

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4283598号  
(P4283598)

(45) 発行日 平成21年6月24日 (2009. 6. 24)

(24) 登録日 平成21年3月27日 (2009. 3. 27)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/36 (2006. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 4

H O 1 M 2/02 (2006. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 2

H O 1 M 10/00 1 0 2

H O 1 M 2/02 K

請求項の数 9 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2003-153049 (P2003-153049)  
 (22) 出願日 平成15年5月29日 (2003. 5. 29)  
 (65) 公開番号 特開2004-355974 (P2004-355974A)  
 (43) 公開日 平成16年12月16日 (2004. 12. 16)  
 審査請求日 平成16年10月1日 (2004. 10. 1)

(73) 特許権者 000003067  
 T D K 株式会社  
 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100092657  
 弁理士 寺崎 史朗  
 (74) 代理人 100108213  
 弁理士 阿部 豊隆  
 (72) 発明者 小川 和也  
 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 テ  
 ィーディーケイ株式会社内  
 (72) 発明者 佐野 篤史  
 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 テ  
 ィーディーケイ株式会社内  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質溶液及びリチウムイオン2次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解可能なリチウム塩と、を含む非水電解質溶液であって、

前記非水溶媒には、プロピレンカーボネートと、エチレンカーボネートと、鎖状カーボネートと、下記一般式 ( I ) で表現される第 1 の化合物と、下記一般式 ( I I ) で表現される第 2 の化合物とが含まれており、

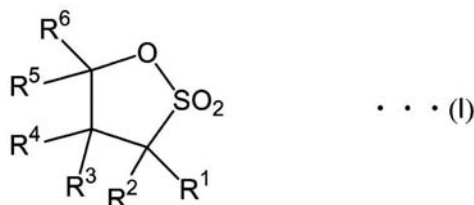
前記非水溶媒中の前記プロピレンカーボネートの含有率が 1 0 体積 % 以上であり、前記エチレンカーボネートの含有率が 1 ~ 2 0 体積 % であり、鎖状カーボネートの含有率が 3 0 ~ 8 5 体積 % であり、かつ、

前記第 1 の化合物の含有率 X [ 質量 % ]、及び、前記第 2 の化合物の含有率 Y [ 質量 % ] が下記式 ( 1 ) 及び ( 2 ) で表現される条件を同時に満たしていること、  
 を特徴とする非水電解質溶液。

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

$$0.02 \quad (Y / X) \quad 0.25 \cdots (2)$$

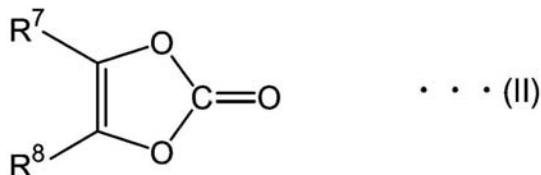
## 【化 1】



〔式 (I) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  は、それぞれ同一でも異なっているてもよく、水素原子及び炭素数 1 ~ 3 の炭化水素基のうちの何れかを示す。〕

10

## 【化 2】



〔式 (II) 中、 $R^7$  及び  $R^8$  は、それぞれ同一でも異なっているてもよく、水素原子及び炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基のうちの何れかを示す。〕

20

## 【請求項 2】

前記非水溶媒中の前記プロピレンカーボネートの含有率が 10 ~ 60 体積 % であること、を特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質溶液。

## 【請求項 3】

前記鎖状カーボネートがジエチルカーボネート及びノ又はエチルメチルカーボネートであること、を特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の非水電解質溶液。

## 【請求項 4】

前記第 1 の化合物における  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  が水素原子であること、を特徴とする請求項 1 ~ 3 のうちの何れか 1 項に記載の非水電解質溶液。

## 【請求項 5】

前記第 2 の化合物における  $R^7$  及び  $R^8$  が水素原子であること、を特徴とする請求項 1 ~ 4 のうちの何れか 1 項に記載の非水電解質溶液。

30

## 【請求項 6】

アノードと、  
カソードと、  
前記アノード及び前記カソードの間に配置された絶縁性のセパレータと、  
リチウム塩を含有する非水電解溶液と、  
前記アノード、前記カソード、前記セパレータ、及び、前記非水電解質溶液を密閉した状態で収容するケースと、  
を少なくとも有するリチウムイオン 2 次電池であって、

前記非水電解質溶液が、請求項 1 ~ 5 のうちの何れか 1 項に記載の非水電解質溶液であること、  
を特徴とするリチウムイオン 2 次電池。

40

## 【請求項 7】

前記ケースが、可とう性を有するフィルムから形成されていることを特徴とする請求項 6 に記載のリチウムイオン 2 次電池。

## 【請求項 8】

前記フィルムが、前記非水電解質溶液に接触する合成樹脂製の最内部の層と、前記最内部の層の上方に配置される金属層とを少なくとも有する複合包装フィルムであること、を特徴とする請求項 6 又は 7 に記載のリチウムイオン 2 次電池。

## 【請求項 9】

50

前記アノード及び前記カソードは、それぞれ板状の形状を呈しており、かつ、それぞれ電子伝導性の多孔体を構成材料として含んでおり、

前記セパレータは、板状の形状を呈しており、かつ、絶縁性の多孔体からなり、

前記非水電解質溶液は、少なくともその一部が前記アノード、前記カソード、及び、前記セパレータの内部に含有されていること、を特徴とする請求項 6 ~ 8 のうちの何れか 1 項に記載のリチウムイオン 2 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、非水電解質溶液及びリチウムイオン 2 次電池に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器、特に携帯用電子機器の発展は著しく、それに伴い高エネルギー密度を有する電池の開発が望まれている。このような電池として、リチウムイオン 2 次電池はエネルギー密度が極めて高いなどの理由により携帯機器の電源として広く採用されている。リチウムイオン 2 次電池は、主として、カソード、アノード、セパレータ、非水電解質溶液から構成されており、各電池特性の更なる向上のための様々な検討がなされている。

【0003】

例えば、非水電解質溶液の非水溶媒としては、融点が比較的低く、導電率が比較的高く、電位窓（電気化学窓）が比較的広く、かつ、電解質を溶解したときに低温においても高いイオン伝導性を得ることが可能なものが好ましく、この観点から、プロピレンカーボネートが好ましく使用されている。しかし、高結晶化した黒鉛などの炭素材料を構成材料として使用した負極（アノード）を備える場合には、特に充電時において陰極（放電時において負極として機能する電極）でのプロピレンカーボネートの分解が進行する問題があった。

20

【0004】

プロピレンカーボネートの分解が進行するとガスが発生し、これに伴って負極の炭素材料の剥がれや分解等が起こり、使用中に容量の低下や充放電サイクル特性等の電池特性が徐々に低下する問題が起こる。また、プロピレンカーボネートの分解が進行すると分解生成物が負極に堆積して、この観点からも使用中に上述の電池特性の低下が徐々に低下すると考えられている。

30

【0005】

そこで、非水溶媒の成分としてプロピレンカーボネートを少なくとも用いた非水電解質溶液中に、1, 3 - プロパンスルトン、又は、1, 4 - ブタンスルトンを添加することにより、上記のプロピレンカーボネートの分解反応の進行を抑制することを意図した電池が提案されている（例えば、特許文献 1 及び特許文献 2 参照）。

【0006】

また、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートの混合溶媒を用いた非水電解質溶液中に、更に、1, 3 - プロパンスルトンを添加することで、プロピレンカーボネートの負極表面での電気分解を防止した電池が提案されている（例えば、特許文献 3 参照）。

