

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4847675号
(P4847675)

(45) 発行日 平成23年12月28日(2011.12.28)

(24) 登録日 平成23年10月21日(2011.10.21)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2

請求項の数 10 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-337134 (P2003-337134)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成15年9月29日 (2003.9.29)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2004-165151 (P2004-165151A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成16年6月10日 (2004.6.10)	(74) 代理人	100072431
審査請求日	平成18年6月28日 (2006.6.28)		弁理士 石井 和郎
(31) 優先権主張番号	特願2002-308984 (P2002-308984)	(74) 代理人	100117972
(32) 優先日	平成14年10月23日 (2002.10.23)		弁理士 河崎 真一
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	園田 久美子
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		(72) 発明者	越名 秀
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池およびそれに用いる電解質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

充放電可能な正極と、リチウムを吸蔵・放出する負極と、前記正極と前記負極とを電子的に遮蔽する隔膜と、非水電解質からなり、

前記正極が、平均放電電位がリチウム金属の電位に対して3.5Vから4.0Vである正極活物質と、アルミニウムからなる集電体とを含み、

前記非水電解質が、非水溶媒および溶質からなり、

前記非水溶媒が、ラクトンからなり、

前記溶質が、式(1)： $(F - O_2 S - N - S O_2 - F) L i$

で表されるリチウムビスフルオロスルフォニルイミドと、 $L i P F_m (C_k F_{2k+1})_{6-m}$ (0 ≤ m ≤ 6、1 ≤ k ≤ 2) および $L i B F_n (C_j F_{2j+1})_{4-n}$ (0 ≤ n ≤ 4、1 ≤ j ≤ 2) より選ばれる少なくとも1つのフッ素を含有する別のリチウム塩とからなり、前記リチウムビスフルオロスルフォニルイミドと前記別のリチウム塩との比率(前記リチウムビスフルオロスルフォニルイミド：前記別のリチウム塩)が、モル比で9：1～5：5である非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記非水電解質が、さらに、正極および/または負極上で被膜を形成する添加剤を含む請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記添加剤が、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレ

ンカーボネートおよびプロパンサルトンよりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記非水溶媒が、さらに、エチレンカーボネートおよび/またはプロピレンカーボネートを含む請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】

前記正極が、リチウム金属の電位に対して3.7V以上の電位で充電が必要な正極である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】

前記ラクトンが、 β -ブチロラクトンからなる請求項1記載の非水電解質二次電池。 10

【請求項7】

非水溶媒および溶質からなり、

前記非水溶媒が、ラクトンからなり、

前記ラクトンが、 β -ブチロラクトンからなり、

前記溶質が、式(1)： $(F-O_2S-N-SO_2-F)Li$

で表されるリチウムビスフルオロスルフォニルイミドと、 $LiPF_m(C_kF_{2k+1})_{6-m}$ ($0 \leq m \leq 6, 1 \leq k \leq 2$)および $LiBF_n(C_jF_{2j+1})_{4-n}$ ($0 \leq n \leq 4, 1 \leq j \leq 2$)より選ばれる少なくとも1つのフッ素を含有する別のリチウム塩とからなり、前記リチウムビスフルオロスルフォニルイミドと前記別のリチウム塩との比率(前記リチウムビスフルオロスルフォニルイミド：前記別のリチウム塩)が、モル比で9：1～5：5である非水電解質二次電池用電解質。 20

【請求項8】

さらに、正極および/または負極上で被膜を形成する添加剤を含む請求項7記載の非水電解質二次電池用電解質。

【請求項9】

前記添加剤が、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネートおよびプロパンサルトンよりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項8記載の非水電解質二次電池用電解質。

【請求項10】

前記非水溶媒が、さらに、エチレンカーボネートおよび/またはプロピレンカーボネートを含む請求項7記載の非水電解質二次電池用電解質。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主に、リチウムビスフルオロスルフォニルイミドをリチウム塩として含む非水電解質を用いた二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話やPDAなどの情報電子機器、ビデオカムコーダーやミニディスクプレーヤーなどのオーディオビジュアル電子機器の小型・軽量化およびコードレス化が急速に進んでいる。それに伴い、これら電子機器の駆動用電源として、高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高まっている。このような状況の下、従来の二次電池である鉛蓄電池、ニッケルカドミウム蓄電池およびニッケル水素蓄電池では到達し得なかった高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池の実用化が進められている。 40

