

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4601273号  
(P4601273)

(45) 発行日 平成22年12月22日(2010.12.22)

(24) 登録日 平成22年10月8日(2010.10.8)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M 10/0567 (2010.01)

HO 1 M 10/00 112

HO 1 M 10/0565 (2010.01)

HO 1 M 10/00 110

HO 1 M 10/052 (2010.01)

HO 1 M 10/00 102

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願2003-282197 (P2003-282197)

(22) 出願日

平成15年7月29日 (2003.7.29)

(65) 公開番号

特開2005-50707 (P2005-50707A)

(43) 公開日

平成17年2月24日 (2005.2.24)

審査請求日

平成18年4月21日 (2006.4.21)

(73) 特許権者 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(74) 代理人 110000187

特許業務法人 ウィンテック

(72) 発明者 高橋 健太郎

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

審査官 結城 佐織

(56) 参考文献 特開2003-109659 (JP, A  
)特開2003-077539 (JP, A  
)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水溶媒系二次電池

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくともリチウムを可逆的に吸蔵・放出する正極材料を有する正極と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出する負極材料を有する負極と、非水系電解液とを備えた非水溶媒系二次電池において、

前記非水系電解液に環状酸無水物を含有させると共に炭酸ガスを溶存させ、

前記環状酸無水物は、無水コハク酸又は無水ジグリコール酸であり、前記非水系電解液中に0.01~10質量%の割合で含有されていることを特徴とする非水溶媒系二次電池。

## 【請求項 2】

前記炭酸ガスは、炭酸ガスの分圧が $1.01 \times 10^4 \sim 5.07 \times 10^5$  Pa の範囲で常温下に非水系電解質中にバーリングすることにより含有させたものであることを特徴とする請求項1に記載の非水溶媒系二次電池。

## 【請求項 3】

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

## 【請求項 4】

前記ゲル化されている非水系電解液における電解液の含有量は、ゲル化されている非水系電解液の総量に対して50質量%以上99.5質量%以下であることを特徴とする請求項3に記載の非水溶媒系二次電池。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、非水溶媒系二次電池に関し、更に詳しくは、サイクル特性、急速充電特性、急速放電特性に優れた非水溶媒系二次電池に関する。

**【背景技術】****【0002】**

携帯型の電子機器の急速な普及に伴い、それに使用される電池への要求仕様は、年々厳しくなり、特に小型・薄型化、高容量でサイクル特性が優れ、性能の安定したものが要求されている。そして、二次電池分野では他の電池に比べて高エネルギー密度であるリチウム非水溶媒系二次電池が注目され、このリチウム非水溶媒系二次電池の占める割合は二次電池市場において大きな伸びを示している。10

**【0003】**

このリチウム非水溶媒系二次電池は、細長いシート状の銅箔等からなる負極芯体（集電体）の両面に負極用活物質合剤を被膜状に塗布した負極と、細長いシート状のアルミニウム箔等からなる正極芯体の両面に正極用活物質合剤を被膜状に塗布した正極との間に、微多孔性ポリプロピレンフィルム等からなるセパレータを配置し、負極及び正極をセパレータにより互いに絶縁した状態で円柱状又は楕円形状に巻回した後、角型電池の場合は更に巻回電極体を押し潰して偏平状に形成し、負極及び正極の各所定部分にそれぞれ負極リード及び正極リードを接続して所定形状の外装内に収納した構成を有している。20

**【0004】**

このような非水溶媒系二次電池に使用される非水系電解液の非水溶媒には、電解質を電離させるために誘電率が高い必要があること、及び、広い温度範囲でイオン伝導度が高い必要があるということから、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等のカーボネート類、-ブチロラクトン等のラクトン類、その他、エーテル類、ケトン類、エステル類などの有機溶媒が使用されている。

**【0005】**

しかしながら、負極材料として黒鉛、非晶質炭素などの炭素質材料、珪素質材料、金属酸化物材料を用いると、充放電過程において電極表面で有機溶媒が還元分解され、ガスの発生、副反応生成物の堆積等により負極インピーダンスが増大し、充放電効率の低下、サイクル特性の劣化等を引き起すという問題点が存在していた。30

