

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4042034号
(P4042034)

(45) 発行日 平成20年2月6日 (2008.2.6)

(24) 登録日 平成19年11月22日 (2007.11.22)

(51) Int.Cl.

F 1

H O 1 M 10/36 (2006.01)

H O 1 M 10/00 1 1 2

H O 1 M 10/00 1 1 4

H O 1 M 10/00 1 0 2

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2002-25969 (P2002-25969)
 (22) 出願日 平成14年2月1日 (2002.2.1)
 (65) 公開番号 特開2003-229168 (P2003-229168A)
 (43) 公開日 平成15年8月15日 (2003.8.15)
 審査請求日 平成17年1月28日 (2005.1.28)

(73) 特許権者 304021440
 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーショ
 ン
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1 番地
 (72) 発明者 村井 哲也
 京都府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
 審査官 植前 充司

最終頁に続く

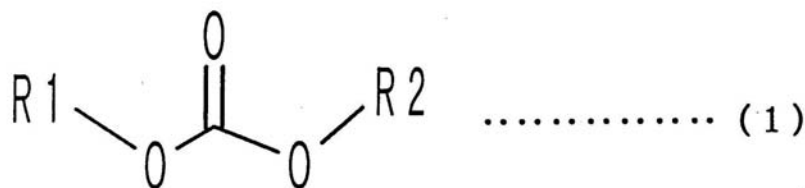
(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオンを吸蔵放出する負極と、リチウムイオンを吸蔵放出する正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる非水電解質を備えた非水電解質二次電池において、前記非水溶媒が主溶媒と鎖状炭酸エステルと添加剤とを含み、前記主溶媒がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ガンマブチロラクトンからなる群から選択される少なくとも1種からなり、全非水溶媒中に前記主溶媒を80体積%以上含み、前記鎖状炭酸エステルが式(1)で表され、前記添加剤がグリコールサルフェートまたはジビニルスルホンからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【化 1】



(但し、式(1)において、R1は炭素数4～12の炭化水素基、R2は炭素数1～12の炭化水素基とする)

【請求項 2】

プロピレンカーボネートとガンマブチロラクトンの少なくとも一方が、全非水溶媒中に

50体積%以上含まれていることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

鎖状炭酸エステルが、全非水電解質に対して0.5～5重量%含まれることを特徴とする請求項1または2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、電子技術の進歩により携帯電話、ノートパソコン、ビデオカメラ等の電子機器の高性能化、小型化軽量化が進み、これら電子機器に使用できる高エネルギー密度の電池を求める要求が非常に強くなっている。このような要求を満たす代表的な電池としては、負極活物質としてリチウムやリチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料等を用いた非水電解質二次電池がある。

【0003】

非水電解質二次電池は、例えば、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料が集電体に保持されてなる負極板、リチウムコバルト複合酸化物のようなリチウムイオンを吸蔵放出するリチウム複合酸化物が集電体に保持されてなる正極板、非プロトン性の有機溶媒にLiClO₄、LiPF₆等のリチウム塩が溶解された電解液を保持するとともに、負極板と正極板との間に介在されて両極の短絡を防止するセパレータとからなっている。そして、これら正極板及び負極板は、薄いシートないし箔状に成形され、これらがセパレータを介して順に積層又は渦巻き状に巻回されて発電要素とされ、この発電要素が、ステンレス、ニッケルメッキを施した鉄、又はより軽量なアルミニウム製の金属缶または、ラミネートフィルムからなる電池容器に収納された後、電解液が注液され、密封されて電池として組み立てられる。

【0004】

ところで、一般に電池にはその使用条件に応じて種々の性能が求められるが、この中の一つに高温放置特性がある。これは特に上記のような二次電池において重要な性能であって、通常、充電状態の電池を80以上の環境下に所定時間放置し、放置後の電池の膨れや放電容量を測定することによって評価される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

高温放置特性を向上させる方法には種々の方法があるが、上記のような非水電解質二次電池では、高沸点で、蒸気圧の低い有機溶媒を用いる方法がある。特に、高沸点であり誘電率が大きなエチレンカーボネート、ガンマブチロラクトン、およびプロピレンカーボネートを主溶媒として用いることが有効である。しかしながら、高沸点で蒸気圧の低いガンマブチロラクトンやプロピレンカーボネートを主溶媒として用いた場合、非水溶媒の表面張力が大きくなって、非水電解質の極板およびセパレータへの濡れ性が不足し、電池性能が著しく低下する等の問題があった。

【0006】

本願発明の目的は、上記のように高沸点で表面張力の大きい非水溶媒を用いた場合でも、非水電解質の濡れ性を向上することにより、優れた充放電性能を有し、かつ高温で貯蔵した時の電池膨れが小さい非水電解質二次電池を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

