

(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2010-262905

(P2010-262905A)

(43) 公開日 平成22年11月18日(2010.11.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4	5 H O 1 1
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3	
HO 1 M 2/02 (2006.01)	HO 1 M 2/02 K	
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 0	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-114789 (P2009-114789)
 (22) 出願日 平成21年5月11日 (2009.5.11)

(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
 (74) 代理人 100082762
 弁理士 杉浦 正知
 (72) 発明者 川島 敦道
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
 式会社内
 (72) 発明者 内田 有治
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
 式会社内
 Fターム(参考) 5H011 AAI7 CC10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【課題】初回充電時の膨れを抑制できると共に、繰り返し充放電時の放電容量維持率がより改善できる非水電解液電池を提供すること。

【解決手段】正極および負極と共に非水電解液を備えた非水電解液電池であって、前記非水電解液が、炭素数が13～20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルと、炭素数5または6の鎖状カーボネートと、ハロゲン化環状炭酸エステルを含有する非水電解液電池。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極および負極と共に非水電解液を備えた非水電解液電池であって、前記非水電解液が、炭素数が 13 ~ 20 の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルと、炭素数 5 または 6 の鎖状カーボネートと、ハロゲン化環状炭酸エステルを含有する非水電解液電池。

【請求項 2】

前記ハロゲン化環状炭酸エステルの非水電解液における濃度が 0.5 ~ 2 質量%である請求項 1 に記載の非水電解液電池。

【請求項 3】

前記非水電解液が、ホウ素含有リチウム塩をさらに含有する請求項 1 に記載の非水電解液電池。

【請求項 4】

前記非水電解液により膨潤する高分子化合物を含む請求項 1 に記載の非水電解液電池。

【請求項 5】

前記高分子化合物がポリフッ化ビニリデンである請求項 4 に記載の非水電解液電池。

【請求項 6】

前記正極および負極と非水電解液がラミネートフィルムからなる外装部材内に收容されてなる請求項 1 に記載の非水電解液電池。

【請求項 7】

炭素数が 13 ~ 20 の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルと、炭素数 5 または 6 の鎖状カーボネートと、ハロゲン化環状炭酸エステルを含有する非水電解液組成物。

【請求項 8】

前記ハロゲン化環状炭酸エステルの非水電解液における濃度が 0.5 ~ 2 質量%である請求項 7 に記載の非水電解液組成物。

【請求項 9】

前記非水電解液が、ホウ素含有リチウム塩をさらに含有する請求項 7 に記載の非水電解液組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温保存時の電池膨張を抑制しつつ、優れた充放電効率を維持する非水電解液組成物およびそれを用いる非水電解液電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、カメラ一体型 VTR、デジタルスチルカメラ、携帯電話、携帯情報端末、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、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。また、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、外装が薄く軽量なため活物質の量を増加させることができ、エネルギー密度が大きい。ラミネート電池に於いては、電解液をポリマーに膨潤させるとラミネート電池の変形を抑制する事ができるため、ラミネートポリマー電池も広く使用されている。

【0004】

ところが電池の高容量化に伴い、電池活物質の隙間が小さくなってきたため、電解液を電極に十分に含浸させるのが困難となってきた。電解液が電極に含浸していないと電池性

10

20

30

40

50

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問題があった。特に、高温保存時の膨れ抑制のために炭素数5または6の鎖状カーボネートを電解液溶媒に使用すると、電解液の粘度が大きくなり、電極に含浸しにくくなっていた。

これに対し、炭素数が13～20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルを添加する事により、繰り返し充放電時の放電容量維持率が向上する事が報告されている(特許文献1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2007-207482号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、炭素数が13～20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルを添加するのみでは、効果は不十分であった。

本発明は、かかる問題点を鑑みてなされたものであり、初回充電時の膨れを抑制できると共に、繰り返し充放電時の放電容量維持率がより改善できる非水電解液組成物およびそれを用いた非水電解液電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

20

本発明では、炭素数が13～20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルと共にハロゲン化環状炭酸エステルを組み合わせる事により、初回充電時の膨れを抑制できると共に、繰り返し充放電時の放電容量維持率がより改善できる事を見出した。

【0008】

すなわち本発明は下記の非水電解液電池及び非水電解液組成物を提供する。

[1] 正極および負極と共に非水電解液を備えた非水電解液電池であって、

前記非水電解液が、炭素数が13～20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルと、炭素数5または6の鎖状カーボネートと、ハロゲン化環状炭酸エステルを含有する非水電解液電池。

[2] 炭素数が13～20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルと、炭素数5または6の鎖状カーボネートと、ハロゲン化環状炭酸エステルを含有する非水電解液組成物。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、初回充電時の膨れを抑制できると共に、繰り返し充放電時の放電容量維持率がより改善できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の一実施の形態に係る非水電解液二次電池の構成を表す分解斜視図である。

【図2】図1に示した巻回電極体のI-I線に沿った構成を表す断面図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0011】

図1は、本発明の一実施の形態に係るラミネート型非水電解液二次電池の構成を模式的に表したものである。この二次電池は、いわゆるラミネートフィルム型といわれるものであり、正極リード21および負極リード22が取り付けられた巻回電極体20をフィルム状の外装部材30の内部に収容したものである。

【0012】

正極リード21および負極リード22は、それぞれ、外装部材30の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。正極リード21および負極リード22は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルおよびステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成され

50

ており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

【0013】

外装部材30は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形のアルミ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巻回電極体20とが対向するように配設されており、各外縁部が融着または接着剤により互いに密着されている。外装部材30と正極リード21および負極リード22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、正極リード21および負極リード22に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンおよび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ている。

10

【0014】

なお、外装部材30は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有する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または金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

【0015】

図2は、図1に示した巻回電極体20のI-I線に沿った断面構造を表すものである。巻回電極体20は、正極23と負極24とをセパレータ25および電解質層26を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ27により保護されている。

【0016】

(活物質層)

正極23は、正極集電体23Aの両面に正極活物質層23Bが設けられた構造を有している。負極24は、負極集電体24Aの両面に負極活物質層24Bが設けられた構造を有しており、負極活物質層24Bと正極活物質層23Bとが対向するように配置されている。本発明の非水電解液二次電池において、正極活物質層23Bは塗布、乾燥して片面当たり $14 \sim 30 \text{ mg/cm}^2$ とすることが好ましく、負極活物質層24Bは塗布、乾燥して片面当たり $7 \sim 15 \text{ mg/cm}^2$ とすることが好ましい。

