

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-158362

(P2004-158362A)

(43) 公開日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 10/40

F I

H01M 10/40

A

テーマコード (参考)

5H029

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-324766 (P2002-324766)

(22) 出願日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(74) 代理人 100079153

弁理士 祢▲ぎ▼元 邦夫

(72) 発明者 奥石 眞弓

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立

マクセル株式会社内

(72) 発明者 白澤 香

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立

マクセル株式会社内

(72) 発明者 和田 秀一

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立

マクセル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電解液電池

(57) 【要約】

【課題】生産工程における初回充電時に要する時間を短縮でき、生産性の向上をはかれるリチウム二次電池などの有機電解液電池を提供する。

【解決手段】リチウム金属またはリチウム含有化合物を負極活物質とする負極と正極と有機電解液を有する有機電解液電池において、有機電解液として、溶媒中にγ-ブチロラクトンおよびビニレンカーボネート含有し、かつ溶媒中のγ-ブチロラクトンの含有率をx(体積%)、溶媒中のビニレンカーボネートの含有率をy(体積%)とし、負極活物質の比表面積をs(m²/g)としたとき、0.1 ≤ x/s ≤ 2および0.1 ≤ y/s ≤ 1の関係を満たす有機電解液を用いたことを特徴とする有機電解液電池。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム金属またはリチウム含有化合物を負極活物質とする負極と正極と有機電解液を有する有機電解液電池において、有機電解液として、溶媒中に γ -ブチロラクトンおよびビニレンカーボネート含有し、かつ溶媒中の γ -ブチロラクトンの含有率を x (体積%)、溶媒中のビニレンカーボネートの含有率を y (体積%) とし、負極活物質の比表面積を s (m^2/g) としたとき、 $0.1 \leq x/s \leq 2$ および $0.1 \leq y/s \leq 1$ の関係を満たす有機電解液を用いたことを特徴とする有機電解液電池。

【請求項 2】

水分量が 100 ppm 以下である負極を用いて組み立てられてなる請求項 1 に記載の有機電解液電池。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機電解液電池に関し、さらに詳しくは、初回充電時に要する時間を短縮し、生産性の向上をはかれる有機電解液電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオン電池に代表される有機電解液電池は、高電圧、高エネルギー密度であることから、ますます需要が増えている。従来、この種の電池としては、負極にグラファイトなどの炭素材料を結着剤とともに金属箔上に設けたものが用いられ、電解液に LiPF_6 20

などを有機溶媒に溶解したものが用いられている。しかし、この電池は、エネルギー密度が低いという欠点がある。

【0003】

この欠点を改善するために、負極活物質として比表面積の大きいカーボン材料などを用いる試みがなされている。しかしながら、比表面積の大きい負極活物質を用いると、活物質上での初回充電時における有機電解液や微量に存在する水の分解反応が大きくなり、多量のガスが発生する。

【0004】

その結果、電極間に発生ガスが溜まって、反応を阻害し、電極に反応ムラが生じるという問題があった。とくに、上記のガス発生は、初回充電電流値が大きいほど激しくなるため、反応ムラも大きくなる。そこで、初回充電時の電流値を小さく保ち、ガス発生による電極の反応ムラを最小限にする必要がある。しかし、この場合、生産時間が長くなり、生産性に劣ることになる。 30

【0005】

ところで、リチウム二次電池において、低温特性や保存特性、サイクル特性などを改良するため、有機電解液の溶媒として、エチレンカーボネートやジメチルカーボネートなどとともに、ビニレンカーボネートを使用することが提案されている（特許文献 1, 2 参照）。しかるに、これら提案のリチウム二次電池でも、前記した初回充電時におけるガス発生により電極に反応ムラが生じるという問題を回避することについては、ほとんど効果がなかった。また上記カーボネートとともに芳香族炭化水素を併用することも提案されているが（特許文献 3 参照）、上記同様の問題のほか、負荷特性に劣る問題があった。 40