請求項1の発明は、リチウムイオンを吸蔵放出する負極と、リチウムイオンを吸蔵放出する正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる非水電解質を備えた非水電解質二次電池において、前記非水溶媒が主溶媒と鎖状炭酸エステルと添加剤とを含み、前記主溶媒がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ガンマブチロラクトンからなる群から

10

20

30

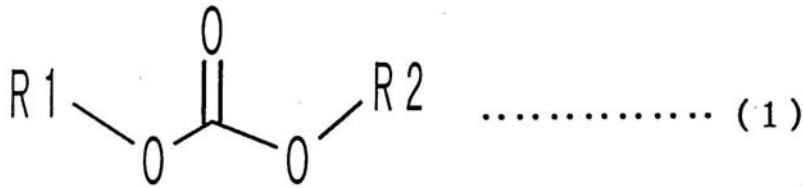
40

50

選択される少なくとも１種からなり、全非水溶媒中に前記主溶媒を８０体積％以上含み、前記鎖状炭酸エステルが式（１）で表され、前記添加剤がグリコールサルフェートまたはジビニルスルホンからなる群から選択される少なくとも１種であることを特徴とする。

【０００８】

【化２】



10

【０００９】

（但し、式（１）において、Ｒ１は炭素数４～１２の炭化水素基、Ｒ２は炭素数１～１２の炭化水素基とする）

【００１０】

請求項１の発明によれば、電解液の主溶媒として、高沸点で、蒸気圧の低いエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ガンマブチロラクトンを使用することにより、高温放置特性を向上させ、同時に電解液溶媒が式（１）で示される鎖状炭酸エステルを含有することにより、電極やセパレータと非水電解質との濡れが著しく向上し、優れた充放電性能を有し、かつ高温貯蔵時の膨れが小さな電池を得ることができる。

20

【００１１】

また、グリコールサルフェートまたはジビニルスルホンからなる群から選ばれる少なくとも１種を添加することにより、式（１）で示される鎖状炭酸エステルの還元分解による負極皮膜の成長を抑制し、負極皮膜抵抗を低減する効果があるために、初期容量が大きく、かつ低温放電性能が優れた電池を得ることができる。

【００１２】

請求項２の発明は、上記非水電解質二次電池において、プロピレンカーボネートとガンマブチロラクトンの少なくとも一方が、全非水溶媒中に５０体積％以上含まれていることを特徴とする。請求項２の発明によれば、非水電解質の融点が下がるため、低温放電性能が優れた電池を得ることができる。

30

【００１３】

請求項３の発明は、上記非水電解質二次電池において、式（１）で示される鎖状炭酸エステルが、全非水電解質に対して０．５～５重量％含まれることを特徴とする。請求項３の発明によれば、非水電解液の粘性が下がり、より低温放電性能が優れた電池を得ることができる。

【００１４】

本発明においては、式（１）で示される鎖状炭酸エステルがジノルマルブチルカーボネートであることが好ましく、より低温放電性能が優れた電池を得ることができる。

【００１５】

【発明の実施の形態】

40

以下に、本発明の実施の形態について説明する。

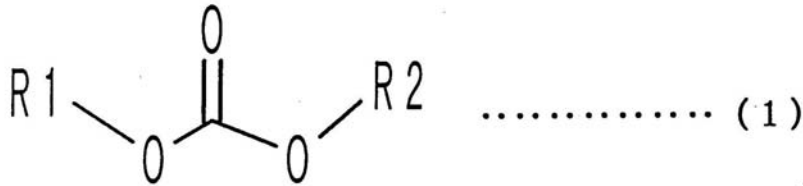
【００１６】

本発明は、リチウムを吸蔵放出する負極と、リチウムを吸蔵放出する正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる非水電解質を備えた非水電解質二次電池において、非水溶媒が主溶媒と鎖状炭酸エステルと添加剤とを含み、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ガンマブチロラクトンからなる群から選択される少なくとも１種からなる主溶媒を、全非水溶媒中に８０体積％以上含み、鎖状炭酸エステルが式（１）で表され、前記添加剤がグリコールサルフェートまたはジビニルスルホンからなる群から選択される少なくとも１種であることを特徴とする。

【００１７】

50

【化 3】



【 0 0 1 8 】

(但し、式(1)において、R1は炭素数4～12の炭化水素基、R2は炭素数1～12の炭化水素基とする)

10

【 0 0 1 9 】

電解液の主溶媒として、高沸点で、蒸気圧の低いエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ガンマブチロラクトンを使用することにより、非水電解質二次電池の高温放置特性を向上させることができる。

【 0 0 2 0 】

なお、式(1)で表される鎖状炭酸エステルにおいて、R1は炭素数4～12の炭化水素基であって、それは飽和または不飽和であっても、また直鎖状または分岐状の炭化水素基であれば何でもよい。例えば、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-メチレンプロピル基、1-メチル-2-プロペニル基、1,2-ジメチルビニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、1-メチル-2-メチルプロピル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の脂肪族炭化水素基を挙げることができる。