**【0006】**

そこで、従来から、有機溶媒の還元分解を抑制するために、様々な化合物を非水系電解液に添加して、負極活物質が有機溶媒と直接反応しないように、不動態化層とも称される負極表面被膜（S E I : Solid Electrolyte Interface. 以下、「S E I表面被膜」という。）を制御する技術が重要となっている。例えば、下記特許文献1には、非水溶媒系二次電池の非水系電解液として、非水系電解液中にビニレンカーボネート及びその誘導体から選択される少なくとも1種を添加し、これらの添加物により、最初の充電による負極へのリチウムの挿入前に、負極活物質層上に不動態化層を形成させ、リチウムイオンの周囲の溶媒分子の挿入を阻止するバリアーとして機能させるようになしたもののが開示されている。40

**【0007】**

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

**【0008】**

10

20

30

40

50

しかしながら、下記特許文献 1 ~ 6 に開示されている上述のような添加剤を非水系電解液中に添加することにより得られる S E I 表面被膜は、依然としてリチウムイオン伝導性が低い高抵抗のものしか得られず、負極インピーダンスが著しく増大してしまうため、急速充電、急速放電性能が低下する欠点があった。

【0009】

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

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

【特許文献 3】特開 2001 - 202991 号公報（特許請求の範囲、段落 [0006] ~ [0009]）

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

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

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

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

20

本発明者は、上述の S E I 表面被膜の生成機構につき種々検討を重ねた結果、非水系電解液中に環状酸無水物を含有させる場合に、別途炭酸ガスを溶存させ、環状酸無水物として無水コハク酸又は無水ジグリコール酸を特定の割合で含有させておくと、S E I 表面被膜のインピーダンスを低下させ、急速充電、急速放電性能を低下させることなく、サイクル特性を向上させることができることを見出した。このような結果が得られる理由は、現在のところ定かではなく、今後の研究を待つ必要があるが、おそらくは充電時に炭酸ガスの還元により生成する炭酸リチウムを主成分とする無機被膜成分がリチウムイオン伝導性に優れた S E I 被膜成長を促進したものと推測される。

【0011】

30

したがって、本願発明の目的は、S E I 表面被膜のインピーダンスを低下させて、サイクル特性、急速充電特性、急速放電特性に優れた非水溶媒系二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の上記目的は以下の構成により達成し得る。すなわち、本願の請求項 1 に係る非水溶媒系二次電池の発明は、少なくともリチウムを可逆的に吸蔵・放出する正極材料を有する正極と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出する負極材料を有する負極と、非水系電解液とを備えた非水溶媒系二次電池において、前記非水系電解液に環状酸無水物を含有させると共に炭酸ガスを溶存させ、前記環状酸無水物は、無水コハク酸又は無水ジグリコール酸であり、前記非水系電解液中に 0.01 ~ 1.0 質量 % の割合で含有されていることを特徴とする。

【0013】

40

本発明の非水溶媒系二次電池においては、環状酸無水物の含有量は、0.01 質量 % 未満であると酸無水物添加の効果が実質的に認められず、また、1.0 質量 % を超えても、その分だけ電解質の溶解量が減って電解質濃度が低下し、非水系電解液の電気伝導度が減少するためにはましくない。より望ましくは、環状酸無水物は非水系電解液中に 0.05 質量 % ~ 5 質量 % の範囲である。

【0014】

なお、本発明の非水溶媒系二次電池で使用し得る非水系電解液を構成する非水溶媒（有機溶媒）は、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、エステル類、芳香族炭化水素な

50

どが挙げられ、これらの中でカーボネート類、ラクトン類、エーテル類、ケトン類、エステル類などが好ましく、カーボネート類がさらに好適に用いられる。

【0015】

カーボネート類の具体例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、-ブチロラクトン、-バレロラクトン、-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アニソール、1,4-ジオキサン、ジエチルカーボネートなどを挙げることができ、充放電効率を高める点からプロピレンカーボネート、エチレンカーボネートが好適に用いられる。なお、これら溶媒の2種類以上を混合して用いることもできる。

