(19)日本国特許庁(JP)　(12)特 許 公 報(B2)　(11)特許番号
特許第4190133号
(P4190133)
(45)発行日 平成20年12月3日(2008.12.3)　(24)登録日 平成20年9月26日(2008.9.26)

(51)Int.Cl.
HO1M 10/36 (2006.01)
F I
HO1M 10/00 110
HO1M 10/00 103

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21)出願番号 特願2000-161042(P2000-161042)
(22)出願日 平成12年5月30日(2000.5.30)
(65)公開番号 特開2001-338691(P2001-338691A)
(43)公開日 平成13年12月7日(2001.12.7)
審査請求日 平成17年5月12日(2005.5.12)

(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 100101823
弁理士 大前 要
(72)発明者 市橋 明
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 植前 充司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ゲル電解質リチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
正極と、
リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料を用いた負極と、
前記正負電極の間に配置されたゲル電解質であって高分子重合体の網目構造内に非水溶媒と電解質塩とを含む電解液の保持されてなるゲル電解質と、
を有するゲル電解質リチウム二次電池において、
前記非水溶媒が、γ－ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを含む多成分系混合溶媒からなり、
前記多成分系混合溶媒が、数１の体積比率で各成分が混合されてなるものであり、
前記ゲル電解質を構成する高分子重合体は、構成単位中のプロピレングリコールの繰り返し数が２以上、４以下であるポリプロピレングリコールジアクリレートの重合物、または／およびその構成単位中のプロピレングリコールの繰り返し数が２以上、４以下であるポリプロピレングリコールジメタクリレートの重合物からなる、
ことを特徴とするゲル電解質リチウム二次電池。
【数１】
γ－ブチロラクトン／エチレンカーボネート／プロピレンカーボネート／その他の成分＝１～１０／５～２０／５～１５／８９～５５
但し、各成分の体積比率の総和は１００である。
【請求項２】

前記多成分系混合溶媒のその他の成分が、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートからなる群から１つ以上選択される溶媒である、
請求項１に記載のゲル電解質リチウム二次電池。
【請求項３】
前記ゲル電解質を構成する電解液の質量は、上記高分子重合体の質量の１０倍以上である、
請求項２に記載のゲル電解質リチウム二次電池。
【請求項４】
前記ゲル電解質を構成する高分子重合体は、電解液を含んだ状態で加熱重合されたものである、
請求項３に記載のゲル電解質リチウム二次電池。
【請求項５】
前記ゲル電解質リチウム二次電池は、電池ケースとしてアルミニウム層と樹脂層とを積層してなるラミネートシートを用いたラミネート外装体が使用されている、
請求項１ないし４の何れかに記載のゲル電解質リチウム二次電池。
【請求項６】
正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料を用いた負極と、前記正負電極の間に配置されたゲル電解質であって高分子重合体の網目構造内に非水溶媒と電解質塩とを含む電解液の保持されてなるゲル電解質と、がラミネート外装体に収容されてなるゲル電解質リチウム二次電池において、
前記非水溶媒は、γ－ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを含む多成分系混合溶媒からなり、
前記多成分系混合溶媒は、数１の体積比率で各成分が混合されてなるものであり、
前記ゲル電解質を構成する高分子重合体が、構成単位中のプロピレングリコールの繰り返し数が２以上、４以下であるポリプロピレングリコールジアクリレートの重合物、または／およびその構成単位中のプロピレングリコールの繰り返し数が２以上、４以下であるポリプロピレングリコールジメタクリレートの重合物からなり、
前記ラミネート外装体は、アルミニウム層の両面に変性ポリプロピレンからなる接着剤層を介してポリプロピレンからなる樹脂層が接着された構造のラミネートシートの両端を重ね合わせ、当該部分を接着して筒状体を形成してなるものである、
ことを特徴とするゲル電解質リチウム二次電池。
【数１】
γ－ブチロラクトン／エチレンカーボネート／プロピレンカーボネート／その他の成分＝１～１０／５～２０／５～１５／８９～５５
但し、各成分の体積比率の総和は１００である。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、ゲル電解質を用いたリチウム二次電池に関する。
【０００２】
【従来の技術】
【０００３】
近年の薄型・軽量の高性能電池に対する要望の高まりに対応し、ゲル電解質を用いた発電要素をラミネート外装体に収納したリチウム二次電池（以下、ゲル電解質リチウム二次電池という）が実用化された。ゲル電解質リチウム二次電池は、エネルギー密度が高く、かつ液漏れし難いので、携帯機器用電源として適しているが、サイクル劣化し易いという問題を有している。この原因としては、次のことが考えられる。
【０００４】
ゲル電解質は半固体状であるので、液体電解質に比較すると、電極／電解質界面における接触性が悪い。したがって、電極表面からガスが発生すると、このガスが電極と電解質と

