

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4984373号
(P4984373)

(45) 発行日 平成24年7月25日 (2012. 7. 25)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012. 5. 11)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/0569 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 4

H O 1 M 10/0568 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 3

H O 1 M 10/052 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 0 2

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2004-41004 (P2004-41004)
(22) 出願日 平成16年2月18日 (2004. 2. 18)
(65) 公開番号 特開2004-273448 (P2004-273448A)
(43) 公開日 平成16年9月30日 (2004. 9. 30)
審査請求日 平成19年2月8日 (2007. 2. 8)
(31) 優先権主張番号 特願2003-39957 (P2003-39957)
(32) 優先日 平成15年2月18日 (2003. 2. 18)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(72) 発明者 古田 土 稔
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号
株式会社三菱化学科学技術研究センター内
(72) 発明者 石垣 憲一
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
ー内
(72) 発明者 木下 信一
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号
株式会社三菱化学科学技術研究センター内

審査官 山下 裕久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液およびリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム塩とこれを溶解する非水溶媒とから主としてなる非水系電解液であって、リチウム塩として、 LiPF_6 を 0.2 ~ 2 モル/リットル、及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を 0.001 ~ 0.2 モル/リットルの濃度で含有し、かつ、非水溶媒が、(1) エチレンカーボネート及び/又はプロピレンカーボネート、(2) 非対称鎖状カーボネート を少なくとも含有する鎖状カーボネート、及び(3) ビニレンカーボネートを主成分とし、リチウム塩を除く非水系電解液に占めるエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及び鎖状カーボネートの合計が 85 重量% 以上であるものであることを特徴とする非水系電解液 (但し、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、およびエチルメチルカーボネートを容積比 28 : 2 : 70 で混合した溶媒に、 LiPF_6 を 0.9 モル/リットル、および $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を 0.1 モル/リットルとなるように溶解し、さらに、アジポニトリル 2 重量%、およびエチレンサルファイト 2 重量% を添加した非水系電解液である場合を除く。)。

【請求項 2】

リチウム塩を除く非水系電解液中に占めるエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、鎖状カーボネート及びビニレンカーボネートの合計が 93 重量% 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解液。

【請求項 3】

リチウム塩を除く非水系電解液に占めるビニレンカーボネートの割合が 0.01 ~ 8 重

10

20

量%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の非水系電解液。

【請求項4】

鎖状カーボネートとして対称鎖状カーボネートと非対称鎖状カーボネートを含有することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の非水系電解液。

【請求項5】

非対称鎖状カーボネートが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ないし4のいずれかに記載の非水系電解液。

【請求項6】

(1)エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの合計と(2)鎖状カーボネートとの容量比が、10:90~70:30であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の非水系電解液。

10

【請求項7】

非水系電解液が LiPF_6 を0.75~1.3モル/リットル、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を0.03~0.12モル/リットル含有しており、両者の合計が1.4モル/リットル以下であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の非水系電解液。

【請求項8】

非水系電解液に占める、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の割合が0.02~1重量%未満であることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載の非水系電解液。

【請求項9】

20

リチウムを吸蔵、放出することが可能な負極及び正極並びに請求項1ないし8のいずれかに記載の非水系電解液からなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項10】

体積容量密度が110mAh/cc以上であることを特徴とする請求項9に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関するものである。詳しくは、高容量で、保存特性、サイクル特性に優れ、更にガス発生量の少ないリチウム二次電池に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

近年の電気製品の軽量化、小型化にともない、高いエネルギー密度を持つリチウム電池の開発が進められている。また、リチウム電池の適用分野が拡大するにつれて、その電池特性の改善が要望されている。リチウム電池の負極としては、金属リチウム、リチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物(金属単体、酸化物、リチウムとの合金など)、炭素質材料が用いられている。

【0003】

特に、炭素質材料について、例えばコークス、人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池が提案されている。このような非水系電解液二次電池では、リチウムが金属状態で存在しないためデンドライトの形成が抑制され、電池寿命と安全性を向上することができる。特に人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛系炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池は、高容量化の要求に応えるものとして注目されている。

40

【0004】

リチウム二次電池に用いる電解液は、通常、主としてリチウム塩と非水溶媒とから構成される。非水溶媒の主成分としては、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネートやエチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステルなどが用

50

いられている。

【0005】

また、この二次電池の負荷特性、サイクル特性、保存特性、低温特性等の特性を改良するために、非水溶媒やリチウム塩について種々の検討がなされている。

例えば、非水溶媒として、非対称鎖状カーボネートと二重結合を有する環状カーボネートの混合物を用いると、二重結合を有する環状カーボネートが負極と優先的に反応して負極表面に良質の被膜を生成し、これにより非対称鎖状カーボネートに起因する負極表面上での不導体被膜の形成が抑制されるので、保存特性とサイクル特性が向上することが特許文献1に開示されている。

【0006】

また、リチウム塩として、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ (n は1~4)で表される第1の塩と、 LiBF_4 及び/又は LiPF_6 からなる第2の塩を45:55~1:99の比率で含有する電解液を用いると、第1の塩により正極表面に適当な厚さの保護被膜が形成され、その結果、正極と電解液の反応を抑えることができるので、ガス発生量を低減させ、高温下での充放電サイクル寿命と高温下での放電容量とを向上できることが特許文献2に開示されている。この特許文献2には、電解液の非水溶媒として、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エーテル、鎖状エーテル、 γ -ブチロラクトン等が挙げられており、実施例では、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート及びビニレンカーボネートの組合せ、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの組合せ、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの組合せ、及びエチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンの組合せが用いられている。