40

【0007】

更に、非水溶媒の成分としてプロピレンカーボネートを少なくとも用いた非水電解質溶液中に、ビニレンカーボネートを添加することにより、上記のプロピレンカーボネートの分解反応の進行を抑制することを意図した電池が提案されている（例えば、特許文献 4 及び特許文献 5 参照）。

【0008】

更に、非水溶媒の成分としてプロピレンカーボネートを少なくとも用いた非水電解質溶液中に、1, 3 - プロパンスルトン及びビニレンカーボネートを添加することにより、上記のプロピレンカーボネートの分解反応の進行を抑制することを意図した電池が提案されて

50

いる（例えば、特許文献 6 参照）。

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 0 - 3 7 2 4 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 0 - 3 7 2 5 号公報

【特許文献 3】

特開平 1 1 - 3 3 9 8 5 0 号公報

【特許文献 4】

特開平 1 1 - 6 7 2 6 6 号公報

【特許文献 5】

特開 2 0 0 0 - 5 8 1 2 5 号公報

【特許文献 6】

特開 2 0 0 1 - 4 3 8 9 5 号公報

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述した特許文献 1、2 及び 3 に記載された従来のリチウムイオン 2 次電池は、黒鉛化度の高い炭素材料を構成材料として使用した負極を備える場合、プロピレンカーボネートの分解抑制皮膜を形成できるものの、該皮膜の化学的安定性が充分でなく、充放電サイクル特性が充分に得られていないことを本発明者らは見出した。

【 0 0 1 1 】

また、上述した特許文献 4 及び 5 に記載された従来のリチウムイオン 2 次電池では、黒鉛化度の高い炭素材料を構成材料として使用した負極を備える場合、比較的化学安定性の強いプロピレンカーボネートの分解抑制皮膜を形成できるため、充放電サイクル特性は向上するものの、高レート放電特性が充分に得られていないことを本発明者らは見出した。

【 0 0 1 2 】

また、この電池は、充電時の陰極（放電時の負極）の還元生成物が充電時の陽極（放電時の正極）において酸化されることによってガスが発生し、特に高温（40～100）において保存或いは発電した場合のガス発生が十分に抑制できていないことを本発明者らは見出した。特に、ケースがフィルムから形成されている場合には、電池の使用又は保存中にケースが膨れたり、さらには、ケースのシール部がはがれて液漏れが発生する場合があり、十分な信頼性が得られていなかった。

【 0 0 1 3 】

また、上述した特許文献 6 に記載された従来のリチウムイオン 2 次電池は、黒鉛化度の高い炭素材料を構成材料として使用した負極を備える場合であってもガス発生を抑制できる等、プロピレンカーボネートの分解反応の進行を抑制する効果を得ることができるものの、以下の問題があることを本発明者らは見出した。すなわち、この電池の場合、充放電サイクル特性が充分に得られていなかった。

【 0 0 1 4 】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、優れた、初期発電効率、高レート放電特性、及び、充放電サイクル特性を夫々得ることができ、然も、40～100 の範囲において保存又は発電した場合であっても、優れた信頼性を得ることのできるリチウムイオン 2 次電池を容易かつ確実に構成可能な非水電解質溶液、及び、この非水電解質溶液を有する高性能のリチウムイオン 2 次電池を提供することを目的とする。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、非水溶媒の成分としてプロピレンカーボネートを少なくとも用いた非水電解質溶液中に、1, 3 - プロパンスルトン（以下、必要に応じて「PS」という）及びビニレンカーボネート（以下、必要に応じて「VC」という）を添加する場合、PS 及び VC がそれぞれ分解することにより負極の表

10

20

30

40

50

面に生成する保護被膜の化学的安定性が、非水電解質溶液中における P S 及び V C のそれぞれの含有量、及び、P S の添加量と V C の添加量との比に大きく依存することを見出した。

【 0 0 1 6 】

そして、本発明者らは、非水電解質溶液の非水溶媒の成分組成を以下に示す条件を満たすように調節することが上記目的を達成するために極めて有効であることを見出し、本発明に到達した。

【 0 0 1 7 】

すなわち、本発明は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解可能なリチウム塩と、を含む非水電解質溶液であって、

非水溶媒には、プロピレンカーボネートと、エチレンカーボネートと、鎖状カーボネートと、下記一般式 ( I ) で表現される第 1 の化合物と、下記一般式 ( I I ) で表現される第 2 の化合物とが含まれており、

非水溶媒中のプロピレンカーボネートの含有率が 1 0 体積 % 以上であり、エチレンカーボネートの含有率が 1 ~ 2 0 体積 % であり、鎖状カーボネートの含有率が 3 0 ~ 8 5 体積 % であり、かつ、

第 1 の化合物の含有率 X [ 質量 % ]、及び、第 2 の化合物の含有率 Y [ 質量 % ] が下記式 ( 1 ) 及び ( 2 ) で表現される条件を同時に満たしていること、  
を特徴とする非水電解質溶液を提供する。

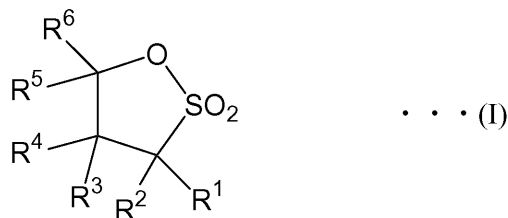
【 0 0 1 8 】

$$\frac{2}{0.02} (X + Y) \leq 8 \cdots (1)$$

$$\frac{0.02}{0.25} (Y / X) \leq \cdots (2)$$

【 0 0 1 9 】

【 化 3 】

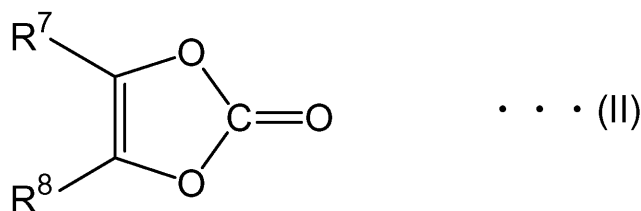


【 0 0 2 0 】

[ 式 ( 1 ) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子及び炭素数 1 ~ 3 の炭化水素基のうちの何れかを示す。 ]

【 0 0 2 1 】

【 化 4 】



【 0 0 2 2 】

[ 式 ( I I ) 中、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子及び炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基のうちの何れかを示す。 ]

【 0 0 2 3 】

本発明の非水電解質溶液は、上述の各条件を同時に満たす成分構成を有する非水溶媒を使用しているため、リチウムイオン 2 次電池の電解質として使用した場合に以下の効果を与えることができる。すなわち、優れた、初期発電効率、高レート放電特性、低温放電特性、

10

20

30

40

50

及び、充放電サイクル特性を夫々得ることができ、然も、40～100 の範囲において保存又は発電した場合であっても、優れた信頼性を得ることのできるリチウムイオン2次電池を容易かつ確実に構成可能となる。

#### 【0024】

この効果が得られることの詳細なメカニズムについては明確に説明されていないが、上述の各条件を同時に満たす成分構成を有する非水溶媒を使用した場合、充放電にともなって、負極表面で反復して進行する充放電反応に対して優れた化学的安定性を有する保護被膜が形成されるからであると本発明者らは考えている。

#### 【0025】

式(1)の条件を満たすことにより、初期発電効率、高レート放電特性、及び、低温(-20～+25)での放電特性を特に向上させることができる。また、(2)の条件を満たすことにより、充放電サイクル特性を特に向上させることができるようになり、40～100 の範囲において保存又は発電した場合において、ケース内部でのガスの発生を十分に抑制することができるようになる。そして、式(1)の条件、及び、(2)の条件を同時に満たすことにより、上述の全ての特性を低下させることなく先に述べた本発明の効果を得ることができる。

