

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4938923号  
(P4938923)

(45) 発行日 平成24年5月23日(2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日(2012.3.2)

(51) Int.Cl. F 1  
**HO 1 M 10/05 (2010.01)** HO 1 M 10/40 A

請求項の数 1 (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2000-210802 (P2000-210802)                  (22) 出願日 平成12年7月12日 (2000.7.12)                  (65) 公開番号 特開2002-25607 (P2002-25607A)                  (43) 公開日 平成14年1月25日 (2002.1.25)                  審査請求日 平成18年12月21日 (2006.12.21)                  審判番号 不服2010-12016 (P2010-12016/J1)                  審判請求日 平成22年6月2日 (2010.6.2)</p>	<p>(73) 特許権者 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 100098785                  弁理士 藤島 洋一郎                  (72) 発明者 足立 百恵                  東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ                  ニー株式会社内                   合議体                  審判長 吉水 純子                  審判官 田中 則充                  審判官 大橋 賢一</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極および負極と共に電解質を備えた二次電池であって、

前記正極はリチウム(Li)と遷移金属とを含有するリチウム遷移金属複合酸化物からなる正極活物質を含み、

前記負極は炭素材料からなる負極活物質を含み、

前記電解質は、6 弗化リン酸テトラエチルアンモニウム、4 弗化硼酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウムまたは6 弗化リン酸トリエチルメチルアンモニウムからなる化合物と、6 弗化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)もしくは4 弗化硼酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)のいずれか、またはLiPF<sub>6</sub>およびLiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)

からなる電解質塩とを含み、  
前記電解質が前記化合物を0.05wt%以上1.0wt%以下の範囲で含有する  
 二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質を改良した電池に関し、特にリチウムイオンの吸蔵・離脱により起電力を得る電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子技術の進歩により、電子機器の高性能化、小型化、およびポータブル化が進んでいる。それに伴い、電子機器の電源として用いられる二次電池に関し、高エネルギー密度化の要求が強まっている。従来、これらの電子機器には、鉛電池あるいはニッケルカドミウム電池などの二次電池が用いられていた。しかし、これらの二次電池は放電電圧が低いので、十分に高いエネルギー密度を得ることができなかった。

【0003】

そこで、最近では、炭素材料のようにリチウムイオンの吸蔵および脱離が可能な物質を負極とし、リチウムコバルト酸化物あるいはリチウムニッケル酸化物などのリチウム複合酸化物を正極とするリチウムイオン電池などの二次電池の研究・開発が盛んに行われている。このリチウムイオン電池は、サイクル特性および安全性に優れており、また、電池電圧

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、最近では、電池は小型化のみならず、例えば携帯電話など毎日使用されるものに関しては、より良好な保存特性、高温特性、およびサイクル特性が要求されるようになってきた。そこで、リチウムまたはリチウムイオン二次電池に使用する電解液として、炭酸プロピレン(PC)や炭酸ジエチル等の炭酸エステル系非水溶媒に電解質としてLiPF<sub>6</sub>を溶解させたものが、比較的導電率が高く、電位の安定性も高いために広く用いられている。ところが、LiPF<sub>6</sub>は熱安定性が充分ではなく、電池のサイクル特性や保存特性が低下するという問題があった。これは、わずかであっても電解液中でLiPF<sub>6</sub>が熱分解することが原因と考えられる。

20

【0005】

その他の電解質としては、LiBF<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>などが知られている。しかし、LiBF<sub>4</sub>では熱安定性や酸化安定性は高いが導電率が低いという問題があった。LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>では、熱安定性は高いが導電率、酸化安定性は低く、特に4V以上の高電圧充電では十分な放電特性が得られなかった。LiClO<sub>4</sub>やLiAsF<sub>6</sub>では、導電率は高いがサイクル特性が充分ではなかった。

【0006】

最近ではさらに、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、或いはLiN(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)が比較的高い導電率を示し、熱安定性も高いことから電池用電解質として期待されている。しかし、これらは酸化安定性が充分ではなく、そのために充電電圧が4Vを越えるリチウムイオン二次電池に用いた場合、良好なサイクル特性、保存特性を得ることができなかった。

