

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成 20 年 1 月 24 日 (2008.1.24)

【公開番号】特開 2006-216378 (P2006-216378A)

【公開日】平成 18 年 8 月 17 日 (2006.8.17)

【年通号数】公開・登録公報 2006-032

【出願番号】特願 2005-27977 (P2005-27977)

【国際特許分類】

**H 0 1 M 10/40 (2006.01)**

**H 0 1 M 4/02 (2006.01)**

**H 0 1 M 4/58 (2006.01)**

【F I】

H 0 1 M 10/40 A

H 0 1 M 4/02 C

H 0 1 M 4/58

【手続補正書】

【提出日】平成 19 年 11 月 29 日 (2007.11.29)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成式  $L i_x M O_2$  又は  $L i_y M_2 O_4$  (ただし、M は 1 又は複数種類の遷移金属、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ ) で表される複合酸化物を含有する正極と、リチウムを吸蔵放出する負極と、電解質とを有する非水電解質二次電池において、

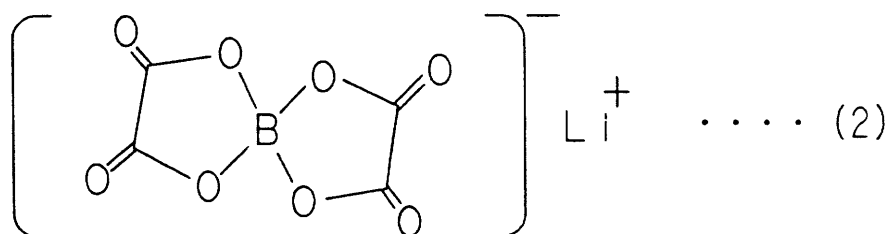
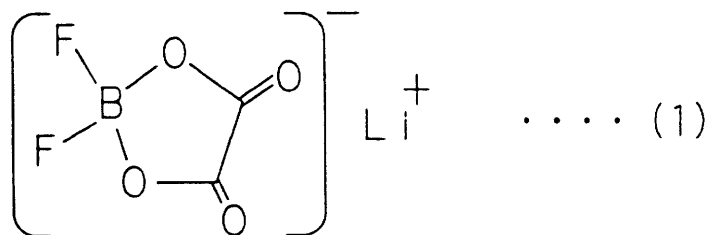
前記電解質は、

電解質の総質量の 0.1 質量% 以上 2 質量% 以下である式 (1) で表される化合物及び式 (2) で表される化合物からなる群より選択される 1 もしくは複数種類の化合物と、

電解質の総質量の 0.1 質量% 以上 4 質量% 以下の ビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、2,4-ジフルオロアニソール、2-フルオロビフェニル、ターシャルアミルベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、4-フルオロジフェニルエーテル、及び、トリフェニルフォスフェート からなる群より選択される 1 又は複数種類の化合物と

を含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【化 1】



## 【請求項 2】

前記電解質は、電解質の総質量の 0.1 質量% 以上 2 質量% 以下である、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、及び、環状カルボン酸無水物からなる群より選択される 1 又は複数種類の化合物を含有することを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 3】

前記電解質は、 $\text{LiBF}_4$  を含むことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 4】

組成式  $\text{Li}_x \text{MO}_2$  又は  $\text{Li}_y \text{M}_2 \text{O}_4$  (ただし、M は 1 又は複数種類の遷移金属、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ ) で表される複合酸化物を含有する正極と、リチウムを吸蔵放出する負極と、電解質とを有する非水電解質二次電池において、

前記電解質は、

電解質の総質量の 0.01 質量% 以上 2 質量% 以下の  $\text{LiBF}_4$  と、

電解質の総質量の 0.1 質量% 以上 4 質量% 以下のビフェニル、2,4-ジフルオロアニソール、2-フルオロビフェニル、トルエン、エチルベンゼン、4-フルオロジフェニルエーテル、トリフェニルフォスフェートからなる群より選択される 1 又は複数種類の化合物と

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 5】

前記電解質は、電解質の総質量の 0.1 質量% 以上 2 質量% 以下である、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、及び、環状カルボン酸無水物からなる群より選択される 1 又は複数種類の化合物を含有することを特徴とする請求項 4 記載の非水電解質二次電池。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】非水電解質二次電池

【技術分野】

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、リチウム複合酸化物を含有する正極と、リチウムを吸蔵放出する負極と、電解質とを有する非水電解質二次電池に関する。

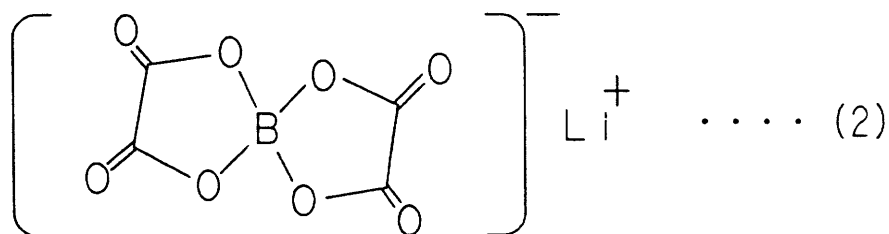
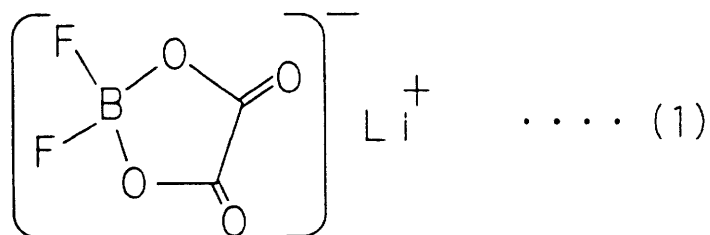
## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

リチウムイオン電池の電解質塩として一般的に  $\text{LiPF}_6$  が用いられている。また、他の電解質塩として  $\text{LiBF}_4$  も用いられており、 $\text{LiPF}_6$  に  $\text{LiBF}_4$  を混合して用いることも行われている（例えば特許文献 1 参照）。 $\text{LiPF}_6$  及び  $\text{LiBF}_4$  を混合して用いた場合、電気化学的安定性が高く、広い温度範囲で高い電気伝導率を示すとされている。また、ホウ素を含むリチウム塩として式（ 1 ）で表される  $\text{LiFOB}$  又は式（ 2 ）で表される  $\text{LiBOB}$  なども提案されている。

## 【 0 0 0 3 】

## 【 化 1 】



【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 4 - 1 0 3 4 3 3 号公報

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 4 】

しかし、 $\text{LiPF}_6$  に  $\text{LiBF}_4$  を混合して用いた場合、極僅かな混合量であっても、高温放置時の電池膨れが大きくなるという問題、及び、充放電サイクルにともなう出力特性（充放電サイクル寿命特性）が大きく低下するという問題が生じる。特に充放電サイクル寿命特性の低下は大きな問題である。また、 $\text{LiFOB}$  又は  $\text{LiBOB}$  を  $\text{LiPF}_6$  と混合して用いた場合も、 $\text{LiBF}_4$  と同様、上述した問題が生じる。

## 【 0 0 0 5 】

本発明は斯かる事情に鑑みてなされたものであり、電解質の総質量の 0 . 1 質量 % 以上 2 質量 % 以下である式（ 1 ）で表される化合物及び式（ 2 ）で表される化合物からなる群より選択される 1 もしくは複数種類の化合物と、電解質の総質量の 0 . 1 質量 % 以上 4 質量 % 以下のビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、2 , 4 - ジフルオロアニソール、2 - フルオロビフェニル、ターシャルアミルベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、4 - フルオロジフェニルエーテル、及び、トリフェニルフォスフェートからなる群より選択される 1 又は複数種類の化合物を含有することにより、非水電解質二次電池に問題を生じさせることなく、充放電サイクル寿命特性の低下、及び、高温放置時の電池膨れを抑制することができる非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 6 】

また、本発明は、電解質の総質量の 0 . 1 質量 % 以上 2 質量 % 以下である、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、及び、環状カルボン酸無水物からなる群より選択される 1 又は複数種類の化合物を含有することにより、初期の電池厚さを小さくすることができる非水電解質二次電池を提供することを他の目的とする。

## 【 0 0 0 7 】

また、本発明は、 $\text{LiBF}_4$  を含有することにより、電解液の電気化学的安定性が高く、電池の性能が向上する非水電解質二次電池を提供することを他の目的とする。

## 【 0 0 0 8 】

また、本発明は、電解質の総質量の 0 . 0 1 質量 % 以上 2 質量 % 以下の  $\text{LiBF}_4$  と、電解質の総質量の 0 . 1 質量 % 以上 4 質量 % 以下のピフェニル、2 , 4 - ジフルオロアニソール、2 - フルオロピフェニル、トルエン、エチルベンゼン、4 - フルオロジフェニルエーテル、トリフェニルフォスフェートからなる群より選択される 1 又は複数種類の化合物とを含有することにより、充放電サイクル寿命特性の低下、及び、高温放置時の電池膨れを抑制することができる非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 9 】

また、本発明は、電解質の総質量の 0 . 1 質量 % 以上 2 質量 % 以下である、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、及び、環状カルボン酸無水物からなる群より選択される 1 又は複数種類の化合物を含有することにより、初期の電池厚さを小さくすることができる非水電解質二次電池を提供することを他の目的とする。

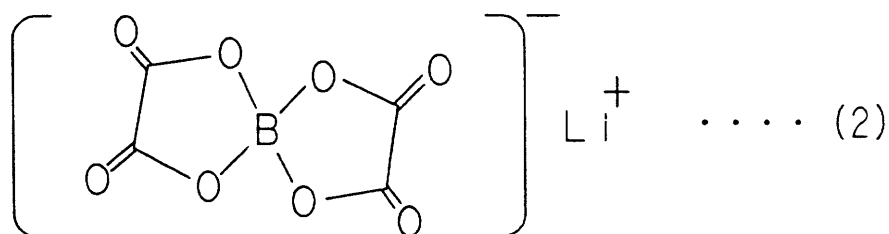
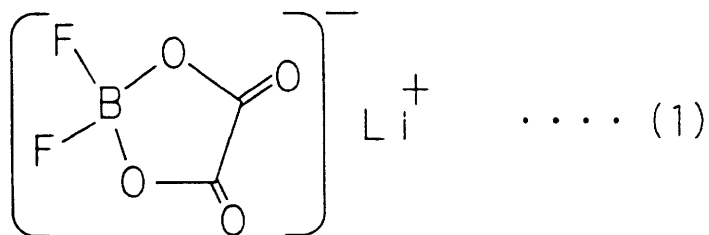
## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 0 】

第 1 発明に係る非水電解質二次電池は、組成式  $\text{Li}_x \text{MO}_2$  又は  $\text{Li}_y \text{M}_2 \text{O}_4$  (ただし、M は 1 又は複数種類の遷移金属、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ ) で表される複合酸化物を含有する正極と、リチウムを吸蔵放出する負極と、電解質とを有する非水電解質二次電池において、前記電解質は、電解質の総質量の 0 . 1 質量 % 以上 2 質量 % 以下である式 ( 1 ) で表される化合物及び式 ( 2 ) で表される化合物からなる群より選択される 1 もしくは複数種類の化合物と、電解質の総質量の 0 . 1 質量 % 以上 4 質量 % 以下のピフェニル、シクロヘキシルベンゼン、2 , 4 - ジフルオロアニソール、2 - フルオロピフェニル、ターシャルアミルベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、4 - フルオロジフェニルエーテル、及び、トリフェニルフォスフェートからなる群より選択される 1 又は複数種類の化合物とを含有することを特徴とする。

## 【 0 0 1 1 】

## 【化 2】



## 【0012】

第2発明に係る非水電解質二次電池は、第1発明において、前記電解質は、電解質の総質量の0.1質量%以上2質量%以下である、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、及び、環状カルボン酸無水物からなる群より選択される1又は複数種類の化合物を含有することを特徴とする。