20

【 0 0 2 1 】

また、R2は炭素数1～12の炭化水素基であって、それが飽和または不飽和であっても、また直鎖状または分岐状の炭化水素基であってもよい。例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-メチレンプロピル基、1-メチル-2-プロペニル基、1,2-ジメチルビニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-チニル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、1-メチル-2-メチルプロピル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の脂肪族炭化水素基を挙げることができる。

30

【 0 0 2 2 】

これらの炭化水素基は、界面活性効果を示すために、電極やセパレータと非水電解質との濡れ性向上の効果を得ることができ、電池材料や溶媒の種類に応じて適宜選択することができる。

【 0 0 2 3 】

また、プロピレンカーボネートとガンマブチロラクトンの少なくとも一方が、全非水溶媒中に50体積%以上含まれていることにより、非水電解質の融点が下がるため、電池の低温放電性能が改善される。

40

【 0 0 2 4 】

さらに、鎖状炭酸エステルが、全非水電解質に対して0.5～5重量%含まれることにより、非水電解液の粘性が下がり、より低温放電性能が優れた電池をえることができる。

【 0 0 2 5 】

また、式(1)の鎖状炭酸エステルとしては、ジノルマルブチルカーボネートが特に好ましい。ジノルマルブチルカーボネートを使用することにより、低温での非水電解質の粘性の増大を抑制しつつ、濡れ性を向上することができるため、充放電性能に優れた電池を得ることができるからである。

【 0 0 2 6 】

また、非水電解質としては、電解液または固体電解質のいずれも使用することができる

50

。電解液溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートやガンマブチロラクトンからなる群から選ばれた少なくとも１種からなる主溶媒や鎖状炭酸エステル以外の非水溶媒を混合して用いてもよい。電解液溶媒として使用する非水溶媒の例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒、もしくはこれらの混合物を使用してもよい。

【００２７】

さらに、非水電解質中にグリコールサルフェートまたはジビニルスルホンから選ばれる少なくとも１種を含む場合、初期容量が大きく、且つ低温放電容量が大きくなるのでより好ましい。これらのプロペンスルトン、グリコールサルフェート、ジビニルスルホンは単独又は混合して使用することができ、電池材料や溶媒の種類に応じて適宜選択することができる。

【００２８】

また、非水溶媒に溶解するリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiCF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$ および $\text{LiN}(\text{COCF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ などの塩もしくはこれらの混合物でもよい。

【００２９】

また、好ましくは高温での熱安定性に優れた LiBF_4 がよく、伝導度が高い LiPF_6 を添加した、 LiBF_4 と LiPF_6 を混合して用いることがより好ましい。

【００３０】

正極活物質としては、無機化合物としては、組成式 Li_xMO_2 、 $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ 、組成式 Na_xMO_2 （ただし M は一種以上の変移金属、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ ）で表される複合酸化物、トンネル構造または層状構造の金属カルコゲン化物または金属酸化物を用いることができる。その具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 MnO_2 、 FeO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、または TiS_2 等が挙げられる。

【００３１】

また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。さらに、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。

【００３２】

さらに、負極材料たる化合物としては、 Al 、 Si 、 Pb 、 Sn 、 Zn 、 Cd 等とリチウムとの合金、 LiFe_2O_3 、 WO_2 、 MoO_2 、 SiO 、 CuO 等の金属酸化物、グラファイト、カーボン等の炭素質材料、 $\text{Li}_5(\text{Li}_3\text{N})$ 等の窒化リチウム、もしくは金属リチウム、又はこれらの混合物を用いてもよい。

【００３３】

また、本発明に係る非水電解質電池の隔離体としては、織布、不織布、合成樹脂微多孔膜等を用いることができ、特に、合成樹脂微多孔膜が好適に用いることができる。中でもポリエチレン及びポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜等のポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗等の面で好適に用いられる。

【００３４】

さらに高分子固体電解質等の固体電解質を用いることで、セパレータを兼ねさせることもできる。高分子固体電解質に上記電解液を含有させて使用することができる。この場合、ゲル状の高分子固体電解質を用いる場合には、ゲルを構成する電解液と、細孔中等に含有されている電解液とは異なってもよい。また、合成樹脂微多孔膜と高分子固体電解質等を組み合わせて使用してもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

また、電池の形状は特に限定されるものではなく、本発明は、角形、楕円形、コイン形、ボタン形、シート形電池等の様々な形状の非水電解質二次電池に適用可能である。本願発明は、電池が高温環境下に放置された際の電池の膨れを抑制するものであるので、電池ケースの機械的強度が弱い場合、特に、アルミケースや、アルミラミネートケースを用いた場合により大きな効果が得られる。

【 0 0 3 6 】

【実施例】

以下、本発明を適用した具体的な実施例について説明するが、本発明は本実施例により何ら限定されるものではなく、その主旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

