

(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2004-171981

(P2004-171981A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int. Cl.⁷
H01M 10/40F I
H01M 10/40テーマコード (参考)
5H029

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2002-337756 (P2002-337756)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22) 出願日	平成14年11月21日 (2002.11.21)	(72) 発明者	檜原 昭男 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	林 剛史 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		Fターム(参考)	5H029 AJ02 AJ03 AK03 AK04 AK05 AK08 AK16 AK18 AL01 AL02 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12 AL18 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 DJ09 EJ04 EJ12 HJ02

(54) 【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いた二次電池

(57) 【要約】

【課題】電解液の分解に伴う電池の負荷特性の低下が少ない電解液を提供する。また、この非水電解液を含み負荷特性に優れ、保存中の放電容量の低下が少ない二次電池を提供する。

【解決手段】非水電解液は、特定構造のフッ素化シランを含有する非水溶媒とリチウム塩とからなることを特徴とする。また、非水電解液はさらに、酸素、イオウおよび窒素から選ばれる少なくとも1種のヘテロ元素と炭素炭素不飽和結合とを有する化合物(a)を含有することが望ましい。二次電池は、リチウムを吸蔵放出することが可能な負極および正極と、前記の非水電解液を備える。

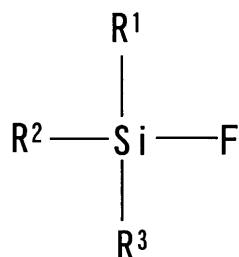
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [1] で示されるフッ素化シランを含有する非水溶媒とリチウム塩とからなることを特徴とする非水電解液。

【化 1】



10

一般式[1]

(式 [1] 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、フッ素または炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち少なくとも一つが炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基である。)

【請求項 2】

前記一般式 [1] において、 R^1 、 R^2 、 R^3 が、それぞれ独立に、フッ素または炭素数 1 ~ 6 の脂肪族炭化水素基であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液。

20

【請求項 3】

前記一般式 [1] において、 R^1 、 R^2 、 R^3 が、異なってもよい炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液。

【請求項 4】

一般式 [1] で示されるフッ素化シランがフルオロトリメチルシラ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。

【請求項 5】

さらに、酸素、イオウおよび窒素から選ばれる少なくとも 1 種のヘテロ元素と炭素炭素不飽和結合とを有する化合物 (a) を含有することを特徴とする請求項 1 から 4 に記載の非水電解液。

30

【請求項 6】

前記化合物 (a) が、ビニレンカーボネート誘導体であることを特徴とする請求項 5 に記載の非水電解液。

【請求項 7】

リチウムを吸蔵放出することが可能な負極および正極と、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の非水電解液を用いたことを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

40

本発明は、非水電解液およびそれを用いた二次電池に関する。さらに詳細には、電池に用いた時の負荷特性の低下が少ない非水電解液、およびこの電解液を使用した負荷特性に優れた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

非水電解液を用いた電池は、高電圧でかつ高エネルギー密度を有しており、また貯蔵安定性などの信頼性も高いので、民生用電子機器の電源として広く用いられている。

【0003】

非水電解液を用いた電池の代表例として、リチウム電池とリチウムイオン二次電池があげられる。これらの電池は、リチウム金属またはリチウムイオンを吸蔵、放出が可能な活物

50

質からなる負極と、遷移金属酸化物、弗化黒鉛、またはリチウムと遷移金属の複合酸化物からなる正極と、非水電解液などから構成されている。非水電解液は、非プロトン性有機溶媒に LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 Li_2SiF_6 などの Li 電解質を溶解させた溶液である。

【0004】

非水電解液電池では、非水電解液は正極と負極間のイオンの受け渡しをする役割を担う。電池の充放電特性を高めるには正極と負極間のイオンの受け渡し速度をなるべく高める必要があり、電解液のイオン伝導度を高くすることや、電解液の粘度を低くして、拡散による物質移動を起りやすくする必要がある。また、電池の保存性やサイクル安定性を高めるためには、化学的、電気化学的な反応性の高い正極と負極に対して安定な電解液である必要があり、このような要件を満たす電解液として、一般的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの高誘電率カーボネート溶媒と、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートやジメチルカーボネートなどの低粘度カーボネート溶媒の混合溶媒に LiPF_6 などのリチウム塩を溶解したものが使用されている。

