

(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2004-200112

(P2004-200112A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(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 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-369976 (P2002-369976)	(71) 出願人	000004282 日本電池株式会社 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地
(22) 出願日	平成14年12月20日 (2002.12.20)	(74) 代理人	100096840 弁理士 後呂 和男
		(74) 代理人	100097032 弁理士 ▲高▼木 芳之
		(72) 発明者	北野 真也 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 日本電池株式会社内
		Fターム(参考)	5H029 AJ02 AJ04 AK03 AL07 AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14 HJ02 HJ07

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高温放置特性および高率放電特性に優れる非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 遷移金属酸化物を含む正極と、リチウムの吸蔵・放出可能な炭素材料を含む負極と、溶媒および溶質からなる非水電解液とを備える非水電解質二次電池において、溶媒がエチレンカーボネートと、 γ -ブチロラクトンと、炭素数が3以上のアルキル基 (R^1) および炭素数が2以下のアルキル基 (R^2) を有する鎖状炭酸エステルとを含有している。

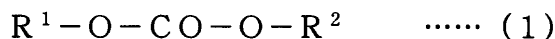
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

遷移金属酸化物を含む正極と、リチウムの吸蔵・放出可能な炭素材料を含む負極と、溶媒および溶質からなる非水電解液とを備える非水電解質二次電池であって、前記溶媒がエチレンカーボネートと、 γ -ブチロラクトンと、下記化学式(1)で表される鎖状炭酸エステル(a)とを含有していることを特徴とする非水電解質二次電池。

【化 1】



10

(但し、式中 R^1 は炭素数が 3 以上のアルキル基、 R^2 は炭素数が 2 以下のアルキル基を表す。)

【請求項 2】

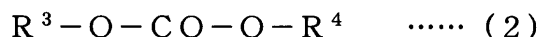
前記鎖状炭酸エステル(a)がメチルプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルペンチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネートより選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記溶媒が、さらに下記化学式(2)で表される鎖状炭酸エステル(b)を含有しており、前記鎖状炭酸エステル(a)と前記鎖状炭酸エステル(b)との比率が 40 : 60 ~ 70 : 30 (体積比)とされていることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

20

【化 2】



(但し、式中 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に選択される炭素数が 2 以下のアルキル基を表す。)

30

【請求項 4】

前記溶媒中のエチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンとの比率が 10 : 90 ~ 60 : 40 (体積比)であり、かつ前記鎖状炭酸エステル(a)および前記鎖状炭酸エステル(b)の合計体積が前記溶媒の総体積に対して 20 ~ 60 体積%とされていることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は非水電解質二次電池に関し、特に非水電解液を改良することにより電池の高温安定性および充放電特性を図ったものに関する。

40

【0002】

【従来の技術】

従来、非水電解質二次電池の非水電解液においては、高誘電率溶媒と低粘度溶媒とを所定の比率で混合して構成される混合溶媒がよく用いられている。具体的には、高誘電率溶媒としては、例えば炭酸エステル系化合物である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等の環状カーボネートの他、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等が、低粘度溶媒としては、例えば同じく炭酸エステル系化合物であるジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネートが広く知られている。

50

【 0 0 0 3 】

【 発明が解決しようとする課題 】

ところで、非水電解質二次電池の負極に炭素材料を使用する場合には、高誘電率溶媒としてエチレンカーボネート（EC）が最も好適であるが、エチレンカーボネートは高温環境下において分解してガスを発生し易く、このため密閉された状態の電池の内圧が上昇して電池のケースに膨れが生じたり、また場合によっては放電容量の低下を招くことがあった。

【 0 0 0 4 】

そこで、高温環境下での熱安定性が高い γ -ブチロラクトンをエチレンカーボネートに混合させたものを高誘電率溶媒として使用することが考えられるが、 γ -ブチロラクトンは、充電時すなわちリチウムイオンのインタカレート時に負極上で分解反応が起こり、その分解生成物によって電池の不可逆容量が増加してサイクル特性が低下するという問題がある。また、 γ -ブチロラクトンは粘度が高いため、高率放電特性が悪化するという問題がある。