【0003】

リチウムイオン二次電池やリチウムイオンポリマー二次電池に代表される非水電解質二次電池では、正極活物質として、平均放電電位がリチウム金属の電位に対して3.5Vから4.0Vの範囲であるコバルト酸リチウム($LiCoO_2$)、ニッケル酸リチウム($LiNiO_2$)、マンガン酸リチウム($LiMn_2O_4$)などの遷移金属酸化物や、遷移金属 50

を複数取り入れた固溶材料 ($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c)_2\text{O}_4$) などが、単独で、または複数を組み合わせて用いられている。これらの活物質を、導電剤や結着剤などと混合した後、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼などからなる集電体上に塗着して圧延すると、正極が得られる。

【0004】

一方、負極には、一般に、リチウムを吸蔵・放出する炭素材料が用いられている。炭素材料には、人造黒鉛、天然黒鉛、石炭・石油ピッチから造られるメソフェーズ焼成体、難黒鉛化性炭素などが、単独で、または複数を組み合わせて用いられている。これらの炭素材料を、結着剤などと混合した後、銅、鉄、ニッケルなどからなる集電体上に塗着して圧延すると、負極が得られる。

10

【0005】

一般に、黒鉛材料を用いた負極は、難黒鉛化性炭素を用いた負極と比べ、リチウムを放出する平均電位がリチウム金属の電位に対して約0.2V卑であるため、高電圧と電圧平坦性が望まれる分野には、黒鉛材料が多く用いられている。

【0006】

非水電解質は、上記のようなリチウム金属の電位に対して3.5V~4.0Vの高電位で放電する正極の酸化雰囲気能耐え、かつ、リチウムに近い電位で充放電する負極の還元雰囲気能耐え得ることが望まれる。現在では、高い誘電率を持つエチレンカーボネート(以下、ECという。)と、ジエチルカーボネート(以下、DECという。)、ジメチルカーボネート(以下、DMCという。)、エチルメチルカーボネート(以下、EMCという。)などの低粘性の鎖状カーボネートとを組み合わせた非水溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を溶解させたものが用いられている。

20

【0007】

しかしながら、この種の非水電解質は、低粘性で、しかも100℃近辺の沸点を有する鎖状カーボネートを含むため、高温での蒸気圧が高くなる。そのため、電池のパッケージが膨れてしまう可能性がある。また、熱的に不安定で加水分解しやすい LiPF_6 を溶質として用いているため、電池内部でガス発生などが起こり、パッケージの膨れが助長されやすい。

【0008】

そこで、 LiPF_6 の代替リチウム塩が検討されているが、例えば LiPF_6 よりも熱的に安定性が高い LiBF_4 、リチウムビスパーフルオロメチルスルフォニルイミド($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、以下、 LiTFSI という。)、リチウムビスパーフルオロエチルスルフォニルイミド($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、以下、 LiBETI という。)などは、非水電解質のイオン伝導度を低下させるため、電池の放電特性が低下する。また、 LiTFSI には、リチウム金属の電位に対して3.7V以上の高電位では、正極の集電体として多用されるアルミニウムを腐食させるという問題もある。 LiBETI を用いれば、腐食性は改善されるが、分子量が大きいため、非水電解質の粘性を増大させる傾向が強い。

30

【0009】

一方、近年、イミド塩として、リチウムビスフルオロスルフォニルイミドが開発されている(例えば、特許文献1参照)。

40

また、高温での蒸気圧の上昇を防ぐために、低粘性で低沸点を有する鎖状カーボネートを、例えばプロピレンカーボネート(以下、PCという。)、 γ -ブチロラクトン(以下、GBLという。)などの高沸点溶媒に変えることも検討されている。しかし、GBLと LiPF_6 は、高温時に反応して、電池の分極抵抗を上昇させるため、充放電特性が低下してしまう。

【特許文献1】特表平8-511274号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、高温環境暴露時や保存時に機器へのダメージにつながる非水電解質二次電池