10

【0005】

しかしながら、このような電解液を使用しても、初回充電時や、長期保管、長期使用時や、高温使用時には電解液の分解反応が起こりやすく、電解液分解物によるイオン導電性の低下のため、電池の特性が低下することがある。近年の携帯型機器の発達から、高エネルギーの電池が強く求められ、電池内の電極活物質の充填密度を高める方策が取られている。そのため、このような電池では電池内の余剰スペースが少ないことから、電極活物質に対する電解液の比率が少なくなるため、前述のイオン導電性低下の影響がこれまで以上に大きく現れやすくなると予想される。

20

【0006】

そこで、負極上での電解液の耐還元安定性を高める試みとして、高誘電率カーボネート溶媒として還元分解反応が継続的に起こりにくいエチレンカーボネートを使用したり、負極上に保護層を形成して電解液の還元分解を抑制する化合物を電解液に添加することなど数多くの技術開示がなされている。例えば、ビニレンカーボネートを含有させることによって、電池の貯蔵特性やサイクル特性が向上することが開示されている（特開平5-13088号公報、特開平6-52887号公報など）。

【0007】

また、アルコキシシラン類を使用するリチウム二次電池が、これまでに多数開示されている。例えば、それを集電体に作用させるもの（特開平7-296802号公報）、負極に作用させるもの（特開平7-307165号公報）、正極負極のいずれかに作用させるもの（特開平8-111243号公報）、F原子を含むシランカップリング剤を負極に作用させるもの（特開2001-068153号公報）、また、アルコキシシラン類を添加した電解液を使用するもの（特開平8-321311号公報、特開2002-033127号公報）などがあげられる。なお、特開2002-033127号公報では、アルコキシシラン類以外のシラン化合物も例示されているが、特にアルコキシシラン類とは区別されていない。

30

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように電解液への添加剤による電池特性の改善の試みが行われてきているが、本発明者らによるこれらの添加剤に対する検討の結果、炭素を負極とするリチウム電池において、ビニレンカーボネートを添加した電解液では、負荷特性の低下を抑制する作用があるものの不十分であること、また、アルコキシシランのように $\text{C}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を有する化合物を添加した電解液では、長期の使用や保管時においては、かえって電解液の分解が起りやすくなり、電池の特性が低下してしまうことが明らかになった。 $\text{C}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を有する化合物は、先行文献に示されるように、電池作製後の初期においては電池に有益な作用を及ぼすと考えられるが、炭素負極表面の保護皮膜を不安定化させる作用もあり、電解液の還元分解が起りやすくなると推定される。

40

50

本発明は前記の状況に鑑み、電池の容量および負荷特性の低下が起り難い電解液を提供することを目的とする。また、この非水電解液を含み、負荷特性に優れた二次電池の提供を目的とする。

【0009】

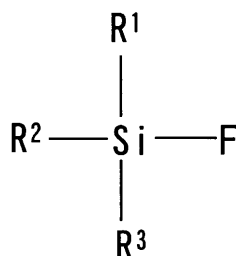
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決する為に鋭意検討を行なった結果、特定のフッ素化シラン化合物を含有する電解液を使用すると、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明の非水電解液は、下記一般式[1]で示されるフッ素化シラン化合物を含有する非水溶媒とリチウム塩からなることを特徴とする。 10

【化2】



一般式[1]

20

(式[1]中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、フッ素または炭素数1~12の炭化水素基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち少なくとも一つが炭素数1~12の炭化水素基である。)

【0011】

前記一般式[1]において、 R^1 、 R^2 、 R^3 が、それぞれ独立に、フッ素または炭素数1~6の脂肪族炭化水素基であることは、本発明の非水電解液の好ましい態様である。

【0012】

また、前記一般式[1]において、 R^1 、 R^2 、 R^3 が、異なってもよい炭素数1~6の炭化水素基であることは、本発明の非水電解液の好ましい態様である。 30

【0013】

また、前記一般式[1]で示されるフッ素化シランが、フルオロトリメチルシランであることは、本発明の非水電解液の好ましい態様である。

【0014】

前記非水電解液が、さらに、酸素、イオウおよび窒素から選ばれる少なくとも1種のヘテロ元素と炭素炭素不飽和結合とを有する化合物(a)を含有することは、本発明の非水電解液の好ましい態様である。

【0015】

前記化合物(a)が、ビニレンカーボネート誘導体であることは、本発明の非水電解液の好ましい態様である。 40

【0016】

本発明の二次電池は、リチウムを吸蔵放出することが可能な負極および正極と、前記の非水電解液を用いてなることを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明に係る非水電解液およびその非水電解液を用いた二次電池について、以下に具体的に説明する。

