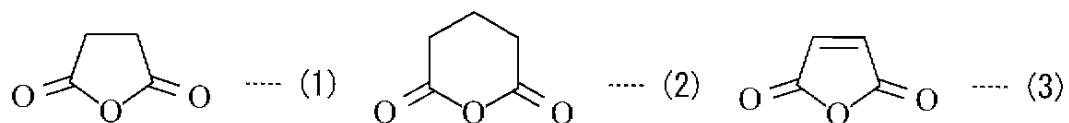
環式酸無水物としては、例えば、カルボン酸とカルボン酸、またはカルボン酸とスルホン酸、またはスルホン酸とスルホン酸とにより形成されるものが挙げられる。

〔 0 0 3 2 〕

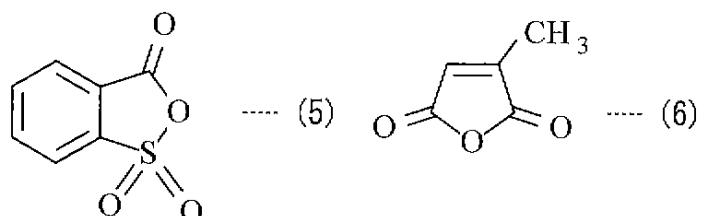
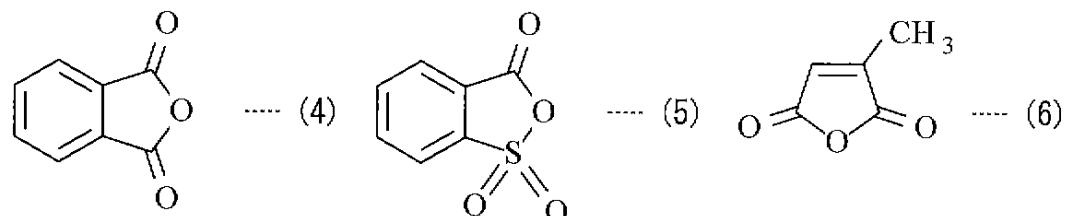
具体的に例を挙げれば、化2(1)に示した無水コハク酸、化2(2)に示した無水グルタル酸、化2(3)に示した無水マレイン酸、化2(4)に示した無水フタル酸、化2(5)に示した無水2-スルホ安息香酸、化2(6)に示した無水シトラコン酸、化2(7)に示した無水イタコン酸、化2(8)に示した無水ジグリコール酸、化2(9)に示した無水ヘキサフルオログルタル酸、または化2(10)に示した無水3-フルオロフタル酸あるいは化2(11)に示した無水4-フルオロフタル酸などの無水フタル酸誘導体、または化2(12)に示した無水3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸、または化2(13)に示した無水1,8-ナフタル酸、または化2(14)に示した無水2,3-ナフタレンカルボン酸、または無水1,2-シクロヘキサンジカルボン酸あるいは1,2-シクロヘキサンジカルボン酸などの無水1,2-シクロアルカンジカルボン酸、または無水1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸あるいは無水3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸などの1,2-シクロアルカンジカルボン酸、または二無水ピロメリット酸などがある。

