

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5264490号
(P5264490)

(45) 発行日 平成25年8月14日 (2013.8.14)

(24) 登録日 平成25年5月10日 (2013.5.10)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-535872 (P2008-535872)	(73) 特許権者	506191862
(86) (22) 出願日	平成18年10月17日 (2006.10.17)		比▲亜▼迪股▲分▼有限公司
(65) 公表番号	特表2009-512168 (P2009-512168A)		BYD COMPANY LIMITED
(43) 公表日	平成21年3月19日 (2009.3.19)		中華人民共和国▲広▼▲東▼省深▲セン▼
(86) 国際出願番号	PCT/CN2006/002727		市▲龍▼▲崗▼区葵涌▲鎮▼延安路
(87) 国際公開番号	W02007/045162		Yan An Road, Kuichong,
(87) 国際公開日	平成19年4月26日 (2007.4.26)		Longgang, Shenzhen,
審査請求日	平成20年5月21日 (2008.5.21)		Guangdong Province,
(31) 優先権主張番号	200510100488.6		China
(32) 優先日	平成17年10月18日 (2005.10.18)	(74) 代理人	100067747
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		弁理士 永田 良昭
		(74) 代理人	100121603
			弁理士 永田 元昭
		(74) 代理人	100135781
			弁理士 西原 広徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池電解液用混合添加剤及びこの添加剤を含む電解液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

混合添加剤の総量を基準として、この混合添加剤が 3 ~ 40 重量 % のジフェニル系化合物、5 ~ 50 重量 % のシクロヘキシルベンゼン系化合物、5 ~ 40 重量 % のビニレンカーボネート、5 ~ 45 重量 % の第三炭素アルキルベンゼン系化合物及び 2 ~ 40 重量 % ビニルフェニルスルホンを含むことを特徴とする

リチウムイオン二次電池電解液用混合添加剤。

【請求項 2】

前記ジフェニル系化合物がジフェニル、3 - シクロヘキシルジフェニル、テルフェニル、4 - ジフェニルシクロヘキシルアミン及びそれらの誘導体から選択される 1 種または 2 種以上であり、

前記シクロヘキシルベンゼン系化合物が 1, 3 - ジシクロヘキシルベンゼン、フェニルシクロヘキサン及びそれらの誘導体から選択される 1 種または 2 種以上であり、

前記第三炭素アルキルベンゼン系化合物が単置換または多置換の第三炭素原子を含む連鎖状アルキルベンゼンから選択される 1 種または 2 種以上である

請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池電解液用混合添加剤。

【請求項 3】

有機溶媒、リチウム塩及び添加剤を含むリチウムイオン二次電池電解液であって、前記添加剤が請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン二次電池電解液用混合添加剤であることを特徴とする

10

20

リチウムイオン二次電池電解液。

【請求項 4】

前記有機溶媒がジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ブチレンカーボネート、メチルエチレンカーボネート、2 - メチルテトラヒドロフラン、1, 2 - ブチレンカーボネート、プロピオン酸メチル、ギ酸メチル及びテトラヒドロフランから選択される 1 種または 2 種以上であり、

前記リチウム塩が LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ から選択される 1 種または 2 種以上である

請求項 3 に記載のリチウムイオン二次電池電解液。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウムイオン二次電池電解液用混合添加剤及びこの添加剤を含むリチウムイオン二次電池電解液に関する。

【背景技術】

【0002】

繰り返し充電できるタイプのリチウムイオン電池は、高いエネルギー密度、メモリ効果が無い、高い動作電圧、大きい出力、少ない自己放電、長いサイクル寿命、高負荷に対応できる、環境公害が無いなどの利点を持つので、すでにノートパソコンなどのポータブル電子製品、携帯電話などの通信ツールにはじまり、軍事製品、宇宙飛行設備、航海設備、航空設備、電気自動車、オートバイなどの乗り物に至るまで、さまざまな分野で利用されている。

20

【0003】

リチウムイオン電池に対する需要量の絶え間ない増大に従って、その技術に対する要求、特に電池安全性能面も日に日に強化している。

リチウムイオン電池の安全性が非常に向上したものの、過充電、ショートなど不正使用で依然として発煙、発火、爆発などの事故を引き起こすことがある。

30

電池の安全性能を向上する主要方法は、電気回路保護の増加と電解液安全性能の向上がある。

CN1632983A は安全リチウムイオン二次電池電解液を開示して、この電解液が普通リチウムイオン二次電池電解液に芳香族化合物とフェニルシクロヘキサンを添加した。

前記芳香族化合物がフェニルエーテル、ジフェニル、ジフェニルエステル、ハロゲン化フェニルエーテル、ハロゲン化ジフェニル或いはテルフェニルで、前記芳香族化合物とフェニルシクロヘキサンの添加量がそれぞれリチウムイオン二次電池電解液重量の 0.5 ~ 5 重量%と 1 ~ 10 重量%である。