20

【0017】

前記正極活物質層23Bおよび負極活物質層24Bの片面あたりの厚さはそれぞれ $40 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $80 \mu\text{m}$ 以下である。より好ましくは $40 \mu\text{m}$ 以上 $60 \mu\text{m}$ 以下の範囲である。活物質層の厚さを $40 \mu\text{m}$ 以上とすることで、電池の高容量化を図ることができる。また、 $80 \mu\text{m}$ 以下とすることで充放電を繰り返した時の放電容量維持率を大きくできる。

30

【0018】

(正極)

正極集電体23Aは、例えば、アルミニウム、ニッケルおよびステンレスなどの金属材料により構成されている。正極活物質層24Bは、例えば、正極活物質として、リチウムを吸蔵および放出可能な正極材料のいずれか1種または複数種を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電剤およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいてもよい。

【0019】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、およびこれらの固溶体 $[\text{Li}(\text{NiCo}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2]$ (x, y および z の値は $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, x + y + z = 1$ である。)およびマンガンスピネル $(\text{LiMn}_2\text{O}_4)$ およびその固溶体 $[\text{Li}(\text{Mn}_{2-v}\text{Ni}_v)\text{O}_4]$ (v の値は $v < 2$ である。)などのリチウム複合酸化物、並びにリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) などのオリビン構造を有するリン酸化合物が好ましい。高いエネルギー密度を得ることができるからである。

40

【0020】

また、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、酸化チタン、酸化バナジウムおよび二酸化マンガンなどの酸化物、二硫化鉄、二硫化チタンおよび硫化モリブデンなどの二硫化物、硫黄、並びにポリアニリンおよびポリチオフェンなど

50

の導電性高分子も挙げられる。

【0021】

(負極)

負極24は、例えば、対向する一对の面を有する負極集電体24Aの両面に負極活物質層24Bが設けられた構造を有している。負極集電体24Aは、例えば、銅、ニッケルおよびステンレスなどの金属材料により構成されている。

【0022】

負極活物質層24Bは、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか1種または複数種を含んでいる。なお、この二次電池では、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の充電容量が、正極23の充電容量よりも大きくなっており、充電の途中において負極24にリチウム金属が析出しないようになっている。

10

【0023】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維および活性炭などの炭素材料が挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスおよび石油コークスなどがある。有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂やフラン樹脂等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い、一部には難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素に分類されるものもある。

20

【0024】

また、高分子材料としては、例えば、ポリアセチレンおよびポリピロールなどがある。これら炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。また、難黒鉛化性炭素は、優れた特性が得られるので好ましい。さらにまた、充放電電位が低いもの、具体的には充放電電位がリチウム金属に近いものが、電池の高エネルギー密度化を容易に実現することができるので好ましい。

【0025】

また、負極材料としては、上記に示した炭素材料の他に、ケイ素、スズ、およびそれらの化合物、マグネシウム、アルミニウム、並びにゲルマニウム等、リチウムと合金を作る元素を含む材料を用いてもよい。更にチタンのようにリチウムと複合酸化物を形成する元素を含む材料も考えられる。

30

【0026】

(セパレータ)

セパレータ25は、正極23と負極24とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ25は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンおよびポリエチレンなどよりなる合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多硬質膜により構成されており、これらの複数種の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。セパレータ25には、例えば液状の電解質である非水電解液が含浸されている。

40

【0027】

(非水電解液)

本発明の非水電解液組成物は、炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルと、炭素数5または6の鎖状カーボネートと、ハロゲン化環状炭酸エステルを含有する。このことにより、初回充電時の膨れを抑制できると共に、繰り返し充放電時の放電容量維持率を向上できると考えられる。

【0028】

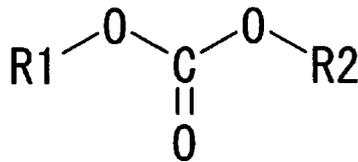
炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルとしては、下記式(A)の化合物が好ましい。炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルは、電極

50

上に保護膜を形成し、溶媒の分解を抑制する結果、膨れを抑制できると考えられる。

【0029】

【化1】



(A)

10

【0030】

R1: $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1-m}\text{F}_m$ (1 ≤ n ≤ 20, 0 ≤ m ≤ 2n)

R2: $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1-m}\text{F}_m$ (1 ≤ n ≤ 20, 0 ≤ m ≤ 2n)

R1において、炭素数としては13~20であることを要するが、13~14が好ましい。R1が13未満では、浸透性が不足し、20を超えると、非水溶媒への溶解度が減少する。同様に、R2の炭素数としては、1~20であることを要するが、1~14が好ましく、5~14が更に好ましい。R2が20を超えると、非水溶媒への溶解度が低下する。なお、R1とR2の炭素数は、互いに同一である方が、製造の観点から好ましい。

【0031】

炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルの具体例としては、ジトリデシルカーボネート[(C₁₃H₂₇O)₂C=O]、ジテトラデシルカーボネート[(C₁₄H₂₉O)₂C=O]、ジエイコシルカーボネート[(C₂₀H₄₁O)₂C=O]、メチルテトラデシルカーボネート[(CH₃)(C₁₄H₂₉O)C=O]、メチルトリデシルカーボネートなどが挙げられる。なかでも、浸透性の観点からジテトラデシルカーボネートが好ましい。なおこれらは1種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。

20

【0032】

非水電解液における炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルの含有量は、0.1~1.0質量%が好ましく、0.1~0.5質量%がより好ましい。この範囲内とすることで、より高い効果が得られるからである。

30

【0033】

炭素数5または6の鎖状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、ブチルメチルカーボネート(BMC)、エチルプロピルカーボネートなどが挙げられる。なかでも、低反応性と低粘度の観点からジエチルカーボネートが好ましい。なおこれらは単独で用いても、複数を組み合わせて用いてもよい。

【0034】

非水電解液における炭素数5または6の鎖状カーボネートの含有量は、10~70質量%が好ましく、20~60質量%がより好ましい。この範囲内とすることで、より高い効果が得られるからである。

40

【0035】

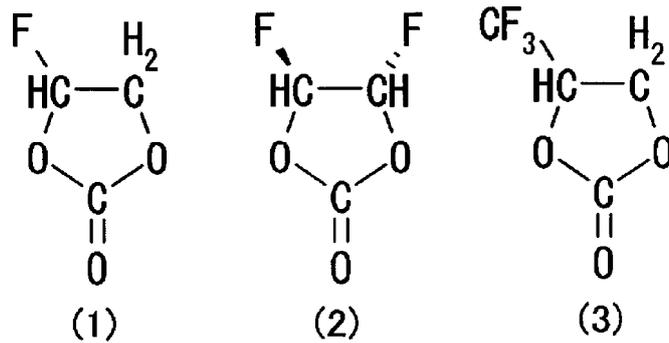
ハロゲン化環状炭酸エステルとしては、フッ素化環状カーボネートと塩素化環状カーボネートが好適に挙げられる。