10

#### 【0026】

ここで、本発明において、「第1の化合物の含有率X[質量%]」とは、非水溶媒中の第1の化合物の含有率ではなく、最終的に得られる非水電解質溶液の総質量を基準とする含有率である。また、第2の化合物の含有率Y[質量%]も非水溶媒中の第1の化合物の含有率ではなく、最終的に得られる非水電解質溶液の総質量を基準とする含有率である。

20

#### 【0027】

更に、本発明において、プロピレンカーボネート(以下、必要に応じて「PC」という)の含有率が10体積%未満となると、低温(-20～+25)で十分な充放電特性が得られなくなる。また、(X+Y)の値が2質量%未満となると、負極表面で進行する充放電反応に対して化学的に安定な保護被膜を十分に形成することができず本発明の効果が得られない。更に、(X+Y)の値が8質量%を超えると、高レート放電特性、及び、低温(-20～+25)で十分な充放電特性が得られなくなる。また、(Y/X)の値が0.01未満であると、十分な充放電サイクル特性を得ることができなくなる。更に、(Y/X)の値が0.30を超える場合も十分な充放電サイクル特性を得ることができなくなる。

30

#### 【0028】

本発明においては、先に述べた本発明の効果をより確実に得る観点から、式(1)及び(2)中のX及びYは、下記式(3)及び(4)を更に満たすことが好ましい。

#### 【0029】

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

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

#### 【0030】

また、本発明においては、先に述べた本発明の効果をより確実に得る観点から、非水溶媒中のプロピレンカーボネートの含有率が10～60体積%であることが好ましい。PCの含有率が60体積%を超えると、PCの分解反応が進行し易くなる傾向が大きくなる。

40

#### 【0031】

更に、本発明においては、先に述べた本発明の効果をより確実に得る観点から、非水溶媒には、エチレンカーボネートが更に含有されており、該エチレンカーボネートの含有率が1～20体積%である。エチレンカーボネート(以下、必要に応じて「EC」という)が更に含有されている場合、ECの含有率が1体積%未満となると、PCの分解反応が進行し易くなる傾向が大きくなる。また、ECの含有率が20体積%を超えると、低温(-20～+25)で十分な充放電特性が得られなくなる傾向が大きくなる。

#### 【0032】

更に、本発明においては、先に述べた本発明の効果をより確実に得る観点から、非水溶

50

媒には、鎖状カーボネートが更に含有されており、該鎖状カーボネートの含有率が30～85体積%である。鎖状カーボネートが更に含有されている場合、鎖状カーボネートの含有率が30体積%未満であると、十分な高レート放電特性が得られなくなる傾向が大きくなる。また、この場合、低温（-20～+25）で十分な充放電特性が得られなくなる傾向が大きくなる。更に、鎖状カーボネートの含有率が85体積%を超えると、十分な放電容量を得ることができなくなる傾向が大きくなる。ここで、本発明の効果を更に確実に得る観点から、鎖状カーボネートは、ジエチルカーボネート（以下、必要に応じて「DEC」という）及び／又はエチルメチルカーボネート（以下、必要に応じて「EMC」という）であることが好ましい。

【0033】

更に、本発明においては、先に述べた本発明の効果をより確実に得る観点から、第1の化合物における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ が水素原子であることが好ましい。すなわち、第1の化合物が1,3-プロパンスルホンであることが好ましい。

【0034】

更に、本発明においては、先に述べた本発明の効果をより確実に得る観点から、第2の化合物における $R^7$ 及び $R^8$ が水素原子であることが好ましい。すなわち、第2の化合物がビニレンカーボネートであることが好ましい。

【0035】

本発明の非水電解質溶液は、ゲル化剤によりゲル状とされていることを特徴としていてもよい。これにより、いわゆるリチウムイオンポリマー2次電池を構成することができる。

【0036】

また、本発明は、アノードと、カソードと、

アノード及びカソードの間に配置された絶縁性のセパレータと、

リチウム塩を含有する非水電解溶液と、

アノード、カソード、セパレータ、及び、非水電解質溶液を密閉した状態で収容するケースと、

を少なくとも有するリチウムイオン2次電池であって、

非水電解質溶液が、先に述べた本発明の非水電解質溶液のうちの何れかの非水電解質溶液であること、

を特徴とするリチウムイオン2次電池を提供する。

【0037】

本発明のリチウムイオン2次電池は、先に述べた本発明の非水電解質溶液を有する構成とすることにより、優れた、初期発電効率、高レート放電特性、及び、充放電サイクル特性を夫々得ることができ、然も、40～100の範囲において保存又は発電した場合であっても、優れた信頼性を得ることができる。

【0038】

ここで、本発明において、アノード及びカソードとなる電極は、リチウムイオン（又は金属リチウム）が酸化還元種として関与する電子移動反応を可逆的に進行させることが可能な反応場となるものである。また、「電子移動反応を可逆的に進行させること」とは、搭載されるべき機器の電源又は補助電源として要求される電池寿命の範囲内で上記電子移動反応を可逆的に進行させることである。

【0039】

そして、アノードに構成材料として含まれるアノード活物質及びカソードに構成材料として含まれるカソード活物質は、上記電子移動反応に寄与する物質を示す。アノード活物質及びカソード活物質は、リチウムイオンの吸蔵及び放出、又は、リチウムイオンの脱離及び挿入（インターカレーション）が可能な構造を有する炭素材料或いは金属酸化物であってもよい。また、アノード活物質及び／又はカソード活物質として導電性ポリマーのようなリチウムイオンと該リチウムイオンのカウンターアニオン（例えば、 $ClO_4^-$ ）とのドーブ及び脱ドーブを可逆的に進行させることの可能な物質を単独又は他の活物質とともに

10

20

30

40

50

使用する構成としてもよい。

【0040】

なお、説明の便宜上、本明細書において、「アノード活物質」という場合の「アノード」とは、電池の放電時の極性を基準とするもの（負極活物質）であり、「カソード活物質」という場合の「カソード」も、電池の放電時の極性を基準とするもの（正極活物質）である。アノード活物質及びカソード活物質の具体的な例示については後述する。

【0041】

上記本発明のリチウムイオン2次電池は、上記ケースが可とう性を有するフィルム（以下、「フィルム」という）から形成されており、また、互いに対向する一対のフィルムを少なくとも用いて形成されていることが好ましく、このフィルムが非水電解質溶液に接触する合成樹脂製の最内部の層と、最内部の層の上方に配置される金属層とを少なくとも有する複合包装フィルムであることが好ましい。

10

【0042】

このようにケースを複合包装フィルムから形成すると、リチウムイオン2次電池自体の形状を薄膜状とすることができる。そのため、本来の体積エネルギー密度を容易に向上させることができるとともに、リチウムイオン2次電池の設置されるべき設置空間の単位体積当たりのエネルギー密度（以下、「設置されるべき空間の体積を基準とする体積エネルギー密度」という）も容易に向上させることができる。

【0043】

なお、リチウムイオン2次電池の「体積エネルギー密度」とは、本来、リチウムイオン2次電池の電極及びセパレータからなる発電に寄与する部分（後述の「素体」）の全体積又は容器を含む全体積に対する全出力エネルギーの割合で定義されるものである。これに対して、「設置されるべき空間の体積を基準とする体積エネルギー密度」とは、リチウムイオン2次電池の最大縦、最大横、最大厚さに基づいて求められる見かけ上の体積に対するリチウムイオン2次電池の全出力エネルギーの割合を意味する。実際に、リチウムイオン2次電池を小型電子機器に搭載する場合、上述した本来の体積エネルギー密度の向上とともに、設置されるべき空間の体積を基準とする体積エネルギー密度を向上させることが、小型電子機器内の限られたスペースをデッドスペースを十分に低減した状態で有効利用する観点から重要となる。

