

(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2004-14351

(P2004-14351A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

H01M 10/40

F 1

H01M 10/40

テーマコード(参考)

H01M 4/02

H01M 4/02

5H029

H01M 4/58

H01M 4/02

5H050

H01M 4/58

D

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願2002-167362 (P2002-167362)

(22) 出願日

平成14年6月7日 (2002.6.7)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

(74) 代理人 100117972

弁理士 河崎 真一

(72) 発明者 尾浦 孝文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

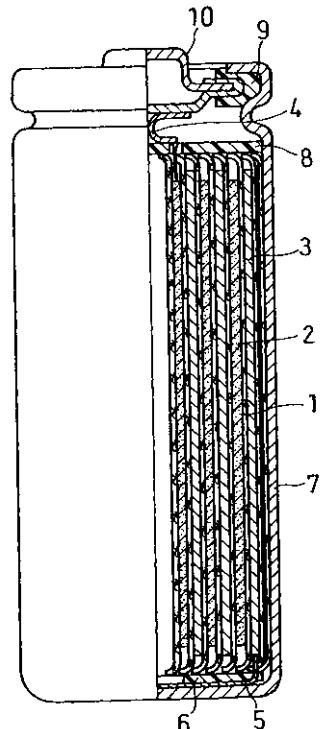
## (57) 【要約】

【課題】高温環境下における自己放電抑制に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】正極、負極および非水電解質からなり、前記非水電解質が、非水溶媒、前記非水溶媒に溶解した溶質および添加剤からなり、前記非水溶媒が、ブチロラクトン誘導体を含み、前記添加剤が亜リン酸エステルからなり、前記亜リン酸エステルの量が、前記非水溶媒100体積部あたり0.1~5体積部である非水電解質二次電池。

【選択図】

図1

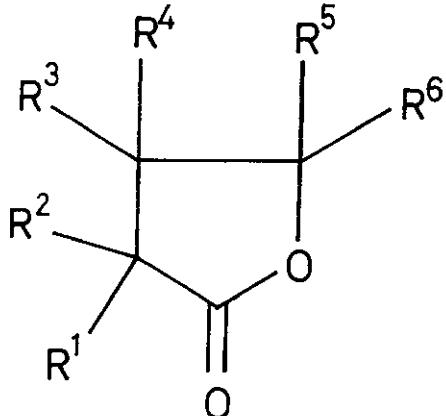


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極、負極および非水電解質からなり、  
前記非水電解質が、非水溶媒、前記非水溶媒に溶解した溶質および添加剤からなり、  
前記非水溶媒が、式(1)：

## 【化1】

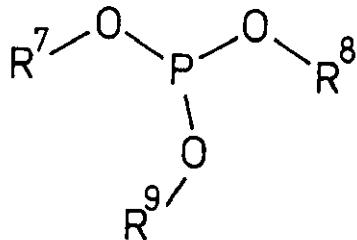


10

(式(1)中、R¹～R⁶はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアセチル基)で表される  
ブチロラクトン誘導体を含み、

前記添加剤が、式(2)：

## 【化2】



30

(式(2)中、R⁷～R⁹はそれぞれ独立に炭化水素基)で表される亜リン酸エステルからなり、

前記亜リン酸エステルの量が、前記非水溶媒100体積部あたり0.1～5体積部である  
非水電解質二次電池。

## 【請求項 2】

前記ブチロラクトン誘導体が、-ブチロラクトン、-バレロラクトンおよび-メチル-ブチロラクトンよりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 3】

前記ブチロラクトン誘導体の量が、前記非水溶媒全体の30体積%以上である請求項1記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 4】

前記亜リン酸エステルが、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリ-n-プロピル、亜リン酸トリイソプロピル、亜リン酸トリ-n-ブチル、亜リン酸トリ-n-ヘキシル、亜リン酸トリス(2-メチルヘキシル)、亜リン酸トリイソデシル、亜リン酸トリオクタデシル、亜リン酸トリオレイル、亜リン酸トリス(トリメチルシリル)および亜リン酸トリス(4-メチルフェニル)よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 5】