の接触を大きく阻害する。また、ゲル電解質は、イオン伝導を担う電解液を高分子重合体の網状構造中に閉じ込めた構造であるので、通常の液体電解質に比較すると電解質全体としてのイオン移動度が小さくなる。更に、ゲル電解質リチウム二次電池には、有機系の非水溶媒が使用されているので、この溶媒が充放電の際に酸化等を受け変質する。

【０００５】

また、サイクルの進行につれて蓄積されるガスにより、電池ケースが膨張し、また発電要素が電池外に漏れ出るといったトラブルが生じる。更に、リチウム二次電池では、有機系の非水溶媒が使用されるが、選択できる範囲が限られるので、化学的安定性や、誘電率、イオン伝導性等の必要な要件を十分に充足させるのは困難である。それゆえに、従来ではサイクル特性を向上させると充電保存特性が悪くなり、充電保存特性の向上を優先させるとサイクル特性が不十分となるという二律背反的な問題を解決できないでいた。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記に鑑みなされたものであって、サイクル特性に優れかつ充電保存特性にも優れたゲル電解質リチウム二次電池を提供することを目的とする。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための請求項１記載の発明は、下記構成を採用したことを特徴とする。

正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料を用いた負極と、前記正負電極の間に配置されたゲル電解質であって高分子重合体の網目構造内に非水溶媒と電解質塩とを含む電解液の保持されてなるゲル電解質と、を有するゲル電解質リチウム二次電池において、前記非水溶媒が、γ－ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを含む多成分系混合溶媒からなり、前記多成分系混合溶媒が、数２の体積比率で各成分が混合されてなるものであり、前記ゲル電解質を構成する高分子重合体は、構成単位中のプロピレングリコールの繰り返し数が２以上、４以下であるポリプロピレングリコールジアクリレートの重合物、または／およびその構成単位中のプロピレングリコールの繰り返し数が２以上、４以下であるポリプロピレングリコールジメタクリレートの重合物からなるものである。

【０００８】

【数２】

γ－ブチロラクトン／エチレンカーボネート／プロピレンカーボネート／その他の成分＝１～１０／５～２０／５～１５／８９～５５

但し、各成分の体積比率の総和は１００である。

【０００９】

ゲル電解質は高分子マトリックスの網目内に電解液を閉じ込めた構造であるので、液漏れの恐れが少ないという特徴を有する。その一方、ゲル電解質は半固体状であるので、液体電解質に比較し電極／電解質界面における接触性が悪く、また非水溶媒を用いること等からイオン伝導性が十分でない。更に、ゲル電解質中の有機溶媒は電池内で酸化分解され易く、特に充電状態で保存した場合、電位の高い正極において酸化分解され易い。このため、ゲル電解質リチウム二次電池は、サイクル特性が悪いとともに充電保存特性が悪いとう問題を有していた。

【００１０】

然るに、後記するが、サイクル特性と充電保存特性は二律背反的な関係に立つので、従来、両特性を共に改善することが困難であった。このような状況を踏まえた研究の結果、本発明者らは、γ－ブチロラクトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートの三者の量を適正に規制し配合すると、各成分が都合よく作用し合い、その結果としてサイクル特性と充電保存特性に優れたゲル電解質リチウム二次電池を実現できることを知った。請求項１の構成はこの知見に基づいて完成された。