【0016】

また、本発明の非水溶媒系二次電池で使用し得る非水系電解液を構成する電解質は、過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )、六フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )、ホウフッ化リチウム( $\text{LiBF}_4$ )、六フッ化砒酸リチウム( $\text{LiAsF}_6$ )、トリフルオロメチルスルホン酸リチウム( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム[ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ]などのリチウム塩が挙げられる。中でも $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ を用いるのが好ましく、前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5~2.0モル/1とするのが好ましい。

【0017】

また、本発明の非水溶媒系二次電池で使用し得る正極活物質には、 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ (但し、MはCo、Ni、Mnの少なくとも1種である)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物、すなわち $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNiCo}_{1-y}\text{O}_2$ ( $y = 0.01 \sim 0.99$ )、 $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ( $x + y + z = 1$ )などが一種単独もしくは複数種を混合して用いられる。

【0018】

また、本発明の非水溶媒系二次電池で使用し得る負極活物質には、リチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質物や珪素質物、金属酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上との混合物が用いられる。

【0019】

また、環状酸無水物を含有する非水系電解液に、炭酸ガスを溶存させる際には、非水系電解液の温度、炭酸ガスの分圧を一定に保ち、バーリングによって飽和させることができ。30

【0020】

また、本願の請求項2に係る発明は、前記請求項1に記載の非水溶媒系二次電池において、前記炭酸ガスは、炭酸ガスの分圧が $1.01 \times 10^4 \sim 5.07 \times 10^5 \text{ Pa}$ (0.1~5 atm)の範囲で常温下に非水系電解液中にバーリングすることにより含有させたものであることを特徴とする。

【0021】

バーリングする際の炭酸ガスの分圧は、低すぎると非水系電解質中に溶存される量が少なくなり、十分な効果が得られ難く、また、高すぎると溶存される量が多くなり、常圧に戻したときに激しく脱泡してしまうため、工程上取り扱いが難しくなる。

【0022】

また、本願の請求項3に係る発明は、前記請求項1に記載の非水溶媒系二次電池において、前記非水系電解液がゲル化されていることを特徴とする。

【0023】

電解液がゲル化されている場合は、負極活物質表面にポリマー成分が付着しているため、負極界面抵抗が大きくなる。したがって、環状酸無水物の添加による界面抵抗増加によって、液状電解質を使用した非水溶媒系二次電池よりも著しく特性低下が引き起こされるため、本発明のような炭酸ガスの溶存による効果は顕著である。

【0024】

また、本願の請求項4に係る発明は、前記請求項3に記載の非水溶媒系二次電池にお

10

20

30

40

50

いて、前記ゲル化されている非水系電解液における電解液の含有量は、ゲル化されている非水系電解液の総量に対して 50 質量% 以上 99.5 質量% 以下であることを特徴とする。

【 0 0 2 5 】

ゲル化されている非水系電解液における電解液の含有量が 50 質量% 未満と少なすぎるとイオン伝導度が低下して高負荷放電容量が低下する。より好ましくはゲル状電解質の総量に対して 75 質量% 以上である。さらに、電解液の含有量が、99.5 質量% を超えると、ゲル化されている非水系電解液の機械的強度が得られない。

【 0 0 2 6 】

本発明の非水溶媒系二次電池で使用し得るゲル状電解質において電解液を保持する高分子としては、アルキレンオキシド系高分子や、ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体のようなフッ素系高分子等の高分子が挙げられる。このような高分子材料を用いてゲル状電解質を形成する方法は、前記電解液をポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアルキレンオキシドのイソシアネート架橋体等の重合体などに浸すことにより得ることができる。

【 0 0 2 7 】

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

【 0 0 2 8 】

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

【 0 0 2 9 】

不飽和結合を有するモノマーは熱、紫外線、電子線などによって重合させることができるが、反応を効果的に進行させるため、電解液に重合開始剤を入れておくことができる。重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、t - ブチルパーオキシクメン、ラウロイルパーオキサイド、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカルボネート、t - ブチルパーオキシビラレート、t - ヘキシルパーオキシソプロピルモノカルボネートなどの有機過酸化物を使用できる。

