

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480014609.9

[51] Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 2/02 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100514740C

[22] 申请日 2004.5.28

[21] 申请号 200480014609.9

[30] 优先权

[32] 2003.5.29 [33] JP [31] 153049/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/007765 2004.5.28

[87] 国际公布 WO2004/107493 日 2004.12.9

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.28

[73] 专利权人 TDK 株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 小川和也 佐野笃史 饭岛刚
丸山哲

[56] 参考文献

CN1277468A 2000.12.20

CN1398013A 2003.2.19

JP2003-77534A 2003.3.14

WO02/01665A1 2002.1.3

审查员 朱 科

[74] 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳

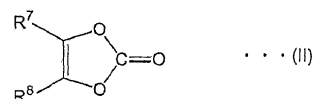
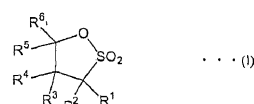
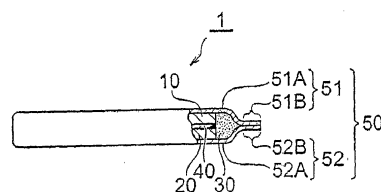
权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 4 页

[54] 发明名称

非水电解质溶液和锂离子二次电池

[57] 摘要

锂离子二次电池(1)的非水电解质溶液的非水溶剂中,含有碳酸丙烯酯(PC)、以式(I)表示的第一化合物、以及以式(II)表示的第二化合物,非水溶剂中的PC含有率为10体积%以上,第一化合物的含有率(X)[质量%]和第二化合物的含有率(Y)[质量%],同时满足以式(1)和(2)所表示的条件 $2 \leq (X + Y) \leq 8 \cdots (1)$ 、 $0.01 \leq (Y/X) \leq 0.30 \cdots (2)$ 。式(I)中的 $R^1 \sim R^6$ 表示氢原子和碳原子数为1~3的烃基中的任一种,式(II)中的 R^7 和 R^8 表示氢原子和碳原子数为1~3的烃基中的任一种。



1. 一种非水电解质溶液，含有非水溶剂和可溶解在所述非水溶剂中的锂盐，其特征在于：

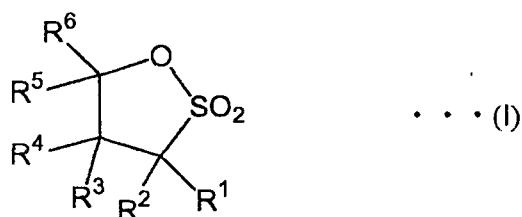
在所述非水溶剂中，含有碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、链状碳酸酯、如下述一般式（I）表示的第一化合物、以及如下述一般式（II）表示的第二化合物，

所述非水溶剂中，所述碳酸丙烯酯的含有率为 10~60 体积%，所述碳酸乙烯酯的含有率为 1~20 体积%，所述链状碳酸酯的含有率为 30~85 体积%，且

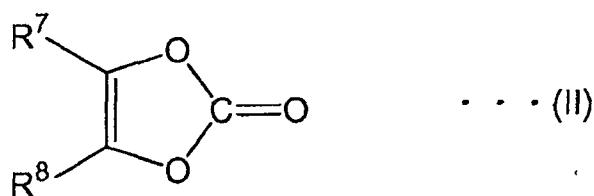
所述第一化合物的含有率 X[质量%]和所述第二化合物的含有率 Y[质量%]同时满足如下述式（1）和（2）表示的条件，

$$2 \leq (X+Y) \leq 8 \quad \cdots (1)$$

$$0.01 \leq (Y/X) \leq 0.30 \quad \cdots (2)$$



式（I）中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 以及 R^6 各自可相同也可不同，表示氢原子和碳原子数为 1~3 的烃基中的任一种，



式（II）中， R^7 和 R^8 各自可相同也可不同，表示氢原子和碳原子数为 1~6 的烃基中的任一种。

2. 如权利要求 1 所述的非水电解质溶液，其特征在于：所述第一化合物中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 以及 R^6 为氢原子。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的非水电解质溶液，其特征在于：所述

第二化合物中的 R^7 和 R^8 为氢原子。

4. 一种锂离子二次电池，至少具有：

阳极；

阴极；

配置在所述阳极与所述阴极之间的绝缘性隔离器；

含有锂盐的非水电解质溶液；

以密闭状态容纳所述阳极、所述阴极、所述隔离器以及所述非水电解质溶液的盒体，

其中，所述非水电解质溶液是如权利要求 1～3 任一项所述的非水电解质溶液。

5. 如权利要求 4 所述的锂离子二次电池，其特征在于：

所述盒体由具有可挠性的膜所形成。

6. 如权利要求 5 所述的锂离子二次电池，其特征在于：

所述膜是至少含有与所述非水电解质溶液接触的合成树脂制的最内部层、和配置在所述最内部层的外侧的金属层的复合包装膜。

7. 如权利要求 4～6 任一项所述的锂离子二次电池，其特征在于：
所述阳极和所述阴极分别呈板状形状，且分别含有电子传导性的多孔体作为构成材料，

所述隔离器呈板状形状，且含有绝缘性多孔体，

所述非水电解质溶液的至少一部分包含在所述阳极、所述阴极以及所述隔离器的内部。

8. 如权利要求 4 所述的锂离子二次电池，其特征在于：

在所述阳极中含有阳极活性物质，所述阳极活性物质为碳材料。

9. 如权利要求 8 所述的锂离子二次电池，其特征在于：

所述碳材料含有石墨。

非水电解质溶液和锂离子二次电池

技术领域

本发明涉及一种非水电解质溶液和锂离子二次电池。

背景技术

近年来，电子机器、特别是携带用电子机器的发展尤为显著，伴随与此，期望开发具有高能量密度的电池。作为该种电池，锂离子二次电池因能量密度极高等理由而作为便携式机器的电源得以广泛使用。锂离子二次电池主要由阴极、阳极、隔离器以及非水电解质溶液构成，为进一步提高各电池特性，进行有各种讨论。

例如，作为非水电解质溶液的非水溶剂，优选熔点较低，导电率较高，电位窗（电化学窗）较广，且溶解电解质时即使在低温下也能获得较高离子传导性的非水溶剂，考虑到该观点，优选使用碳酸丙烯酯。然而，在具有使用高结晶化的石墨等碳材料作为构成材料的负极（阳极）的情况下，特别是在充电时存在有进行阴极{在放电时作为负极发挥功能的电极}的碳酸丙烯酯分解的问题。

进行碳酸丙烯酯分解时，会产生气体，伴随这个而引起负极的碳材料剥离或分解等，产生使用中电容下降或充放电循环特性等电池特性逐渐下降的问题。另外，进行碳酸丙烯酯的分解时，分解生成物堆积在负极，考虑到该观点也可认为使用中上述电池特性的下降是逐渐下降。

此处，提出有一种电池，在至少使用碳酸丙烯酯作为非水溶剂的成分的非水电解质溶液中，通过添加 1,3-丙烷磺内酯、或 1,4-丁烷磺内酯，意图抑制上述碳酸丙烯酯的分解反应的进行（例如，参照日本专利特开 2000-3724 号公报以及日本专利特开 2000-3725 号公报）。

另外，提出有一种电池，在使用碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯以及碳酸二乙酯的混合溶剂的非水电解质溶液中，再添加 1,3-丙烷磺内酯，可防止在碳酸丙烯酯的负极表面上的电分解（例如参照日本专利特开平 11-339850 号公报）。

还有，提出有一种电池，在至少使用碳酸丙烯酯作为非水溶剂的成分的非水电解质溶液中，通过添加碳酸亚乙烯酯，意图抑制上述碳酸丙烯酯的分解反应的进行（例如，参照日本专利特开平 11-67266 号公报和日本专利特开 2000-58125 号公报）。