10

【 0 0 0 5 】

一方、低粘度溶媒として用いられているジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）は概して沸点が低く、そのため高温環境下で長期間保存したり電池の充放電を繰り返したりすると、鎖状カーボネートの一部が揮発したり分解したりするため、電池のケースに膨れが生じたり、放電容量の低下を招くことがあった。

20

【 0 0 0 6 】

本発明は上記のような事情に基づいて完成されたものであって、高温放置特性および高率放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とするものである。

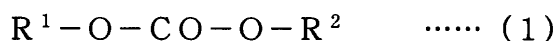
【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段および作用 】

上記の目的を達成するための手段として、請求項 1 の発明は、遷移金属酸化物を含む正極と、リチウムの吸蔵・放出可能な炭素材料を含む負極と、溶媒および溶質からなる非水電解液とを備える非水電解質二次電池であって、前記溶媒がエチレンカーボネートと、 γ -ブチロラクトンと、下記化学式（1）で表される鎖状炭酸エステル（a）とを含有しているところに特徴を有する。

30

【 化 1 】



（但し、式中 R^1 は炭素数が 3 以上のアルキル基、 R^2 は炭素数が 2 以下のアルキル基を表す。）

【 0 0 0 8 】

上述したように、非水電解液の高誘電率溶媒としてエチレンカーボネート（EC）と併せて熱安定性に優れた γ -ブチロラクトンを使用することにより、高温環境下に放置した場合でも電池に膨れ等を生じさせることがない非水電解質二次電池を得ることが可能となる。

40

【 0 0 0 9 】

また、低粘度溶媒として、炭素数が 3 以上のアルキル基（ R^1 ）および炭素数が 2 以下のアルキル基（ R^2 ）を有する鎖状炭酸エステル（本発明の化学式 1 で表される鎖状炭酸エステル（a））を混合させることにより、さらに高温環境下でも電池に膨れ等を生じさせ難く、かつ高率放電特性にも優れた非水電解質二次電池を得ることができる。すなわち、混合させる鎖状炭酸エステルが炭素数が 3 以上のアルキル基（ R^1 ）を有する場合には、高温環境下での分解反応が起こり難くなるから、ガスの発生による電池の膨れ等を防止することが可能となる。また、鎖状炭酸エステルが炭素数が 2 以下のアルキル基（ R^2 ）を

50

有する場合、溶媒の粘度を低下させることができるから、高率放電特性を向上させることができる。このように、鎖状炭酸エステルのアルキル基の炭素数を調整することにより、高温放置特性および高率放電特性の双方に優れる非水電解質二次電池を得ることができる。

【0010】

なお、炭素数が3以上のアルキル基 (R^1) の実際の炭素数は、3~5とすることが好ましい。炭素数が多すぎると、炭素数が2以下のアルキル基 (R^2) を有する鎖状炭酸エステルであっても、溶媒の粘度が高くなって高率放電特性を向上させる効果が小さくなるためである。

【0011】

炭素数が3以上のアルキル基 (R^1) および炭素数が2以下のアルキル基 (R^2) を有する鎖状炭酸エステル (a) としては、具体的には、メチルプロピルカーボネート (MPC)、メチルブチルカーボネート (MBC)、メチルペンチルカーボネート (MPC)、エチルプロピルカーボネート (EPC)、エチルブチルカーボネート (EBC) 等があり、これらは単独で使用しても複数を混合させて使用してもよい (請求項2の発明)。

【0012】

さらに、前記溶媒に炭素数が2以下のアルキル基 (R^3 , R^4) を有する鎖状炭酸エステル (本発明の化学式2で表される鎖状炭酸エステル (b)) を混合させる (請求項3の発明) ことにより、溶媒の粘度をさらに低下させて、高率放電特性を向上させることが可能となる。鎖状炭酸エステル (a) と鎖状炭酸エステル (b) との混合比率は、40:60 ~ 70:30 (体積比) の範囲内とすることが好ましく、この範囲内では高率放電特性に優れ、かつ高温放置時の電池の膨れの少ない非水電解質二次電池を得ることができる。