【００１１】

請求項１の構成であると、γ－ブチロラクトン（γ－ＢＬ）がゲル電解質の耐酸化性を高めるように作用し、エチレンカーボネート（ＥＣ）が負極活物質である炭素材料の表面に良質の被膜を形成するとともに、ゲル電解質の誘電率を高めるように作用する。また、プロピレンカーボネート（ＰＣ）が、ゲル電解質前駆体の粘度を下げるとともに、ゲル電解質の誘電率を高めるように作用する。そして、各成分が共働し合って作用する結果、全体として十分な誘電率・粘度と耐酸化性とを備えた好適なゲル電解質用溶媒が組成される。

更に、上記構成では前記ゲル電解質を構成する高分子重合体として、その構成単位中のプロピレングリコールの繰り返し数が２以上、４以下であるポリプロピレングリコールジアクリレートの重合物、または／およびその構成単位中のプロピレングリコールの繰り返し数が２以上、４以下であるポリプロピレングリコールジメタクリレートの重合物からなるものを用いるが、プロピレングリコールの繰り返し数が２以上、４以下であるポリプロピレングリコールジアクリレート等の重合物は、分子長が適当であるので、液漏れの生じ難い良質の網状構造を形成する。このような良質の網状構造からなるゲル電解質はサイクル劣化しにくい。また、プロピレングリコールの繰り返し数が２以上、４以下であるポリプロピレングリコールジアクリレート等の重合体前駆体物質は、多成分系混合溶媒に溶解し易く、また加熱等により容易に重合させることができるので、製造作業性が良く、この点からも良質なゲル電解質が形成できる。

それゆえ、このような高分子重合体と前記多成分系混合溶媒を用いてなるゲル電解質リチウム二次電池は、サイクル特性と充電保存特性の両特性が好適にバランスした寿命の長い電池となる。

【００１２】

請求項２記載の発明は、請求項１に記載のゲル電解質リチウム二次電池において、前記多成分系混合溶媒のその他の成分が、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートからなる群から１つ以上選択される溶媒であることを特徴とする。

【００１３】

その他の成分が上記溶媒であると、一層良好なゲル電解質を形成することができる。

【００１６】

請求項３記載の発明は、請求項２に記載のゲル電解質リチウム二次電池において、前記ゲル電解質を構成する電解液の質量が、上記高分子重合体の質量の１０倍以上であることを特徴とする。

【００１７】

電解液の質量を高分子重合体の質量の１０倍以上に規制したゲル電解質であると、十分な電解液を含んでいるので、ゲル電解質自体のイオン伝導性がよいとともに、電極との接触性もよい。よって、上記構成であると、サイクル特性が一層向上する。

【００１８】

請求項４記載の発明は、請求項３に記載のゲル電解質リチウム二次電池において、前記ゲル電解質を構成する高分子重合体が、電解液を含んだ状態で熱重合されたものであることを特徴とする。

【００１９】

熱重合法によると、重合反応を均一に進めることができるので、良質のゲル電解質を形成することができる。また、熱重合法によると、発電要素を電池ケース内に収納後に重合操作を行うことができるので、ゲル電解質が電極から剥離したり、電池ケースの収納の際にゲル電解質を損傷させたりすることがない。よって、品質のよい電池を構成できる。なお、熱重合法によると、重合反応が均一に進むのは、ゲル電解質前駆体液や電池ケースが熱伝導性を有するからである。

【００２０】

請求項５記載の発明は、請求項１ないし４の何れかに記載のゲル電解質リチウム二次電池において、前記ゲル電解質リチウム二次電池の電池ケースとしてアルミニウム層と樹脂層とを積層してなるラミネートシートを用いたラミネート外装体が使用されていることを