【0006】

【特許文献 1】

特許第 3059832 号公報（第 1～3 頁）

【特許文献 2】

特許第 3066126 号公報（第 1～2 頁）

【特許文献 3】

特許第 3213408 号公報（第 1～2 頁）

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情に照らして、生産工程における初回充電時に要する時間を短縮でき、生産性の向上をはかれ、負荷特性にもすぐれるリチウム二次電池などの有機電解液電池を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成するために、種々検討した結果、溶媒中に、 γ -ブチロラクトンとビニレンカーボネートを持定量含ませた有機電解液を使用することにより、初回充電時のガス発生を抑制でき、生産工程における初回充電に要する時間を短縮できること、しかもこの場合、負荷特性にもすぐれること、さらに、その際に水分量を特定値以下とした負極を用いて電池を組み立てると、初回充電に要する時間をより短縮できることを見出した。

【0009】

本発明は、このような知見をもとにして、完成されたものである。

すなわち、本発明は、リチウム金属またはリチウム含有化合物を負極活物質とする負極と正極と有機電解液を有する有機電解液電池において、有機電解液として、溶媒中に γ -ブチロラクトンおよびビニレンカーボネートを含有し、かつ溶媒中の γ -ブチロラクトンの含有率を x （体積％）、溶媒中のビニレンカーボネートの含有率を y （体積％）とし、負極活物質の比表面積を s （ m^2/g ）としたとき、 $0.1 \leq x/s \leq 2$ および $0.1 \leq y/s \leq 1$ の関係を満たす有機電解液を用いたことを特徴とする有機電解液電池に係るものである。

また、本発明は、水分量が100ppm以下である負極を用いて組み立てられてなる上記構成の有機電解液電池に係るものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明において、有機電解液は、溶媒中に電解質を通常0.4～1.6モル／リットル、好適には0.6～1.4モル／リットル溶解させてなるものである。電解質には、一般式： LiMF_n （式中、 M は P 、 As 、 Sb または B であり、 n は M が P 、 As または Sb のときは6で、 M が B のときは4である）で表される無機リチウム塩、含フッ素有機リチウムイミド塩などが挙げられる。これらの電解質は、1種であっても2種以上の混合物であってもよい。

【0011】

溶媒としては、主溶媒として、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジメトキシプロパン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどのエステル類、さらにはスルフォランなどの単独または2種以上の混合溶媒などが用いられる。

これらの中でも、上記エステル類は、高電圧下においても正極活物質との反応性が少なく貯蔵特性を向上させる効果が大きいため、好ましい。このエステル類は、全溶媒中、30体積％以上であることが好ましい。

【0012】

本発明においては、上記主溶媒に対し、さらに γ -ブチロラクトンとビニレンカーボネートとからなる2種の溶媒を含ませたことを特徴とする。有機電解液中にビニレンカーボネートを含ませることは特許文献1,2に記載されているが、これだけでは初回充電時のガス発生抑制効果は十分に得られない。本発明は、ビニレンカーボネートを含む有機電解液中にさらに γ -ブチロラクトンをあわせて含ませたときに、初回充電時のガス発生抑制効果が顕著となり、初回充電電流値を高くしても電極の反応ムラが生じにくくなり、これにより初回充電に要する時間を短くでき、生産時間を短縮できることを見出した。

【0013】

この理由については、必ずしも明らかではないが、以下のように考えられる。すなわち、

γ -ブチロラクトンを含ませた有機電解液を使用すると、初回充電時に負極活物質上に γ -ブチロラクトンが還元された皮膜が有効に形成され、負極活物質の溶媒分解活性点を覆うなどして、その他の電解液溶媒の分解を抑制し、これとビニレンカーボネートの溶媒分解抑制効果が合わさることにより、ガス発生を抑制する効果が大きくなるものと考えられる。

【0014】

本発明において、上記両成分の使用量は重要であり、負極活物質の比表面積に対し、特定の割合とする。すなわち、溶媒中の γ -ブチロラクトンの含有率を x （体積％）、溶媒中のビニレンカーボネートの含有率を y （体積％）とし、負極活物質の比表面積を s （ m^2/g ）としたとき、 $0.1 \leq x/s \leq 2$ および $0.1 \leq y/s \leq 1$ の関係を満たす、とくに望ましくは、 $0.2 \leq x/s \leq 2$ および $0.2 \leq y/s \leq 1$ の関係を満たすようにする。