40

50

前記正極が、リチウム含有遷移金属酸化物からなり、前記負極が、黒鉛からなる請求項1～4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する。

【0002】

【従来の技術】

近年、パソコン、携帯電話等の電子機器の小型軽量化およびコードレス化が急速に進んでおり、これら電子機器の駆動用電源として高エネルギー密度を有する二次電池が要求されている。このような状況の下、リチウムを活物質とするリチウムイオン二次電池が、高電圧および高エネルギー密度を有する電池として現在商品化されている。リチウムイオン二次電池においては、例えば、正極にコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)、負極に黒鉛等の炭素材料、非水電解質にリチウム塩を溶解した非水溶媒、セパレータにポリエチレン等からなる多孔質膜が用いられている。

【0003】

エネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池では、信頼性を含めた良好な電池特性を得るためにには、正極と負極の特性のみならず、リチウムイオンの移送を担う非水電解質の特性が重要となる。この非水電解質を構成する非水溶媒としては、通常、溶質の溶解性の高い高誘電率溶媒と、溶質が解離して生成したイオンの移送能力の高い低粘性溶媒とを組み合わせた混合溶媒が用いられている。例えば高誘電率溶媒である環状カーボネートと低粘性溶媒である鎖状カーボネートとを含む混合溶媒およびその中に溶解したヘキサフロロリニン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)等の溶質からなる非水電解質は、高い導電率と広い電気化学窓を有することから多用されている。ここで、前記環状カーボネートには、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)等が用いられ、前記鎖状カーボネートには、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)等が用いられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような非水溶媒と溶質からなる非水電解質を有する電池を高温環境のもと充電状態で保存した場合、負極材料と非水電解質とが反応し、非水溶媒が分解する傾向がある。非水溶媒の分解反応の際には負極中のリチウムも反応するため、電池の自己放電が進行する。従って、充電状態の電池を高温環境のもと長期間保存すると、電池容量が減少し、ガスが発生する。負極材料として黒鉛、コークス等の炭素材料を使用した場合、電池容量の減少は一層顕著になる。また、充電時の二次電池の正極側では、アノード酸化反応により、正極材料と非水電解質とが反応し、非水電解質が分解してガスが発生する。

【0005】

一方、負極側のカソード還元反応では、負極表面に被膜(不働態層)が形成される。この被膜は、負極上での非水溶媒の分解を抑制する物理的バリアーとなる。負極側の被膜形成に関しては以下の報告がなされている。

【0006】

Aurbachらは、従来より汎用されている環状炭酸エステルを含有する非水電解質では、例えばエチレンカーボネート(EC)が開環して二量化することにより、負極表面に被膜を形成すると報告している(J. Electrochem. Soc., 138, 3529)。

【0007】

特開平7-122296号公報および特開平8-45545号公報は、低温特性に優れた-ブチロラクトン(GBL)を含有する非水電解質に、GBLの還元電位よりも貴な電位で還元分解するビニレンカーボネート(VC)等を添加すると、負極表面に被膜が形成されると報告している。この被膜は、非常に還元分解されやすいGBLの還元分解を抑制

10

20

30

40

50

する物理的バリアーとなる。この被膜は室温程度の温度では安定であるため、室温程度の温度で充電状態の電池を保存する場合には、非水溶媒の分解を抑制することができる。

【0008】

しかし、上記のEC由来の被膜は熱的には不安定であるため、高温環境下で充電状態の電池を保存する場合には、被膜が熱分解してしまい、非水溶媒の分解反応を抑制できない。また、VCはECに比べれば熱安定性に優れた被膜を形成するが、高温環境下では負極上での非水電解質の分解反応を充分に抑制することができない。

【0009】

高温環境下で充電状態の電池を保存する場合、電池容量の低下以外にも、ガス発生量の増大による電池内圧の上昇等、安全面における問題も生じる。したがって、非水電解質二次電池の実用化を図る上で、電池の高温保存時における非水電解質の分解を抑制することは非常に重要である。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記を鑑み、高温環境下における保存特性、特に自己放電抑制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。