10

【 0 0 3 7 】

〔参考例 1〕

図 1 は、本参考例の角形非水電解質二次電池の概略断面図である。図 1 において、1 は角形非水電解質二次電池、2 は電極群、3 は正極、4 は負極、5 はセパレータ、6 は電池ケース、7 は電池蓋、8 は安全弁、9 は負極端子、10 は正極リード、11 は負極リードである。

【 0 0 3 8 】

この角形非水電解質二次電池 1 は、アルミニウム集電体に正極合材を塗布してなる正極 3 と、銅集電体に負極合材を塗布してなる負極 4 とがセパレータ 5 を介して巻回された扁平巻状電極群 2 と、非水電解液とを電池ケース 6 に収納してなる幅 30 mm、高さ 48 mm、厚み 5 mm のものである。

20

【 0 0 3 9 】

電池ケース 6 には、安全弁 8 を設けた電池蓋 7 がレーザー溶接によって取り付けられ、負極端子 9 は負極リード 11 を介して負極 4 と接続され、正極 3 は正極リード 10 を介して電池蓋と接続されている。

【 0 0 4 0 】

正極板は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 8 重量%と導電剤であるアセチレンブラック 5 重量%とリチウムコバルト複合酸化物である正極活物質 87 重量%とを混合してなる正極合材に、N-メチルピロリドンを加えてペースト状に調製した後、これを厚さ 20 μm のアルミニウム箔集電体両面に塗布、乾燥することによって製作した。

30

【 0 0 4 1 】

負極板は、グラファイト（黒鉛）95 重量%とカルボキシメチルセルロース 2 重量%およびスチレンブタジエンゴム 3 重量%を適度な水分を加えてペースト状に調製した後、これを厚さ 15 μm の銅箔集電体両面に塗布、乾燥することによって製作した。

【 0 0 4 2 】

セパレータには、ポリエチレン微多孔膜を用い、また、非水電解質には、ガンマブチロラクトン（表中では「GBL」と略す）に LiBF_4 を 1.5 mol/l 溶解し、その全非水電解質重量に対して、ジノルマルブチルカーボネート（表中では「DNBC」と略す）を 3 重量%添加した非水電解質を用いた。以上の構成・手順で参考例 1 の非水電解質二次電池を作製した。

40

【 0 0 4 3 】

〔参考例 2 ～ 23 および比較例 1 ～ 6〕

参考例 2 ～ 23 および比較例 1 ～ 6 の電池については、表 1 に示すように、非水電解質の溶媒にエチレンカーボネート（表中では「EC」と略す）とメチルエチルカーボネート（表中では「MEC」と略す）を加えたこと、ジノルマルブチルカーボネートの量、鎖状炭酸エステルの種類を変化させた以外は、参考例 1 とまったく同様に非水電解質二次電池を作製した。なお、電解質塩はすべて、 LiBF_4 を 1.5 mol/l 溶解したものをを用いた。

【 0 0 4 4 】

50

以上のようにして作製した参考例及び比較例の角形非水電解質二次電池について、初期容量、高温放置後の電池厚み、および0での放電容量を測定した。なお、初期容量は、充電電流600mA、充電電圧4.20Vの定電流定電圧充電で2.5時間充電した後、放電電流600mA、終止電圧2.75Vの条件で放電した時の放電容量を示す。なお、初期充電がきわめて困難で、放電容量が得られなかった比較例1～5の電池については、その後の試験を中止した。

【0045】

高温放置後の電池の厚み測定は、初期容量の調査が終わった電池を、充電電流600mA、充電電圧4.20Vの定電流定電圧充電で2.5時間充電した後、80の環境下で100時間放置し、室温まで冷却して電池の厚みを測定した。

10

【0046】

0での初期容量は、初期容量の調査が終わった電池を、25において、充電電流600mA、充電電圧4.20Vの定電流定電圧充電で2.5時間充電した後、0で10時間電池を放置し、放電電流600mA、終止電圧2.75Vの条件で放電を行ったときの放電容量を測定した。

【0047】

参考例1～23の電池に使用した電解液の内容を表1に、比較例1～6の電池に使用した電解液の内容を表2に、参考例1～23の電池の試験結果を表3に、比較例1～6の電池の試験結果を表4に示す。

【0048】

20

なお、表1において、ジイソプロピルカーボネートをDIPC、メチルノルマルブチルカーボネートをMNBC、エチルノルマルブチルカーボネートをENBC、プロピルノルマルブチルカーボネートをPNBC、ジノルマルオクチルカーボネートをDNOC、ジノルマルノニルカーボネートをDNNC、ジノルマルデシルカーボネートをDNDC、ジノルマルヘキシルカーボネートをDNHCと、それぞれ略し、また、表2において、ジノルマルプロピルカーボネートをDNPC、ジエチルカーボネートをDEC、ジメチルカーボネートをDMCと、それぞれ略した。