フッ素化環状カーボネートとして、例えば、式(1)に示す4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン(フルオロエチレンカーボネート)(FEC)、式(2)に示すtrans-4,5-ジフルオロ-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン(ジフルオロエチレンカーボネート)(DFEC)、式(3)に示すトリフルオロプロピレンカーボネート等が挙げられる。なかでも、サイクル特性の観点からフルオロエチレンカーボネートが好ましい。なおこれらは1種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。

50

【 0 0 3 6 】

【 化 2 】



10

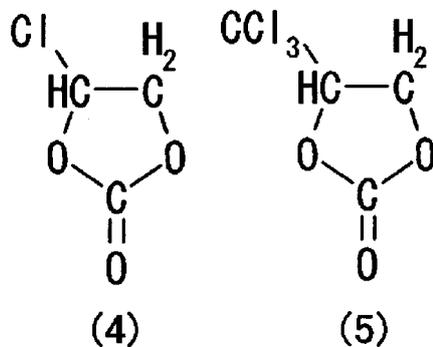
【 0 0 3 7 】

また、塩素化環状カーボネートとして、例えば、式(4)に示す4-クロロ-1,3-ジオキサラン-2-オン(クロロエチレンカーボネート)(ClEC)、式(5)に示すトリクロロプロピレンカーボネート等が挙げられる。なかでも、高反応性の観点からクロロエチレンカーボネートが好ましい。なおこれらは1種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。

【 0 0 3 8 】

20

【 化 3 】



30

【 0 0 3 9 】

非水電解液におけるハロゲン化環状カーボネートの含有量は、0.5~2質量%が好ましく、0.7~1.5質量%がより好ましい。この範囲内とすることで、より高い効果が得られるからである。

【 0 0 4 0 】

本発明における非水電解液はさらに、ホウ素含有リチウム塩を含有することが好ましい。これにより、サイクル特性が向上するからである。

ホウ素含有リチウム塩としては、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、オキサラトジフルオロホウ酸リチウム(LiFOB)、ビス[オキサラト-O,O']ホウ酸リチウム[LiB(C₂O₄)₂]などが挙げられる。なかでも、高温保存時の膨れ抑制の観点から四フッ化ホウ酸リチウムが好ましい。なおこれらは1種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい

40

【 0 0 4 1 】

非水電解液におけるホウ素含有リチウム塩の含有量は、0.05~1.0質量%が好ましく、0.1~0.5質量%がより好ましい。この範囲内とすることで、より高い効果が得られるからである。

【 0 0 4 2 】

本発明の非水電解液はさらに、溶媒と、溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。非

50

水電解液に用いる溶媒は、比誘電率が30以上の高誘電率溶媒であることが好ましい。これによりリチウムイオンの数を増加させることができるからである。非水電解液における高誘電率溶媒の含有量は、15～50質量%の範囲内とすることが好ましい。この範囲内とすることにより、より高い充放電効率を得られるからである。

【0043】

高誘電率溶媒としては、例えば、ビニレンカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートおよびビニルエチレンカーボネートなどの環状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトンおよび γ -バレロラクトンなどのラクトン、N-メチル-2-ピロリドンなどのラクタム、N-メチル-2-オキサゾリジノンなどの環式カルバミン酸エステル並びにテトラメチレンスルホンなどのスルホン化合物が挙げられる。特に環状炭酸エステルが好ましく、エチレンカーボネート、炭素-炭素二重結合を有するビニレンカーボネートがより好ましい。また、上記高誘電率溶媒は、1種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。

10

【0044】

非水電解液に用いる溶媒は、上記高誘電率溶媒に、粘度が1mPa・s以下の低粘度溶媒を混合して用いることが好ましい。これにより高いイオン伝導性を得ることができるからである。高誘電率溶媒に対する低粘度溶媒の比率(質量比)は、高誘電率溶媒：低粘度溶媒=2：8～5：5の範囲内とすることが好ましい。この範囲内とすることにより高い効果が得られるからである。

【0045】

低粘度溶媒としては、例えば、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およびトリメチル酢酸エチルなどの鎖状カルボン酸エステル、N,N-ジメチルアセトアミドなどの鎖状アミド、N,N-ジエチルカルバミン酸メチルおよびN,N-ジエチルカルバミン酸エチルなどの鎖状カルバミン酸エステル、ならびに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および1,3-ジオキソランなどのエーテルが挙げられる。これらの低粘度溶媒は1種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。

20

【0046】

電解質塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、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)および四塩化アルミニウム酸リチウム(LiAlCl₄)などの無機リチウム塩、並びにトリフルオロメタンスルホン酸リチウム(CF₃SO₃Li)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド[(CF₃SO₂)₂NLi]、リチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホン)イミド[(C₂F₅SO₂)₂NLi]およびリチウムトリス(トリフルオロメタンスルホン)メチド[(CF₃SO₂)₃CLi]などのパーフルオロアルカンスルホン酸誘導体のリチウム塩が挙げられる。電解質塩は1種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。非水電解液中における電解質塩の含有量は、6～25質量%であることが好ましい。

30

【0047】

(高分子化合物)

本発明の電池は、非水電解液により膨潤して非水電解液を保持する保持体となる高分子化合物を含むことにより、ゲル状としてもよい。非水電解液により膨潤する高分子化合物を含むことにより高いイオン伝導率を得ることができ、優れた充放電効率を得られると共に、電池の漏液を防止することができるからである。非水電解液に高分子化合物を添加して用いる場合、非水電解液における高分子化合物の含有量は、0.1質量%以上2質量%以下の範囲内とすることが好ましい。また、セパレータの両面にポリフッ化ビニリデン等の高分子化合物を塗布して用いる場合は、非水電解液と高分子化合物の質量比を50：1～10：1の範囲内とすることが好ましい。この範囲内とすることにより、より高い充放電効率を得られるからである。