30

【0007】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、保存特性、高温特性、およびサイクル特性をも向上させることができる電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明による二次電池は、正極および負極と共に電解質を備えた二次電池であって、正極はリチウムと遷移金属とを含有するリチウム遷移金属複合酸化物からなる正極活物質を含み、負極は炭素材料からなる負極活物質を含み、電解質は、6 弗化リン酸テトラエチルアンモニウム、4 弗化硼酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウムまたは6 弗化リン酸トリエチルメチルアンモニウムからなる化合物と、6 弗化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)もしくは4 弗化硼酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)のいずれか、またはLiPF<sub>6</sub>およびLiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)からなる電解質塩とを含みむものである。ここで、電解質は化合物を0.05wt%以上1.0wt%以下の範囲で含有する。

40

【0009】

本発明による二次電池では、正極活物質がリチウムと遷移金属とを含有するリチウム遷移金属複合酸化物からなり、負極活物質が負極は炭素材料からなり、電解質が上記の化合

50

物を所定の割合で含んでいるので、保存特性、高温特性、およびサイクル特性を向上させることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0011】

本実施の形態における電池では、例えば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ などの従来より知られている電解質塩を含んだ電解質に対し、  
10 化1で表される化合物を添加したものをを用いる。この化合物の添加により、電解質は高い電導率を保ちつつ熱安定性、酸化安定性が向上する。添加率は、電解質に対し0.001 wt%以上2.0 wt%未満であることが好ましい。この範囲において、電池としての保存特性、高温特性さらに2次電池の場合にはサイクル特性をも向上させることができるからである。

【0012】

このような電解質を溶解させる溶媒としては、従来より電解液に使用されている溶媒のいずれも用いることができる。例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン等の環状炭酸エステルや、炭酸ジエチル等の鎖状エステル、プロピオン酸メチルや酪酸メチル等のカルボン酸エステル、 $\gamma$ -ブチラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、  
20 テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリルあるいはプロピオニトリルなどの有機溶媒、すなわち非水溶媒が好ましく、これらのうちのいずれか1種または2種以上を混合して用いられる。特に、酸化安定性を考慮すると炭酸エステルを含むことが好ましい。なお、これらを含んだゲル電解質、または完全固体電解質を用いることもできる。

【0013】

電解質塩としては、その他にも例えば、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ などがあり、これらのうちのいずれか1種または2種以上を混合して用いることができる。これらのリチウム塩は溶媒中において電離し、この電解液にはリチウムイオンが  
30 溶存している。なお、溶媒中におけるリチウム塩の濃度は、いずれの組み合わせの電解質の場合にも0.5~2.0 mol/lまたは0.5~2.0 mol/kgであることが好ましい。

【0014】

このような電解質および溶媒を用いて、例えば図1に示した二次電池を構成することができる。

【0015】

この二次電池は、いわゆる円筒型であり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。  
40 電池缶11は、例えばニッケルの鍍金がされた鉄により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板12,13がそれぞれ配置されている。

【0016】

電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15およびPTC(Positive Temperature Coefficient)素子16とが、ガスカート17を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶11の内部は密閉されている。安全弁機構15は、PTC素子16を介して電池蓋14と電氣的に接続されており、  
50 内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板15aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との電氣的接続を切断し電池の破裂を防止するものである。PTC素子16は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、外部短絡などにより大電流が流れて電池が異常に発熱してしまうことを防止する

ものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスカートケット 17 は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0017】

巻回電極体 20 は、例えば、ここでは負極 22 を正極 21 よりも内側にしてセンターピン 24 を中心に巻回されている。また、例えば、負極 22 の長さは正極 21 よりも若干長くなっており、巻回電極体 20 の最外周部も負極 22 とされている。なお、最内周部の負極 22 とセンターピン 24 との間および最外周部の負極 22 と電池缶 11 との間には、それぞれセパレータ 23 が巻かれている。正極 21 の最内周部側にはアルミニウム製などの正極リード 25 が接続されており、その先端部は巻回電極体 20 から引き出され、安全弁機構 15 に溶接されることにより電池蓋 14 と電氣的に接続されている。負極 22 の最外周部側にはニッケル製などの負極リード 26 が接続されており、その先端部は巻回電極体 20 から引き出され、電池缶 11 に溶接され電氣的に接続されている。