3 重量%アニソールと 2 重量%シクロヘキシルベンゼンを含む前述電解液を利用して作製したアルミニウム殻電池が、3C/s、10 ボルトの条件で過充電テストをして、85 で非発煙、不燃、不爆発である。

40

JP2004-214139 において、シクロヘキシルベンゼン或いはその誘導体（環に炭素数 5 ~ 9 の置換基がある）を添加することによって発熱を減少して、さらに安全性を向上することができるということを開示した。

特許CN1385918A に、既存のリチウムイオン二次電池電解液に高活性ポリマーのモノマーを添加剤として添加してなるリチウムイオン二次電池電解液を公開した。

前記高活性ポリマーのモノマーがピリジン化合物、ジフェニル化合物、カルバゾール化合物から選択された 1 種または 2 種以上である。

前述電解液は 4.4 ボルト電池体系の過充電保護を向上することができる。

50

【 0 0 0 4 】

前述電解液は皆一定の程度でリチウムイオン二次電池の安全性能を改善することができるが、同時に電池のサイクル性能と低温性能を降下させる。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

本発明は、既存技術におけるリチウムイオン二次電池電解液用添加剤が電池安全性能を向上すると同時に、電池のサイクル性能と低温性能を降下させるという欠陥を補って、電池の安全性能を有効的に向上しながら、電池のサイクル性能と低温性能を有効的に向上することができるリチウムイオン二次電池電解液用混合添加剤を提供することを目的とする。

10

【 0 0 0 6 】

本発明は前述混合添加剤を含むリチウムイオン二次電池電解液を提供することを別の目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、添加剤の総量を基準として、3 ~ 4 0 重量 % のジフェニル系化合物、5 ~ 5 0 重量 % のシクロヘキシルベンゼン系化合物、5 ~ 4 0 重量 % のビニレンカーボネート、5 ~ 4 5 重量 % の第三炭素アルキルベンゼン (t-alkyl benzene) と 2 ~ 4 0 重量 % のビニルフェニルスルホン を含むリチウムイオン二次電池電解液用混合添加剤を提供する。

20

【 0 0 0 8 】

本発明の提供したリチウムイオン二次電池電解液は、有機溶媒、リチウム塩、添加剤を含んで、前記添加剤が本発明の提供した混合添加剤である。

【 発明の効果 】

【 0 0 0 9 】

本発明のリチウムイオン二次電池電解液用混合添加剤及びこの混合添加剤を含むリチウムイオン二次電池電解液の目立った利点は、本発明混合添加剤を含む電解液を利用しているリチウムイオン二次電池が優れる過充電性能、低温性能とサイクル性能を持ち、過充電条件で不爆発、不燃という安全信頼性能を持ち、1 8 . 5 ボルト 1 C / s の条件での過充電最長時間が 1 5 0 分に達することができて、過充電最高温度が 1 2 0 だけであって、その上、- 1 0 或いは - 2 0 低温で放電容量が高く、サイクル膨張が小さく、サイクル寿命が長く、容量保持率が高く、中値電圧 (medium voltage) が高く、及び終止内部抵抗 (ending internal resistance) が小さく、電池の低温性能とサイクル性能が明らかに既存技術添加剤を採用している同類電池より優れている。

30

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、前記ジフェニル系化合物はジフェニル基を含んでいる各種化合物でもよくて、例えば、ジフェニル、4 - シクロヘキシルジフェニル (4-cyclohexyl diphenyl)、2 - シクロヘキシルジフェニル (2-cyclohexyl diphenyl)、3 - シクロヘキシルジフェニル (3-cyclohexyl diphenyl)、テルフェニル、4 - ジフェニルシクロヘキシルアミン (4-diphenyl cyclohexylamine) 及びそれらの誘導体の 1 種または 2 種以上でもよい。

40

ジフェニル及び / または 3 - シクロヘキシルジフェニル (3-cyclohexyl diphenyl) の原料が得やすく、且つよりリチウムイオン二次電池の性能を向上することができるため、本発明に前記ジフェニル系化合物はジフェニル及び / または 3 - シクロヘキシルジフェニル (3-cyclohexyl diphenyl) であることが好ましい。

混合添加剤の総量を基準として、前記混合添加剤におけるジフェニル系化合物の含有量が 0 . 5 ~ 9 5 . 4 重量 % でもよく、好ましくは 3 ~ 6 0 重量 % である。

【 0 0 1 1 】

50

前記シクロヘキシルベンゼン系化合物はシクロヘキシルフェニル基を含んでいる各種化合物でもよくて、例えば、1,3-ジシクロヘキシルベンゼン、フェニルシクロヘキサン及びそれらの誘導体の1種または2種以上でもよい。

フェニルシクロヘキサンの原料が得やすく、且つよりリチウムイオン二次電池の性能を向上することができるため、本発明に前記シクロヘキシルベンゼン系化合物はフェニルシクロヘキサンであることが好ましい。