还有，提出有一种电池，在至少使用碳酸丙烯酯作为非水溶剂的成分的非水电解质溶液中，通过添加 1,3-丙烷磺内酯和碳酸亚乙烯酯，意图抑制上述碳酸丙烯酯的分解反应的进行（例如，参照日本专利特开 2001-43895 号公报）。

发明内容

然而，本发明者们发现上述日本专利特开 2000-3724 号公报、日本专利特开 2000-3725 号公报以及日本专利特开平 11-339850 号公报所记载的现有的锂离子二次电池，在具有使用石墨化度较高的碳材料作为构成材料的负极的情况下，虽能够形成碳酸丙烯酯的分解抑制膜，但该膜的化学稳定性不充分，无法充分获得充放电循环特性。

还有，本发明者们发现在上述日本专利特开平 11-67266 号公报和日本专利特开 2000-58125 号公报所记载的现有的锂离子二次电池中，在具有使用石墨化度较高的碳材料作为构成材料的负极的情况下，因能够形成化学稳定性较强的碳酸丙烯酯的分解抑制膜，所以提高充放电循环特性，但无法充分获得高速率的放电特性。

另外，本发明者们发现该电池充电时的阴极（放电时的负极）的还原生成物即使在充电时的阳极（放电时的正极）中被氧化，也会产生气体，不能充分抑制特别是在高温（40～100℃）中保存或发电的情况下的气体产生。特别在由膜形成盒体的情况下，有时在电池使用中或保存中产生盒体膨胀，进而盒体的密封部破裂产生液体泄漏，不能得到充分的可靠性。

另外，本发明者们发现上述日本专利特开 2001-43895 号公报所记载的现有的锂离子二次电池即使在具有使用石墨化度较高的碳材料作为构成材料的负极的情况下，也能够抑制气体产生等，得到抑制碳酸丙烯酯分解反应的进行的效果，但存在有以下问题。即，该电池的情况，不能充分得到充放电循环特性。

本发明鉴于具有上述现有技术的课题，其目的在于提供一种非水电解质溶液以及含有该非水电解质溶液的高性能的锂离子二次电池，该非水电解质溶液可容易且确实构成一种锂离子二次电池，其可分别得到优良的初期发电效率、高速率放电特性以及充放电循环特性，而且即使在 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的范围内保存或发电的情况下，也可得到优良的可靠性。

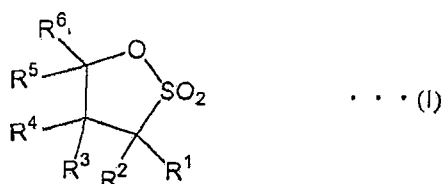
本发明者们为达到上述目的，反复进行深入研究，结果发现在至少使用碳酸丙烯酯作为非水溶剂的成分的非水电解质溶液中，在添加 1,3-丙烷磺内酯（以下根据需要称为“PS”）和碳酸亚乙烯酯（以下根据需要称为“VC”）的情况下，通过 PS 和 VC 各自分解，在负极表面所生成的保护膜的化学稳定性较大地依存于非水电解质溶液中的 PS 和 VC 的各自含有量，以及 PS 添加量与 VC 添加量的比值。

并且，本发明者们发现为达到上述目的，以满足以下所示的条件的方式调节非水电解质溶液的非水溶剂的成分组成极其有效，并达到本发明。

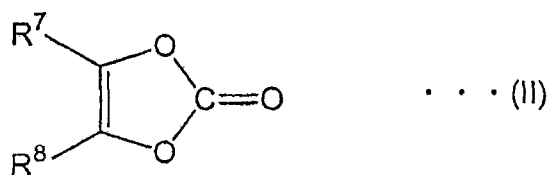
即，本发明提供一种含有非水溶剂和可溶解于非水溶剂的锂盐的非水电解质溶液，其特征在于，在非水溶剂中含有碳酸丙烯酯、和下述一般式（I）表示的第一化合物、以及下述一般式（II）表示的第二化合物，非水溶剂中的碳酸丙烯酯的含有率为 10 体积%以上，且第一化合物含有率 $X[\text{质量}\%]$ 、和第二化合物含有率 $Y[\text{质量}\%]$ ，同时满足下述式（1）和（2）表示的条件。

$$2 \leq (X+Y) \leq 8 \quad \cdots (1)$$

$$0.01 \leq (Y/X) \leq 0.30 \quad \cdots (2)$$



[式（I）中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 以及 R^6 各自可相同也可不同，且表示氢原子和碳原子数为 1~3 的烃基中的任一种]。



[式(II)中, R^7 和 R^8 各自可相同也可不同, 且表示氢原子和碳原子数为 1~6 的烃基中的任一种]。

本发明的非水电解质溶液因使用含有同时满足上述各条件的成分构成的非水溶剂, 所以可在作为锂离子二次电池的电解质而使用的情况下, 得到以下效果。即, 容易且确实构成一种锂离子二次电池, 该电池可得到优良的初期发电效率、高速率放电特性、低温放电特性以及充放电循环特性, 然而, 即使在 $40\sim 100^\circ\text{C}$ 的范围内保存或发电的情况下, 也可得到优良可靠性。

关于所得到该效果的详细机理尚未明确阐明, 然而本发明者们认为得到上述效果的理由是在使用具有同时满足上述各条件的成分构成的非水溶剂的情况下, 也伴随充放电, 对于负极表面反复进行的充放电反应, 形成有具有优良化学稳定性的保护膜的缘故。

通过满足式(1)的条件, 特别可提高初期发电效率、高速率放电特性以及低温 ($-20\sim +25^\circ\text{C}$) 下的放电特性。另外, 通过满足(2)的条件, 特别可提高充放电循环特性, 可在 $40\sim 100^\circ\text{C}$ 的范围内保存或发电的情况下, 充分抑制盒体内部的气体产生。并且, 通过同时满足式(1)的条件和(2)的条件, 不会降低上述全部特性, 而是得到先前所述的本发明效果。

此处, 在本发明中, 所谓“第一化合物含有率 X[质量%]”并不是非水溶剂中的第一化合物的含有率, 而是将最终所得到的非水电解质溶液的总质量作为基准的含有率。又, 第二化合物含有率 Y[质量%]也并不是非水溶剂中的第一化合物的含有率, 而是将最终所得到的非水电解质溶液的总质量作为基准的含有率。

进而, 碳酸丙烯酯(以下根据需要称为“PC”)的含有率不足 10 体积%时, 在低温 ($-20\sim +25^\circ\text{C}$) 下不能得到充分的充放电特性。又, ($X+Y$) 的值不足 2 质量%时, 则对于负极表面进行的充放电反应, 不能充分形成化学稳定的保护膜, 无法得到本发明的效果。进而, ($X+Y$)

的值大于 8 质量%时, 不能得到高速率放电特性、以及在低温 ($-20\sim+25^{\circ}\text{C}$) 下不能得到充分的充放电特性。又, (Y/X) 的值不足 0.01 时, 不能得到充分的充放电循环特性。进而, (Y/X) 的值大于 0.30 时, 也不能得到充分的充放电循环特性。

在本发明中, 考虑到更加确实得到先前所述的本发明效果的观点, 式 (1) 和 (2) 中的 X 和 Y 优选满足下述式 (3) 和 (4)。

$$0 < X \leq 7 \quad \cdots (3)$$

$$0 < Y \leq 1.5 \quad \cdots (4)$$

又, 在本发明中, 考虑到更加确实得到先前所述的本发明效果的观点, 非水溶剂中的碳酸丙烯酯含有率优选 $10\sim60$ 体积%。PC 含有率大于 60 体积%时, 则 PC 分解反应较易进行的倾向变大。

进而, 在本发明中, 考虑到更加确实得到先前所述的本发明效果的观点, 在非水溶剂中还含有碳酸乙烯酯, 该碳酸乙烯酯含有率优选 $1\sim20$ 体积%。在还含有碳酸乙烯酯 (以下根据需要称为“EC”) 的情况下, EC 含有率不足 1 体积%时, PC 的分解反应较易进行的倾向变大。又, EC 含有率超出 20 体积%, 在低温 ($-20\sim+25^{\circ}\text{C}$) 下不能得到充分的充放电特性的倾向变大。

