

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5107118号
(P5107118)

(45) 発行日 平成24年12月26日 (2012. 12. 26)

(24) 登録日 平成24年10月12日 (2012. 10. 12)

(51) Int. Cl. F 1
 HO 1 M 10/0567 (2010. 01) HO 1 M 10/00 1 1 2
 HO 1 M 10/052 (2010. 01) HO 1 M 10/00 1 0 2

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-92544 (P2008-92544)	(73) 特許権者	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成20年3月31日 (2008. 3. 31)	(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(65) 公開番号	特開2009-245831 (P2009-245831A)	(73) 特許権者	507151526 株式会社GSユアサ 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
(43) 公開日	平成21年10月22日 (2009. 10. 22)	(74) 代理人	100078868 弁理士 河野 登夫
審査請求日	平成22年7月2日 (2010. 7. 2)	(72) 発明者	村井 哲也 京都府京都市南区吉祥院新田壱ノ段町5 三洋ジーエスソフトエナジー株式会社内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質及び該非水電解質を含む非水電解質二次電池

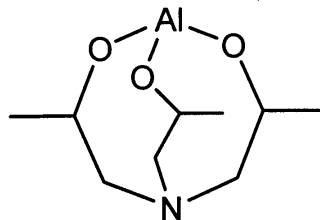
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムを吸蔵・放出する正負極を用いた非水電解質二次電池用の非水電解質において、

トリスプロパノールアミンとアルミン酸とをエステル結合した下記化 1 で表される化合物 (A) を含有することを特徴とする非水電解質。

【化 1】



【請求項 2】

総質量に対し、前記化合物 A の添加量が 0.1 質量% 以上 3 質量% 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質。

【請求項 3】

ビニレンカーボネートを含み、その添加量が総質量に対し、0.1 質量% 以上 4 質量%

以下であることを特徴とする請求項 2 記載の非水電解質。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水電解質を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質、及び該非水電解質を含み、ビデオカメラ、モバイルコンピューター、携帯電話機等の主として携帯電子機器の電源として使用される充放電可能な非水電解質二次電池に関する。

10

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池の充放電サイクル、高温保存特性、放電特性などの電池性能を向上させるために、電解液に添加剤としてアルミン酸エステルを添加することが先に提案されている。

例えば、電池中の水分や HF を不活性化することでサイクル特性および信頼性を向上させる添加剤としてアルマトラン テトラマーが提案されている（特許文献 1 参照）。

またビニレンカーボネート（以後 VC と記す）に関する特許はこれまでに多数出願されている（例えば、特許文献 2 および 3 参照）。

【特許文献 1】特開 2001 - 283921 号公報

20

【特許文献 2】特開平 08 - 96852 号公報

【特許文献 3】特開平 08 - 045545 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかし、アルマトラン テトラマーを非水電解質に添加した場合、非水電解質中でアルマトラン テトラマーが重合して非水電解質の粘度が上昇し、非水電解質を電池に注入するのが困難になるという問題があった。

また、非水電解質にビニレンカーボネートを添加した場合、充電状態の電池を高温放置した際に電池が膨れたり、また、低温での放電性能が低下するという問題があった。

30

本発明は、斯かる事情に鑑みてなされたものであり、非水電解質二次電池が高エネルギー密度化されても、初期放電容量、低温放電性能およびサイクル特性が良好で、高温放置時の電池膨れが抑制される非水電解質及びそれを用いた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

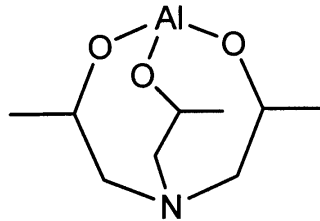
発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、下記化合物を含有する非水電解質を使用することにより、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の第 1 発明に係る非水電解質は、リチウムを吸蔵・放出する正負極を用いた非水電解質二次電池用の非水電解質において、トリイソプロパノールアミンとアルミン酸とをエステル結合した下記化 1 で表される化合物（A）を含有することを特徴とする。