【0013】

なお、このような鎖状炭酸エステル (b) としては、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC) があり、これらは単独で使用しても複数を混合させて使用してもよい。

【0014】

また、溶媒中のエチレンカーボネートおよびγ-ブチロラクトンの混合比率は10:90 ~ 60:40 (体積比) とし、かつ、鎖状炭酸エステル (a) および鎖状炭酸エステル (b) の合計体積は溶媒の総体積に対して20~60体積%とすることが好ましい (請求項4の発明)。鎖状炭酸エステルの割合が60体積%よりも大きくなると、酸化されやすい鎖状炭酸エステル (b) が多くなるため、高温放置時の膨れが大きくなる。逆に、20体積%よりも小さくなると、溶媒の粘度が高くなり、電解液のイオン伝導度が小さくなるため、高率放電特性が低下する。エチレンカーボネートの割合が10体積%よりも小さいと、負極上に良好な被膜ができなくなるため、初期充放電効率が低下して、かつ放電容量も低下する。逆に、60体積%よりも大きくなると、エチレンカーボネートは高温で分解しやすいため、高温放置時の膨れが大きくなる。

【0015】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。この実施例では、非水電解質二次電池として、携帯電話やノートパソコン等の小型電子機器によく使用されている角型リチウムイオン二次電池 (以下電池という) を例示する。この電池は、正極板と負極板との間にセパレータが挟まれ、そこに電解液が浸透された状態でケース内に密封状態として収容されることで構成されている。なお、電池の大きさは、厚さ7.8mm、幅22.2mm、高さ46.5mmとされている。また、電池の公称容量は550mAhとした。

【0016】

正極板は、リチウムコバルト複合酸化物を活物質として用い、このリチウムコバルト複合酸化物に対して結着剤としてポリフッ化ビニリデンを、導電剤としてアセチレンブラックを重量比87:8:5の割合で混合してペースト状に調整した後、厚さ20μmのアルミニウム箔からなる集電体の両面に均一に塗布し、乾燥後プレスすることで作製されている

10

20

30

40

50

。

【0017】

負極板は、グラファイトを活物質として用い、このグラファイトに対して結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比86：14の割合で混合し、ペースト状に調整したものを厚さ10 μ mの銅箔からなる集電体の両面に均一に塗布し、乾燥後プレスすることで作製されている。

セパレータは、ポリエチレン製のものを使用している。

【0018】

このような構成の電池において、使用する電解液溶媒の組成を種々変化させた電池を作製し、その特性を比較した。なお、以下で述べるすべての電池において、電解液の溶質としては1mol/lのLiBF₄を用いた。

10

【0019】

[実施例1～8および比較例1～8]

まず、実施例1～8および比較例1～8においては、電解液溶媒として、エチレンカーボネート(EC)と γ -ブチロラクトン(GBL)と鎖状炭酸エステルの混合溶媒を使用した場合の、鎖状炭酸エステルの種類の影響を検討した。

【0020】

(実施例1)

電解液溶媒の組成を、EC、GBL、メチルプロピルカーボネート(MPC)の体積比率(%)が20：30：50とした。

20

【0021】

(実施例2)

電解液溶媒の組成を、EC、GBL、メチルブチルカーボネート(MBC)の体積比率(%)が20：30：50とした。

【0022】

(実施例3)

電解液溶媒の組成を、EC、GBL、メチルペンチルカーボネート(MPeC)の体積比率(%)が20：30：50とした。

【0023】

(実施例4)

電解液溶媒の組成を、EC、GBL、エチルプロピルカーボネート(EPC)の体積比率(%)が20：30：50とした。

30

【0024】

(実施例5)