## 【0013】

第3発明に係る非水電解質二次電池は、第1又は第2発明において、前記電解質は、 $\text{LiBF}_4$ を含むことを特徴とする。

## 【0014】

第4発明に係る非水電解質二次電池は、組成式 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ 又は $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ （ただし、Mは1又は複数種類の遷移金属、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ ）で表される複合酸化物を含有する正極と、リチウムを吸蔵放出する負極と、電解質とを有する非水電解質二次電池において、前記電解質は、電解質の総質量の0.01質量%以上2質量%以下の $\text{LiBF}_4$ と、電解質の総質量の0.1質量%以上4質量%以下のビフェニル、2,4-ジフルオロアニソール、2-フルオロビフェニル、トルエン、エチルベンゼン、4-フルオロジフェニルエーテル、トリフェニルフォスフェートからなる群より選択される1又は複数種類の化合物とを含有することを特徴とする。

## 【0015】

第5発明に係る非水電解質二次電池は、第4発明において、前記電解質は、電解質の総質量の0.1質量%以上2質量%以下である、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、及び、環状カルボン酸無水物からなる群より選択される1又は複数種類の化合物を含有することを特徴とする。

## 【0016】

第1発明においては、電解質の総質量の0.1質量%以上2質量%以下である式(1)で表される化合物( $\text{LiFOB}$ )及び式(2)で表される化合物( $\text{LiBOB}$ )からなる群より選択される1もしくは複数種類の化合物と、電解質の総質量の0.1質量%以上4質量%以下のビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、2,4-ジフルオロアニソール、2-フルオロビフェニル、ターシャルアミルベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、4-フルオロジフェニルエーテル、及び、トリフェニルフォスフェートからなる群より選択される1又は複数種類の化合物とを含有するため、 $\text{LiFOB}$ 又は $\text{LiBOB}$ の酸化分解による正負極の劣化を抑制し、充放電サイクル寿命特性の低下を抑制することができる。また

、LiFOB又はLiBOBの酸化分解によるガスの発生を抑制し、高温放置時の電池膨れを抑制することができる。

【0017】

LiFOB又はLiBOBを電解質に添加した場合、前記塩が酸化分解して正極活物質表面にリチウムイオン移動抵抗の高い皮膜を形成するため、正極の分極が大きくなる。また、前記塩が酸化分解する際に、LiFOB又はLiBOBはシュウ酸及びHFを発生するため、正極活物質が溶解して失活する。そして、正極活物質から溶出した金属イオンが負極で還元され、負極上に高抵抗の皮膜を形成することにより、負極での電解質の分解が促進され、電解質の枯渇が進む。このような前記塩の酸化分解による正負極の劣化によって充放電サイクル寿命特性が低下するという問題が生じるが、芳香族化合物は、LiFOB及びLiBOBよりも酸化電位が低いため、前記塩の酸化防止剤として作用し、前記塩の酸化分解による正負極の劣化を抑制でき、充放電サイクル寿命特性の低下が抑制される。

【0018】

また、LiFOB又はLiBOBを電解質に添加した場合、正極上でLiFOB又はLiBOBが酸化された際は、シュウ酸及びHFが精製され、シュウ酸が再度酸化されて二酸化炭素を発生する。このような正極上でのガス発生反応により、高温放置時の電池膨れが大きくなるという問題が生じるが、芳香族化合物は、LiFOB及びLiBOBよりも酸化電位が低いため、前記塩の酸化防止剤として作用し、前記塩の酸化分解によるガスの発生を抑制でき、高温放置時の電池膨れが抑制される。

【0019】

さらに、芳香族化合物が単独で形成する負極皮膜は不安定であるが、LiFOB又はLiBOBと混合して用いた場合、LiFOB又はLiBOBと芳香族化合物とが共存し、安定した負極皮膜が形成されるため、LiFOB又はLiBOBと芳香族化合物との両方を電解質に添加した場合、一方のみを添加した場合よりも充放電サイクル寿命特性が向上する。

【0020】

LiFOB及びLiBOBの少なくとも1つを、電解質の総質量の2質量%よりも多く添加した場合、電解液中の過剰なLiFOB、LiBOBが正極と反応し、充放電サイクル寿命特性の低下、及び、高温放置時の電池膨れが生じ易くなるため、添加量は2質量%以下にする。また、LiFOB、LiBOBの添加量が電解質の総質量の0.1質量%よりも少ない場合、LiFOB、LiBOBの添加による効果が生じ難くなるため、LiFOB、LiBOBの添加量は0.1質量%以上にする。

【0021】

LiFOB、LiBOBの添加量を増やした場合、LiFOB、LiBOBと正極との反応を抑制するために、芳香族化合物の添加量も増やす必要がある。しかし、芳香族化合物の添加量を、電解質の総質量の4質量%より多くした場合、過剰な芳香族化合物が正極上で酸化された際に重合物を生成し、セパレータの目詰まりを誘発するため、充放電サイクル寿命特性などの充放電特性が低下し、また、高温放置時に水素を発生して電池膨れを生じさせるため、芳香族化合物の添加量は4質量%以下にする。また、芳香族化合物の添加量が電解質の総質量の0.1質量%よりも少ない場合、芳香族化合物の添加による効果が生じ難くなるため、芳香族化合物の添加量は0.1質量%以上にする。

【0022】

また、ビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、2,4-ジフルオロアニソール、2-フルオロビフェニル、ターシャルアミルベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、4-フルオロジフェニルエーテル、及び、トリフェニルフォスフェートからなる群より選択される1又は複数種類の芳香族化合物を電解質に添加するため、非水電解質二次電池に問題を生じさせることなく、充放電サイクル寿命特性の低下、及び、高温放置時の電池膨れを抑制することができる。また、トリフェニルフォスフェートを添加した場合は、他の化合物を添加した場合よりも高温放置時の電池膨れを良好に抑制することができる。

## 【 0 0 2 3 】

第2発明においては、電解質の総質量の0.1質量%以上2質量%以下である、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、及び、環状カルボン酸無水物からなる群より選択される1又は複数種類の化合物を電解質に含有するため、初期充電時に発生する水素ガスが抑制され、初期の電池厚みを小さくすることができる。添加量を2質量%よりも大きくした場合、負極の皮膜抵抗が高くなり、負極上に不可逆な金属リチウムが析出し、初期容量が低下するため、添加量は2質量%以下にする。また、添加量が0.1質量%よりも少ない場合は、添加による効果が生じ難いため、添加量は0.1質量%以上にする。

## 【 0 0 2 4 】

第3発明においては、 $\text{LiBF}_4$  を電解質に含有するため、電解質の電気化学的安定性が高く、広い温度範囲で高い電気伝導率を示し、電池の性能を向上することができる。

## 【 0 0 2 5 】

第4発明においては、電解質の総質量の0.01質量%以上2質量%以下の $\text{LiBF}_4$  と、電解質の総質量の0.1質量%以上4質量%以下のビフェニル、2,4-ジフルオロアニソール、2-フルオロビフェニル、トルエン、エチルベンゼン、4-フルオロジフェニルエーテル、トリフェニルフォスフェートからなる群より選択される1又は複数種類の化合物(以下、ビフェニル等の化合物と言う)とを含有するため、 $\text{LiBF}_4$  の酸化分解による正負極の劣化を抑制し、充放電サイクル寿命特性の低下を抑制することができる。また、 $\text{LiBF}_4$  の酸化分解によるガス発生を抑制し、高温放置時の電池膨れを抑制することができる。

## 【 0 0 2 6 】

$\text{LiBF}_4$  を電解質に添加した場合、前記塩が酸化分解して正極活物質表面にリチウムイオン移動抵抗の高い皮膜を形成するため、正極の分極が大きくなる。また、前記塩が酸化分解する際に $\text{HF}$  を発生するため、正極活物質が溶解して失活する。そして、正極活物質から溶出した金属イオンが負極で還元され、負極上に高抵抗の皮膜を形成することにより、負極での電解質の分解が促進され、電解質の枯渇が進む。このような前記塩の酸化分解による正負極の劣化によって充放電サイクル寿命特性が低下するという問題が生じるが、ビフェニル等の化合物は、 $\text{LiBF}_4$  よりも酸化電位が低いため、前記塩の酸化防止剤として作用し、前記塩の酸化分解による正負極の劣化を抑制でき、充放電サイクル寿命特性の低下が抑制される。

## 【 0 0 2 7 】

また、正極上で $\text{LiBF}_4$  が酸化された際は、 $\text{HF}$  及び気体である $\text{BF}_3$  を発生する。そして、 $\text{BF}_3$  は非常に強力なルイス酸であるため、電解質に含まれるカーボネート類と反応し、二酸化炭素、アルカン、アルケンなどを発生する。このような正極上でのガス発生反応により、高温放置時の電池膨れが大きくなるという問題が生じるが、ビフェニル等の化合物は、 $\text{LiBF}_4$  よりも酸化電位が低いため、前記塩の酸化防止剤として作用し、前記塩の酸化分解によるガスの発生を抑制でき、高温放置時の電池膨れが抑制される。

## 【 0 0 2 8 】

さらに、トリフェニルフォスフェートが単独で形成する負極皮膜は不安定であるが、 $\text{LiBF}_4$  と混合して用いた場合、安定した負極皮膜が形成されるため、 $\text{LiBF}_4$  とビフェニル等の化合物との両方を電解質に添加した場合、一方のみを添加した場合よりも充放電サイクル寿命特性が向上する。

## 【 0 0 2 9 】

$\text{LiBF}_4$  を電解質の総質量の2質量%よりも多く添加した場合、電解液中の過剰な $\text{LiBF}_4$  が正極と反応し、充放電サイクル寿命特性の低下、及び、高温放置時の電池膨れが生じ易くなるため、添加量は2質量%以下にする。また、 $\text{LiBF}_4$  の添加量が電解質の総質量の0.01質量%よりも少ない場合、 $\text{LiBF}_4$  による効果が生じ難くなるため、 $\text{LiBF}_4$  の添加量は0.01質量%以上にする。

## 【 0 0 3 0 】

$\text{LiBF}_4$ を増やした場合、 $\text{LiBF}_4$ と正極との反応を抑制するために、ビフェニル等の化合物の添加量も増やす必要がある。しかし、ビフェニル等の化合物の添加量を、電解質の総質量の4質量%より多くした場合、過剰なビフェニル等の化合物が正極上で酸化された際に重合物を生成し、セパレータの目詰まりを誘発するため、充放電サイクル寿命特性などの充放電特性が低下し、また、高温放置時に水素を発生して電池膨れを生じさせるため、ビフェニル等の化合物の添加量は4質量%以下にする。また、ビフェニル等の化合物の添加量が電解質の総質量の0.1質量%よりも少ない場合、ビフェニル等の化合物の添加による効果が生じ難くなるため、ビフェニル等の化合物の添加量は0.1質量%以上にする。

#### 【0031】

第5発明においては、電解質の総質量の0.1質量%以上2質量%以下である、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、及び、環状カルボン酸無水物からなる群より選択される1又は複数種類の化合物を電解質に含有するため、初期充電時に発生する水素ガスが抑制され、初期の電池厚みを小さくすることができる。添加量を2質量%よりも大きくした場合、負極の皮膜抵抗が高くなり、負極上に不可逆な金属リチウムが析出し、初期容量が低下するため、添加量は2質量%以下にする。また、添加量が0.1質量%よりも少ない場合は、添加による効果が生じ難いため、添加量は0.1質量%以上にする。

#### 【発明の効果】

#### 【0032】

第1発明によれば、非水電解質二次電池に問題を生じさせることなく、充放電サイクル寿命特性の低下、及び、高温放置時の電池膨れを抑制することができる。

#### 【0033】

第2発明によれば、初期の電池厚みを小さくすることができる。

#### 【0034】

第3発明によれば、電解質の電気化学的安定性を高くすることができる。

#### 【0035】

第4発明によれば、充放電サイクル寿命特性の低下、及び、高温放置時の電池膨れを抑制することができる。

#### 【0036】

第5発明によれば、初期の電池厚みを小さくすることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0037】

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。

#### 【0038】

#### (実施例1)

図1は、本発明に係る非水電解質二次電池の構成例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たものである。電極群2及び電解液(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。

#### 【0039】

正極4は、活物質として $\text{LiCoO}_2$  90重量%と、導電助剤としてアセチレンブラック 5重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 5重量%とを混合して正極合剤とし、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調製し、調製したペース