50

の膨れ等を最小限に抑制すること、高温時もしくは保存時においても安定な非水電解質や二次電池を提供すること、および前記のような性質を有しながらも従来と同等の特性を有する非水電解質二次電池を提供することの少なくともいずれかを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、充放電可能な正極と、リチウムを吸蔵・放出する負極と、前記正極と前記負極とを電子的に遮蔽する隔膜と、非水電解質からなり、前記正極が平均放電電位がリチウム金属の電位に対して3.5Vから4.0Vである正極活物質と、アルミニウムからなる集電体とを含み、前記非水電解質が非水溶媒および溶質からなり、前記非水溶媒がラクトンからなり、前記溶質が、式(1)： $(F - O_2S - N - SO_2 - F)Li$ で表されるリチウムビスフルオロスルフォニルイミドと、 $LiPF_m(C_kF_{2k+1})_{6-m}(0 \leq m \leq 6, 1 \leq k \leq 2)$ および $LiBF_n(C_jF_{2j+1})_{4-n}(0 \leq n \leq 4, 1 \leq j \leq 2)$ より選ばれる少なくとも1つのフッ素を含有する別のリチウム塩とからなり、前記リチウムビスフルオロスルフォニルイミドと前記別のリチウム塩との比率(前記リチウムビスフルオロスルフォニルイミド：前記別のリチウム塩)が、モル比で9：1～5：5である非水電解質二次電池に関する。ただし、m、n、j、kは整数である。

10

【0012】

前記非水電解質は、さらに、正極および/または負極上で被膜を形成する添加剤を含むことが好ましい。

前記添加剤は、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネートおよびプロパンサルトンよりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

20

【0014】

前記非水溶媒は、さらに、エチレンカーボネートおよび/またはプロピレンカーボネートを含むことが好ましい。

本発明は、リチウム金属の電位に対して3.7V以上の電位で正極を充電する必要がある場合に、特に有効である。

前記ラクトンは、少なくとも - ブチロラクトンを含むことが好ましい。

【0015】

本発明は、また、非水溶媒および溶質からなり、前記非水溶媒がラクトンからなり、前記ラクトンが - ブチロラクトンからなり、前記溶質が式(1)： $(F - O_2S - N - SO_2 - F)Li$ で表されるリチウムビスフルオロスルフォニルイミドと、 $LiPF_m(C_kF_{2k+1})_{6-m}(0 \leq m \leq 6, 1 \leq k \leq 2)$ および $LiBF_n(C_jF_{2j+1})_{4-n}(0 \leq n \leq 4, 1 \leq j \leq 2)$ より選ばれる少なくとも1つのフッ素を含有する別のリチウム塩とからなり、前記リチウムビスフルオロスルフォニルイミドと前記別のリチウム塩との比率(前記リチウムビスフルオロスルフォニルイミド：前記別のリチウム塩)が、モル比で9：1～5：5である非水電解質二次電池用電解質に関する。

30

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、高温環境暴露時や保存時に、機器へのダメージにつながる電池の膨れを最小限に抑制し、安全で、しかも従来と同等の特性を有する非水電解質二次電池を提供することが可能である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の非水電解質二次電池では、非水電解質の溶媒にラクトンを用い、溶質には、式(1)： $(F - O_2S - N - SO_2 - F)Li$ で表されるリチウムビスフルオロスルフォニルイミド(以下、 $LiFSI$ という。)と、 $LiPF_m(C_kF_{2k+1})_{6-m}(0 \leq m \leq 6, 1 \leq k \leq 2)$ および $LiBF_n(C_jF_{2j+1})_{4-n}(0 \leq n \leq 4, 1 \leq j \leq 2)$ より選ばれる少なくとも1つのフッ素を含有する別のリチウム塩(以下単に「別のリチウム塩」とすることがある)とを用い、リチウムビスフルオロスルフォニルイミドと別のリチウム塩

50

との比率（リチウムビスフルオロスルフォニルイミド：別のリチウム塩）が、モル比で9：1～5：5である。このように、非水溶媒として、融点が高く蒸気圧の低いラクトンを用い、LiFSIと前記したフッ素を含有する別リチウム塩とを用いることにより、高温暴露時のガス発生や保存時のガス発生が抑えられ、電池の膨れが抑制されるとともに、従来の電池と同等の特性を有する非水電解質二次電池を得ることが可能となる。

【0018】

LiFSIがイオン解離したときに生成するアニオン分子は、他のリチウムイミド塩よりもサイズが小さいため、他のイミド塩（LiBETIなど）を同程度の濃度で含む非水電解質に比べて、粘度が低く抑えられる。また、LiFSIの場合、スルフォニル基がリチウムイオンの遮蔽を行うため、LiPF₆などと比較しても、イオン解離してリチウムイオンを生成しやすい。そのため、非水電解質中のイオン濃度が高くなり、イオン伝導度が高くなると考えられる。