20

【0044】

また、本発明においては、ケースは、上述の複合包装フィルムから形成されるもの以外に、金属缶外装体等の金属製のケースであってもよい。これにより、ケースに対して複合包装フィルムよりも高い機械的強度が要求される場合等の用途に適用できる。

30

【0045】

また、上記本発明のリチウムイオン2次電池においては、アノード及びカソードはそれぞれ板状の形状を呈しており、かつ、それぞれ電子伝導性の多孔体を構成材料として含んでおり、セパレータは板状の形状を呈しており、かつ、絶縁性の多孔体からなり、非水電解質溶液は少なくともその一部がアノード、カソード、及び、セパレータの内部に含有されていることが好ましい。かかる構成を採用することにより、設置されるべき空間の体積を基準とする体積エネルギー密度を更に向上させることが可能となる。なお、上記「板状」の状態とは、平板状、湾曲している板状の状態も含む。

40

【0046】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しながら本発明のリチウムイオン2次電池の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明では、同一または相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【0047】

図1は本発明のリチウムイオン2次電池の好適な一実施形態を示す正面図である。また、図2は図1に示すリチウムイオン2次電池の内部をアノード10の表面の法線方向からみた場合の展開図である。更に、図3は図1に示すリチウムイオン2次電池を図1のX1 -

50



X 1 線に沿って切断した場合の模式断面図である。また、図 4 は図 1 に示すリチウムイオン 2 次電池を図 1 の X 2 - X 2 線に沿って切断した場合の要部を示す模式断面図である。また、図 5 は図 1 に示すリチウムイオン 2 次電池を図 1 の Y - Y 線に沿って切断した場合の要部を示す模式断面図である。

【 0 0 4 8 】

図 1 ~ 図 5 に示すように、リチウムイオン 2 次電池 1 は、主として、互いに対向する板状のアノード 1 0 及び板状のカソード 2 0 と、アノード 1 0 とカソード 2 0 との間に隣接して配置される板状のセパレータ 4 0 と、非水電解質溶液と、これらを密閉した状態で収容するケース 5 0 と、アノード 1 0 に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケース 5 0 の外部に突出されるアノード用リード 1 2 と、カソード 2 0 に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケース 5 0 の外部に突出されるカソード用リード 2 2 とから構成されている。ここで、「アノード」1 0 及び「カソード」2 0 は説明の便宜上、リチウムイオン 2 次電池 1 の放電時の極性を基準に決定したものである。従って、充電時には、「アノード 1 0 」が「カソード」となり、「カソード 2 0 」が「アノード」となる。

【 0 0 4 9 】

そして、リチウムイオン 2 次電池 1 は、先に述べた本発明の目的を達成するために、以下に説明する構成を有している。

【 0 0 5 0 】

以下に図 1 ~ 図 9 に基づいて本実施形態の各構成要素の詳細を説明する。

【 0 0 5 1 】

ケース 5 0 は、互いに対向する一対のフィルム（第 1 のフィルム 5 1 及び第 2 のフィルム 5 2 ）を用いて形成されている。ここで、図 2 に示すように、本実施形態における第 1 のフィルム 5 1 及び第 2 のフィルム 5 2 は連結している。すなわち、本実施形態におけるケース 5 0 は、一枚の複合包装フィルムからなる矩形状のフィルムを、図 2 に示す折り曲げ線 X 3 - X 3 において折り曲げ、矩形状のフィルムの対向する 1 組の縁部同士（図中の第 1 のフィルム 5 1 の縁部 5 1 B 及び第 2 のフィルム 5 2 の縁部 5 2 B ）を重ね合せて接着剤を用いるか又はヒートシールを行うことにより形成されている。

【 0 0 5 2 】

そして、第 1 のフィルム 5 1 及び第 2 のフィルム 5 2 は、1 枚の矩形状のフィルム 5 3 を上述のように折り曲げた際にできる互いに対向する面を有する該フィルムの部分をそれぞれ示す。ここで、本明細書において、接合された後の第 1 のフィルム 5 1 及び第 2 のフィルム 5 2 のそれぞれの縁部を「シール部」という。

【 0 0 5 3 】

これにより、折り曲げ線 X 3 - X 3 の部分に第 1 のフィルム 5 1 と第 2 のフィルム 5 2 とを接合させるためのシール部を設ける必要がなくなるため、ケース 5 0 におけるシール部をより低減することができる。その結果、リチウムイオン 2 次電池 1 の設置されるべき空間の体積を基準とする体積エネルギー密度をより向上させることができる。

【 0 0 5 4 】

そして、本実施形態の場合、図 1 及び図 2 に示すように、アノード 1 0 に接続されたアノード用リード 1 2 及びカソード用リード 2 2 のそれぞれの一端が、上述の第 1 のフィルム 5 1 の縁部 5 1 B と第 2 のフィルムの縁部 5 2 B とを接合したシール部から外部に突出するように配置されている。

【 0 0 5 5 】

また、第 1 のフィルム 5 1 及び第 2 のフィルム 5 2 を構成するフィルムは先に述べたように、可とう性を有するフィルムである。フィルムは軽量であり薄膜化が容易なため、リチウムイオン 2 次電池自体の形状を薄膜状とすることができる。そのため、本来の体積エネルギー密度を容易に向上させることができるとともに、リチウムイオン 2 次電池の設置されるべき空間の体積を基準とする体積エネルギー密度も容易に向上させることができる。

【 0 0 5 6 】

このフィルムは可とう性を有するフィルムであれば特に限定されないが、ケースの十分な機械的強度と軽量性を確保しつつ、ケース 50 外部からケース 50 内部への水分や空気の侵入及びケース 50 内部からケース 50 外部への電解質成分の逸散を効果的に防止する観点から、非水電解質溶液に接触する合成樹脂製の最内部の層と、最内部の層の上方に配置される金属層とを少なくとも有する「複合包装フィルム」であることが好ましい。

【0057】

第1のフィルム 51 及び第2のフィルム 52 として使用可能な複合包装フィルムとしては、例えば、図 6 及び図 7 に示す構成の複合包装フィルムが挙げられる。図 6 に示す複合包装フィルム 53 は、その内面 F 53 において非水電解質溶液に接触する合成樹脂製の最内部の層 50a と、最内部の層 50a のもう一方の面（外側の面）上に配置される金属層 50c とを有する。また、図 7 に示す複合包装フィルム 54 は、図 6 に示す複合包装フィルム 53 の金属層 50c の外側の面に更に合成樹脂製の最外部の層 50b が配置された構成を有する。

10

【0058】

第1のフィルム 51 及び第2のフィルム 52 として使用可能な複合包装フィルムは、上述の最内部の層をはじめとする 1 以上の合成樹脂の層、金属箔などの金属層を備えた 2 以上の層を有する複合包装材であれば特に限定されないが、上記と同様の効果をより確実に得る観点から、図 7 に示した複合包装フィルム 54 のように、最内部の層 50a と、最内部の層 50a から最も遠いケース 50 の外表面の側に配置される合成樹脂製の最外部の層 50b と、最内部の層 50a と最外部の層 50b との間に配置される少なくとも 1 つの金属層 50c とを有する 3 層以上の層から構成されていることがより好ましい。

20

【0059】

最内部の層 50a は可とう性を有する層であり、その構成材料は上記の可とう性を発現させることが可能であり、かつ、使用される非水電解質溶液 30 に対する化学的安定性（化学反応、溶解、膨潤が起こらない特性）、並びに、酸素及び水（空気中の水分）に対する化学的安定性を有している合成樹脂であれば特に限定されないが、更に酸素、水（空気中の水分）及び非水電解質溶液 30 の成分に対する透過性の低い特性を有している材料が好ましい。例えば、エンジニアリングプラスチック、並びに、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン酸変成物、ポリプロピレン酸変成物、ポリエチレンアイオノマー、ポリプロピレンアイオノマー等の熱可塑性樹脂などが挙げられる。