〔 0 0 3 3 〕

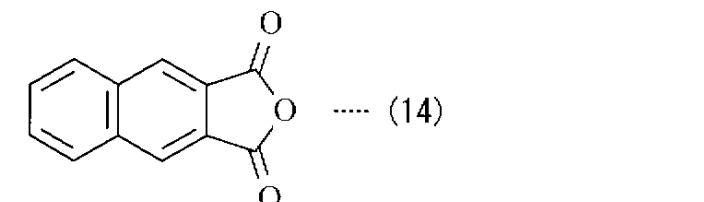
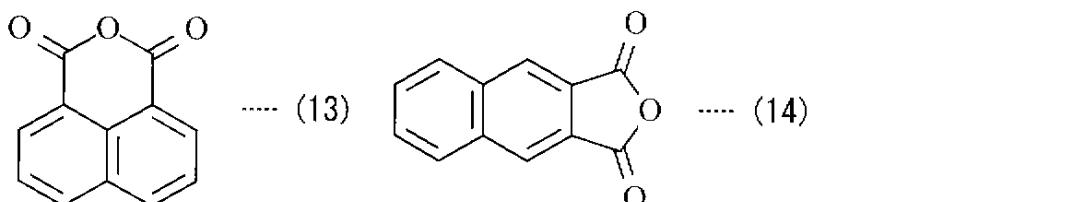
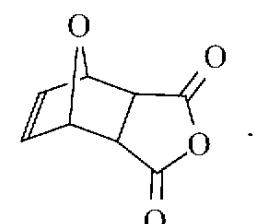
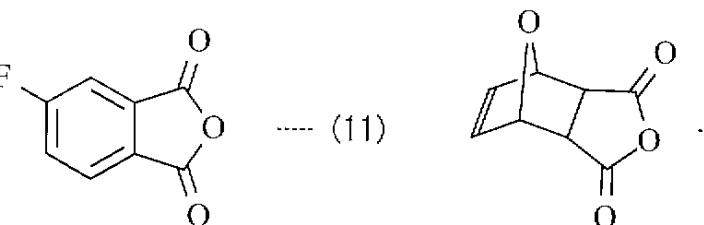
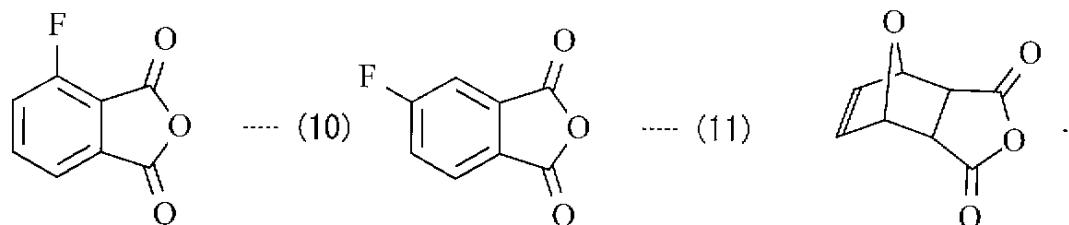
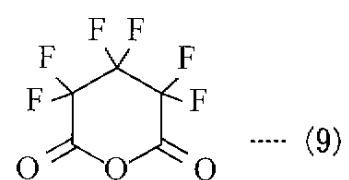
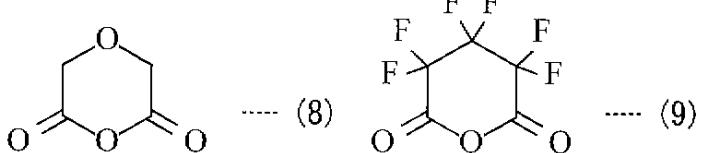
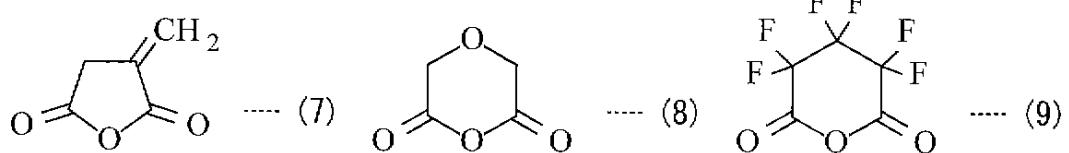
【化2】



..... (3)



..... (6)