40

【0005】

【化 1】



【 0 0 0 6 】

10

本発明の第 2 発明に係る非水電解質は、前記第 1 発明において、総質量に対し、前記化合物 A の添加量が 0 . 1 質量%以上 3 質量%以下であることを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

本発明の第 3 発明に係る非水電解質は、前記第 2 発明において、総質量に対して 0 . 1 質量%以上 4 質量%以下の VC をさらに含有することを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

本発明の第 4 発明に係る非水電解質二次電池は、第 1 ~ 第 3 発明のいずれかの非水電解質を含むことを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

ここで、非水電解質とは、非水溶媒に支持塩を溶解した電解液、又は固体電解質に前記電解液を含有させたものをいう。

20

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

第 1 発明においては非水電解質に前記化合物 (A) を添加しているため、この非水電解質を用いて非水電解質二次電池を作製した場合には、初期放電容量、低温放電性能およびサイクル特性が良好となる。さらに、高温放置時の電池膨れが抑制されるため、高エネルギー密度化した電池においても、電子機器への装着性の悪化を防止することができる。

このような効果が得られる詳細な理由は不明であるが、前記化合物 (A) が電極の表面に作用することで、初期の電解質の電気分解を抑制し、また電極に安定な皮膜を形成することでサイクル特性の向上や高温放置時の電池膨れが抑制されたものと考えられる。

30

【 0 0 1 1 】

第 2 発明においては、非水電解質の総質量に対し前記化合物 (A) を 0 . 1 質量%以上 3 質量%以下含有するので、この非水電解質を用いて非水二次電池を作製すると、低温放電性能がさらに良好となる。

【 0 0 1 2 】

第 3 発明においては、前記第 2 発明の前記化合物 (A) に加え、非水電解質の総質量に対して 0 . 1 質量%以上 4 質量%以下の VC をさらに含有するので、この VC を含む非水電解質を用いて非水二次電池を作製した場合には、前記化合物 (A) を含むが VC を含まない非水電解質を使用した時よりも、サイクル特性がさらに良好となり、かつ高温放置時の電池膨れがさらに抑制される。

40

【 0 0 1 3 】

第 4 発明においては、前記第 1 ~ 第 3 発明のいずれかの非水電解質を含むので、初期放電容量、低温放電性能およびサイクル特性が良好であり、特に高温放置時の電池膨れが抑制され、使用電子機器への装着性の悪化を防止できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明をその実施の形態を示す図面に基づいて具体的に説明する。

本発明の非水電解質二次電池 (以下、電池と称す) は、正極、負極、セパレータ及び非水電解質とを有する。

【 0 0 1 5 】

50

(1) 非水電解質

本発明に係る非水電解質は、前記化1で表されるトリイソプロパノールアミンとアルミン酸とをエステル結合した化合物(A)を含有する。

【0016】

一般に市販のトリプロパノールアミンは、メチル基の位置が異なる構造異性体が混合物として含まれているので、トリプロパノールアミンとアルミン酸の脱水縮合で合成した場合、前記化合物(A)は、メチル基の位置が異なる構造異性体の混合物が含まれる。

【0017】

化合物(A)の非水電解質中の含有量は、0.1質量%以上3質量%以下であるのが好ましい。さらには0.2質量%以上2質量%以下であるのが好ましい。

添加量が、5質量%を超える場合、非水電解質への溶解性が悪くなったり、低温放電性能が低下する傾向がある。

添加量が、0.01質量%未満である場合、本発明の効果が奏されないおそれがある。

【0018】

本発明に係る非水電解質は、VCを含有することが好ましい。

従来、VCを非水電解質に含有させることにより、特に負極における電解質の安定性が高まり充放電サイクル特性は良好になるという知見が得られていたが、電池を高温で放置した時の電池の膨れが大きいという問題点があった。

しかしながら、VCと本発明に係る化合物(A)を併用することにより、前記VCの問題点である高温放置時の電池の膨れが抑制される。そして、前記化合物(A)を含むがVCを含まない非水電解質を用いた場合に比べ、サイクル特性および低温放電性能に優れた非水電解質電池を得ることができる。