【 0 0 3 0 】

環状エーテル基含有化合物は電解液中の Li<sup>+</sup> や微量の H<sup>+</sup> によって、熱あるいは充放電により重合が開始される。

【 0 0 3 1 】

一方、常温でゲル状電解質を形成する高分子を電解液中に高温溶解したものを冷却する方法は、このような高分子としては、電解液に対してゲルを形成し電池材料として安定

10

20

30

40

50

なものであればどのようなものであってもよい。例えば、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドンなどの環を有するポリマー、；ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチルなどのアクリル誘導体ポリマー、；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマーなどが挙げられる。また、上記の高分子などとの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。これらの高分子の重量平均分子量は通常10000～50000の範囲である。分子量が低いとゲルを形成しにくくなる。分子量が高いと粘度が高くなりすぎて取り扱いが困難となる。

10

#### 【発明の効果】

#### 【0032】

本発明は、非水系電解質に特定の環状酸無水物を含有させると共に、炭酸ガスを溶存させたことにより、SEI被膜のインピーダンスが非常に低くなるため、以下に詳細に述べるように、サイクル特性、急速充電特性及び急速放電特性に優れた非水溶媒系二次電池が得られる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0033】

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

20

#### 【0034】

##### <正極板の作製>

LiCO<sub>2</sub>からなる正極活物質をアセチレンブラック、グラファイト等の炭素系導電剤（例えば5質量%）と、ポリビニリデンフルオライド（PVdF）よりなる結着剤（例えば3質量%）等を、N-メチルピロリドンからなる有機溶剤等に溶解したものを混合して、活物質スラリーあるいは活物質ペーストとする。これらの活物質スラリーあるいは活物質ペーストを、スラリーの場合はダイコーダー、ドクターブレード等を用いて、ペーストの場合はローラコーティング法等により正極芯体（例えば、厚みが20μmのアルミニウム箔あるいはアルミニウムメッシュ）の両面に均一に塗付して活物質層を塗布した正極板を形成する。この後、活物質層を塗布した正極板を乾燥機中に通過させて、スラリーあるいはペースト作成時に必要であった有機溶剤を除去して乾燥させ、乾燥後にこの正極板をロールプレス機により圧延して、厚みが0.17mmの正極板とする。

30

#### 【0035】

##### <負極板の作製>

天然黒鉛よりなる負極活物質、ポリビニリデンフルオライド（PVdF）よりなる結着剤（例えば3質量%）等と、N-メチルピロリドンからなる有機溶剤等に溶解したものを混合して、スラリーあるいはペーストとする。これらのスラリーあるいはペーストを、スラリーの場合はダイコーダー、ドクターブレード等を用いて、ペーストの場合はローラコーティング法等により負極芯体（例えば、厚みが20μmの銅箔）の両面の全面にわたって均一に塗布して、活物質層を塗布した負極板を形成する。この後、活物質層を塗布した負極板を乾燥機中に通過させて、スラリーあるいはペースト作成時に必要であった有機溶剤を除去して乾燥させる。乾燥後、この乾燥負極板をロールプレス機により圧延して、厚みが0.14mmの負極板とする。

40

#### 【0036】

##### <電極体の作製>

上述のようにして作成した正極板と負極板を、有機溶媒との反応性が低く、かつ安価なポリオレフィン系樹脂からなる微多孔膜（例えば厚みが0.025mm）を間に挟んで、かつ、各極板の幅方向の中心線を一致させて重ね合わせる。この後、巻き取り機により捲回し、最外周をテープ止めして実施例及び比較例の渦巻状電極体とする。次いで、上述の