混合添加剤の総量を基準として、前記混合添加剤におけるシクロヘキシルベンゼン系化合物の含有量が0.1～93.8重量%でもよく、好ましくは5～50重量%である。

【0012】

前記第三炭素アルキルベンゼンはベンゼン環の1つ或いは2つ以上の水素原子が第三炭素原子含有連鎖状アルキル基によって置換された後の産物で、つまり単置換または多置換の第三炭素原子含有連鎖状アルキルベンゼンの1種或いは2種以上で、例えば第三ブチルベンゼン、第三アミルベンゼンの1種或いは2種以上を指す。

前記第三炭素は、ベンゼン環の1つ環形成炭素原子と直接相連するアルキル基炭素が第三炭素原子であることを指す。

前記アルキル基は炭素原子数が4～10の第三炭素アルキル基でもよくて、好ましくは炭素原子数が4～6で、第三炭素アルキル基のより好ましくは第三ブチルベンゼン及び/または第三アミルベンゼンである。

混合添加剤の総量を基準として、前記混合添加剤における第三炭素アルキルベンゼンの含有量が0.5～96.5重量%でもよくて、好ましくは10～60重量%である。

【0013】

混合添加剤の総量を基準として、前記混合添加剤におけるビニレンカーボネートが0.4～93.2重量%でもよく、好ましくは5～40重量%であり、ビニルフェニルスルホンの含有量が0.5～95.8重量%でもよく、好ましくは2～40重量%である。

【0014】

本発明の前記混合添加剤が前述成分を均一に混合したことによって得ることができる。

【0015】

本発明によれば、本発明が主に電解液における添加剤に対して改良を行うことに関するため、電解液におけるその他の成分例えば有機溶媒とリチウム塩及び各自の含有量に対して、特別な限定がない。

リチウムイオン二次電池電解液における有機溶媒がリチウムイオン二次電池電解液の常用各種有機溶媒でもよく、例えばジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ブチレンカーボネート(BC)、メチルエチレンカーボネート(MEC)、2-メチルテトラヒドロフラン、1,2-ブチレンカーボネート、プロピオン酸メチル(methyl propionate)、ギ酸メチル(methyl formate)及びテトラヒドロフランの中の1種或いは2種以上でもよい。

前記リチウム塩はリチウムイオン二次電池の常用各種リチウム塩でもよく、例えばLiPF₆、LiAsF₆、LiClO₄、LiCF₃CO₂、Li(CF₃CO₂)₂N、LiCF₃SO₃、Li(CF₃SO₂)₃、Li(CF₃SO₂)₂Nの中の1種或いは2種以上でもよい。

【0016】

本発明の前記混合添加剤少量を含むことによって本発明の目的を実現することができるが、好ましい場合に、電解液の総量を基準として、混合添加剤の含有量が1～30重量%でもよく、好ましくは2～25重量%であり、リチウム塩の含有量が5～15重量%でもよく、好ましくは11～13重量%であり、有機溶媒の含有量が55～87重量%でもよく、好ましくは65～85重量%である。

【0017】

本発明が提供したリチウムイオン二次電池電解液は有機溶媒、リチウム塩と混合添加剤

を均一に混合することによって得ることができる。

有機溶媒、リチウム塩と混合溶剤の添加順次と添加方式に対して特別な限定がない。

例えば先ず有機溶媒と前記混合添加剤を混合して、それから更にリチウム塩と混合してもよい。

先ず有機溶媒とリチウム塩を混合して、それから更に前記混合添加剤を混合してもよい。

また同時にリチウム塩、有機溶媒と混合添加剤を混合して、均一な電解液を得ることができる。

リチウム塩の溶解を加速して、電解液の調合効率を向上するために、好ましくは前述有機溶媒、リチウム塩と混合添加剤を混合した後に密封の条件で50～70℃で20～30分加熱して、急速に本発明のリチウムイオン二次電池電解液を作製する。

10

【0018】

次に本発明について実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものではない。

これら実施例に対して説明することによって、本件技術分野の技術者はより本発明の混合添加剤の優位をよく理解することができる。

【実施例1】

【0019】

混合添加剤の調合：3.0重量部の3-シクロヘキシルジフェニル、50.0重量部のシクロヘキシルベンゼン、40重量部のビニレンカーボネート、5.0重量部の第三アミルベンゼンと2.0重量部のビニルフェニルスルホンとを均一に混合して、本発明のリチウムイオン二次電池電解液用混合添加剤A1を得る。

20

【0020】

電解液の調合：50.0重量部のエチレンカーボネート、50.0重量部のエチルメチルカーボネートと50.0重量部のジメチルカーボネートを混合した後に、23.0重量部の電解質 LiPF_6 と7.0重量部の前述混合添加剤A1を添加して、密封した後に50℃で20分加熱して電解液の中の固体或いは混濁を溶解させて、本発明のリチウムイオン二次電池電解液B1を得る。