電解液溶媒の組成を、EC、GBL、エチルブチルカーボネート(EB C)の体積比率(%)が20：30：50とした。

【0025】

(実施例6)

電解液溶媒の組成を、EC、GBL、メチルプロピルカーボネート(MPC)、メチルブチルカーボネート(MBC)の体積比率(%)が20：30：30：20とした。

40

【0026】

(実施例7)

電解液溶媒の組成を、EC、GBL、エチルプロピルカーボネート(EPC)、メチルブチルカーボネート(MBC)の体積比率(%)が20：30：30：20とした。

【0027】

(実施例8)

電解液溶媒の組成を、EC、GBL、メチルプロピルカーボネート(MPC)、エチルプロピルカーボネート(EPC)の体積比率(%)が20：30：30：20とした。

【0028】

(比較例1)

50

電解液溶媒の組成を、EC、GBLの体積比率(%)が40:60とした。

【0029】

(比較例2)

電解液溶媒の組成を、EC、メチルプロピルカーボネート(MPC)の体積比率(%)が50:50とした。

【0030】

(比較例3)

電解液溶媒の組成を、GBL、メチルプロピルカーボネート(MPC)の体積比率(%)が50:50とした。

【0031】

(比較例4)

電解液溶媒の組成をメチルプロピルカーボネート(MPC)の体積比率(%)が100とした。

【0032】

(比較例5)

電解液溶媒の組成を、EC、エチルメチルカーボネート(EMC)の体積比率(%)が50:50とした。

【0033】

(比較例6)

電解液溶媒の組成を、EC、ジエチルカーボネート(DEC)の体積比率(%)が50:50とした。

【0034】

(比較例7)

電解液溶媒の組成を、EC、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)の体積比率(%)が50:30:20とした。

【0035】

(比較例8)

電解液溶媒の組成を、GBL、ジエチルカーボネート(DEC)の体積比率(%)が50:50とした。

【0036】

これらの実施例1~8および比較例1~8の電池について、初期放電容量と高率/低率放電容量比を求め、さらに高温放置試験をおこなった。

【0037】

まず、作製した電池を、1サイクル目の充放電として、25°Cにおいて、550mA(1C)定電流で4.2Vまで、さらに4.2V定電圧で、合計3時間充電をおこない、その後、550mA(1C)定電流で2.75Vまで放電し、その時の容量を「初期放電容量」とした。

【0038】

次に、2サイクル目として、25°Cにおいて、550mA(1C)定電流で4.2Vまで、さらに4.2V定電圧で、合計3時間充電をおこない、その後、1100mA(2C)定電流で2.75Vまで放電し、その時の容量を「2C(高率)放電容量」とした。さらに、3サイクル目として、25°Cにおいて、550mA(1C)定電流で4.2Vまで、さらに4.2V定電圧で、合計3時間充電をおこない、その後、110mA(0.2C)定電流で2.75Vまで放電し、その時の容量を「0.2C(低率)放電容量」とした。そして、2C放電容量/0.2C放電容量比を「高率/低率放電容量比」とした。

【0039】

また、高温放置試験は、4サイクル目として、25°Cにおいて、550mA(1C)定電流で4.2Vまで、さらに4.2V定電圧で、合計3時間充電をおこない、電池の厚みを測定した後、この電池を80°C恒温槽中に2日間保存し、保存直後の電池の厚みを測定し、80°C保存時の電池の膨れを求めた。

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 8 および比較例 1 ~ 8 の電池についての試験結果を表 1 にまとめた。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

	初期放電容量 mA h	高率/低率 放電容量比、%	80℃保存時の 電池の膨れ、mm
実施例 1	581	85	0.8
実施例 2	580	82	0.7
実施例 3	582	79	0.5
実施例 4	579	77	0.3
実施例 5	580	75	0.2
実施例 6	581	84	0.8
実施例 7	581	80	0.5
実施例 8	580	82	0.6
比較例 1	570	59	1.0
比較例 2	585	70	5.2
比較例 3	523	61	0.8
比較例 4	充電できず		
比較例 5	582	85	6.5
比較例 6	593	82	6.1
比較例 7	595	84	6.2
比較例 8	530	65	4.2