【0011】

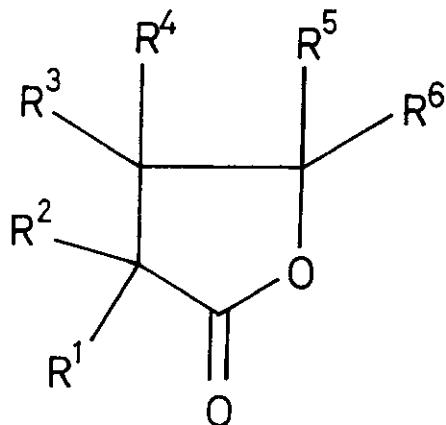
本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、-ブチロラクトン誘導体を含む非水溶媒に亜リン酸エステルを添加することにより、高温環境下における保存特性、特に自己放電抑制に優れた非水電解質二次電池が得られることを見い出した。

【0012】

すなわち、本発明は、正極、負極および非水電解質からなり、前記非水電解質が、非水溶媒、前記非水溶媒に溶解した溶質および添加剤からなり、前記非水溶媒が、式(1)：

【0013】

【化3】



10

20

30

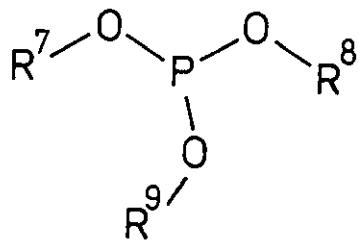
【0014】

(式(1)中、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアセチル基)で表される  
ブチロラクトン誘導体を含み、前記添加剤が式(2)：

【0015】

【化4】

40



## 【0016】

(式(2)中、R<sup>7</sup>～R<sup>9</sup>はそれぞれ独立に炭化水素基)で表される亜リン酸エステルからなり、前記亜リン酸エステルの量が、前記非水溶媒100体積部あたり0.1～5体積部である非水電解質二次電池に関する。炭化水素基R<sup>7</sup>～R<sup>9</sup>はそれぞれ独立に、炭素数1～18のアルキル基または炭素数6～9のアリール基であることが好ましい。R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は同一であっても異なってもよい。また、R<sup>7</sup>～R<sup>9</sup>は同一であっても異なってもよい。

## 【0017】

前記 プチロラクトン誘導体は、-ブチロラクトン、-バレロラクトンおよび-メチル-ブチロラクトンよりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

前記 ブチロラクトン誘導体の量は、前記非水溶媒全体の30体積%以上であることが好ましい。

## 【0018】

前記亜リン酸エステルは、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリ-n-プロピル、亜リン酸トリイソプロピル、亜リン酸トリ-n-ブチル、亜リン酸トリ-n-ヘキシル、亜リン酸トリス(2-メチルヘキシル)、亜リン酸トリイソデシル、亜リン酸トリオクタデシル、亜リン酸トリオレイル、亜リン酸トリス(トリメチルシリル)および亜リン酸トリス(4-メチルフェニル)よりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

前記正極は、リチウム含有遷移金属酸化物からなり、前記負極は、黒鉛からなることが好ましい。

## 【0019】

亜リン酸エステルは、還元分解しやすく、溶媒成分が還元される前に負極表面上に被膜を形成する。また、亜リン酸エステルにより形成された被膜は、熱的に安定であり、高温環境下でも分解されないため、自己放電の抑制に有効である。

## 【0020】

## 【発明の実施の形態】

本発明で用いる非水電解質は、高温環境下での保存特性、特に自己放電抑制を向上させたものであり、式(1)：

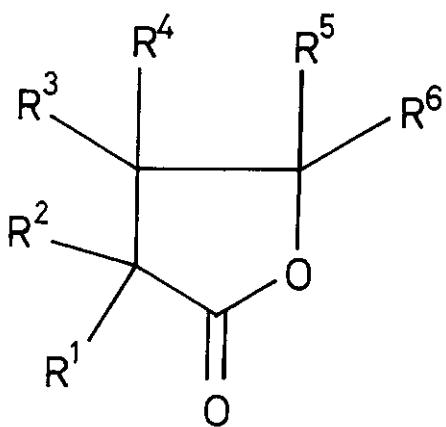
## 【0021】

## 【化5】

10

30

40



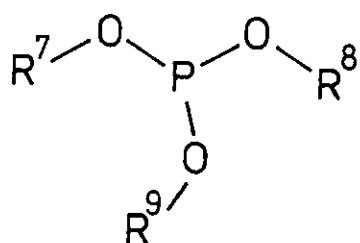
10

## 【0022】

(式(1)中、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアセチル基)で表される-ブチロラクトン誘導体を含む非水溶媒、前記非水溶媒に溶解した溶質および式(2)：