10

【0018】

正極 21 は、例えば、正極活物質と、黒鉛などの導電剤と、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを含有して構成されている。正極活物質としては、硫化チタン ( $TiS_2$ )、硫化モリブデン ( $MoS_2$ )、セレン化ニオブ ( $NbSe_2$ ) あるいは酸化バナジウム ( $V_2O_5$ ) などのリチウムを含有しない金属酸化物もしくは金属硫化物など、またはリチウムを含有するリチウム複合酸化物もしくはリチウム複合硫化物など、または特定の高分子材料などがあり、これらのいずれか 1 種または 2 種以上が電池の使用目的に応じて用いられる。

20

【0019】

特に、正極活物質として  $Li_x M_1 O_2$  または  $Li_y M_{112} O_4$  で表されるリチウム複合酸化物を用いれば、高電圧を発生させることができ、エネルギー密度を高くすることができるので好ましい。これらの組成式において  $M_1$  は 1 種類以上の遷移金属を表しており、具体的にはコバルト (Co) およびニッケル (Ni) のうちの少なくとも 1 種が好ましい。 $M_{11}$  は 1 種類以上の遷移金属を表し、具体的にはマンガン (Mn) が好ましい。また、 $x$  および  $y$  の値は電池の充放電状態によって異なり、通常、0.05 以上 1.10 以下の範囲内である。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_x Ni_y Co_{1-y} O_2$  (但し、 $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.02$ ) あるいは  $LiMn_2 O_4$  などが挙げられる。これらリチウム複合酸化物は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所望の組成になるように粉碎混合し、酸素含有雰囲気中において 600 ~ 1000 の範囲内の温度で焼成することにより得られる。なお、結着剤、導電剤としては、上記の他、公知の材料を用いることができる。

30

【0020】

負極 22 は、例えば、リチウム金属あるいはリチウム合金、またはリチウムイオンを吸蔵および離脱することが可能な炭素材料、酸化物あるいは高分子材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んで構成されている。中でも炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少ないので好ましい。なお、炭素材料としては、例えば (002) 結晶面の面間隔が 0.37 nm 以上の難黒鉛化炭素材料、(002) 結晶面の面間隔が 0.34 nm 以下のグラファイト系材料等が挙げられる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類 (ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークス)、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維あるいは活性炭などである。このうち、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、酸化物としては酸化スズ ( $SnO_2$ ) などが挙げられ、高分子材料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。なお、負極を形成する場合にも、正極同様に公知の結着剤等を添加することができる。

40

【0021】

セパレータ 23 は、正極 21 と負極 22 とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止

50

しつとりチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ23は、例えば、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどのポリオレフィン系の材料よりなる多孔質膜、またはセラミック性の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。このセパレータ23には、本実施の形態に係る電解液が含浸されている。

【0022】

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。

【0023】

まず、正極21を形成する。例えば、リチウム複合酸化物などの正極活物質と、黒鉛などの導電剤と、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを混合して正極合剤を調整し、この正極合剤をN-メチルピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを金属箔よりなる正極集電体の両面に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機などにより圧縮成型する。

10

【0024】

次いで、負極22を形成する。例えば、炭素材料と、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを混合して負極合剤を調整し、この負極合剤をN-メチルピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の負極合剤スラリーとする。この負極合剤スラリーを金属箔よりなる負極集電体の両面に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機などにより圧縮成型する。

【0025】

続いて、正極21の集電体に正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極22の集電体に負極リード26を溶接などにより取り付けると共に、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接すると共に、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12, 13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、本実施の形態に係る電解液を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋14, 安全弁機構15およびPTC素子16をガスカート17を介してかしめることにより固定する。これにより、図1に示した二次電池が形成される。

20

【0026】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極21からリチウムがイオンとなって脱離し、セパレータ23に含浸された電解液を介して負極22に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極22からリチウムがイオンとなって脱離し、セパレータ23に含浸された電解液を介して正極21に吸蔵される。ここでは、電解質に化1で表される化合物が添加されているので、この二次電池の高温特性、保存特性、およびサイクル特性が向上する。

30

【0027】

このように、本実施の形態によれば、電解質に化1で表される化合物を含んで構成された二次電池は、高温特性、保存特性、およびサイクル特性を向上することができる。

【0028】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

40

【0029】

(実施例1~6)

実施例1~6として、まず、炭酸プロピレンと炭酸ジエチルとを1:1の体積比で混合した溶媒にリチウム塩としてLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/lの割合で溶解し、これに表1に示した割合で6弗化リン酸テトラエチルアンモニウム(表中、記号Aで表す)をそれぞれ添加して各電解液を得た。