よって、前記電解液B1の組成は、3.9重量%の混合添加剤、83.3重量%の有機溶媒、12.8重量%のリチウム塩である。

30

【実施例2】

【0021】

混合添加剤の調合：30.0重量部の3-シクロヘキシルジフェニル、5.0重量部のシクロヘキシルベンゼン、10.0重量部のビニレンカーボネート、15.0重量部の第三ブチルベンゼン、40.0重量部のビニルフェニルスルホンとを均一に混合して、本発明のリチウムイオン二次電池電解液用混合添加剤A2を得る。

【0022】

電解液の調合：50.0重量部のエチレンカーボネート、50.0重量部のエチルメチルカーボネートと50.0重量部のジメチルカーボネートを混合した後に27重量部の電解質 LiPF_6 と33重量部の前述混合添加剤A2を添加して、密封した後に60℃で加熱してその中の固体或いは混濁を溶解させて、本発明のリチウムイオン二次電池電解液B2を得る。

40

よって、前記電解液B2の組成は、15.7重量%の混合添加剤、71.4重量%の有機溶媒と12.9重量%のリチウム塩である。

【実施例3】

【0023】

混合添加剤の調合：20.0重量部のジフェニル、30.0重量部のシクロヘキシルベンゼン、15.0重量部のビニレンカーボネート、20.0重量部の第三ブチルベンゼン、12.0重量部のビニルフェニルスルホンとを均一に混合して、本発明のリチウムイオン二次電池電解液用混合添加剤A3を得る。

50

【 0 0 2 4 】

電解液の調合： 5 0 . 0 重量部のエチレンカーボネート、 5 0 . 0 重量部のエチルメチルカーボネートと 5 0 . 0 重量部のジメチルカーボネートを混合した後に 2 5 . 0 重量部の電解質 LiPF_6 と 2 0 . 0 重量部の前述混合添加剤 A 3 を添加して、密封した後に 7 0 で加熱してその中の固体或いは混濁を溶解させて、本発明のリチウムイオン二次電池電解液 B 3 を得る。

よって、前記電解液 B 3 の組成は、 1 0 . 3 重量%の混合添加剤、 7 6 . 9 重量%の有機溶媒と 1 2 . 8 重量%のリチウム塩である。

【実施例 4】

【 0 0 2 5 】

10

混合添加剤の調合： 2 5 . 0 重量部のテルフェニル、 2 5 . 0 重量部の 1 , 3 - ジシクロヘキシルベンゼン、 1 2 . 0 重量部のビニレンカーボネート、 2 0 . 0 重量部の第三アミルベンゼン、 1 8 . 0 重量部のビニルフェニルスルホンを均一に混合して、本発明のリチウムイオン二次電池電解液用混合添加剤 A 4 を得る。

【 0 0 2 6 】

電解液の調合： 5 0 . 0 重量部のエチレンカーボネート、 5 0 . 0 重量部のエチルメチルカーボネートと 5 0 . 0 重量部のジメチルカーボネートを混合した後に 2 6 . 0 重量部の電解質 LiPF_6 と 2 4 . 0 重量部の前述混合添加剤 A 4 を添加して、密封した後に 7 0 で加熱してその中の固体或いは混濁を溶解させて、本発明のリチウムイオン二次電池電解液 B 4 を得る。

20

よって、前記電解液 B 4 の組成は、 1 2 . 0 重量%の混合添加剤、 7 5 . 0 重量%の有機溶媒と 1 3 . 0 重量%のリチウム塩である。

【実施例 5】

【 0 0 2 7 】

混合添加剤の調合： 3 0 . 0 重量部のテルフェニル、 2 0 . 0 重量部の 1 , 3 - ジシクロヘキシルベンゼン、 2 5 . 0 重量部のビニレンカーボネート、 2 0 . 0 重量部の第三アミルベンゼン、 1 8 . 0 重量部のビニルフェニルスルホンを均一に混合して、本発明のリチウムイオン二次電池電解液用混合添加剤 A 5 を得る。

【 0 0 2 8 】

電解液の調合： 5 0 . 0 重量部のエチレンカーボネート、 5 0 . 0 重量部のエチルメチルカーボネートと 5 0 . 0 重量部のジメチルカーボネートを混合した後に 2 5 . 0 重量部の電解質 LiPF_6 と 2 1 . 0 重量部の前述混合添加剤 A 5 を添加して、 7 0 で加熱してその中の固体或いは混濁を溶解させて、本発明のリチウムイオン二次電池電解液 B 5 を得る。

30

よって、前記電解液 B 5 の組成は、 1 0 . 7 重量%の混合添加剤、 7 6 . 5 重量%の有機溶媒と 1 2 . 8 重量%のリチウム塩である。

【実施例 6】

【 0 0 2 9 】

混合添加剤の調合： 4 0 . 0 重量部のジフェニル、 1 0 . 0 重量部のシクロヘキシルベンゼン、 5 . 0 重量部のビニレンカーボネート、 2 5 . 0 重量部の第三ブチルベンゼン、 2 0 . 0 重量部のビニルフェニルスルホンを均一に混合して、本発明のリチウムイオン二次電池電解液用混合添加剤 A 6 を得る。