10

【0015】

このような関係を満たすことにより、初回充電時のガス発生を抑制して電極に反応ムラが生じるのを有効に防止でき、充電電流値を大きくして生産性を向上できる。これに対して、 x/s 値および/または y/s 値が 0.1 未満となると、上記効果が得られにくく、また x/s 値が 2 を超えたり、 y/s が 1 を超えたりすると、高負荷時における容量が低下するなどの支障をきたしやすい。

【0016】

本発明において、負極活物質としては、リチウム金属またはリチウム含有化合物が用いられる。リチウム含有化合物としては、たとえば、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-ビスマス、リチウム-インジウム、リチウム-ガリウム、リチウム-インジウム-ガリウムなどのリチウムと他の金属との合金が挙げられ、また乱層構造を有する炭素材料、天然黒鉛、人造黒鉛、ガラス状炭素などの炭素質材料が挙げられる。これらは、製造時にはリチウムを含んでいないものもあるが、負極活物質として作用するときには、化学的手段、電気化学的手段によりリチウムを含有した状態になる。

20

【0017】

負極は、たとえば、上記の負極活物質に対して、必要に応じて、鱗片状黒鉛、カーボンブラックなどの電子伝導助剤を加え、さらにバインダーと溶剤を加え、これらを混合して塗料を調製し、この塗料を導電性基体上に塗布し、乾燥して、塗膜を形成する工程を経て、作製される。塗料の調製に当たって、バインダーはあらかじめ有機溶剤、水、水溶液に溶解させた溶液として用い、上記負極活物質などの固体粒子と混合して塗料を調製するのが好ましい。

30

【0018】

バインダーには、ポリビニリデンフルオライド系ポリマーや、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、フッ素ゴムなどのゴム系ポリマー、あるいはカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース系ポリマーなどが好ましい。これらのポリマーは、必要により混合して用いてもよい。

40

【0019】

ポリビニリデンフルオライド系ポリマーは、ビニリデンフルオライドを 80 重量％以上含有する含フッ素モノマー群の重合体であり、ビニリデンフルオライドの単独重合体、ビニリデンフルオライドと他の少なくとも 1 種のモノマーとの共重合体が挙げられる。他のモノマーには、ビニルフルオライド、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フルオロアルキルビニルエーテルなどがある。

【0020】

上記のバインダーは、導電性基体上の塗膜中において、 $0.2 \sim 20$ 重量％、とくに $0.5 \sim 10$ 重量％であるのが好ましい。バインダーの含有量が上記範囲より少ないと、塗膜

50

の機械的強度が不足して、塗膜が導電性基体から剥離するおそれがあり、またバインダーの含有量が上記範囲より多いと、塗膜中の活物質が減少して電池容量が低下するおそれがある。

【0021】

導電性基体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン、銅などの金属製導電材料を網、パンチドメタル、フォームメタルや、板状に加工した箔などが用いられる。この導電性基体上に負極塗料を塗布する際の塗布方法としては、押出しコーター、リバースローラー、ドクターブレード、アプリケーションターなどをはじめとした各種の塗布方法を採用することができる。

【0022】

本発明においては、このような負極を用いて電池を組み立てにあたり、この負極に含まれる水分量を100ppm以下、とくに好ましくは70ppm以下に規制したときに、水の分解による水素ガスの発生量も少なくなり、ガス発生抑制効果がさらに顕著となり、そのために、初回充電時の電流値をより大きくして、生産性をさらに一段と向上できることが見い出された。

【0023】

水分量の抑制によるガス発生抑制については、「Matsushita Technical Journal」Vol. 48, No. 4 Aug. 2002に記載されているが、水分量の抑制だけでは、ガス発生抑制効果は十分でなく、生産時間の短縮効果はあまり得られない。しかし、本発明のように有機電解液中にビニレンカーボネートとγブチロラクトンを前記割合で含ませたうえで、電池組み立て時の負極の水分量を上記範囲内に規制すると、初回充電時におけるガス発生抑制効果が顕著となり、その結果、初回充電時の電流値をより大きくして生産性をより一段と向上できることが見い出された。

【0024】

本発明において、正極活物質としては、リチウムニッケル酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムマンガン酸化物（これらは、通常、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 で表されるが、LiとNiの比、LiとCoとの比、LiとMnとの比は化学量論組成からずれている場合が多い）などのリチウム含有複合金属酸化物を、その1種を単独でまたは2種以上の混合物としてあるいはそれらの固溶体として、使用することができる。