【0030】

【表1】

	添加剤 A の 濃度 (%)	60° 保存後 放電容量 維持率 (%)	200サイクル後 放電容量 維持率 (%)
実施例 1	0.0005	87	83
実施例 2	0.001	87	84
実施例 3	0.05	91	85
実施例 4	0.1	90	86
実施例 5	1.0	88	89
実施例 6	2.0	85	84
比較例 1	—	87	83

10

20

## 【0031】

次いで、これら各電解液について、図1に示したものと同様の二次電池を次のようにしてそれぞれ作製した。まず、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 0.5 mol と炭酸コバルト ( $\text{CoCO}_3$ ) 1 mol とを混合し、空気中において900 で5時間加熱して  $\text{LiCoO}_2$  を得た。次いで、この  $\text{LiCoO}_2$  を正極活物質として91重量部、導電剤として黒鉛を6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部の割合でそれぞれ混合して正極合剤を調整し、この正極合剤を溶剤であるN-メチルピロリドンに分散して正極合剤スラリーとした。

30

## 【0032】

続いて、この正極合剤スラリーを厚さ20  $\mu\text{m}$  の帯状のアルミニウム箔よりなる正極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥後、ローラープレス機により圧縮成型して正極を作製した。その後、正極の一端部に正極リードを取り付けた。

## 【0033】

また、石油ピッチを出発原料として、これに酸素を含む官能基を10~20%導入し酸素架橋を行い、不活性ガス雰囲気中、1000 の条件にて焼成してガラス状炭素に近い性質の難黒鉛化炭素材料を得た。なお、得られた材料については、X線解析による(002)結晶面の面間隔は0.376 nmであり、真比重は1.58  $\text{g}/\text{cm}^3$  であった。この難黒鉛化炭素材料を粉砕して平均粒径10  $\mu\text{m}$  の粉末とした。この炭素材料粉末を90重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部の割合でそれぞれ混合して負極合剤を調整し、この負極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散して負極合剤スラリーとした。このスラリーを厚さ10  $\mu\text{m}$  の帯状の銅箔よりなる負極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥させ、ローラープレス機により圧縮成型して負極を作製した。その後、負極の一端部に負極リードを取り付けた。

40

## 【0034】

このように正極および負極を得たのち、厚さ25  $\mu\text{m}$  の微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータを用意し、負極、セパレータ、正極、セパレータの順に積層して渦巻状に多数巻回した後、最外周のセパレータの最終端部をテープで固定して巻回電極体とした。

50

## 【0035】

その後、ニッケル鍍金を施した鉄製の電池缶の底部に絶縁板を挿入し、ここに巻回電極体を収納した。次に、ニッケル製の負極リードを電池缶に溶接し、アルミニウム製の正極リードをディスク板を介して電池蓋に電氣的に接続するようにした。

## 【0036】

さらに、先に用意した各電解液をそれぞれ対応する各電池缶の内部に注入し、収納されている各セパレータにそれぞれ含浸させた。その後、電池蓋をアスファルトを塗布した絶縁封口ガasketを介して電池缶にかしめることにより固定した。これにより、各電解液について直径18mm、高さ65mmの円筒型の二次電池をそれぞれ得た。

## 【0037】

このようにして得られた各二次電池について、60 での保存特性およびサイクル特性を測定した。60 での保存特性については、20 において充電電圧4.2V、充電電流1Aでの充電と、放電電流500mA、終止電圧2.5Vの放電を行った後に、放電容量を測定し、これを保存前容量とした。これを60 で1週間保存した後、同一条件の充放電を数サイクル繰り返して容量を測定し、そのうち最も高かった容量値を保存後容量とした。これにより、放電容量維持率(%)を、保存後容量を保存前容量で割り、100をかけた数値として求めた。サイクル特性については、常温において上述した条件で充放電を200サイクル行い、1サイクル目の放電容量を100とした場合の200サイクル目の放電容量維持率(%)を求めた。なお、初期容量は各電池ともほぼ等しい値であった。表1に、60 保存後の放電容量維持率(%)および200サイクル後の放電容量維持率(%)とをそれぞれ合わせて示す。