40

【 0 0 3 0 】

電解液の調合： 5 0 . 0 重量部のエチレンカーボネート、 5 0 . 0 重量部のエチルメチルカーボネートと 5 0 . 0 重量部のジメチルカーボネートを混合した後に 2 6 . 5 重量部の電解質 LiPF_6 と 3 0 . 0 重量部の前述混合添加剤 A 6 を添加して、 7 0 で加熱してその中の固体或いは混濁を溶解させて、本発明のリチウムイオン二次電池電解液 B 6 を得る。

よって、前記電解液 B 6 の組成は、 1 4 . 5 重量%の混合添加剤、 7 2 . 7 重量%の有

50

機溶媒と 12.8 重量%のリチウム塩である。

【実施例 7】

【0031】

混合添加剤の調合：10.0 重量部のジフェニル、30.0 重量部のシクロヘキシルベンゼン、10.0 重量部のビニレンカーボネート、45.0 重量部の第三アミルベンゼン、5.0 重量部のビニルフェニルスルホンを均一に混合して、本発明のリチウムイオン二次電池電解液用混合添加剤 A 7 を得る。

【0032】

電解液の調合：50.0 重量部のエチレンカーボネート、50.0 重量部のエチルメチルカーボネートと 50.0 重量部のジメチルカーボネートを混合した後に 27.4 重量部の電解質 LiPF_6 と 37.0 重量部の前述混合添加剤 A 7 を添加して、50 で加熱してその中の固体或いは混濁を溶解させて、本発明のリチウムイオン二次電池電解液 B 7 を得る。

10

よって、前記電解液 B 7 の組成は、17.2 重量%の混合添加剤、70.0 重量%の有機溶媒と 12.8 重量%のリチウム塩である。

【実施例 8】

【0033】

混合添加剤の調合：20.0 重量部のジフェニル、40.0 重量部のシクロヘキシルベンゼン、15.0 重量部のビニレンカーボネート、15.0 重量部の第三ブチルベンゼン、10.0 重量部のビニルフェニルスルホンを均一に混合して、本発明のリチウムイオン二次電池電解液用混合添加剤 A 8 を得る。

20

【0034】

電解液の調合：50.0 重量部のエチレンカーボネート、50.0 重量部のエチルメチルカーボネートと 50.0 重量部のジメチルカーボネートを混合した後に 26.0 重量部の電解質 LiPF_6 と 27.0 重量部の前述混合添加剤 A 8 を添加して、70 で加熱してその中の固体或いは混濁を溶解させて、本発明のリチウムイオン二次電池電解液 B 8 を得る。

よって、前記電解液 B 8 の組成は、13.3 重量%の混合添加剤、73.9 重量%の有機溶媒と 12.8 重量%のリチウム塩である。

【実施例 9】

【0035】

混合添加剤の調合：15.0 重量部のジフェニル、35.0 重量部のシクロヘキシルベンゼン、20.0 重量部のビニレンカーボネート、15.0 重量部の第三ブチルベンゼン、15.0 重量部のビニルフェニルスルホンを均一に混合して、本発明のリチウムイオン二次電池電解液用混合添加剤 A 9 を得る。

30

【0036】

電解液の調合：50.0 重量部のエチレンカーボネート、50.0 重量部のエチルメチルカーボネートと 50.0 重量部のジメチルカーボネートを混合した後に 26.5 重量部の電解質 LiPF_6 と 30 重量部の前述混合添加剤 A 9 を添加して、50 で加熱してその中の固体或いは混濁を溶解させて、本発明のリチウムイオン二次電池電解液 B 9 を得る。

40

よって、前記電解液 B 9 の組成は、14.5 重量%の混合添加剤、72.7 重量%の有機溶媒と 12.8 重量%のリチウム塩である。

【0037】

[比較例 1]

電解液の調合：50.0 重量部のエチレンカーボネート、50.0 重量部のエチルメチルカーボネートと 50.0 重量部のジメチルカーボネートを混合した後に 23.0 重量部の電解質 LiPF_6 を添加して、50 で加熱してその中の固体或いは混濁を溶解させて、本発明のリチウムイオン二次電池電解液 C B 1 を得る。

【0038】

50

〔比較例 2〕

50.0 重量部のエチレンカーボネート、50.0 重量部のエチルメチルカーボネートと 50.0 重量部のジメチルカーボネートを混合した後に 24.2 重量部の電解質 LiPF₆、3.5 重量部のテルフェニルと 1.8 重量部のフェニルシクロヘキサンを添加して、50 で加熱してその中の固体或いは混濁を溶解させて、リチウムイオン二次電池電解液 CB2（電解液の組成が CN1632983 に実施例 2D の見本と同じである）を得る。