## 【0023】

## 【化6】



20

## 【0024】

(式(2)中、R<sup>7</sup>～R<sup>9</sup>はそれぞれ独立に炭化水素基)で表される亜リン酸エステルからなる添加剤で構成される。

## 【0025】

式(1)で表される-ブチロラクトン誘導体としては、-ブチロラクトン(GBL)、-バレロラクトン(GVL)および-メチル-ブチロラクトン(-MGBL)よりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

30

## 【0026】

前記非水溶媒は、耐酸化性および耐還元性の観点から、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、-ブチロラクトン誘導体以外の環状カルボン酸エステルおよび鎖状カルボン酸エステルよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

## 【0027】

環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのうちでは、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびビニレンカーボネートが好ましい。

40

## 【0028】

鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

## 【0029】

50

鎖状カルボン酸エステルとしては、メチルアセテート( M A )、エチルアセテート( E A )、メチルプロピオネート( M P )、メチルブチレート( M B )、エチルブチレート( E B )、ブチルアセテート( B A )、n - プロピルアセテート( P A )、イソブチルプロピオネート( i s o - B P )などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのうちでは、特にメチルアセテート、エチルアセテートおよびメチルプロピオネートが好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

式( 2 )で表される亜リン酸エステルとしては、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリ - n - プロピル、亜リン酸トリイソプロピル、亜リン酸トリ - n - ブチル、亜リン酸トリ - n - ヘキシル、亜リン酸トリス( 2 - メチルヘキシル )、亜リン酸トリイソデシル、亜リン酸トリオクタデシル、亜リン酸トリオレイル、亜リン酸トリス( トリメチルシリル )、亜リン酸トリス( 4 - メチルフェニル )などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのうちでは、特に亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニルなどが好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

前記亜リン酸エステルの量は、非水溶媒 100 体積部あたり 0 . 1 ~ 5 体積部、さらには 0 . 5 ~ 2 体積部であることが好ましい。亜リン酸エステルの量が非水溶媒 100 体積部あたり 0 . 1 体積部未満になると、熱安定性の高い被膜が負極表面に充分に形成されない。また、亜リン酸エステルの量が非水溶媒 100 体積部あたり 5 体積部を超えると、負極表面に過剰の被膜が生成し、電池反応が阻害される。

## 【 0 0 3 2 】

- ブチロラクトン誘導体の量は、非水溶媒全体の 10 体積 % 以上、好ましくは 30 ~ 50 体積 % とする。非水溶媒中における - ブチロラクトン誘導体の含有量が 10 体積 % 未満になると、電解液の導電率、特に低温における導電率が低下する。

## 【 0 0 3 3 】

環状炭酸エステルの量は、非水溶媒全体の 10 ~ 60 体積 % 、さらには 20 ~ 40 体積 % であることが好ましい。非水溶媒中における環状炭酸エステルの含有量が 10 体積 % 未満になると、非水溶媒の誘電率が低下して、溶質が非水溶媒に溶解しにくくなる。また、非水溶媒中における環状炭酸エステルの含有量が 60 体積 % を超えると、電解液の導電率、特に低温における導電率が低下する。

## 【 0 0 3 4 】

鎖状炭酸エステルの量は、非水溶媒全体の 10 ~ 80 体積 % であることが好ましい。非水溶媒中における鎖状炭酸エステルの含有量が 10 体積 % 未満になると、セパレータが電解液に濡れにくくなる。また、非水溶媒中における鎖状炭酸エステルの含有量が 80 体積 % を超えると、非水溶媒の誘電率が低下して、溶質が非水溶媒に溶解しにくくなる。