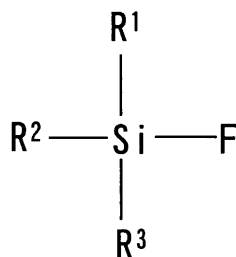
【0018】

非水電解液

50

本発明に係る非水電解液は、非水溶媒とリチウム塩からなる非水電解液であって、非水溶媒に下記一般式 [1] で示されるフッ素化シランを含有させることを特徴とする。

【化 3】



一般式[1]

10

一般式 [1] 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、フッ素または炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち少なくとも一つが炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基である。

【0019】

一般式 [1] で示されるフッ素化シランは、電池の負極表面の保護皮膜を不安定化させることなく、電池内のイオン伝導性を高いレベルで保つ作用をもつ。このため、この化合物を含有する電解液を二次電池に使用することによって、電解液の分解が起っても、それに伴う電池内のイオン伝導性の低下が抑制され、負荷特性および容量維持性に優れた二次電池を得ることができる。

20

【0020】

一般式 [1] で示されるフッ素化シランにおいて、前記炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ビニル基、エチニル基、プロピル基、イソプロピル基、アリル基、1 - プロペニル基、1 - プロパルギル基、2 - プロパルギル基、ブチル基、ブテニル基、ブチニル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基などのアルキル基、また、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ベンジル基、シクロヘキシルフェニル基、ピフェニル基などのアリール基が例示される。また、これらの炭化水素基はトリフルオロメチル基や、フルオロフェニル基等のように水素がフッ素で置換されていても良い。なお、例示したアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のものでも良く、例示したアリール基のアルキル置換基の置換位置は、オルト位、メタ位、パラ位のいずれでも良い。

30

【0021】

このような一般式 [1] で示されるフッ素化シランとして、具体的には以下の化合物が例示される。フルオロトリメチルシラン、ジメチル(フルオロ)(ビニル)シラン、(アリル)ジメチル(フルオロ)シラン、ジメチル(フルオロ)(プロパルギル)シラン、ジビニルフルオロ(メチル)シラン、フルオロトリビニルシラン、エチニルジメチルフルオロシラン、ジフルオロジメチルシラン、ジフルオロジビニルシラン、メチルトリフルオロシラン、トリフルオロビニルシラン、フルオロトリエチルシラン、ジエチル(フルオロ)(メチル)シラン、ジエチル(フルオロ)(ビニル)シラン、エチルジビニルフルオロシラン、ジエチル(フルオロ)(エチニル)シラン、(アリル)ジエチル(フルオロ)シラン、ジエチル(フルオロ)(プロパルギル)シラン、ジフルオロジエチルシラン、エチルジフルオロビニルシラン、トリフルオロエチルシラン、フルオロトリプロピルシラン、トリフルオロプロピルシラン、フルオロトリブチルシラン、トリフルオロブチルシラン、フルオロトリペンチルシラン、トリフルオロペンチルシラン、フルオロトリヘキシルシラン、トリフルオロヘキシルシラン、フルオロトリシクロヘキシルシラン、トリフルオロシクロヘキシルシラン、フルオロトリフェニルシラン、フルオロトリトルイルシラン、フルオロトリベンジルシラン、ジフルオロジナフチルシラン、ナフチルトリフルオロシラン、ジビ

40

50

フェニルジフルオロシラン、ビフェニルトリフルオロシラン、(シクロヘキシルフェニル)トリフルオロシラン、ジ(シクロヘキシルフェニル)ジフルオロシラン、フルオロトリ(ビフェニル)シラン、フルオロトリ(シクロヘキシルフェニル)シランなど。

【0022】

また、一般式[1]で示されるフッ素化シランにおいて、前記炭化水素基は、電解液への溶解性の観点から、炭素数が1~6であるものが望ましい。さらには、フルオロシラン類の電気化学的酸化安定性の観点から、脂肪族炭化水素基であることが望ましい。すなわち、一般式[1]において、 R^1 、 R^2 、 R^3 が、それぞれ独立に、フッ素または炭素数1~6の脂肪族炭化水素基であることが望ましい。このようなフッ素化シランとして、フルオロトリメチルシラン、ジメチル(フルオロ)(ビニル)シラン、(アリル)ジメチル(フルオロ)シラン、ジメチル(フルオロ)(プロパルギル)シラン、ジビニルフルオロ(メチル)シラン、フルオロトリビニルシラン、エチルジメチルフルオロシラン、ジフルオロジメチルシラン、メチルトリフルオロシラン、フルオロトリエチルシラン、ジエチル(フルオロ)(メチル)シラン、ジエチル(フルオロ)(ビニル)シラン、エチルジビニルフルオロシラン、ジエチル(フルオロ)(エチニル)シラン、(アリル)ジエチル(フルオロ)シラン、ジエチル(フルオロ)(プロパルギル)シラン、ジフルオロジエチルシラン、トリフルオロエチルシラン、フルオロトリプロピルシラン、トリフルオロプロピルシラン、フルオロトリブチルシラン、トリフルオロブチルシラン、フルオロトリペンチルシラン、トリフルオロペンチルシラン、フルオロトリヘキシルシラン、トリフルオロヘキシルシラン、フルオロトリシクロヘキシルシラン、トリフルオロシクロヘキシルシランなどが例示される。。