40

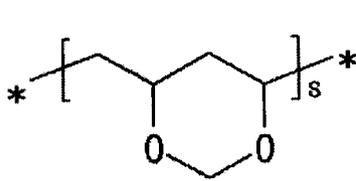
50

【0048】

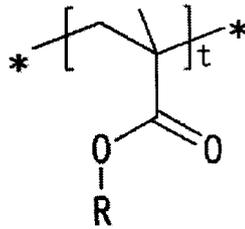
前記高分子化合物としては、例えば、ポリビニルホルマール〔式(6)〕、ポリエチレンオキサイド並びにポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレート〔式(7)〕などのエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物、およびポリフッ化ビニリデン〔式(8)〕、並びにフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ化ビニリデンの重合体が挙げられる。高分子化合物は1種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。特に、高温保存時の膨潤防止効果の観点からは、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系高分子化合物を用いることが望ましい。

【0049】

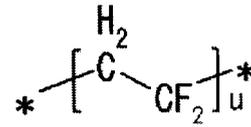
【化4】



(6)



(7)



(8)

10

20

【0050】

前記式(6)~(8)において、s、t、uはそれぞれ100~10000の整数であり、Rは $C_xH_{2x+1}O_y$ (xは1~8の整数、yは0~4の整数、yはx-1以下)で示される。

【0051】

(製造方法)

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0052】

正極は、例えば次の方法で作製できる。まず、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーとする。続いて、この正極合剤スラリーを正極集電体23Aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極活物質層23Bを形成し、正極23を作製する。この際、正極活物質層23Bの厚さは40 μ m以上となるようにする。

30

【0053】

また、負極は、例えば次の方法で作製できる。まず、構成元素としてケイ素およびスズのうちの少なくとも一方を含む負極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して負極合剤を調製したのち、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーとする。次いで、この負極合剤スラリーを負極集電体24Aに塗布し乾燥させ、圧縮成型することにより、上述した負極活物質よりなる負極活物質粒子を含有する負極活物質層24Bを形成し、負極24を得る。この際、負極活物質層24Bの厚さは40 μ m以上となるようにする。

40

【0054】

つぎに、正極23および負極24のそれぞれに、非水電解液と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させて電解質層26を形成する。次いで、正極集電体23Aに正極リード21を取り付けると共に、負極集電体24Aに負極リード22を取り付ける。続いて、電解質層26が形成された正極23と負極24とをセパレータ25を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ27を接着して巻回電極体20を形成する。そののち、例えば、外装部

50

材 30 の間に巻回電極体 20 を挟み込み、外装部材 30 の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード 21 および負極リード 22 と外装部材 30 との間には密着フィルム 31 を挿入する。これにより、図 1、2 に示した二次電池が完成する。

【0055】

また、この二次電池は、次のようにして作製してもよい。まず、上述したようにして正極 23 および負極 24 を作製し、正極 23 および負極 24 に正極リード 21 および負極リード 22 を取り付けたのち、正極 23 と負極 24 とをセパレータ 25 を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ 27 を接着して、巻回電極体 20 の前駆体である巻回体を形成する。次いで、この巻回体を外装部材 30 に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材 30 の内部に収納する。続いて、非水電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、必要に応じて重合開始剤または重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材 30 の内部に注入したのち、外装部材 30 の開口部を熱融着して密封する。そののち、必要に応じて熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状の電解質層 26 を形成し、図 1、2 に示した二次電池を組み立てる。

10

【0056】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 23 からリチウムイオンが放出され、非水電解液を介して負極 24 に吸蔵される。一方、放電を行うと、例えば、負極 24 からリチウムイオンが放出され、非水電解液を介して正極 24 に吸蔵される。

20

【0057】

以上、実施の形態を挙げて本発明を説明したが、本発明は実施の形態に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、上記実施の形態およびでは、電解質として非水電解液を用いる場合について説明し、更に、非水電解液を高分子化合物に保持させたゲル状電解質を用いる場合についても説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスおよびイオン性結晶などのイオン伝導性無機化合物と非水電解液とを混合したもの、他の無機化合物と非水電解液とを混合したもの、並びにこれらの無機化合物とゲル状電解質とを混合したものが挙げられる。

【0058】

また、上記実施の形態では、電極反応物質としてリチウムを用いる電池について説明したが、ナトリウム (Na) およびカリウム (K) などの他のアルカリ金属、マグネシウムおよびカルシウム (Ca) などのアルカリ土類金属、並びに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、本発明を適用することができる。

30

【0059】

更に、上記実施の形態では、負極の容量が、リチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池、または、負極活物質にリチウム金属を用い、負極の容量が、リチウムの析出および溶解による容量成分により表されるいわゆるリチウム金属二次電池について説明したが、本発明は、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の充電容量を正極の充電容量よりも小さくすることにより、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表されるようにした二次電池についても同様に適用することができる。

40

【0060】

更にまた、上記実施の形態では、ラミネート型の二次電池を具体的に挙げて説明したが、本発明は上記形状に限定されない事は言うまでもない。すなわち、筒型電池、角型電池、等にも適用可能である。また、本発明は、二次電池に限らず、一次電池などの他の電池についても同様に適用することができる。

【実施例】

【0061】

50

< 実施例 1 - 1 >

先ず、正極活物質としてリチウム・コバルト複合酸化物 (LiCoO_2) 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 - メチルピロリドンに添加し正極合剤塗液を得た。次に、得られた正極合剤塗液を、厚み $20 \mu\text{m}$ 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 $40 \text{mg}/\text{cm}^2$ の正極合剤層を形成した。これを幅 30mm 、長さ 250mm の形状に切断して正極を作成した。

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 - メチルピロリドンに添加し負極合剤塗液を得た。次に、得られた負極合剤塗液を、負極集電体となる厚み $15 \mu\text{m}$ の銅箔上の両面に均一に塗布、乾燥して片面当たり $20 \text{mg}/\text{cm}^2$ の負極合剤層を形成した。これを幅 30mm 、長さ 250mm の形状に切断して負極を作成した。電解液はエチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート : ジエチルカーボネート : 六フッ化リン酸リチウム : フルオロエチレンカーボネート : ジテトラデシルカーボネート = 33 : 17 : 34 : 14 . 5 : 1 : 0 . 5 の割合 (重量比) で混合した。

この正極と負極を、厚さ $12 \mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレンフィルムからな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なる袋に入れた。この袋に電解液を 2 g 注液後、袋を熱融着してラミネート型電池を作製した。この電池の容量は 800mAh であった。

【0062】

< 評価 >

初回充電時の膨張率 :

作成した電池を 23 環境下 800mA で 4.2V を上限として 3 時間充電した時の電池厚みの変化を初回充電時の膨張率として表 1 に示す。なお、膨張率は、充電前の電池厚みを分母とし、充電時に増加した厚みを分子として算出した値である。