【特許文献1】特開平11-185806号公報

【特許文献2】特開2002-298914号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、近年のリチウム電池に対する高性能化への要求はますます高くなっており、高容量、高温保存特性、サイクル特性を高い次元で達成することが求められている。

電池を高容量化する方法としては、電極層を加圧して空隙を減少させ、電極層を高密度化したり、限られた電池体積の中にできるだけ多くの活物質を詰め込む設計が一般的となっている。しかし、電池を高容量化していくと新たな問題点も生じてくる。例えば、電池内の空隙を減少させると、電解液の分解で発生するガスがわずかであっても電池内圧は顕著に上昇してしまう。

【0008】

また、電池を停電時のバックアップ電源や、ポータブル機器の電源として用いる場合に、電池の自己放電を補うために常に微弱電流を流し、充電状態に保持する連続充電方法が用いられる。こうした連続充電状態では電極の活性が常に高い状態であるので、電池の容量劣化が促進されたり、電解液の分解によるガスが発生しやすくなる。ガスの発生量が多くなると、過充電等により内圧が異常に上昇したときにこれを感知して安全弁を作動させる円筒電池では、安全弁が作動してしまうことがある。また、安全弁のない角形電池等では、電池が膨張したり、更には破裂することもある。

【0009】

したがって、リチウム二次電池においては、高容量、高温保存特性、サイクル特性だけでなく、連続充電特性についても改良が求められる。連続充電特性としては、容量劣化が少ないことだけでなく、ガス発生量を抑制することが強く求められている。

しかしながら、特許文献1の実施例に開示されている、(1)エチレンカーボネート、(2)メチルエチルカーボネート、及び(3)ビニレンカーボネートを含有する電解液を用いた二次電池では、サイクル特性は改善されるものの、連続充電後の放電特性の向上、及び、連続充電時のガス発生量の低減には、殆どの場合において効果がなかった。

【0010】

また、特許文献2で開示されている、電解液を用いた二次電池では、連続充電後の放電特性の改善には効果が見られなかった。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決すべく検討を重ねた結果、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を特定の濃度で含有し、かつ、非水溶媒として3種類のカーボネートを主成分とする電解液を用いることによって、高い容量を維持しつつ、連続充電後の放電特性が改善され、さらに連続充電時のガス発生量も低減できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0012】

すなわち、本発明の要旨は、リチウム塩とこれを溶解する非水溶媒とから主としてなる非水系電解液であって、リチウム塩として、 LiPF_6 を0.2～2モル/リットル、及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を0.001～0.2モル/リットルの濃度で含有し、かつ、非水溶媒が、(1)エチレンカーボネート及び/又はプロピレンカーボネート、(2)非対称鎖状カーボネートを少なくとも含有する鎖状カーボネート、及び(3)ビニレンカーボネートを主成分とし、リチウム塩を除く非水系電解液に占めるエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及び鎖状カーボネートの合計が85重量%以上であるものであることを特徴とする非水系電解液(但し、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、およびエチルメチルカーボネートを容積比28:2:70で混合した溶媒に、 LiPF_6 を0.9モル/リットル、および $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を0.1モル/リットルとなるように溶解し、さらに、アジポニトリル2重量%、およびエチレンサルファイト2重量%を添加した非水系電解液である場合を除く。)に存する。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、高容量で、保存特性、サイクル特性に優れ、更に連続充電後の残存容量が大きく、ガス発生量の少ないリチウム二次電池を提供することができ、非水系電解液電池の小型化、高性能化を達成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例(代表例)であり、これらの内容に特定はされない。

本発明に係る非水系電解液は、常用の非水系電解液と同じく、主としてリチウム塩及びこれを溶解する非水溶媒からなるが、その第一の特徴は、リチウム塩として、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ (但し $n = 1$ 又は 2) とを特定の濃度で含有する点にある。

【0015】

LiPF_6 の非水系電解液中の濃度は、0.2～2モル/リットルである。 LiPF_6 の濃度が高すぎても、低すぎても、電解液の電気伝導率が低くなり、電池性能が低下することがある。 LiPF_6 の濃度は、0.3モル/リットル以上、特に0.6モル/リットル以上であるのが好ましく、また、1.8モル/リットル以下、特に1.5モル/リットル以下であるのが好ましい。

【0016】

$\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ (但し、 $n = 1$ 又は 2) は、1種類でも2種類でもよいが、その非水系電解液中の濃度は、0.001～0.2モル/リットルである。濃度が低すぎると連続充電時のガス発生を十分抑えるのが困難になり、高すぎると高温保存後の電池特性が低下する傾向にある。このものの濃度は、0.01モル/リットル以上、特に0.02モル/リットル以上が好ましく、0.035モル/リットル以上とするのが最も好ましい。また、0.18モル/リットル以下、特に0.15モル/リットル以下、更には0.1モル/リットル以下が好ましい。