10

20

【0023】

また、一般式[1]で示されるフッ素化シランのフッ素の置換数は、長期保管中の電池内のイオン伝導性低下に対する抑制作用が高くなることから、1であることが望ましい。すなわち、一般式[1]において、 R^1 、 R^2 、 R^3 が、異なってもよい炭素数1~6の炭化水素基であることが望ましい。このようなフッ素化ケイ素として、フルオロトリメチルシラン、ジメチル(フルオロ)(ビニル)シラン、(アリル)ジメチル(フルオロ)シラン、ジメチル(フルオロ)(プロパルギル)シラン、ジビニルフルオロ(メチル)シラン、フルオロトリビニルシラン、エチルジメチルフルオロシラン、フルオロトリエチルシラン、ジエチル(フルオロ)(メチル)シラン、ジエチル(フルオロ)(ビニル)シラン、エチルジビニルフルオロシラン、ジエチル(フルオロ)(エチニル)シラン、ジエチル(フルオロ)(アリル)シラン、ジエチル(フルオロ)(プロパルギル)シラン、フルオロトリプロピルシラン、フルオロトリブチルシラン、フルオロトリペンチルシラン、フルオロトリヘキシルシラン、フルオロトリシクロヘキシルシラン、フルオロトリフェニルシランなどが例示される。

30

【0024】

これらの中では、フッ素化シラン類の電気化学的酸化安定性の観点と、電解液中のイオン伝導度への影響と、長期保管中の電池内のイオン伝導性低下に対する抑制作用の観点から、特に、フルオロトリメチルシラン、フルオロトリエチルシラン、フルオロトリプロピルシラン、フルオロトリブチルシラン、フルオロトリペンチルシラン、フルオロトリヘキシルシラン、フルオロトリシクロヘキシルシランが望ましく、フルオロトリメチルシランが最も望ましい。フルオロトリメチルシランは常温(20℃)でガス状の化合物であることから、電池に電解液を注入後、フルオロトリメチルシランガスを電解液に接触させて含有させる電池作製工程が可能となるため、なおさら望ましい。

40

これらのフッ素化シランは非水溶媒中に単独で加えられてもよく、2種類以上併用して加えられても良い。

【0025】

一般式[1]で示されるフッ素化シランの含有量は、多いことが望ましいが、多すぎると電解液に溶解せず相分離したり、電解液のリチウムイオン伝導度を低下させて電池の負荷特性をかえって低下させる場合がある。従って、含有量は電解液全体に対して0.005

50

～50wt%が好ましく、さらには0.01～10wt%が好ましく、特に0.05～5wt%が好ましい。

【0026】

本発明に係る非水電解液は、さらに、酸素、イオウおよび窒素から選ばれるヘテロ元素と炭素炭素不飽和結合とを有する化合物(a)を含有することが望ましい。化合物(a)を含有することによって、電解液の還元電気分解が抑制され、さらに電池の負荷特性と容量の低下が起り難い電解液とすることができる。

【0027】

酸素、イオウおよび窒素から選ばれる少なくとも1種のヘテロ元素と炭素炭素不飽和結合とを有する化合物(a)として具体的には、ビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート、無水マレイン酸、ノルボルネンジカルボン酸無水物、3-スルホレン、ジビニルスルホン、1,3-プロパ-2-エンストンなどが例示される。これらの化合物は単独で加えられてもよく、2種類以上併用して加えられても良い。このうち、ビニレンカーボネートと1,3-プロパ-2-エンストンとビニルエチレンカーボネートが最も好ましく、2種類以上併用して加えられる場合は、少なくともビニレンカーボネートを含有させることが好ましい。