进而, 在本发明中, 考虑到更加确实得到先前所述的本发明效果的观点, 在非水溶剂中还含有链状碳酸酯, 该链状碳酸酯含有率优选 $30\sim85$ 体积%。在还含有链状碳酸酯的情况下, 链状碳酸酯含有率不足 30 体积%时, 则不能得到充分的高速率放电特性的倾向变大。又, 该情况下, 在低温 ($-20\sim+25^{\circ}\text{C}$) 下不能得到充分的充放电特性的倾向变大。进而, 链状碳酸酯含有率大于 85 体积%时, 则不能得到充分的放电电容的倾向变大。此处, 考虑到更加确实得到本发明效果的观点, 链状碳酸酯优选碳酸二乙酯 (以下根据需要称为“DEC”) 及/或碳酸甲基乙基酯 (以下根据需要称为“EMC”)。

进而, 在本发明中, 考虑到更加确实得到先前所述的本发明效果的观点, 第一化合物中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 以及 R^6 优选氢原子。即, 第一化合物优选 1,3-丙烷磺内酯。

进而, 在本发明中, 考虑到更加确实得到先前所述的本发明效果的观点, 第二化合物中的 R^7 和 R^8 优选氢原子。即, 第二化合物优选碳

酸亚乙烯酯。

本发明的非水电解质溶液的特征也可为由凝胶化剂成为凝胶状。由此，可构成所谓的锂离子聚合物二次电池。

又，本发明提供一种锂离子二次电池，该电池至少具有阳极、阴极、配置在阳极与阴极之间的绝缘性隔离器、含有锂盐的非水电解质溶液、以及以密闭状态下容纳阳极、阴极、隔离器以及非水电解质溶液的盒体，其特征在于，非水电解质溶液是先前所述的本发明的非水电解质溶液中任一种的非水电解质溶液。

本发明的锂离子二次电池通过设为含有先前所述的本发明的非水电解质溶液的构成，分别得到优良的初期发电效率、高速率放电特性以及充放电循环特性，而且，即使在 40~100℃ 的范围内保存或发电的情况下，也能得到优良可靠性。

此处，在本发明中，作为阳极和阴极的电极是成为可逆性进行锂离子（或金属锂）作为氧化还原种参与的电子移动反应的反应场。另外，所谓“可逆性进行电子移动反应”是在作为应该搭载的机器的电源或辅助电源所要求的电池寿命的范围内，可逆性进行上述电子移动反应。

并且，在阳极中作为构成材料所包含的阳极活性物质和在阴极中作为构成材料所包含的阴极活性物质表示为有助于上述电子移动反应的物质。阳极活性物质和阴极活性物质也可具有可吸蓄和释放锂离子，或可脱离和插入（intercalation：嵌入）锂离子的构造的碳材料或者金属氧化物。又，作为阳极活性物质及/或阴极活性物质，也可单独或与其它活性物质一同使用能够可逆性进行如导电性聚合物的锂离子和该锂离子的抗衡阴离子（counter anion）（例如 ClO_4^- ）的掺杂以及脱掺杂的物质而构成。

另外，为方便说明，在本说明书中，所谓“阳极活性物质”的“阳极”是以电池放电时的极性为基准的物质（负极活性物质），所谓“阴极活性物质”的“阴极”是以电池放电时的极性为基准的物质（正极活性物质）。关于阳极活性物质和阴极活性物质的具体例示，如后所述。

上述本发明的锂离子二次电池中，上述盒体由具有可挠性的膜（以下称为“膜”）形成，另外优选至少使用相互对向的一对膜而形成，该

膜优选至少含有与非水电解质溶液接触的合成树脂制的最内部层、和配置在最内部层的上方即对于最内部层的外侧的金属层的复合包装膜。

如此，由复合包装膜形成箱体时，能够将锂离子二次电池自身的形状设为薄膜状。因此，可容易提高原来的体积能量密度，并且也容易提高锂离子二次电池的应该设置的设置空间的每单位体积的能量密度（以下，称为“以应该设置的空间体积为基准的体积能量密度”）。

另外，锂离子二次电池的所谓“体积能量密度”原来是以总输出能量对于由锂离子二次电池的电极和隔离器构成的有助于发电的部分（后述的“素域”）的总体积或包含容器的总体积的比例而定义的。对此，所谓“以应该设置的空间体积为基准的体积能量密度”是指锂离子二次电池的总输出能量对于依据锂离子二次电池的最大长度、最大宽度、最大厚度而求出的外观体积的比例。实际上，将锂离子二次电池搭载在小型电子机器时，提高上述原来的体积能量密度，并且提高以应该设置的空间体积为基准的体积能量密度，在充分减小静空间（dead space）的状态下，有效利用小型电子机器内的有限空间，考虑到以上观点则变得较为重要。

又，在本发明中，箱体是除由上述复合包装膜形成的以外，也可作为金属罐外装体等金属制的箱体。由此，可适用于对于箱体要求高于复合包装膜的机械强度的情况等用途。

又，优选在上述本发明的锂离子二次电池中，阳极和阴极分别呈板状的形状，且分别包含电子传导性多孔体作为构成材料，隔离器呈板状的形状，且包含绝缘性多孔体，非水电解质溶液至少其一部分含有在阳极、阴极以及隔离器的内部中。通过采用相关构成，进一步提高以应该设置的空间体积为基准的体积能量密度。另外，所谓上述“板状”的状态也包含平板状、弯折板状的状态。

附图说明：

图1是表示本发明的锂离子二次电池的优选一实施方式的正面图。

图2是自阳极表面的法线方向观看图1所示的锂离子二次电池内部时的展开图。

图3是沿图1的X1-X1线切断图1所示的锂离子二次电池时的模式截面图。

图4是沿图1的X2-X2线切断图1所示的锂离子二次电池时的主要部分的模式截面图。

图5是图1所示的锂离子二次电池的部分截面侧面图。

图6是表示构成图1所示的锂离子二次电池的盒体的膜的基本构成一例的模式截面图。

图7是表示构成图1所示的锂离子二次电池的盒体的膜的基本构成其它一例的模式截面图。

图8是表示图1所示的锂离子二次电池的阳极的基本构成一例的模式截面图。

图9是表示图1所示的锂离子二次电池的阴极的基本构成一例的模式截面图。

具体实施方式

以下，参照附图对本发明的锂离子二次电池的优选实施方式进行详细说明。另外，根据以下说明，相同或相当部分标记同一符号，省略重复的说明。

图1是表示本发明的锂离子二次电池的优选一实施方式的正面图。又，图2是自阳极10表面的法线方向观看图1所示的锂离子二次电池内部时的展开图。图3是沿图1的X1-X1线切断图1所示的锂离子二次电池时的模式截面图。图4是沿图1的X2-X2线切断图1所示的锂离子二次电池时的主要部分的模式截面图。又，图5是图1所示的锂离子二次电池的部分截面侧视图，图5所示的部分截面表示沿图1的Y-Y线切断时的主要部分。

如图1～图5所示，锂离子二次电池1主要包含相互对向的板状阳极10和板状阴极20；在阳极10与阴极20之间，邻接于阳极10和阴极20两者而配置的板状隔离器40；非水电解质溶液30；在密闭状态下容纳这些的箱体50；一端部电连接在阳极10且另一端部突出在箱体50的外部的阳极用引线12；以及一端部电连接在阴极20且另一端部突出在箱体50的外部的阴极用引线22。此处，“阳极”10和“阴极”

