

(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2007-207617

(P2007-207617A)

(43) 公開日 平成19年8月16日(2007.8.16)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1M 10/40 HO 1M 2/02	HO 1M 10/40 HO 1M 2/02	A K
(2006.01) (2006.01)		5H011 5H029

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2006-26115 (P2006-26115)	(71) 出願人 000002185 ソニー株式会社 東京都港区港南1丁目7番1号
(22) 出願日	平成18年2月2日 (2006.2.2)	(74) 代理人 100102141 弁理士 的場 基憲
		(72) 発明者 竹田 幸史 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地 の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社 内
		F ターム (参考) 5H011 AA03 CC10 DD13 5H029 AJ05 AK02 AK03 AK05 AK18 AL02 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12 AL16 AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ04 BJ14 DJ02 DJ15 EJ04 EJ12 HJ01 HJ07

(54) 【発明の名称】非水溶媒、非水電解質組成物及び非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】繰り返し充放電時の放電容量維持率を向上させることができる非水溶媒と、このような非水溶媒を用いた電解質組成物及び非水電解質二次電池を提供すること。

【解決手段】質量比で、5%以上60%未満のエチレンカーボネートと、40%以下のプロピレンカーボネートと、40%以上のジエチルカーボネートを含む非水溶媒中に、電解質塩と共に、必要に応じて、不飽和環状炭酸エステルや高分子化合物をさらに添加して非水電解質組成物とし、この非水電解質組成物を用いて非水電解質二次電池とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量比で、5%以上60%未満のエチレンカーボネートと、
40%以下のプロピレンカーボネートと、
40%以上のジエチルカーボネートを含むことを特徴とする非水溶媒。

【請求項 2】

電解質塩と、
質量比で、5%以上60%未満のエチレンカーボネートと、40%以下のプロピレンカーボネートと、40%以上のジエチルカーボネートを含む非水溶媒と、
を含有することを特徴とする非水電解質組成物。

10

【請求項 3】

不飽和環状炭酸エステルを更に含有することを特徴とする請求項2に記載の非水電解質組成物。

【請求項 4】

上記不飽和環状炭酸エステルがビニレンカーボネート及び/又はビニルエチレンカーボネートであることを特徴とする請求項3に記載の非水電解質組成物。

【請求項 5】

上記不飽和環状炭酸エステルが上記非水溶媒中に、質量比で0.1~2%含有されていることを特徴とする請求項4に記載の非水電解質組成物。

【請求項 6】

高分子化合物を更に含有することを特徴とする請求項2~5のいずれか1つの項に記載の非水電解質組成物。

20

【請求項 7】

上記高分子化合物が、ポリビニルホルマール、ポリアクリル酸エステル及びポリフッ化ビニリデンから成る群より選ばれた少なくとも1種のものであることを特徴とする請求項6に記載の非水電解質組成物。

【請求項 8】

リチウムイオンを吸収及び放出できる材料を正極活物質又は負極活物質とする正極及び負極と、

非水電解質組成物と、

30

セパレータと、

これらを収容する外装部材と、

を備える非水電解質二次電池であって、

上記非水電解質組成物が、電解質塩と、

質量比で、5%以上60%未満のエチレンカーボネートと、40%以下のプロピレンカーボネートと、40%以上のジエチルカーボネートを含む非水溶媒と、

を含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 9】

上記外装部材が、ラミネートフィルムから成ることを特徴とする請求項7に記載の非水電解質二次電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水溶媒と、この非水溶媒を用いた電解質組成物及び非水電解質二次電池に係り、更に詳細には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びジエチルカーボネートを含有する非水溶媒と、該非水溶媒と電解質塩を含有する非水電解質組成物、さらには、このような非水電解質組成物を用いたリチウムイオン非水電解質二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

50

近年、カメラ一体型VTR（ビデオテープレコーダ）、デジタルカメラ、携帯電話、携帯情報端末及びノート型コンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。そして、これらの電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池について、エネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。

【0003】

中でも、負極活物質に炭素、正極活物質にリチウム-遷移金属複合酸化物、電解液に炭酸エステル混合物を使用するリチウムイオン二次電池は、従来の非水系電解液二次電池である鉛電池や、ニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため、広く実用化されている（例えば、特許文献1参照。）。

10

【0004】

特に外装にアルミニウムラミネートフィルムを使用するラミネート電池は軽量なためエネルギー密度が大きい（例えば、特許文献2参照。）。

このようなラミネート電池においては、電解液で膨潤させたポリマーを用いると、電池の変形を抑制することができるため、ラミネートポリマー電池も広く使用されている（例えば、特許文献3参照。）。

【特許文献1】特開平4-332479号公報

【特許文献2】特許第3482591号公報

【特許文献3】特開2000-133215号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、近年における電池の高容量化に伴って、電極に配設される電極活物質の密度が高くなり、その隙間が小さくなってきたため、従来の電解液では導電率が不十分で、電極間のリチウムイオンの移動が困難となってきた。

その結果、電池性能が大きく劣化し、繰り返し充放電時の放電容量維持率が小さくなるという問題点があった。

【0006】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、繰り返し充放電時の放電容量維持率を向上させることができる非水溶媒と、このような非水溶媒を用いた電解質組成物及び非水電解質二次電池を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を繰り返した結果、エチレンカーボネットと、プロピレンカーボネットと、ジエチルカーボネットを溶媒として用いることによって、上記目的が解決できることを見出し、本発明を完成するに到った。

【0008】

即ち、本発明の非水溶媒は、各々質量比で、5%以上60%未満のエチレンカーボネットと、40%以下のプロピレンカーボネットと、40%以上のジエチルカーボネットを含むことを特徴とする。

40

【0009】

本発明の非水電解質組成物は、電解質塩と、質量比で、5%以上60%未満のエチレンカーボネットと、40%以下のプロピレンカーボネットと、40%以上のジエチルカーボネットを含む非水溶媒を含有することを特徴としている。

【0010】

また、本発明の非水電解質二次電池は、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる材料を正極活物質又は負極活物質とする正極及び負極と、非水電解質組成物と、セパレータと、これらを収容する外装部材を備える非水電解質二次電池であって、上記非水電解質組成物が、電解質塩と、質量比で、5%以上60%未満のエチレンカーボネットと、40%以下の

50

プロピレンカーボネートと、40%以上のジエチルカーボネートを含む非水溶媒とを含有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、ジエチルカーボネートを所定割合で用いるようにしたため、繰り返し充放電時の放電容量維持率の低下を防止し得る非水溶媒と、このような溶媒を用いた非水電解質組成物及び非水電解質二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の非水溶媒及び非水電解質組成物について詳細に説明する。なお、本明細書において、「%」は特記しない限り質量百分率を表すものとする。