よって、前記電解液の組成は、3 重量%の混合添加剤、83.6 重量%の有機溶媒と 13.5 重量%のリチウム塩である。

【0039】

10

〔性能テスト〕

前述実施例 1～9 と比較例 1～2 で作製した電解液 B1～B9 及び CB1～CB2 を電池殻の中に注ぎ込んで、密封して 453450 A 型リチウムイオン二次電池 D1～D9 及び CD1～CD2 を作製した。

以下の方法によって作製したリチウムイオン二次電池に対して性能テストを行う。

【0040】

（1）過充電性能テスト：温度 16～30、相対湿度 20～85%の環境条件で過充電性能テストを行った。テスト方法は次の通り。

清潔な電池表面に、BS-9300（R）二次電池性能検出装置を用いて、200 ミリアンペア（0.2 C/s）の電流でテストしようとする電池に 3.8 ボルトまで充電して、5 分放置してから、1000 ミリアンペアで 3.0 ボルトまで放電した。

20

定電流定電圧源の出力電流を過充電テストに要求された電流値 1000 ミリアンペア（1 C/s）に調節して、出力電圧を 12 ボルト或いは 18.5 ボルトに調節し、高温テーブルで温度計の熱電対プローブを電池側面の中間位置に固定し、電池表面を平均的に厚さ約 12 ミリメートルの疎散の石綿で包み、且つ包む時に石綿を 6～7 ミリメートルの厚さに圧縮し、それから定電流定電圧源の電源を切って、導線でテストされた電池、マルチメーター及び定電流定電圧源を接続して、安全キャビネットの中に入れた。

定電流定電圧源の電源を入れて、同時に時間を計算して、電池に対して過充電して、マルチメーターを起動して電圧の変化をテストする。

いつでも電池の温度、電圧及び電流の変化状況を記録して、同時に電池が液体漏れ、ひび割れ、発煙、爆発、発火など現象を発生するかどうかを観察して、重点的に異常現象の発生時間及び電池表面の最高温度を記録する。

30

以下条件の何れか 1 項に該等する時に、テストを中断する。

電池表面の温度が 200 以上に達成する場合、電池が爆発或いは発火を発生する場合、過充電電流が 50 ミリアンペア以下に降下する場合、電池電圧が指定電圧に達する且つ電池の表面温度が 35 以下に降下する場合。

【0041】

テスト結果が表 1 に示した通りで、表 1 の中に、t_{max} と T_{max} がそれぞれ過充電の最長時間と最高温度を表して、単位がそれぞれ分と である。

【0042】

40

【表 1】

電解液	電池	1C/s、12 ボルト過充電			1C/s、18.5 ボルト過充電		
		現象	t _{max} (分)	T _{max} (°C)	現象	t _{max} (分)	T _{max} (°C)
B1	D1	不爆発不燃	120	155	不爆発不燃	100	158
B2	D2	不爆発不燃	150	146	不爆発不燃	150	139
B3	D3	不爆発不燃	150	119	不爆発不燃	150	130
B4	D4	不爆発不燃	150	118	不爆発不燃	150	128
B5	D5	不爆発不燃	150	111	不爆発不燃	150	127
B6	D6	不爆発不燃	150	109	不爆発不燃	150	122
B7	D7	不爆発不燃	150	154	不爆発不燃	150	156
B8	D8	不爆発不燃	150	118	不爆発不燃	150	128
B9	D9	不爆発不燃	150	116	不爆発不燃	150	118
CB1	CD1	爆発	91	328	爆発	96	338
CB2	CD2	不爆発不燃	150	132	不爆発不燃	120	132

10

【0043】

(2) - 10 低温性能テスト：電池を 1 C / s 定電流定電圧によって 4 . 2 ボルトに充電し、1 C / s によって 3 . 0 ボルトに放電し、放電容量が初期容量で、それから電池を更に 1 C / s 定電流定電圧によって 4 . 2 ボルトに充電し、- 10 で 1 C / s によって放電し、それぞれ 3 . 1 ボルトに、3 . 0 ボルトに、2 . 75 ボルトに放電する時の容量、中値電圧と終止内部抵抗を記録して、次の公式によってそれぞれ各放電電圧の容量保持率を計算する。

20

- 10 の容量保持率 = - 10 の放電容量 / 初期容量。

結果が表 2 に示した通りである。

【0044】

【表 2】

電解液	電池	-10°C、1C/s 放電				
		3.1 ボルト容量保持率 (%)	3.0 ボルト容量保持率 (%)	2.75 ボルト容量保持率 (%)	中値電圧 (ボルト)	終止内部抵抗 (オーム)
B1	D1	43.8	47.5	49.8	3.316	48.5
B2	D2	47.9	49.8	53.8	3.317	41.9
B3	D3	43.9	47.7	49.9	3.315	47.5
B4	D4	42.8	47.3	48.5	3.315	49.5
B5	D5	40.9	44.1	46.8	3.315	50.1
B6	D6	41.2	44.3	46.9	3.314	50.9
B7	D7	44.9	46.2	48.6	3.316	50.8
B8	D8	44.2	48.2	50.3	3.316	48.2
B9	D9	42.6	44.7	48.2	3.318	50.1
CB1	CD1	33.8	38.2	43.9	3.309	53.1
CB2	CD2	30.7	34.2	40.6	3.302	54.5