【0019】

VCの含有量は、非水電解質の総量に対して、0.1質量%以上4質量%であるのが好ましい。

【0020】

本発明の非水電解質に用いられる非水溶媒としては、少なくとも、環状の非プロトン性溶媒及び/又は鎖状の非プロトン性溶媒を含むことが好ましい。

環状の非プロトン性溶媒としては、エチレンカーボネート等の環状カーボネート、ブチロラクトン等の環状エステル、スルホラン等の環状スルホン、ジオキソラン等の環状エーテルが例示される。

鎖状の非プロトン性溶媒としては、ジメチルカーボネート等の鎖状カーボネート、プロピオン酸メチル等の鎖状カルボン酸エステル、ジメトキシエタン等の鎖状エーテルが例示される。

【0021】

特に電池の負荷特性、及び低温特性の向上を意図する場合には、非水溶媒を環状の非プロトン性溶媒と鎖状の非プロトン性溶媒との混合物にすることが好ましい。さらに、電解質の電気化学的安定性を重視する場合には、環状の非プロトン性溶媒として環状カーボネートを、鎖状の非プロトン性溶媒として鎖状カーボネートを用いることが好ましい。

環状カーボネートの例として具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、トランス-2,3-ブチレンカーボネート、シス-2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、トランス-2,3-ペンチレンカーボネート、シス-2,3-ペン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、フルオロエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロエチレンカーボネート等が挙げられる。

これらのうち、誘電率が高いエチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートが好ましい。負極活物質に黒鉛を使用する場合、エチレンカーボネートを使用するのがさらに好ましい。また、これらの環状カーボネートは2種以上混合して使用してもよい。

【0022】

鎖状カーボネートとして、具体的には、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネ

10

20

30

40

50

ート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネート等が挙げられる。これらのうち、粘度が低い、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートが好ましい。これらの鎖状カーボネートは2種以上混合して使用してもよい。

【0023】

環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合割合は、環状カーボネート：鎖状カーボネート(体積比)が、好ましくは5：95～70：30であり、特に好ましくは10：90～60：40である。このような比率にすることにより、電解質の粘度上昇を抑制し、電解質の解離度を高めることができるので、電池の充放電特性に寄与する電解質の伝導度を高めることができる。

10

【0024】

本発明に係る非水電解質においては、本発明の目的を妨げない範囲で、非水溶媒中に、上記以外の他の化合物を含んでもよく、他の化合物として具体的にはジメチルホルムアミド等のアミド類、メチル-N,N-ジメチルカーバメート等の鎖状カーバメート類、N-メチルピロリドン等の環状アミド類、N,N-ジメチルイミダゾリジノン等の環状ウレア類、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリオクチル、ホウ酸トリ(トリメチルシリル)等のホウ酸エステル類、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリ(トリメチルシリル)、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル類、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル等のエチレングリコール誘導体、ピフェニル、フルオロピフェニル、o-ターフェニル、トルエン、エチルベンゼン、フルオロベンゼン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素等、及び無水マレイン酸、ノルボルネンジカルボン酸無水物などの炭素炭素不飽和結合を有するカルボン酸無水物、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1,3-プロパ-1-エンスルトン、1-メチル-1,3-プロパ-1-エンスルトン、2-メチル-1,3-プロパ-1-エンスルトン、3-メチル-1,3-プロパ-1-エンスルトン、2-メチル-1,3-プロパ-1-エンスルトン、3-メチル-1,3-プロパ-1-エンスルトン、3-メチル-1,3-プロパ-1-エンスルトン、2-メチル-1,3-プロパ-1-エンスルトン、3-メチル-1,3-プロパ-1-エンスルトン、 $\text{LiPF}_n(\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)})_{(6-n)}$ (n=1~5、k=1~8の整数)、 $\text{LiBF}_n(\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)})_{(6-n)}$ (n=1~3、k=1~8の整数)、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_2)_2$ (リチウムビスオキサリルボレート)、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_2)$ (リチウムジフルオロモノオキサリルボレート)、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{O}_2)$ (リチウムトリフルオロオキサリルフォスフェート)などのリチウム塩が挙げられる。本発明の非水電解質に使用される電解質としては、通常の水電解質として使用されるものであれば、いずれも使用することができる。