【0025】

正極は、たとえば、上記の正極活物質に対して、必要に応じて、鱗片状黒鉛、カーボンプラックなどの電子伝導助剤を加え、さらにバインダーと溶剤を加え、これらを混合して塗料を調製し、この塗料を導電性基体上に塗布し、乾燥して、塗膜を形成する工程を経て、作製される。

ここで、バインダーには、負極の場合と同様に、ポリビニリデンフルオライド系ポリマー、ゴム系ポリマー、セルロース系ポリマーなどが用いられ、その使用量についても、正極塗膜中の割合が、負極塗膜中のバインダー量と同じ割合となるようにすればよい。また、導電性基体の種類やこの導電性基体への正極塗料の塗布方法についても、負極の場合と同様とすることができる。

【0026】

本発明の有機電解液電池は、たとえば、上記の負極と正極とを両者間にセパレータを介在させて渦巻状に捲回作製した渦巻状電極体を、ニッケルメッキを施した鉄やステンレス鋼製の電池ケース内に挿入して、これに有機電解液を注入し、封口する工程を経て、作製される。この電池には、通常、電池内部に発生したガスはある一定圧力まで上昇した段階で電池外部に排出し、電池の高圧下での破裂を防止するための防爆機構が取り入れられる。なお、負極と正極との間に介在させるセパレータには、たとえば、厚さ10～50μmで、開孔率30～70%の微多孔性ポリエチレンフィルムまたは微多孔性ポリプロピレンフィルムなどが好ましく用いられる。

【0027】

【実施例】

つぎに、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。

ただし、本発明は、以下の実施例のみに限定されるものではない。なお、以下において、部とあるのは重量部を意味するものとする。

【0028】

実施例1

負極は、以下のとおり、作製した。

負極活物質として、比表面積 $3.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の黒鉛を98部用い、バインダーとしてスチレンブタジエンゴム1部とカルボキシメチルセルロース1部を水に溶解させたものを用い、負極塗膜形成用塗料を調製した。

この塗料を、厚さが $10 \mu\text{m}$ の銅箔の表面側にアプリーケーターにより塗布し、 100°C で乾燥して、塗膜を形成した。また、この銅箔の裏面側にも上記塗料を上記同様に塗布し、乾燥して、塗膜を形成した。

その後、 100°C で10時間真空乾燥したのち、ロールプレスして、シート状負極を作製した。塗膜の密度は $1.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、水分量（塗膜の重量に対する水分の重量）は75ppmであった。

なお、上記の水分量は、塗膜を銅箔から剥がし、カールフィツシャー用溶液中に直接入れることにより、測定したものである。

【0029】

正極は、以下のとおり、作製した。

リチウムコバルト酸化物95部と、電子伝導助剤としてのカーボンプラック1部および鱗片状黒鉛1部、バインダーとしてのポリビニリデンフルオライド3部を、N-メチルピロリドンに溶解させたものを用い、正極塗膜形成用塗料を調製した。この塗料の調製は、つぎのように行った。

まず、N-メチルピロリドンにポリビニリデンフルオライドを溶解したバインダー溶液を調製した。つぎに、このバインダー溶液に、正極活物質としてのリチウムコバルト酸化物と、電子伝導助剤としてのカーボンプラックおよび鱗片状黒鉛を加えて、混合することにより、塗料を調製した。

この塗料を、厚さが $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の表面側にアプリーケーターにて塗布し、 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ で乾燥して、塗膜を形成した。このアルミニウム箔の裏面側にも上記塗料を同様に塗布し、乾燥して、塗膜を形成した。

その後、 100°C で10時間真空乾燥したのち、ロールプレスして、シート状正極を作製した。塗膜の密度は $3.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ であった。

【0030】

有機電解液には、エチレンカーボネート（以下、ECという）とメチルエチルカーボネート（以下、MECという）との体積比が1:2の混合溶媒に対して、 γ -ブチロラクトン（以下、 γ -BLという）をその含有率xが3体積%となるように、またビニレンカーボネートをその含有率yが3体積%となるように、それぞれ加えたものを電解液溶媒とし、これに電解質としてのLiPF₆を1.2モル/リットル溶解させてなる有機電解液を使用した。