10

【0028】

化合物(a)の電解液中の含有量は、電解液全体に対して0.05～20wt%が好ましく、さらには0.1～10wt%が好ましく、特に0.2～5wt%が好ましい。

【0029】

本発明の非水電解液に用いられる非水溶媒には、少なくとも、環状の非プロトン性溶媒および/または鎖状の非プロトン性溶媒を含むことが好ましい。環状の非プロトン性溶媒としては、エチレンカーボネートのような環状カーボネート、 γ -ブチロラク톤のような環状エステル、スルホランのような環状スルホン、ジオキソランのような環状エーテルが例示され、鎖状の非プロトン性溶媒としては、ジメチルカーボネートのような鎖状カーボネート、プロピオン酸メチルのような鎖状カルボン酸エステル、ジメトキシエタンのような鎖状エーテルが例示される。

20

【0030】

特に電池の負荷特性、低温特性の向上を目指す場合には、非水溶媒を環状の非プロトン性溶媒と鎖状の非プロトン性溶媒の混合物にすることが望ましい。さらに、電解液の電気化学的安定性を目指す場合には、環状の非プロトン性溶媒に環状カーボネートを、鎖状の非プロトン性溶媒に鎖状カーボネートを用いることが望ましい。

30

【0031】

環状カーボネートの例として具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、トランス-2,3-ブチレンカーボネート、シス-2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、トランス-2,3-ペンチレンカーボネート、シス-2,3-ペンチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートなどが挙げられる。特に、誘電率が高いエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートが好適に使用される。さらに、負極活物質に黒鉛を使用した電池の場合は、とりわけエチレンカーボネートを含むことが好ましい。また、これらの環状カーボネートは2種以上混合して使用してもかまわない。

40

【0032】

鎖状カーボネートの例として具体的には、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネートなどが挙げられる。特に、粘度が低い、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートが好適に使用される。これらの鎖状カーボネートは2種以上混合して使用してもかまわない。

【0033】

50

環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合割合は、重量比で表して、環状カーボネート：鎖状カーボネートが、好ましくは1：99～80：20、さらに好ましくは5：95～70：30、特に好ましくは10：90～60：40である。このような比率にすることによって、電解液の粘度上昇を抑制し、電解質の解離度を高めることができる為、電池の充放電特性に影響する電解液の伝導度を高めることができる。

【0034】

また、電池の安全性向上のために、溶媒の引火点を向上させる場合には、非水溶媒として、環状の非プロトン性溶媒を単独で使用するか、あるいは、鎖状の非プロトン性溶媒の混合量を、非水溶媒全体に対して重量比で20%未満に制限することが望ましい。この場合の環状の非プロトン性溶媒としては、特に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、メチルオキサゾリノンから選ばれる1種またはこれらの混合物を用いることが好ましい。具体的な溶媒の組み合わせとしては、エチレンカーボネートとスルホラン、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネート、エチレンカーボネートと γ -ブチロラクトン、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートと γ -ブチロラクトンなどが例示される。

10

【0035】

鎖状の非プロトン性溶媒を非水溶媒全体に対して重量比で20%未満とする場合は、鎖状の非プロトン性溶媒として、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステルが好ましく、特に、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジヘプチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルヘプチルカーボネートなどの鎖状カーボネートが望ましい。

20

【0036】

この場合の環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合割合は、重量比で表して、環状カーボネート：鎖状カーボネートが、80：20～99：1であることが望ましく、さらには90：10～99：1であることが望ましい。

【0037】

本発明に係る非水電解液には、本発明の目的を妨げない範囲で、上記以外の他の溶媒を含んでいてもよい。他の溶媒として具体的には、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、メチルN,N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート類、N,N-メチルピロリドンなどの環状アミド類、N,N-ジメチルイミダゾリジノンなどの環状ウレア類、ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリブチル、ほう酸トリオクチル、ほう酸トリ(トリメチルシリル)等のほう酸エステル類、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリ(トリメチルシリル)等のリン酸エステル類、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテルのようなエチレングリコール誘導体などを挙げることができる。