トを厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$  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形することにより作製した。

【0040】

負極3は、負極活物質として黒鉛95重量%と、結着剤としてカルボキシメチルセルロース3重量%及びスチレンブタジエンゴム2重量%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、調製したスラリーを厚さ  $15\text{ }\mu\text{m}$  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  $1.40\text{ g/cm}^3$  になるように、ロールプレスで圧縮成形することにより作製した。

【0041】

セパレータとしては、厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$  の微多孔性ポリエチレンフィルムを用いた。電解液（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）との体積比3：7の混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を  $1.1\text{ mol/L}$  溶解させ、さらに電解液の総質量に対して  $\text{LiBF}_4$  を0.01質量%、及び、ピフェニル（BP）を0.1質量%添加したものをを用いた。なお、電池の設計容量は  $600\text{ mAh}$  である。

【0042】

（実施例2）

電解液に添加するBPを0.5質量%とし、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

【0043】

（実施例3）

電解液に添加するBPを4質量%とし、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

【0044】

（実施例4）

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を0.05質量%、BPを0.5質量%とし、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

【0045】

（実施例5）

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を0.1質量%、BPを0.2質量%とし、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

【0046】

（実施例6）

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を0.1質量%、BPを0.5質量%とし、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

【0047】

（実施例7）

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を0.1質量%、BPを1質量%とし、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

【0048】

（実施例8）

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を0.2質量%、BPを0.1質量%とし、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

【0049】

（実施例9）

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を0.2質量%、BPを0.2質量%とし、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

【0050】

（実施例10）

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を0.2質量%、BPを0.5質量%とし、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

【0051】

(実施例 11)

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を 0.2 質量%、BP を 1 質量% とし、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

【0052】

(実施例 12)

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を 0.2 質量%、BP を 2 質量% とし、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

【0053】

(実施例 13)

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を 0.2 質量%、BP を 4 質量% とし、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

【0054】

(実施例 14)

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を 0.5 質量%、BP を 0.2 質量% とし、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

【0055】

(実施例 15)

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を 0.5 質量%、BP を 0.5 質量% とし、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

【0056】

(実施例 16)

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を 0.5 質量%、BP を 1 質量% とし、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

【0057】

(実施例 17)

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を 2 質量%、BP を 0.1 質量% とし、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

【0058】

(実施例 18)

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を 2 質量%、BP を 0.5 質量% とし、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

【0059】

(実施例 19)

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を 2 質量%、BP を 4 質量% とし、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

【0060】

(実施例 20)

電解液の総質量に対して、さらに 0.1 質量% のビニレンカーボネート (VC) を添加し、それ以外は実施例 10 と同様の電池を作製した。

【0061】

(実施例 21)

電解液の総質量に対して、さらに 0.5 質量% の VC を添加し、それ以外は実施例 10 と同様の電池を作製した。

【0062】

(実施例 22)

電解液の総質量に対して、さらに 1.0 質量% の VC を添加し、それ以外は実施例 10 と同様の電池を作製した。

【0063】

(実施例 23)

電解液の総質量に対して、さらに 1.5 質量% の VC を添加し、それ以外は実施例 10

と同様の電池を作製した。

【0064】

(実施例24)

電解液の総質量に対して、さらに2.0質量%のVCを添加し、それ以外は実施例10と同様の電池を作製した。

【0065】

(実施例25)

電解液の総質量に対して、さらに1.0質量%のビニルエチレンカーボネート(VEC)を添加し、それ以外は実施例10と同様の電池を作製した。

【0066】

(実施例26)

電解液の総質量に対して、さらに0.5質量%のVC、及び、0.5質量%のVECを添加し、それ以外は実施例10と同様の電池を作製した。

【0067】

(実施例27)

電解液の総質量に対して、さらに1.0質量%のフェニルエチレンカーボネート(PHEC)を添加し、それ以外は実施例10と同様の電池を作製した。

【0068】

(実施例28)

電解液の総質量に対して、さらに1.0質量%の無水琥珀酸を添加し、それ以外は実施例10と同様の電池を作製した。

【0069】

(実施例29)

電解液に、ビフェニル(BP)1.0質量%の代わりに、シクロヘキシルベンゼン(CHB)を1.0質量%添加し、それ以外は実施例11と同様の電池を作製した。

【0070】

(実施例30)

電解液に、BP1.0質量%の代わりに、2,4-ジフルオロアニソール(2,4FA)を1.0質量%添加し、それ以外は実施例11と同様の電池を作製した。

【0071】

(実施例31)

電解液に、BP1.0質量%の代わりに、2-フルオロビフェニル(2FBP)を1.0質量%添加し、それ以外は実施例11と同様の電池を作製した。

【0072】

(実施例32)

電解液に、BP1.0質量%の代わりに、ターシャルアミルベンゼン(TAB)を1.0質量%添加し、それ以外は実施例11と同様の電池を作製した。

【0073】

(実施例33)

電解液に、BP1.0質量%の代わりに、トルエン(TOL)を1.0質量%添加し、それ以外は実施例11と同様の電池を作製した。

【0074】

(実施例34)

電解液に、BP1.0質量%の代わりに、エチルベンゼン(EB)を1.0質量%添加し、それ以外は実施例11と同様の電池を作製した。

【0075】

(実施例35)

電解液に、BP1.0質量%の代わりに、4-フルオロジフェニルエーテル(4FDPE)を1.0質量%添加し、それ以外は実施例11と同様の電池を作製した。

【0076】

(実施例 36)

電解液に、BP 1.0 質量%の代わりに、トリフェニルフォスフェート (TPP) を 1.0 質量% 添加し、それ以外は実施例 11 と同様の電池を作製した。

【0077】

(実施例 37)

電解液に、BP 0.5 質量%の代わりに、CHB を 0.5 質量% 添加し、それ以外は実施例 22 と同様の電池を作製した。

【0078】

(実施例 38)

電解液に、BP 0.5 質量%の代わりに、2,4FA を 0.5 質量% 添加し、それ以外は実施例 22 と同様の電池を作製した。

【0079】

(実施例 39)

電解液に、BP 0.5 質量%の代わりに、2FBP を 0.5 質量% 添加し、それ以外は実施例 22 と同様の電池を作製した。

【0080】

(実施例 40)

電解液に、BP 0.5 質量%の代わりに、TAB を 0.5 質量% 添加し、それ以外は実施例 22 と同様の電池を作製した。

【0081】

(実施例 41)

電解液に、BP 0.5 質量%の代わりに、TOL を 0.5 質量% 添加し、それ以外は実施例 22 と同様の電池を作製した。

【0082】

(実施例 42)

電解液に、BP 0.5 質量%の代わりに、EB を 0.5 質量% 添加し、それ以外は実施例 22 と同様の電池を作製した。

【0083】

(実施例 43)

電解液に、BP 0.5 質量%の代わりに、4FDPE を 0.5 質量% 添加し、それ以外は実施例 22 と同様の電池を作製した。

【0084】

(実施例 44)

電解液に、BP 0.5 質量%の代わりに、TPP を 0.5 質量% 添加し、それ以外は実施例 22 と同様の電池を作製した。

【0085】

(実施例 45)

電解液の溶媒として、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) との体積比 3 : 7 の混合溶媒の代わりに、EC とジエチルカーボネート (DEC) との体積比 3 : 7 の混合溶媒を用い、それ以外は実施例 22 と同様の電池を作製した。

【0086】

(実施例 46)

電解液の溶媒として、EC と EMC との体積比 3 : 7 の混合溶媒の代わりに、EC とジメチルカーボネート (DMC) との体積比 3 : 7 の混合溶媒を用い、それ以外は実施例 22 と同様の電池を作製した。

【0087】

(実施例 47)

電解液の溶媒として、EC と EMC との体積比 3 : 7 の混合溶媒の代わりに、EC と EMC と DEC との体積比 3 : 5 : 2 の混合溶媒を用い、それ以外は実施例 22 と同様の電池を作製した。

【 0 0 8 8 】

( 実施例 4 8 )

電解液への  $\text{LiPF}_6$  の溶解量を  $1.1 \text{ mol/L}$  から、 $1.5 \text{ mol/L}$  に変更し、それ以外は実施例 2 2 と同様の電池を作製した。

【 0 0 8 9 】

( 実施例 4 9 )

電解液への  $\text{LiPF}_6$  の溶解量を  $1.1 \text{ mol/L}$  から、 $0.7 \text{ mol/L}$  に変更し、それ以外は実施例 2 2 と同様の電池を作製した。

【 0 0 9 0 】

( 実施例 5 0 )

電解液の溶媒として、EC と EMC との体積比 3 : 7 の混合溶媒の代わりに、EC とプロピレンカーボネート ( PC ) と EMC との体積比 2 : 1 : 7 の混合溶媒を用い、それ以外は実施例 2 2 と同様の電池を作製した。

【 0 0 9 1 】

( 実施例 5 1 )

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  の代わりに、 $\text{LiNiO}_2$  を用い、それ以外は実施例 2 2 と同様の電池を作製した。

【 0 0 9 2 】

( 実施例 5 2 )

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  の代わりに、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を用い、それ以外は実施例 2 2 と同様の電池を作製した。

【 0 0 9 3 】

( 実施例 5 3 )

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  の代わりに、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  を用い、それ以外は実施例 2 2 と同様の電池を作製した。

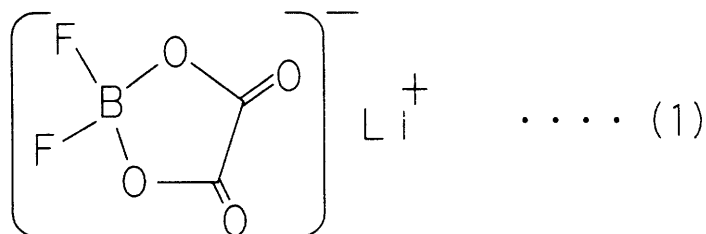
【 0 0 9 4 】

( 実施例 5 4 )

電解液に添加するビフェニル ( BP ) を 0.1 質量% とし、電解液に  $\text{LiBF}_4$  の代わりに式 1 で表される化合物 (  $\text{LiFOB}$  ) を 0.1 質量% 添加し、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

【 0 0 9 5 】

【 化 3 】



【 0 0 9 6 】

( 実施例 5 5 )

電解液に添加する BP を 1 質量% とし、それ以外は実施例 5 4 と同様の電池を作製した。

【 0 0 9 7 】

( 実施例 5 6 )

電解液に添加する BP を 4 質量% とし、それ以外は実施例 5 4 と同様の電池を作製した。

。

【0098】

(実施例57)

電解液に添加するLiFOBを0.5質量%、BPを0.5質量%とし、それ以外は実施例54と同様の電池を作製した。

【0099】

(実施例58)

電解液に添加するLiFOBを0.5質量%、BPを1質量%とし、それ以外は実施例54と同様の電池を作製した。

【0100】

(実施例59)

電解液に添加するLiFOBを0.5質量%、BPを2質量%とし、それ以外は実施例54と同様の電池を作製した。

【0101】

(実施例60)

電解液に添加するLiFOBを1質量%、BPを0.1質量%とし、それ以外は実施例54と同様の電池を作製した。

【0102】

(実施例61)

電解液に添加するLiFOBを1質量%、BPを0.5質量%とし、それ以外は実施例54と同様の電池を作製した。

【0103】

(実施例62)

電解液に添加するLiFOBを1質量%、BPを1質量%とし、それ以外は実施例54と同様の電池を作製した。

【0104】

(実施例63)

電解液に添加するLiFOBを1質量%、BPを2質量%とし、それ以外は実施例54と同様の電池を作製した。

【0105】

(実施例64)

電解液に添加するLiFOBを1質量%、BPを4質量%とし、それ以外は実施例54と同様の電池を作製した。

【0106】

(実施例65)

電解液に添加するLiFOBを1.5質量%、BPを0.5質量%とし、それ以外は実施例54と同様の電池を作製した。

【0107】

(実施例66)

電解液に添加するLiFOBを1.5質量%、BPを1質量%とし、それ以外は実施例54と同様の電池を作製した。

【0108】

(実施例67)

電解液に添加するLiFOBを1.5質量%、BPを2質量%とし、それ以外は実施例54と同様の電池を作製した。

【0109】

(実施例68)