20 为方便说明，以锂离子二次电池 1 放电时的极性为基准而决定的。因此，在充电时，“阳极 10”成为“阴极”，“阴极 20”成为“阳极”。

并且，为达成先前所述的本发明目的，锂离子二次电池 1 具有如下说明的构成。

以下根据图 1～图 9 详细说明本实施方式的各构成要素。

箱体 50 是使用相互对向的一对膜（第一膜 51 和第二膜 52）而形成。此处，如图 2 所示，连接本实施方式中的第一膜 51 和第二膜 52。即，本实施方式中的箱体 50 是通过使用接着剂或者进行热封，将包含一张复合包装膜的矩形状膜在如图 2 所示的折线 X3-X3 上弯折，重叠矩形状膜的对向的 1 组边缘部（图中第一膜 51 的边缘部 51B 和第二膜 52 的边缘部 52B）而形成。

并且，第一膜 51 和第二膜 52 分别表示以如上所述的方式弯折 1 张矩形状的膜 53 时具有可相互对向的面的该膜的部分。

如上所述，第一膜 51 和第二膜 52 是以如上所述的方式弯折 1 张矩形状膜 53 时而得到，故而没有必要在折线 X3-X3 部分设置用以接合第一膜 51 和第二膜 52 的边缘部。因此，可进一步减少箱体 50 中的密封部。其结果为，可进一步提高以锂离子二次电池 1 的应该设置的空间体积为基准的体积能量密度。

并且，本实施方式的情况如图 1 和图 2 所示，连接在阳极 10 的阳极用引线 12 和阴极用引线 22 的各自一端，以自接合有上述第一膜 51 的边缘部 51B 和第二膜的边缘部 52B 的密封部突出在外部的的方式配置。

又，构成第一膜 51 和第二膜 52 的膜如先前所述，是具有可挠性的膜。为了膜重量较轻而易于薄膜化，可将锂离子二次电池自身的形状设为薄膜状。因此，可易于提高锂离子二次电池 1 原来的体积能量密度，并且也可易于提高以锂离子二次电池 1 的应该设置的空间体积为基准的体积能量密度。

该第一膜 51 和第二膜 52 如果是具有可挠性的膜，则无特别限定，考虑到确保盒体的充分机械性强度和轻量性，并且可有效防止自箱体 50 外部向箱体 50 内部侵入水分或空气、以及自箱体 50 内部向箱体 50 外部逸散电解质成分的观点，优选至少含有接触在非水电解质溶液 30 的合成树脂制的最内部层，和配置在最内部层一方的面侧，即相对于

最内部层为外侧的金属层的“复合包装膜”。

作为可使用第一膜 51 和第二膜 52 的复合包装膜可列举有例如图 6 和图 7 所示的构成的复合包装膜。图 6 所示的复合包装膜 53，在其内面 F53 中含有与非水电解质溶液接触的合成树脂制的最内部层 50a，和配置在最内部层 50a 另一方的面（外侧面）上的金属层 50c。又，图 7 所示的复合包装膜 54 具有在与如图 6 所示的复合包装膜 53 中的金属层 50c 的外侧面，即对于金属层 50c 为最内部层 50a 的相反侧，进而配置有合成树脂制的最外部层 50b 的构成。

作为第一膜 51 和第二膜 52 可使用的复合包装膜若为含有以上述最内部层为代表的合成树脂层 1 层以上，以及具备金属箔等的金属层 2 层以上的复合包装材料，则无特别限定，但考虑到更加确实得到与上述同样的效果的观点，如图 7 所示的复合包装膜 54 更加优选由含有最内部层 50a，配置在离最内部层 50a 最远的盒体 50 的外表面侧的合成树脂制的最外部层 50b，以及配置在最内部层 50a 与最外部层 50b 之间的至少一层金属层 50c 的 3 层以上的层而构成。

最内部层 50a 是具有可挠性的层，其构成材料可发现有上述可挠性，且若为对于所使用的非水电解质溶液 30 具有化学稳定性（未产生化学反应、溶解、膨润的特性），以及对于氧和水（空气中的水分）具有化学稳定性的合成树脂，则无特别限定，优选进而对于氧、水（空气中的水分）以及非水电解质溶液 30 的成分具有透过性较低的特性的材料。例如，可列举有工程塑料，以及聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯酸变形物、聚丙烯酸变形物、聚乙烯离子交联聚合物、聚丙烯离子交联聚合物等热可塑性树脂等。

另外，所谓“工程塑料”是指如可使用于机械部件、电气部件、住宅用材料等的具有优良力学特性和耐热性、耐久性的塑料，例如可列举有聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚氧四亚甲基氧基对苯二酰基（聚对苯二甲酸丁二酯）、聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰亚胺、聚苯硫醚（Polyphenylene Sulfide）等。

又，如图 7 所示的复合包装膜 54 除最内部层 50a 以外，在又设置如最外部层 50b 等的合成树脂制层的情况下，该合成树脂制层也可使用与上述最内部层 50a 同样的构成材料。

作为金属层 50c, 优选由对于氧、水(空气中的水分)以及非水电解质溶液具有耐腐蚀性的金属材料所形成的层。例如, 作为金属层 50c, 也可使用包含铝、铝合金、钛、铬等的金属箔。

又, 在盒体 50 中的全部边缘部 51B 和 52B 的密封方法并无特别限定, 自生产性的观点考虑, 优选热封法。

其次, 就阳极 10 和阴极 20 进行说明。图 8 是表示图 1 所示的锂离子二次电池的阳极基本构成一例的模式截面图。图 9 是表示图 1 所示的锂离子二次电池的阴极基本构成一例的模式截面图。

如图 8 所示, 阳极 10 包括集电体 16、以及形成在该集电体 16 上的阳极活性物质含有层 18。又, 如图 9 所示, 阴极 20 包括集电体 26、以及形成在该集电体 26 上的阴极活性物质含有层 28。

集电体 16 和集电体 26 若为向阳极活性物质含有层 18 和阴极活性物质含有层 28 可充分进行电荷移动的良好导体, 则无特别限定, 可使用众所周知的用于锂离子二次电池的集电体。例如, 作为集电体 16 和集电体 26, 可列举有铝、铜等金属箔。

又, 阳极 10 的阳极活性物质含有层 18 主要由阳极活性物质、导电助剂以及粘合剂构成。

阳极活性物质若能够可逆性进行锂离子的吸蓄和释放、锂离子的脱离和插入(嵌入)、或锂离子与该锂离子的抗衡阴离子(例如 ClO_4^-)的掺杂和脱掺杂, 则无特别限定, 可使用众所周知的阳极活性物质。作为如此的活性物质可列举有天然石墨, 人造石墨, 中间相沥青炭微球, 中间相沥青炭纤维(MCF), 焦炭类, 玻璃状碳, 有机化合物烧成体等碳材料, Al、Si、Sn 等可与锂化合的金属, 以 SiO_2 、 SnO_2 等氧化物为主体的非晶质化合物以及钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)。

其中, 优选碳材料, 更优选碳材料的层间距离 d_{002} 为 $0.335\sim 0.338$ nm 且碳材料的微晶大小 L_{c002} 为 $30\sim 120$ nm 的。作为满足如此条件的碳材料, 可列举有人造石墨、MCF(中间相沥青炭纤维)等。另外, 上述层间距离 d_{002} 以及微晶大小 L_{c002} 可由 X 线衍射法求得。

特别是使用碳材料作为阳极活性物质 18 的情况下, 在溶剂中使用碳酸丙烯酯时, 碳酸丙烯酯的分解量较多, 但由将非水电解质溶液 30 设为本发明的构成, 可充分抑制碳酸丙烯酯的分解。

导电助剂无特别限定，可使用众所周知的导电助剂。作为如此的导电助剂可列举有例如碳黑类，碳材料，铜、镍、不锈钢、铁等金属微粉，碳材料和金属微粉的混合物，以及如 ITO 般的导电性氧化物。