30

40

【0045】

(3) - 20 低温性能テスト：電池を 1 C / s 定電流定電圧によって 4 . 2 ボルトに充電し、その次に 1 C / s によって 3 . 0 ボルトに放電し、放電容量が初期容量で、それから電池を更に 1 C / s 定電流定電圧によって 4 . 2 ボルトに充電し、- 20 で 1 C / s によって放電し、それぞれ 3 . 1 ボルトに、3 . 0 ボルトに、2 . 75 ボルトに放電する時の容量、中値電圧と終止内部抵抗を記録して、次の公式によってそれぞれ各放電電圧の容量保持率を計算する。

- 20 の容量保持率 = - 20 の放電容量 / 初期容量。

結果が表 3 に示した通りである。

【0046】

50

【表 3】

電解液	電池	-20℃、1C/s 放電				
		3.1 ボルト容量保持率 (%)	3.0 ボルト容量保持率 (%)	2.75 ボルト容量保持率 (%)	中値電圧 (ボルト)	終止内部抵抗 (オーム)
B1	D1	28.8	31.7	40.9	3.108	53.9
B2	D2	32.4	35.7	42.9	3.118	54.6
B3	D3	31.9	36.4	43.8	3.113	54.8
B4	D4	30.7	33.7	41.6	3.108	53.5
B5	D5	28.7	31.6	40.9	3.107	53.9
B6	D6	29.7	31.7	36.5	3.105	56.8
B7	D7	28.9	29.1	41.2	3.104	56.8
B8	D8	32.2	36.8	44.0	3.113	55.6
B9	D9	28.6	29.6	40.8	3.107	56.1
CB1	CD1	22.6	28.4	39.0	3.100	57.8
CB2	CD2	20.2	21.8	31.4	3.085	60.8

10

【 0 0 4 7 】

(4) サイクル性能テスト：電池を B S - 9 3 0 0 二次電池性能テスターの中に入れて、先ず 1 C / s 定電流定電圧によって 4 . 2 ボルトに充電し、5 分放置して、1 C / s によって 3 . 0 ボルトに放電し、このように 4 0 0 回サイクルしてから停止し、毎回のサイ

20

クルの容量保持率を記録して、図 1 と図 2 に示した容量保持率 (%) とサイクル回数 (回) の関係曲線を得る。

同時、電池の各部位が、初期状態、1 0 0 回、2 0 0 回、3 0 0 回及び 4 0 0 回をサイクルする時の厚さ d 0、d 1、d 2、d 3 と d 4 をテストして、その中に、上部が電池トップから 4 ミリメートル位置の厚さを表して、中部が電池最中間の厚さで、下部が電池底部から 4 ミリメートル位置の厚さを表している。

結果が表 4 を参照する。

表 4 の中に、d 1、d 2、d 3 と d 4 がそれぞれ 1 0 0 回サイクルした後の電池厚さ d 1 と初期厚さ d 0 の差の値、2 0 0 回サイクルした後の電池厚さ d 2 と初期厚さ d 0 の差の値、3 0 0 回サイクルした後の電池厚さ d 3 と初期厚さ d 0 の差の値、及び 4