300 サイクル後の放電容量維持率 :

作成した電池を 23 環境下 800mA で 4.2V を上限として 3 時間充電しその後 10 分休止して 800mA で 3.0V に達するまで放電する事を繰り返した時の放電容量の変化を表 1 に示す。

90 4 時間保存時の膨張率 :

作成した電池を 23 環境下 800mA で 4.2V を上限として 3 時間充電した後、90 で 4 時間保存した時の電池の厚みの変化を 90 4 時間保存時の膨張率として表 1 に示す。なお、膨張率は、保存前の電池厚みを分母とし、保存時に増加した厚みを分子として算出した値である。

【0063】

< 実施例 1 - 2、1 - 3 >

電解液中のジテトラデシルカーボネートの濃度を表 1 とし、その分ジエチルカーボネートを増減量した以外は実施例 1 - 1 と同様にラミネート型電池を作成した。

【0064】

< 実施例 1 - 4 ~ 1 - 6 >

炭素数が 13 ~ 20 の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルを表 1 の化合物とした以外は実施例 1 - 1 と同様にラミネート型電池を作成した。

【0065】

< 実施例 1 - 7、1 - 8 >

ハロゲン化環状炭酸エステルを表 1 の化合物とした以外は実施例 1 - 1 と同様にラミネート型電池を作成した。

【0066】

< 実施例 1 - 9 >

表 1 のホウ素含有リチウム塩を添加し、その分、六フッ化リン酸リチウムを減量した以外は実施例 1 - 1 と同様にラミネート型電池を作成した。

【0067】

<実施例1-10>

フルオロエチレンカーボネートの濃度を0.4質量%とし、その分エチレンカーボネートを増量した以外は実施例1-9と同様にラミネート型電池を作成した。

【0068】

<実施例1-11、1-12>

フルオロエチレンカーボネートを表1の濃度とし、その分、エチレンカーボネートを減量した以外は実施例1-9と同様にラミネート型電池を作成した。

【0069】

<実施例1-13>

フルオロエチレンカーボネートの濃度を2.5質量%とし、その分エチレンカーボネートを減量した以外は実施例1-9と同様にラミネート型電池を作成した。

【0070】

<実施例1-14、1-15>

表1のホウ素含有リチウム塩を添加し、その分、六フッ化リン酸リチウムを減量した以外は実施例1-1と同様にラミネート型電池を作成した。

【0071】

<実施例1-16、1-17>

ジエチルカーボネートの代わりに表1の炭素数が5または6の鎖状炭酸エステルを溶媒に使用した以外は実施例1-9と同様にラミネート型電池を作成した。

【0072】

<比較例1-1>

炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルを添加せず、その分ジエチルカーボネートを増量した以外は実施例1-1と同様にラミネート型電池を作成した。

【0073】

<比較例1-2>

炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルを添加せず、その代わりに炭素数が12の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルとしてジドデシルカーボネートを添加した以外は実施例1-1と同様にラミネート型電池を作成した。

【0074】

<比較例1-3>

炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルを添加せず、その代わりに炭素数が21の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルとしてジヘニコシルカーボネートを添加した以外は実施例1-1と同様にラミネート型電池を作成した。

【0075】

<比較例1-4>

ハロゲン化環状炭酸エステルを添加せず、その分エチレンカーボネートを増量した以外は実施例1-1と同様にラミネート型電池を作成した。

【0076】

<比較例1-5>

ハロゲン化環状炭酸エステルの代わりにビニレンカーボネートを添加した以外は実施例1-1と同様にラミネート型電池を作成した。

【0077】

<比較例1-6>

ジエチルカーボネートを使用せず、その代わりにエチルメチルカーボネートを増量した以外は実施例1-9と同様にラミネート型電池を作成した。

【0078】

<比較例1-7>

ジエチルカーボネートを使用せず、その代わりにジプロピルカーボネートを増量した以外は実施例1-9と同様にラミネート型電池を作成した。

10

20

30

40

50

【0079】

実施例1-2~1-17、および比較例1-1~1-7について、実施例1-1と同様に初回充電時の膨張率、300サイクル後の放電容量維持率を測定した。実施例1-9~1-13、1-16、1-17および比較例1-6、1-7について、実施例1-1と同様に90℃4時間保存時の膨張率を測定した。結果を表1に示す。

【0080】

【表1】

表1 高分子化合物:なし

	炭素数が13-20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステル		炭素数が5または6の鎖状炭酸エステル		ハロゲン化環状炭酸エステル		ホウ素含有Li塩		初回充電時の膨張率	300サイクルの放電容量維持率	90℃4時間保存時の膨張率
	種類	濃度(質量%)	種類	濃度(質量%)	種類	濃度(質量%)	種類	濃度(質量%)			
実施例1-1	C14-C14	0.5	DEC	34	FEC	1	-	0	8.4	82.3	18.0
実施例1-2	C14-C14	0.1	DEC	34	FEC	1	-	0	8.5	81.3	-
実施例1-3	C14-C14	1	DEC	34	FEC	1	-	0	8.5	81.5	-
実施例1-4	C13-C13	0.5	DEC	34	FEC	1	-	0	8.4	82.2	-
実施例1-5	C20-C20	0.5	DEC	34	FEC	1	-	0	8.5	81.4	-
実施例1-6	C1-C14	0.5	DEC	34	FEC	1	-	0	8.4	82.0	-
実施例1-7	C14-C14	0.5	DEC	34	DFEC	1	-	0	8.5	82.1	-
実施例1-8	C14-C14	0.5	DEC	34	FEC	0.8	-	0	8.4	81.8	-
実施例1-9	C14-C14	0.5	DEC	34	CEC	0.2	LiBF ₄	0.2	8.3	87.4	13.5
実施例1-10	C14-C14	0.5	DEC	34	FEC	1	LiBF ₄	0.2	10.7	86.8	11.6
実施例1-11	C14-C14	0.5	DEC	34	FEC	0.4	LiBF ₄	0.2	9.2	87.1	12.2
実施例1-12	C14-C14	0.5	DEC	34	FEC	0.5	LiBF ₄	0.2	7.7	87.5	20.3
実施例1-13	C14-C14	0.5	DEC	34	FEC	2	LiBF ₄	0.2	7.5	87.2	27.0
実施例1-14	C14-C14	0.5	DEC	34	FEC	2.5	LiBF ₄	0.2	7.6	83.6	-
実施例1-15	C14-C14	0.5	DEC	34	FEC	1	LiFOB	0.2	7.5	82.7	-
実施例1-16	C14-C14	0.5	MPC	34	FEC	1	LiBOB	0.2	8.5	87.6	20.0
実施例1-17	C14-C14	0.5	BMC	34	FEC	1	LiBF ₄	0.2	8.5	81.1	16.8
比較例1-1	-	0	DEC	34	FEC	1	-	0	8.6	81.0	-
比較例1-2	C12-C12	0.5	DEC	34	FEC	1	-	0	8.6	81.0	-
比較例1-3	C21-C21	0.5	DEC	34	FEC	1	-	0	8.6	80.8	-
比較例1-4	C14-C14	0.5	DEC	34	-	0	-	0	21.6	75.2	-
比較例1-5	C14-C14	0.5	DEC	34	VC	1	-	0	10.8	81.9	-
比較例1-6	C14-C14	0.5	-	0	FEC	1	LiBF ₄	0.2	8.6	86.1	30.2
比較例1-7	C14-C14	0.5	DPC	34	FEC	1	LiBF ₄	0.2	8.6	79.8	9.9