10

【0019】

本発明は、非水電解質二次電池の正極に、平均放電電位がリチウム金属の電位に対して3.5Vから4.0Vの範囲であるコバルト酸リチウム（LiCoO₂）、ニッケル酸リチウム（LiNiO₂）、マンガン酸リチウム（LiMn₂O₄）などの遷移金属酸化物や、遷移金属を複数取り入れた固溶材料（LiCo_xNi_yMn_zO₂、Li(Co_aNi_bMn_c)₂O₄）などを、単独で、または複数を組み合わせて用いる場合に、特に有効である。

【0020】

本発明で用いることのできるラクトンには、γ-ブチロラクトン（GBL）、ε-バレロラクトン（GVL）、γ-メチル-γ-ブチロラクトンなどを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、特に、GBLを用いることが好ましい。

20

【0021】

正極に、アルミニウムからなる集電体を用い、かつ、非水電解質の溶質として、LiFSIとともに、フッ素を含有する別のリチウム塩を併用することにより、集電体の腐食が顕著に抑制される。腐食抑制の機構は明らかではないが、フッ素を含有する別のリチウム塩が、少量のフッ素イオンを生成し、AlF₃の被膜を集電体上に形成することによるものと考えられる。

【0022】

別のリチウム塩は、LiPF_m(C_kF_{2k+1})_{6-m}（0 ≤ m ≤ 6、1 ≤ k ≤ 2）およびLiBF_n(C_jF_{2j+1})_{4-n}（0 ≤ n ≤ 4、1 ≤ j ≤ 2）よりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いる。なかでもLiPF₆、LiBF₄を用いることが好ましい。

30

【0023】

LiFSIと別のリチウム塩との比率は、モル比で、（LiFSI）：（別のリチウム塩）= 9：1～5：5である。

また、非水電解質に含まれる溶質濃度は、0.5～1.5 mol/Lであることが好ましいが、特に限定はない。

【0024】

負極に黒鉛材料を用いる場合、ラクトンからなる非水溶媒は、負極で還元分解されやすい性質を有する。そこで、非水電解質には、負極上で被膜を形成する添加剤を添加することが好ましい。また、正極上で分解する成分が非水電解質に含まれる場合もあるため、正極上で被膜を形成する添加剤を添加してもよい。

40

【0025】

負極には、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛材料の他に、石炭・石油ピッチから造られるメソフェーズ焼成体、難黒鉛化性炭素等の炭素材料を用いることもできる。また、Si、Si-Ni合金、Sn-Ni合金などの合金材料などを、単独で、もしくは炭素材料とともに負極に用いることもできる。

【0026】

正極および/または負極上で被膜を形成する添加剤には、環状化合物、フェニルエチレ

50

ンカーボネート（以下、P h E Cという。）、プロパンサルトン（以下、P Sという。）などを用いることが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。環状化合物としては、ビニレンカーボネート（以下、V Cという。）、ビニルエチレンカーボネート（以下、V E Cという。）などが挙げられる。これらのうちでは、特に、V CやV E Cが有効である。

【0027】

V E CはV Cよりも緻密な被膜を電極上に形成するため、副反応を抑制する効果は高いが、レート特性および低温特性はV Cを用いた場合に比べて低下する。P Sは、V CとV E Cの中間の性能を与えると考えられる。

【0028】

添加剤の量は、非水溶媒100重量部あたり、10重量部以下、さらには5重量部以下であることが好ましい。添加剤の量が多すぎると、被膜が過剰に形成されるため、充放電反応が阻害される。一方、添加剤の効果を十分に得るためには、非水溶媒100重量部あたり、少なくとも0.3重量部以上の添加剤を用いることが好ましい。

【0029】

非水電解質と電極やセパレータとの濡れ性を向上させる観点から、非水溶媒には、ラクトン以外の溶媒を含ませることができる。ラクトン以外の溶媒は、特に限定されないが、非プロトン性溶媒であることが好ましく、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、鎖状カルボン酸エステルなどを好ましく用いることができる。また、パーフルオロ基を有する化合物も、ラクトン以外の溶媒として好ましく用いることができる。

【0030】

非水溶媒に占めるラクトンの割合は、50～100重量%であることが好ましく、50～70重量%であることが、さらに好ましい。非水溶媒は、ラクトン単独からなるよりも、少なくとも環状カーボネートを含む方が良好な特性を与える。