【0017】

10

20

30

40

50

また、非水系電解液に占める、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ の割合を重量％で示す場合には、使用する電解液によって重量比は異なってくるが、一般に、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の場合、0.02～5重量％の範囲であり、4重量％以下、更には2.5重量％以下であるのが好ましい。但し1重量％未満でも効果は見られ、電池設計と電解液コストと電池特性の観点から、最適な量を使用することができる。

【0018】

LiPF_6 に対する、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ のモル比率は、通常0.005以上、好ましくは0.01以上であり、通常0.3以下、好ましくは0.2以下である。このモル比が大きすぎると、高温保存後の電池特性が低下する傾向にあり、逆に小さすぎると、連続充電時のガス発生を十分抑えるのが困難である。

10

非水系電解液中のリチウム塩の最も好ましい濃度は、 LiPF_6 が0.75～1.3モル/リットル、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ が0.03～0.12モル/リットルであり、両者の合計が1.4モル/リットル以下であるものである。

【0019】

本発明に係る非水系電解液は、本発明の効果を妨げない範囲で、 LiPF_6 及び $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ （但し、 $n=1$ 又は2）以外のこの用途に用い得ることが知られているリチウム塩を含んでいてもよい。これらのリチウム塩としては、 LiClO_4 等の無機リチウム塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ および $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機酸リチウム塩などが挙げられる。

20

【0020】

これらのリチウム塩の非水系電解液中の濃度は、通常0.5モル/リットル以下であり、0.1モル/リットル以下が好ましい。

本発明に係る非水系電解液の非水溶媒は、(1)エチレンカーボネート及び/又はまたはプロピレンカーボネート、(2)鎖状カーボネート、及び(3)ビニレンカーボネートを主成分とする。

【0021】

(1)エチレンカーボネート及び/又はプロピレンカーボネート

エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートは、それぞれを単独で用いても、両者を併用してもよいが、エチレンカーボネート又はこれとプロピレンカーボネートを併用するのが好ましい。

30

エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを併用する場合には、エチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)の容量比(EC:PC)は、通常99:1以下、好ましくは95:5以下であり、通常40:60以上、好ましくは50:50以上である。プロピレンカーボネートが多すぎると、特に、負極に黒鉛を用いた場合に、プロピレンカーボネートが黒鉛表面で分解しやすくなるので好ましくない。なお、本明細書において、非水溶媒の容量は25での値であるが、エチレンカーボネートの容量は融点での値である。

【0022】

40

(2)鎖状カーボネート

鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート等が挙げられる。なかでも炭素数5以下の鎖状カーボネートが好ましく、特に好ましいのは、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートである。これらの鎖状カーボネートは、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0023】

本発明に係る非水系電解液においては、(1)エチレンカーボネート及び/又はプロピレンカーボネートと(2)鎖状カーボネートとが合わさって、非水溶媒の主体となっている

50

ものが好ましい。通常、リチウム塩を除く非水系電解液に占めるエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及び鎖状カーボネートの合計が80重量%以上となるようにする。この合計が85重量%以上、特に90重量%以上である非水系電解液は、サイクル特性と大電流放電特性のバランスがよいので好ましい。

【0024】

非水系電解液中のエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの合計と、鎖状カーボネートの容量比は、通常10:90~70:30である。好ましくは10:90~50:50、特に好ましくは15:85~40:60である。鎖状カーボネートが少なすぎると電解液の粘度が上昇し、多すぎるとリチウム塩の解離度が低下して、電解液の電気伝導率が低下する恐れがある。

10

【0025】

本発明における、エチレンカーボネートと鎖状カーボネートの好ましい組み合わせの具体例としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート等が挙げられる。これらのエチレンカーボネートと鎖状カーボネートとの組み合わせに、更にプロピレンカーボネートを加えた組み合わせも、好ましい組み合わせとして挙げられる。これらの中で、非対称鎖状カーボネートであるエチルメチルカーボネートを含有するものが更に好ましく、特に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネートのエチレンカーボネートと対称鎖状カーボネートと非対称鎖状カーボネートを含有するものが、サイクル特性と大電流放電特性のバランスが良いので好ましい。

20

【0026】

(3) ビニレンカーボネート

リチウム塩を除く非水系電解液に占めるビニレンカーボネートの割合は、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、特に好ましくは0.3重量%以上、最も好ましくは0.5重量%以上であり、8重量%以下、好ましくは5重量%以下、特に好ましくは3重量%以下である。ビニレンカーボネートは負極表面に被膜を形成して、サイクル特性を向上させる役目を果たしており、ビニレンカーボネートの割合が小さすぎると、十分にサイクル特性を向上させることができない。一方、割合が大きすぎると、高温保存時に、ガス発生により電池の内圧が上昇することがあるため、実用上好ましくない。

30

【0027】

リチウム塩を除く非水系電解液に占めるエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、鎖状カーボネート及びビニレンカーボネートの合計は、80重量%以上となるようにする。この合計は、90重量%、特に93重量%以上であるのが好ましい。

なお本発明に係る非水系電解液には、本発明の効果を妨げない範囲で、他の非水溶媒を含んでいてもよい。このような非水溶媒としては、例えば、ブチレンカーボネート等の炭素数5以上の環状カーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル；ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル；酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。これらは2種類以上を併用してもよい。