【0013】

上記したように、本発明の非水溶媒は、5%以上60%未満のエチレンカーボネートと、40%以下のプロピレンカーボネートと、40%以上のジエチルカーボネートを含有するものであり、本発明の非水電解質組成物は、上記非水溶媒と電解質塩を含むものであって、リチウムイオン非水電解質二次電池に好適に用いられる。

【0014】

上記エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びジエチルカーボネートを所定割合で含有する溶媒は、電解液（非水電解質組成物）の導電率向上に寄与し、繰り返し充放電時の放電容量維持率を向上させることができる。

なお、アルミラミネート電池など、外装部材にラミネートフィルムを用いた電池においては、繰り返し充放電に伴う変形により電極間の密着性が取れなくなることによって放電容量維持率の低下を招くことがあったが、電解液の導電率向上に伴ってリチウムイオンの自由度も増大することから、繰り返し充放電によるラミネート電池の変形を押えることができるようになり、放電容量維持率の低下を抑制することができる。

【0015】

一般に、非水電解質二次電池に用いられる非水溶媒には、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン（フルオロエチレンカーボネート）、4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン（クロロエチレンカーボネート）、トリフルオロメチルエチレンカーボネートなどの高誘電率溶媒と、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル等の鎖状カルボン酸エステル、N,N-ジメチルアセトアミド等の鎖状アミド、N,N-ジエチルカルバミン酸メチル、N,N-ジエチルカルバミン酸エチル等の鎖状カルバミン酸エステル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキソラン等のエーテルなどの低粘度溶媒の混合溶媒が用いられるが、本発明においては、高誘電率溶媒としてのエチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートが、低粘度溶媒であるジエチルカーボネートと共に用いられる。

【0016】

ここで、本発明の非水溶媒に含まれるエチレンカーボネートの含有量は、5%以上60%未満の範囲とすることが必要である。即ち、エチレンカーボネートの含有量が5%に満たないと、リチウムイオンの解離度が低く、電解液の導電度の低下を招く一方、60%以上になると電解液の粘度が増大することでリチウムイオンの自由度が低下し、電解液電導度の低下を招く。なお、非水溶媒中のエチレンカーボネート含有量は、20~40%の範囲とすることが好ましい。

また、プロピレンカーボネートの含有量は、40%以下とすることを要するが、これは、プロピレンカーボネート含有量が40%を超えると、エチレンカーボネートとを含む高粘度溶媒の比率が高くなることで電解液電導度の低下を招くことによる。なお、非水溶媒

10

20

30

40

50

中のプロピレンカーボネート含有量は、5～30%の範囲とすることがより好ましい。

【0017】

一方、ジエチルカーボネートの含有量としては、40%以上であることを要する。即ち、ジエチルカーボネート含有量が40%に満たない場合には、電解液の粘度が高くなりチウムイオンの移動が困難であるため電解液電導度が低下してしまうことによる。

なお、非水溶媒中のジエチルカーボネート含有量としては、40～70%の範囲とすることが望ましい。

【0018】

本発明の非水電解質組成物は、電解質塩と共に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートを含む上記非水溶媒を必須成分として含有するものであるが、これ以外にも他の化合物を加えることが可能である。10

具体的には、不飽和環状炭酸エステル、即ち環の炭素-炭素間に多重結合を持つ環状炭酸エステル、例えばビニレンカーボネートやビニルエチレンカーボネートのような二重結合を有する環状炭酸エステルを挙げることができ、これら不飽和環状炭酸エステルの一方又は双方の少量添加によって、負極上に皮膜が形成され、電解液（非水電解質組成物）との副反応を抑制することができ、繰り返し充放電時の放電容量維持率を更に向上させることができ。

【0019】

かかる不飽和環状炭酸エステルの添加量としては、非水溶媒中の含有量として、0.1～2%とすることが好ましい。これは、0.1%未満では、電極上に十分な皮膜を形成することができず、電池の繰り返し充放電特性が悪化してしまう一方、2%を超えると、余剰の添加剤の分解ガスにより、特に高温保存時の電池の膨れが増大してしまう傾向があることによる。20

【0020】

また、所定の高分子化合物を添加し、本発明の非水電解質組成物でこの高分子化合物を膨潤させ、この非水電解質組成物が当該高分子化合物に含浸ないしは保持されるようにすることができる。

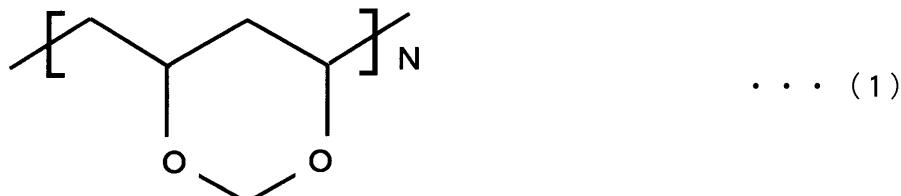
かかる非水電解質組成物を用いて、電池内で三次元網目構造を形成することにより、電極間の密着性が大きく向上し、放電容量維持率の低下をさらに効果的に抑制することができる。30

【0021】

このような高分子化合物としては、以下の化学式1～3で表されるポリビニルホルマル…(1)、ポリアクリル酸エステル…(2)、ポリフッ化ビニリデン…(3)などを例示することができる。

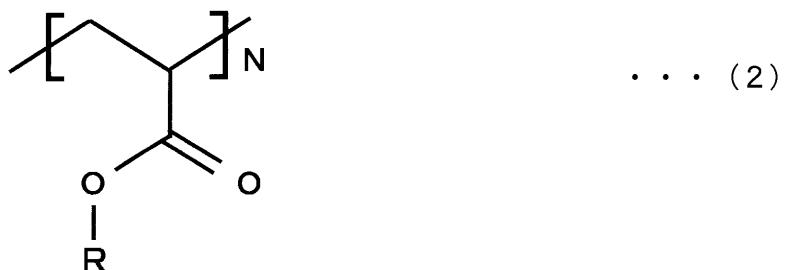
【0022】

【化1】



【0023】

【化2】



10

【0024】

但し、(2)式中のRは $C_nH_{2n-1}O_m$ (nは1~8の整数、mは0~4の整数を示す。)を示し、Nは重合度を示し、好ましくはN=350~1000である。このとき、Nが350未満では十分な三次元網目構造が形成されないため、非水電解質組成物が当該高分子化合物に含浸・保持されない。一方、Nが1000を超えると、当該高分子化合物に対する非水電解質組成物量が不足するため、高分子が十分に膨潤せず、電池特性の低下を招く傾向がある。