## 【0038】

また、これら実施例に対する比較例1として、6弗化リン酸テトラエチルアンモニウムを添加しないこと以外は実施例1~6と同一の条件で電解液を調整し、この電解液についても実施例1~6と同様にして二次電池を作製して60 保存後の放電容量維持率(%)および200サイクル後の放電容量維持率(%)を求めた。その結果を表1に合わせて示す。

## 【0039】

表1の結果から、電解液に6弗化リン酸テトラエチルアンモニウムを含む場合は、これを含めない場合に比べて60 保存後の放電容量維持率(%)および200サイクル後の放電容量維持率(%)のいずれも同等以上となることが分かった。また、特に6弗化リン酸テトラエチルアンモニウムの濃度が0.001wt%以上、2.0wt%未満の範囲内において効果が大きいことも分かった。

## 【0040】

(実施例7~10)

実施例7, 8として、リチウム塩としてLiPF<sub>6</sub>に代えてLiBF<sub>4</sub>を用い、これに表2に示した割合で6弗化リン酸テトラエチルアンモニウム(表中、記号Aで表す)を添加したことを除き、実施例1と同一の条件で各電解液をそれぞれ調整した。また実施例9, 10として、リチウム塩には1.0MのLiPF<sub>6</sub>のうちの0.1MをLiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>) (表中、記号 )で代え、これに6弗化リン酸テトラエチルアンモニウムを表2に示した割合で添加したことを除き、実施例1と同一の条件で各電解液をそれぞれ調整した。これらの各電解液についても実施例1と同様にして二次電池を作製し、60 保存後の放電容量維持率(%)および200サイクル後の放電容量維持率(%)を求めた。それらの結果を表2に合わせて示す。

## 【0041】

【表2】

10

20

30

40

	電解質	添加剤Aの濃度 (%)	60° 保存後 放電容量 維持率 (%)	200サイクル後 放電容量 維持率 (%)
実施例7	LiBF <sub>4</sub>	0.05	84	76
実施例8	LiBF <sub>4</sub>	0.1	85	77
実施例9	LiPF <sub>6</sub> + α	0.05	92	84
実施例10		0.1	91	86
比較例2	LiBF <sub>4</sub>	—	83	74
比較例3	LiPF <sub>6</sub> + α	—	89	80

(αはLiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)で表されるリチウム塩)

#### 【0042】

また、実施例7, 8に対する比較例2として、6弗化リン酸テトラエチルアンモニウムを添加しないこと以外は実施例7, 8と同様にリチウム塩としてLiBF<sub>4</sub>を用いて電解液を調整し、この電解液についても実施例7, 8と同様にして二次電池を作製して60 保存後の放電容量維持率 (%) および200サイクル後の放電容量維持率 (%) を求めた。また、実施例9, 10に対する比較例3として、6弗化リン酸テトラエチルアンモニウムを添加しないこと以外はリチウム塩の成分など実施例9, 10と同一の条件で電解液を調整し、この電解液についても実施例9, 10と同様にして二次電池を作製して60 保存後の放電容量維持率 (%) および200サイクル後の放電容量維持率 (%) を求めた。その結果を表2に合わせて示す。

#### 【0043】

表2の結果から、電解液に6弗化リン酸テトラエチルアンモニウムを含む場合は、これを含まない場合に比べて、60 保存後の放電容量維持率 (%) および200サイクル後の放電容量維持率 (%) のいずれもが向上することが分かった。

#### 【0044】

(実施例11~16)

実施例11, 12として、添加剤を4弗化硼酸テトラエチルアンモニウム(表3中、記号B)に代え、これを表3に示した割合で添加したことを除いて、実施例1と同一の条件で各電解液を調整した。また実施例13, 14として、添加剤を過塩素酸テトラエチルアンモニウム(表3中、記号C)に代えて、これを表3に示した割合で添加したことを除き、実施例1と同一の条件で電解液をそれぞれ調整した。さらに、実施例15, 16として、添加剤を6弗化リン酸トリエチルメチルアンモニウム(表3中、記号D)に代えて、これを表3に示した割合で添加したことを除き、実施例1と同一の条件で電解液をそれぞれ調整した。これらの各電解液についても実施例1と同様にして二次電池を作製すると共に60 保存後の放電容量維持率 (%) および200サイクル後の放電容量維持率 (%) を求めた。それらの結果を表3に合わせて示す。