特徴とする。
【００２１】
　請求項１ないし４の何れかに記載の構成は、ラミネート外装体を用いた薄型電池においてその作用効果が一層顕著に発揮される。よって、上記構成であると、薄型、軽量でサイクル特性および充電保存特性に優れた電池を提供できる。
　前記ラミネート外装体としては、アルミニウム層の両面に変性ポリプロピレンからなる接着剤層を介してポリプロピレンからなる樹脂層が接着された構造のラミネートシートの両端を重ね合わせ、当該部分を接着して筒状体を形成してなるものを用いることができる。
【００２２】
【実施の形態】
本発明の実施の一形態であるラミネート外装体を用いたゲル電解質リチウム二次電池について、実施例に基づいて具体的に説明する。
（実施例１）
図１～５を参照しながら実施例１電池の概要を説明する。図１は、本発明ゲル電解質リチウム二次電池の外観を示す正面図である。図２は、ラミネート外装体の収納空間を示す断面図である。図３は、ラミネート外装体を構成するラミネート材の積層構造を示す断面図である。図４は、ラミネート外装体内に収納する発電素体（ゲル電解質が配置されていないもの）の構造を示す断面図であり、図５は、前記発電素体の斜視図である。
【００２３】
図１、２に示すように、この電池は、上下端と中央部とが封止部４ａ・４ｂ・４Ｃで封口されてなるラミネート外装体３の収納空間に、グル電解質を介して正負電極が対向配置されてなる発電体が収納された構造をしている。なお、図４、５はゲル電解質を配置する前の図（発電素体）であるが、ゲル電解質が配置された発電体も概ねこの図と同様である。以下、各部材毎にその内容を説明する。
【００２４】
　（１）正極の作製
　正極活物質としてのコバルト酸リチウムと、導電剤としての黒鉛粉末およびケッチェンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂（ＰＶｄＦ）とを、９０：３：２：５の質量比で混合したものを、ドクターブレード法により厚さ２０μｍのアルミニウム箔からなる正極集電体２２の片面に塗布した。その後、１５０℃で加熱処理して、厚み８０μｍ、表面積５２ｃm^2の活物質層９を有する正極５を作製した。
【００２５】
　（２）負極の作製
　負極活物質としての黒鉛粉末（Ｘ線回折法による００２面の面間隔d_{002}が３．３５６Å、結晶子厚みＬｃ値が８００Å以上、平均粒子径８μｍ）と、結着剤としてのフッ素樹脂（ＰＶｄＦ）とを、９５：５の質量比で混合し、これをドクターブレード法により、厚み１８μｍの銅箔からなる負極集電体２３の片面に塗布した。その後、１５０℃で加熱処理して、厚み６５μｍ、表面積５８ｃm^2の負極活物質層１０を有する負極６を作製した。
【００２６】
（３）ラミネート外装体の作製
アルミニウム層１１（厚み３０μｍ）の両面に、各々、変性ポリプロピレンからなる接着剤層１２・１２（厚み５μｍ）を介してポリプロピレンからなる樹脂層１３・１３（厚み３０μｍ）が接着された構造のラミネートシートを準備し、両端を重ね合わせ、当該部分を接着し筒状体を形成した（図２参照）。
【００２７】
（４）ゲル電解質前駆体液の作製。
エチレンカーボネート（ＥＣ）とγ－ブチロラクトン（γ－ＢＬ）とプロピレンカーボネート（ＰＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）とを、ＥＣ／γ－ＢＬ／ＰＣ／ＤＥＣ＝

１０／５／５／８０の体積比で混合した。この多成分系混合溶媒に$LiPF_6$を１モル濃度に溶かして電解液とし、この電解液に構成単位中のプロピレングリコールの繰り返し数が２以上、４以下であるポリプロピレングリコールジアクリレートを質量比で１（電解液）：１０（高分子）の割合で混合した。更にこの溶液に重合開始剤としてｔ－ヘキシルパーオキシピバレートを５０００ｐｐｍ添加し、ゲル電解質前駆体液となした。