40

【0028】

非水電解液が他の溶媒を含有する場合、その濃度は、通常30重量%以下である。

本発明に係る非水系電解液が、サイクル特性を低下させずに連続充電時のガス発生を抑制する理由は明らかではないが、次のように推察される。まず、ビニレンカーボネートは

50

負極表面に安定な被膜を形成してサイクル特性を向上させる。しかし、ビニレンカーボネートは充電状態の正極材と反応しやすく、一定電圧で充電を継続する連続充電では、ガスの発生量を増加させる。更に、負極表面に形成された被膜成分も一部電解液中に溶解し、正極表面で反応してガスを発生する。これに対し、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ 塩由来の分解物は、正極での上記の反応を抑制する。しかもこのものは、負極表面でのビニレンカーボネート由来の被膜形成を阻害せず、逆にこの塩の一部が負極表面で還元されて被膜を更に安定化させて、電解液への被膜成分の溶解を抑制する。このようにビニレンカーボネートと $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ との相互作用により、サイクル特性の向上とガス発生の抑制とが達成されるものと考えられる。

【0029】

10

また、本発明の非水系電解液を用いることによって連続充電後の放電特性が改善される理由も明かではないが、負極上に形成されたビニレンカーボネートと $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ 由来の複合被膜成分が、熱的に安定で、リチウムイオンの透過性に優れると共に、負極の被膜成分の溶解が抑制され、結果として電池内部の副反応が抑制されることにより、電極活物質の劣化が抑制され、良好な放電特性を達成されるものと推察される。

【0030】

なお、本発明に係る非水系電解液には、必要に応じて他の成分、例えば従来公知の過充電防止剤、脱水剤、脱酸剤などの助剤を含有させてもよい。

過充電防止剤としては、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物などが挙げられる。これらは2種類以上併用して用いてもよい。2種類以上併用する場合は、特に、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン等の芳香族化合物から選ばれるものと、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の含酸素芳香族化合物から選ばれるものとを併用するのが好ましい。非水系電解液が過充電防止剤を含有する場合、その濃度は、通常0.1~5重量%である。非水系電解液に過充電防止剤を含有させることは、過充電による電池の破裂・発火を抑制することができ、電池の安全性が向上するので好ましい。

20

【0031】

一般にこれらの過充電防止剤は、電解液の溶媒成分よりも正極および負極上で反応しやすいために、連続充電時や高温保存時においても電極の活性の高い部位で反応してしまい、これらの化合物が反応すると電池の内部抵抗が大きく上昇したり、ガス発生によって、連続充電後の放電特性や、高温保存後の放電特性を著しく低下させる原因となっていたが、本発明の電解液に添加した場合は、放電特性の低下を抑制することができるので好ましい。

30

【0032】

高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を改善するための助剤としては、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネートおよびエリスリタンカーボネート等のカーボネート化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、シクロペンタテトラカルボン酸二無水物およびフェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；1,3-プロパンスルホン、1,4-ブタンスルホン、メタンスルホン酸メチル、ブスルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホンおよびテトラメチルチウラムモノスルフィド等の含硫黄化合物；1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンおよびN-メチルスクシイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等の炭化水素化合物などが挙げられる。これらは2種類以上併用して用いてもよい。非水系電解液がこれらの助剤を含有する場合、その濃度は、通常0.1~5重量%である。

40

【0033】

50

本発明に係る非水系電解液は、(1) エチレンカーボネート及び/又はまたはプロピレンカーボネート、(2) 鎖状カーボネート、及び(3) ビニレンカーボネートを主成分とする非水系有機溶媒に、 LiPF_6 及び $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ ($n=1$ 又は 2)、並びに必要なに応じて他の化合物を溶解することにより調製することができる。非水系電解液を調製するに際して、各原料は、予め、脱水しておくのが好ましい。通常 50 ppm 以下、好ましくは 30 ppm 以下まで脱水するのがよい。

【0034】

本発明に係る非水系電解液は、二次電池、特にリチウム二次電池の電解液として用いるのに好適である。以下、この電解液を用いた本発明に係るリチウム二次電池について説明する。

10

本発明に係るリチウム二次電池は、電解液以外は従来公知のリチウム二次電池と同様であり、通常、正極と負極とが、本発明に係る電解液が含浸されている多孔膜を介して、ケースに収納された構造を有している。したがって、本発明に係る二次電池の形状は任意であり、例えば、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等のいずれであってもよい。

【0035】

本発明に係るリチウム二次電池は、前述のように連続充電状態におけるガス発生が少ないので、過充電等の異常時に電池内圧の上昇により作動する電流遮断装置を備えた電池の連続充電状態での電流遮断装置の異常作動を防止することができる。また、外装体の厚みが通常 0.5 mm 以下、中でも 0.4 mm 以下で、材質が金属アルミニウムまたはアルミニウム合金を主体とした電池や、体積容量密度が 110 mAh/cc 以上、更には 130 mAh/cc 以上、特に 140 mAh/cc 以上の電池は、電池内圧の上昇による電池の膨張という問題が生じやすいが、本発明に係る二次電池ではガス発生量が少ないので、このような問題が生ずるのを防止することができる。

20

【0036】

負極活物質としては、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料や金属化合物、リチウム金属およびリチウム合金を用いることができる。これらは単独で用いても、複数を併用しても良い。