【0025】

【化3】

20



【0026】

なお、上述の高分子化合物のセパレータへの目付け量は1~5g/m²とすることが好ましい。高分子化合物の目付け量が1g/m²に満たないと、高分子網目構造内に電解液を十分に保持することができず、繰り返し充放電効率の低下を招く。一方、目付け量が5g/m²を超えると、電池厚みの増大並びに電池内のインピーダンス増加に伴う電池特性の低下を招く。

30

【0027】

本発明の非水電解質組成物を構成する電解質塩としては、上記した非水溶媒に溶解ないしは分散してイオンを生ずるものであればよく、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を好適に使用することができるが、これに限定されないことはいうまでもない。

即ち、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、六フッ化ヒ酸リチウム(LiAsF₆)、六フッ化アンチモン酸リチウム(LiSbF₆)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、四塩化アルミニウム酸リチウム(LiAlCl₄)等の無機リチウム塩や、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド(LiN(CF₃SO₂)₂)、リチウムビス(ペンタフルオロメタンスルホン)メチド(LiN(C₂F₅SO₂)₂)、及びリチウムトリス(トリフルオロメタンスルホン)メチド(LiC(CF₃SO₂)₃)等のパーカルオロアルカンスルホン酸誘導体のリチウム塩なども使用可能であり、これらを1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することも可能である。

40

【0028】

なお、このような電解質塩の含有量は、溶媒1kgに対して0.7~1.2molとすることが好ましい。0.7mol/kg未満では、リチウムイオン不足により電解液

50

電導度が低下し、繰り返し充放電効率の低下を招くが、一方で 1.2 mol / 溶媒 kg を超えると、電解液の粘度が増大し、電解液電導度が低下してしまうことがあるからである。

【0029】

次に、本発明の非水電解質二次電池について詳細に説明する。

図1は、本発明の非水電解質二次電池の一実施形態であって、ラミネート型電池の一例を示す分解斜視図である。

同図において、この二次電池は、正極端子11と負極端子12が取り付けられた電池素子20をフィルム状の外装部材30の内部に封入して構成されている。正極端子11及び負極端子12は、外装部材30の内部から外部に向かって、例えば同一方向にそれぞれ導出されている。正極端子11及び負極端子12は、例えばアルミニウム(A1)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)又はステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成される。

【0030】

外装部材30は、例えばナイロンフィルム、アルミニウム箔及びポリエチレンフィルムをこの順に張り合わせた矩形状のラミネートフィルムにより構成されている。外装部材30は、例えばポリエチレンフィルム側と電池素子20とが対向するように配設されており、各外縁部が融着又は接着剤により互いに接合されている。

外装部材30と正極端子11及び負極端子12との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム31が挿入されている。密着フィルム31は、正極端子11及び負極端子12に対して密着性を有する材料により構成され、例えば正極端子11及び負極端子12が上述した金属材料から構成される場合には、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレン又は変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されることが好ましい。

【0031】

なお、外装部材30は、上述したラミネートフィルムに代えて、他の構造、例えば金属材料を含まないラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルム又は金属フィルムなどにより構成してもよい。

ここで、外装部材の一般的な構成は、外装層/金属箔/シーラント層の積層構造で表すことができ(但し、外装層及びシーラント層は複数層で構成されることがある。)、上記の例では、ナイロンフィルムが外装層、アルミニウム箔が金属箔、ポリエチレンフィルムがシーラント層に相当する。

なお、金属箔としては、耐透湿性のバリア膜として機能すれば十分であり、アルミニウム箔のみならず、ステンレス箔、ニッケル箔及びメッキを施した鉄箔などを使用することができるが、薄く軽量で加工性に優れるアルミニウム箔を好適に用いることができる。

【0032】

外装部材として、使用可能な構成を(外装層/金属箔/シーラント層)の形式で列挙すると、Ny(ナイロン)/A1(アルミ)/CPP(無延伸ポリプロピレン)、PET(ポリエチレンテレフタレート)/A1/CPP、PET/A1/PET/CPP、PET/Ny/A1/CPP、PET/Ny/A1/Ny/CPP、PET/Ny/A1/Ny/PE(ポリエチレン)、Ny/PE/A1/LLDPE(直鎖状低密度ポリエチレン)、PET/PE/A1/PET/LDPE(低密度ポリエチレン)、及びPET/Ny/A1/LDPE/CPPなどがある。

【0033】

図2は、図1に示した電池素子20のI-I線に沿った断面図である。同図において、電池素子20は、正極21と負極22とが本発明の非水電解質組成物から成る非水電解質組成物層23及びセパレータ24を介して対向して位置し、巻回されているものであり、最外周部は保護テープ25により保護されている。

【0034】

ここで、正極21は、例えば対向する一対の面を有する正極集電体21Aの両面又は片面に正極活性質層21Bが被覆された構造を有している。正極集電体21Aには、長手方

向における一方の端部に正極活物質層 21B が被覆されずに露出している部分があり、この露出部分に正極端子 11 が取り付けられている。

正極集電体 21A は、例えばアルミニウム箔、ニッケル箔又はステンレス箔などの金属箔により構成される。

【0035】

正極活物質層 21B は、正極活物質として、リチウムイオンを吸収及び放出することが可能な正極材料のいずれか 1 種又は 2 種以上を含んでおり、必要に応じて導電材及び結着剤を含んでいてもよい。

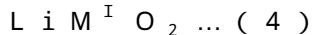
リチウムを吸収及び放出することが可能な正極材料としては、例えば硫黄 (S) や、二硫化鉄 (FeS₂)、二硫化チタン (TiS₂)、二硫化モリブデン (MoS₂)、二セレン化ニオブ (NbSe₂)、酸化バナジウム (V₂O₅)、二酸化チタン (TiO₂) 及び二酸化マンガン (MnO₂) などのリチウムを含有しないカルコゲン化物（特に層状化合物やスピネル型化合物）、リチウムを含有するリチウム含有化合物、並びに、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン及びポリピロールなどの導電性高分子化合物が挙げられる。

【0036】

これらの中でも、リチウム含有化合物は、高電圧及び高エネルギー密度を得ることができるものがあるので好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えばリチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物や、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物が挙げられるが、より高い電圧を得る観点からは、特にコバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、クロム (Cr)、バナジウム (V)、チタン (Ti) 又はこれらの任意の混合物を含むものが好ましい。