【0031】

非水溶媒に占める環状カーボネートの割合は、50重量%以下であることが好ましい。また、非水溶媒に占める鎖状カーボネートの割合は、20重量%以下であることが好ましい。

【0032】

特に、好ましい組成の非水溶媒としては、例えば、ラクトン50～70重量%、環状カーボネート20～30重量%および鎖状カーボネート5～30重量%からなる非水溶媒を挙げることができる。

【0033】

環状カーボネートには、E C、P Cなどを用いることが好ましく、鎖状カーボネートには、E M C、D M C、D E Cなどを用いることが好ましい。

【0034】

なお、本発明は、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型など、いずれの形状の非水電解質二次電池にも適用することができる。また、非水電解質は、ポリマー材料と複合させて、ゲル電解質として用いることもできる。このようなゲル電解質を用いることにより、リチウムイオンポリマー二次電池を得ることができる。

以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

[参考例1]

【実施例1】

【0035】

(イ) 正極の作製

活物質のコバルト酸リチウム(L i C o O₂) 100重量部に、導電剤としてアセチレンブラックを3重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(以下、P V d Fという。)を4重量部、適量のN - メチル - 2 - ピロリドン(以下、N M Pという。)を加えて混合し、ペースト状正極合剤を得た。なお、P V d Fは、予めN M Pに溶解してから他の成分と

10

20

30

40

50

混合した。このペースト状正極合剤をチタン箔からなる集電体の両面に塗着した後、乾燥し、全体を圧延して、正極を得た。

【0036】

(ロ)負極の作製

活物質の難黒鉛化性炭素(呉羽化学工業(株)製のカーボترونP)100重量部に、結着剤としてスチレンブタジエンゴムの水性ディスパージョンを樹脂分で3重量部加えて混合し、ペースト状負極合剤を得た。このペースト状負極合剤を、銅箔からなる集電体の両面に塗着した後、乾燥し、全体を圧延して、負極を得た。

【0037】

(ハ)非水電解質の調製

非水溶媒には、GBLを単独で用いた。溶質には、LiFSIを単独で用いた。ここでは、GBLに、LiFSIを1mol/Lの濃度で溶解させて非水電解質を調製した。

【0038】

(ニ)電池の作製

図1に示すような角型リチウムイオン二次電池を組み立てた。

まず、正極と負極とを、厚さ25 μ mのポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータを介して長円形に捲回し、極板群1を構成した。そして、電極群内の水分を低減するために、電極群を真空乾燥機内で60 $^{\circ}$ Cで12時間乾燥させて、電極群内の水分量を50ppm以下とした。

【0039】

正極と負極には、それぞれ正極リード2および負極リード3を溶接した。極板群1の上部にポリエチレン樹脂製絶縁リング(図示しない)を装着し、図1に示されるように、アルミニウム製の角薄型電池ケース4の内部に挿入した。正極リード2の他端は、アルミニウム製封口板5にスポット溶接した。負極リード3の他端は、封口板5の中央部にあるニッケル製負極端子6の下部にスポット溶接した(図1では未溶接)。

【0040】

電池ケース4の開口端部と封口板5の周縁部とをレーザー溶接し、所定量の非水電解液を注入口から注入した。最後に注入口をアルミニウム製の封栓7で塞ぎ、レーザー溶接で密封した。

こうして得られた電池の寸法は、幅30mm、総高48mm、奥行き5.3mmとした。また、電池の設計容量は800mAhとした。

【0041】

雰囲気温度20 $^{\circ}$ Cにおいて、得られた電池の充放電を繰り返し行った。ここでは、充電電流0.16Aで、電池電圧4.2Vまで定電流充電を行い、20分間休止した後、放電電流0.16A、終止電圧3.0Vで放電を行うサイクルを繰り返した。その後、充電電流0.16Aで、電池電圧4.1Vまで充電した。この電池を参考例1の電池とした。

[参考例2]

【実施例2】

【0042】

100重量部のGBLに対して、2重量部のVCを添加剤として添加したこと以外、参考例1と同様の非水電解質を調製した。この非水電解質を用い、負極活物質として難黒鉛化性炭素の代わりに鱗片状黒鉛を用いたこと以外、参考例1と同様の電池を作製した。この電池を参考例2の電池とした。

[実施例1]