なお、負極活物質の比表面積sは $3.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、この比表面積sに対する γ -BLの割合（x/s）は1であり、また上記比表面積sに対するビニレンカーボネートの割合（y/s）は1であった。

【0031】

筒型電池の組立ては、以下のとおり、行った。

最初に、上記のシート状正極を幅28mm×長さ220mmの帯状に切断し、また上記のシート状負極を幅30mm×長さ260mmの帯状に切断した。それぞれの電極堀部の塗膜の一部を剥がし、金属箔が露出した部分に、アルミニウム製のリード体を抵抗溶接した。厚さ $20 \mu\text{m}$ で開孔率50%の微多孔性ポリプロピレンフィルムからなる帯状セパレータを、上記のシート状正極とシート状負極との間に介在させ、渦巻状に持回して渦巻状電

10

20

30

40

50

極体を作製した。

つぎに、このように作製した渦巻状電極体を、ステンレス鋼製の電池ケース内に挿入した。負極側のリード体の先端を絶縁体を貫通させて電池ケースの底部に溶接し、また電池ケースの開口部には絶縁体を挿入し、溝を形成したのち、封口板と正極側のリード体を溶接した。

このようにして作製した缶体を、60℃で10時間真空乾燥し、乾燥雰囲気中で有機電解液2mlを注入したのち、封口して、図1に示す筒型のR5型電池（外径：14.95mm：高さ：39.7mm：）を作製した。

【0032】

図1に示す筒型電池について、さらに詳しく説明する。1は前記の正極で、2は負極である。ただし、図1においては、煩雑化を避けるために、正極1や負極2の作製にあたり使用した導電性基体としての金属箔などは図示していない。3はセパレータで、4は有機電解液である。

5はステンレス鋼製の電池ケースであり、この電池ケース5は負極端子を兼ねている。前記の正極1、負極2およびセパレータ3からなる渦巻状電極体や、有機電解液4などは、この電池ケース5内に收容されている。この電池ケース5の底部には、上記の渦巻状電極体の挿入に先立って、ポリプロピレンシートからなる絶縁体6が配置されている。

【0033】

封口板7は、アルミニウム製の円板状であり、その中央部に薄肉部7aが設けられているとともに、この薄肉部7aの周囲に電池内圧を防爆弁9に作用させるための圧力導入口7bとしての孔が設けられている。この薄肉部7aの上面に防爆弁9の突出部9aが溶接され、溶接部分11を構成している。

端子板8は、圧延鋼製で、表面にニッケルメッキが施され、周縁部が鍔状になった帽子状をしており、この端子板8にはガス排出口8aが設けられている。防爆弁9は、アルミニウム製の円板状であり、その中央部には発電要素側（図1では、下側）に先端部を有する突出部9aが設けられ、かつ薄肉部9bが設けられており、上記突出部9aの下面が、前記したように、封口板7の薄肉部7aの上に溶接されて、溶接部分11を構成している。

【0034】

絶縁パッキング10は、ポリプロピレン製で環状であり、封口板7の周縁部の上部に配置され、その上部に防爆弁9が配置されている。環状ガスケット12はポリプロピレン製である、リード体13はアルミニウム製であり、前記の封口板7と正極1とを接続している。また、渦巻状電極体の上部には絶縁体14が配置されている。さらに、負極2と電池ケース5の底部とは、ニッケル製のリード体15で接続されている。

この電池においては、過充電によって発熱するなど、電池に異常事態が起こり、電池内部にガスが発生して電池の内圧が上昇したとき、その内圧上昇により、防爆弁9の中央部が内圧方向（図1では、上側の方向）に変形し、この防爆弁9に設けられている薄肉部9bが開裂して、ガスを端子板8のガス排出口8aから電池外部に排出させ、電池の破裂を防止できるように、設計されている。

【0035】

実施例2

有機電解液として、ECとMECとの体積比が1：2の混合溶媒に対して、 γ -BLをその含有率xが1体積%となるように、またビニレンカーボネートをその含有率yが1体積%となるように、それぞれ加えたものを電解液溶媒とし、これに電解質としてのLiPF₆を1.2モル／リットル溶解させてなる有機電解液を使用した以外は、実施例1と同様にして、筒型電池を作製した。