粘合剂若为可粘合上述阳极活性物质粒子与导电助剂粒子的则无特别限定。作为如此的粘合剂，例如可列举聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚体（FEP）、四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚体（PFA）、乙烯-四氟乙烯共聚体（ETFE）、聚氯三氟乙烯（PCTFE）、乙烯-氯三氟乙烯共聚体（ECTFE）、聚氟乙烯（PVF）等氟树脂以及苯乙烯-丁二烯橡胶（SBR）等。又，该粘合剂不仅粘合上述阳极活性物质粒子与导电助剂粒子，而且也有助于粘合箔（集电体 16）。

又，优选在阳极活性物质含有层 18 中，含有电子传导性的多孔体，作为电子传导性的多孔体，可列举有由活化处理例如原料碳（例如由将石油类重质油的流动接触分解装置的底部油或减压蒸馏装置的残油作为原料油的延迟焦化所制造的石油焦炭等）所得到的碳材料（例如活性碳）。

又，阴极 20 的阴极活性物质含有层 28 与阳极活性物质含有层 18 同样，主要由阴极活性物质、导电助剂以及粘合剂构成。

阴极活性物质若能够可逆性进行锂离子的吸蓄和释放、锂离子的脱离和插入（嵌入）、或锂离子与该锂离子的抗衡阴离子（例如 ClO_4^- ）的掺杂以及脱掺杂，则无特别限定，可使用众所周知的电极活性物质。作为如此的阴极活性物质，例如可列举有钴酸锂（ LiCoO_2 ）、镍酸锂（ LiNiO_2 ）、锂酸锰尖晶石（ LiMn_2O_4 ）以及以一般式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ （ $x+y+z=1$ ）表示的复合金属氧化物、锂钒化合物（ LiV_2O_5 ）、橄榄石型 LiMPO_4 （其中 M 表示 Co、Ni、Mn 或 Fe）、钛酸锂（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）等复合金属氧化物。

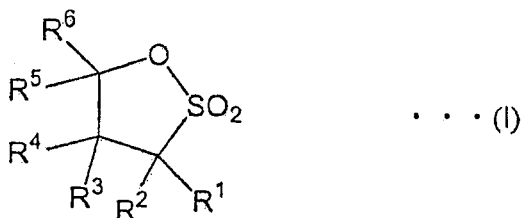
进而，除在阴极活性物质含有层 28 中包含的阴极活性物质以外的各构成要素可使用与构成阳极活性物质含有层 18 的物质同样的物质。又，在该阴极活性物质含有层 28 中包含的粘合剂，也不仅粘合上述阴极活性物质粒子与导电助剂粒子，而且也有助于粘合箔（集电体 26）。又，在阴极活性物质含有层 28 中，也优选含有电子传导性的多孔体。

又, 阴极 20 的集电体 28 电连接在包含例如铝的阴极用引线 22 的一端, 阴极用引线 22 的另一端延伸至箱体 50 的外部。另一方面, 阳极 10 的集电体 18 也电连接在包含例如铜或镍的阳极用引线 12 的一端, 阳极用引线 12 的另一端延伸至箱体 50 的外部。

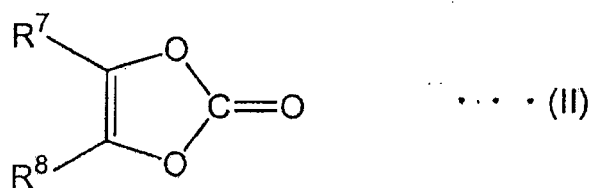
配置在阳极 10 与阴极 20 之间的隔离器 40 若由绝缘性的多孔体形成, 则无特别限定, 可使用众所周知的用于锂离子二次电池的隔离器。至于隔离器 40, 例如作为绝缘性的多孔体, 可列举有包含聚乙烯、聚丙烯或聚烯烃的膜的叠层体或上述树脂的混合物延伸膜, 或者包含选自纤维素、聚酯以及聚丙烯的至少 1 种构成材料的纤维无纺布。

非水电解质溶液 30 填充在箱体 50 的内部空间, 其一部分包含在阳极 10、阴极 20 以及隔离器 40 的内部。作为非水电解质溶液 30, 可使用将锂盐溶解在有机溶剂中的物质。作为锂盐, 例如可使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 等盐。另外, 这些盐可单独使用 1 种, 也可 2 种以上并用。又, 非水电解质溶液 30 也由添加凝胶聚合物等凝胶化剂而制成凝胶状。

又, 非水溶剂(有机溶剂)至少包含 PC、以下述一般式 (I) 表示的第一化合物、以及以下述一般式 (II) 表示的第二化合物, 优选再添加 EC 和链状碳酸酯(优选 DEC)。进而, 非水溶剂中的碳酸丙烯酯含有率为 10 体积%以上, 优选调节为 10~60 体积%。又, 在添加有 EC 时, EC 含有率优选调节为 1~20 体积%。在添加有链状碳酸酯(优选 DEC) 时, 链状碳酸酯含有率优选调节为 30~85 体积%。



式 (I) 中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 以及 R^6 各自可相同也可不同且表示氢原子以及碳原子数为 1~3 的烃基中的任一种。又, 作为以上述一般式 (I) 表示的化合物, 特别优选 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 以及 R^6 全部为氢原子, 即为 1,3-丙烷磺内酯。



式 (II) 中, R^7 和 R^8 各自可相同也可不同且表示氢原子和碳原子数为 1~6 的烃基中的任一种。又, 作为以上述一般式 (II) 表示的化合物, 特别优选 R^7 和 R^8 全部为氢原子, 即为碳酸亚乙烯酯。

并且, 第一化合物的含有率 X [质量%] 和第二化合物的含有率 Y [质量%] 以同时满足以下述式 (1) 和 (2) 表示的条件的方式进行调节。

$$2 \leq (\text{X} + \text{Y}) \leq 8 \quad \cdots (1)$$

$$0.01 \leq (\text{Y}/\text{X}) \leq 0.30 \quad \cdots (2)$$

进而, 如图 1 和图 2 所示, 阳极用引线 12 中, 在接触于由第一膜 51 的边缘部 51B 和第二膜 52 的边缘部 52B 构成的密封部的部分, 覆盖有用以防止阳极用引线 12 与构成各膜的复合包装膜中的金属层 50c 相接触的绝缘体 14。进而, 阴极用引线 22 中, 在接触于由第一膜 51 的边缘部 51B 和第二膜 52 的边缘部 52B 构成的密封部的部分, 覆盖有用以防止阴极用引线 22 与构成各膜的复合包装膜中的金属层 50c 相接触的绝缘体 24。

这些绝缘体 14 和绝缘体 24 的构成无特别限定, 例如也可分别由合成树脂形成。另外, 若可充分防止复合包装膜中的金属层 50c 分别对于阳极用引线 12 和阴极用引线 22 的相接触, 则也可不配置有这些绝缘体 14 和绝缘体 24 的构成。

根据上述锂离子二次电池 1, 即使阳极 10 中包含的阳极活性物质含有层 18 由包含石墨的碳材料构成时, 也可分别得到优良的初期发电效率、高速率放电特性以及充放电循环特性。然而, 根据锂离子二次电池 1, 即使在 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 的范围内保存或发电时, 也可充分抑制气体的产生。因此, 特别是盒体 50 由膜形成的情况下, 可充分防止电池 1 使用中或保存中盒体 50 的膨胀或自盒体 50 的密封部产生液体泄漏。由此, 根据锂离子二次电池 1, 可得到优良的可靠性。

其次, 就上述盒体 50 和锂离子二次电池 1 的制成方法进行说明。

素域 60 (阳极 10、隔离器 40 以及阴极 20 为以此顺序顺次叠层的

叠层体)的制造方法并无特别限定,可使用用于众所周知的锂离子二次电池的制造的公知的方法。

在制作阳极 10 和阴极 20 时,首先,混合上述各构成成分,在可溶解粘合剂的溶剂中使之分散,制成电极形成用涂布液(浆料等)。作为溶剂,若为可溶解粘合剂且可分散导电助剂的,则无特别限定,例如可使用 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺。