【0037】

なかでも好ましいのは炭素質材料、特に、黒鉛や黒鉛の表面を黒鉛に比べて非晶質の炭素で被覆したものである。

30

黒鉛は、学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)の d 値(層間距離)が $0.335\sim0.338\text{ nm}$ 、特に $0.335\sim0.337\text{ nm}$ であるものが好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(L_c)は、 30 nm 以上であるのが好ましく、 50 nm 以上、特に 100 nm 以上であるのが更に好ましい。灰分は、通常1重量%以下であるのが好ましく、 0.5 重量%以下、特に 0.1 重量%以下であるのが更に好ましい。

【0038】

黒鉛の表面を非晶質の炭素で被覆したものと好ましいのは、X線回折における格子面(002面)の d 値が $0.335\sim0.338\text{ nm}$ である黒鉛を核材とし、その表面に該核材よりもX線回折における格子面(002面)の d 値が大きい炭素質材料が付着しており、かつ核材と核材よりもX線回折における格子面(002面)の d 値が大きい炭素質材料との割合が重量比で $99/1\sim80/20$ であるものである。これを用いると、高い容量で、かつ電解液と反応しにくい負極を製造することができる。

40

【0039】

炭素質材料の粒径は、レーザー回折・散乱法によるメジアン径で、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば更に好ましく、最も好ましいのは $7\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。また、上限は、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば更に好ましく、最も好ましいのは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

炭素質材料のBET法による比表面積は、 $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるのが好ましく、 0

50

・ $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、特に $0.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であれば更に好ましい。最も好ましいのは $0.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。上限は $25.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下が好ましく、 $20.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、特に $15.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であるのが更に好ましく、最も好ましいのは $10.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。

【0040】

また、炭素質材料は、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトルで分析したときに、 $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピーク P_A のピーク強度 I_A と、 $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピーク P_B のピーク強度 I_B との比で表される R 値 ($= I_B / I_A$) が、 $0.01 \sim 0.7$ の範囲であるものが好ましい。また、 $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピークの半値幅が、 26 cm^{-1} 以下、特に 25 cm^{-1} 以下であるものが好ましい。

10

【0041】

リチウムを吸蔵・放出可能な金属化合物としては、 Ag 、 Zn 、 Al 、 Ga 、 In 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 P 、 Sb 、 Bi 、 Cu 、 Ni 、 Sr 、 Ba 等の金属を含有する化合物が挙げられ、これらの金属は単体、酸化物、リチウムとの合金などとして用いられる。本発明においては、 Si 、 Sn 、 Ge 及び Al から選ばれる元素を含有するものが好ましく、 Si 、 Sn 及び Al から選ばれる金属の酸化物又はリチウム合金がより好ましい。

【0042】

リチウムを吸蔵・放出可能な金属化合物あるいはこの酸化物やリチウムとの合金は、一般に黒鉛に代表される炭素材料に比較し、単位重量あたりの容量が大きいので、より高エネルギー密度が求められるリチウムイオン二次電池において好適である。

20

正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料などのリチウムを吸蔵・放出可能な材料が挙げられる。これらの化合物は、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_2$ 等であり、ここで M は Fe 、 Co 、 Ni 、 Mn 、 Mg 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 B 、 Ga 、 Cr 、 V 、 Sr 、 Ti から選ばれる少なくとも1種であり、 $0.4 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.6$ である。

【0043】

特に $\text{Li}_x \text{Co}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_2$ 等で表される、コバルト、ニッケル、マンガンの一部を他の金属で置き換えたものは、その構造を安定化させることができるので好ましい。正極活物質は単独で用いても、複数を併用しても良い。

30

活物質を結着する結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等の不飽和結合を有するポリマー及びその共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体等のアクリル酸系ポリマー及びその共重合体などが挙げられる。

【0044】

40

電極中には、機械的強度や電気伝導度を高めるために増粘剤、導電材、充填剤などを含有させてもよい。

増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、ガゼイン等が挙げられる。

【0045】

導電材としては、銅またはニッケル等の金属材料、グラファイトまたはカーボンブラック等の炭素材料などが挙げられる。

電極の製造は、常法によればよい。例えば、負極または正極活物質に、結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー化し、これを集電体に塗布、乾燥した後に、プレスす

50

ることによって形成することができる。

【0046】

負極活物質層の乾燥、プレス後の密度は、通常 1.45 g/cm^3 以上であり、好ましくは 1.55 g/cm^3 以上、特に好ましくは 1.60 g/cm^3 以上である。負極活物質層の密度が高いほど電池の容量が増加するので好ましい。また、正極物質層の乾燥、プレス後の密度は、通常 3.0 g/cm^3 以上である。正極活物質層の密度が低すぎると電池の容量が不十分となる。

【0047】

また、活物質に結着剤や導電材などを加えたものをそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極としたり、蒸着・スパッタ・メッキ等の手法で集電体上に電極材料の薄膜形成をすることもできる。

10

集電体としては各種のものが用いることができるが、通常は金属や合金が用いられる。負極の集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス等が挙げられ、好ましいのは銅である。また、正極の集電体としては、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属またはその合金が挙げられ、好ましいのはアルミニウムまたはその合金である。