30

【0060】

なお、「エンジニアリングプラスチック」とは、機械部品、電気部品、住宅用材等で使用されるような優れた力学特性と耐熱性、耐久性を有しているプラスチックを意味し、例えば、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリオキシテトラメチレンオキシテレフタロイル（ポリブチレンテレフタレート）、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド等が挙げられる。

【0061】

また、図 7 に示した複合包装フィルム 54 のように、最内部の層 50a 以外に、最外部の層 50b 等のような合成樹脂製の層を更に設ける場合、この合成樹脂製の層も、上記最内部の層 50a と同様の構成材料を使用してよい。

40

【0062】

金属層 50c としては、酸素、水（空気中の水分）及び非水電解質溶液に対する耐腐食性を有する金属材料から形成されている層であることが好ましい。例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、クロム等からなる金属箔を使用してもよい。

【0063】

また、ケース 50 における全てのシール部のシール方法は、特に限定されないが、生産性の観点から、ヒートシール法であることが好ましい。

【0064】

次に、アノード 10 及びカソード 20 について説明する。図 8 は図 1 に示すリチウムイオン 2 次電池のアノードの基本構成の一例を示す模式断面図である。また、図 9 は、図 1 に

50

示すリチウムイオン２次電池のカソードの基本構成の一例を示す模式断面図である。

【００６５】

図８に示すようにアノード１０は、集電体１６と、該集電体１６上に形成されたアノード活物質含有層１８とからなる。また、図９に示すようにカソード２０は、集電体２６と、該集電体２６上に形成されたカソード活物質含有層２８とからなる。

【００６６】

集電体１６及び集電体２６は、アノード活物質含有層１８及びカソード活物質含有層２８への電荷の移動を充分に行うことができる良導体であれば特に限定されず、公知のリチウムイオン２次電池に用いられている集電体を使用することができる。例えば、集電体１６及び集電体２６としては、アルミニウム、銅などの金属箔が挙げられる。

10

【００６７】

また、アノード１０のアノード活物質含有層１８は、主として、アノード活物質と、導電助剤と、結着剤とから構成されている。

【００６８】

アノード活物質は、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入（インターカレーション）、又は、リチウムイオンと該リチウムイオンのカウンターアニオン（例えば、 $\text{ClO}_4^-$ ）とのドーピング及び脱ドーピングを可逆的に進行させることが可能であれば特に限定されず、公知のアノード活物質を使用できる。このような活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛（難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、低温度焼成炭素等）等の炭素材料、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Sn}$ 等のリチウムと化合することのできる金属、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 等の酸化物を主体とする非晶質の化合物、チタン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）が挙げられる。

20

【００６９】

中でも、炭素材料が好ましく、炭素材料の層間距離 $d_{002}$ が $0.335 \sim 0.338 \text{ nm}$ であり、かつ、炭素材料の結晶子の大きさ $L_{c002}$ が $30 \sim 120 \text{ nm}$ であるものがより好ましい。このような条件を満たす炭素材料としては、人造黒鉛、 $\text{MCF}$ （メソカーボンファイバ）等が挙げられる。なお、上記層間距離 $d_{002}$ 及び結晶子の大きさ $L_{c002}$ は、 $\text{X}$ 線回折法により求めることができる。

【００７０】

特に、アノード活物質として炭素材料を用いた場合、溶媒にプロピレンカーボネートを用いると、プロピレンカーボネートの分解量が多かったが、非水電解質溶液３０を本発明の構成とすることにより、プロピレンカーボネートの分解を十分に抑制することが可能となった。

30

【００７１】

導電助剤は特に限定されず、公知の導電助剤を使用できる。例えば、カーボンブラック類、炭素材料、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属微粉、炭素材料及び金属微粉の混合物、 $\text{ITO}$ のような導電性酸化物が挙げられる。

【００７２】

結着剤は、上記のアノード活物質の粒子と導電助剤の粒子とを結着可能なものであれば特に限定されない。例えば、ポリフッ化ビニリデン（ $\text{PVDF}$ ）、ポリテトラフルオロエチレン（ $\text{PTFE}$ ）、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ $\text{FEP}$ ）、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルキルピニルエーテル共重合体（ $\text{PFA}$ ）、エチレン－テトラフルオロエチレン共重合体（ $\text{ETFE}$ ）、ポリクロロトリフルオロエチレン（ $\text{PCTFE}$ ）、エチレン－クロロトリフルオロエチレン共重合体（ $\text{ECTFE}$ ）、ポリフッ化ビニル（ $\text{PVF}$ ）等のフッ素樹脂が挙げられる。また、この結着剤は、上記のアノード活物質の粒子と導電助剤の粒子との結着のみならず、箔（集電体１６）への結着に対しても寄与している。

40

【００７３】

また、アノード活物質含有層１８には、電子伝導性の多孔体を含有させることが好ましく、電子伝導性の多孔体としては、例えば、原料炭（例えば、石油系重質油の流動接触分解

50

装置のボトム油や減圧蒸留装置の残さ油を原料油とするディレードコーカーより製造された石油コークス等)を賦活処理することにより得られる炭素材料(例えば、活性炭)が挙げられる。

#### 【0074】

また、カソード20のカソード活物質含有層28は、アノード活物質含有層18と同様に、主として、カソード活物質と、導電助剤と、結着剤とから構成されている。

#### 【0075】

カソード活物質は、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入(インターカレーション)、又は、リチウムイオンと該リチウムイオンのカウンターアニオン(例えば、 $\text{ClO}_4^-$ )とのドーブ及び脱ドーブを可逆的に進行させることが可能であれば特に限定されず、公知の電極活物質を使用できる。例えば、コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムマンガンスピネル( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、及び、一般式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ ) で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物( $\text{LiV}_2\text{O}_5$ )、オリビン型 $\text{LiMPO}_4$ (ただし、Mは、Co、Ni、Mn又はFeを示す)、チタン酸リチウム( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )等の複合金属酸化物が挙げられる。

#### 【0076】

更に、カソード活物質含有層28に含まれるカソード活物質以外の各構成要素は、アノード活物質含有層18を構成するものと同様の物質を使用することができる。また、このカソード活物質含有層28に含まれる結着剤も、上記のカソード活物質の粒子と導電助剤の粒子との結着のみならず、箔(集電体26)への結着に対しても寄与している。また、カソード活物質含有層28にも、電子伝導性の多孔体を含有させることが好ましい。

#### 【0077】

また、カソード20の集電体28は、例えばアルミニウムからなるカソード用リード22の一端に電氣的に接続され、カソード用リード22の他端はケース50の外部に延びている。一方、アノード10の集電体18も、例えば銅又はニッケルからなるアノード用リード12の一端に電氣的に接続され、アノード用リード12の他端は封入袋14の外部に延びている。

#### 【0078】

アノード10とカソード20との間に配置されるセパレータ40は、絶縁性の多孔体から形成されていれば特に限定されず、公知のリチウムイオン2次電池に用いられているセパレータを使用することができる。例えば、絶縁性の多孔体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリオレフィンからなるフィルムの積層体や上記樹脂の混合物の延伸膜、或いは、セルロース、ポリエステル及びポリプロピレンからなる群より選択される少なくとも1種の構成材料からなる繊維不織布が挙げられる。