電解液に添加するLiFOBを2質量%、BPを0.1質量%とし、それ以外は実施例54と同様の電池を作製した。

【0110】

(実施例 69)

電解液に添加する L i F O B を 2 質量 %、B P を 1 質量 % とし、それ以外は実施例 54 と同様の電池を作製した。

【0111】

(実施例 70)

電解液に添加する L i F O B を 2 質量 %、B P を 4 質量 % とし、それ以外は実施例 54 と同様の電池を作製した。

【0112】

(実施例 71)

電解液の総質量に対して、さらに 0.1 質量 % のビニレンカーボネート ( V C ) を添加し、それ以外は実施例 62 と同様の電池を作製した。

【0113】

(実施例 72)

電解液の総質量に対して、さらに 0.5 質量 % の V C を添加し、それ以外は実施例 62 と同様の電池を作製した。

【0114】

(実施例 73)

電解液の総質量に対して、さらに 1.0 質量 % の V C を添加し、それ以外は実施例 62 と同様の電池を作製した。

【0115】

(実施例 74)

電解液の総質量に対して、さらに 2.0 質量 % の V C を添加し、それ以外は実施例 62 と同様の電池を作製した。

【0116】

(実施例 75)

電解液の総質量に対して、さらに 1.0 質量 % のビニルエチレンカーボネート ( V E C ) を添加し、それ以外は実施例 62 と同様の電池を作製した。

【0117】

(実施例 76)

電解液の総質量に対して、さらに 0.5 質量 % の V C、及び、0.5 質量 % の V E C を添加し、それ以外は実施例 62 と同様の電池を作製した。

【0118】

(実施例 77)

電解液の総質量に対して、さらに 1.0 質量 % のフェニルエチレンカーボネート ( P h E C ) を添加し、それ以外は実施例 62 と同様の電池を作製した。

【0119】

(実施例 78)

電解液の総質量に対して、さらに 1.0 質量 % の無水琥珀酸を添加し、それ以外は実施例 62 と同様の電池を作製した。

【0120】

(実施例 79)

電解液に、ピフェニル ( B P ) 1 質量 % の代わりに、シクロヘキシルベンゼン ( C H B ) を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 62 と同様の電池を作製した。

【0121】

(実施例 80)

電解液に、B P 1 質量 % の代わりに、2,4-ジフルオロアニソール ( 2,4 F A ) を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 62 と同様の電池を作製した。

【0122】

(実施例 81)

電解液に、B P 1 質量 % の代わりに、2-フルオロピフェニル ( 2 F B P ) を 1 質量 %

添加し、それ以外は実施例 6 2 と同様の電池を作製した。

【0 1 2 3】

(実施例 8 2)

電解液に、B P 1 質量%の代わりに、ターシャルアミルベンゼン (T A B) を 1 質量%添加し、それ以外は実施例 6 2 と同様の電池を作製した。

【0 1 2 4】

(実施例 8 3)

電解液に、B P 1 質量%の代わりに、トルエン (T O L) を 1 質量%添加し、それ以外は実施例 6 2 と同様の電池を作製した。

【0 1 2 5】

(実施例 8 4)

電解液に、B P 1 質量%の代わりに、エチルベンゼン (E B) を 1 質量%添加し、それ以外は実施例 6 2 と同様の電池を作製した。

【0 1 2 6】

(実施例 8 5)

電解液に、B P 1 質量%の代わりに、4 - フルオロジフェニルエーテル (4 F D P E) を 1 質量%添加し、それ以外は実施例 6 2 と同様の電池を作製した。

【0 1 2 7】

(実施例 8 6)

電解液に、B P 1 質量%の代わりに、トリフェニルフォスフェート (T P P) を 1 質量%添加し、それ以外は実施例 6 2 と同様の電池を作製した。

【0 1 2 8】

(実施例 8 7)

電解液に、B P 1 質量%の代わりに、C H B を 1 質量%添加し、それ以外は実施例 7 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 2 9】

(実施例 8 8)

電解液に、B P 1 質量%の代わりに、2 , 4 F A を 1 質量%添加し、それ以外は実施例 7 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 3 0】

(実施例 8 9)

電解液に、B P 1 質量%の代わりに、2 F B P を 1 質量%添加し、それ以外は実施例 7 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 3 1】

(実施例 9 0)

電解液に、B P 1 質量%の代わりに、T A B を 1 質量%添加し、それ以外は実施例 7 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 3 2】

(実施例 9 1)

電解液に、B P 1 質量%の代わりに、T O L を 1 質量%添加し、それ以外は実施例 7 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 3 3】

(実施例 9 2)

電解液に、B P 1 質量%の代わりに、E B を 1 質量%添加し、それ以外は実施例 7 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 3 4】

(実施例 9 3)

電解液に、B P 1 質量%の代わりに、4 F D P E を 1 質量%添加し、それ以外は実施例 7 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 3 5】



(実施例 9 4)

電解液に、B P 1 質量 % の代わりに、T P P を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 7 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 3 6】

(実施例 9 5)

電解液の溶媒として、エチレンカーボネート (E C) とエチルメチルカーボネート (E M C) との体積比 3 : 7 の混合溶媒の代わりに、E C とジエチルカーボネート (D E C) との体積比 3 : 7 の混合溶媒を用い、それ以外は実施例 7 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 3 7】

(実施例 9 6)

電解液の溶媒として、E C と E M C との体積比 3 : 7 の混合溶媒の代わりに、E C とジメチルカーボネート (D M C) との体積比 3 : 7 の混合溶媒を用い、それ以外は実施例 7 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 3 8】

(実施例 9 7)

電解液の溶媒として、E C と E M C との体積比 3 : 7 の混合溶媒の代わりに、E C と E M C と D E C との体積比 3 : 5 : 2 の混合溶媒を用い、それ以外は実施例 7 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 3 9】

(実施例 9 8)

電解液への  $\text{LiPF}_6$  の溶解量を  $1.1 \text{ mol/L}$  から、 $1.5 \text{ mol/L}$  に変更し、それ以外は実施例 7 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 4 0】

(実施例 9 9)

電解液への  $\text{LiPF}_6$  の溶解量を  $1.1 \text{ mol/L}$  から、 $0.7 \text{ mol/L}$  に変更し、それ以外は実施例 7 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 4 1】

(実施例 1 0 0)

電解液の溶媒として、E C と E M C との体積比 3 : 7 の混合溶媒の代わりに、E C とプロピレンカーボネート (P C) と E M C との体積比 2 : 1 : 7 の混合溶媒を用い、それ以外は実施例 7 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 4 2】

(実施例 1 0 1)

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  の代わりに、 $\text{LiNiO}_2$  を用い、それ以外は実施例 7 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 4 3】

(実施例 1 0 2)

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  の代わりに、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を用い、それ以外は実施例 7 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 4 4】

(実施例 1 0 3)

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  の代わりに、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  を用い、それ以外は実施例 7 3 と同様の電池を作製した。

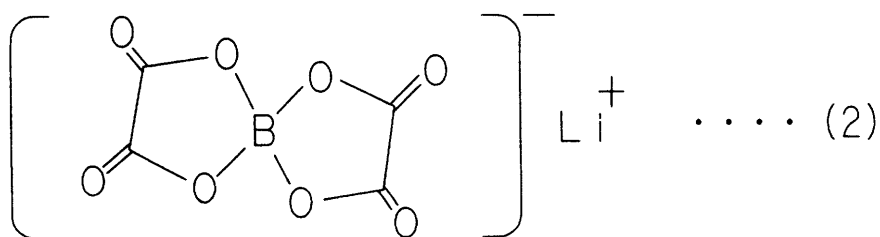
【0 1 4 5】

(実施例 1 0 4)

電解液に添加するビフェニル (B P) を 0.1 質量 % とし、電解液に  $\text{LiBF}_4$  の代わりに式 2 で表される  $\text{LiBOB}$  を 0.1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

【0 1 4 6】

## 【化 4】



## 【0147】

(実施例105)

電解液に添加するBPを1質量%とし、それ以外は実施例104と同様の電池を作製した。

## 【0148】

(実施例106)

電解液に添加するBPを4質量%とし、それ以外は実施例104と同様の電池を作製した。

## 【0149】

(実施例107)

電解液に添加するLiBOBを0.5質量%、BPを0.5質量%とし、それ以外は実施例104と同様の電池を作製した。

## 【0150】

(実施例108)

電解液に添加するLiBOBを0.5質量%、BPを1質量%とし、それ以外は実施例104と同様の電池を作製した。

## 【0151】

(実施例109)

電解液に添加するLiBOBを0.5質量%、BPを2質量%とし、それ以外は実施例104と同様の電池を作製した。

## 【0152】

(実施例110)

電解液に添加するLiBOBを1質量%、BPを0.1質量%とし、それ以外は実施例104と同様の電池を作製した。

## 【0153】

(実施例111)

電解液に添加するLiBOBを1質量%、BPを0.5質量%とし、それ以外は実施例104と同様の電池を作製した。

## 【0154】

(実施例112)

電解液に添加するLiBOBを1質量%、BPを1質量%とし、それ以外は実施例104と同様の電池を作製した。

## 【0155】

(実施例113)

電解液に添加するLiBOBを1質量%、BPを2質量%とし、それ以外は実施例104と同様の電池を作製した。

## 【0156】

(実施例114)

電解液に添加する L i B O B を 1 質 量 %、B P を 4 質 量 % と し、それ以外は実施例 1 0 4 と同様の電池を作製した。

【 0 1 5 7 】

( 実施例 1 1 5 )

電解液に添加する L i B O B を 1 . 5 質 量 %、B P を 0 . 5 質 量 % と し、それ以外は実施例 1 0 4 と同様の電池を作製した。

【 0 1 5 8 】

( 実施例 1 1 6 )

電解液に添加する L i B O B を 1 . 5 質 量 %、B P を 1 質 量 % と し、それ以外は実施例 1 0 4 と同様の電池を作製した。

【 0 1 5 9 】

( 実施例 1 1 7 )

電解液に添加する L i B O B を 1 . 5 質 量 %、B P を 2 質 量 % と し、それ以外は実施例 1 0 4 と同様の電池を作製した。

【 0 1 6 0 】

( 実施例 1 1 8 )

電解液に添加する L i B O B を 2 質 量 %、B P を 0 . 1 質 量 % と し、それ以外は実施例 1 0 4 と同様の電池を作製した。

【 0 1 6 1 】

( 実施例 1 1 9 )

電解液に添加する L i B O B を 2 質 量 %、B P を 1 質 量 % と し、それ以外は実施例 1 0 4 と同様の電池を作製した。

【 0 1 6 2 】

( 実施例 1 2 0 )

電解液に添加する L i B O B を 2 質 量 %、B P を 4 質 量 % と し、それ以外は実施例 1 0 4 と同様の電池を作製した。

【 0 1 6 3 】

( 実施例 1 2 1 )

電解液の総質量に対して、さらに 0 . 1 質 量 % のビニレンカーボネート ( V C ) を添加し、それ以外は実施例 1 1 2 と同様の電池を作製した。

【 0 1 6 4 】

( 実施例 1 2 2 )

電解液の総質量に対して、さらに 0 . 5 質 量 % の V C を添加し、それ以外は実施例 1 1 2 と同様の電池を作製した。

【 0 1 6 5 】

( 実施例 1 2 3 )

電解液の総質量に対して、さらに 1 . 0 質 量 % の V C を添加し、それ以外は実施例 1 1 2 と同様の電池を作製した。

【 0 1 6 6 】

( 実施例 1 2 4 )

電解液の総質量に対して、さらに 2 . 0 質 量 % の V C を添加し、それ以外は実施例 1 1 2 と同様の電池を作製した。

【 0 1 6 7 】

( 実施例 1 2 5 )

電解液の総質量に対して、さらに 1 . 0 質 量 % のビニルエチレンカーボネート ( V E C ) を添加し、それ以外は実施例 1 1 2 と同様の電池を作製した。

【 0 1 6 8 】

( 実施例 1 2 6 )

電解液の総質量に対して、さらに 0 . 5 質 量 % の V C、及び、0 . 5 質 量 % の V E C を添加し、それ以外は実施例 1 1 2 と同様の電池を作製した。