なお、負極活物質の比表面積sは3.0m²／gであるため、この比表面積sに対する γ -BLの割合（x／s）は0.33であり、また上記比表面積sに対するビニレンカーボネートの割合（y／s）は0.33であった。

【0036】

実施例3

10

20

30

40

50

有機電解液として、ECとMECとの体積比が1：2の混合溶媒に対して、 γ -BLをその含有率xが0.5体積%となるように、またビニレンカーボネートをその含有率yが0.5体積%となるように、それぞれ加えたものを電解液溶媒とし、これに電解質としてのLiPF₆を1.2モル／リットル溶解させてなる有機電解液を使用した以外は、実施例1と同様にして、筒型電池を作製した。

なお、負極活物質の比表面積sは3.0m²／gであるため、この比表面積sに対する γ -BLの割合(x／s)は0.17であり、また上記比表面積sに対するビニレンカーボネートの割合(y／s)は0.17であった。

【0037】

実施例4

負極として、銅箔への塗膜形成段階での乾燥条件などを変更することにより、その水分量(塗膜の重量に対する水分の重量；実施例1と同様にして測定)が、61ppmとなるものを使用した以外は、実施例1と同様にして、筒型電池を作製した。

【0038】

実施例5

負極として、銅箔への塗膜形成段階での乾燥条件などを変更することにより、その水分量(塗膜の重量に対する水分の重量；実施例1と同様にして測定)が、80ppmとなるものを使用した以外は、実施例1と同様にして、筒型電池を作製した。

【0039】

比較例1

有機電解液として、ECとMECとの体積比が1：2の混合溶媒に対して、ビニレンカーボネートをその含有率yが3体積%となるように加えたものを電解液溶媒とし、これに電解質としてのLiPF₆を1.2モル／リットル溶解させてなる有機電解液を用いた以外は、実施例1と同様にして、筒型電池を作製した。なお、負極活物質の比表面積sは3.0m²／gであるため、この比表面積sに対するビニレンカーボネートの割合(y／s)は1であった。

【0040】

比較例2

有機電解液として、ECとMECとの体積比が1：2の混合溶媒に対して、 γ -BLをその含有率xが3体積%となるように加えたものを電解液溶媒とし、これに電解質としてのLiPF₆を1.2モル／リットル溶解させてなる有機電解液を使用した以外は、実施例1と同様にして、筒型電池を作製した。なお、負極活物質の比表面積sは3.0m²／gであるため、この比表面積sに対する γ -BLの割合(x／s)は1であった。

【0041】

比較例3

有機電解液として、ECとMECとの体積比が1：2の混合溶媒に対して、 γ -BLをその含有率xが0.2体積%となるように、またビニレンカーボネートをその含有率yが0.2体積%となるように、それぞれ加えたものを電解液溶媒とし、これに電解質としてのLiPF₆を1.2モル／リットル溶解させてなる有機電解液を使用した以外は、実施例1と同様にして、筒型電池を作製した。

なお、負極活物質の比表面積sは3.0m²／gであるため、この比表面積sに対する γ -BLの割合(x／s)は0.07であり、また上記比表面積sに対するビニレンカーボネートの割合(y／s)は0.07であった。

【0042】

比較例4

有機電解液として、ECとMECとの体積比が1：2の混合溶媒に対して、 γ -BLをその含有率xが7体積%となるように、またビニレンカーボネートをその含有率yが4体積%となるように、それぞれ加えたものを電解液溶媒とし、これに電解質としてのLiPF₆を1.2モル／リットル溶解させてなる有機電解液を使用した以外は、実施例1と同様にして、筒型電池を作製した。

10

20

30

40

50

なお、負極活物質の比表面積 s は $3.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるため、この比表面積 s に対する $y - BL$ の割合 (x / s) は 2.3 であり、また上記比表面積 s に対するビニレンカーボネートの割合 (y / s) は 1.3 であった。