10

20

【 0 0 4 1 】

表 1 から、電解液溶媒が、エチレンカーボネート (EC) と、 γ -ブチロラクトン (GBL) と、一般式 $R^1 - O - CO - O - R^2$ で表される鎖状炭酸エステル (ただし、 R^1 が炭素数 3 以上のアルキル基、 R^2 が炭素数 2 以下のアルキル基である) とからなる実施例 1 ~ 8 の電池においては、初期放電容量は約 580 mA h、高率/低率放電容量比は 75% 以上、80℃ 保存後の電池の膨れは 0.8 mm 以下と、いずれも優れた特性を示したのに対し、電解液溶媒が上記条件を満たさない比較例 1 ~ 8 の電池においては、初期放電容量、高率/低率放電容量比および 80℃ 保存後の電池の膨れのいずれかの特性が著しく低下していることがわかった。

30

【 0 0 4 2 】

[実施例 9 ~ 20 および比較例 9]

つぎに、実施例 9 ~ 20 および比較例 9 においては、電解液溶媒として、エチレンカーボネート (EC) と γ -ブチロラクトン (GBL) と鎖状炭酸エステルの混合溶媒を使用した場合で、鎖状炭酸エステルとしてつぎの (a) と (b) の 2 種類を用いた場合の、(a) と (b) の混合比の影響を検討した。

40

(a) : 一般式 $R^1 - O - CO - O - R^2$ で表され、 R^1 が炭素数 3 以上のアルキル基、 R^2 が炭素数 2 以下のアルキル基である鎖状炭酸エステル。

(b) : 一般式 $R^3 - O - CO - O - R^4$ で表され、 R^3 および R^4 は共に炭素数 2 以下のアルキル基である鎖状炭酸エステル。

【 0 0 4 3 】

実施例 9 ~ 20 においては、すべての場合、電解液溶媒の組成を EC 20 体積%、GBL 30 体積%とし、残りの 50 体積%を 2 種類の鎖状炭酸エステルとした。

【 0 0 4 4 】

(実施例 9)

電解液溶媒の鎖状炭酸エステルの組成を、(a) メチルプロピルカーボネート (MPC) 10 体積%、(b) エチルメチルカーボネート (EMC) 40 体積%とした。すなわち、鎖状炭酸エステルの割合、(a) : (b) は 20 : 80 とした。

50

【0045】

(実施例10)

電解液溶媒の鎖状炭酸エステルの組成を、(a)メチルプロピルカーボネート(MPC)15体積%、(b)エチルメチルカーボネート(EMC)35体積%とした。すなわち、鎖状炭酸エステルの割合、(a):(b)は30:70とした。

【0046】

(実施例11)

電解液溶媒の鎖状炭酸エステルの組成を、(a)メチルプロピルカーボネート(MPC)20体積%、(b)エチルメチルカーボネート(EMC)30体積%とした。すなわち、鎖状炭酸エステルの割合、(a):(b)は40:60とした。

10

【0047】

(実施例12)

電解液溶媒の鎖状炭酸エステルの組成を、(a)メチルプロピルカーボネート(MPC)30体積%、(b)エチルメチルカーボネート(EMC)20体積%とした。すなわち、鎖状炭酸エステルの割合、(a):(b)は60:40とした。

【0048】

(実施例13)

電解液溶媒の鎖状炭酸エステルの組成を、(a)メチルプロピルカーボネート(MPC)35体積%、(b)エチルメチルカーボネート(EMC)15体積%とした。すなわち、鎖状炭酸エステルの割合、(a):(b)は70:30とした。

20

【0049】

(実施例14)

電解液溶媒の鎖状炭酸エステルの組成を、(a)メチルプロピルカーボネート(MPC)40体積%、(b)エチルメチルカーボネート(EMC)10体積%とした。すなわち、鎖状炭酸エステルの割合、(a):(b)は80:20とした。