C14-C14: ジテトラデシルカーボネート
 C13-C13: ジトリデシルカーボネート
 C20-C20: ジエイロシルカーボネート
 C1-C14: メチルテトラデシルカーボネート
 C12-C12: ジドデシルカーボネート
 C21-C21: ジヘニコシルカーボネート
 DEC: ジエチルカーボネート
 MPC: メチルプロピルカーボネート
 BMC: ブチルメチルカーボネート
 DPC: ジプロピルカーボネート
 FEC: フルオロエチレンカーボネート
 DFEC: ジフルオロエチレンカーボネート
 CEC: クロロエチレンカーボネート
 VC: ビニレンカーボネート
 LiFOB: オキサラトジフルオロホウ酸リチウム
 LiBOB: ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム

【0081】

実施例1-1~1-8の結果より、このように炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルとハロゲン化環状炭酸エステルを使用する事で、初回充電時の膨張率

と、300サイクル後の放電容量維持率は比較例1-1より改善されている事が分かる。

実施例1-9の結果より、炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルと、ハロゲン化環状炭酸エステルと、ホウ素含有リチウム塩を使用する事で、初回充電時の電池厚みの増加と、300サイクル後の放電容量維持率と、90 保存時の膨れは、実施例1-1、比較例1-1より改善されている事が分かる。また、炭素数5または6の鎖状炭酸エステルを溶媒として使用する事で、比較例1-6より90 保存時の膨れを抑制している事が分かる。

実施例1-10~1-13の結果より、炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルと、ハロゲン化環状炭酸エステルと、ホウ素含有リチウム塩を使用する事で、300サイクル後の放電容量維持率は実施例1-1、比較例1-1より改善されている事が分かる。また、初回充電時の膨張率または90 保存時の膨張率が改善されていることが分かる。

10

実施例1-14、1-15の結果より、炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルと、ハロゲン化環状炭酸エステルと、ホウ素含有リチウム塩を使用する事で、初回充電時の電池厚みの増加と、300サイクル後の放電容量維持率は実施例1-1、比較例1-1より改善されている事が分かる。

実施例1-16、1-17の結果より、炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルと、ハロゲン化環状炭酸エステルと、ホウ素含有リチウム塩と、炭素数5または6の鎖状炭酸エステルを溶媒として使用する事で、比較例1-6より90 保存時の膨れを抑制している事が分かる。

20

比較例1-1~1-3の結果より、炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルを添加しないと、初回充電時の電池厚みの増加と、300サイクル後の放電容量維持率は実施例1-1~1-15より劣っている事が分かる。

比較例1-4の結果より、ハロゲン化環状炭酸エステルを添加しないと、初回充電時の電池厚みの増加と、300サイクル後の放電容量維持率は実施例1-1~1-15より劣っている事が分かる。

比較例1-5の結果より、ハロゲン化環状炭酸エステルの代わりにビニレンカーボネートを添加すると、初回充電時の電池厚みの増加と、300サイクル後の放電容量維持率は比較例1-4より改善するものの、実施例1-1~1-15より劣っている事が分かる。

比較例1-6の結果より、炭素数5または6の鎖状炭酸エステルを溶媒として使用しないと、90 保存時の膨れは実施例1-9、1-16、1-17より大きくなる事が分かる。

30

比較例1-7の結果より、炭素数7の鎖状炭酸エステルを溶媒として使用すると、300サイクル後の放電容量維持率は実施例1-9、1-16、1-17より劣っている事が分かる。

【0082】

<実施例2-1>

セパレータの厚さを8 μm とし、その両面にポリフッ化ビニリデンを2 μm ずつ塗布したセパレータを使用した以外は実施例1-1と同様にラミネート型電池を作成した。

【0083】

<実施例2-2、2-3>

電解液中のジेटラデシルカーボネートの濃度を表2とし、その分ジエチルカーボネートを増減量した以外は実施例2-1と同様にラミネート型電池を作成した。

【0084】

<実施例2-4~2-6>

炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルを表2の化合物とした以外は実施例2-1と同様にラミネート型電池を作成した。

【0085】

<実施例2-7、2-8>

ハロゲン化環状炭酸エステルを表2の化合物とした以外は実施例2-1と同様にラミネ

50

ート型電池を作成した。

【0086】

<実施例2-9>

表2のホウ素含有リチウム塩を添加し、その分、六フッ化リン酸リチウムを減量した以外は実施例2-1と同様にラミネート型電池を作成した。

【0087】

<実施例2-10>

フルオロエチレンカーボネートの濃度を0.4質量%とし、その分エチレンカーボネートを増量した以外は実施例2-9と同様にラミネート型電池を作成した。

【0088】

<実施例2-11、2-12>

フルオロエチレンカーボネートを表2の濃度とし、その分、エチレンカーボネートを減量した以外は実施例2-9と同様にラミネート型電池を作成した。

【0089】

<実施例2-13>

フルオロエチレンカーボネートの濃度を2.5質量%とし、その分エチレンカーボネートを減量した以外は実施例2-9と同様にラミネート型電池を作成した。

【0090】

<実施例2-14、2-15>

表2のホウ素含有リチウム塩を添加し、その分、六フッ化リン酸リチウムを減量した以外は実施例2-1と同様にラミネート型電池を作成した。

【0091】

<実施例2-16、2-17>

ジエチルカーボネートの代わりに表2の炭素数が5または6の鎖状炭酸エステルを溶媒に使用した以外は実施例2-9と同様にラミネート型電池を作成した。

【0092】

<比較例2-1>

炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルを添加せず、その分ジエチルカーボネートを増量した以外は実施例2-1と同様にラミネート型電池を作成した。