## 【 0 1 6 9 】

( 実施例 1 2 7 )

電解液の総質量に対して、さらに 1 . 0 質量 % のフェニルエチレンカーボネート ( P h E C ) を添加し、それ以外は実施例 1 1 2 と同様の電池を作製した。

## 【 0 1 7 0 】

( 実施例 1 2 8 )

電解液の総質量に対して、さらに 1 . 0 質量 % の無水琥珀酸を添加し、それ以外は実施例 1 1 2 と同様の電池を作製した。

## 【 0 1 7 1 】

( 実施例 1 2 9 )

電解液に、ピフェニル ( B P ) 1 質量 % の代わりに、シクロヘキシルベンゼン ( C H B ) を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 1 2 と同様の電池を作製した。

## 【 0 1 7 2 】

( 実施例 1 3 0 )

電解液に、B P 1 質量 % の代わりに、2 , 4 - ジフルオロアニソール ( 2 , 4 F A ) を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 1 2 と同様の電池を作製した。

## 【 0 1 7 3 】

( 実施例 1 3 1 )

電解液に、B P 1 質量 % の代わりに、2 - フルオロピフェニル ( 2 F B P ) を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 1 2 と同様の電池を作製した。

## 【 0 1 7 4 】

( 実施例 1 3 2 )

電解液に、B P 1 質量 % の代わりに、ターシャルアミルベンゼン ( T A B ) を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 1 2 と同様の電池を作製した。

## 【 0 1 7 5 】

( 実施例 1 3 3 )

電解液に、B P 1 質量 % の代わりに、トルエン ( T O L ) を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 1 2 と同様の電池を作製した。

## 【 0 1 7 6 】

( 実施例 1 3 4 )

電解液に、B P 1 質量 % の代わりに、エチルベンゼン ( E B ) を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 1 2 と同様の電池を作製した。

## 【 0 1 7 7 】

( 実施例 1 3 5 )

電解液に、B P 1 質量 % の代わりに、4 - フルオロジフェニルエーテル ( 4 F D P E ) を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 1 2 と同様の電池を作製した。

## 【 0 1 7 8 】

( 実施例 1 3 6 )

電解液に、B P 1 質量 % の代わりに、トリフェニルフォスフェート ( T P P ) を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 1 2 と同様の電池を作製した。

## 【 0 1 7 9 】

( 実施例 1 3 7 )

電解液に、B P 1 質量 % の代わりに、C H B を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 2 3 と同様の電池を作製した。

## 【 0 1 8 0 】

( 実施例 1 3 8 )

電解液に、B P 1 質量 % の代わりに、2 , 4 F A を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 2 3 と同様の電池を作製した。

## 【 0 1 8 1 】

( 実施例 1 3 9 )

電解液に、B P 1 質量 % の代わりに、2 F B P を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0182】

(実施例 140)

電解液に、B P 1 質量 % の代わりに、T A B を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0183】

(実施例 141)

電解液に、B P 1 質量 % の代わりに、T O L を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0184】

(実施例 142)

電解液に、B P 1 質量 % の代わりに、E B を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0185】

(実施例 143)

電解液に、B P 1 質量 % の代わりに、4 F D P E を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0186】

(実施例 144)

電解液に、B P 1 質量 % の代わりに、T P P を 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0187】

(実施例 145)

電解液の溶媒として、エチレンカーボネート (E C) とエチルメチルカーボネート (E M C) との体積比 3 : 7 の混合溶媒の代わりに、E C とジエチルカーボネート (D E C) との体積比 3 : 7 の混合溶媒を用い、それ以外は実施例 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0188】

(実施例 146)

電解液の溶媒として、E C と E M C との体積比 3 : 7 の混合溶媒の代わりに、E C とジメチルカーボネート (D M C) との体積比 3 : 7 の混合溶媒を用い、それ以外は実施例 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0189】

(実施例 147)

電解液の溶媒として、E C と E M C との体積比 3 : 7 の混合溶媒の代わりに、E C と E M C と D E C との体積比 3 : 5 : 2 の混合溶媒を用い、それ以外は実施例 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0190】

(実施例 148)

電解液への L i P F<sub>6</sub> の溶解量を 1 . 1 m o l / L から、1 . 5 m o l / L に変更し、それ以外は実施例 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0191】

(実施例 149)

電解液への L i P F<sub>6</sub> の溶解量を 1 . 1 m o l / L から、0 . 7 m o l / L に変更し、それ以外は実施例 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0192】

(実施例 150)

電解液の溶媒として、E C と E M C との体積比 3 : 7 の混合溶媒の代わりに、E C とプロピレンカーボネート (P C) と E M C との体積比 2 : 1 : 7 の混合溶媒を用い、それ以外は実施例 1 2 3 と同様の電池を作製した。

## 【0193】

(実施例151)

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  の代わりに、 $\text{LiNiO}_2$  を用い、それ以外は実施例123と同様の電池を作製した。

## 【0194】

(実施例152)

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  の代わりに、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を用い、それ以外は実施例123と同様の電池を作製した。

## 【0195】

(実施例153)

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  の代わりに、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  を用い、それ以外は実施例123と同様の電池を作製した。

## 【0196】

(比較例1)

電解液への $\text{LiBF}_4$  及びピフェニル (BP) の添加を行っておらず、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

## 【0197】

(比較例2)

電解液への $\text{LiBF}_4$  の添加を行っておらず、電解液に添加するBPを0.5質量%とし、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

## 【0198】

(比較例3)

電解液への $\text{LiBF}_4$  の添加を行っておらず、電解液に添加するBPを4質量%とし、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

## 【0199】

(比較例4)

電解液に添加する $\text{LiBF}_4$  を0.005質量%、BPを0.1質量%とし、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

## 【0200】

(比較例5)

電解液に添加する $\text{LiBF}_4$  を0.005質量%、BPを0.5質量%とし、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

## 【0201】

(比較例6)

電解液に添加する $\text{LiBF}_4$  を0.005質量%、BPを4質量%とし、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

## 【0202】

(比較例7)

電解液へのBPの添加を行っておらず、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

## 【0203】

(比較例8)

電解液に添加するBPを0.05質量%とし、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

## 【0204】

(比較例9)

電解液に添加するBPを5質量%とし、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

## 【0205】

(比較例10)

電解液へのBPの添加を行っておらず、電解液に添加する $\text{LiBF}_4$  を0.2質量%とし、それ以外は実施例1と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 0 6 】

( 比較例 1 1 )

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を 0 . 2 質量 %、BP を 0 . 0 5 質量 % とし、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 0 7 】

( 比較例 1 2 )

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を 0 . 2 質量 %、BP を 5 質量 % とし、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 0 8 】

( 比較例 1 3 )

電解液への BP の添加を行っておらず、電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を 2 質量 % とし、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 0 9 】

( 比較例 1 4 )

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を 2 質量 %、BP を 0 . 0 5 質量 % とし、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 1 0 】

( 比較例 1 5 )

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を 2 質量 %、BP を 5 質量 % とし、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 1 1 】

( 比較例 1 6 )

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を 3 質量 %、BP を 0 . 1 質量 % とし、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 1 2 】

( 比較例 1 7 )

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を 3 質量 %、BP を 0 . 5 質量 % とし、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 1 3 】

( 比較例 1 8 )

電解液に添加する  $\text{LiBF}_4$  を 3 質量 %、BP を 4 質量 % とし、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 1 4 】

( 比較例 1 9 )

電解液の総質量に対して、さらに 3 . 0 質量 % のビニレンカーボネート ( VC ) を添加し、それ以外は実施例 1 0 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 1 5 】

( 比較例 2 0 )

電解液の総質量に対して、さらに 5 . 0 質量 % の VC を添加し、それ以外は実施例 1 0 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 1 6 】

( 比較例 2 1 )

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  の代わりに、 $\text{LiNiO}_2$  を用い、それ以外は比較例 1 0 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 1 7 】

( 比較例 2 2 )

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  の代わりに、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を用い、それ以外は比較例 1 0 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 1 8 】

( 比較例 2 3 )

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  の代わりに、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  を用い、それ以外は比較例 10 と同様の電池を作製した。

【0219】

(比較例 24)

電解液への  $\text{LiBF}_4$  の添加を行っておらず、電解液に添加するビフェニル (BP) を 1 質量%とし、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

【0220】

(比較例 25)

電解液に添加する BP を 0.1 質量%とし、電解液に  $\text{LiBF}_4$  の代わりに  $\text{LiFOB}$  を 0.01 質量%添加し、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

【0221】

(比較例 26)

電解液に添加する BP を 1 質量%とし、それ以外は比較例 25 と同様の電池を作製した。

【0222】

(比較例 27)

電解液に添加する BP を 4 質量%とし、それ以外は比較例 25 と同様の電池を作製した。

【0223】

(比較例 28)

電解液への BP の添加を行っておらず、電解液に添加する  $\text{LiFOB}$  を 0.1 質量%とし、それ以外は比較例 25 と同様の電池を作製した。

【0224】

(比較例 29)

電解液に添加する  $\text{LiFOB}$  を 0.1 質量%、BP を 0.05 質量%とし、それ以外は比較例 25 と同様の電池を作製した。

【0225】

(比較例 30)

電解液に添加する  $\text{LiFOB}$  を 0.1 質量%、BP を 5 質量%とし、それ以外は比較例 25 と同様の電池を作製した。

【0226】

(比較例 31)

電解液への BP の添加を行っておらず、電解液に添加する  $\text{LiFOB}$  を 1 質量%とし、それ以外は比較例 25 と同様の電池を作製した。

【0227】

(比較例 32)

電解液に添加する  $\text{LiFOB}$  を 1 質量%、BP を 0.05 質量%とし、それ以外は比較例 25 と同様の電池を作製した。

【0228】

(比較例 33)

電解液に添加する  $\text{LiFOB}$  を 1 質量%、BP を 5 質量%とし、それ以外は比較例 25 と同様の電池を作製した。

【0229】

(比較例 34)

電解液への BP の添加を行っておらず、電解液に添加する  $\text{LiFOB}$  を 2 質量%とし、それ以外は比較例 25 と同様の電池を作製した。

【0230】

(比較例 35)

電解液に添加する  $\text{LiFOB}$  を 2 質量%、BP を 0.05 質量%とし、それ以外は比較例 25 と同様の電池を作製した。



## 【 0 2 3 1 】

( 比較例 3 6 )

電解液に添加する  $\text{LiFOB}$  を 2 質量 %、 $\text{BP}$  を 5 質量 % とし、それ以外は比較例 2 5 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 3 2 】

( 比較例 3 7 )

電解液に添加する  $\text{LiFOB}$  を 3 質量 %、 $\text{BP}$  を 0 . 1 質量 % とし、それ以外は比較例 2 5 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 3 3 】

( 比較例 3 8 )

電解液に添加する  $\text{LiFOB}$  を 3 質量 %、 $\text{BP}$  を 1 質量 % とし、それ以外は比較例 2 5 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 3 4 】

( 比較例 3 9 )

電解液に添加する  $\text{LiFOB}$  を 3 質量 %、 $\text{BP}$  を 4 質量 % とし、それ以外は比較例 2 5 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 3 5 】

( 比較例 4 0 )

電解液の総質量に対して、さらに 3 . 0 質量 % のビニレンカーボネート (  $\text{VC}$  ) を添加し、それ以外は実施例 6 2 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 3 6 】

( 比較例 4 1 )

電解液の総質量に対して、さらに 5 . 0 質量 % の  $\text{VC}$  を添加し、それ以外は実施例 6 2 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 3 7 】

( 比較例 4 2 )

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  の代わりに、 $\text{LiNiO}_2$  を用い、それ以外は比較例 3 1 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 3 8 】

( 比較例 4 3 )

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  の代わりに、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を用い、それ以外は比較例 3 1 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 3 9 】

( 比較例 4 4 )

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  の代わりに、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  を用い、それ以外は比較例 3 1 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 4 0 】

( 比較例 4 5 )

電解液に添加するピフェニル (  $\text{BP}$  ) を 0 . 1 質量 % とし、電解液に  $\text{LiBF}_4$  の代わりに  $\text{LiBOB}$  を 0 . 0 1 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 4 1 】