【実施例3】

【0043】

非水溶媒には、GBLを単独で用いた。溶質には、LiFSIとLiPF₆とをモル比7:3で併用した。ここでは、GBLに、LiFSIを0.7mol/L、LiPF₆を0.3mol/Lの濃度で溶解させて非水電解質を調製した。この非水電解質を用い、正極集電体としてチタン箔の代わりにアルミニウム箔を用いたこと以外、参考例2と同様の

10

20

30

40

50

電池を作製した。この電池を実施例 1の電池とした。

[実施例 2]

【実施例 4】

【0044】

非水溶媒には、30重量%のECと、70重量%のGBLとからなる混合溶媒を用いた。溶質には、LiFSIとLiPF₆とをモル比7：3で併用した。ここでは、上記混合溶媒に、LiFSIを0.7mol/L、LiPF₆を0.3mol/Lの濃度で溶解させ、100重量部の混合溶媒に対して2重量部のVCを添加剤として添加して非水電解質を調製した。この非水電解質を用いたこと以外、実施例 1と同様の電池を作製した。この電池を実施例 2の電池とした。

10

[参考例 3]

【実施例 5】

【0045】

100重量部のGBLに対して、2重量部のVECを添加剤として添加したこと以外、参考例 1と同様の非水電解質を調製した。この非水電解質を用い、負極活物質として難黒鉛化性炭素の代わりに鱗片状黒鉛を用いたこと以外、参考例 1と同様の電池を作製した。この電池を参考例 3の電池とした。

[参考例 4]

【実施例 6】

【0046】

100重量部のGBLに対して、2重量部のPSを添加剤として添加したこと以外、参考例 1と同様の非水電解質を調製した。この非水電解質を用い、負極活物質として難黒鉛化性炭素の代わりに鱗片状黒鉛を用いたこと以外、参考例 1と同様の電池を作製した。この電池を参考例 4の電池とした。

20

[実施例 3]

【実施例 7】

【0047】

非水溶媒には、30重量%のECと、70重量%のGBLとからなる混合溶媒を用いた。溶質には、LiFSIとLiPF₆とをモル比7：3で併用した。ここでは、上記混合溶媒に、LiFSIを0.7mol/L、LiPF₆を0.3mol/Lの濃度で溶解させ、100重量部の混合溶媒に対して、2重量部のVECを添加剤として添加して非水電解質を調製した。この非水電解質を用いたこと以外、実施例 1と同様の電池を作製し、この電池を実施例 3の電池とした。

30

[実施例 4]

【実施例 8】

【0048】

非水溶媒には、30重量%のECと、70重量%のGBLとからなる混合溶媒を用いた。溶質には、LiFSIとLiPF₆とをモル比7：3で併用した。ここでは、上記混合溶媒に、LiFSIを0.7mol/L、LiPF₆を0.3mol/Lの濃度で溶解させ、100重量部の混合溶媒に対して2重量部のPSを添加剤として添加して非水電解質を調製した。この非水電解質を用いたこと以外、実施例 1と同様の電池を作製した。この電池を実施例 4の電池とした。

40

[参考例 5]

【実施例 9】

【0049】

非水溶媒としてGBLの代わりに、GVLを用いたこと以外、実施例 1と同様の電池を作製した。この電池を参考例 5の電池とした。

[参考例 6]

【実施例 10】

【0050】

50

非水溶媒としてGBLの代わりに、30重量%のPCと、70重量%のGVLとからなる混合溶媒を用いたこと以外、参考例1と同様の電池を作製した。この電池を参考例6の電池とした。

[実施例5]

【実施例11】

【0051】

非水溶媒には、GBLを単独で用いた。溶質には、LiFSIとLiBF₄とをモル比7：3で併用した。ここでは、GBLに、LiFSIを0.7mol/L、LiBF₄を0.3mol/Lの濃度で溶解させて非水電解質を調製した。この非水電解質を用いたこと以外、実施例1と同様の電池を作製した。この電池を実施例5の電池とした。

10

《比較例1》

【0052】

非水溶媒には、25重量%のECと、75重量%のEMCとからなる混合溶媒を用いた。溶質には、LiPF₆を単独で用いた。ここでは、上記混合溶媒に、LiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解させ、100重量部の混合溶媒に対して、2重量部のVCを添加剤として添加して非水電解質を調製した。この非水電解質を用いたこと以外、実施例1と同様の電池を作製した。この電池を比較例1の電池とした。