【0049】

【表1】

	主溶媒組成、体積%			鎖状炭酸エステル	
	EC	GBL	MEC	種類	添加量、重量%
参考例 1	0	100	0	DNBC	3
参考例 2	10	90	0	DNBC	1
参考例 3	20	80	0	DNBC	1
参考例 4	30	70	0	DNBC	1
参考例 5	40	60	0	DNBC	1
参考例 6	50	50	0	DNBC	1
参考例 7	60	40	0	DNBC	1
参考例 8	70	30	0	DNBC	1
参考例 9	27	63	0	DNBC	1
参考例 10	24	56	0	DNBC	1
参考例 11	30	70	10	DNBC	1
参考例 12	30	70	10	DNBC	2
参考例 13	30	70	10	DNBC	5
参考例 14	30	70	10	DNBC	10
参考例 15	30	70	10	DNBC	20
参考例 16	30	70	10	DIPC	3
参考例 17	30	70	10	MNBC	3
参考例 18	30	70	10	ENBC	3
参考例 19	30	70	10	PNBC	3
参考例 20	30	70	10	DNOC	3
参考例 21	30	70	10	DNNC	3
参考例 22	30	70	10	DNDC	3
参考例 23	30	70	10	DNHC	3

【 0 0 5 0 】

【 表 2 】

	主溶媒組成、体積%			鎖状炭酸エステル	
	EC	GBL	MEC	種類	添加量、重量%
比較例 1	30	70	0	DNPC	0
比較例 2	30	70	0	DNPC	5
比較例 3	30	70	0	DEC	5
比較例 4	30	70	0	DMC	5
比較例 5	30	70	0	MEC	5
比較例 6	21	49	30	DNBC	5

【 0 0 5 1 】

【 表 3 】

	25℃初期容量 mAh	放電試験後の厚み mm	0℃初期容量 mAh
参考例 1	588	5.1	465
参考例 2	593	5.1	486
参考例 3	593	5.1	492
参考例 4	595	5.2	515
参考例 5	591	5.3	496
参考例 6	589	5.4	489
参考例 7	592	5.4	397
参考例 8	593	5.4	320
参考例 9	592	5.8	539
参考例 10	593	5.9	557
参考例 11	592	5.3	503
参考例 12	594	5.4	505
参考例 13	592	5.2	503
参考例 14	591	5.1	384
参考例 15	573	5.2	360
参考例 16	592	5.1	502
参考例 17	593	5.2	501
参考例 18	591	5.3	496
参考例 19	592	5.2	485
参考例 20	593	5.1	480
参考例 21	592	5.1	474
参考例 22	593	5.1	480
参考例 23	589	5.2	471

【0052】

【表4】

	25℃初期容量 mAh	放電試験後の厚み mm	0℃初期容量 mAh
比較例 1	0	試験中止	試験中止
比較例 2	0	試験中止	試験中止
比較例 3	0	試験中止	試験中止
比較例 4	0	試験中止	試験中止
比較例 5	0	試験中止	試験中止
比較例 6	598	8.3	568

【0053】

表1～表4から明らかのように、ジノルマルブチルカーボネート（DNBC）を含まない比較例1の電池と、R1の炭素数が4よりも小さい式（1）の鎖状炭酸エステルを用いた比較例2～5の電池は、充放電が極めて困難であり、所望の放電容量が得られなかった。放電容量が得られなかった比較例2～5の試験後の電池を解体したところ、非水電解質がセパレータにまったく浸透しておらず、また極板と非水電解質との浸透性も十分ではな

いことを確認した。

【0054】

一方、R1の炭素数が4以上である式(1)の鎖状炭酸エステルを非水電解質に添加した参考例1~23と比較例6の電池では、溶媒組成や式(1)の化合物種にかかわらず、充放電が可能であった。これらは、式(1)の鎖状炭酸エステルが界面活性効果を有するために、セパレータや電極板と非水電解質の濡れ性が向上し極板と非水電解質の界面抵抗が小さくなったためであると考えられる。

【0055】

また、エチレンカーボネート(EC)とガンマブチロラクトン(GBL)の総量が80体積%以上である参考例1~24の電池は、80で50時間放置した場合でも、放置後の電池厚みは最大でも5.4mmと小さかったが、80体積%よりも小さい比較例6の電池は、80×100時間放置試験後の電池厚みは8.3mmと非常に大きくなった。沸点が高く、蒸気圧の低いECやGBLが80体積%よりも少なくなると、非水電解質の蒸気圧が低くなったり、またECやGBL以外の非水溶媒と極板との反応によりガスを発生するためであると考えられる。