【0048】

正極と負極の間には、短絡を防止するために通常は多孔膜を介在させる。この場合、電解液は多孔膜に含浸させて用いる。多孔膜の材質や形状は、電解液に安定であり、かつ保液性に優れていれば、特に制限はなく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン原料とする多孔性シートまたは不織布等が好ましい。

20

本発明に係る電池に使用する電池の外装体の材質も任意であり、ニッケルメッキを施した鉄、ステンレス、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン等が用いられる。

【実施例】

【0049】

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

[負極(1)の製造]

X線回折における格子面(002面)のd値が 0.336 nm 、結晶子サイズ(Lc)が、 652 nm 、灰分が 0.07 重量\% 、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が $12 \mu\text{m}$ 、BET法比表面積が $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク P_A (ピーク強度 I_A) および $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク P_B (ピーク強度 I_B) の強度比 $R = I_B / I_A$ が 0.12 、 $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピークの半値幅が 19.9 cm^{-1} である天然黒鉛粉末94重量部とポリフッ化ビニリデン(呉羽化学社製、商品名「KF-1000」)6重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンを加えスラリー状にした。このスラリーを厚さ $18 \mu\text{m}$ の銅箔の片面に均一に塗布、乾燥後、負極活物質層の密度が 1.5 g/cm^3 になるようにプレスして負極(1)を作製した。

30

【0050】

[負極(2)の製造]

厚さ $12 \mu\text{m}$ の銅箔を用い、銅箔の両面にスラリーを均一に塗布した他は、負極(1)と同様に行って、負極(2)を作製した。

40

[正極(1)の製造]

LiCoO₂85重量部、カーボンブラック6重量部とポリフッ化ビニリデン9重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンを加えスラリー状し、これを厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥した後、正極活物質層の密度が 3.0 g/cm^3 になるようにプレスして正極(1)を作製した。

【0051】

[正極(2)の製造]

厚さ $14 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔を用いた他は正極(1)と同様に行って、正極(2)を作製した。

50

〔シート状リチウム二次電池の製造〕

正極（１）、負極（１）、およびポリエチレン製のセパレーターを、負極、セパレーター、正極、セパレーター、負極の順に積層して電池要素を作製し、この電池要素を正極及び負極の端子が外部にでるようにして、アルミニウム（厚さ $40\mu\text{m}$ ）の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなる袋内に収容した。次いで、これに、後述する電解液を注入したのち、真空封止を行い、シート状電池を作製した。

【００５２】

〔円筒状リチウム二次電池の製造〕

正極（２）と負極（２）を、正極と負極が直接接触しないように、ポリエチレン製のセパレーターとともに重ねて巻き取り、最外周をテープで止めて、渦巻き状電極体とした。次いで、図１に示すように、渦巻き状電極体４の上下に絶縁リング７を設置し、これを円筒状に成形した負極端子を兼ねるステンレス製の電池ケース内に挿入した。その後、渦巻き状電極体４の負極と接続されている負極端子６を電池ケース１の内部に溶接するとともに、電極体の正極と接続されている正極端子５を、電池内部のガス圧が所定以上に上昇すると作動する電流遮断装置８の底部と溶接した。この電流遮断装置と防爆弁とを封口板２の底部に取り付けた。電池ケース１内に後述する電解液を注入した後、電池ケース１の開口部を、封口板とポリプロピレン製の絶縁ガスケット３により封止し、体積容量密度が 133mAh/cc の円筒型電池を作製した。

【００５３】

（実施例１）

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比３：７）９８重量部に、ビニレンカーボネート２重量部を加え、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を１．０モル／リットル、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を０．０５モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

得られた電解液を用いてシート状電池を作製し、連続充電特性の評価（ガス発生量、連続充電後の残存容量）を行った。結果を表－１に示す。

【００５４】

〔シート状電池の容量評価〕

シート状電池を、電極間の密着性を高めるためにガラス板で挟んだ状態で、２５において、０．２Ｃに相当する定電流で４．２Ｖまで充電した後、０．２Ｃに相当する定電流で３Ｖまで放電した。これを３サイクル行って電池を安定させ、４サイクル目は、０．５Ｃの定電流で４．２Ｖまで充電し、さらに４．２Ｖの定電圧で電流値が０．０５Ｃになるまで充電を行った後、０．２Ｃの定電流で３Ｖまで放電し、初期放電容量を求めた。

【００５５】

〔連続充電特性の評価〕

容量評価の終了した電池を、エタノール浴中に浸して体積を測定した後、ガラス板に挟んだ状態で、６０において、０．５Ｃの定電流で４．２５Ｖに到達した後、定電圧充電に切り替え、１週間連続充電を行った。

電池を冷却させた後、エタノール浴中に浸して体積を測定し、連続充電前後の体積変化から発生したガス発生量を求めた。

発生ガス量の測定後、２５において、０．２Ｃの定電流で３Ｖまで放電させて、連続充電試験後の残存容量を測定し、連続充電試験前の放電容量を１００とした場合の連続充電後の残存容量を求めた。

【００５６】

（比較例１）

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比３：７）に十分に乾燥した LiPF_6 を１．０モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例１と同様にしてシート状電池を作製し、得られたシート状電池のガス発生量、連続充電後の残存容量を求めた。結果を表－１に示す。