20

30

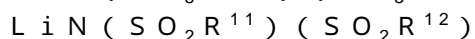
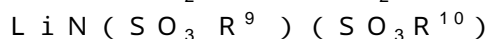
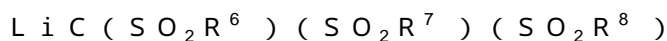
【0025】

本発明の非水電解質に使用される電解質としては、通常の水電解質として使用されているものであれば、いずれも使用することができる。

電解質の具体例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$ (k=1~8の整数)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)})_2$ (k=1~8の整数)、 $\text{LiPF}_n(\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)})_{(6-n)}$ (n=1~5、k=1~8の整数)、 $\text{LiBF}_n(\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)})_{(6-n)}$ (n=1~3、k=1~8の整数)、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_2)_2$ (リチウムビスオキサリルボレート)、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_2)$ (リチウムジフルオロモノオキサリルボレート)、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{O}_2)$ (リチウムトリフルオロオキサリルフォスフェート)などのリチウム塩が挙げられる。本発明の非水電解質に使用される電解質としては、通常の水電解質として使用されるものであれば、いずれも使用することができる。

40

また、電解質には次の一般式で示されるリチウム塩も使用することができる。



(式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{12}$ は、互いに同一であっても異なっていてもよく、炭素数1~8のパー

50

フルオロアルキル基である)。

これらのリチウム塩は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。また添加剤として使用することもできる。

これらのうち、特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)})_2$ ($k = 1 \sim 8$ の整数)が好ましい。

【0026】

以上の電解質は、好ましくは0.1~3モル/リットル、より好ましくは0.5~2モル/リットルの濃度で非水電解質中に含有させる。

【0027】

(2) 正極

本発明の電池に用いられる正極活物質としては、リチウムを吸蔵・放出可能な化合物である、組成式 Li_xMO_2 、 $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ (但し、Mは遷移金属から選ばれる一種又は複数種、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$)で表される複合酸化物、トンネル構造及び層状構造の金属カルコゲン化合物又は金属酸化物を用いることができる。その具体例としては、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 MnO_2 、 FeO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 等が挙げられる。

また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。

さらに、無機化合物及び有機化合物を問わず、上記各種の活物質を混合して用いてもよい。

粒状の正極活物質を用いる場合には、正極は、例えば、正極活物質粒子と導電助剤と結着剤とからなる合剤をアルミニウム等の金属集電体上に形成することで作製される。

【0028】

(3) 負極

本発明の負極活物質には、金属リチウム、リチウム合金、リチウムの吸蔵放出が可能な炭素材料等、一般に知られているものすべてを使用することができる。この負極活物質としては、Al、Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムとの合金、 LiFe_2O_3 、 WO_2 、 MoO_2 、SiO、CuO等の金属酸化物、グラファイト、カーボン等の炭素質材料、 Li_3N 等の窒化リチウム、若しくは金属リチウム、又はこれらの混合物を用いることができる。

【0029】

(4) セパレータ

本発明のセパレータとしては、織布、不織布、合成樹脂微多孔膜等を用いることができ、合成樹脂微多孔膜を好適に用いることができる。中でもポリエチレン及びポリプロピレン製の微多孔膜、又はこれらを複合した微多孔膜等のポリオレフィン系微多孔膜が、厚み、膜強度、膜抵抗等の面で好適に用いられる。

また、高分子固体電解質等の固体電解質を用いることで、セパレータを兼ねさせることもできる。

さらに、合成樹脂微多孔膜と高分子固体電解質等とを組み合わせ使用してもよい。この場合、高分子固体電解質として有孔性高分子固体電解質膜を用い、高分子固体電解質にさらに電解液を含有させることにしてもよい。

【0030】

本発明の電池の形状は特に限定されるものではなく、角形、長円筒形、コイン形、ボタン形、シート形、円筒型電池等の様々な形状の非水電解質二次電池に適用することが可能であるが、角形、長円筒形、コイン形、ボタン形、シート形等、電池ケースが変形しやすい電池において、効果が良好に発現される。