【0050】

(実施例15)

電解液溶媒の鎖状炭酸エステルの組成を、(a)エチルプロピルカーボネート(EP C)30体積%、(b)エチルメチルカーボネート(EMC)20体積%とした。すなわち、鎖状炭酸エステルの割合、(a):(b)は60:40とした。

30

【0051】

(実施例16)

電解液溶媒の鎖状炭酸エステルの組成を、(a)メチルブチルカーボネート(MBC)30体積%、(b)エチルメチルカーボネート(EMC)20体積%とした。すなわち、鎖状炭酸エステルの割合、(a):(b)は60:40とした。

【0052】

(実施例17)

電解液溶媒の鎖状炭酸エステルの組成を、(a)エチルブチルカーボネート(EB C)30体積%、(b)エチルメチルカーボネート(EMC)20体積%とした。すなわち、鎖状炭酸エステルの割合、(a):(b)は60:40とした。

40

【0053】

(実施例18)

電解液溶媒の鎖状炭酸エステルの組成を、(a)メチルペンチルカーボネート(MPe C)30体積%、(b)エチルメチルカーボネート(EMC)20体積%とした。すなわち、鎖状炭酸エステルの割合、(a):(b)は60:40とした。

【0054】

(実施例19)

電解液溶媒の鎖状炭酸エステルの組成を、(a)メチルプロピルカーボネート(MPC)30体積%、(b)ジメチルカーボネート(DMC)20体積%とした。すなわち、鎖状炭酸エステルの割合、(a):(b)は60:40とした。

50

【0055】

(実施例20)

電解液溶媒の鎖状炭酸エステルの組成を、(a)メチルプロピルカーボネート(MPC)30体積%、(b)ジエチルカーボネート(DEC)20体積%とした。すなわち、鎖状炭酸エステルの割合、(a):(b)は60:40とした。

【0056】

(比較例9)

電解液溶媒の組成を、EC、GBL、エチルメチルカーボネート(EMC)の体積比率(%)が20:30:50とした。すなわち、鎖状炭酸エステルの割合、(a):(b)は0:100とした。

【0057】

これらの実施例9~20および比較例9の電池について、実施例1と同様の条件で、初期放電容量と高率/低率放電容量比を求め、さらに高温放置試験をおこなった。

実施例9~20および比較例9の電池についての試験結果を表2にまとめた。なお、表2には、比較のため、実施例1のデータも示した。

【0058】

【表2】

	初期放電容量 mAh	高率/低率 放電容量比、%	80℃保存時の 電池の膨れ、mm
比較例9	583	95	5.3
実施例9	583	94	3.2
実施例10	582	92	2.5
実施例11	580	91	1.5
実施例12	582	91	1.2
実施例13	582	90	1.1
実施例14	582	86	0.9
実施例1	581	85	0.8
実施例15	580	86	1.1
実施例16	581	84	0.9
実施例17	581	82	0.7
実施例18	580	80	0.5
実施例19	582	95	2.0
実施例20	583	90	1.1

【0059】

上記評価結果からわかるように、EC、GBL、鎖状炭酸エステル(a)、鎖状炭酸エステル(b)から構成された実施例9~20の電池は、いずれも良好な初期充放電効率、高率/低率放電容量比が得られ、電池の膨れも小さかった。その中でも、同種の鎖状炭酸エステル(a)および(b)の混合割合を変化させた実施例9~14の電池を比較してみると、鎖状炭酸エステル(a)の体積割合が40%よりも少ない実施例9、実施例10では、80℃保存後の電池の膨れが大きくなる傾向があった。また、鎖状炭酸エステル(a)の体積割合が70%より多い実施例14および実施例1では、70%より少ない他のものと比較して高率/低率放電容量比が若干低下する傾向があった。このことから、鎖状炭酸エステル(a):鎖状炭酸エステル(b)の体積比率は、40:60~70:30の範囲内とすることが特に好ましいことがわかる。また、鎖状炭酸エステルの比率(a):(b)を60:40とし、鎖状炭酸エステル(a)や(b)の種類を変えた実施例15~20では、諸特性がバランスよく優れていた。