【0056】

したがって、高温放置時の膨れを抑制するためには、全非水溶媒中のECとGBLを合わせた含有量は80体積%以上であることが好ましい範囲であることがわかった。

【0057】

また、ECとGBLの体積比が異なる、参考例1~8の電池において、GBLが50体積%以上含まれる場合、0での放電容量が大きくなる傾向にあった。GBLは、低温での粘性がECに比べると小さいため、低温でのリチウムイオン伝導度が高くなったことが理由として考えられる。低温での高温放置時の膨れが小さく、且つ低温放電時の容量が大きな電池を得るためには、GBLは非水溶媒中に50体積%以上含まれていることがより好ましいことがわかった。

【0058】

また、参考例16~23の電池で、炭素数が異なる式(1)の鎖状炭酸エステルを非水電解質中に等量添加した非水電解質中を検討した場合でも、参考例4のDNBCを非水電解質中に添加電池と同様に、非水電解質中と電池部材の濡れ性が向上し、初期容量が著しく大きくなった。さらに、DNBCを検討した参考例4の電池は、それ以外の鎖状炭酸エステルを用いた参考例16~23の電池より0での放電容量が大きかった。理由は明らかではないが、DNBCは、その他の鎖状炭酸エステルとくらべて、低温での非水電解質の粘度の増大が少ないか、負極上により低抵抗な負極皮膜を形成するためであると考えられる。したがって、式(1)の鎖状炭酸エステルとしてはDNBCがより好ましいことがわかった。

【0059】

さらに、DNBCの含有量を0~20重量%の範囲で変化させた比較例1、および比較例4、参考例12~16の非水電解質中を検討した結果、DNBCは0.5重量%以上で、セパレータや極板と非水電解質中の濡れ性向上の効果が得られることがわかった。なお、DNBCを5重量%より多く含む場合、低温放電性能が低下する傾向にある事がわかった。これは、非水電解質中の増粘または負極皮膜抵抗の増大による影響であると考えられる。したがって、濡れ性の向上と低温放電性能の両立のためには、DNBCの含有量は0.5~5重量%の範囲がより好ましいことがわかった。

【0060】

[実施例1、2および参考例24~27]

実施例1、2および参考例24~27の電池については、主溶媒としてECとGBLの30:70(体積%)の混合溶媒を用い、これにLiBF₄を1.5mol/l溶解し、さらにこの電解液に対し、DNBCを3重量%とビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、プロパンスルホン、プロペンスルホン、グリコールサルフェート、およびジビニルスルホンそれぞれ1重量%含有させた以外は参考例1とまったく同様にして、

非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 6 1 】

実施例 1、2 および参考例 2 4 ~ 2 7 の角形非水電解質二次電池について、初期容量、高温放置後の電池厚み、および 0 での放電容量を測定した。なお、初期容量は、充電電流 6 0 0 m A、充電電圧 4 . 2 0 V の定電流定電圧充電で 2 . 5 時間充電した後、放電電流 6 0 0 m A、終止電圧 2 . 7 5 V の条件で放電を行ったときの放電容量を示す。

【 0 0 6 2 】

高温放置後の電池の厚み測定は、初期容量の調査が終わった電池を、充電電流 6 0 0 m A、充電電圧 4 . 2 0 V の定電流定電圧充電で 2 . 5 時間充電した後、8 0 の環境下で 1 0 0 時間放置し、室温まで冷却して電池の厚みを測定した。0 での初期容量は、初期容量の調査が終わった電池を、2 5 において、充電電流 6 0 0 m A、充電電圧 4 . 2 0 V の定電流定電圧充電で 2 . 5 時間充電した後、0 で 1 0 時間電池を放置し、放電電流 6 0 0 m A、終止電圧 2 . 7 5 V の条件で放電をおこなったときの放電容量を測定した。

【 0 0 6 3 】

実施例 1、2 および参考例 2 4 ~ 2 7 の電池に使用した電解液の内容と試験結果を表 5 に示す。

【 0 0 6 4 】

【表 5】

	DNBC以外の 添加物	25℃初期容量 mA h	放電試験後の厚み mm	0℃初期容量 mA h
参考例 2 4	ビニレン カーボネート	6 0 4	5 . 1	5 5 6
参考例 2 5	ビニルエチレン カーボネート	6 0 0	5 . 1	5 3 6
参考例 2 6	プロパンスルトン	6 0 2	5 . 1	5 1 2
参考例 2 7	プロペンスルトン	6 0 3	5 . 1	5 1 1
実施例 1	グリコール サルフェート	6 0 0	5 . 1	5 6 0
実施例 2	ジビニルスルホン	6 0 1	5 . 1	5 3 2

【 0 0 6 5 】

実施例 1、2 および参考例 2 4 ~ 2 7 の電池については、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、プロパンスルトン、プロパンサルトン、グリコールサルフェート、およびジビニルスルホンを非水電解質に添加することにより、これらの化合物を添加していない参考例 4 の電池とくらべて、初期容量がより大きな電池を得ることができた。これは、前記化合物が負極上に安定な還元膜を形成し、DNBCの還元分解による高抵抗な負極皮膜形成を抑制したためであると考えられる。また、これらの化合物は非水電解質中に含まれていればよく、極板の種類や溶媒の組成に応じて、それぞれ単体でも混合でも使用することができる。