其次,通过在集电体 16 和 26 的表面上分别涂布、干燥、轧制上述电极形成用涂布液,在集电体 16 和 26 上分别形成活性物质含有层 18、28。如此,完成阳极 10 和阴极 20 的制作。此处,在集电体 16 和 26 的表面涂布电极形成用涂布液时的方法无特别限定,依据集电体 16 和 26 的材质和形状等适当决定即可。作为如此的涂布方法,例如,可列举有金属掩模印刷法、静电涂装法、浸渍涂层法、喷雾涂层法、滚筒涂层法、涂胶刀法、凹版印刷涂层法、丝网印刷法等。

其次,分别对于已制成的阳极 10 和阴极 20,分别电连接阳极用引线 12 和阴极用引线 22。并且,在阳极 10 与阴极 20 之间的隔离器 40 以接触的状态(非粘接状态)配置。如此完成素域 60。

其次,就箱体 50 的制成方法的一例进行说明。首先,在由先前所述的复合包装膜构成第一膜和第二膜时,其复合包装膜是使用干式叠层法、湿式叠层法、热熔叠层法、挤出叠层法等已知制法而制成。

该情况下,首先准备成为构成例如复合包装膜的合成树脂制层的膜、由铝等构成的金属箔。金属箔可通过轧制加工例如金属材料而准备。

其次,优选以成为如先前所述的复数层构成的方式,通过粘接剂在成为合成树脂制层的膜上,贴金属箔等制成复合包装膜(多层膜)。并且,将复合包装膜切断成规定大小,准备 1 张矩形状膜。在该膜处,连结有第一膜 51 和第二膜 52。

其次,如先前参照图 2 所说明,弯折 1 张膜 53,例如使用密封机以规定加热条件,将第一膜 51 的边缘部 51B 和第二膜 52 的边缘部 52B 热封为所期望的密封宽度,得到密封部。此时,为确保用于将素域 60 导入至箱体 50 中的开口部,预先设置一部分未进行热封的部分。由此,得到具有开口部的状态的箱体 50。

并且,在具有开口部的状态的箱体 50 内部,插入电连接阳极用引线 12 和阴极用引线 22 的素域 60。并且,注入非水电解质溶液 30。其次,在将阳极用引线 12、阴极用引线 22 的一部分分别插入至箱体 50 内的状态下,使用密封机,密封箱体 50 的开口部,箱体 50 内在密闭状态下容纳阳极 10、阴极 20、隔离器 40 以及非水电解质溶液 30。如此,完成箱体 50 和锂离子二次电池 1 的制作。另外,本发明的锂离子二次电池不限定在如此的形状,也可为圆筒形等形状。又,根据上述实施方式,在锂离子二次电池 1 中的箱体 50 是通过弯折 1 张复合包装膜 53 且密封边缘部 51B 和边缘部 52B 而形成,但箱体 50 也可通过对向配置 2 张复合包装膜且密封这些边缘部而形成。

以下,列举实施例和对照例就本发明进行更加详细的说明,但本发明并非限于这些实施例。

通过以下所示的顺序,制成具有与图 1 所示的锂离子二次电池 1 同样构成的实施例 1~实施例 18、对照例 1~对照例 13 的锂离子二次电池。

(实施例 1) 首先,制成阳极。在阳极的制成中,首先,混合人造石墨(90 质量份)作为阳极活性物质,混合碳黑(2 质量份)作为导电助剂,混合聚偏氟乙烯(PVDF)(8 质量份)作为粘合剂,在溶剂 N-甲基-吡咯烷酮(NMP)中分散,得到浆料。通过涂胶刀法将所得到的浆料涂布在集电体的电解铜箔上,以 110℃使其干燥。干燥后进行轧制,得到阳极。

其次,制成阴极。在阴极的制成中,首先,混合 $\text{LiNi}_{(x=1/3)}\text{Co}_{(y=1/3)}\text{Mn}_{(z=1/3)}\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)(90 质量份)作为正极活性物质,混合碳黑(6 质量份)作为导电助剂,混合 PVDF(4 质量份)作为粘合剂,在 NMP 中分散,得到浆料。将所得到的浆料涂布在集电体的铝箔上使其干燥,进行轧制,得到阴极。

其次,调制非水电解质溶液。将碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)以及碳酸二乙酯(DEC)以体积比 2:1:7 混合的物质作为溶剂,在该溶剂中添加 LiPF_6 作为溶质。另外,以其浓度成为 1.5 mol/dm^3 的方式添加 LiPF_6 。进而,以对于最终所得到的溶液的总质量为 5 质量%的方式添加 1,3-丙烷磺内酯(PS),且通过以对于最终所得到的溶液总质量为

0.5 质量%的方式添加碳酸亚乙烯酯 (VC)，得到非水电解质溶液。

其次，在得到的阳极与阴极之间夹着由聚乙烯所构成的隔离器而叠层，得到叠层体（素域）。将所得到的叠层体放入具有开口的铝叠层包装，在该铝叠层包装中，自开口注入非水电解质溶液后，真空密封形成开口的边缘部，制成锂离子二次电池（长度：115 mm、宽度：87 mm、厚度：3 mm）。另外，在铝叠层包装的膜中，使用由以如下顺序依次叠层与非水电解质溶液接触的合成树脂制的最内部层（由改性聚丙烯构成的层）、由铝箔构成的金属层、由聚酰胺构成的层的叠层体构成的复合包装膜。并且，重叠 2 张该复合包装膜，热封其边缘部，制成铝叠层包装。

（实施例 2~17 和对照例 1~13）除使用于非水电解质溶液溶剂的 PC、EC 以及 DEC 的体积比、以及 PS 和 VC 的添加量如表 1 和表 2 所示产生变化以外，其余与实施例 1 相同，制成实施例 2~17 和对照例 1~13 的锂离子二次电池。

（实施例 18）除使用于非水电解质溶液溶剂的 PC、EC、DEC 以及 EMC 的体积比、以及 PS 和 VC 的添加量如表 1 所示设定以外，其余与实施例 1 相同，制成实施例 18 的锂离子二次电池。

表 1

	PC:EC:DEC 或 PC:EC:DEC:EMC (体积比)	X (PS) /质量%	Y (VC) /质量%	(X+Y) /质量%	(Y/X)
实施例1	2:1:7	5.0	0.5	5.5	0.100
实施例2	2:1:7	5.0	0.1	5.1	0.020
实施例3	2:1:7	5.0	0.2	5.2	0.040
实施例4	2:1:7	5.0	1.0	6.0	0.200
实施例5	2:1:7	2.0	0.2	2.2	0.100
实施例6	2:1:7	2.0	0.5	2.5	0.250
实施例7	2:1:7	3.0	0.3	3.3	0.100
实施例8	2:1:7	3.0	0.5	3.5	0.167
实施例9	2:1:7	4.0	1.0	5.0	0.250
实施例10	2:1:7	6.0	0.6	6.6	0.100
实施例11	2:1:7	6.0	1.5	7.5	0.250
实施例12	2:1:7	7.0	0.7	7.7	0.100
实施例18	2:1:4:3	5.0	0.5	5.5	0.100
对照例1	2:1:7	5.0	0.0	5.0	0.000
对照例2	2:1:7	5.0	2.0	7.0	0.400

对照例3	2:1:7	1.0	0.1	1.1	0.100
对照例4	2:1:7	3.0	3.0	6.0	1.000
对照例5	2:1:7	3.0	1.0	4.0	0.333
对照例6	2:1:7	7.0	0.05	7.05	0.007
对照例7	2:1:7	7.0	1.5	8.5	0.214
对照例8	2:1:7	8.0	0.8	8.8	0.100
对照例9	2:1:7	0.0	5.0	5.0	—
对照例10	2:1:7	0.2	5.0	5.2	25.00
对照例11	2:1:7	0.5	5.0	5.5	10.00
对照例12	2:1:7	1.0	5.0	6.0	5.000
对照例13	2:1:7	0.3	3.0	3.3	10.000