【００２８】

なお、上記ポリプロピレングリコールジアクリレートに代えて、構成単位中のプロピレングリコールの繰り返し数が２以上、４以下であるポリプロピレングリコールジメタクリレートを用いてもよく、ポリプロピレングリコールジアクリレートとポリプロピレングリコールジメタクリレートとを併用してもよい。またこれらに代えて、分子量が３００前後のポリエチレングリコールジアクリレートを用いてもよい。更に、高分子重合体と電解液との質量比は、電極との接触性、ゲル自体のイオン伝導性の面から１：１０以上とするのが好ましく、より好ましくは１：１０～１：２０の範囲とする。

【００２９】

（５）電池の組み立て

上記正極５と負極６にそれぞれ正負集電タブ７・８を取付けた後、これらの電極を、ポリエチレン製の多孔質フィルム２１を間に挟んだ状態で、正負活物質面を対向させ重ね合わせて発電素体１を構成した。これを上記外装体の収納空間２内に挿入した。その後、外装体３の封口部４ａを熱溶着し、外装体の収納空間２内にに上記ゲル電解質前駆体液を３ｍｌを注入した。次いで、外装体を６０℃で約３時間加熱しゲル電解質前駆体液中の高分子を熱重合させた。これにより、正負電極の間にゲル電解質が配置されたゲル電解質リチウム二次電池（設計容量１５０ｍＡｈ）が完成する。

【００３０】

（電池性能試験）

上記で作製したゲル電解質リチウム二次電池について、１Ｃ（１５０ｍＡ）の定電流で充電し、電池電圧が４．２Ｖになった後、充電電流値が 1/50 Ｃ（３ｍＡ）に低下した時点で充電を終了した。他方、放電は、１Ｃ（１５０ｍＡ）の定電流で放電し、電池電圧が２．７５Ｖになった時点で放電を終了した。このような充放電サイクルを１００回行い、１００サイクル目の放電容量を測定した。なお、充放電サイクルは２５℃の室内で行った。

【００３１】

また、上記条件で満充電した電池を６０℃で１０日間の保存を行い、保存後の電池の容量を上記放電条件により測定した。

【００３２】

（試験結果）

１００サイクル後の電池容量は１３５ｍＡｈであり、１サイクル目の実測容量（初期容量）１５０ｍＡｈに対する維持率は９０％であった。また、６０℃で１０日間の保存後の容量は１３２ｍＡｈ（同上維持率８８％）であった。これらの結果より、実施例電池は、サイクル特性と充電保存特性とが好適にバランスした優れた電池であることが確認できた。

【００３３】

＜実験の部＞

上記の結果を踏まえて実験部においては、ゲル電解質前駆体液の溶媒組成と電池サイクル特性および充電保存特性の関係を調べた。

（実験１）

ＥＣの量を１０（一定）とし、γ－ＢＬの添加体積（各成分の添加体積の合計を１００としたときの体積）を０、０．５、１、５、１０、１５に変化させ、かつ残りをＤＥＣで満たし３成分の添加体積の合計が１００となるようにした６通りのＥＣ／γ－ＢＬ系混合溶媒を調製した。そして、これらの混合溶媒をそれぞれ用い、これ以外の事項については上記実施例１と同様にして、６通りのゲル電解質リチウム二次電池を作製した。これらの電池を用いて、上記実施例１と同様な方法で電池性能試験を行い、ＥＣ／γ－ＢＬ／ＤＥＣ系におけるＥＣ／γ－ＢＬの混合体積比とサイクル特性および充電保存特性の関係を調べ

た。この結果を表１に示した。

【００３４】

【表１】

EC /γ-BL/DEC		サイクル特性（100 サイクル後）		充電保存特性（６０℃１０日保存）		評価
No	混合体積比	サイクル後容量(mAh)	容量維持率(%)	保存後容量(mAh)	容量維持率(%)	
1	10／ 0／90	１４２	９５	９２	６１	×
2	10／0.5／89.5	１２０	８０	９９	６６	×
3	10／ 1 ／88	１１６	７７	１２７	８５	×
4	10／ 5 ／85	１０９	７３	１３３	８９	×
5	10／10 ／80	１０５	７０	１３５	９０	×
6	10／15 ／75	７７	５１	１３８	９２	×