( 比較例 4 6 )

電解液に添加する  $\text{BP}$  を 1 質量 % とし、それ以外は比較例 4 5 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 4 2 】

( 比較例 4 7 )

電解液に添加する  $\text{BP}$  を 4 質量 % とし、それ以外は比較例 4 5 と同様の電池を作製した。

## 【 0 2 4 3 】

( 比較例 4 8 )

電解液へのBPの添加を行っておらず、電解液に添加するLiBOBを0.1質量%とし、それ以外は比較例45と同様の電池を作製した。

【0244】

(比較例49)

電解液に添加するLiBOBを0.1質量%、BPを0.05質量%とし、それ以外は比較例45と同様の電池を作製した。

【0245】

(比較例50)

電解液に添加するLiBOBを0.1質量%、BPを5質量%とし、それ以外は比較例45と同様の電池を作製した。

【0246】

(比較例51)

電解液へのBPの添加を行っておらず、電解液に添加するLiBOBを1質量%とし、それ以外は比較例45と同様の電池を作製した。

【0247】

(比較例52)

電解液に添加するLiBOBを1質量%、BPを0.05質量%とし、それ以外は比較例45と同様の電池を作製した。

【0248】

(比較例53)

電解液に添加するLiBOBを1質量%、BPを5質量%とし、それ以外は比較例45と同様の電池を作製した。

【0249】

(比較例54)

電解液へのBPの添加を行っておらず、電解液に添加するLiBOBを2質量%とし、それ以外は比較例45と同様の電池を作製した。

【0250】

(比較例55)

電解液に添加するLiBOBを2質量%、BPを0.05質量%とし、それ以外は比較例45と同様の電池を作製した。

【0251】

(比較例56)

電解液に添加するLiBOBを2質量%、BPを5質量%とし、それ以外は比較例45と同様の電池を作製した。

【0252】

(比較例57)

電解液に添加するLiBOBを3質量%、BPを0.1質量%とし、それ以外は比較例45と同様の電池を作製した。

【0253】

(比較例58)

電解液に添加するLiBOBを3質量%、BPを1質量%とし、それ以外は比較例45と同様の電池を作製した。

【0254】

(比較例59)

電解液に添加するLiBOBを3質量%、BPを4質量%とし、それ以外は比較例45と同様の電池を作製した。

【0255】

(比較例60)

電解液の総質量に対して、さらに3.0質量%のビニレンカーボネート(VC)を添加し、それ以外は実施例112と同様の電池を作製した。

## 【0256】

## (比較例61)

電解液の総質量に対して、さらに5.0質量%のVCを添加し、それ以外は実施例112と同様の電池を作製した。

## 【0257】

## (比較例62)

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$ の代わりに、 $\text{LiNiO}_2$ を用い、それ以外は比較例51と同様の電池を作製した。

## 【0258】

## (比較例63)

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$ の代わりに、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用い、それ以外は比較例51と同様の電池を作製した。

## 【0259】

## (比較例64)

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$ の代わりに、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を用い、それ以外は比較例51と同様の電池を作製した。

## 【0260】

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)及び初期電池厚さ(mm)を測定した。また、各電池に対して、充放電を繰返した場合の容量保持率(%)、及び、高温放置後の厚さ増分(mm)及び容量の回復率(%)を測定した。初期容量及び初期電池厚さの測定は、各実施例及び各比較例の電池を夫々5セルずつ作製し、作製した各電池を、600mAの電流で4.2Vまで3時間定電流定電圧充電し、その後600mAの電流で3Vまで放電を行い、放電容量(初期容量)と電池厚さ(初期電池厚さ)を測定し、平均値を求めた。

## 【0261】

容量保持率は、初期容量の測定と同条件の充放電サイクルを500サイクル繰返し、初期容量に対する500サイクル目の容量保持率( $=100 \times 500$ サイクル目の放電容量 $\div$ 初期容量)を求めた。また、高温放置後の厚さ増分及び容量の回復率の測定は、作製した各電池を、600mAの電流で4.2Vまで3時間定電流定電圧充電して電池厚さを測定した後、85℃の恒温槽中で100時間放置して電池厚さを測定し、放置前後での電池厚さの差(厚さ増分)を求めた。その後、電池を25℃で5時間放置し、初期容量の測定と同条件で放電容量を測定し、初期容量に対する比率( $=100 \times$ 測定した放電容量 $\div$ 初期容量:回復率)を求めた。

## 【0262】

電解液に $\text{LiBF}_4$ を添加した電池の容量保持率、厚さ増分及び回復率の測定結果を表1に示し、表1の一部を抽出して並べ替えたものを表2A~Dに示す。また、電解液に $\text{LiBF}_4$ を添加した電池の初期容量、初期電池厚さ、容量保持率、厚さ増分及び回復率の測定結果を表3~6に示す。

## 【0263】

【表 1】

表 1

	L i B F <sub>4</sub>	BP	容量保持率	厚さ増分	回復率
比較例 1	0	0	60	1. 6	71
比較例 2	0	0. 5	49	1. 7	56
比較例 3	0	4	23	2. 0	36
比較例 4	0. 005	0. 1	45	1. 6	68
比較例 5	0. 005	0. 5	56	1. 6	62
比較例 6	0. 005	4	34	1. 6	47
比較例 7	0. 01	0	45	2. 9	67
比較例 8	0. 01	0. 05	57	2. 1	68
実施例 1	0. 01	0. 1	65	1. 5	73
実施例 2	0. 01	0. 5	74	1. 0	73
実施例 3	0. 01	4	63	1. 5	73
比較例 9	0. 01	5	21	1. 8	30
実施例 4	0. 05	0. 5	78	1. 0	77
実施例 5	0. 1	0. 2	81	1. 2	76
実施例 6	0. 1	0. 5	83	1. 1	81
実施例 7	0. 1	1	83	1. 0	77
比較例 10	0. 2	0	39	3. 1	66
比較例 11	0. 2	0. 05	49	2. 3	71
実施例 8	0. 2	0. 1	70	1. 5	74
実施例 9	0. 2	0. 2	75	1. 3	78
実施例 10	0. 2	0. 5	85	1. 2	84
実施例 11	0. 2	1	83	0. 9	82
実施例 12	0. 2	2	77	0. 8	80
実施例 13	0. 2	4	74	1. 3	76
比較例 12	0. 2	5	40	2. 0	68
実施例 14	0. 5	0. 2	81	1. 1	82
実施例 15	0. 5	0. 5	81	1. 3	83
実施例 16	0. 5	1	82	0. 9	81
比較例 13	2	0	30	3. 7	66
比較例 14	2	0. 05	46	2. 4	68
実施例 17	2	0. 1	59	1. 6	73
実施例 18	2	0. 5	62	1. 5	73
実施例 19	2	4	61	1. 6	74
比較例 15	2	5	20	2. 3	51
比較例 16	3	0. 1	41	2. 6	64
比較例 17	3	0. 5	50	2. 2	67
比較例 18	3	4	45	2. 1	63

【表 2】

実施例、比較例

表 2 A

		LiBF <sub>4</sub>									
		0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.2	0.5	2	3	
BP	0	比較例 1		比較例 7			比較例 10		比較例 13		
	0.05			比較例 8			比較例 11		比較例 14		
	0.1		比較例 4	実施例 1			実施例 8		実施例 17	比較例 16	
	0.2						実施例 9	実施例 14			
	0.5	比較例 2	比較例 5	実施例 2	実施例 4	実施例 6	実施例 10	実施例 15	実施例 18	比較例 17	
	1					実施例 7	実施例 11	実施例 16			
	2						実施例 12				
	4	比較例 3	比較例 6	実施例 3			実施例 13		実施例 19	比較例 18	
	5			比較例 9			比較例 12		比較例 15		

容量保持率

表 2 B

		LiBF4									
		0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.2	0.5	2	3	
BP	0	60		45			39		30		
	0.05			57			49		46		
	0.1		45	65			70		59	41	
	0.2					81	75	81			
	0.5	49	56	74	78	83	85	81	62	50	
	1					83	83	82			
	2						77				
4	23	34	63			74		61	45		
5			21			40		20			

【表 3】

表 2 C

厚さ増分

		LiBF <sub>4</sub>									
		0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.2	0.5	2	3	
BP	0	1.6		2.9			3.1		3.7		
	0.05			2.1			2.3		2.4		
	0.1		1.6	1.5			1.5		1.6	2.6	
	0.2						1.3	1.1			
	0.5	1.7	1.6	1.0	1.0	1.1	1.2	1.3	1.5	2.2	
	1					1.0	0.9	0.9			
	2						0.8				
	4	2.0	1.6	1.5			1.3		1.6	2.1	
	5			1.8			2.0		2.3		

表 2 D

回復率

		LiBF <sub>4</sub>									
		0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.2	0.5	2	3	
BP	0	71		67			66		66		
	0.05			68			71		68		
	0.1		68	73			74		73	64	
	0.2						78	82			
	0.5	56	62	73	77	81	84	83	73	67	
	1						82	81			
	2						80				
	4	36	47	73			76		74	63	
	5			30			68		51		

【表 4】

表 3

	添加剤		BP	LiBF <sub>4</sub>	初期 容量	初期 電池厚さ	容量 保持率	厚さ 増分	回復 率	
	種類	量								
実施例10	VC		0	0.5	0.2	600	4.12	85	1.2	84
実施例20	VC		0.1	0.5	0.2	605	4.10	86	1.2	86
実施例21	VC		0.5	0.5	0.2	606	4.06	88	1.4	88
実施例22	VC		1.0	0.5	0.2	610	4.06	91	1.5	87
実施例23	VC		1.5	0.5	0.2	599	4.06	92	1.6	86
実施例24	VC		2.0	0.5	0.2	596	4.06	94	1.6	88
比較例19	VC		3.0	0.5	0.2	595	4.11	90	1.9	85
比較例20	VC		5.0	0.5	0.2	591	4.12	85	2.6	71
実施例25	VEC		1.0	0.5	0.2	605	4.06	88	1.5	89
実施例26	VC+VEC	0.5+0.5	0.5	0.5	0.2	610	4.06	91	1.5	90
実施例27	PhEC		1.0	0.5	0.2	603	4.06	89	1.5	88
実施例28	無水琥珀酸		1.0	0.5	0.2	606	4.06	87	1.5	88
比較例2	VC		0	0.5	0	600	4.12	49	1.7	56
比較例10	VC		0	0	0.2	600	4.12	39	3.1	66

【表 5】

表 4

	芳香族化合物		LiBF <sub>4</sub>	VC	初期 容量	初期 電池厚さ	容量 保持率	厚さ 増分	回復 率
	種類	添加量							
実施例11	BP	1.0	0.2	0	601	4.12	830.9	82	
実施例29	CHB	1.0	0.2	0	601	4.12	830.6	87	
実施例30	2, 4FA	1.0	0.2	0	600	4.12	840.9	80	
実施例31	2FBP	1.0	0.2	0	601	4.12	830.9	78	
実施例32	TAB	1.0	0.2	0	601	4.12	821.3	75	
実施例33	TOL	1.0	0.2	0	601	4.12	861.0	87	
実施例34	EB	1.0	0.2	0	601	4.12	791.1	79	
実施例35	4FDPE	1.0	0.2	0	599	4.12	841.2	77	
実施例36	TPP	1.0	0.2	0	602	4.12	870.4	88	
実施例22	BP	0.5	0.2	1	610	4.06	911.5	87	
実施例37	CHB	0.5	0.2	1	612	4.06	911.1	95	
実施例38	2, 4FA	0.5	0.2	1	608	4.06	881.0	84	
実施例39	2FBP	0.5	0.2	1	607	4.06	920.9	89	
実施例40	TAB	0.5	0.2	1	610	4.06	891.6	86	
実施例41	TOL	0.5	0.2	1	611	4.06	931.2	94	
実施例42	EB	0.5	0.2	1	610	4.06	891.3	84	
実施例43	4FDPE	0.5	0.2	1	612	4.06	911.5	91	
実施例44	TPP	0.5	0.2	1	612	4.06	930.7	96	