【0060】

[実施例21~25および比較例10、11]

さらに、実施例 2 1 ~ 2 5 および比較例 1 0、1 1 においては、電解液溶媒として、エチレンカーボネート (E C) と γ -ブチロラクトン (G B L) と鎖状炭酸エステルの混合溶媒を使用した場合で、E C と G B L の混合比の影響を検討した。実施例 2 1 ~ 2 5 および比較例 1 0、1 1 においては、全ての場合、鎖状炭酸エステル (a) としてはメチルプロピルカーボネート (M P C)、(b) としてはエチルメチルカーボネート (E M C) 用い、電解液溶媒の組成を M P C 3 0 体積%、E M C 2 0 体積%とし、残りの 5 0 体積%を E C と G B L とした。すなわち、鎖状炭酸エステルの割合、(a) : (b) は 6 0 : 4 0 (体積比) とした。

【 0 0 6 1 】

(実施例 2 1)

電解液溶媒の組成を、E C と G B L の体積比率 (%) が 4 : 4 5 とした。すなわち、E C と G B L の割合は 1 0 : 9 0 とした。

10

【 0 0 6 2 】

(実施例 2 2)

電解液溶媒の組成を、E C と G B L の体積比率 (%) が 1 0 : 4 0 とした。すなわち、E C と G B L の割合は 2 0 : 8 0 とした。

【 0 0 6 3 】

(実施例 2 3)

電解液溶媒の組成を、E C と G B L の体積比率 (%) が 3 0 : 2 0 とした。すなわち、E C と G B L の割合は 6 0 : 4 0 とした。

20

【 0 0 6 4 】

(実施例 2 4)

電解液溶媒の組成を、E C と G B L の体積比率 (%) が 3 5 : 1 5 とした。すなわち、E C と G B L の割合は 7 0 : 3 0 とした。

【 0 0 6 5 】

(実施例 2 5)

電解液溶媒の組成を、E C と G B L の体積比率 (%) が 4 0 : 1 0 とした。すなわち、E C と G B L の割合は 8 0 : 2 0 とした。

【 0 0 6 6 】

(比較例 1 0)

電解液溶媒の組成を、E C と G B L の体積比率 (%) が 0 : 5 0 とした。すなわち、E C と G B L の割合は 0 : 1 0 0 とした。

30

【 0 0 6 7 】

(比較例 1 1)

電解液溶媒の組成を、E C と G B L の体積比率 (%) が 5 0 : 0 とした。すなわち、E C と G B L の割合は 1 0 0 : 0 とした。

【 0 0 6 8 】

これらの実施例 2 1 ~ 2 5 および比較例 1 0、1 1 の電池について、実施例 1 と同様の条件で、初期放電容量と高率 / 低率放電容量比を求め、さらに高温放置試験をおこなった。実施例 2 1 ~ 2 5 および比較例 1 0、1 1 の電池についての試験結果を表 3 にまとめた。なお、表 3 には、比較のため、実施例 1 2 のデータも示した。

40

【 0 0 6 9 】

【 表 3 】

	初期放電容量 mA h	高率/低率 放電容量比、%	80℃保存時の 電池の膨れ、mm
比較例10	523	65	1.5
実施例21	579	92	0.5
実施例22	580	92	0.7
実施例12	581	93	1.2
実施例23	582	93	1.8
実施例24	585	92	2.8
実施例25	588	89	3.5
比較例11	590	82	5.8