50

ようにして作製した電極体をアルミラミネートにより構成された外装体にそれぞれ挿入し、電極体より延出した正極集電タブ、負極集電タブを外装体と共に溶着する。

【0037】

<電解液の作製>

エチレンカーボネート( E C ) / ジエチレンカーボネート( D E C ) = 30 / 70 の質量比で混合した溶媒中に 1.0 M - L i P F<sub>6</sub> となる割合で溶解させて電解液を作成し、この電解液中に環状酸無水物を添加する場合は、その添加量を電解液質量に対する割合で 1.0 質量%とした。また、炭酸ガスの溶存は、23 に保った 3 L の前記電解液の液底よりバブリング(炭酸ガス分圧: 1.01 × 10<sup>5</sup> Pa; 10 L / min - 30 min) させて行った。

10

【0038】

<電池の作製>

次いで、各種電解液を外装体の開口部より必要量注液した後シールして、実施例及び比較例の全てについて設計容量が 750 mAh のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0039】

なお、用いた環状酸無水物は、

- ( a ) 無水コハク酸
- ( b ) 無水メチルコハク酸
- ( c ) 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物
- ( d ) 無水ノネニルコハク酸
- ( e ) 無水グルタル酸
- ( f ) 無水マレイン酸
- ( g ) 無水ジグリコール酸

20

の 7 種類であり、それぞれについて炭酸ガスを溶存させなかったものを順に比較例 1 ~ 比較例 7 とし、また、それぞれについて炭酸ガスを溶存させたものを順に実施例 1、参考例 1 ~ 5 及び実施例 2 とし、更に、環状酸無水物を添加せずかつ炭酸ガスを溶存させなかつたものを比較例 8 、環状酸無水物を添加せずかつ炭酸ガスを溶存させたものを比較例 9 とした。

【0040】

<充放電条件>

30

上述のようにして作製した実施例 1 及び 2 、参考例 1 ~ 5 、比較例 1 ~ 比較例 9 の非水溶媒系二次電池のそれぞれについて、以下に示した充放電条件下で各種充放電試験を行った。なお、充放電試験時の周囲温度は全て 25 である。

【0041】

<初回放電容量の測定>

まず最初に、各電池について、1 I<sub>t</sub> = 750 mA (1 C) の定電流で充電し、電池電圧が 4.2 V に達した後は 4.2 V の定電圧で 3 時間充電し、その後、1 I<sub>t</sub> の定電流で電池電圧が 2.75 V に達するまで放電を行い、この時の放電容量を初回放電容量として求めた。

40

【0042】

<サイクル特性の測定>

サイクル特性の測定は、初回充放電容量を測定した各電池について、1 I<sub>t</sub> の定電流で電池電圧が 4.2 V に達するまで充電した後に 4.2 V の定電圧で 3 時間充電し、その後、1 I<sub>t</sub> の定電流で電池電圧が 2.75 V に達するまで放電することを 1 サイクルとし、300 サイクルに達するまで繰返して 300 サイクル時の放電容量を求めた。そして、各電池について以下の計算式に基いて容量残存率(%)を求めた。結果を表 1 に示す。

$$\text{容量残存率(%)} = (300 \text{ サイクル時の放電容量} / \text{初回放電容量}) \times 100$$

【0043】

<急速充電持性>

初回充放電容量を測定した各電池について、3 I<sub>t</sub> の定電流で電池電圧が 4.2 V に達

50

するまで充電し、その際の充電容量を C C (定電流: Constant Current) 充電容量として求めた。その後は 4.2 V の定電圧で 3 時間充電し、この時点までに流れた電流値から全充電容量を求め、以下の計算式により急速充電特性としての C C 充電率(%)を求める。結果を表 1 にまとめて示す。

$$C C \text{ 充電率(%)} = (C C \text{ 充電容量} / \text{全充電容量}) \times 100$$

#### 【0044】

<急速放電特性>

初回充放電容量を測定した各電池について、1 I t の定電流で電池電圧が 4.2 V に達するまで充電した後に 4.2 V の定電圧で 3 時間充電した。その後、3 I t の定電流で電池電圧が 2.75 V となるまで放電させてこの時の放電容量を 3 I t 放電容量として求め、別途同様の電池について 0.2 I t の定電流で電池電圧が 2.75 V となるまで放電させてこの時の放電容量を 0.2 I t 放電容量として求め、以下の計算式により急速放電効率を求めた。結果を表 1 にまとめて示す。