#### 【0079】

非水電解質溶液30はケース50の内部空間に充填され、その一部は、アノード10、カソード20、及びセパレータ40の内部に含有されている。非水電解質溶液30は、リチウム塩を有機溶媒に溶解したものが使用される。リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 等の塩が使用される。なお、これらの塩は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、非水電解質溶液30は、ゲルポリマーなどのゲル化剤を添加することによりゲル状としてもよい。

#### 【0080】

また、非水溶媒(有機溶媒)は、PCと、下記一般式(I)で表現される第1の化合物と、下記一般式(II)で表現される第2の化合物とが少なくとも含まれており、好ましくは、EC、及び、鎖状カーボネート(好ましくはDEC)が更に添加されている。更に、非水溶媒中のプロピレンカーボネートの含有率は、10体積%以上、好ましくは10~60体積%に調節されている。また、ECが添加される場合、ECの含有率は1~20体積

10

20

30

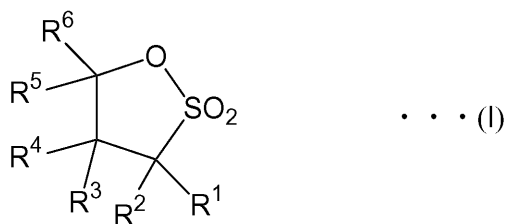
40

50

%に好ましく調節される。鎖状カーボネート（好ましくはDEC）が添加される場合、鎖状カーボネートの含有率は30～85体積%に好ましく調節される。

【0081】

【化5】



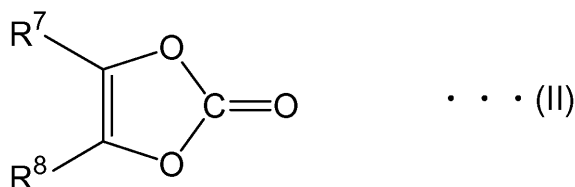
10

【0082】

式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子及び炭素数1～3の炭化水素基のうちの何れかを示す。また、上記一般式(I)で表される化合物としては、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ が全て水素原子である1,3-プロパンスルトンであることが特に好ましい。

【0083】

【化6】



20

【0084】

式(II)中、 $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子及び炭素数1～6の炭化水素基のうちの何れかを示す。また、上記一般式(II)で表される化合物としては、 $R^7$ 及び $R^8$ が全て水素原子であるビニレンカーボネートであることが特に好ましい。

30

【0085】

そして、第1の化合物の含有率X[質量%]、及び、第2の化合物の含有率Y[質量%]が下記式(1)及び(2)で表現される条件を同時に満たすように調節されている。

【0086】

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

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

【0087】

更に、図1及び図2に示すように、第1のフィルム51の縁部51B及び第2のフィルム52の縁部52Bからなる封入袋のシール部に接触するアノード用リード12の部分には、アノード用リード12と各フィルムを構成する複合包装フィルム中の金属層との接触を防止するための絶縁体14が被覆されている。更に、第1のフィルム51の縁部51B及び第2のフィルム52の縁部52Bからなる封入袋のシール部に接触するカソード用リード22の部分には、カソード用リード22と各フィルムを構成する複合包装フィルム中の金属層との接触を防止するための絶縁体24が被覆されている。

40

【0088】

これら絶縁体14及び絶縁体24の構成は特に限定されないが、例えば、それぞれ合成樹脂から形成されていてもよい。なお、アノード用リード12及びカソード用リード22のそれぞれに対する複合包装フィルム中の金属層の接触が十分に防止可能であれば、これら絶縁体14及び絶縁体24は配置しない構成としてもよい。

【0089】

50

つぎに、上述したケース 50 及びリチウムイオン 2 次電池 1 の作製方法について説明する。

【0090】

素体 60 (アノード 10、セパレータ 40 及びカソード 20 がこの順で順次積層された積層体) の製造方法は、特に限定されず、公知のリチウムイオン 2 次電池の製造に採用されている公知の方法を用いることができる。

【0091】

アノード 10 及びカソード 20 を作製する場合、先ず、上述した各構成成分を混合し、結着剤が溶解可能な溶媒に分散させ、電極形成用塗布液 (スラリー等) を作製する。溶媒としては、結着剤が溶解可能であり、導電助剤を分散可能であれば特に限定されるものではないが、例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルホルムアミドを用いることができる。

10

【0092】

次に、上記電極形成用塗布液を集電体表面上に塗布し、乾燥させ、圧延することにより集電体上に活物質含有層を形成し、アノード 10 及びカソード 20 の作製を完了する。ここで、電極形成用塗布液を集電体の表面に塗布する際の手法は特に限定されるものではなく、集電体の材質や形状等に応じて適宜決定すればよい。例えば、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が挙げられる。

20

【0093】

作製したアノード 10 及びカソード 20 のそれぞれに対して、アノード用リード 12 及びカソード用リード 22 をそれぞれ電氣的に接続する。そのアノード 10 とカソード 20 との間にセパレータ 40 を接触した状態 (非接着状態) で配置し、素体 60 を完成する。

【0094】

次に、ケース 50 の作製方法の一例について説明する。まず、第 1 のフィルム及び第 2 のフィルムを先に述べた複合包装フィルムから構成する場合には、ドライラミネーション法、ウェットラミネーション法、ホットメルトラミネーション法、エクストルージョンラミネーション法等の既知の製法を用いて作製する。

【0095】

例えば、複合包装フィルムを構成する合成樹脂製の層となるフィルム、アルミニウム等からなる金属箔を用意する。金属箔は、例えば金属材料を圧延加工することにより用意することができる。

30

【0096】

次に、好ましくは先に述べた複数の層の構成となるように、合成樹脂製の層となるフィルムの上に接着剤を介して金属箔を貼り合わせる等して複合包装フィルム (多層フィルム) を作製する。そして、複合包装フィルムを所定の大きさに切断し、矩形状のフィルムを 1 枚用意する。

【0097】

次に、先に図 2 を参照して説明したように、1 枚のフィルムを折り曲げて、第 1 のフィルム 51 のシール部 51B (縁部 51B) と第 2 のフィルムのシール部 52B (縁部 52B) を、例えば、シール機を用いて所定の加熱条件で所望のシール幅だけヒートシールする。このとき、素体 60 をケース 50 中に導入するための開口部を確保するために、一部のヒートシールを行わない部分を設けておく。これにより開口部を有した状態のケース 50 が得られる。

40

【0098】

そして、開口部を有した状態のケース 50 の内部に、アノード用リード 12 及びカソード用リード 22 が電氣的に接続された素体 60 を挿入する。そして、非水電解質溶液 30 を注入する。続いて、アノード用リード 12、カソード用リード 22 の一部をそれぞれケース 50 内に挿入した状態で、シール機を用いて、ケース 50 の開口部をシールする。このようにしてケース 50 及びリチウムイオン 2 次電池 1 の作製が完了する。なお、本発明の

50

リチウムイオン２次電池は、このような形状のものに限定されず、円筒形等の形状でもよい。

【００９９】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明について更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されない。

【０１００】

以下に示す手順により図１に示したリチウムイオン２次電池１と同様の構成を有する実施例１～実施例１８、比較例１～比較例１３のリチウムイオン２次電池を作製した。

【０１０１】

（実施例１）

まず、アノードを作製した。アノードの作製においては、まず、アノード活物質として人造黒鉛（９０質量部）、導電助剤としてカーボンブラック（２質量部）、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）（８質量部）を混合し、溶剤のＮ－メチル－ピロリドン（ＮＭＰ）中に分散させ、スラリーを得た。得られたスラリーをドクターブレード法により集電体である電解銅箔に塗布し、１１０℃で乾燥させた。乾燥後に圧延を行い、アノードを得た。