【実施例】

【0031】

以下、本発明を好適な実施例を用いて説明するが、本発明は、本実施例により、何ら限定されるものではなく、その主旨を変更しない範囲において、適宜変更して実施することができる。

10

20

30

40

50

【0032】

(実施例1)

図1は、本発明に係る非水電解質二次電池を示す断面図である。図1において、1は角型の非水電解質二次電池(以下、電池という)、2は電極群、3は負極、4は正極、5はセパレータ、6は電池ケース、7は電池蓋、8は安全弁、9は負極端子、10は負極リードである。電極群2は、負極3と正極4とをセパレータ5を介して扁平状に巻回して得られる。電極群2及び電解質は電池ケース6に収納され、電池ケース6の開口部は、安全弁8が設けられた電池蓋7をレーザー溶接することで密閉される。負極端子9は負極リード10を介して負極3と接続され、正極4は電池ケース6内面と接続されている。

【0033】

正極4は、以下のようにして作製した。

正極活物質としての LiCoO_2 90質量%と、導電助剤としてのアセチレンブラック5質量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)5質量%とを混合して正極合剤とし、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散させることによりペーストを得た。このペーストを厚み20 μm のアルミニウム集電体に均一に塗布して乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成型することにより正極4を得た。

【0034】

負極3は次のようにして作製した。

活物質としての黒鉛97質量%と、結着剤としてのカルボキシメチルセルロース1.5質量%及びスチレンブタジエンゴム1.5質量%とを混合し、蒸留水を適宜加えて分散させ、スラリーを調製した。このスラリーを厚み15 μm の銅集電体に均一に塗布、乾燥させ、100℃で5時間乾燥させた後、結着剤及び活物質からなる負極活物質層の密度が1.40 g/cm^3 になるように、ロールプレスで圧縮成形することにより負極3を得た。

【0035】

セパレータとしては、厚み20 μm の微多孔性ポリエチレンフィルムを用いた。電解質としては、エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とジエチルカーボネート(DEC)との体積比30:40:30の混合溶媒に、 LiPF_6 を1.1 mol/L 溶解させ、さらに非水電解質の総質量に対し、化合物(A)として前記化1で表されるトリプロパノールアミンアルミン酸エステル(TPAL)を0.01質量%添加したものをを用いた。なお、電池の設計容量は800 mAh である。

【0036】

(実施例2)

非水電解質の総質量に対してTPALを0.1質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例3)

非水電解質の総質量に対してTPALを0.2質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例4)

非水電解質の総質量に対してTPALを0.5質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例5)

非水電解質の総質量に対してTPALを1質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例6)

非水電解質の総質量に対してTPALを2質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例7)

非水電解質の総質量に対してTPALを3質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例8)

10

20

30

40

50

非水電解質の総質量に対してTPALを4質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0037】

(実施例9)

非水電解質の総質量に対してTPALを0.1質量%とVCを0.1質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例10)

非水電解質の総質量に対してTPALを0.5質量%とVCを0.1質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例11)

非水電解質の総質量に対してTPALを3質量%とVCを0.1質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例12)

非水電解質の総質量に対してTPALを0.5質量%とVCを1質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0038】

(実施例13)

非水電解質の総質量に対してTPALを0.1質量%とVCを2質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例14)

非水電解質の総質量に対してTPALを0.5質量%とVCを2質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例15)

非水電解質の総質量に対してTPALを1質量%とVCを2質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例16)

非水電解質の総質量に対してTPALを3質量%とVCを2質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例17)

非水電解質の総質量に対してTPALを4質量%とVCを2質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例18)

非水電解質の総質量に対してTPALを0.1質量%とVCを4質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例19)

非水電解質の総質量に対してTPALを0.5質量%とVCを4質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例20)

非水電解質の総質量に対してTPALを2質量%とVCを4質量%添加し、それ以外は

【0039】

(実施例21)

非水電解質の総質量に対してTPALを0.1質量%とVCを5質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例22)

非水電解質の総質量に対してTPALを0.5質量%とVCを5質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例23)