## 【 0 0 3 5 】

非水溶媒に溶解させる溶質には、非水電解質二次電池で通常に用いられている溶質をいずれも使用できる。溶質の種類は本発明では特に限定されない。具体的には、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiB[C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,5]<sub>4</sub> 等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのうちでは、特に LiPF<sub>6</sub> および LiBF<sub>4</sub> が好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

本発明の非水電解質電池の正極には、通常の非水電解質二次電池で用いられている正極材料を用いることができる。正極材料は、本願発明では特に限定されない。電池容量を向上させ、エネルギー密度を高める観点から、正極材料は、リチウムと 1 種以上の遷移金属を含有する複合酸化物(リチウム含有遷移金属複合酸化物)を主体とすることが好ましい。例えば Li<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> ( 式中、M は 1 種以上の遷移金属を表し、x は電池の充放電状態によ

10

20

30

40

50

り異なり、通常  $0.05 \times 1.10$  である) で表されるリチウム含有遷移金属複合酸化物を主体とする活物質が好適である。 $Li_xMO_2$  において、遷移金属 M には、Co、Ni および Mn よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を用いることが好ましい。上記の他、リチウム含有遷移金属複合酸化物としては、 $Li_xMn_2O_4$  など用いることもできる。

### 【0037】

本発明の非水電解質電池の負極には、通常の非水電解質二次電池で用いられている負極材料を用いることができる。負極材料は、本願発明では特に限定されない。負極材料には、金属リチウム、リチウムをドープ・脱ドープすることが可能な材料等を用いることができる。リチウムをドープ・脱ドープすることが可能な材料としては、熱分解炭素、コークス (ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、黒鉛、ガラス状炭素、有機高分子化合物焼成体 (フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成して炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭素等の炭素材料や、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアセン等のポリマー、 $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$  等のリチウム含有遷移金属酸化物、 $TiS_2$  等のリチウム含有遷移金属硫化物等が挙げられる。これらのうちでは、炭素材料が好ましく、特に (002) 面の面間隔が  $0.340\text{ nm}$  以下である黒鉛を用いることが、電池のエネルギー密度を向上させる上で好ましい。

### 【0038】

正極材料は、結着剤、導電剤等と混練され、得られた正極合剤から正極が作製される。前記結着剤および導電剤には、従来公知のものがいずれも使用可能である。また、負極材料は、結着剤等と混練され、得られた負極合剤から負極が作製される。前記結着剤には、従来公知のものがいずれも使用可能である。

### 【0039】

本発明は、あらゆる形状の電池に適用することができる。本発明は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の電池に適用することができ、大型の電池にも適用することができる。正極および負極の形態は電池の形状に応じて変更される。

### 【0040】

#### 【実施例】

##### 《実施例 1》

###### (i) 正極

$Li_2CO_3$  と  $Co_3O_4$  とを混合し、900 で 10 時間焼成して  $LiCoO_2$  を合成した。次いで、100 重量部の  $LiCoO_2$  に、導電剤としてアセチレンブラックを 3 重量部、結着剤としてポリ四フッ化エチレンを 7 重量部、カルボキシメチルセルロースの 1 重量% 水溶液を 100 重量部添加し、攪拌・混合し、ペースト状の正極合剤を得た。次いで、厚さ  $30\text{ }\mu\text{m}$  のアルミニウム箔の集電体の両面に前記正極合剤を塗布し、乾燥後、圧延ローラーを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して、正極とした。正極にはアルミニウム製正極リードを溶接した。

###### 【0041】

###### (ii) 負極

鱗片状黒鉛を平均粒径が約  $20\text{ }\mu\text{m}$  になるように粉碎・分級した。得られた鱗片状黒鉛 100 重量部に、結着剤としてスチレン / ブタジエンゴムを 3 重量部、カルボキシメチルセルロースの 1 重量% 水溶液を 100 重量部添加し、攪拌・混合し、ペースト状負極合剤を得た。そして、厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$  の銅箔の集電体の両面に前記負極合剤を塗布し、乾燥後、圧延ローラーを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して、負極とした。負極にはニッケル製負極リードを溶接した。