【０１０２】

次に、カソードを作製した。カソードの作製においても、まず、正極活物質として $\text{LiNi}_{(x=1/3)}\text{Co}_{(y=1/3)}\text{Mn}_{(z=1/3)}\text{O}_2$ （ $x+y+z=1$ ）（９０質量部）、導電助剤としてカーボンブラック（６質量部）、結着剤としてＰＶＤＦ（４質量部）を混合し、ＮＭＰ中に分散させ、スラリーを得た。得られたスラリーを集電体であるアルミニウム箔に塗布して乾燥させ、圧延を行い、カソードを得た。

【０１０３】

次に、非水電解質溶液を調製した。プロピレンカーボネート（ＰＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）及びジエチルカーボネート（ＤＥＣ）を体積比２：１：７で混合したものを溶媒とし、溶質として $\text{LiPF}_6$ をこの溶媒に添加した。なお、 $\text{LiPF}_6$ は、その濃度が $1.5\text{mol/dm}^3$ となるように添加した。更に、最終的に得られる溶液の総質量に対して５質量％となるように１，３－プロパンスルホン（ＰＳ）を添加し、かつ、最終的に得られる溶液の総質量に対して、０．５質量％となるようにビニレンカーボネート（ＶＣ）を添加することにより、非水電解質溶液を得た。

【０１０４】

次に、得られたアノード及びカソードの間にポリエチレンからなるセパレータを挟んで積層し積層体（素体）を得た。得られた積層体をアルミラミネーターパックに入れ、このアルミラミネーターパックに非水電解質溶液を注入した後に真空シールし、リチウムイオン２次電池（縦：１１５ｍｍ、横：８７ｍｍ、厚さ：３ｍｍ）を作製した。なお、アルミラミネーターパックのフィルムには、非水電解質溶液に接触する合成樹脂製の最内部の層（変性ポリプロピレンからなる層）、アルミニウム箔からなる金属層、ポリアミドからなる層がこの順で順次積層された積層体を使用した。そして、この複合包装フィルムを２枚重ね合わせてその縁部をヒートシールして作製した。

【０１０５】

（実施例２～１７及び比較例１～１３）

非水電解質溶液の溶媒に用いるＰＣ、ＥＣ及びＤＥＣの体積比、並びにＰＳ及びＶＣの添加量を表１及び表２に示すように変えた以外は、実施例１と同様にして実施例２～１７及び比較例１～１３のリチウムイオン２次電池を作製した。

【０１０６】

（実施例１８）

非水電解質溶液の溶媒に用いるＰＣ、ＥＣ、ＤＥＣ及びＥＭＣの体積比、並びにＰＳ及びＶＣの添加量を表１に示すように設定した以外は、実施例１と同様にして実施例１８のリチウムイオン２次電池を作製した。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 7 】

【表 1】

	PC:EC:DEC 又は PC:EC:DEC:EMC (体積比)	X (PS) /質量%	Y (VC) /質量%	(X+Y) /質量%	(Y/X)
実施例1	2:1:7	5.0	0.5	5.5	0.100
実施例2	2:1:7	5.0	0.1	5.1	0.020
実施例3	2:1:7	5.0	0.2	5.2	0.040
実施例4	2:1:7	5.0	1.0	6.0	0.200
実施例5	2:1:7	2.0	0.2	2.2	0.100
実施例6	2:1:7	2.0	0.5	2.5	0.250
実施例7	2:1:7	3.0	0.3	3.3	0.100
実施例8	2:1:7	3.0	0.5	3.5	0.167
実施例9	2:1:7	4.0	1.0	5.0	0.250
実施例10	2:1:7	6.0	0.6	6.6	0.100
実施例11	2:1:7	6.0	1.5	7.5	0.250
実施例12	2:1:7	7.0	0.7	7.7	0.100
実施例18	2:1:4:3	5.0	0.5	5.5	0.100
比較例1	2:1:7	5.0	0.0	5.0	0.000
比較例2	2:1:7	5.0	2.0	7.0	0.400
比較例3	2:1:7	1.0	0.1	1.1	0.100
比較例4	2:1:7	3.0	3.0	6.0	1.000
比較例5	2:1:7	3.0	1.0	4.0	0.333
比較例6	2:1:7	7.0	0.05	7.05	0.007
比較例7	2:1:7	7.0	1.5	8.5	0.214
比較例8	2:1:7	8.0	0.8	8.8	0.100
比較例9	2:1:7	0.0	5.0	5.0	—
比較例10	2:1:7	0.2	5.0	5.2	25.00
比較例11	2:1:7	0.5	5.0	5.5	10.00
比較例12	2:1:7	1.0	5.0	6.0	5.000
比較例13	2:1:7	0.3	3.0	3.3	10.000

【 0 1 0 8 】

【表 2】

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

【 0 1 0 9 】

実施例 1 ~ 実施例 1 8 及び比較例 1 ~ 1 3 の各電池に対して以下の特性評価試験を行い、

10

20

30

40

50



各電池を評価した。なお、以下の特性評価試験を表3及び表4に示した。

【0110】

(初期充放電特性評価試験)

リチウムイオン2次電池作製後、25℃で初回の充電を行い、その直後に放電を行った。その際の充電容量と放電容量との比率により初期充放電特性を評価した。なお、充電は0.2C(500mA)で4.2Vまで定電流定電圧充電を行い、放電は0.2Cで2.5Vまで定電流放電を行った。得られた結果を表3及び表4に示すが、結果が80%以上の電池を、初期充放電特性が実用的に十分なものと評価した。

【0111】

(高レート放電特性評価試験)

25℃、2C(5000mA)で定電流放電を行った場合の放電容量( $A_{2C}$ )と、0.5C(1250mA)で定電流放電を行った場合の放電容量( $A_{0.5C}$ )との比率により高レート放電特性を評価した。得られた結果を表3及び表4に示すが、結果が50%を以上の電池を、高レート放電特性が実用的に十分なものと評価した。

【0112】

(低温放電特性評価試験)

25℃、1C(2500mA)で4.2Vまで定電流定電圧充電を行った後に、-20℃で3時間保持しカットオフ2.5Vの1C放電を行い、-20℃放電容量( $A_{-20}$ )と25℃放電容量( $A_{25}$ )との比率で低温放電特性( $A_{-20} / A_{25}$ )を評価した。得られた結果を表3及び表4に示すが、低温特性( $A_{-20} / A_{25}$ )が15%を以上の電池を、低温特性が実用的に十分なものと評価した。

【0113】

(充放電サイクル特性評価試験)

リチウムイオン2次電池作製後、25℃で300回の充放電を繰り返した後の放電容量A2を測定した。初回の充放電を行った後の放電容量A1とA2との比率{ $100 \times (A2 / A1)$ }[%]により充放電サイクル特性を評価した。なお、充電は1C(2500mA)で4.2Vまで定電流定電圧充電を行い、放電は1Cで2.5Vまで定電流放電を行った。得られた結果を表3及び表4に示すが、結果が80%以上の電池を、充放電サイクル特性が実用的に十分なものと評価した。

【0114】

(信頼性)

また、リチウムイオン2次電池を25℃、1C(2500mA)で4.2Vまで定電流定電圧充電を行なった後、90℃で4時間放置し、放置前と放置後の厚みを比較した(90℃保存時の膨れ)。得られた結果を表3に示す。なお、表3及び表4に「信頼性」と表記したデータは、各電池の放置前の厚み( $F_1$ )に対する、放置後の厚み( $F_2$ )の増加分( $F_2 - F_1$ )を相対値{ $100 \times (F_2 - F_1) / F_1$ }[%]として示したものである。また、結果が5%未満の電池を、信頼性が実用的に十分なものと評価した。