30

0 0 回サイクルした後の電池厚さ d 4 と初期厚さ d 0 の差の値を表している。

d 0、d 1、d 2、d 3 と d 4 及び d 1、d 2、d 3 と d 4 の単位は全てミリメートルである。

【 0 0 4 8 】

【表 4】

電解液	電池	テスト位置	d_0	d_1	Δd_1	d_2	Δd_2	d_3	Δd_3	d_4	Δd_4
B1	D1	上部	4.52	4.57	0.05	4.69	0.17	4.85	0.33	4.92	0.40
		中部	4.49	4.55	0.06	4.74	0.25	4.88	0.39	4.99	0.50
		下部	4.55	4.68	0.13	4.73	0.18	4.85	0.30	4.93	0.38
B2	D2	上部	4.53	4.66	0.13	4.72	0.19	4.85	0.32	4.92	0.39
		中部	4.48	4.69	0.22	4.85	0.37	4.92	0.44	5.02	0.55
		下部	4.66	4.74	0.08	4.82	0.16	4.85	0.19	4.94	0.28
B3	D3	上部	4.51	4.55	0.04	4.70	0.19	4.83	0.32	4.90	0.39
		中部	4.48	4.53	0.05	4.75	0.27	4.86	0.38	4.97	0.49
		下部	4.54	4.66	0.12	4.74	0.20	4.83	0.29	4.91	0.37
B4	D4	上部	4.52	4.64	0.12	4.73	0.21	4.83	0.31	4.90	0.38
		中部	4.47	4.67	0.21	4.86	0.39	4.90	0.43	5.00	0.54
		下部	4.55	4.72	0.17	4.83	0.28	4.83	0.28	4.92	0.37
B5	D5	上部	4.53	4.54	0.01	4.66	0.13	4.81	0.28	4.87	0.34
		中部	4.50	4.52	0.02	4.71	0.21	4.84	0.34	4.94	0.44
		下部	4.56	4.65	0.09	4.70	0.14	4.81	0.25	4.88	0.32
B6	D6	上部	4.54	4.63	0.09	4.69	0.15	4.81	0.27	4.87	0.33
		中部	4.49	4.66	0.18	4.82	0.33	4.88	0.39	4.97	0.49
		下部	4.57	4.71	0.14	4.79	0.22	4.81	0.24	4.89	0.32
B7	D7	上部	4.51	4.68	0.16	4.74	0.23	4.86	0.35	4.93	0.42
		中部	4.46	4.71	0.25	4.87	0.41	4.93	0.48	5.03	0.58
		下部	4.64	4.76	0.12	4.84	0.20	4.87	0.23	4.95	0.31
B8	D8	上部	4.50	4.66	0.16	4.75	0.25	4.84	0.34	4.91	0.41
		中部	4.45	4.69	0.24	4.88	0.43	4.91	0.47	5.01	0.57
		下部	4.53	4.74	0.21	4.85	0.32	4.85	0.32	4.93	0.40
B9	D9	上部	4.52	4.65	0.13	4.71	0.19	4.82	0.30	4.88	0.36
		中部	4.47	4.68	0.21	4.84	0.37	4.89	0.43	4.98	0.52
		下部	4.55	4.73	0.18	4.81	0.26	4.83	0.28	4.90	0.35
CB1	CD1	上部	4.62	4.76	0.14	5.08	0.46	5.16	0.54	5.17	0.55
		中部	4.59	4.74	0.15	5.13	0.54	5.19	0.60	5.24	0.65
		下部	4.65	4.87	0.22	5.12	0.47	5.16	0.51	5.18	0.53
CB2	CD2	上部	4.63	4.85	0.22	5.11	0.48	5.16	0.53	5.17	0.54
		中部	4.58	4.88	0.31	5.24	0.66	5.23	0.65	5.27	0.70
		下部	4.66	4.93	0.27	5.21	0.55	5.16	0.50	5.19	0.53

【0049】

表 1～4 と図 1 によって、本発明各実施例の電池過充電性能、低温性能とサイクル性能が全て比較的良くて、3 種類性能の総合結果が明らかに比較例 1 と比較例 2 の電池より優れているということを見ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図 1】図 1 は本発明実施例 1～5 と比較例 1～2 によって作製したリチウムイオン二次電池の容量保持率(%)とサイクル回数(回)の関係曲線である。

【図 2】図 2 は本発明実施例 6～9 と比較例 1～2 によって作製したリチウムイオン二次電池の容量保持率(%)とサイクル回数(回)の関係曲線である。

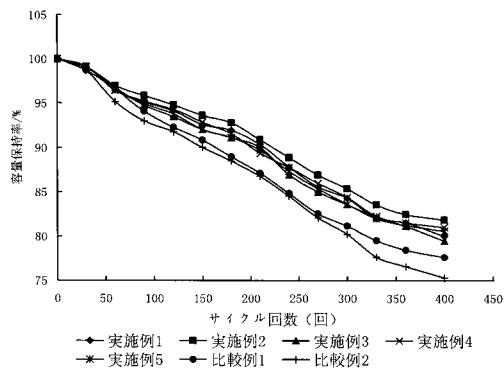
10

20

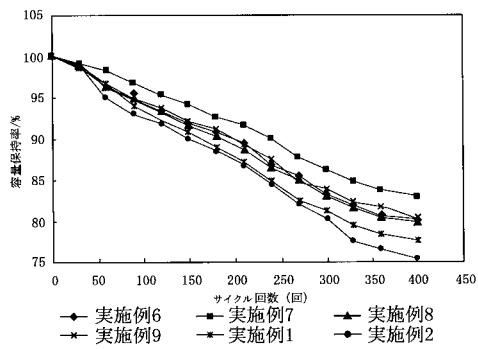
30

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(74)代理人 100141656

弁理士 大田 英司

(72)発明者 肖 峰

中華人民共和国▲広▼▲東▼省深▲セン▼市▲龍▼▲崗▼区葵涌▲鎮▼延安路

(72)発明者 王 明霞

中華人民共和国▲広▼▲東▼省深▲セン▼市▲龍▼▲崗▼区葵涌▲鎮▼延安路

(72)発明者 周 ▲貴▼▲樹▼

中華人民共和国▲広▼▲東▼省深▲セン▼市▲龍▼▲崗▼区葵涌▲鎮▼延安路

(72)発明者 游 ▲華▼英

中華人民共和国▲広▼▲東▼省深▲セン▼市▲龍▼▲崗▼区葵涌▲鎮▼延安路

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開2003-297423(JP,A)

特開2002-343426(JP,A)

特開2004-030991(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05-10/0587