【００５７】

(比較例 2)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）98 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部を添加し、十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル / リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシート状電池を作製し、得られたシート状電池のガス発生量、連続充電後の残存容量を求めた。結果を表 - 1 に示す。

【0058】

(比較例 3)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）98 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル / リットルと LiCF_3SO_3 を 0.05 モル / リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシート状電池を作製し、得られたシート状電池のガス発生量、連続充電後の残存容量を求めた。結果を表 - 1 に示す。

【0059】

(比較例 11)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）98 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル / リットルと $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を 0.05 モル / リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

この電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシート状電池を作製し、得られたシート状電池のガス発生量、連続充電後の残存容量を求めた。結果を表 - 1 に示す。

【0060】

(実施例 2)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）98 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル / リットルと $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を 0.1 モル / リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

この電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシート状電池を作製し、得られたシート状電池のガス発生量、連続充電後の残存容量を求めた。結果を表 - 1 に示す。

【0061】

(実施例 3)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）96 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部と *t*-ブチルベンゼン 2 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル / リットルと $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を 0.1 モル / リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

この電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシート状電池を作製し、得られたシート状電池のガス発生量、連続充電後の残存容量を求めた。結果を表 - 1 に示す。

【0062】

(比較例 4)

エチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンとの混合物（容量比 3 : 7）98 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル / リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシート状電池を作製し、得られたシート状電池のガス発生量、連続充電後の残存容量を求めた。結果を表 - 1 に示す。

【0063】

(比較例 5)

エチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンとの混合物（容量比 3 : 7）98 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル / リットルと $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を 0.1 モル / リットルの割合となるように溶解

10

20

30

40

50

して電解液とした。

この電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシート状電池を作製し、得られたシート状電池のガス発生量、連続充電後の残存容量を求めた。結果を表 - 1 に示す。

【 0 0 6 4 】

(実施例 4)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物 (容量比 3 : 4 : 3) 9 8 . 5 重量部に、ビニレンカーボネート 1 . 5 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1 . 2 モル / リットルと $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を 0 . 0 1 モル / リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液に占める $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の割合は 0 . 2 重量 % である。

10

この電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシート状電池を作製し、得られたシート状電池のガス発生量、連続充電後の残存容量を求めた。結果を表 - 2 に示す。

【 0 0 6 5 】

(比較例 6)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物 (容量比 3 : 4 : 3) 9 8 . 5 重量部に、ビニレンカーボネート 1 . 5 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1 . 2 モル / リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

この電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシート状電池を作製し、得られたシート状電池のガス発生量、連続充電後の残存容量を求めた。結果を表 - 2 に示す。

20

【 0 0 6 6 】

(実施例 5)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物 (容量比 3 : 4 : 3) 9 8 . 5 重量部に、ビニレンカーボネート 1 . 5 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1 . 2 モル / リットルと $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を 0 . 0 2 モル / リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液に占める $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の割合は 0 . 4 重量 % である。

この電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシート状電池を作製し、得られたシート状電池のガス発生量、連続充電後の残存容量を求めた。結果を表 - 2 に示す。

30

【 0 0 6 7 】

(実施例 6)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物 (容量比 3 : 4 : 3) 9 8 . 5 重量部に、ビニレンカーボネート 1 . 5 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1 . 2 モル / リットルと $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を 0 . 0 4 モル / リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液に占める $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の割合は 0 . 9 重量 % である。

この電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシート状電池を作製し、得られたシート状電池のガス発生量、連続充電後の残存容量を求めた。結果を表 - 2 に示す。

【 0 0 6 8 】

(実施例 7)

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物 (容量比 3 : 7) 9 8 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1 . 0 モル / リットルと $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を 0 . 0 5 モル / リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

得られた電解液を用いて、円筒状リチウム二次電池を作製し、得られた円筒状電池の連続充電後の残存容量、200 サイクル後の放電容量を求めた。結果を表 - 3 に示す。

【 0 0 6 9 】

[円筒状電池の容量評価]

円筒状電池を 2 5 において、0 . 2 C に相当する定電流で 4 . 2 V まで充電した後、0 . 2 C に相当する定電流で 3 V まで放電した。これを 3 サイクル行って電池を安定させ

40

50

、4サイクル目は、0.5Cの定電流で4.2Vまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電を行った後、0.2Cの定電流で3Vまで放電し、初期放電容量を求めた。

【0070】

[連続充電特性の評価]

容量評価の終了した円筒状電池を、60において、0.5Cの定電流で4.2Vに到達した後、定電圧充電に切り替え、2週間連続充電を行った。

電池を冷却させた後、25において、0.2Cの定電流で3Vまで放電させて連続充電試験後の残存容量を測定し、連続充電試験前の放電容量を100とした場合の連続充電後の残存容量を求めた。

10

【0071】

[サイクル特性の評価]

容量評価の終了した円筒状電池を、25において、1Cの定電流で4.2Vまで充電後、4.2Vの定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電し、1Cの定電流で3Vまで放電をするサイクル試験を実施した。サイクル試験前の放電容量を100とした場合の200サイクル後の放電容量を求めた。

【0072】

(比較例7)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)に十分に乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの割合となるように溶解した電解液を用いた以外は、実施例7と同様にして円筒状電池を作製し、得られた円筒状電池の連続充電後の残存容量、200サイクル後の放電容量を求めた。結果を表-3に示す。