非水電解質の総質量に対してTPALを2質量%とVCを5質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(実施例24)

10

20

30

40

50

非水電解質の総質量に対してTPALを0.5質量%とVCを7質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0040】

(比較例1)

非水電解質にTPALを添加せず、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(比較例2)

非水電解質にTPALを添加せず、非水電解質の総質量に対してVCを0.1質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(比較例3)

非水電解質にTPALを添加せず、非水電解質の総質量に対してVCを1質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

10

(比較例4)

非水電解質にTPALを添加せず、非水電解質の総質量に対してVCを2質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(比較例5)

非水電解質にTPALを添加せず、非水電解質の総質量に対してVCを4質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

(比較例6)

非水電解質にTPALを添加せず、非水電解質の総質量に対してVCを5質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

20

(比較例7)

非水電解質にTPALを添加せず、非水電解質の総質量に対してVCを7質量%添加し、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0041】

[初期容量および初期電池厚み確認試験]

上述した各実施例及び各比較例の電池に対して、初期容量(mAh)及び初期電池厚み(mm)を測定した。各実施例及び各比較例の電池を夫々5セルずつ作製し、各電池につき、800mAhの電流で4.2Vまで3時間定電流定電圧充電を行い、その後800mAhの電流で3Vまで放電を行い、放電容量(初期容量)と電池厚み(初期電池厚み)を測定し、5セルの平均値を求めた。

30

【0042】

[高温放置電池厚み増加確認試験]

初期容量確認後の電池を、電流800mAhで4.2Vまで3時間定電流定電圧充電した後、85℃の恒温槽中で50時間放置した後、電池の厚み(mm)を確認した。初期電池厚みからの厚み増加量を高温放置厚み増加(mm)とした。

【0043】

[低温放電性能確認試験]

初期容量確認後の電池を、25℃の恒温槽の環境下で電流800mAで4.2Vまで3時間定電流定電圧充電し、その後-10℃で3Vまで放電を行い、放電容量を確認した。同じ電池で、充電、放電ともに25℃での恒温槽の環境下を行った以外は同様にして放電容量を確認し、夫々の電池での-10℃と25℃の放電容量の比(-10℃放電容量/25℃放電容量)を低温放電性能として表した。

40

【0044】

[25℃充放電サイクル試験]

25℃充放電サイクル試験は、以下に示す条件で行った。初期容量確認試験後の電池を、25℃の恒温槽中で、初期容量の測定と同一の条件の充放電サイクルを500サイクル繰り返した後、初期容量に対する500サイクル目の容量保持率(=500サイクル目の放電容量÷初期容量×100)を求めた。

【0045】

実施例1~24及び比較例1~7の電池の初期容量確認試験、高温放置厚み増加確認試

50

驗、低温放電性能確認試験、25 充放電サイクル試験の結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 6 】

【表 1】

表 1

	化合物(A) 量(wt%)	VC量 (wt%)	1C電池容 量(mAh)	高温放置厚 み増加(mm)	25°Cサイクル 保持率(%)	低温放電性能 (-10/25°C)(%)
実施例 1	0.01	0	790	0.98	48	53
実施例 2	0.1	0	802	0.74	55	65
実施例 3	0.2	0	805	0.68	63	71
実施例 4	0.5	0	809	0.58	71	74
実施例 5	1	0	810	0.54	76	70
実施例 6	2	0	807	0.54	78	64
実施例 7	3	0	807	0.52	77	59
実施例 8	4	0	806	0.51	78	45
実施例 9	0.1	0.1	803	0.71	75	63
実施例 10	0.5	0.1	805	0.49	83	73
実施例 11	3	0.1	805	0.40	86	60
実施例 12	0.5	1	807	0.42	90	72
実施例 13	0.1	2	801	0.61	85	61
実施例 14	0.5	2	809	0.47	90	72
実施例 15	1	2	808	0.41	92	76
実施例 16	3	2	807	0.39	91	65
実施例 17	4	2	806	0.39	92	52
実施例 18	0.1	4	808	0.48	90	69
実施例 19	0.5	4	810	0.44	92	77
実施例 20	2	4	809	0.42	88	67
実施例 21	0.1	5	807	1.44	76	65
実施例 22	0.5	5	807	0.96	83	69
実施例 23	2	5	809	0.80	85	60
実施例 24	0.5	7	785	1.46	87	43
比較例 1	0	0	780	1.46	15	20
比較例 2	0	0.1	787	1.49	40	30
比較例 3	0	1	797	1.52	77	35
比較例 4	0	2	802	1.83	80	42
比較例 5	0	4	801	1.88	82	20
比較例 6	0	5	800	1.99	79	10
比較例 7	0	7	780	2.28	40	5