【0037】

かかるリチウム含有化合物は、代表的には、次の一般式 (4) 又は (5)



(式中の M^I 及び M^{I'} は 1 種類以上の遷移金属元素を示し、x 及び y の値は電池の充放電状態によって異なるが、通常 0.05 < x < 1.10, 0.05 < y < 1.10 である。) で表され、(4) 式の化合物は一般に層状構造を有し、(5) 式の化合物は一般にオリビン構造を有する。

【0038】

また、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物の具体例としては、リチウムコバルト複合酸化物 (Li_xCoO₂)、リチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO₂)、これらの固溶体 (Li_{(Ni_xCo_yMn_z)O₂})、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 (LiNi_{1-z}Co_zO₂ (z < 1))、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物 (LiMn₂O₄) 及びこれらの固溶体 (Li_{(Mn₂-xNi_y)O₄}) などが挙げられる。}}

リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物の具体例としては、例えばオリビン構造を有するリチウム鉄リン酸化合物 (LiFePO₄) 又はリチウム鉄マンガンリン酸化合物 (LiFe_{1-v}Mn_vPO₄ (v < 1)) が挙げられる。

【0039】

一方、負極 22 は、正極 21 と同様に、例えば対向する一対の面を有する負極集電体 22A の両面又は片面に負極活物質層 22B が設けられた構造を有している。負極集電体 22A には、長手方向における一方の端部に負極活物質層 22B が設けられず露出している部分があり、この露出部分に負極端子 12 が取り付けられている。

負極集電体 22A は、例えば銅箔、ニッケル箔又はステンレス箔などの金属箔により構成される。

【0040】

負極活物質層 22B は、負極活物質として、リチウムイオンを吸収及び放出することが可能な負極材料、金属リチウムのいずれか 1 種又は 2 種以上を含んでおり、必要に応じて

10

20

30

40

50

導電材及び結着剤を含んでいてもよい。

リチウムを吸収及び放出することが可能な負極材料としては、例えば炭素材料、金属酸化物及び高分子化合物が挙げられる。炭素材料としては、難黒鉛化炭素材料、人造黒鉛材料やや黒鉛系材料などが挙げられ、より具体的には、熱分解炭素類、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素纖維、活性炭及びカーボンブラックなどがある。

このうち、コークス類にはピッチコークス、ニードルコークス及び石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。また、金属酸化物としては、酸化鉄、酸化ルテニウム及び酸化モリブデンなどが挙げられ、高分子化合物としてはポリアセチレンやポリピロールなどが挙げられる。

【0041】

更に、リチウムを吸収及び放出することが可能な負極材料としては、リチウムと合金を形成可能な金属元素及び半金属元素のうちの少なくとも1種を構成元素として含む材料も挙げられる。この負極材料は金属元素又は半金属元素の単体でも合金でも化合物でもよく、またこれらの1種又は2種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。

なお、本発明において、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを含むものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物又はこれらのうちの2種以上が共存するものがある。

【0042】

このような金属元素又は半金属元素としては、例えばスズ（Sn）、鉛（Pb）、アルミニウム、インジウム（In）、ケイ素（Si）、亜鉛（Zn）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、ヒ素（As）、銀（Ag）、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）及びイットリウム（Y）が挙げられる。

中でも、長周期型周期表における14族の金属元素又は半金属元素が好ましく、特に好ましいのはケイ素又はスズである。ケイ素及びスズは、リチウムを吸収及び放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。

【0043】

スズの合金としては、例えばスズ以外の第2の構成元素として、ケイ素、マグネシウム（Mg）、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン（Ti）、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモン及びクロム（Cr）から成る群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。

ケイ素の合金としては、例えばケイ素以外の第2の構成元素として、スズ、マグネシウム、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモン及びクロムから成る群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。

【0044】

スズの化合物又はケイ素の化合物としては、例えば酸素（O）又は炭素（C）を含むものが挙げられ、スズまたはケイ素に加えて、上述した第2の構成元素を含んでいてもよい。

【0045】

また、セパレータ24は、例えばポリプロピレン若しくはポリエチレンなどのポリオレフィン系の合成樹脂から成る多孔質膜、又はセラミック製の不織布などの無機材料から成る多孔質膜など、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を有する絶縁性の薄膜から構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造としてもよい。特に、ポリオレフィン系の多孔質膜を含むものは、正極21と負極22との分離性に優れ、内部短絡や開回路電圧の低下をいっそう低減できるので好適である。

【0046】

次に、上述した二次電池の製造方法の一例につき説明する。

10

20

30

40

50

上記ラミネート型二次電池は、以下のようにして製造することができる。

まず、正極 21 を作製する。例えば粒子状の正極活物質を用いる場合には、正極活物質と必要に応じて導電材及び結着剤とを混合して正極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンなどの分散媒に分散させて正極合剤スラリーを作製する。

次いで、この正極合剤スラリーを正極集電体 21A に塗布し乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層 21B を形成する。

【0047】

また、負極 22 を作製する。例えば粒子状の負極活物質を用いる場合には、負極活物質と必要に応じて導電材及び結着剤とを混合して負極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンなどの分散媒に分散させて負極合剤スラリーを作製する。この後、この負極合剤スラリーを負極集電体 22A に塗布し乾燥させ、圧縮成型して負極活物質層 22B を形成する。

【0048】

次いで、正極 21 に正極端子 11 を取り付けるとともに、負極 22 に負極端子 12 を取り付けた後、セパレータ 24、正極 21、セパレータ 24 及び負極 22 を順次積層して巻回し、最外周部に保護テープ 25 を接着して巻回電極体を形成する。更に、この巻回電極体を外装部材 30 で挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とする。

【0049】

かかる後、上述した鎖状炭酸エステルと、六フッ化リン酸リチウムなどの電解質塩と、エチレンカーボネートなどの非水溶媒を含む非水電解質組成物を準備し、外装部材 30 の開口部から巻回電極体の内部に注入して、外装部材 30 の開口部を熱融着し封入する。これにより、非水電解質組成物層 23 が形成され、図 1 及び図 2 に示した二次電池が完成する。

【0050】

なお、この二次電池は次のようにして製造してもよい。

例えば、巻回電極体を作製してから非水電解質組成物を注入するのではなく、正極 21 及び負極 22 の上、又はセパレータ 24 に非水電解質組成物を塗布した後に巻回し、外装部材 30 の内部に封入するようにしてもよい。