《比較例2》

【0053】

非水溶媒には、GBLを単独で用いた。溶質には、LiPF₆を単独で用いた。ここでは、GBLに、LiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解させ、100重量部のGBLに対して、2重量部のVCを添加剤として添加して非水電解質を調製した。この非水電解質を用いたこと以外、実施例1と同様の電池を作製した。この電池を比較例2の電池とした。

20

《比較例3》

【0054】

非水溶媒には、GBLを単独で用いた。溶質には、LiBETIを単独で用いた。ここでは、GBLに、LiBETIを1mol/Lの濃度で溶解させ、100重量部のGBLに対して、2重量部のVCを添加剤として添加して非水電解質を調製した。この非水電解質を用いたこと以外、実施例1と同様の電池を作製した。この電池を比較例3の電池とした。

30

《比較例4》

【0055】

非水溶媒には、30重量%のECと、70重量%のGBLとからなる混合溶媒を用いた。溶質には、LiPF₆を単独で用いた。ここでは、上記混合溶媒に、LiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解させ、100重量部の混合溶媒に対して、2重量部のVCを添加剤として添加して非水電解質を調製した。この非水電解質を用いたこと以外、実施例1と同様の電池を作製した。この電池を比較例4の電池とした。

《比較例5》

【0056】

非水溶媒には、25重量%のECと、75重量%のEMCとからなる混合溶媒を用いた。溶質には、LiFSIを単独で用いた。ここでは、上記混合溶媒に、LiFSIを1mol/Lの濃度で溶解させ、100重量部の混合溶媒に対して、2重量部のVCを添加剤として添加して非水電解質を調製した。この非水電解質を用いたこと以外、参考例2と同様の電池を作製した。この電池を比較例5の電池とした。

40

【0057】

保存試験を高温暴露試験と兼ねて以下のように行った。

20の環境下において、放電電流0.8A、終止電圧3.0Vで、電池の放電を行った後、最大電流0.56A、設定電圧4.2Vで、定電流定電圧充電を2時間行った。この時の充電容量を電池の規定容量とした。

【0058】

50

高温保存後における放電容量の回復率の測定は以下のように行った。

規定容量に充電した各電池を、0 または 20 の環境下において、放電電流 0.8 A、終止電圧 3.0 V で放電し、放電容量を測定した。そして、最大電流 0.56 A、設定電圧 4.2 V で、定電流定電圧充電を 2 時間行い、その後、周囲温度 85 で、3 日間保存した。保存後の電池を、0 または 20 の環境下において、放電電流 0.8 A、終止電圧 3.0 V で放電した。

【0059】

保存前の放電容量、高温保存後の放電容量、および高温保存後の電池の膨れ（増加した厚み）を表 1 に示す。

【0060】

【表 1】

	電解質の内容			電池特性				電池膨れ (mm)
				保存前容量 (mAh)		保存後回復 容量 (mAh)		
	非水溶媒	リチウム塩	添加剤	20℃	0℃	20℃	0℃	
参考例 1	GBL	LiFSI	なし	798	702	488	244	0.133
参考例 2	GBL	LiFSI	VC	809	719	501	323	0.121
実施例 1	GBL	LiFSI+LiPF ₆	なし	809	713	498	248	0.126
実施例 2	EC+GBL	LiFSI+LiPF ₆	VC	816	720	550	354	0.130
参考例 3	GBL	LiFSI	VEC	805	678	546	221	0.115
参考例 4	GBL	LiFSI	PS	798	695	492	298	0.130
実施例 3	EC+GBL	LiFSI+LiPF ₆	VEC	807	686	535	317	0.122
実施例 4	EC+GBL	LiFSI+LiPF ₆	PS	801	702	503	322	0.134
参考例 5	GVL	LiFSI	なし	795	694	436	202	0.135
参考例 6	PC+GVL	LiFSI	なし	803	703	464	221	0.133
実施例 5	GBL	LiFSI+LiBF ₄	なし	806	681	421	198	0.127
比較例 1	EC+EMC	LiPF ₆	VC	832	780	640	415	0.907
比較例 2	GBL	LiPF ₆	VC	798	680	339	20	0.139
比較例 3	GBL	LiBETI	VC	787	625	164	0	0.152
比較例 4	EC+GBL	LiPF ₆	VC	802	648	419	40	0.135
比較例 5	EC+EMC	LiFSI	VC	835	786	650	431	0.851

【0061】

比較例 1 の場合、高温保存後の電池の電気特性は良好な値を示した。しかし、比較例 1 の電池の膨れは極めて大きく、1 mm 近く膨れ、その膨れのために電子機器の外観を大きく損なうことが懸念された。