【 0 0 4 7 】

表 1 の実施例 1 ~ 2 4、比較例 1 ~ 7 の結果が示すように、非水電解質に化合物 (A) (T P A L) を添加することにより、初期 1 C 放電容量および低温放電性能の向上、並びに高温放置電池の厚み増加抑制に効果が見られた。これは T P A L が電極の表面に作用し

10

20

30

40

50

安定な保護膜が表面上に形成されることで、非水電解質の電気分解を抑制したからであると考えられる。特に低温放電性能の向上は、電極表面上に形成される前記保護膜のリチウムイオンの移動抵抗が低いためであると考えられる。

化合物(A)の添加量は、高温放置電池の厚み増加抑制効果の知見などから0.1質量%以上が好ましく、0.2%以上がさらに好ましい。また、添加量が3質量%を超えると低温放電性能は低下する傾向にあることから、3質量%以下が好ましく、2質量%以下が特に好ましい。

以上の表1の結果から、化合物(A)の添加量は、電解質の総質量に対して0.1質量%以上3質量%以下が好ましい。さらには0.2質量%以上2質量%以下であるのが特に好ましい。

10

【0048】

そして実施例1~8、実施例9~24の結果が示すように、TPALにさらにVCを添加すると、VCを添加した電解液でも、高温放置時の厚み増加は少なくなり、特に、VCの添加量が0.1質量%以上4質量%以下では、TPAL単独の時よりも高温放置時の厚み増加は少なくなった。理由は明らかではないがTPAL単独で使用する場合よりも、TPALとVCを混合して使用する場合は、正極あるいは負極上に形成される皮膜がさらに安定であり、高温放置中での正極及び/又は負極でのガス発生の抑制がなされているものと考えられる。

以上の表1の結果から、非水電解質にTPALを0.1質量%以上2質量%以下含有し、かつVCの添加量は、0.1質量%以上4質量%以下であることが特に好ましい。

20

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】本発明に係る非水電解質二次電池を示す断面図である。

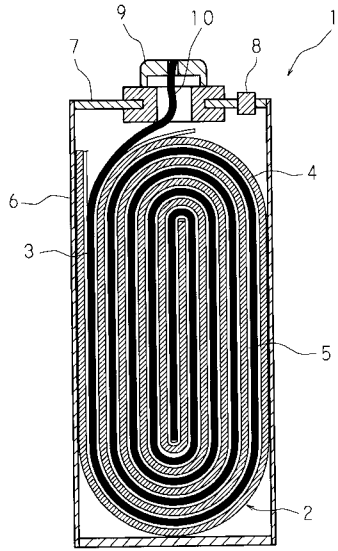
【符号の説明】

【0050】

- 1 非水電解質二次電池
- 2 電極群
- 3 負極
- 4 正極
- 5 セパレータ
- 6 電池ケース
- 7 電池蓋
- 8 安全弁
- 9 負極端子
- 10 負極リード

30

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 檜原 昭男
東京都港区東新橋1丁目5番2号 三井化学株式会社内
- (72)発明者 林 剛史
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
- (72)発明者 野木 栄信
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

審査官 松嶋 秀忠

- (56)参考文献 特開2001-283921(JP,A)
特開2006-076943(JP,A)
特開2009-245830(JP,A)
特開平11-007977(JP,A)
特開2001-143747(JP,A)
国際公開第2006/132339(WO,A1)
特開2008-251259(JP,A)
特開2003-132946(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0567
H01M 10/052