【0034】

これらの環式酸無水物の含有量は、電解液全体に対して、0.1質量%以上2.5質量%以下の範囲内であることが好ましい。この範囲内で高い効果が得られるからである。

【0035】

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。

【0036】

まず、例えば、金属箔よりなる負極集電体12Aを用意し、負極集電体12Aに、気相法または液相法により負極活性物質層12Bを成膜する。また、粒子状の負極活性物質を含む前駆層を集電体12Aに形成したのち、これを焼成することにより負極活性物質層12Bを成膜してもよいし、気相法、液相法および焼成法のうちの2つまたは3つの方法を組み合わせて負極活性物質層12Bを成膜するようにしてもよい。

【0037】

なお、気相法としては、例えば、物理堆積法あるいは化学堆積法が挙げられ、具体的には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、CVD (Chemical Vapor Deposition ; 化学気相成長) 法などが挙げられる。液相法としては電解鍍金あるいは無電解鍍金等の公知の手法が利用可能である。焼成法に関しても公知の手法が利用可能であり、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法あるいはホットプレス焼成法が利用可能である。

10

20

30

40

50

【0038】

次いで、必要に応じて真空雰囲気下または非酸化性雰囲気下で熱処理を行うことが好ましい。負極活物質層12Bを成膜する際に、負極活物質層12Bと負極集電体12Aとの界面の少なくとも一部において合金化が起こる場合もあるが、熱処理を行うことにより、より合金化を進めることができるからである。

【0039】

また、正極集電体14Aに正極活物質層14Bを形成することにより正極14を作製する。正極活物質層14Bは、例えば、正極活物質と導電材とバインダーとを分散媒に分散させて正極集電体14Aに塗布し、分散媒を揮発させたのち、圧縮成型することにより形成する。

10

【0040】

次いで、例えば、負極12、電解液を含浸させたセパレータ15および正極14を積層して、外装カップ11と外装缶13との中にに入れ、それらをかしめる。これにより図1に示した二次電池が得られる。

【0041】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極14からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極12に吸収される。一方、放電を行うと、例えば、負極12からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極14に吸収される。その際、電解液にハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体と環式酸無水物とが含まれているので、電解液の分解反応が抑制される。

20

【0042】

このように本実施の形態によれば、電解液にハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体と環式酸無水物とを含むようにしたので、電解液の分解反応を抑制することができ、サイクル特性を向上させることができる。

【0043】

特に、電解液における環式酸無水物の含有量を0.1質量%以上2.5質量%以下の範囲内にするようにすれば、サイクル特性をより向上させることができる。

【0044】

(第2の実施の形態)

図2は、本発明の第2の実施の形態に係る二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、リード21, 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り、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

30

【0045】

リード21, 22は、外装部材30の内部から外部に向かい例え同一方向にそれぞれ導出されている。リード21, 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。

【0046】

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張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とリード21, 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、リード21, 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。

40

【0047】

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。

50

【0048】

図3は、図2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、負極23と正極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。

【0049】

負極23は、負極集電体23Aの両面に負極活物質層23B設けられた構造を有している。正極24も、正極集電体24Aの両面に正極活物質層24Bが設けられた構造を有しており、正極活物質層24Bと負極活物質層23Bとが対向するように配置されている。負極集電体23A、負極活物質層23B、正極集電体24A、正極活物質層24Bおよびセパレータ25の具体的な構成は、第1の実施の形態における負極集電体12A、負極活物質層12B、正極集電体14A、正極活物質層14Bおよびセパレータ15と同様である。

10

【0050】

電解質層26は、高分子化合物に電解液を保持させたいわゆるゲル状の電解質により構成されている。ゲル状の電解質は高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液を抑制することができるので好ましい。電解液の構成は、第1の実施の形態と同様である。高分子材料としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、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、あるいはポリエチレンオキサイドなどが挙げられる。

【0051】

20

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。

【0052】

まず、負極23および正極24のそれぞれに、高分子化合物に電解液を保持させた電解質層26を形成する。そのうち、負極集電体23Aの端部にリード21を取り付けると共に、正極集電体24Aの端部にリード22を取り付ける。次いで、電解質層26が形成された負極23と正極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。最後に、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、リード21、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2、3に示した二次電池が完成する。