#### 【0045】

【表3】

10

20

30

40



	添加剤	添加剤 A の濃度 (%)	60° 保存後 放電容量 維持率 (%)	200サイクル後 放電容量 維持率 (%)
実施例 11	B	0.05	90	82
実施例 12	B	0.1	91	84
実施例 13	C	0.05	93	83
実施例 14	C	0.1	92	80
実施例 15	D	0.05	92	85
実施例 16	D	0.1	92	84
比較例	—	—	89	80

10

20

## 【0046】

また、実施例に対する比較例 4 として、上記のような添加剤を添加しないこと以外は実施例 11 ~ 16 と同一の条件で電解液を調整し、この電解液についても実施例 11 ~ 16 と同様にして二次電池を作製すると共に 60° 保存後の放電容量維持率 (%) および 200 サイクル後の放電容量維持率 (%) を求めた。その結果を表 3 に合わせて示す。

## 【0047】

表 3 の結果から、電解液に添加剤としてテトラアルキルアンモニウム塩を含む場合は、これを含まない場合に比べて 60° 保存後の放電容量維持率 (%) および 200 サイクル後の放電容量維持率 (%) のいずれもが向上することが分かった。

30

## 【0048】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例においては、溶媒に電解質としてリチウム塩が溶解された電解液について説明したが、本発明は、ナトリウム塩あるいはカルシウム塩などの他の電解質を溶解した電解液についても適用することができる。

## 【0049】

また、上記実施の形態および実施例においては、巻回構造を有する円筒型の二次電池の構成について一例を具体的に挙げて説明したが、本発明は一次電池についても適用することができる。例えば、リチウム一次電池の場合には、正極材料に  $TiS_2$ 、 $MnO_2$ 、 $FeS_2$ 、黒鉛などを用い、その他の構成要素には上記実施の形態および実施例の二次電池において挙げた材料を用いて形成することができる。更に、本発明は、他の構成を有する円筒型、または円筒型以外のコイン型、ボタン型あるいは角型など他の形状を有する電池についても同様に適用することができる。

40

## 【発明の効果】

以上説明したように請求項 1 ないし請求項 12 のいずれか 1 項に記載の電池によれば、電解質が化 1 で表される化合物を含んでいるので、保存特性、高温特性、および 2 次電池の場合にはサイクル特性をも向上させることができる。

## 【図面の簡単な説明】

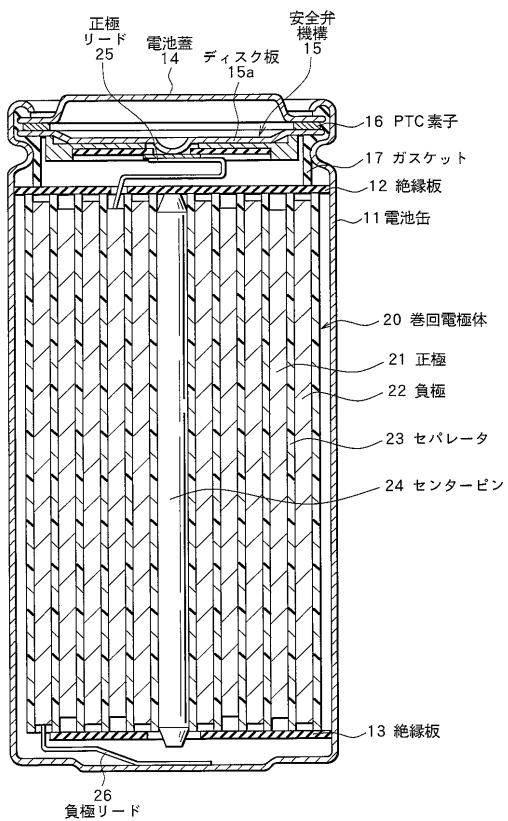
【図 1】本発明の実施の形態に係る電解液を用いた二次電池の構成を表す断面図である。

50

【符号の説明】

11...電池缶、12、13...絶縁板、14...電池蓋、15...安全弁機構、16...PTC素子、17...ガスケット、20...巻回電極体、21...正極、22...負極、23...セパレータ、24...センターピン、25...正極リード、26...負極リード

【図1】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平3 - 119667 (JP, A)  
特開平1 - 128369 (JP, A)  
特開昭61 - 208759 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M10/40