【0093】

<比較例2-2>

炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルを添加せず、その代わりに炭素数が12の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルとしてジドデシルカーボネートを添加した以外は実施例2-1と同様にラミネート型電池を作成した。

【0094】

<比較例2-3>

炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルを添加せず、その代わりに炭素数が21の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルとしてジヘニコシルカーボネートを添加した以外は実施例2-1と同様にラミネート型電池を作成した。

【0095】

<比較例2-4>

ハロゲン化環状炭酸エステルを添加せず、その分エチレンカーボネートを増量した以外は実施例2-1と同様にラミネート型電池を作成した。

【0096】

<比較例2-5>

ハロゲン化環状炭酸エステルの代わりにビニレンカーボネートを添加した以外は実施例2-1と同様にラミネート型電池を作成した。

【0097】

<比較例2-6>

ジエチルカーボネートを使用せず、その代わりにエチルメチルカーボネートを増量した

10

20

30

40

50

以外は実施例 2 - 9 と同様にラミネート型電池を作成した。

【 0 0 9 8 】

< 比較例 2 - 7 >

ジエチルカーボネートを使用せず、その代わりにジプロピルカーボネートを増量した以外は実施例 2 - 9 と同様にラミネート型電池を作成した。

【 0 0 9 9 】

実施例 2 - 1 ~ 2 - 1 7、および比較例 2 - 1 ~ 2 - 7 について、実施例 1 - 1 と同様に初回充電時の膨張率、300 サイクル後の放電容量維持率を測定した。実施例 2 - 1、2 - 9 ~ 2 - 1 3、2 - 1 6、2 - 1 7 および比較例 2 - 6、2 - 7 について、実施例 1 - 1 と同様に 90 4 時間保存時の膨張率を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 0 】

【表 2】

実施例	炭素数が13-20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステル		炭素数が5または6の鎖状炭酸エステル		ハロゲン化環状炭酸エステル		ホウ素含有Li塩		初回充電時の膨張率	300サイクル後の放電容量維持率	90°C4時間保存時の膨張率
	種類	濃度(質量%)	種類	濃度(質量%)	種類	濃度(質量%)	種類	濃度(質量%)			
実施例2-1	C14-C14	0.5	DEC	34	FEC	1	-	0	7.6	81.1	12.0
実施例2-2	C14-C14	0.1	DEC	34	FEC	1	-	0	7.7	80.1	-
実施例2-3	C14-C14	1	DEC	34	FEC	1	-	0	7.7	80.3	-
実施例2-4	C13-C13	0.5	DEC	34	FEC	1	-	0	7.6	81.0	-
実施例2-5	C20-C20	0.5	DEC	34	FEC	1	-	0	7.7	80.2	-
実施例2-6	C1-C14	0.5	DEC	34	FEC	1	-	0	7.6	80.8	-
実施例2-7	C14-C14	0.5	DEC	34	DFEC	1	-	0	7.7	80.9	-
実施例2-8	C14-C14	0.5	DEC	34	FEC	0.8	-	0	7.6	80.6	-
実施例2-9	C14-C14	0.5	DEC	34	CEC	0.2	-	0	7.5	86.1	9.0
実施例2-10	C14-C14	0.5	DEC	34	FEC	1	LiBF ₄	0.2	7.5	86.1	9.0
実施例2-11	C14-C14	0.5	DEC	34	FEC	0.4	LiBF ₄	0.2	9.6	85.5	7.7
実施例2-12	C14-C14	0.5	DEC	34	FEC	0.5	LiBF ₄	0.2	8.3	85.8	8.1
実施例2-13	C14-C14	0.5	DEC	34	FEC	2	LiBF ₄	0.2	6.9	86.2	13.5
実施例2-14	C14-C14	0.5	DEC	34	FEC	2.5	LiBF ₄	0.2	6.8	85.9	18.0
実施例2-15	C14-C14	0.5	DEC	34	FEC	1	LiFOB	0.2	6.8	82.4	-
実施例2-16	C14-C14	0.5	MPC	34	FEC	1	LiBOB	0.2	6.8	81.5	-
実施例2-17	C14-C14	0.5	BMC	34	FEC	1	LiBF ₄	0.2	7.7	86.3	13.3
比較例2-1	-	0	DEC	34	FEC	1	LiBF ₄	0.2	7.7	79.9	11.2
比較例2-2	C12-C12	0.5	DEC	34	FEC	1	-	0	7.7	79.8	-
比較例2-3	C21-C21	0.5	DEC	34	FEC	1	-	0	7.7	79.8	-
比較例2-4	C14-C14	0.5	DEC	34	-	0	-	0	19.4	74.1	-
比較例2-5	C14-C14	0.5	DEC	34	VC	1	-	0	9.7	80.7	-
比較例2-6	C14-C14	0.5	-	0	FEC	1	LiBF ₄	0.2	7.7	84.8	20.1
比較例2-7	C14-C14	0.5	DPC	34	FEC	1	LiBF ₄	0.2	7.7	78.6	6.6

DEC: ジエチルカーボネート
MPC: メチルプロピルカーボネート
BMC: ブチルメチルカーボネート
DPC: ジプロピルカーボネート
FEC: フルオロエチレンカーボネート
DFEC: ジフルオロエチレンカーボネート
C14-C14: ジテトラデシルカーボネート
C13-C13: ジトリデシルカーボネート
C20-C20: ジエイコシルカーボネート
C1-C14: メチルテトラデシルカーボネート
C12-C12: ジドデシルカーボネート
C21-C21: ジヘニコシルカーボネート
CEC: クロロエチレンカーボネート
VC: ビニレンカーボネート
LiFOB: オキサラトジフルオロホルボ酸リチウム
LiBOB: ビス(オキサラト)ホルボ酸リチウム

10
20
30
40

【0101】

実施例2-1~2-8の結果より、このように炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルとハロゲン化環状炭酸エステルを使用する事で、初回充電時の膨張率と、300サイクル後の放電容量維持率は比較例2-1より改善されている事が分かる。

実施例2-9の結果より、炭素数が13~20の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルと、ハロゲン化環状炭酸エステルと、ホウ素含有リチウム塩を使用する事で、初回充電時の電池厚みの増加と、300サイクル後の放電容量維持率と、90度保存時の膨れは、実施例2-1、比較例2-1より改善されている事が分かる。また、炭素数5または6の鎖状炭酸エステルを溶媒として使用する事で、比較例2-6より90度保存時の膨れを抑制