【 0 0 6 6 】

[参考例 2 8 ~ 3 6 および比較例 7 ~ 9]

参考例 2 8 ~ 3 6 および比較例 7 ~ 9 の電池については、主溶媒としてエチレンカーボネート (E C) とプロピレンカーボネート (P C) とメチルエチルカーボネート (M E C) の混合溶媒を用い、この混合溶媒に電解質塩として L i P F ₆ を 1 . 5 M 溶解させた電解液を用い、この電解液重量に対し、ビニレンカーボネートを 1 重量 % 添加し、さらに鎖状炭酸エステルの種類と添加量を変化させたこと以外は、参考例 1 とまったく同様に非水電解質二次電池を作製した。鎖状炭酸エステルとしては、参考例 3 6 ではジノルマルオクチルカーボネート (D N O C) を、比較例 8 ではジノルマルプロピルカーボネート (D N P C) を添加し、これ以外はすべてジノルマルブチルカーボネート (D N B C) を添加し

た。

【 0 0 6 7 】

以上のようにして作製した参考例 2 8 ~ 3 6 及び比較例 7 ~ 9 の角形非水電解質二次電池について、初期容量、高温放置後の電池厚み、および 0 での放電容量を測定した。

【 0 0 6 8 】

初期容量は、充電電流 6 0 0 m A、充電電圧 4 . 2 0 V の定電流定電圧充電で 2 . 5 時間充電した後、放電電流 6 0 0 m A、終止電圧 2 . 7 5 V の条件で放電を行ったときの放電容量を示す。なお、初期充電がきわめて困難で、放電容量が得られなかった比較例 8 の電池については、その後の試験を中止した。

【 0 0 6 9 】

高温放置後の電池の厚み測定は、初期容量の調査が終わった電池を、充電電流 6 0 0 m A、充電電圧 4 . 2 0 V の定電流定電圧充電で 2 . 5 時間充電した後、8 0 の環境下で 1 0 0 時間放置し、室温まで冷却して電池の厚みを測定した。

【 0 0 7 0 】

参考例 2 8 ~ 3 6 及び比較例 7 ~ 9 の電池に使用した電解液の内容を表 6 に、また、試験結果を表 7 に示す。

【 0 0 7 1 】

【表 6】

	主溶媒組成、体積%			鎖状炭酸エステル	
	EC	PC	MEC	種類	添加量、重量%
参考例 2 8	0	1 0 0	0	DNBC	3
参考例 2 9	3 0	7 0	0	DNBC	1
参考例 3 0	5 0	5 0	0	DNBC	1
参考例 3 1	6 0	4 0	0	DNBC	1
参考例 3 2	3 0	7 0	0	DNBC	0. 5
参考例 3 3	3 0	7 0	0	DNBC	5
参考例 3 4	3 0	7 0	0	DNBC	1 0
参考例 3 5	2 4	5 6	2 0	DNBC	3
参考例 3 6	3 0	7 0	0	DNOC	3
比較例 7	3 0	7 0	0	DNBC	0
比較例 8	3 0	7 0	0	DNPC	3
比較例 9	2 1	4 9	3 0	DNBC	3

【 0 0 7 2 】

【表 7】

	25℃初期容量 mAh	放電試験後の厚み mm	0℃初期容量 mAh
参考例28	592	5.5	434
参考例29	602	5.2	425
参考例30	603	5.4	380
参考例31	601	5.3	150
参考例32	589	5.4	410
参考例33	600	5.4	420
参考例34	598	5.6	370
参考例35	602	5.5	450
参考例36	603	5.4	397
比較例7	0	試験中止	試験中止
比較例8	0	試験中止	試験中止
比較例9	598	9.3	480

10

【0073】

表6および表7から明らかのように、式(1)で示される鎖状カーボネートを含まない比較例7の電池と、R1とR2の炭素数が4よりも小さいジノルマルプロピルカーボネート(DNPC)を用いた比較例8の電池は、充放電が極めて困難であり所望の放電容量が得られなかった。これに対し、R1の炭素数が4以上であるジノルマルブチルカーボネート(DNBC)とジノルマルオクチルカーボネート(DNOC)を添加した参考例28～36と比較例9の電池は充放電が可能であった。充放電ができなかった比較例7と8の、試験後の電池を解体調査したところ、非水電解質がセパレータにまったく浸透しておらず、また極板と非水電解質との浸透性も十分ではないことを確認した。