###### 【0042】

###### (iii) 非水電解質

後述の表 1 に示した組成の非水溶媒に、1 モル / リットルの濃度で  $LiBF_4$  を溶解し、さらに表 1 に示した亜リン酸エステルを前記非水溶媒 100 体積部あたり 2 体積部添加して、非水電解質を調製した。

10

20

30

40

50

なお、表1において、E Cはエチレンカーボネートを示し、G B Lは-ブチロラクトンを示し、D E Cはジエチルカーボネートを示す。

【0043】

(i v) 電池の組み立て

図1に、作製した電池の右半分断面正面図を示す

上記で作製した帯状の正極2と負極3とを、厚さ25μmの微多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータ1を介して渦巻状に巻回し、極板群を得た。極板群の下にポリエチレン樹脂製底部絶縁板6を装着し、内面をニッケルメッキした鉄製電池ケース7内に極板群を収容した。電池ケース7の内底面には負極リード5の他端をスポット溶接した。極板群上面にポリエチレン樹脂製上部絶縁板8を載置してから、電池ケース7の開口部の所定位置に溝入れした。次いで、所定量の非水電解質を電池ケース7内に注入し、極板群に電解質を含浸させた。一方、ポリプロピレン樹脂製ガスケット9を周縁部に装着したステンレス鋼製の封口板10を準備した。封口板10の下面には正極リード4の他端をスポット溶接した。その後、電池ケース7の開口部に前記ガスケット9を介して封口板10を装着し、封口板10の周縁部に電池ケース7の上縁部をかしめ、電池を完成した。完成した非水電解質二次電池1~26は、直径18mm、総高65mmの円筒型であった。

【0044】

(v) 電池の評価

完成した各電池の充放電を環境温度20で繰り返した。充電過程では、上限電圧を4.2Vに設定して、最大電流1500mAで2時間30分間の定電流・定電圧充電を行った。放電過程では、放電電流300mA、放電終止電圧3.0Vで定電流放電を行った。充放電を3サイクル繰り返した後、電池を再度充電し、充電状態の電池を環境温度60で20日間保存した。保存後の電池を環境温度20で放冷後、保存前と同様の条件で、放電過程から始まる充放電を行った。上記操作で得られた保存前の放電容量C<sub>A</sub>と保存直後の放電容量C<sub>B</sub>を

計算式1: C(%) = { (C<sub>A</sub> - C<sub>B</sub>) / C<sub>A</sub> } × 100

に代入することにより、自己放電率Cを求めた。結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

電池	非水溶媒組成（体積比）	添加剤	$\Delta C(\%)$
1	EC/GBL=30/70	なし	55
2	EC/GBL=30/70	亜リン酸トリメル	40
3	EC/GBL=30/70	亜リン酸トリエチル	39
4	EC/GBL=30/70	亜リン酸トリフェニル	30
5	EC/GBL=30/70	亜リン酸トリイソプロピル	35
6	EC/GBL=30/70	亜リン酸トリ-n-ブチル	35
7	EC/GBL=30/70	亜リン酸トリ-n-ヘキシル	36
8	EC/GBL=30/70	亜リン酸トリス(2-メチルヘキシル)	35
9	EC/GBL=30/70	亜リン酸トリイソデシル	34
10	EC/GBL=30/70	亜リン酸トリオクタデシル	35
11	EC/GBL=30/70	亜リン酸トリオレイル	37
12	EC/GBL=30/70	亜リン酸トリス(トリメチルシリル)	33
13	EC/GBL=30/70	亜リン酸トリス(4-メチルフェニル)	26
14	EC/GBL/DEC=30/60/10	なし	50
15	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリメル	35
16	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリエチル	34
17	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリフェニル	23
18	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリイソプロピル	31
19	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリ-n-ブチル	29
20	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリ-n-ヘキシル	29
21	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリス(2-メチルヘキシル)	31
22	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリイソデシル	29
23	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリオクタデシル	30
24	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリオレイル	31
25	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリス(トリメチルシリル)	30
26	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリス(4-メチルフェニル)	26