30

【0053】

この二次電池は、第1の実施の形態と同様に作用し、第1の実施の形態と同様の効果を有する。

【実施例】

【0054】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0055】

(実施例1-1~1-15)

図1に示したコイン型の二次電池を作製した。まず、厚み15μmの銅箔よりなる負極集電体12Aの上にスパッタ法により厚み5μmのケイ素よりなる負極活物質層12Bを形成した。その後、負極活物質層12Bが形成された負極集電体12Aを直径16mmの円形に打ち抜き、負極12を作製した。

40

【0056】

また、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物(LiCoO₂)94質量部と、導電材としてグラファイト3質量部と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン3質量部とを混合したのち、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを添加し正極合剤スラリーを得た。次いで、得られた正極合剤スラリーを、厚み20μmのアルミニウム箔よりなる正極集電体14Aに均一に塗布し乾燥させて厚み70μmの正極活物質層14Bを形成した。その後、正極活物質層14Bが形成された正極集電体14Aを直径15mmの円形に

50

打ち抜き、正極 14 を作製した。

【0057】

次いで、負極 12 と正極 14 とを厚み 25 μm の微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ 15 を介して積層したのち、セパレータ 15 に電解液 0.1 g を注液して、これらをステンレスよりなる外装カップ 11 と外装缶 13 との中にに入れ、それらをかしめることにより、図 1 に示した二次電池を得た。電解液は、高誘電率溶媒としてハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体と、低粘度溶媒として炭酸ジメチルと、電解質塩として六フッ化リン酸リチウムとを、環式炭酸エステル誘導体：炭酸ジメチル：六フッ化リン酸リチウム = 42 : 42 : 16 の質量比で混合し、更に、添加剤として環式酸無水物を 1 質量 % となるように添加して調製した。その際、環式炭酸エステル誘導体は、実施例 1 - 1 では 4 - クロロ - 1,3 - ジオキソラン - 2 - オンとし、実施例 1 - 2 ~ 1 - 15 では 4 - フルオロ - 1,3 - ジオキソラン - 2 - オンとした。また、環式酸無水物は、実施例 1 - 1,1 - 2 では無水コハク酸とし、実施例 1 - 3 では無水グルタル酸とし、実施例 1 - 4 では無水マレイン酸とし、実施例 1 - 5 では無水フタル酸とし、実施例 1 - 6 では無水 2 - スルホ安息香酸とし、実施例 1 - 7 では無水シトラコン酸とし、実施例 1 - 8 では無水イタコン酸とし、実施例 1 - 9 では無水ジグリコール酸とし、実施例 1 - 10 では無水ヘキサフルオログルタル酸とし、実施例 1 - 11 では無水 3 - フルオロフタル酸とし、実施例 1 - 12 では無水 4 - フルオロフタル酸とし、実施例 1 - 13 では無水 3,6 - エポキシ - 1,2,3,6 - テトラヒドロフタル酸とし、実施例 1 - 14 では無水 1,8 - ナフタル酸とし、実施例 1 - 15 では無水 2,3 - ナフタレンカルボン酸とした。

【0058】

実施例 1 - 1 ~ 1 - 15 に対する比較例 1 - 1,1 - 2 として、高誘電率溶媒を 4 - クロロ - 1,3 - ジオキソラン - 2 - オンまたは 4 - フルオロ - 1,3 - ジオキソラン - 2 - オンとし、添加剤を添加しなかったことを除き、他は実施例 1 - 1 ~ 1 - 15 と同様にして二次電池を作製した。また、比較例 1 - 3 として、高誘電率溶媒を炭酸エチレンとし、添加剤を無水コハク酸としたことを除き、他は実施例 1 - 1 ~ 1 - 15 と同様にして二次電池を作製した。