【００３５】

表１から、γ－ＢＬの配合量（添加体積）が増えるに従いサイクル後容量が減少したが、保存後容量はこれとは逆にγ－ＢＬの添加体積量の増加とともに大きくなった。つまり、γ－ＢＬの配合量との関係におけるサイクル特性と充電保存特性は二律背反的であった。具体的には、サイクル容量維持率が９５％、８０％と大きいＮｏ．１、２の電池の保存後容量維持率は、それぞれ６１％、６６％と悪く、他方、保存後容量維持率の良いＮｏ．３～６の電池（維持率８５～９２％）は、サイクル後容量維持率が７７～５１％と悪かった。

【００３６】

この結果から、ＥＣ／γ－ＢＬ／ＤＥＣ系混合溶媒を用いたゲル電解質では、サイクル特性と充電保存特性の双方を十分に改善することができないことが判った。

【００３７】

なお、Ｎｏ．３～６電池の結果から、γ－ＢＬの添加体積比を1/100 以上とすると、保存後容量維持率を大幅に向上させることができるが、これはγ－ＢＬの添加により電解液の耐酸化性が高まったためと考えられる。

【００３８】

（実験２）

実験２では、ＥＣ／γ－ＢＬ／ＰＣ／ＤＥＣ系混合溶媒について、ＥＣおよびＰＣの添加体積をそれぞれ１０（一定）、５（一定）とし、γ－ＢＬの添加体積を０～１５に変化させてＮｏ．７～１２の電池を作製した。そして、上記実験１と同様にして、γ－ＢＬの混合体積比とサイクル特性および充電保存特性の関係を調べた。この結果を表２に示した。

【００３９】

【表２】

EC／γ-BL／PC／DEC		サイクル特性（100 サイクル後）		充電保存特性（60 ℃10日保存）		評価
No	混合体積比	サイクル後容量(mAh)	容量維持率(%)	保存後容量(mAh)	容量維持率(%)	
7	10／0／5／90	147	98	93	62	×
8	10／0.5／5／84.5	143	95	98	65	×
9	10／1／5／84	140	93	128	85	○
10	10／5／5／80	135	90	132	88	○
11	10／10／5／75	129	86	135	90	○
12	10／15／5／70	102	68	138	92	×

【００４０】
表２から、γ－ＢＬの配合量（添加体積量）が増えるに従いサイクル後容量が減少する傾向が認めれたものの、減少程度はＥＣ／γ－ＢＬ系（表１）の場合に比べ大幅に小さかった。ただし、γ－ＢＬの添加体積比が15/100のときには、サイクル後容量維持率が大きく低下（６８％）した。他方、γ－ＢＬの添加体積と保存後容量との関係はＥＣ／γ－ＢＬ系（表１）と同様であり、γ－ＢＬの添加体積比が1/100 以上において、充電保存特性が顕著に改善された。

【００４１】
実験１、２の結果より、γ－ＢＬの配合は充電保存特性の向上に効果があるが、γ－ＢＬの配合はサイクル特性の低下を招くこと、ＥＣ、γ－ＢＬとともにＰＣを配合するとサイクル特性の低下が抑制できることが明らかになった。また、ＥＣ／γ－ＢＬ／ＰＣ／ＤＥＣ系において、γ－ＢＬの添加体積比を1/100 以上、10/100以下とすると、サイクル特性と充電保存特性とがバランスした高性能電池を構成できること、γ－ＢＬの添加体積比が15/100のときには、サイクル後容量維持率が大きく低下（６８％）するので好ましくないことが明らかになった。