【0051】

以上に説明した二次電池では、充電を行うと、正極活物質層 21B からリチウムイオンが放出され、非水電解質組成物層 23 を介して負極活物質層 22B に吸収される。放電を行うと、負極活物質層 22B からリチウムイオンが放出され、非水電解質組成物層 23 を介して正極活物質層 21B に吸収される。

【0052】

ここで、非水電解質組成物層 23 に含まれる非水電解質組成物は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートを含む非水溶媒を含み、導電率が向上していることから、充放電に際し、この二次電池の電池性能が大きく劣化するようなことがなく、繰り返し充放電時の放電容量維持率が向上している。

【実施例】

【0053】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

具体的には、以下の各例に記載したような操作を行い、図 1 及び図 2 に示したようなラミネート型電池を作製し、その性能を評価した。

【0054】

(実施例 1)

まず、正極活物質としてリチウム・コバルト複合酸化物 (LiCoO₂) を 94 重量部と、導電材としてグラファイトを 3 重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を 3 重量部とを均質に混合して N-メチルピロリドンを添加し正極合剤塗液を得た。

10

20

30

40

50

次いで、得られた正極合剤塗液を厚み 20 μm のアルミニウム箔上の両面に均一に塗布、乾燥して片面当たり 40 mg / cm² の正極合剤層を形成した。これを幅 50 mm、長さ 300 mm の形状に切断して正極を作成し、更に正極端子を取り付けた。

次に、負極活物質として黒鉛 97 重量部、結着剤として PVdF を 3 重量部とを均質に混合して N-メチルピロリドンを添加し負極合剤塗液を得た。次いで、得られた負極合剤塗液を負極集電体となる厚み 15 μm の銅箔上の両面に均一に塗布、乾燥して片面当たり 20 mg / cm² の負極合剤層を形成した。これを幅 50 mm、長さ 300 mm の形状に切断して負極を作成し、更に負極端子を取り付けた。

また、非水電解質組成物としては、エチレンカーボネート (EC) : プロピレンカーボネート (PC) : ジエチルカーボネート (DEC) : ビニレンカーボネート (VC) = 30 : 9 : 60 : 1 の割合 (質量比) で混合したものに六フッ化リン酸リチウムを 86 : 14 の割合で溶解して作成した。

【0055】

この正極と負極を、厚さ 20 μm の微多孔性ポリエチレンフィルムから成るセパレータを介して積層して巻き取り、アルミニウムラミネートフィルムから成る外装部材の一例である袋に入れた。この袋に、上記により調製した非水電解質組成物を 2 g 注入後、袋を熱融着してラミネート型電池を作成した。この電池の容量は 700 mAh である。

【0056】

この電池を 23 の環境下 700 mA で 4.2 V を上限として 12 時間充電し、その後 10 分休止して 700 mA で 3.0 V に達するまで放電することを 100 回繰り返した時の放電容量の変化を表 1 に示す。

このように、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートを所定割合で含有する非水溶媒を用い、所定量のビニレンカーボネートを添加した非水電解質組成物を使用することによって、100 サイクル後の充放電容量維持率が、後述するようにプロピレンカーボネートを含有していない非水溶媒を使用した比較例 1 よりも改善されていることが分かる。

【0057】

(実施例 2 ~ 31)

エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合比率、及びビニレンカーボネートの添加量を表 1 に示す割合としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を繰り返し、これら実施例 2 ~ 31 のラミネート型電池を得た。そして、上記同様に放電容量の変化を測定し、得られた結果を表 1 に示す。

表 1 から、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートを所定範囲内で含有する非水溶媒を用い、所定範囲内の量のビニレンカーボネートを添加した非水電解質組成物を使用することにより、100 サイクル後の充放電容量維持率が、後述するように各成分の含有量が所定範囲を外れた比較例よりも改善されていることが分かる。

【0058】

(実施例 32 ~ 41)

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートの混合比率、及びビニルエチレンカーボネート (VEC) の添加量を表 1 に示す割合としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を繰り返し、これら実施例 32 ~ 41 のラミネート型電池を得た。そして、上記同様に放電容量の変化を測定し、得られた結果を表 1 に示す。

表 1 から、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートを所定範囲内で含有する非水溶媒を用い、所定範囲内の量のビニルエチレンカーボネートを添加した非水電解質組成物を使用することにより、100 サイクル後の充放電容量維持率が、各成分の含有量が所定範囲を外れた比較例よりも改善されていることが分かる。

【0059】

(実施例 42 ~ 44)

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びジエチルカーボネートの混合比率

10

20

30

40

50

を所定範囲内のものとし、ビニレンカーボネート及びビニルエチレンカーボネートの添加量を表1に示す割合としたこと以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、これら実施例42～44のラミネート型電池を得た。そして、上記同様に放電容量の変化を測定し、得られた結果を表1に示す。

表1から、ビニレンカーボネートやビニルエチレンカーボネートを含まなかつたり、これらの添加量が好適範囲を超えた非水電解質組成物を使用することにより、100サイクル後の充放電容量維持率が、ビニレンカーボネートやビニルエチレンカーボネートを添加した非水電解質組成物を使用した上記各実施例よりも若干低下するものの、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びジエチルカーボネートの含有量が所定範囲を外れた比較例よりも改善されていることが分かる。10

【0060】

(比較例1～6)

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートの混合比率を表1に示すように、所定範囲を外れた割合としたこと以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、これら比較例のラミネート型電池を得た。そして、上記同様に放電容量の変化を測定し、得られた結果を表1に示す。

表1から、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合比率が所定範囲から外れた非水溶媒を使用することにより、100サイクル後の充放電容量維持率が、上記実施例1を始めとする各実施例よりも劣化することが分かる。