【0059】

得られた実施例 1 - 1 ~ 1 - 15 および比較例 1 - 1 ~ 1 - 3 の二次電池について、1.77 mA で 4.2 V を上限として 12 時間充電し、その後 10 分間休止して 1.77 mA で 2.5 V に達するまで放電するという充放電を繰り返し、50 サイクル目の放電容量維持率を求めた。50 サイクル目の放電容量維持率は、(50 サイクル目の放電容量 / 初回放電容量) × 100 (%) として計算した。結果を表 1 に示す。

【0060】

【表1】

	負極 活物質	高誘電率溶媒	環式酸無水物	放電容量 維持率(%)
実施例 1-1	Si	CIEC	無水コハク酸	82.3
実施例 1-2			無水コハク酸	89.1
実施例 1-3			無水グルタル酸	89.7
実施例 1-4			無水マレイン酸	89.6
実施例 1-5			無水フタル酸	91.7
実施例 1-6			無水 2-スルホ安息香酸	89.6
実施例 1-7			無水シラコン酸	88.0
実施例 1-8			無水イタコン酸	93.1
実施例 1-9			無水ジグリコール酸	91.5
実施例 1-10			無水ヘキサフルオログルタル酸	91.7
実施例 1-11			無水 3-フルオロフタル酸	90.0
実施例 1-12			無水 4-フルオロフタル酸	90.1
実施例 1-13			無水 3,6-エポキシ -1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸	88.7
実施例 1-14			無水 1,8-ナフタル酸	88.0
実施例 1-15			無水 2,3-ナフタレンカルボン酸	89.8
比較例 1-1	Si	CIEC	無	68.5
比較例 1-2		FEC	無	75.7
比較例 1-3		炭酸エチレン	無水コハク酸	47.0

CIEC;4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

【0061】

表1から分かるように、4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オンと環式酸無水物とを用いた実施例1-1、または4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンと環式酸無水物とを用いた実施例1-2～1-15によれば、環式酸無水物を用いていない比較例1-1、または比較例1-2よりも、それぞれ放電容量維持率について高い値が得られ、更に、4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オンあるいは4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを用いていない比較例1-3よりも、高い放電容量維持率が得られた。

【0062】

すなわち、電解液にハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体と、環式酸無水物とを含むようにすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

【0063】

(実施例2-1～2-15)

10

20

30

40

50

負極活物質にスズを用い、厚み 15 μm の銅箔よりなる負極集電体 12 A の上に蒸着法により厚み 5 μm のスズよりなる負極活物質層 12 B を形成したことを除き、他は実施例 1 - 1 ~ 1 - 15 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0064】

実施例 2 - 1 ~ 2 - 15 に対する比較例 2 - 1 ~ 2 - 3 として、4 - クロロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンまたは 4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンを用いなかったことを除き、あるいは添加剤を添加しなかったことを除き、すなわち、比較例 1 - 1 ~ 1 - 3 と同様の電解液を用いたことを除き、他は実施例 2 - 1 ~ 2 - 15 と同様にして二次電池を作製した。

【0065】

得られた実施例 2 - 1 ~ 2 - 15 および比較例 2 - 1 ~ 2 - 3 の二次電池についても、実施例 1 - 1 ~ 1 - 15 と同様にして 50 サイクル目の放電容量維持率を求めた。結果を表 2 に示す。

【0066】

【表2】

負極活物質	高誘電率溶媒	環式酸無水物	放電容量維持率(%)
実施例 2-1	Sn	CIEC	無水コハク酸 84.4
実施例 2-2			無水コハク酸 91.3
実施例 2-3			無水グルタル酸 92.0
実施例 2-4			無水マレイン酸 91.9
実施例 2-5			無水フタル酸 94.0
実施例 2-6			無水 2-スルホ安息香酸 91.9
実施例 2-7			無水シラコン酸 90.2
実施例 2-8		FEC	無水イタコン酸 95.5
実施例 2-9			無水ジグリコール酸 93.8
実施例 2-10			無水ヘキサフルオログタル酸 94.0
実施例 2-11			無水 3-フルオロフタル酸 92.3
実施例 2-12			無水 4-フルオロフタル酸 92.4
実施例 2-13			無水 3,6-エボキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸 91.0
実施例 2-14			無水 1,8-ナフト酸 90.2
実施例 2-15			無水 2,3-ナフタレンカルボン酸 92.1
比較例 2-1	Sn	CIEC	無 70.2
比較例 2-2		FEC	無 77.6
比較例 2-3		炭酸エチレン	無水コハク酸 49.4