【0115】

【表3】

10

20

30

	初期 充放電 特性 ／％	高レート 放電特性 ( $A_{20}/A_{0.5C}$ ) ／％	低温 充放電特性 ( $A_{-20^{\circ}\text{C}}/A_{25^{\circ}\text{C}}$ ) ／％	充放電 サイクル 特性 ／％	信頼性 ／％
実施例1	87.9	62.8	25.7	87.9	0.1
実施例2	87.6	60.9	26.0	81.6	0.4
実施例3	87.9	61.1	24.9	86.3	1.0
実施例4	87.9	57.8	22.5	81.0	1.7
実施例5	84.2	62.7	26.3	80.4	1.4
実施例6	86.3	62.4	27.1	82.9	1.1
実施例7	88.1	62.8	27.9	88.5	0.3
実施例8	88.1	59.9	28.6	90.3	0.9
実施例9	87.9	58.3	23.1	80.8	1.4
実施例10	88.2	56.2	21.1	85.9	0.8
実施例11	87.7	51.8	17.8	80.4	1.1
実施例12	88.0	51.4	17.6	82.6	0.7
実施例18	87.5	67.6	30.1	86.4	1.2
比較例1	87.6	60.7	26.3	75.4	1.0
比較例2	88.1	53.3	19.6	78.9	1.5
比較例3	67.8	63.1	27.6	38.1	20.4
比較例4	88.7	57.7	21.4	68.3	1.4
比較例5	87.2	61.4	26.9	79.0	0.6
比較例6	87.7	53.8	20.0	76.2	0.9
比較例7	88.3	46.3	12.3	79.8	1.9
比較例8	87.6	48.1	13.1	81.7	1.2
比較例9	82.5	55.7	22.0	91.5	11.8
比較例10	86.5	55.9	23.6	48.4	6.1
比較例11	87.1	61.1	22.8	46.8	2.6
比較例12	86.6	61.2	20.3	53.2	0.2
比較例13	85.8	63.4	24.7	55.3	2.1

【 0 1 1 6 】

【 表 4 】

	初期 充放電 特性 ／％	高レート 放電特性 ( $A_{20}/A_{0.5C}$ ) ／％	低温 充放電特性 ( $A_{-20^{\circ}\text{C}}/A_{25^{\circ}\text{C}}$ ) ／％	信頼性 ／％
実施例1	87.9	62.8	25.7	0.1
実施例13	87.1	63.8	27.6	4.1
実施例14	87.4	66.2	28.3	2.8
実施例15	88.2	58.3	19.3	0.6
実施例16	86.9	64.1	28.8	2.6
実施例17	81.2	59.7	16.2	0.1

【 0 1 1 7 】

【 発明の効果 】

以上説明したように、本発明によれば、優れた、初期発電効率、高レート放電特性、及び

10

20

30

40

50

、充放電サイクル特性を夫々得ることができ、然も、40～100 の範囲において保存又は発電した場合であっても、優れた信頼性を得ることのできるリチウムイオン2次電池を容易かつ確実に構成可能な非水電解質溶液を提供することができる。

また、本発明によれば、上記の本発明の非水電解質溶液を有する高性能のリチウムイオン2次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウムイオン2次電池の好適な一実施形態を示す正面図である。

【図2】図1に示すリチウムイオン2次電池の内部をアノード10の表面の法線方向からみた場合の展開図である。

【図3】図1に示すリチウムイオン2次電池を図1のX1-X1線に沿って切断した場合の模式断面図である。

10

【図4】図1に示すリチウムイオン2次電池を図1のX2-X2線に沿って切断した場合の要部を示す模式断面図である。

【図5】図1に示すリチウムイオン2次電池を図1のY-Y線に沿って切断した場合の要部を示す模式断面図である。

【図6】図1に示すリチウムイオン2次電池のケースの構成材料となるフィルムの基本構成の一例を示す模式断面図である。

【図7】図1に示すリチウムイオン2次電池のケースの構成材料となるフィルムの基本構成の別の一例を示す模式断面図である。

【図8】図1に示すリチウムイオン2次電池のアノードの基本構成の一例を示す模式断面図である。

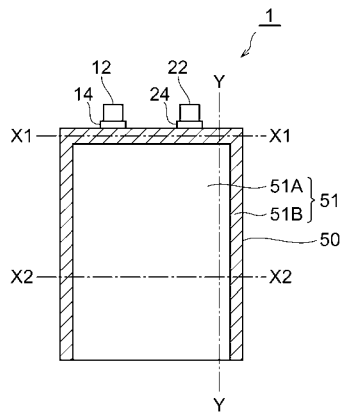
20

【図9】図1に示すリチウムイオン2次電池のカソードの基本構成の一例を示す模式断面図である。

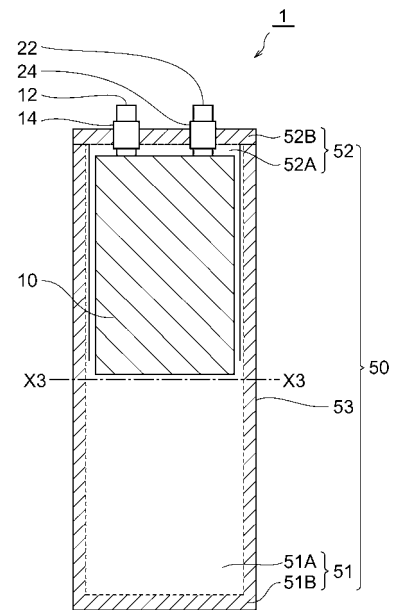
【符号の説明】

1...リチウムイオン2次電池、10...アノード、12...アノード用リード、14...絶縁体、20...カソード、22...カソード用リード、24...絶縁体、30...非水電解質溶液、40...セパレータ、50...ケース、60...素体。

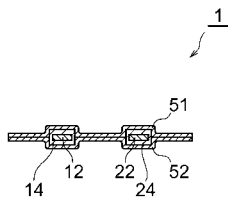
【図 1】



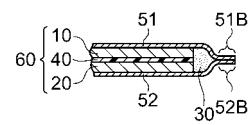
【図 2】



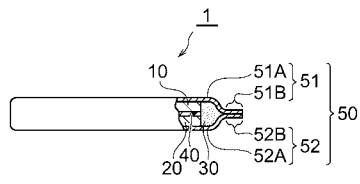
【図 3】



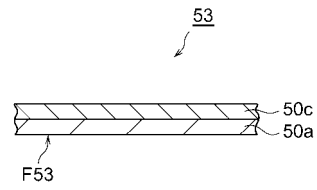
【図 4】



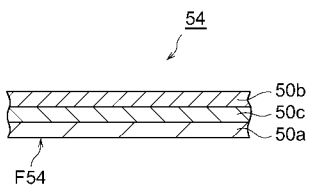
【図 5】



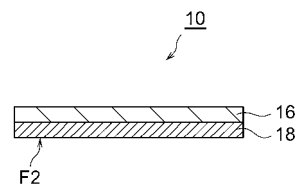
【図 6】



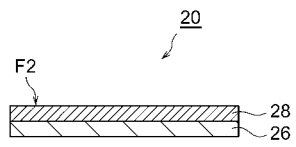
【図 7】



【図 8】



【図 9】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 飯島 剛  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
- (72)発明者 丸山 哲  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

審査官 植前 充司

- (56)参考文献 特開2003-077534(JP,A)  
特開2001-043895(JP,A)  
特開2002-083632(JP,A)  
特開2003-151623(JP,A)  
特開2004-014459(JP,A)  
特開2004-087168(JP,A)  
特開2004-235145(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/40

H01M 2/02