表 2

	PC:EC:DEC (体积比)	X (PS) /质量%	Y (VC) /质量%	(X+Y) /质量%	(Y/X)
实施例1	20:10:70	5.0	0.5	5.5	0.100
实施例13	10:5:85	5.0	0.5	5.5	0.100
实施例14	10:10:80	5.0	0.5	5.5	0.100
实施例15	10:20:70	5.0	0.5	5.5	0.100
实施例16	27:3:70	5.0	0.5	5.5	0.100
实施例17	60:10:30	5.0	0.5	5.5	0.100

对于实施例 1～实施例 18 以及对照例 1～13 的各电池，进行以下的特性评价试验，评价各电池。另外，将以下的特性评价试验示于表 3.1、表 3.2 以及表 4 中。

（初期充放电特性评价试验） 锂离子二次电池制成后，以 25℃ 进行初次充电，其后即刻进行放电。通过此时充电电容与放电电容的比率评价初期充放电特性。另外，以 0.2C（500 mA）充电直至 4.2 V 为止进行定电流定电压充电，以 0.2C 放电直至 2.5 V 为止进行定电流放电。将所得到的结果示于表 3.1、表 3.2 以及表 4 中。在表 3.1、表 3.2 以及表 4 中，将初期充放电特性的结果为 80% 以上的电池评价为初期充放电特性非常实用的电池。

（高速率放电特性评价试验） 由以 25℃、2C（5000 mA）进行定电流放电时的放电电容（ A_{2C} ）与以 0.5C（1250 mA）进行定电流放电时的放电电容（ $A_{0.5C}$ ）的比率，评价高速率放电特性。将所得到的结果示于表 3.1、表 3.2 以及表 4 中。在表 3.1、表 3.2 以及表 4 中，将高速率放电特性的结果为 50% 以上的电池评价为高速率放电特性非常实

用的电池。

（低温放电特性评价试验）以 25℃、1C（2500 mA）进行定电流定电压充电直至 4.2 V 为止后，以 -20℃保持 3 小时，进行断开 2.5 V 的 1C 放电，以 -20℃放电电容（ $A_{-20^{\circ}\text{C}}$ ）与 25℃放电电容（ $A_{25^{\circ}\text{C}}$ ）的比率评价低温放电特性（ $A_{-20^{\circ}\text{C}}/A_{25^{\circ}\text{C}}$ ）。将所得到的结果示于表 3.1、表 3.2 以及表 4 中。在表 3.1、表 3.2 以及表 4 中，将低温特性（ $A_{-20^{\circ}\text{C}}/A_{25^{\circ}\text{C}}$ ）为 15%以上的电池评价为低温特性非常实用的电池。

（充放电循环特性评价试验）制成锂离子二次电池后，在 25℃下测定重复 300 次充放电后的放电电容 A2。通过进行初次充放电后的放电电容 A1 与 A2 的比率 $\{100 \times (A2/A1)\}[\%]$ ，评价充放电循环特性。另外，以 1C（2500 mA）充电直至 4.2 V 为止进行定电流定电压充电，以 1C 放电直至 2.5 V 为止进行定电流放电。将所得到的结果示于表 3.1、表 3.2 以及表 4 中。在表 3.1、表 3.2 以及表 4 中，将充放电循环特性的结果为 80%以上的电池评价为充放电循环特性非常实用的电池。

（可靠性）又，以 25℃、1C（2500 mA）进行定电流定电压充电直至锂离子二次电池为 4.2 V 为止后，在 90℃下放置 4 小时，比较放置前与放置后的厚度（90℃保存时的膨胀）。将所得到的结果示于表 3.1 和表 3.2 中。另外，在表 3.1、表 3.2 以及表 4 中，记入“可靠性”栏中的数据是将放置后的厚度（ F_2 ）对于各电池放置前的厚度（ F_1 ）的增加量（ $F_2 - F_1$ ）作为相对值 $\{100 \times (F_2 - F_1) / F_1\}(\%)$ 而表示的。在表 3.1 和表 3.2 中，将结果为不足 5%的电池评价为可靠性非常实用的电池。

表 3.1

	初期 充放电 特性 /%	高速率 放电特性 ($A_{2C}/A_{0.5C}$) /%	低温 充放电特性 ($A_{-20^{\circ}\text{C}}/A_{25^{\circ}\text{C}}$) /%	充放电 循环 特性 /%	可靠性 /%
实施例1	87.9	62.8	25.7	87.9	0.1
实施例2	87.6	60.9	26.0	81.6	0.4
实施例3	87.9	61.1	24.9	86.3	1.0
实施例4	87.9	57.8	22.5	81.0	1.7
实施例5	84.2	62.7	26.3	80.4	1.4
实施例6	86.3	62.4	27.1	82.9	1.1
实施例7	88.1	62.8	27.9	88.5	0.3
实施例8	88.1	59.9	28.6	90.3	0.9

实施例9	87.9	58.3	23.1	80.8	1.4
实施例10	88.2	56.2	21.1	85.9	0.8
实施例11	87.7	51.8	17.8	80.4	1.1
实施例12	88.0	51.4	17.6	82.6	0.7
实施例18	87.5	67.6	30.1	86.4	1.2

表 3.2

	初期 充放电 特性 /%	高速率 放电特性 ($A_{2C}/A_{0.5C}$) /%	低温 充放电特性 ($A_{-20^{\circ}C}/A_{25^{\circ}C}$) /%	充放电 循环 特性 /%	可靠性 /%
对照例1	87.6	60.7	26.3	75.4	1.0
对照例2	88.1	53.3	19.6	78.9	1.5
对照例3	67.8	63.1	27.6	38.1	20.4
对照例4	88.7	57.7	21.4	68.3	1.4
对照例5	87.2	61.4	26.9	79.0	0.6
对照例6	87.7	53.8	20.0	76.2	0.9
对照例7	88.3	46.3	12.3	79.8	1.9
对照例8	87.6	48.1	13.1	81.7	1.2
对照例9	82.5	55.7	22.0	91.5	11.8
对照例10	86.5	55.9	23.6	48.4	6.1
对照例11	87.1	61.1	22.8	46.8	2.6
对照例12	86.6	61.2	20.3	53.2	0.2
对照例13	85.8	63.4	24.7	55.3	2.1

表 4

	初期 充放电 特性 /%	高速率 放电特性 ($A_{2C}/A_{0.5C}$) /%	低温 充放电特性 ($A_{-20^{\circ}C}/A_{25^{\circ}C}$) /%	可靠性 /%
实施例1	87.9	62.8	25.7	0.1
实施例13	87.1	63.8	27.6	4.1
实施例14	87.4	66.2	28.3	2.8
实施例15	88.2	58.3	19.3	0.6
实施例16	86.9	64.1	28.8	2.6
实施例17	81.2	59.7	16.2	0.1

产业上的可利用性

如以上说明，根据本发明，可分别得到优良的初期发电效率、高速率放电特性以及充放电循环特性，并且，即使在 40~100℃ 的范围内保存或发电时，也能够提供可容易且确实构成为可得到优良可靠性的锂离子二次电池的非水电解质溶液。

另外，根据本发明，可分别得到优良的初期发电效率、高速率放电特性以及充放电循环特性，并且，即使在 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的范围内保存或发电时，也能够提供可得到优良可靠性的高性能的锂离子二次电池。