$$\text{急速放電効率(%)} = (3 I t \text{ 放電容量} / 0.2 I t \text{ 放電容量}) \times 100$$

#### 【0045】

##### 【表 1】

	環状酸無水物	炭酸ガス溶存	サイクル特性容量残存率(%)	急速充電特性 CC 充電率(%)	急速放電特性放電効率(%)
比較例 1	無水コハク酸	なし	88	56	70
比較例 2	無水メチルコハク酸	なし	86	56	70
比較例 3	5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物	なし	86	52	68
比較例 4	無水ノネニルコハク酸	なし	83	51	66
比較例 5	無水グルタル酸	なし	85	53	65
比較例 6	無水マレイン酸	なし	80	50	60
比較例 7	無水ジグリコール酸	なし	87	57	71
実施例 1	無水コハク酸	あり	91	67	81
参考例 1	無水メチルコハク酸	あり	88	63	77
参考例 2	5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物	あり	88	64	76
参考例 3	無水ノネニルコハク酸	あり	88	62	74
参考例 4	無水グルタル酸	あり	86	66	80
参考例 5	無水マレイン酸	あり	80	60	70
実施例 2	無水ジグリコール酸	あり	90	65	81
比較例 8	なし	なし	75	63	75
比較例 9	なし	あり	77	66	77

10

20

30

#### 【0046】

表 1 の結果から、非水系電解質中に環状酸無水物及び炭酸ガス共に含有していない比較例 8 の非水溶媒系二次電池の結果を基準とすると、以下のことがわかる。

(1) 炭酸ガスのみを含有している比較例 9 の非水溶媒系二次電池は、僅かながらサイクル特性、急速充電特性及び急速放電特性共に比較例 8 の非水溶媒系二次電池よりも優れている。

(2) 環状酸無水物のみを含有し、炭酸ガスを含有していない比較例 1 ~ 7 の非水溶媒系二次電池は、いずれもサイクル特性は比較例 8 の非水系二次電池よりも優れているが、急速充電特性及び急速放電特性は比較例 8 の非水溶媒系二次電池よりも劣っている。

(3) 環状酸無水物及び炭酸ガスの両者を含有している実施例 1、参考例 1 ~ 5 及び実施例 2 の非水溶媒系二次電池は、いずれもサイクル特性は比較例 8 の非水系二次電池よりも優れており、急速充電特性及び急速放電特性はいずれも比較例 8 の非水溶媒系二次電池と同程度の特性となっている。特に環状酸無水物として無水コハク酸又は無水ジグリコール酸を用いた実施例 1 及び 2 の結果は、他の環状酸無水物を用いた参考例 1 ~ 5 の結果よりも、サイクル特性容量残存率、急速充電特性放電効率などが優れている。

#### 【0047】

加えて、実施例 1、参考例 1 ~ 5 及び実施例 2 の非水溶媒系二次電池は、炭酸ガスのみを含有している比較例 9 の非水溶媒系二次電池と比するとサイクル特性は優れており、急速充電特性及び急速放電特性は同程度となっている。また、実施例 1、参考例 1 ~ 5 及び実施例 2 の非水溶媒系二次電池は、それぞれ炭酸ガスを含有していない対応する比較例 1

40

50

～7の非水溶媒系二次電池と比すると、サイクル特性は僅かに向上していることがわかる。

【0048】

以上のことから、本発明においては、環状酸無水物として無水コハク酸又は無水ジグリコール酸、及び炭酸ガスの両者を含有させることで、環状酸無水物のみを添加した従来例のものと比すると、サイクル特性、急速充電特性及び急速放電特性に優れた非水溶媒系二次電池が得られる。

【0049】

また、上記実施例1及び2では全て液状非水系電解液を使用した例のみを示したが、本発明の効果は負極の界面のSEIで生じる現象であるため、電解液の性状により変わるものではないので、前記非水系電解液がゲルされている場合も同様の効果が奏されるることは当業者にとり自明であろう。

---

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