50

している事が分かる。

実施例 2 - 1 0 ~ 2 - 1 3 の結果より、炭素数が 1 3 ~ 2 0 の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルと、ハロゲン化環状炭酸エステルと、ホウ素含有リチウム塩を使用する事で、3 0 0 サイクル後の放電容量維持率は実施例 2 - 1、比較例 2 - 1 より改善されている事が分かる。また、初回充電時の膨張率または 9 0 保存時の膨張率が改善されている事が分かる。

実施例 2 - 1 4、2 - 1 5 の結果より、炭素数が 1 3 ~ 2 0 の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルと、ハロゲン化環状炭酸エステルと、ホウ素含有リチウム塩を使用する事で、初回充電時の電池厚みの増加と、3 0 0 サイクル後の放電容量維持率は実施例 2 - 1、比較例 2 - 1 より改善されている事が分かる。

10

実施例 2 - 1 6、2 - 1 7 の結果より、炭素数が 1 3 ~ 2 0 の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルと、ハロゲン化環状炭酸エステルと、ホウ素含有リチウム塩と、炭素数 5 または 6 の鎖状炭酸エステルを溶媒として使用する事で、比較例 2 - 6 より 9 0 保存時の膨れを抑制している事が分かる。

比較例 2 - 1 ~ 2 - 3 の結果より、炭素数が 1 3 ~ 2 0 の炭化水素基を有する鎖状炭酸エステルを添加しないと、初回充電時の電池厚みの増加と、3 0 0 サイクル後の放電容量維持率は実施例 2 - 1 ~ 2 - 1 5 より劣っている事が分かる。

比較例 2 - 4 の結果より、ハロゲン化環状炭酸エステルを添加しないと、初回充電時の電池厚みの増加と、3 0 0 サイクル後の放電容量維持率は実施例 2 - 1 ~ 2 - 1 5 より劣っている事が分かる。

20

比較例 2 - 5 の結果より、ハロゲン化環状炭酸エステルの代わりにビニレンカーボネートを添加すると、初回充電時の電池厚みの増加と、3 0 0 サイクル後の放電容量維持率は比較例 2 - 4 より改善するものの、実施例 2 - 1 ~ 2 - 1 5 より劣っている事が分かる。

比較例 2 - 6 の結果より、炭素数 5 または 6 の鎖状炭酸エステルを溶媒として使用しないと、9 0 保存時の膨れは実施例 2 - 9、2 - 1 6、2 - 1 7 より大きくなる事が分かる。

比較例 2 - 7 の結果より、炭素数 7 の鎖状炭酸エステルを溶媒として使用すると、3 0 0 サイクル後の放電容量維持率は実施例 2 - 9、2 - 1 6、2 - 1 7 より劣っている事が分かる。

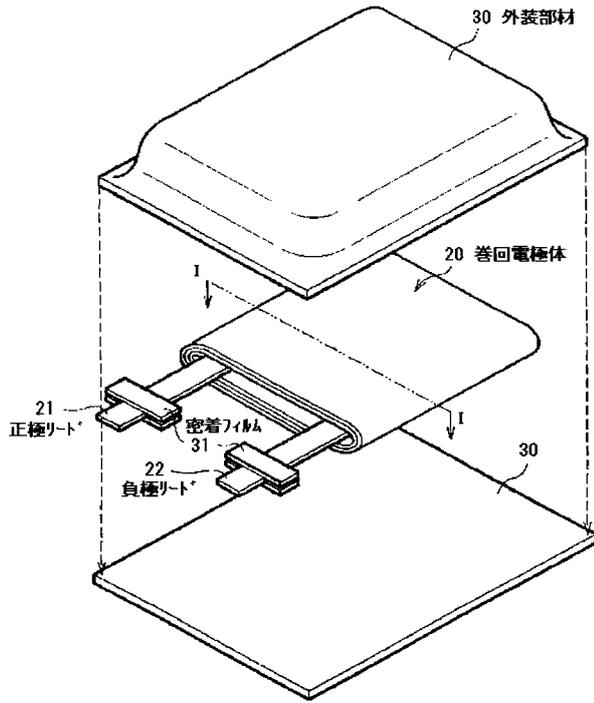
30

【符号の説明】

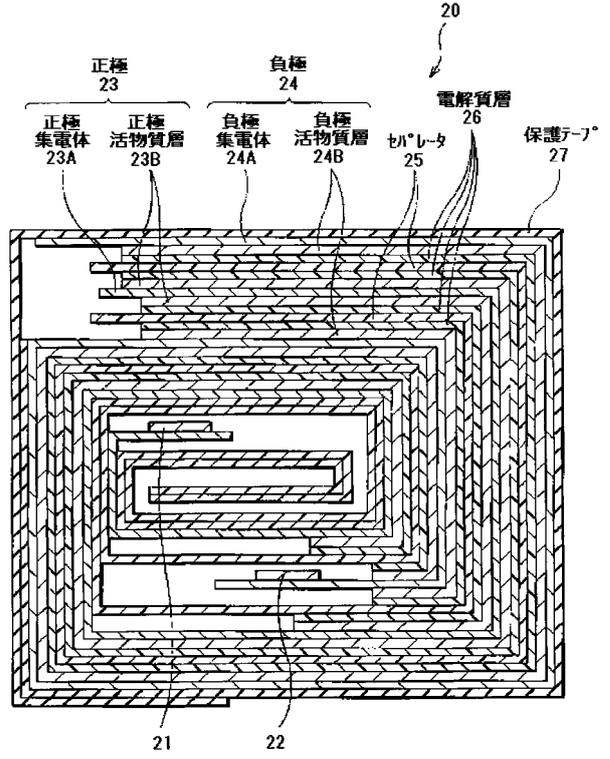
【 0 1 0 2 】

2 0 ... 巻回電極体、2 3 ... 正極、2 3 A ... 正極集電体、2 3 B ... 正極活物質層、2 4 ... 負極、2 4 A ... 負極集電体、2 4 B ... 負極活物質層、2 5 ... セパレータ、2 1 ... 正極リード、2 2 ... 負極リード、2 6 ... 電解質層、2 7 ... 保護テープ、3 0 ... 外装部材、3 1 ... 密着フィルム。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 10/052 (2010.01) H 0 1 M 10/00 1 0 2

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK01 AK02 AK03 AK05 AK16 AL06 AL07 AL08
AL11 AL16 AM03 AM04 AM05 AM07 AM16 BJ04 DJ02 EJ12
HJ10 HJ11