【0043】

上記のようにして作製した実施例 1～5 および比較例 1～4 の筒型電池について、充放電電流を C で表示した場合、 $R5$ 形で 650 mA を $1C$ として、 $0.1C$ 、 $0.3C$ 、 $0.4C$ の電流制限回路を設けて、 4.2 V の定電圧で初回充電を行った。この電池をアルゴンガス雰囲気グローブボックス内で分解し、負極表面の反応ムラを観察した。表 1 にその結果を示す。 $\times$ は反応ムラがある、 $\triangle$ は反応ムラが少ない、 $\bigcirc$ は反応ムラがない、である。

10

【0044】

また、 $0.1C$ 、 $0.3C$ 、 $0.4C$ の電流制限回路を設けて、 4.2 V の定電圧で初回充電を行った。この電池を、電池の電極間電圧が 3.0 V に低下するまで放電した。この電池を再び $1C$ の電流制限回路を設けて、 4.2 V の定電圧で充電し、電池の電極間電圧が 3.0 V に低下するまで放電を行った。

このときの電池の充放電の繰り返しにおいて、 100 サイクル目に $2C$ の放電を行い、 101 サイクル目から再び $1C$ の放電を行った。この 100 サイクル目の $2C$ の放電容量を、 101 サイクル目の $1C$ の放電容量で割った値に 100 をかけたものを、負荷特性 (%) とした。

表 1 にその結果を負荷特性 [$2C / 1C$] (%) として示す。

20

【0045】

表 1

	初回充電電流値 (C)			負荷特性 [$2C / 1C$] (%)
	$0.1C$	$0.3C$	$0.4C$	
実施例 1	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\triangle$	97
実施例 2	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\triangle$	98
実施例 3	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\triangle$	98
実施例 4	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	96
実施例 5	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\triangle$	97
比較例 1	$\triangle$	$\times$	$\times$	98
比較例 2	$\triangle$	$\times$	$\times$	97
比較例 3	$\bigcirc$	$\triangle$	$\times$	98
比較例 4	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	93

30

40

【0046】

上記の表 1 における実施例 1～5 の筒型電池と比較例 1～4 の筒型電池との対比からも明らかのように、実施例 1～5 の筒型電池は、初回充電電流値を大きくしても反応ムラを生じにくいため、電流値を大きくすることができ、その結果、初回充電時間を短くでき、し

50

かも負荷特性にもすぐれている。

【0047】

【発明の効果】

以上のように、本発明においては、溶媒中に γ -ブチロラクトンとビニレンカーボネートを負極活物質の比表面積に対してそれぞれ特定量含ませた有機電解液を使用したことにより、初回充電に要する時間が短縮された、負荷特性にもすぐれた高容量のリチウム二次電池などの有機電解液電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電解液電池の一例を模式的に示す断面図である。

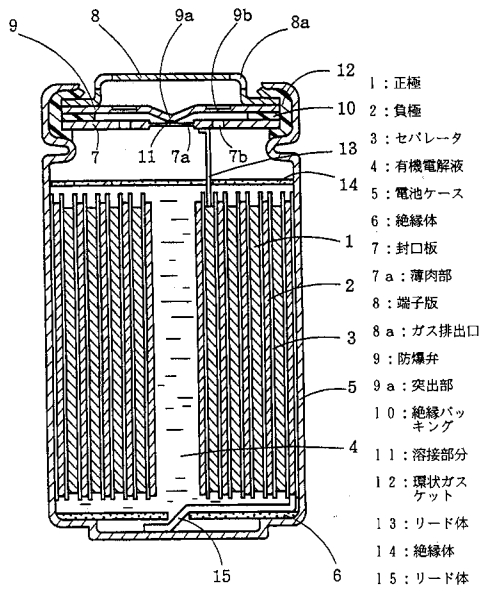
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 有機電解液
- 5 電池ケース
- 6 絶縁体
- 7 封口板
- 7 a 薄肉部
- 8 端子板
- 8 a ガス排出口
- 9 防爆弁
- 9 a 突出部
- 10 絶縁パッキング
- 11 溶接部分
- 12 環状ガスケット
- 13 リード体
- 14 絶縁体
- 15 リード体

10

20

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AK03 AL06 AL07 AL08 AL12 AM03 AM04 AM05
AM07 BJ02 BJ14 EJ04 EJ12 EJ14 HJ01 HJ07