【0061】

20

【表1】

区分	非水溶媒			二重結合を有する環状炭酸エチル		放電容量維持率 (%)
	E C (%)	P C (%)	D E C (%)	V C (%)	V E C (%)	
実施例 1	30	9	60	1	0	94.7
実施例 2	40	9	50	1	0	93.7
実施例 3	50	9	40	1	0	94.8
実施例 4	47	2	50	1	0	93.6
実施例 5	57	2	40	1	0	93.9
実施例 6	25	9	65	1	0	94.1
実施例 7	20	9	70	1	0	93.5
実施例 8	10	9	80	1	0	93.1
実施例 9	5	9	85	1	0	92.7
実施例 10	40	19	40	1	0	94.5
実施例 11	30	19	50	1	0	95.0
実施例 12	20	19	60	1	0	95.7
実施例 13	10	19	70	1	0	92.4
実施例 14	5	19	75	1	0	92.4
実施例 15	30	29	40	1	0	94.9
実施例 16	20	29	50	1	0	96.7
実施例 17	10	29	60	1	0	94.2
実施例 18	5	29	65	1	0	93.2
実施例 19	20	39	40	1	0	94.9
実施例 20	10	39	50	1	0	92.6
実施例 21	5	39	55	1	0	92.3
実施例 22	30	9.9	60	0.1	0	94.3
実施例 23	20	9.9	70	0.1	0	92.3
実施例 24	40	19.9	40	0.1	0	93.4
実施例 25	30	29.9	40	0.1	0	93.2
実施例 26	20	39.9	40	0.1	0	93.3
実施例 27	30	8	60	2	0	94.2
実施例 28	20	8	70	2	0	93.2
実施例 29	40	18	40	2	0	94.3
実施例 30	30	28	40	2	0	95.3
実施例 31	20	38	40	2	0	94.9
実施例 32	30	9.9	60	0	0.1	94.5
実施例 33	20	9.9	70	0	0.1	93.2
実施例 34	40	19.9	40	0	0.1	94.3
実施例 35	30	29.9	40	0	0.1	94.6
実施例 36	20	39.9	40	0	0.1	94.4
実施例 37	30	8	60	0	2	95.3
実施例 38	20	8	70	0	2	94.7
実施例 39	40	18	40	0	2	94.8
実施例 40	30	28	40	0	2	94.3
実施例 41	20	38	40	0	2	95.2
実施例 42	20	10	70	0	0	85.7
実施例 43	20	7.8	70	2.2	0	86.5
実施例 44	20	7.8	70	0	2.2	87.9
比較例 1	58	0	40	1	1	66.3
比較例 2	5	0	93	1	1	56.3
比較例 3	20	40	38	1	1	79.3
比較例 4	17	41	40	1	1	76.1
比較例 5	4	40	54	1	1	52.2
比較例 6	5	41	52	1	1	53.9

(実施例 4 5 ~ 8 8)

非水電解質組成物にポリビニルホルマール 1 % を添加して膨潤させたこと以外は、表 1 に示した各実施例と同様の操作をそれぞれ繰り返し、実施例 4 5 ~ 8 8 のラミネート型電池を得た。上記同様に放電容量の変化を測定し、得られた結果を表 2 に示す。

表 2 より、ポリビニルホルマールのような高分子化合物を非水電解質組成物中に添加した場合でも、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートを所定範囲内で含有する非水溶媒を用いた非水電解質組成物を使用することによって、100 サイクル後の充放電容量維持率が、後述するように上記プロピレンカーボネートを含有していない非水溶媒を使用した比較例 7 よりも改善されていることが分かる。

【 0 0 6 3 】

10

(比較例 7 ~ 1 2)

非水電解質組成物にポリビニルホルマール 1 % を添加して膨潤させたこと以外は、表 1 に示した各比較例と同様の操作をそれぞれ繰り返し、比較例 7 ~ 1 2 のラミネート型電池を得た。上記同様に放電容量の変化を測定し、得られた結果を表 2 に示す。

表 2 より、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合比率が所定範囲から外れた非水溶媒を使用することによって、100 サイクル後の充放電容量維持率が、上記実施例 4 5 を始めとする各実施例よりも劣化することが分かる。

【 0 0 6 4 】

【表2】

区分	非水溶媒			二重結合を有する環状炭酸エチル		放電容量維持率 (%)
	E C (%)	P C (%)	D E C (%)	V C (%)	V E C (%)	
実施例45	30	9	60	1	0	95.2
実施例46	40	9	50	1	0	95.7
実施例47	50	9	40	1	0	95.8
実施例48	47	2	50	1	0	94.6
実施例49	57	2	40	1	0	94.5
実施例50	25	9	65	1	0	95.3
実施例51	20	9	70	1	0	94.4
実施例52	10	9	80	1	0	94.0
実施例53	5	9	85	1	0	92.9
実施例54	40	19	40	1	0	96.0
実施例55	30	19	50	1	0	96.5
実施例56	20	19	60	1	0	96.2
実施例57	10	19	70	1	0	93.8
実施例58	5	19	75	1	0	93.0
実施例59	30	29	40	1	0	96.5
実施例60	20	29	50	1	0	96.7
実施例61	10	29	60	1	0	94.9
実施例62	5	29	65	1	0	92.2
実施例63	20	39	40	1	0	95.7
実施例64	10	39	50	1	0	93.1
実施例65	5	39	55	1	0	92.0
実施例66	30	9.9	60	0.1	0	95.0
実施例67	20	9.9	70	0.1	0	94.2
実施例68	40	19.9	40	0.1	0	95.5
実施例69	30	29.9	40	0.1	0	96.1
実施例70	20	39.9	40	0.1	0	95.5
実施例71	30	8	60	2	0	95.5
実施例72	20	8	70	2	0	94.9
実施例73	40	18	40	2	0	95.8
実施例74	30	28	40	2	0	96.3
実施例75	20	38	40	2	0	95.7
実施例76	30	9.9	60	0	0.1	95.2
実施例77	20	9.9	70	0	0.1	94.2
実施例78	40	19.9	40	0	0.1	95.6
実施例79	30	29.9	40	0	0.1	96.5
実施例80	20	39.9	40	0	0.1	95.8
実施例81	30	8	60	0	2	95.2
実施例82	20	8	70	0	2	94.5
実施例83	40	18	40	0	2	95.8
実施例84	30	28	40	0	2	96.9
実施例85	20	38	40	0	2	96.0
実施例86	20	10	70	0	0	84.7
実施例87	20	7.8	70	2.2	0	87.8
実施例88	20	7.8	70	0	2.2	87.9
比較例7	58	0	40	1	1	76.3
比較例8	5	0	93	1	1	53.9
比較例9	20	40	38	1	1	78.7
比較例10	17	41	40	1	1	76.0
比較例11	4	40	54	1	1	53.8
比較例12	5	41	52	1	1	55.1

(実施例 8 9 ~ 1 3 2)

非水電解質組成物にポリアクリル酸エステル 1 %を添加して膨潤させたこと以外は、表 1 に示した各実施例と同様の操作をそれぞれ繰り返し、実施例 8 9 ~ 1 3 2 のラミネート型電池を得た。そして、上記同様に放電容量の変化を測定し、得られた結果を表 3 に示す。

表 3 より、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートを所定範囲内で含有する非水溶媒を用いた非水電解質組成物を使用することによって、100 サイクル後の充放電容量維持率が、後述するように上記プロピレンカーボネートを含有していない非水溶媒を使用した比較例 1 3 よりも改善されていることが分かる。