CIEC;4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

【0067】

表2から分かるように、実施例1-1～1-15と同様に、4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オンと環式酸無水物とを用いた実施例2-1、または4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンと環式酸無水物とを用いた実施例2-2～2-15によれば、環式酸無水物を用いていない比較例2-1、または比較例2-2よりも、それぞれ放電容量維持率について高い値が得られ、更に、4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オンあるいは4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを用いていない比較例2-3よりも、高い放電容量維持率が得られた。

【0068】

すなわち、他の負極活物質を用いた場合にも、電解液にハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体と、環式酸無水物とを含むようにすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

【0069】

10

20

30

40

50

(実施例 3-1 ~ 3-3, 4-1 ~ 4-3)

電解液における無水コハク酸の含有量を 2.5 質量%, 2.0 質量%, または 0.1 質量% となるようにしたことを除き、他は実施例 1-2, 2-2 と同様にして二次電池を作製した。

【0070】

これら実施例の二次電池についても、実施例 1-1 ~ 1-15 と同様にして 50 サイクル目の放電容量維持率を求めた。結果を実施例 1-2, 2-2, 比較例 1-2, 2-2 の結果と共に表 3, 4 に示す。

【0071】

【表 3】

10

	負極 活物質	高誘電率溶媒	環式酸無水物		放電容量 維持率(%)
			種類	含有量 (質量%)	
実施例 3-1	Si	FEC	無水 コハク酸	2.5	76.1
実施例 3-2				2.0	76.7
実施例 1-2				1.0	89.1
実施例 3-3				0.1	77.8
比較例 1-2	Si	FEC	無	0	75.7

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

【0072】

【表 4】

20

	負極 活物質	高誘電率溶媒	環式酸無水物		放電容量 維持率(%)
			種類	含有量 (質量%)	
実施例 4-1	Sn	FEC	無水 コハク酸	2.5	78.0
実施例 4-2				2.0	79.8
実施例 2-2				1.0	91.3
実施例 4-3				0.1	81.8
比較例 2-2	Sn	FEC	無	0	77.6

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

【0073】

表 3, 4 から分かるように、放電容量維持率は、電解液における無水コハク酸の含有量が多くなるに伴い大きくなり、極大値を示したのち低下する傾向が観られた。

【0074】

すなわち、電解液における環式酸無水物の含有量は、0.1 質量% 以上 2.5 質量% 以下の範囲内であることが好ましいことが分かった。

50

【0075】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は実施の形態および実施例に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、上記実施の形態または実施例では、電解質として電解液または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。

【0076】

10

また、上記実施の形態または実施例では、コイン型またはラミネートフィルム型の二次電池を具体的に挙げて説明したが、本発明はボタン型、円筒型、角型、薄型あるいは大型などの他の形状を有する二次電池、または積層構造などの他の構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0077】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【図2】本発明の第2の実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【図3】図2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】