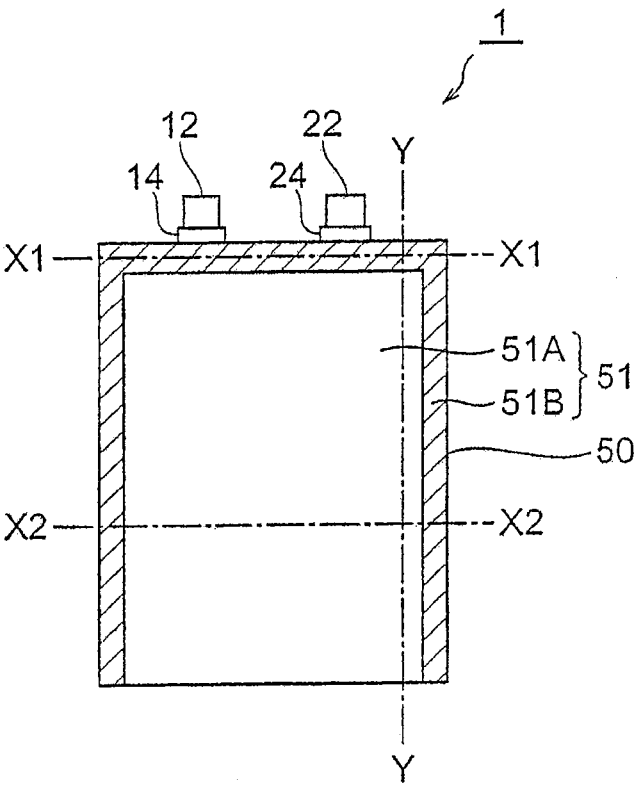


图1

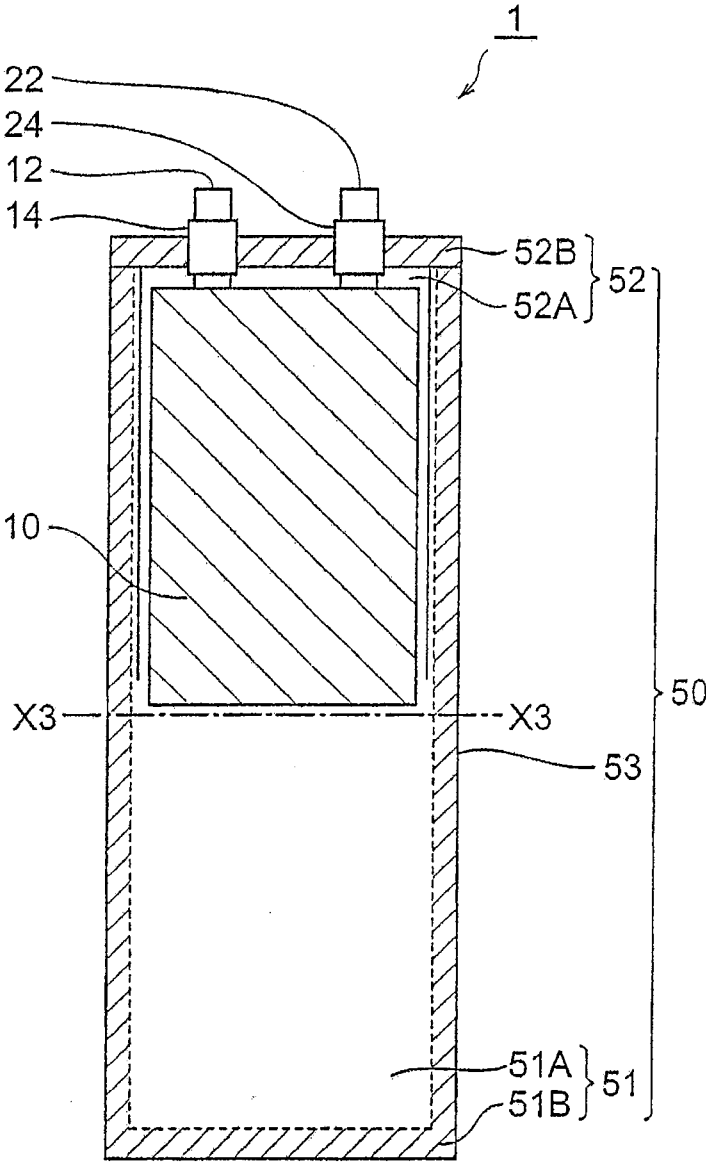


图2

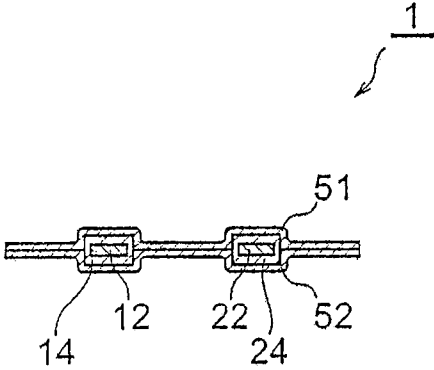


图3

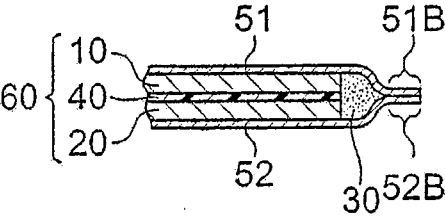


图4

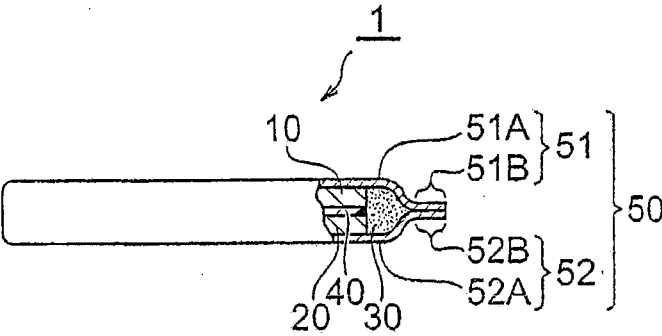


图5

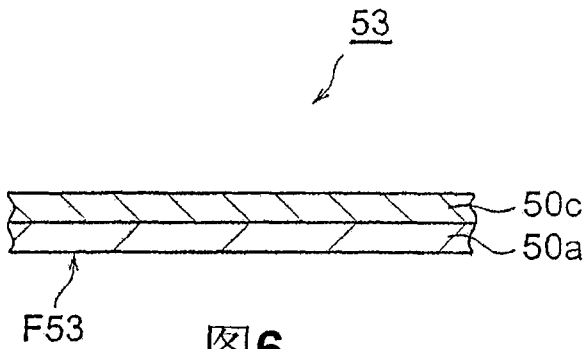


图6

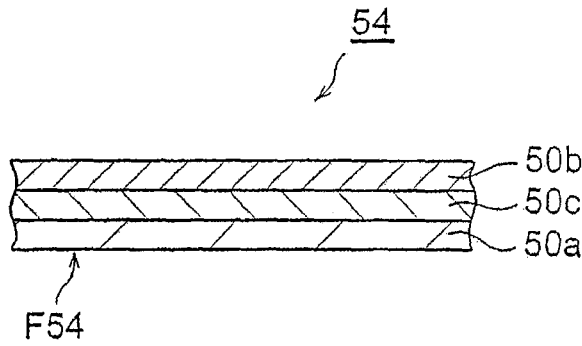


图7

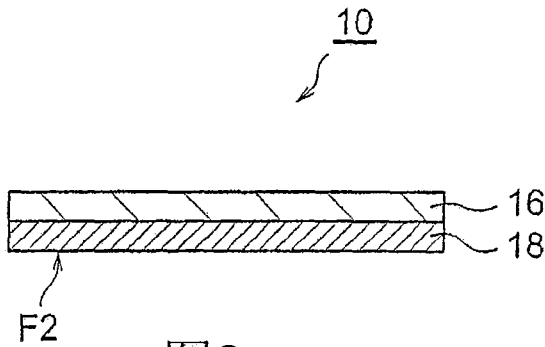


图8

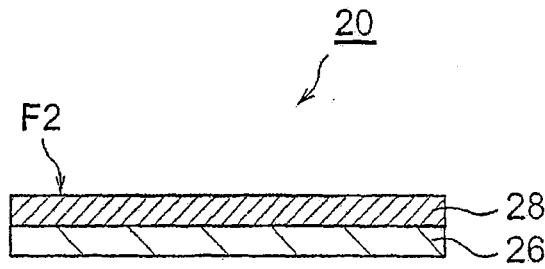


图9