30

【0038】

本発明の非水電解液に使用されるリチウム塩としては、通常、非水電解液用電解質として使用されているものであれば、いずれをも使用することができる。電解質の具体例としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 Li_2SiF_6 、 $LiOSO_2C_kF_{(2k+1)}$ ($k=1\sim 8$ の整数)、 $LiN(SO_2C_kF_{(2k+1)})_2$ ($k=1\sim 8$ の整数)、 $LiPF_n(C_kF_{(2k+1)})_{(6-n)}$ ($n=1\sim 5$ 、 $k=1\sim 8$ の整数)、 $LiBF_n(C_kF_{(2k+1)})_{(4-n)}$ ($n=1\sim 3$ 、 $k=1\sim 8$ の整数)などのリチウム塩が挙げられる。また、次の一般式で示されるリチウム塩も使用することができる。 $LiC(SO_2R^{11})(SO_2R^{12})(SO_2R^{13})$ 、 $LiN(SO_2OR^{14})(SO_2OR^{15})$ 、 $LiN(SO_2R^{16})(SO_2OR^{17})$ 、 $LiN(SO_2R^{16})_1(SO_2F)_{(2-1)}$ (ここで $R^{11}\sim R^{17}$ は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基であり、1は1か0である)。これらのリチウム塩は単独で使用してもよく、また2種

40

50

以上を混合して使用してもよい。これらのうち、特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)})_2$ が好ましい。

【0039】

このような電解質は、好ましくは0.1~3モル/リットル、より好ましくは0.5~2モル/リットルの濃度で非水電解液中に含まれていることが望ましい。

【0040】

二次電池

本発明に係る二次電池は、リチウムを吸蔵放出することが可能な負極および正極と、前記の非水電解液とを用いて基本的に構成されている。

【0041】

負極を構成する負極活物質としては、金属リチウム、リチウム含有合金；またはリチウムとの合金化が可能なシリコン、シリコン合金、スズ、スズ合金、ナマリ、ナマリ合金、アルミニウム、アルミニウム合金；リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化スズ、酸化シリコン；リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な遷移金属酸化物；リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な遷移金属窒素化物；リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料が例示される。また、負極活物質はこれらの混合物であっても良い。

【0042】

これらの中でもリチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料が好ましい。このような炭素材料は、カーボンブラック、活性炭、人造黒鉛、天然黒鉛、非晶質炭素材料類からなるものであってもよく、繊維状、球状、ポテト状、フレーク状いずれの形態であってよい。

【0043】

非晶質炭素材料として具体的には、ハードカーボン、コークス、1500以下に焼成したメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、メソフェーズピッチカーボンファイバー(MCF)などが例示され、黒鉛材料としては、天然黒鉛、黒鉛化コークス、黒鉛化MCMB、黒鉛化MCFなどが例示される。また、黒鉛材料としては、ホウ素を含有するものも使用することができ、金、白金、銀、銅、Sn、Si等の金属で被覆したもの、非晶質炭素で被覆したものも使用することができる。

これらの炭素材料は、1種類で使用してもよく、2種類以上混合して使用してもよい。

【0044】

炭素材料としては、特にX線解析で測定した(002)面の面間隔(d_{002})が0.340nm以下の炭素材料が好ましく、真密度が $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である黒鉛またはそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料が望ましい。このような炭素材料を使用すると、電池のエネルギー密度を高くすることができる。

【0045】

正極を構成する正極活物質としては、 FeS_2 、 MoS_2 、 TiS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 などの遷移金属酸化物または遷移金属硫化物、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ などのリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリアセン、イオウ、ジメルカプトチアジアゾール/ポリアニリン複合体などの導電性高分子材料、フッ素化炭素、活性炭などの炭素材料等が例示される。これらの中でも、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。

正極活物質は1種類で使用してもよく、2種類以上混合して使用してもよい。

【0046】

正極活物質は通常、導電性が不十分であるため、導電助剤とともに使用して正極を構成する。導電助剤としては、カーボンブラック、アモルファスウィスカカーボン、グラファイトなどの炭素材料を例示することができる。

【0047】

二次電池において負極と正極との間に挿入されるセパレータには、リチウムイオンを透過

10

20

30

40

50

する膜であって、例えば多孔性膜や高分子電解質が用いられる。多孔性膜としては微多孔性高分子フィルムが好適に使用され、材質としてポリオレフィン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステル等が例示される。特に、多孔性ポリオレフィンフィルムが好ましい。

【0048】

また、リチウム塩を溶解した高分子や、電解液で膨潤させた高分子等を用いた高分子電解質とする場合には、本発明の非水電解液は、高分子を膨潤させる目的で使用することができる。

【0049】

本発明の二次電池としては、前述の負極と正極をセパレーターを介して対抗して重ねたものを、円筒型、コイン型、角型、フィルム型その他任意の形状に形成し、本発明の非水電解液、あるいは本発明の非水電解液で膨潤させた高分子電解質を挿入した構造が例示される。電池の基本構造は形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更を施すことができる。