【表 6】

表 5

	溶媒組成	添加剤	初期 容量	初期 電池厚さ	容量 保持率	厚さ回復 増分率
実施例 2 2	EC : EMC (3 : 7) + LiPF <sub>6</sub> (1. 1M)	VC (1%) +BP (0. 5%) + LiBF <sub>4</sub> (0. 2%)	610	4. 06	91	1. 5 87
実施例 4 5	EC : DEC (3 : 7) + LiPF <sub>6</sub> (1. 1M)	VC (1%) +BP (0. 5%) + LiBF <sub>4</sub> (0. 2%)	605	4. 06	86	1. 2 86
実施例 4 6	EC : DMC (3 : 7) + LiPF <sub>6</sub> (1. 1M)	VC (1%) +BP (0. 5%) + LiBF <sub>4</sub> (0. 2%)	610	4. 06	88	1. 4 88
実施例 4 7	EC : EMC : DEC (3 : 5 : 2) + LiPF <sub>6</sub> (1. 1M)	VC (1%) +BP (0. 5%) + LiBF <sub>4</sub> (0. 2%)	610	4. 06	91	1. 3 87
実施例 4 8	EC : EMC (3 : 7) + LiPF <sub>6</sub> (1. 5M)	VC (1%) +BP (0. 5%) + LiBF <sub>4</sub> (0. 2%)	599	4. 06	92	1. 6 86
実施例 4 9	EC : EMC (3 : 7) + LiPF <sub>6</sub> (0. 7M)	VC (1%) +BP (0. 5%) + LiBF <sub>4</sub> (0. 2%)	612	4. 06	94	1. 0 88
実施例 5 0	EC : PC : EMC (2 : 1 : 7) + LiPF <sub>6</sub> (1. 1M)	VC (1%) +BP (0. 5%) + LiBF <sub>4</sub> (0. 2%)	596	4. 08	94	1. 4 84

【表 7】

表 6

	正極活物質	電解液	初期容量	初期電池厚さ	容量保持率	厚さ回復増分率
実施例 2 2	LiCoO <sub>2</sub>	EC:EMC (3:7) +LiPF <sub>6</sub> (1.1M) +VC (1%) +BP (0.5%) +LiBF <sub>4</sub> (0.2%)	610	4.06	91	1.5
実施例 5 1	LiNiO <sub>2</sub>	EC:EMC (3:7) +LiPF <sub>6</sub> (1.1M) +VC (1%) +BP (0.5%) +LiBF <sub>4</sub> (0.2%)	610	4.06	73	1.9
実施例 5 2	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	EC:EMC (3:7) +LiPF <sub>6</sub> (1.1M) +VC (1%) +BP (0.5%) +LiBF <sub>4</sub> (0.2%)	610	4.06	73	0.9
実施例 5 3	LiNi <sub>0.4</sub> Co <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	EC:EMC (3:7) +LiPF <sub>6</sub> (1.1M) +VC (1%) +BP (0.5%) +LiBF <sub>4</sub> (0.2%)	612	4.06	83	1.0
比較例 1 0	LiCoO <sub>2</sub>	EC:EMC (3:7) +LiPF <sub>6</sub> (1.1M) +LiBF <sub>4</sub> (0.2%)	600	4.12	39	3.1
比較例 2 1	LiNiO <sub>2</sub>	EC:EMC (3:7) +LiPF <sub>6</sub> (1.1M) +LiBF <sub>4</sub> (0.2%)	610	4.12	27	4.5
比較例 2 2	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	EC:EMC (3:7) +LiPF <sub>6</sub> (1.1M) +LiBF <sub>4</sub> (0.2%)	600	4.12	22	2.1
比較例 2 3	LiNi <sub>0.4</sub> Co <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	EC:EMC (3:7) +LiPF <sub>6</sub> (1.1M) +LiBF <sub>4</sub> (0.2%)	612	4.12	36	2.5

表 1 及び表 2 に示すように、 $\text{LiBF}_4$  を単独で電解液に添加した場合、添加量が多くなるほど、容量保持率は小さく、厚さ増分は大きく、回復率は小さくなる傾向にある。また、ビフェニル (BP) を単独で電解液に添加した場合も、添加量が多くなるほど、容量保持率は小さく、厚さ増分は大きく、回復率は小さくなる傾向にある。

【0271】

一方、 $\text{LiBF}_4$  及び BP の両方を電解液に添加した場合、容量保持率は大きく、厚さ増分は小さく、回復率は大きくなる傾向にある。ただし、 $\text{LiBF}_4$  の添加量が 0.005 質量% の場合、及び、添加量が 3 質量% の場合、 $\text{LiBF}_4$  の添加による効果は小さく、添加量が 0.01 質量% 以上 2 質量% 以下で良好な効果が得られている。その中でも、添加量が 0.1 質量% 以上 0.5 質量% 以下でより良好な効果が得られている。 $\text{LiBF}_4$  の添加量は、0.01 質量% 以上 2 質量% 以下が好ましく、0.1 質量% 以上 0.5 質量% 以下がより好ましい。

【0272】

また、BP の添加量が 0.05 質量% の場合、及び、添加量が 5 質量% の場合、BP の添加による効果は小さく、添加量が 0.1 質量% 以上 4 質量% 以下で良好な効果が得られている。その中でも、添加量が 0.2 質量% 以上 1 質量% 以下でより良好な効果が得られている。BP の添加量は、0.1 質量% 以上 4 質量% 以下が好ましく、0.2 質量% 以上 1 質量% 以下がより好ましい。

【0273】

表 3 に示すように、ビニレンカーボネート (VC)、ビニルエチレンカーボネート (VEC)、フェニルエチレンカーボネート (PhEC)、又は無水琥珀酸を電解質に添加した場合、初期電池厚さが小さくなり、回復率が大きくなる傾向にある。ただし、添加量が 0.1 質量% の場合は添加の効果は小さく、添加量が 3 質量% 以上の場合は厚さ増分及び初期電池厚さが増加している。VC の添加量は 0.1 質量% 以上 2 質量% 以下が好ましく、0.5 質量% 以上 2 質量% 以下がより好ましい。VC 以外の添加剤については、VC と類似した性質を持つため、添加量の増減による効果の変化は VC と同様の傾向を示すと考えられる。また、VC とその他の添加剤を混合して使用することも可能である。例えば実施例 26 の場合は初期容量及び容量保持率が向上している。

【0274】

表 4 に示すように、BP 以外の芳香族化合物を添加しても、BP と同様の効果が得られている。その中でも、TPP を添加した場合は、厚さ増分が良好に抑えられている。また、芳香族化合物は、複数種類を混合して用いることも可能である。

【0275】

表 5 に示すように、電解質の溶媒組成又は  $\text{LiPF}_6$  の濃度を変えた場合も本発明の効果が得られている。また、表 6 に示すように、正極活物質を変えた場合も本発明の効果が得られている。その中でも Mn を用いた実施例 52 及び 53 の厚さ増分が良好に抑制されている。

【0276】

電解液に  $\text{LiFOB}$  を添加した電池の容量保持率、厚さ増分及び回復率の測定結果を表 7 に示し、表 7 の一部を抽出して並べ替えたものを表 8A ~ D に示す。また、電解液に  $\text{LiFOB}$  を添加した電池の初期容量、初期電池厚さ、容量保持率、厚さ増分及び回復率の測定結果を表 9 ~ 12 に示す。

【0277】

【表 8】

表 7

	L i F O B	B P	容量保持率	厚さ増分	回復率
比較例 1	0	0	60	1. 6	71
比較例 2 4	0	1	43	1. 8	50
比較例 3	0	4	23	2. 0	36
比較例 2 5	0. 01	0. 1	61	1. 6	70
比較例 2 6	0. 01	1	45	1. 8	53
比較例 2 7	0. 01	4	39	1. 9	46
比較例 2 8	0. 1	0	55	2. 4	67
比較例 2 9	0. 1	0. 05	60	1. 8	72
実施例 5 4	0. 1	0. 1	65	1. 5	74
実施例 5 5	0. 1	1	76	1. 2	76
実施例 5 6	0. 1	4	73	1. 4	72
比較例 3 0	0. 1	5	58	1. 7	35
実施例 5 7	0. 5	0. 5	75	1. 5	81
実施例 5 8	0. 5	1	87	1. 4	84
実施例 5 9	0. 5	2	79	1. 3	85
比較例 3 1	1	0	54	2. 6	65
比較例 3 2	1	0. 05	60	1. 7	72
実施例 6 0	1	0. 1	75	1. 5	75
実施例 6 1	1	0. 5	81	1. 4	82
実施例 6 2	1	1	90	1. 3	85
実施例 6 3	1	2	87	1. 3	84
実施例 6 4	1	4	82	1. 1	79
比較例 3 3	1	5	54	1. 8	70
実施例 6 5	1. 5	0. 5	80	1. 4	81
実施例 6 6	1. 5	1	88	1. 5	84
実施例 6 7	1. 5	2	81	1. 3	83
比較例 3 4	2	0	52	3. 6	52
比較例 3 5	2	0. 05	60	1. 9	69
実施例 6 8	2	0. 1	68	1. 6	73
実施例 6 9	2	1	84	1. 6	74
実施例 7 0	2	4	70	1. 6	71
比較例 3 6	2	5	40	1. 9	65
比較例 3 7	3	0. 1	57	3. 6	51
比較例 3 8	3	1	72	2. 4	65
比較例 3 9	3	4	65	2. 2	52

【表 9】

実施例、比較例

表 8 A

		LIFO							
0		0.01	0.1	0.5	1	1.5	2	3	
BP	比較例 1		比較例 28		比較例 31		比較例 34		
	0.05		比較例 29		比較例 32		比較例 35		
	0.1	比較例 25	実施例 54		実施例 60		実施例 68	比較例 37	
	0.5			実施例 57	実施例 61	実施例 65			
	比較例 24	比較例 26	実施例 55	実施例 58	実施例 62	実施例 66	実施例 69	比較例 38	
4				実施例 59	実施例 63	実施例 67			
	比較例 3	比較例 27	実施例 56		実施例 64		実施例 70	比較例 39	
			比較例 30		比較例 33		比較例 36		
5									

容量保持率

表 8 B

		LIFO							
0		0.01	0.1	0.5	1	1.5	2	3	
BP	60		55		54		52		
			60		60		60		
		61	65		75		68	57	
	43	45	76	75	81	80	84	72	
				87	90	88			
4				79	87	81			
	23	39	73		82		70	65	
			58		54		40		
5									

【表 1 0】

厚さ増分	LiFOB									
	0	0.01	0.1	0.5	1	1.5	2	3		
0	1.6		2.4		2.6		3.6			
0.05			1.8		1.7		1.9			
0.1		1.6	1.5		1.5		1.6	3.6		
0.5				1.5	1.4	1.4				
BP1	1.8	1.8	1.2	1.4	1.3	1.5	1.6	2.4		
2				1.3	1.3	1.3				
4	2.0	1.9	1.4		1.1		1.6	2.2		
5			1.7		1.8		1.9			

回復率

回復率	LiFOB									
	0	0.01	0.1	0.5	1	1.5	2	3		
0	71		67		65		52			
0.05			72		72		69			
0.1		70	74		75		73	51		
0.5				81	82	81				
BP1	50	53	76	84	85	84	74	65		
2				85	84	83				
4	36	46	72		79		71	52		
5			35		70		65			

【表 1 1】

表 9

	添加剤		BP	LiFOB	初期 容量	初期 電池厚さ	容量 保持率	厚さ 増分	回復 率
	種類	量							
実施例62	VC	0	1	1	601	4.12	90	1.3	85
実施例71	VC	0.1	1	1	603	4.09	91	1.2	87
実施例72	VC	0.5	1	1	604	4.06	92	1.3	89
実施例73	VC	1.0	1	1	607	4.06	94	1.4	90
実施例74	VC	2.0	1	1	600	4.07	93	1.4	86
比較例40	VC	3.0	1	1	595	4.09	93	1.8	86
比較例41	VC	5.0	1	1	590	4.11	91	3.0	76
実施例75	VEC	1.0	1	1	605	4.06	91	1.6	89
実施例76	VC+VEC	0.5+0.5	1	1	607	4.06	93	1.4	91
実施例77	PhEC	1.0	1	1	604	4.06	90	1.6	89
実施例78	無水琥珀酸	1.0	1	1	605	4.06	91	1.5	88
比較例24	VC	0	1	0	600	4.12	43	1.8	50
比較例31	VC	0	0	1	600	4.12	54	2.6	65