【 0 0 6 6 】

10

(比較例 1 3 ~ 1 8)

非水電解質組成物にポリアクリル酸エステル 1 %を添加して膨潤させたこと以外は、表 1 に示した各比較例と同様の操作をそれぞれ繰り返し、比較例 1 3 ~ 1 8 のラミネート型電池を得た。上記同様に放電容量の変化を測定し、得られた結果を表 3 に示す。

表 3 より、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合比率が所定範囲から外れた非水溶媒を使用することによって、100 サイクル後の充放電容量維持率が、上記実施例 8 9 を始めとする各実施例よりも劣化することが分かる。

【 0 0 6 7 】

【表3】

区分	非水溶媒			二重結合を有する環状炭酸エスル		放電容量維持率 (%)
	E C (%)	P C (%)	D E C (%)	V C (%)	V E C (%)	
実施例 89	30	9	60	1	0	94.7
実施例 90	40	9	50	1	0	94.7
実施例 91	50	9	40	1	0	94.8
実施例 92	47	2	50	1	0	94.6
実施例 93	57	2	40	1	0	94.1
実施例 94	25	9	65	1	0	94.0
実施例 95	20	9	70	1	0	93.7
実施例 96	10	9	80	1	0	93.0
実施例 97	5	9	85	1	0	92.3
実施例 98	40	19	40	1	0	95.0
実施例 99	30	19	50	1	0	95.5
実施例 100	20	19	60	1	0	95.5
実施例 101	10	19	70	1	0	93.1
実施例 102	5	19	75	1	0	92.9
実施例 103	30	29	40	1	0	96.6
実施例 104	20	29	50	1	0	96.5
実施例 105	10	29	60	1	0	93.9
実施例 106	5	29	65	1	0	93.2
実施例 107	20	39	40	1	0	94.9
実施例 108	10	39	50	1	0	94.6
実施例 109	5	39	55	1	0	91.8
実施例 110	30	9.9	60	0.1	0	94.2
実施例 111	20	9.9	70	0.1	0	93.5
実施例 112	40	19.9	40	0.1	0	94.9
実施例 113	30	29.9	40	0.1	0	96.0
実施例 114	20	39.9	40	0.1	0	94.6
実施例 115	30	8	60	2	0	94.6
実施例 116	20	8	70	2	0	93.6
実施例 117	40	18	40	2	0	95.3
実施例 118	30	28	40	2	0	96.0
実施例 119	20	38	40	2	0	95.0
実施例 120	30	9.9	60	0	0.1	94.3
実施例 121	20	9.9	70	0	0.1	93.8
実施例 122	40	19.9	40	0	0.1	95.0
実施例 123	30	29.9	40	0	0.1	96.5
実施例 124	20	39.9	40	0	0.1	94.9
実施例 125	30	8	60	0	2	94.3
実施例 126	20	8	70	0	2	93.7
実施例 127	40	18	40	0	2	95.1
実施例 128	30	28	40	0	2	96.6
実施例 129	20	38	40	0	2	95.0
実施例 130	20	10	70	0	0	85.8
実施例 131	20	7.8	70	2.2	0	87.0
実施例 132	20	7.8	70	0	2.2	87.5
比較例 13	58	0	40	1	1	73.6
比較例 14	5	0	93	1	1	58.7
比較例 15	20	40	38	1	1	74.6
比較例 16	17	41	40	1	1	73.2
比較例 17	4	40	54	1	1	53.9
比較例 18	5	41	52	1	1	63.0

(実施例 133 ~ 176)

セパレータの厚さを $10 \mu m$ とし、その両面にポリフッ化ビニリデンを $2 \mu m$ ずつ塗布したセパレータを使用し、これ以外は表 1 に示した各実施例と同様の非水電解質組成物をそれぞれ使用して、実施例 133 ~ 176 のラミネート型電池を得た。そして、上記同様に放電容量の変化を測定し、得られた結果を表 4 に示す。

表 4 より、エチレンカーボネットとプロピレンカーボネットとジエチルカーボネットを所定範囲内で含有する非水溶媒を用いた非水電解質組成物を使用することによって、100 サイクル後の充放電容量維持率が、後述するように上記プロピレンカーボネットを含有していない非水溶媒を使用した比較例 19 よりも改善されていることが分かる。

【0069】

10

(比較例 19 ~ 24)

セパレータの厚さを $10 \mu m$ とし、その両面にポリフッ化ビニリデンを $2 \mu m$ ずつ塗布したセパレータを使用し、これ以外は表 1 に示した各比較例と同様の非水電解質組成物をそれぞれ使用して、比較例 19 ~ 24 のラミネート型電池を得た。そして、上記同様に放電容量の変化を測定し、得られた結果を表 4 に示す。

表 4 から、エチレンカーボネットとプロピレンカーボネットとジエチルカーボネットの混合比率が所定範囲から外れた非水溶媒を使用することによって、100 サイクル後の充放電容量維持率が、上記実施例 133 を始めとする各実施例よりも劣化することが分かる。