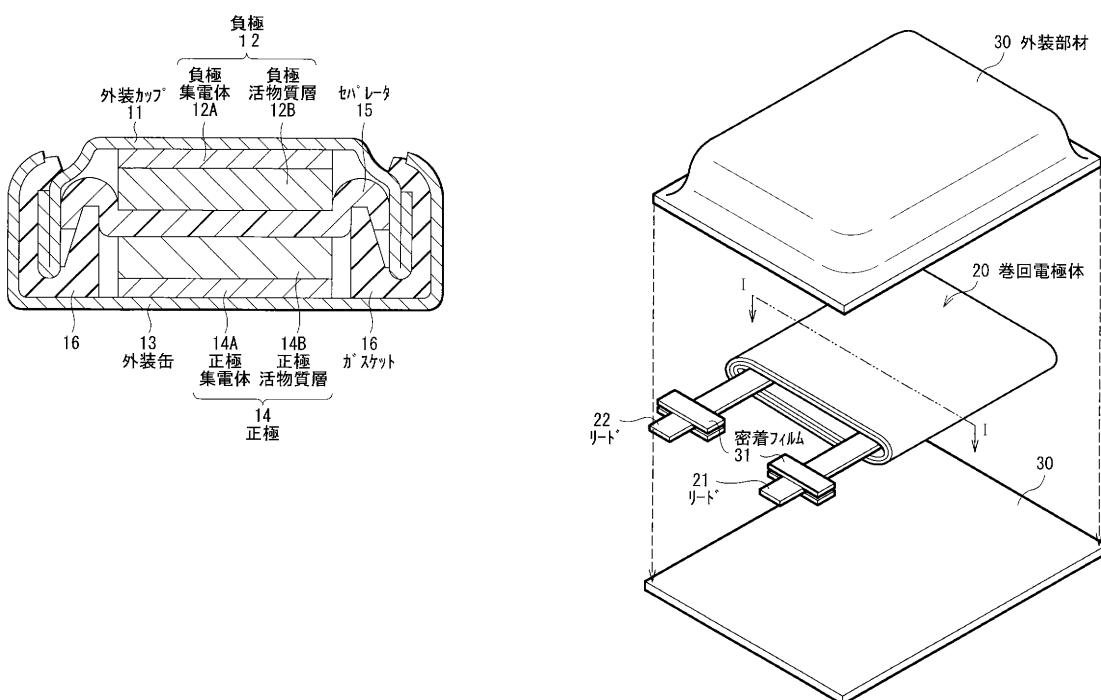
20

【0078】

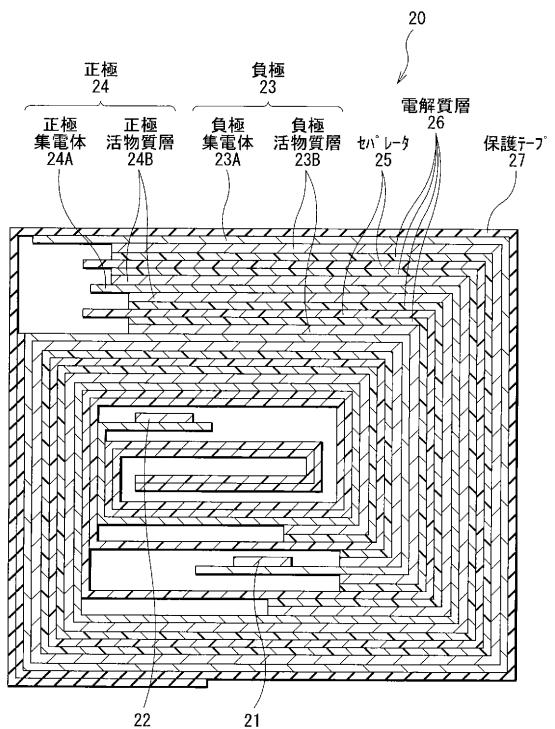
11...外装カップ、12、23...負極、12A、23A...負極集電体、12B、23B...負極活性物質層、13...外装缶、14、24...正極、14A、24A...正極集電体、14B、24B...正極活性物質層、15...セパレータ、16...ガスケット、20...巻回電極体、21、22...リード、26...電解質層、27...保護テープ

【図1】

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H 01M 10 / 05 - 10 / 0587