10

【0050】

本発明の二次電池は、前記のように本発明の前記非水電解液を注入する方法以外に、あらかじめフッ素化シランを含まない電解液を注入させた後に、フッ素化シランを電解液に接触させて電解液に含有させる方法などによっても得ることができる。

【0051】

【実施例】

20

以下、実施例を示して具体的に本発明を説明するが、この実施例によって本発明はなんら限定されるものではない。

【0052】

1. 電池の作製

<非水電解液の調製>

非水溶媒として、エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)を、EC : MEC = 4 : 6 (重量比)の割合で混合したものを、次に電解質であるLiPF₆を溶解し電解質濃度が1.0モル/リットルとなるような非水電解液を調製した(この電解液をブランクと呼ぶ)。次に、一般式[1]で示されるフッ素化シランとして、フルオロトリメチルシラン、ジメチルフルオロビニルシラン、フルオロトリフェニルシラン、ジフルオロジフェニルシラン、フェニルトリフルオロシラン、ヘキシルトリフルオロシランを、また、酸素、イオウおよび窒素から選ばれる少なくとも1種のヘテロ元素と炭素炭素不飽和結合とを有する化合物(a)としてビニレンカーボネートとビニルエチレンカーボネートと1,3-プロパ-2-エンストロンを用い、ブランクに表1に記載された割合で混合し非水電解液を調製した。比較のため、C-O-Si結合を有する化合物として、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシランについてもブランクに表1に記載された割合で混合し非水電解液を調製した。さらに、比較のためテトラメチルシランをブランクに混合しようとしたが溶解しなかったため、電解液への添加剤としては不適であると判断される。表1に、実施例、比較例として用いた非水電解液の組成を示した。

30

40

【0053】

【表1】

No.	電解液の組成 ()内はブランク100重量部に対する混合量(重量部)を示す。
1	ブランク+フルオロトリメチルシラン(0.1)
2	ブランク+フルオロトリメチルシラン(0.1)+ビニレンカーボネート(1)
3	ブランク+フルオロトリメチルシラン(0.1)+ビニレンカーボネート(1)+ビニルエチレンカーボネート(0.3)
4	ブランク+フルオロトリメチルシラン(0.1)+ビニレンカーボネート(1)+1,3-プロピレン-2-インスルトン(0.3)
5	ブランク+ジメチルフルオロビニルシラン(0.5)+ビニレンカーボネート(1)
6	ブランク+フルオロトリフェニルシラン(0.5)+ビニレンカーボネート(1)
7	ブランク+ジフルオロジフェニルシラン(0.5)+ビニレンカーボネート(1)
8	ブランク+フェニルトリフルオロシラン(0.5)
9	ブランク+フェニルトリフルオロシラン(0.5)+ビニレンカーボネート(1)
10	ブランク+ヘキシルトリフルオロシラン(0.5)+ビニレンカーボネート(1)
11	ブランク
12	ブランク+ビニレンカーボネート(1)
13	ブランク+テトラエトキシシラン(1)
14	ブランク+テトラメチルシラン(1)
15	ブランク+フルオロトリエトキシシラン(1)
16	ブランク+エチルトリエトキシシラン(1)
17	ブランク+ビニレンカーボネート(1)+テトラメチルシラン(1)

10

20

【0054】

<負極の作製>

M C M B (大阪ガス(株)製 M C M B 10 - 28) 74重量部と天然黒鉛((株)中越黒鉛工業所製 L F 18 A) 20重量部を結着剤のポリフッ化ビニリデン(P V D F) 6重量部と混合し、溶剤のN-メチルピロリジノンに分散させ、負極合剤スラリーを調製した。次に、この負極合剤スラリーを厚さ18 μ mの帯状銅箔製の負極集電体に塗布し、乾燥し負極を作製した。

【0055】

<正極の作製>

L i C o O₂ (本荘F M C エナジーシステムズ(株)製 H L C - 22) 82重量部と、導電剤の黒鉛7重量部及びアセチレンブラック3重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン8重量部を混合し、溶剤のN-メチルピロリドンに分散させ、L i C o O₂ 合剤スラリーを調製した。このL i C o O₂ 合剤スラリーを厚さ20 μ mのアルミ箔に塗布し、乾燥し正極を作製した。