【0070】

20

【表4】

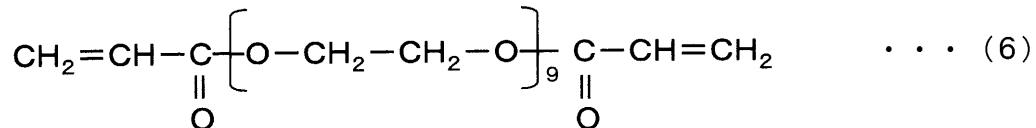
区分	非水溶媒			二重結合を有する環状炭酸エチル		放電容量維持率 (%)
	E C (%)	P C (%)	D E C (%)	V C (%)	V E C (%)	
実施例 133	30	9	60	1	0	97.4
実施例 134	40	9	50	1	0	96.6
実施例 135	50	9	40	1	0	96.8
実施例 136	47	2	50	1	0	95.6
実施例 137	57	2	40	1	0	95.2
実施例 138	25	9	65	1	0	96.0
実施例 139	20	9	70	1	0	95.3
実施例 140	10	9	80	1	0	94.9
実施例 141	5	9	85	1	0	94.4
実施例 142	40	19	40	1	0	95.9
実施例 143	30	19	50	1	0	96.8
実施例 144	20	19	60	1	0	97.4
実施例 145	10	19	70	1	0	95.0
実施例 146	5	19	75	1	0	94.2
実施例 147	30	29	40	1	0	96.7
実施例 148	20	29	50	1	0	97.5
実施例 149	10	29	60	1	0	94.8
実施例 150	5	29	65	1	0	94.2
実施例 151	20	39	40	1	0	96.5
実施例 152	10	39	50	1	0	94.3
実施例 153	5	39	55	1	0	93.7
実施例 154	30	9.9	60	0.1	0	96.9
実施例 155	20	9.9	70	0.1	0	95.1
実施例 156	40	19.9	40	0.1	0	95.4
実施例 157	30	29.9	40	0.1	0	96.0
実施例 158	20	39.9	40	0.1	0	95.8
実施例 159	30	8	60	2	0	97.0
実施例 160	20	8	70	2	0	95.5
実施例 161	40	18	40	2	0	95.8
実施例 162	30	28	40	2	0	96.5
実施例 163	20	38	40	2	0	96.2
実施例 164	30	9.9	60	0	0.1	96.8
実施例 165	20	9.9	70	0	0.1	95.8
実施例 166	40	19.9	40	0	0.1	95.8
実施例 167	30	29.9	40	0	0.1	96.3
実施例 168	20	39.9	40	0	0.1	96.2
実施例 169	30	8	60	0	2	97.2
実施例 170	20	8	70	0	2	96.1
実施例 171	40	18	40	0	2	97.0
実施例 172	30	28	40	0	2	97.0
実施例 173	20	38	40	0	2	96.7
実施例 174	20	10	70	0	0	86.6
実施例 175	20	7.8	70	2.2	0	87.2
実施例 176	20	7.8	70	0	2.2	88.6
比較例 19	58	0	40	1	1	76.3
比較例 20	5	0	93	1	1	59.0
比較例 21	20	40	38	1	1	70.3
比較例 22	17	41	40	1	1	68.8
比較例 23	4	40	54	1	1	59.3
比較例 24	5	41	52	1	1	63.9

(実施例 177 ~ 197)

非水電解質組成物に、化学式4で表されるエーテル基を有する重合性化合物であるポリエチレングリコールジアクリレート... (6)を1%添加して膨潤させたこと以外は、表1に示した実施例1~21と同様の操作をそれぞれ繰り返し、比較例177~197のラミネート型電池を得た。

【0072】

【化4】



10

【0073】

そして、上記同様に放電容量の変化を測定し、得られた結果を表5に示す。

表5から、エーテル基を有する重合性化合物を用いると、100サイクル後の充放電容量維持率が、上記実施例1~21に較べて劣化することが分かる。これは、エーテル基にリチウムイオンが配位して移動度が低下してしまうためと考えられ、上記したポリビニルホルマールやポリアクリル酸エステル、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子化合物を用いることが好ましいことが確認された。

20

【0074】

【表5】

区分	非水溶媒			二重結合を有する環状炭酸エster		放電容量維持率 (%)
	E C (%)	P C (%)	D E C (%)	V C (%)	V E C (%)	
実施例 177	30	9	60	1	0	76.3
実施例 178	40	9	50	1	0	73.9
実施例 179	50	9	40	1	0	75.5
実施例 180	47	2	50	1	0	73.4
実施例 181	57	2	40	1	0	75.2
実施例 182	25	9	65	1	0	73.1
実施例 183	20	9	70	1	0	75.9
実施例 184	10	9	80	1	0	63.6
実施例 185	5	9	85	1	0	50.9
実施例 186	40	19	40	1	0	73.8
実施例 187	30	19	50	1	0	77.3
実施例 188	20	19	60	1	0	74.8
実施例 189	10	19	70	1	0	66.3
実施例 190	5	19	75	1	0	53.7
実施例 191	30	29	40	1	0	75.7
実施例 192	20	29	50	1	0	73.5
実施例 193	10	29	60	1	0	65.7
実施例 194	5	29	65	1	0	45.7
実施例 195	20	39	40	1	0	63.5
実施例 196	10	39	50	1	0	50.3
実施例 197	5	39	55	1	0	43.8

30

40

【0075】

以上、本発明を若干の実施形態及び実施例によって説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。

例えば、上記の実施形態では、正極21及び負極22を積層して巻回した電池素子20を備える場合について説明したが、1対の正極と負極とを積層した平板状の電池素子、又

50

は複数の正極と負極とを積層した積層型の電池素子を備える場合についても、本発明を適用することができる。

また、上記の実施形態では、フィルム状の外装部材30を用いる場合について説明したが、外装部材に缶を用いたいわゆる円筒型、角型、コイン型、ボタン型などの他の形状を有する電池についても同様に本発明を適用することができる。更に、二次電池に限らず一次電池についても適用可能である。

【0076】

更に、本発明は、上述の如く、電極反応物質としてリチウムを用いる電池に関するものであるが、本発明の技術的思想は、ナトリウム(Na)若しくはカリウム(K)などの他のアルカリ金属、マグネシウム(Mg)若しくはカルシウム(Ca)などのアルカリ土類金属、又はアルミニウムなどの他の軽金属を用いる場合についても適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0077】

【図1】本発明の非水電解質二次電池の一実施形態であって、ラミネート型電池の一例を示す分解斜視図である。

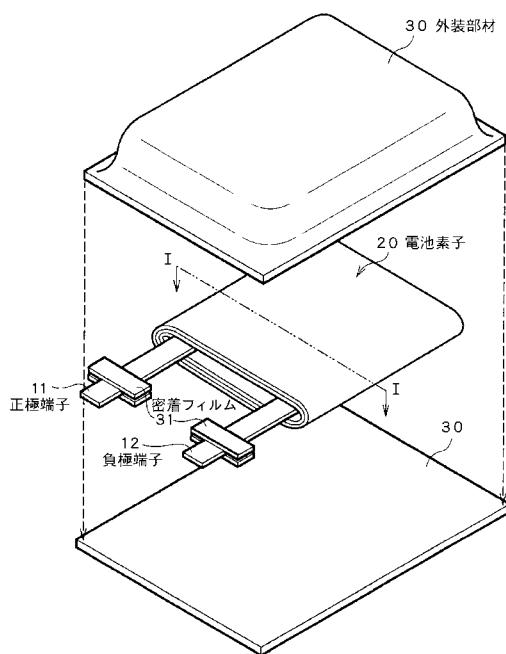
【図2】図1に示した電池素子のI-I線に沿った断面図である。

【符号の説明】

【0078】

11...正極端子、12...負極端子、20...電池素子、21...正極、21A...正極集電体、
21B...正極活性物質層、22...負極、22A...負極集電体、22B...負極活性物質層、23...
...非水電解質組成物層、24...セパレータ、25...保護テープ、30...外装部材、31...
密着フィルム

【図1】



【図2】