【００４２】
（実験３）
実験３では、ＥＣ／γ－ＢＬ／ＰＣ／ＤＥＣ系混合溶媒について、ＥＣおよびγ－ＢＬの添加体積をそれぞれ１０（一定）、５（一定）とし、ＰＣの添加体積を０～２０に変化させたＮｏ．１３～１８の電池を作製した。そして、上記実験１と同様にして、ＰＣの混合体積比とサイクル特性および充電保存特性の関係を調べた。この結果を表３に示した。

【００４３】
【表３】

EC／γ-BL／PC／DEC		サイクル特性（100サイクル後）		充電保存特性（60℃10日保存）		評価
No	混合体積比	サイクル後容量(mAh)	容量維持率(%)	保存後容量(mAh)	容量維持率(%)	
13	10／5／0／85	109	73	133	89	×
14	10／5／3／82	117	78	132	88	×
15	10／5／5／80	135	90	132	88	○
16	10／5／10／75	140	93	131	87	○
17	10／5／15／70	136	91	132	88	○
18	10／5／20／65	117	78	132	98	×

【００４４】
表３から、ＰＣの添加体積比が5/100 ～15/100において、サイクル後容量が大きくなり、添加体積比が0/100 ～３/100、および20/100においてサイクル後容量が小さくなった。他方、保存容量は0/100 ～15/100の間では殆ど変化なく、20/100において高かった。これらの結果から、ＰＣの添加体積比を5/100 ～15/100とする必要があることが明らかになった。

【００４５】
（実験４）
実験４では、ＥＣ／γ－ＢＬ／ＰＣ／ＤＥＣ系混合溶媒において、γ－ＢＬとＰＣの添加体積をそれぞれ５（一定）、５（一定）とし、ＥＣの添加体積を３～２５に変化させたＮｏ．１９～２４の電池を作製した。そして、上記実験１と同様にして、ＥＣの混合体積比とサイクル特性および充電保存特性の関係を調べた。この結果を表４に示した。

【００４６】
【表４】

EC /γ-BL /PC /DEC		サイクル特性 (100 サイクル後)		充電保存特性 (60 ℃10日保存)		評価
No	混合体積比	サイクル後容量(mAh)	容量維持率(%)	保存後容量(mAh)	容量維持率(%)	
19	3/ 5/5/82	111	74	134	89	×
20	5/ 5/5/85	129	86	130	87	○
21	10/ 5/5/80	135	90	132	88	○
22	15/ 5/5/75	136	91	129	86	○
23	20/ 5/5/70	138	92	127	85	○
24	25/ 5/5/65	140	93	111	74	×

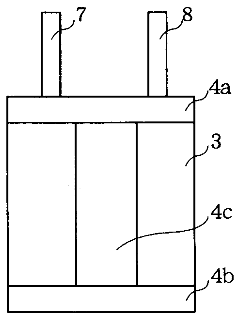
【００４７】
表４から、ＥＣの添加体積比が増えるに従ってサイクル容量維持率が向上する一方、充電保存後の容量維持率は、ＥＣの添加体積比が増えるに従って若干低下する傾向が認めれた。そして、ＥＣの添加体積比が5/100 ～20/100において、サイクル特性と充電保存特性が好適にバランスした。この結果より、ＥＣの添加体積比は5/100 ～20/100とする必要があることが明らかになった。
【００４８】
（実験５）
上記実施例１および実験１～４においては、ＥＣ／γ－ＢＬ／ＰＣ／ Ｘ（その他の成分）におけるＸとしてＤＥＣを用いた。そこで、実験５では、ＸがＤＥＣ以外であっても、上記と同様の結果が得られるか否かを調べた。具体的には、その他の成分Ｘとして、ＤＥＣ（Diethyl carbonate ）、ＥＭＣ（Ethyl methyl carbonate）、ＤＭＣ（Dimethyl carbonate）を用いた電池をそれぞれ作製し、これらの電池について前記の電池性能試験を行った。その結果を表５に示した。
【００４９】
【表５】