【0062】

比較例 1 と比較し、非水溶媒に GBL を単独で用いた比較例 2 の電池の膨れは、比較例 1 の約 17% に収まっている。これは、溶媒に GBL を用いたことにより、非水電解質の蒸気圧が低くなったことや、活物質等との反応性が低下したことが寄与したものと考えられる。

【0063】

さらに、実施例 2 と比較例 4 では、EC と GBL との混合溶媒を用いているため、両方とも電池の膨れは小さかった。一方、電気特性は、溶質に LiFSI を用いた実施例 2 の方が大きく向上した。

【0064】

実施例 1 では、高温保存後の電池の膨れが小さく、高温保存後の容量も比較的良好であった。なお、参考例 1 および参考例 2 は、正極集電体としてチタン箔の代わりにステンレス鋼などからなる集電体を用いることもできる。また、コイン型電池などでも好ましい特

10

20

30

40

50

性が期待できる。

【0065】

ここでは、正極活物質として満充電電位がリチウム金属の電位に対して4.3Vと非常に高いLiCoO₂を用いたため、実施例1、2では、フッ素を含有するLiPF₆をLiFSIと併用したことが電池特性の向上に大きく寄与していると考えられる。同じくアルミニウム箔を正極集電体に用いた場合でも、充電電位がリチウム金属の電位に対して3.7V未満の正極活物質を用いる場合には、LiPF₆の使用の有無によって、電池特性に変化はないと考えられる。LiPF₆以外のフッ素を含有するリチウム塩を用いた場合にも、同様のことが言えると考えられる。

【0066】

実施例2は、電池の膨れが小さく、電気特性は実施例の中で最も良好であった。これは、LiFSIとLiPF₆とを併用したことに加え、添加剤としてVCを用いたことや、非水溶媒にECを混合したことが寄与したものと考えられる。すなわち、実施例2の電池では、GBLの負極上での還元分解が十分に抑制されているものと考えられる。これらの添加剤は、負極に黒鉛材料を用いる場合に特に有効であるが、黒鉛材料の結晶性が高くなる場合には、初期充放電効率を向上させる観点からも、これらの添加剤を用いることが有効である。

【産業上の利用可能性】

【0067】

以上のように、本発明は、高温環境暴露時や保存時における高度な安全性が求められる非水電解質二次電池の分野において特に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図1】図1は、本発明の非水電解質二次電池の一例の一部切欠斜視図である。

【符号の説明】

【0069】

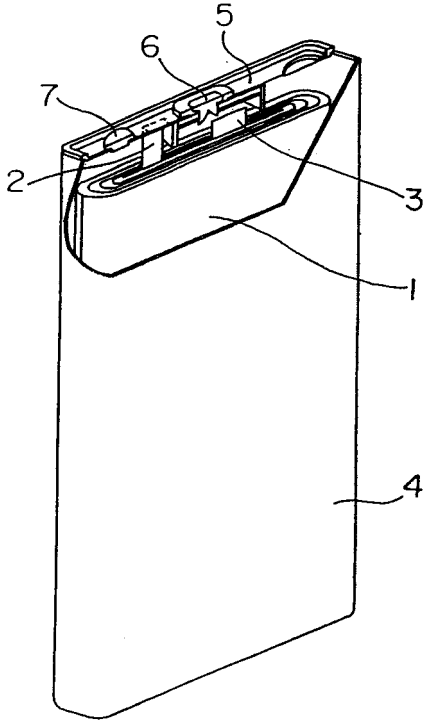
- 1 極板群
- 2 正極リード
- 3 負極リード
- 4 電池ケース
- 5 封口板
- 6 負極端子
- 7 封栓

10

20

30

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 松井 徹
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
- (72)発明者 出口 正樹
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

審査官 瀧 恭子

- (56)参考文献 特開2000-235868(JP,A)
特表平08-511274(JP,A)
特表2004-522681(JP,A)
特開平05-283086(JP,A)
特開2002-015771(JP,A)
特開2002-056827(JP,A)
特開2002-110232(JP,A)
特開2001-126765(JP,A)
特開平11-339850(JP,A)
特開2001-307774(JP,A)
特開平11-354153(JP,A)
特開平11-354154(JP,A)
特開平11-354155(JP,A)
特開2002-184462(JP,A)
特開2002-280060(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62、 10/00、10/05-10/0587、10/36
-10/39