## 【0046】

表1に示すように、電池1および電池14は、非水溶媒および溶質に還元分解されやすい-ブチロラクトン(GBL)およびLiBF<sub>4</sub>をそれぞれ用いており、非水電解質が亜リン酸エステルを含まないため、自己放電が激しかった。一方、亜リン酸エステルを非水溶媒100体積部あたり2体積部含む非水電解質を使用した電池2~13および電池15~26の自己放電率は、非水電解質が亜リン酸エステルを含有しない電池1および電池14に比べて低減した。このことから、非水電解質に亜リン酸エステルを含有させることにより、高温保存時の電池の自己放電が抑制され、保存特性に優れた非水電解質二次電池が得られることがわかった。

## 【0047】

## 《実施例2》

次に、非水電解質に含ませる亜リン酸エステルの量を検討した。亜リン酸エステルの量が少なすぎると、熱安定性に優れた被膜が負極表面に充分に形成されないと考えられ、亜リン酸エステルの量が多すぎると、負極表面に過剰の被膜が生成して電池反応が阻害されると考えられる。

## 【0048】

非水溶媒としてEC/GBL/DEC=30/60/10(体積比)を用いた。また、非

10

20

30

40

50

水溶媒には溶質として1モル/リットルのLiBF<sub>4</sub>を溶解した。亜リン酸エステルには亜リン酸トリフェニルを用いた。前記非水溶媒100体積部あたりの亜リン酸トリフェニルの添加量V<sub>R</sub>は、表2に示すように0~10体積部の範囲で変化させた。上記以外は、実施例1と同様にして電池27~34を作製した。

## 【0049】

完成した各電池の自己放電率Cを実施例1と同様に評価した。また、各電池の内部インピーダンスRを1KHzの周波数で測定した。得られた結果を表2に示す。

## 【0050】

## 【表2】

電池	非水溶媒組成(体積比)	添加剤	ΔV <sub>R</sub> (体積部)	R(mΩ)	△C(%)
27	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリフェニル	0	52	50
28	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリフェニル	0.01	52	37
29	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリフェニル	0.1	53	26
30	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリフェニル	0.5	53	25
31	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリフェニル	1.0	55	23
32	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリフェニル	2.0	56	23
33	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリフェニル	5.0	59	23
34	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリフェニル	10.0	70	21

10

20

30

40

## 【0051】

表2に示すように、非水溶媒100体積部あたりの亜リン酸トリフェニルの添加量V<sub>R</sub>が0.01体積部以下では、自己放電率Cの低減は顕著ではなかった。これは、V<sub>R</sub>が0.01体積部以下では、熱安定性に優れた被膜が負極表面に充分に形成されないため、負極上での非水電解質の分解反応を充分に抑制することができないためと考えられる。一方、非水溶媒100体積部あたりの亜リン酸トリフェニルの添加量V<sub>R</sub>が10体積部以上では、自己放電率Cは抑制されるが、電池の内部インピーダンスRが著しく増大したため、放電時の分極が増大し、高率放電特性が著しく低下した。これは、V<sub>R</sub>が10体積部以上では、負極表面に被膜が充分に形成されて負極上での非水電解質の分解反応を充分に抑制することができる反面、被膜の形成が過剰となることが原因と考えられる。従って、亜リン酸トリフェニルの添加量V<sub>R</sub>は、熱安定性に優れた被膜が充分に負極表面に形成され、かつ、電池の内部インピーダンスRがほとんど増大しない0.1~5体積部が好適である。

## 【0052】

## 《実施例3》

次に、非水溶媒に含ませる-ブチロラクトンの量を検討した。用いた非水溶媒の組成を表3に示す。また、非水溶媒には、溶質として1モル/リットルのLiBF<sub>4</sub>を溶解し、さらに亜リン酸トリフェニルを添加した。前記非水溶媒100体積部あたりの亜リン酸トリフェニルの添加量V<sub>R</sub>は2体積部とした。上記以外は、実施例1の電池17と同様にして電池35~37を作製した。完成した各電池の自己放電率Cを実施例1と同様に評価した。得られた結果を表3に示す。