20

【0074】

また、エチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)の総量が80体積%以上である参考例28～36の電池は、80で100時間放置した場合でも、放置後の電池厚みは最大でも5.6mmと小さかったが、80体積%よりも小さい比較例9の電池は、80×100時間放置試験後の電池厚みは9.3mmと非常に大きくなった。沸点が高く、蒸気圧の低いECやPCが80体積%より少なくなると、非水電解質の蒸気圧が低くなったり、またECやPC以外の非水溶媒と極板との反応によりガスを発生するためであると考えられる。

30

【0075】

したがって、高温放置時の膨れを抑制するためには非水溶媒中のECとPCの総量は80体積%以上であることが好ましい範囲であることがわかった。

【0076】

また、ECとPCの体積比が異なる、参考例28～36の電池において、PCが50体積%以上含まれる場合、0での放電容量が大きくなる傾向にあった。PCは、低温での粘性がECに比べると小さいため、低温でのリチウムイオン伝導度が高くなったことが理由として考えられる。低温での高温放置時の膨れが小さく、且つ低温放電時の容量が大きな電池を得るためには、PCを非水溶媒中に50体積%以上含まれていることがより好ましいことがわかった。

40

【0077】

また、参考例28と参考例36の電池において、ジノルマルブチルカーボネート(DNBC)を非水電解質中に3重量%添加した参考例28の電池は、ジノルマルオクチルカーボネート(DNOC)を3重量%添加した参考例36の電池よりも低温での放電容量が大きくなった。

50

【0078】

理由は明らかではないが、DNBCは、その他の鎖状炭酸エステルとくらべて、低温での非水電解質の粘度の増大が少ないか、負極上により低抵抗な負極皮膜を形成するためであると考えられる。したがって、式1の鎖状炭酸エステルはDNBCがより好ましいことがわかった。

【0079】

さらに、DNBCの含有量を0～10重量%の範囲で変化させた比較例7、参考例28、32～34の非水電解質中を検討した結果、DNBCは0.5重量%以上で、セパレータや極板と非水電解質中の濡れ性向上の効果が得られることがわかった。なお、DNBCを5重量%より多く含む場合、低温放電性能が低下する傾向にある事がわかった。これは、非水電解質中の増粘または負極皮膜抵抗の増大による影響であると考えられる。したがって、濡れ性の向上と低温放電性能の両立のためには、DNBCの含有量は0.5～5重量%の範囲がより好ましいことがわかった。

10

【0080】

以上のように、非水電解質二次電池において、電解質の非水溶媒に、エチレンカーボネートとガンマブチロラクトン、およびプロピレンカーボネートを用い、式(1)で示される鎖状炭酸エステルを添加することにより、電解液の濡れ性向上の効果が認められた。

【0081】

なお、電解質塩については、今回は $LiBF_4$ や $LiPF_6$ を1.5M電解液溶媒に溶解させたものを用いたが、溶媒の濡れ性が主たる要因であるために、電解質塩の種類や濃度に関係なく濡れ性向上の効果が得られる。

20

【0082】

【発明の効果】

以上の説明により明らかなように、非水電解質二次電池において、非水溶媒が主溶媒と鎖状炭酸エステルと添加剤とを含み、主溶媒がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ガンマブチロラクトンからなる群から選択される少なくとも1種からなり、全非水溶媒中に前記主溶媒を80体積%以上含み、式(1)で表される鎖状炭酸エステルを添加し、添加剤をグリコールサルフェートまたはジビニルスルホンからなる群から選択される少なくとも1種とすることにより、セパレータまたは極板と非水電解質の濡れ性を改善することによって電池性能を向上させ、かつ高温放置時の膨れを著しく低減することができた。

30

【0083】

これらの効果は、軽量薄型で高容量でありかつ耐圧性が低いアルミケースやラミネートケース外装体を有する非水電解質二次電池において特に有効な技術であり、本発明の工業的価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

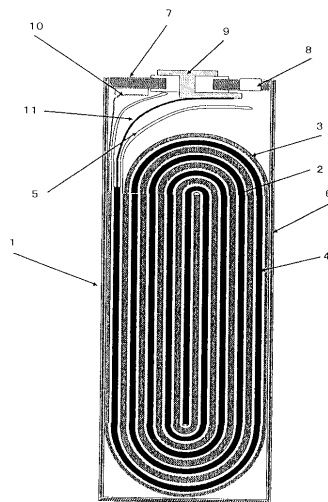
【図1】本発明の角形非水電解質二次電池の縦断面図。

【符号の説明】

- 1 角形非水電解質二次電池
- 2 電極群
- 3 正極
- 4 負極
- 5 セパレータ
- 6 電池ケース
- 7 電池蓋
- 8 安全弁
- 9 負極端子
- 10 正極リード
- 11 負極リード

40

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-329528(JP,A)
特開平09-120837(JP,A)
特開2002-343426(JP,A)
特開2003-059529(JP,A)
特開2001-023688(JP,A)
特開2001-043895(JP,A)
特開2002-313418(JP,A)
特開2003-142152(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/40