10

【0070】

上記評価結果からわかるように、実施例のものはいずれも良好であるが、特に溶媒中のEC:GBLが10:90~60:40(体積比)の範囲内である実施例21~23、実施例12のものは、諸特性がバランスよく優れていた。これに対し、ECを含まない比較例10のものは、初期放電容量が低く、高率/低率放電容量比も大きく低下した。また、溶媒中のECの割合が多い実施例24,25や、GBLを含まない比較例11では、高温放置後の電池の膨れが大きくなる傾向があった。

【0071】

20

[実施例26~31および比較例12]

また、実施例27~32および比較例12においては、電解液溶媒として、エチレンカーボネート(EC)と、γ-ブチロラクトン(GBL)と、鎖状炭酸エステル(a)としてのメチルプロピルカーボネート(MPC)と、鎖状炭酸エステル(b)としてのエチルメチルカーボネート(EMC)とを用い、これらの混合組成を変えて、環状炭酸エステル(EC+GBL)と鎖状炭酸エステル(MPC+EMC)の混合割合の影響を検討した。なお、すべての場合、鎖状炭酸エステルの割合、(a):(b)は60:40(体積比)とした。

【0072】

30

(実施例26)

電解液溶媒の組成を、ECとGBLとMPCとEMCの体積比率(%)が36:54:6:4とした。すなわち、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの混合割合は90:10とした。

【0073】

(実施例27)

電解液溶媒の組成を、ECとGBLとMPCとEMCの体積比率(%)が32:48:12:8とした。すなわち、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの混合割合は80:20とした。

【0074】

40

(実施例28)

電解液溶媒の組成を、ECとGBLとMPCとEMCの体積比率(%)が24:36:24:16とした。すなわち、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの混合割合は60:40とした。

【0075】

(実施例29)

電解液溶媒の組成を、ECとGBLとMPCとEMCの体積比率(%)が16:24:36:24とした。すなわち、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの混合割合は40:60とした。

【0076】

(実施例30)

50

電解液溶媒の組成を、ECとGBLとMPCとEMCの体積比率(%)が12:18:42:28とした。すなわち、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの混合割合は30:70とした。

【0077】

(実施例31)

電解液溶媒の組成を、ECとGBLとMPCとEMCの体積比率(%)が8:12:48:32とした。すなわち、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの混合割合は20:80とした。

【0078】

(比較例12)

電解液溶媒の組成を、MPCとEMCの体積比率(%)が60:40とした。すなわち、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの混合割合は0:100とした。

【0079】

これらの実施例26~31および比較例12の電池について、実施例1と同様の条件で、初期放電容量と高率/低率放電容量比を求め、さらに高温放置試験をおこなった。

実施例26~31および比較例12の電池についての試験結果を表4にまとめた。なお、表4には、比較のため、実施例23および比較例1のデータも示した。

【0080】

【表4】

	初期放電容量 mAh	高率/低率 放電容量比、%	80℃保存時の 電池の膨れ、mm
比較例1	570	59	1.0
実施例26	576	72	1.1
実施例27	579	82	1.3
実施例28	581	86	1.6
実施例23	581	93	1.8
実施例29	582	94	2.0
実施例30	580	95	2.8
実施例31	580	97	3.6
比較例12	放電できず		

【0081】

上記評価結果からわかるように、実施例26~31のものは比較例のものより優れているが、特に鎖状炭酸エステルの割合が全溶媒に対して20~60%(体積比)の範囲内である実施例27~29および実施例23のものは、諸特性がバランスよく優れていた。これに対し、鎖状炭酸エステルの割合が20%より低い実施例26では、高率/低率放電容量比が低下する傾向があった。また、鎖状炭酸エステルの割合が60%より多い実施例30、31では、高温放置後の電池の膨れが大きくなる傾向があった。

【0082】

なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、例えば、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物を使用する代わりにリチウムニッケル複合酸化物やリチウムマンガン複合酸化物等を使用してもよく、さら要旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することができる。

【0083】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明による電解液を用いることにより、高温放置特性および高率放電特性の双方に優れる非水電解液二次電池を得ることができた。また、鎖状炭酸エステルは融点が比較的低いいため、低温時の電池特性が損われることもない。