EC /γ-BL /PC / X =10/5/5/80	サイクル特性 (100 サイクル後)		充電保存特性 (60 ℃10日保存)		評価
Xの種類	サイクル後容量(mAh)	容量維持率(%)	保存後容量(mAh)	容量維持率(%)	
DEC	135	90	132	88	○
EMC	136	91	130	87	○
DMC	135	90	130	87	○

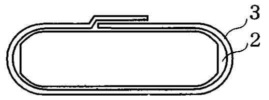
(X；その他の成分)

【００５０】
表５よりＥＣ／γ－ＢＬ／ＰＣ／　Ｘ（その他の成分）におけるＸが変わっても、同様なサイクル特性および充電保存特性を有する電池が得られることが明らかになった。
【００５１】
なお、実施例１では、発電素体とゲル電解質前駆体液を電池ケース（ラミネート外装体）に収納した後にゲル化処理を行ったが、本発明で規定する多成分系混合溶媒を用いて形成したゲル電解質を正負電極の間に配置した後に、電池ケースに収納する方法を採用してもよい。
【００５２】
また、発電素体、ラミネート材、ラミネート外装体の構成材料および構造等は、上記実施例１に示したものに限定されるものではない。これらは、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の態様を取り得る。
【００５３】
【発明の効果】
本発明は、ゲル電解質の溶媒組成および配合量を規定する点に特徴を有するが、このような本発明によると、サイクル特性と充電保存特性が好適にバランスした電池寿命の長いゲル電解質リチウム二次電池を低コストでもって提供できる。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明にかかるゲル電解質リチウム二次電池の外観を示す正面図である。
【図２】ラミネート外装体の収納空間を示す断面図である。
【図３】ラミネート外装体の構成材料であるラミネート材の断面図である。
【図４】リチウム二次電池の発電素体を示す断面模式図である。
【図５】リチウム二次電池の発電素体を示す斜視図である。
【符号の説明】
１　　　発電素体
２　　　収納空間
３　　　ラミネート外装体
４ａ～ｃ　封口部
５　　　正極
６　　　負極
７　　　正極集電タブ
８　　　負極集電タブ
９　　　正極活物質層
１０　　　負極活物質層
２１　　　多孔質フィルム
２２　　　正極集電体
２３　　　負極集電体

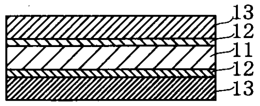
【図１】



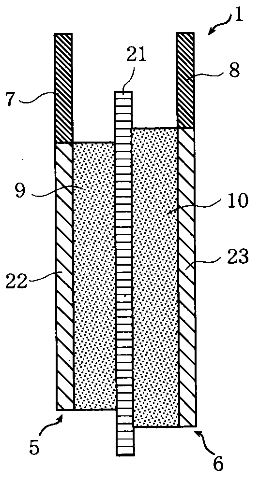
【図２】



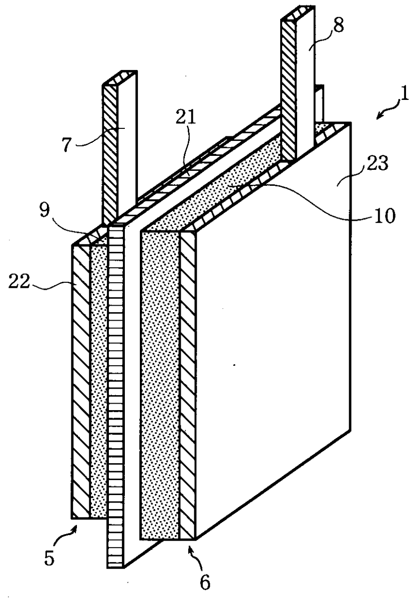
【図３】



【図４】



【図５】



フロントページの続き

(56)参考文献　特開２００１－２９１５１７（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１７３６５６（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０２３６９３（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０１５１６３（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０１６５７８（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２４３４５１（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０５２７４５（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０６８１６５（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２１０３８０（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０５８０７８（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０６７２７４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M 10/40