20

【0073】

(比較例8)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)98重量部にビニレンカーボネート2重量部を添加し、十分に乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの割合となるように溶解した電解液を用いた以外は、実施例7と同様にして円筒状電池を作製し、得られた円筒状電池の連続充電後の残存容量、200サイクル後の放電容量を求めた。結果を表-3に示す。

なお、この円筒状電池は、連続充電試験中に電池の内圧が上昇して電流遮断装置が作動したため、放電することはできなかった。

30

【0074】

(実施例8)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物(容量比2:4:4)98重量部にビニレンカーボネート2重量部を添加し、十分に乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルとLiN(CF₃SO₂)₂を0.05モル/リットルの割合となるように溶解した電解液を用いた以外は、実施例7と同様にして円筒状電池を作製し、得られた円筒状電池の連続充電後の残存容量を求めた。結果を表-4に示す。

【0075】

(比較例9)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物(容量比2:4:4)98重量部にビニレンカーボネート2重量部を添加し、十分に乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの割合となるように溶解した電解液を用いた以外は、実施例7と同様にして円筒状電池を作製し、得られた円筒状電池の連続充電後の残存容量を求めた。結果を表-4に示す。なお、この円筒状電池は、連続充電試験中に電池の内圧が上昇して電流遮断装置が作動したため、放電することはできなかった。

40

【0076】

(実施例9)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物

50

(容量比 2 : 4 : 4) 97 重量部にビニレンカーボネート 2 重量部とシクロヘキシルベンゼン 1 重量部を添加し、十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル/リットルと $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を 0.05 モル/リットルの割合となるように溶解した電解液を用いた以外は、実施例 7 と同様にして円筒状電池を作製し、得られた円筒状電池の連続充電後の残存容量を求めた。結果を表 - 4 に示す。

【0077】

(比較例 10)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物 (容量比 2 : 4 : 4) 97 重量部にビニレンカーボネート 2 重量部とシクロヘキシルベンゼン 1 重量部を添加し、十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル/リットルの割合となるように溶解した電解液を用いた以外は、実施例 7 と同様にして円筒状電池を作製し、得られた円筒状電池の連続充電後の残存容量を求めた。結果を表 - 4 に示す。なお、この円筒状電池は、連続充電試験中に電池の内圧が上昇して電流遮断装置が作動したため、放電することはできなかった。

【0078】

【表 1】

【表 1】

表 - 1

	発生ガス量 (ml)	連続充電試験後の 残存容量 (%)
実施例 1	0.40	98
比較例 1	0.41	88
比較例 2	0.67	84
比較例 3	0.72	72
比較例 11	0.41	91
実施例 2	0.37	98
実施例 3	0.39	90
比較例 4	0.10	81
比較例 5	0.10	79

【0079】

【表 2】

表 - 2

	発生ガス量 (ml)	連続充電試験後の 残存容量 (%)
実施例 4	0.44	93
比較例 6	0.60	83
実施例 5	0.39	99
実施例 6	0.33	98

【0080】

【表 3】

表－ 3

	連続充電試験後の 残存容量 (%)	200 サイクル後の 放電容量 (%)
実施例 7	9 1	7 2
比較例 7	8 0	6 2
比較例 8	遮断装置作動	7 1

10

【 0 0 8 1 】

【表 4】

表－ 4

	連続充電試験後の 残存容量 (%)
実施例 8	9 6
比較例 9	遮断装置作動
実施例 9	9 5
比較例 1 0	遮断装置作動

20

【 0 0 8 2 】

表 - 1、2、4 から明かなように、本発明に係る電池は、連続充電した場合のガスの発生量が少なく、連続充電後の放電特性にも優れていることがわかる。

比較例 4、5 の鎖状カーボネートを含まないでエチレンカーボネートと - ブチロラクトンの混合溶媒にビニレンカーボネートが添加したものをを用いた場合には、発生ガス量は極めて少ないが、連続充電後の放電特性は低下してしまい、更に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を併用した効果もみられず、ガス発生抑制と電池特性を両立させることはできない。

30

【 0 0 8 3 】

また、表 - 3 から明かなように、本発明に係る電池は、連続充電した場合のガスの発生量が少なく、サイクル特性にも優れていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 4 】

【図 1】実施例で作製する円筒型電池の構造を示す概略断面図

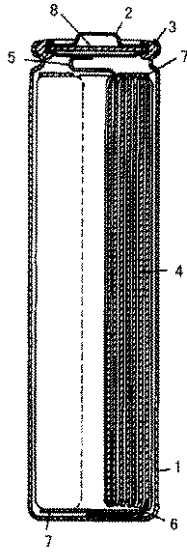
【符号の説明】

【 0 0 8 5 】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁ガスカート
- 4 渦巻き状電極体
- 5 正極端子
- 6 負極端子
- 7 絶縁リング
- 8 電流遮断装置

40

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第02/029922(WO,A1)

特開2001-223025(JP,A)

特開2004-179146(JP,A)

特開2002-270231(JP,A)

特開2001-148258(JP,A)

特開2003-007331(JP,A)

特開2002-313415(JP,A)

国際公開第02/015319(WO,A1)

特開2002-260725(JP,A)

特開2001-143764(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H01M 10/05-0587