## 【0053】

## 【表3】

電池	非水溶媒組成 (体積比)	添加剤	△C(%)
17	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリフェニル	23
35	EC/GBL/DEC=60/30/10	亜リン酸トリフェニル	23
36	EC/GBL/DEC=80/10/10	亜リン酸トリフェニル	21
37	EC/GBL/DEC=85/5/10	亜リン酸トリフェニル	測定不可

## 【0054】

表3に示すように、-ブチロラクトンの量が非水溶媒全体の10体積%以上であれば、電池17と同等の自己放電率Cの低減効果が見られた。一方、-ブチロラクトンの量が非水溶媒全体の10体積%未満である電池37では、Cの測定ができなかった。これは、非水溶媒に占める融点の高いEC(融点34)の割合が増加し過ぎて、20では電解液が凝固したためである。なお、電池37でも自己放電率Cの低減効果は充分に得られているが、他の充放電特性を鑑みると、-ブチロラクトンの量は、非水溶媒全体の30体積%以上であることがより好ましい。

## 【0055】

## 《実施例4》

次に、-ブチロラクトンの代わりに-バレロラクトン(GVL)または-メチル-ブチロラクトン(AMGBL)を含む表4に示す組成の非水溶媒を用いたこと以外、実施例1の電池17と同様の構成の電池38および39を作製した。すなわち、非水溶媒には、溶質として1モル/リットルのLiBF<sub>4</sub>を溶解し、さらに前記非水溶媒100体積部あたり2体積部の亜リン酸トリフェニルを添加した。完成した各電池の自己放電率Cを実施例1と同様に評価した。得られた結果を表4に示す。

## 【0056】

## 【表4】

電池	非水溶媒組成 (体積比)	添加剤	△C(%)
17	EC/GBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリフェニル	23
38	EC/GVL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリフェニル	25
39	EC/AMGBL/DEC=30/60/10	亜リン酸トリフェニル	23

## 【0057】

表4の結果から、-ブチロラクトン以外の-ブチロラクトン誘導体を用いた場合にも、-ブチロラクトンを用いた場合と同程度の自己放電率Cの低減効果が得られることが理解できる。

## 【0058】

なお、-ブチロラクトン、-バレロラクトンおよび-メチル-ブチロラクトン以外のブチロラクトン誘導体を用いた場合や上記実施例で用いたもの以外の亜リン酸エステルを用いた場合にも、上記と同様の効果が認められた。従って、本発明はここに記載の実施例に限定されるものではない。

## 【0059】

## 【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、非水電解質が-ブチロラクトンと所定量の亜リン酸エステルを含んでいるため、負極表面上に熱安定に優れた被膜が形成されることにより、負極上で非水電解質の分解反応が充分に抑制される。よって、本発明によれば、高温保存時に自己放電が進行し難く、保存特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の非水電解質二次電池の一例の右半分断面正面図である。

## 【符号の説明】

10

20

30

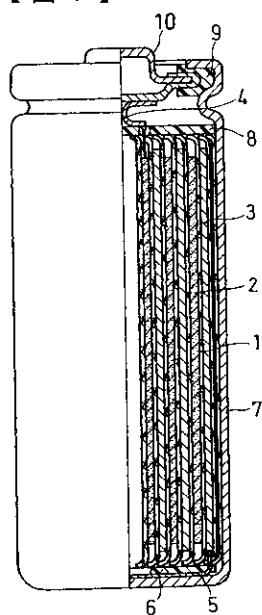
40

50

- 1 セパレータ  
2 正極  
3 負極  
4 正極リード  
5 負極リード  
6 底部絶縁板  
7 電池ケース  
8 上部絶縁板  
9 ガスケット  
10 封口板

10

【図1】



## フロントページの続き

(72)発明者 出口 正樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 西村 真樹子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 藤井 隆

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社内

(72)発明者 木下 信一

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ04 AK02 AL03 AL04 AL06 AL07 AL08 AL12 AL16 AM02  
AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14 DJ09 EJ04 EJ12 HJ02 HJ07  
5H050 AA10 BA16 BA17 CA07 CA08 CA09 CB03 CB05 CB07 CB08  
CB09 CB12 DA18 EA10 EA24 FA05 HA02 HA07