【0056】

<コイン型電池の作製>

コイン型電池用負極には、上記の負極を圧縮成型し、直径14mmの円盤状に打ち抜いて用いた。このとき負極合剤の厚さは70 μ m、重量は20mg/14mmであった。コイン型電池用正極には、上記の正極を圧縮成型し、直径13.5mmの円盤状にうちぬき、コイン状のL i C o O₂ 電極を得た。この電極のL i C o O₂ 合剤の厚さは70 μ m、重量は42mg/13.5mmであった。

【0057】

上記のコイン状の負極、正極、それに厚さ25 μ m、直径16mmの微多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを、ステンレス製の2032サイズ電池缶の負極缶内に、負極、セパレーター、正極の順序で積層した。その後、セパレータに前記非水電解液0.04mlを含浸させた後に、その積層体の上にアルミニウム製の板(厚さ1.2mm、直径16mm)、およびパネを重ねた。最後に、ポリプロピレン製のガスケットを介して電池の正極缶をかぶせて、缶蓋をかしめることにより電池内の気密性を保持し、直径20

30

40

50

mm、高さ3.2mmのコイン型電池を作製した。

【0058】

2. 電池特性の評価

前述のコイン型電池を4.2Vに充電後、5mAの定電流で3.0Vまでの放電を行い、初期の電池容量を測定した。次に、長期保管中の電池特性の劣化を判断する試験として、このコイン型電池を4.1Vに充電し、45で7日間の保存試験を行った。その後、4.2Vに充電後5mAの定電流で3.0Vまでの放電を行い、保存試験後の電池容量を求めた。

【0059】

電池特性の評価は下記の式で定義した初期容量比と、保存試験後の容量比を比較して行った。 10

【数1】

$$\text{初期容量比} = \frac{\text{初期の電池容量}}{\text{ブランクでの初期の電池容量}} \times 100 (\%)$$

$$\text{保存試験後の容量比} = \frac{\text{保存試験後の電池容量}}{\text{ブランクでの初期の電池容量}} \times 100 (\%)$$

20

【0060】

また、コイン型電池の負荷特性は、初期および保存試験後のコイン型電池のインピーダンスを測定して評価した。電池のインピーダンスが小さい程、大電流で、あるいは、低温で電池を放電したときの電池電圧の低下が小さくなるため、放電終止電圧に達し難くなり、電池内の放電可能な容量の利用率が高くなる。すなわち負荷特性に優れた電池になる。

【0061】

文献によると、電極活物質界面のイオン伝導は室温で1000Hz～0.1Hzのインピーダンスに反映されることから、1000Hzおよび0.1Hzのインピーダンスを測定し、下式の電極界面抵抗指標で比較を行った。

【数2】

$$\text{電極界面抵抗指標} = 0.1\text{Hzのインピーダンス実数部} - 1000\text{Hzのインピーダンス実数部}$$

30

【0062】

(実施例1～10、比較例1～7)

上記のようにして調製した非水電解液を用いてコイン型電池を作製し、電池特性を評価した。結果を表1に測定に使用した電解液とともに示す。

【0063】

【表2】

	使用した 電解液	初期容量比 (%)	初期電極界 面抵抗指標 (Ω)	保存試験 後の容量 比(%)	保存試験後電極 界面抵抗指標 (Ω)
実施例 1	1	101	2.90	94	4.65
実施例 2	2	100	3.55	95	4.45
実施例 3	3	100	3.60	96	5.00
実施例 4	4	100	4.05	96	4.40
実施例 5	5	100	4.00	95	4.95
実施例 6	6	100	3.65	95	4.60
実施例 7	7	100	3.70	95	4.90
実施例 8	8	101	3.00	94	4.85
実施例 9	9	100	3.70	95	5.00
実施例 10	10	100	3.60	95	4.90
比較例 1	11	100	4.35	92	8.65
比較例 2	12	100	4.05	94	5.65
比較例 3	13	99	6.30	83	27.3
比較例 4	14	95	6.05	83	21.1
比較例 5	15	98	4.30	88	9.00
比較例 6	16	99	6.50	89	13.2
比較例 7	17	99	5.10	89	12.3

10

20

30

【0064】

以上の結果より、比較例3～7の結果より、C-O-Si結合を有する化合物はかえって電池の特性を低下させてしまった。これに対し、本発明の特定構造のフッ素化シランを含有する非水電解液を使用した電池は、比較例に比べて初期および保存試験後の電極界面抵抗指標に優れていることから、負荷特性に優れることが分かった。

【0065】

【発明の効果】

本発明によれば、負荷特性に優れた非水電解液を提供することができる。また、本発明の非水電解液を使用することで、初期および長期保管後も容量および負荷特性に優れた二次電池を得ることができる。