【0 2 8 1】

【表 1 2】

表 10

	芳香族化合物		LiFOB	VC	初期 容量	初期 電池厚さ	容量 保持率	厚さ 増分	回復 率
	種類	添加量							
実施例62	BP	1	1	0	601	4.12	90	1.3	85
実施例79	CHB	1	1	0	601	4.12	86	0.9	87
実施例80	2, 4FA	1	1	0	600	4.12	85	1.0	81
実施例81	2FBP	1	1	0	601	4.12	84	0.9	79
実施例82	TAB	1	1	0	601	4.12	82	1.4	75
実施例83	TOL	1	1	0	601	4.12	87	1.2	88
実施例84	EB	1	1	0	601	4.12	80	1.1	80
実施例85	4FDPE	1	1	0	599	4.12	86	1.4	76
実施例86	TPP	1	1	0	602	4.12	87	0.6	89
実施例73	BP	1	1	1	607	4.06	94	1.4	90
実施例87	CHB	1	1	1	609	4.06	94	1.0	94
実施例88	2, 4FA	1	1	1	607	4.06	90	1.0	86
実施例89	2FBP	1	1	1	605	4.06	94	0.9	91
実施例90	TAB	1	1	1	608	4.06	91	1.4	88
実施例91	TOL	1	1	1	609	4.06	95	1.1	94
実施例92	EB	1	1	1	609	4.06	91	1.2	84
実施例93	4FDPE	1	1	1	610	4.06	91	1.3	92
実施例94	TPP	1	1	1	610	4.06	96	0.6	97



【表 1 3】

表 1 1

	溶媒組成	添加剤	初期 容量	初期 電池厚さ	容量 保持率	厚さ 増分率	回復 率
実施例 73	EC:EMC (3:7) +LiPF <sub>6</sub> (1.1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	607	4.06	94	1.4	90
実施例 95	EC:DEC (3:7) +LiPF <sub>6</sub> (1.1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	605	4.06	95	1.2	93
実施例 96	EC:DMC (3:7) +LiPF <sub>6</sub> (1.1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	609	4.06	91	1.6	88
実施例 97	EC:EMC:DEC (3:5:2) +LiPF <sub>6</sub> (1.1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	608	4.06	95	1.3	92
実施例 98	EC:EMC (3:7) +LiPF <sub>6</sub> (1.5M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	610	4.06	95	1.6	89
実施例 99	EC:EMC (3:7) +LiPF <sub>6</sub> (0.7M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	595	4.06	92	1.1	95
実施例 100	EC:PC:EMC (2:1:7) +LiPF <sub>6</sub> (1.1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	607	4.06	94	1.2	93

【表 1 4】

表 1 2

	正極活物質	電解液	初期容量	初期電池厚さ	容量保持率	厚さ増分	回復率
実施例 7 3	$\text{LiCoO}_2$	EC: EMC (3: 7) + LiPF <sub>6</sub> (1.1M) + VC (1%) + BP (1%) + LiFOB (1%)	607	4.06	94	1.4	90
実施例 1 0 1	$\text{LiNiO}_2$	EC: EMC (3: 7) + LiPF <sub>6</sub> (1.1M) + VC (1%) + BP (1%) + LiFOB (1%)	610	4.06	80	1.9	90
実施例 1 0 2	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	EC: EMC (3: 7) + LiPF <sub>6</sub> (1.1M) + VC (1%) + BP (1%) + LiFOB (1%)	600	4.06	78	0.9	79
実施例 1 0 3	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	EC: EMC (3: 7) + LiPF <sub>6</sub> (1.1M) + VC (1%) + BP (1%) + LiFOB (1%)	612	4.06	90	1.0	89
比較例 3 1	$\text{LiCoO}_2$	EC: EMC (3: 7) + LiPF <sub>6</sub> (1.1M) + LiFOB (1%)	600	4.12	54	2.6	65
比較例 4 2	$\text{LiNiO}_2$	EC: EMC (3: 7) + LiPF <sub>6</sub> (1.1M) + LiFOB (1%)	610	4.12	35	4.5	36
比較例 4 3	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	EC: EMC (3: 7) + LiPF <sub>6</sub> (1.1M) + LiFOB (1%)	600	4.12	31	2.3	32
比較例 4 4	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	EC: EMC (3: 7) + LiPF <sub>6</sub> (1.1M) + LiFOB (1%)	594	4.12	48	2.4	54

表 7 及び表 8 に示すように、L i F O B を単独で電解液に添加した場合、添加量が多くなるほど、容量保持率は小さく、厚さ増分は大きく、回復率は小さくなる傾向にある。また、ビフェニル ( B P ) を単独で電解液に添加した場合も、添加量が多くなるほど、容量保持率は小さく、厚さ増分は大きく、回復率は小さくなる傾向にある。

【 0 2 8 5 】

一方、L i F O B 及び B P の両方を電解液に添加した場合、容量保持率は大きく、厚さ増分は小さく、回復率は大きくなる傾向にある。ただし、L i F O B の添加量が 0 . 0 1 質量の場合、及び、添加量が 3 質量% の場合、L i F O B の添加による効果は小さく、添加量が 0 . 1 質量% 以上 2 質量% 以下で良好な効果が得られている。その中でも、添加量が 0 . 5 質量% 以上 1 . 5 質量% 以下でより良好な効果が得られている。L i F O B の添加量は、0 . 1 質量% 以上 2 質量% 以下が好ましく、0 . 5 質量% 以上 1 . 5 質量% 以下がより好ましい。

【 0 2 8 6 】

また、B P の添加量が 0 . 0 5 質量% の場合、及び、添加量が 5 質量% の場合、B P の添加による効果は小さく、添加量が 0 . 1 質量% 以上 4 質量% 以下で良好な効果が得られている。また、添加量が 0 . 5 質量% 以上 2 質量% 以下でより良好な効果が得られている。B P の添加量は、0 . 1 質量% 以上 4 質量% 以下が好ましく、0 . 5 質量% 以上 2 質量% 以下がより好ましい。

【 0 2 8 7 】

表 9 に示すように、ビニレンカーボネート ( V C )、ビニルエチレンカーボネート ( V E C )、フェニルエチレンカーボネート ( P h E C )、又は無水琥珀酸を電解質に添加した場合、初期電池厚さが小さくなり、初期容量及び回復率が大きくなる傾向にある。ただし、添加量が 0 . 1 質量% の場合は添加の効果は小さく、添加量が 3 質量% の場合は厚さ増分及び初期電池厚さが大きく増加している。V C の添加量は 0 . 1 質量% 以上 2 質量% 以下が好ましく、0 . 5 質量% 以上 1 質量% 以下がより好ましい。V C 以外の添加剤については、V C と類似した性質を持つため、添加量の増減による効果の変化は V C と同様の傾向を示すと考えられる。また、V C とその他の添加剤を混合して使用することも可能である。例えば実施例 7 6 の場合は初期容量、容量保持率及び回復率が向上している。

【 0 2 8 8 】

表 1 0 に示すように、B P 以外の芳香族化合物を添加しても、B P と同様の効果が得られている。その中でも、T P P を添加した場合は、厚さ増分が良好に抑えられている。また、芳香族化合物は、複数種類を混合して用いることも可能である。

【 0 2 8 9 】

表 1 1 に示すように、電解質の溶媒組成又は L i P F<sub>6</sub> の濃度を変えた場合も本発明の効果が得られている。L i F O B を添加した場合、実施例 1 0 0 のように P C を含有した電解液においても初期容量が大きくなっている。これは、P C を含む電解液においては、L i F O B が形成する負極皮膜によって P C の分解が抑制されるためであると考えられる。また、表 1 2 に示すように、正極活物質を変えた場合も本発明の効果が得られている。その中でも M n を用いた実施例 1 0 2 及び 1 0 3 の厚さ増分が良好に抑制されている。

【 0 2 9 0 】

電解液に L i B O B を添加した電池の容量保持率、厚さ増分及び回復率の測定結果を表 1 3 に示し、表 1 3 の一部を抽出して並べ替えたものを表 1 4 A ~ D に示す。また、電解液に L i B O B を添加した電池の初期容量、初期電池厚さ、容量保持率、厚さ増分及び回復率の測定結果を表 1 5 ~ 1 8 に示す。

【 0 2 9 1 】

【表 1 5】

表 1 3

	LIBOB	BP	容量保持率	厚さ増分	回復率
比較例 1	0	0	60	1. 6	71
比較例 2 4	0	1	43	1. 8	50
比較例 3	0	4	23	2. 0	36
比較例 4 5	0. 01	0. 1	54	2. 0	61
比較例 4 6	0. 01	1	60	1. 7	63
比較例 4 7	0. 01	4	56	1. 6	55
比較例 4 8	0. 1	0	59	2. 8	65
比較例 4 9	0. 1	0. 05	63	2. 0	69
実施例 1 0 4	0. 1	0. 1	65	1. 5	72
実施例 1 0 5	0. 1	1	79	1. 6	75
実施例 1 0 6	0. 1	4	74	1. 4	70
比較例 5 0	0. 1	5	59	1. 7	33
実施例 1 0 7	0. 5	0. 5	77	1. 4	78
実施例 1 0 8	0. 5	1	89	1. 5	82
実施例 1 0 9	0. 5	2	81	1. 3	81
比較例 5 1	1	0	57	2. 9	63
比較例 5 2	1	0. 05	63	1. 7	70
実施例 1 1 0	1	0. 1	77	1. 5	73
実施例 1 1 1	1	0. 5	84	1. 5	80
実施例 1 1 2	1	1	93	1. 5	85
実施例 1 1 3	1	2	90	1. 5	82
実施例 1 1 4	1	4	86	1. 4	74
比較例 5 3	1	5	59	1. 9	70
実施例 1 1 5	1. 5	0. 5	81	1. 5	79
実施例 1 1 6	1. 5	1	89	1. 5	82
実施例 1 1 7	1. 5	2	83	1. 3	81
比較例 5 4	2	0	55	3. 8	52
比較例 5 5	2	0. 05	65	1. 9	67
実施例 1 1 8	2	0. 1	70	1. 6	71
実施例 1 1 9	2	1	86	1. 6	72
実施例 1 2 0	2	4	72	1. 5	71
比較例 5 6	2	5	46	1. 9	60
比較例 5 7	3	0. 1	62	3. 7	50
比較例 5 8	3	1	73	2. 6	63
比較例 5 9	3	4	69	2. 3	50

【0 2 9 2】

【表 1 6】

実施例、比較例

表 1 4 A

LIBOB									
	0	0.01	0.1	0.5	1	1.5	2	3	
0	比較例1		比較例48		比較例51		比較例54		
0.05			比較例49		比較例52		比較例55		
0.1		比較例45	実施例104		実施例110		実施例118	比較例57	
0.5				実施例107	実施例111	実施例115			
BP 1	比較例24	比較例46	実施例105	実施例108	実施例112	実施例116	実施例119	比較例58	
2				実施例109	実施例113	実施例117			
4	比較例3	比較例47	実施例106		実施例114		実施例120	比較例59	
5			比較例50		比較例53		比較例56		

容量保持率

表 1 4 B

LIBOB									
	0	0.01	0.1	0.5	1	1.5	2	3	
0	60		59		57		55		
0.05			63		63		65		
0.1		54	65		77		70	62	
0.5				77	84	81			
BP 1	43	60	79	89	93	89	86	73	
2				81	90	83			
4	23	56	74		86		72	69	
5			59		59		46		

【表 1 7】

厚さ増分

表 14 C

LIBOB									
	0	0.01	0.1	0.5	1	1.5	2	3	
0	1.6		2.8		2.9		3.8		
0.05			2.0		1.7		1.9		
0.1		2.0	1.5		1.5		1.6		3.7
0.5				1.4	1.5	1.5			
BP 1	1.8	1.7	1.6	1.5	1.5	1.5	1.6		2.6
2				1.3	1.5	1.3			
4	2.0	1.6	1.4		1.4		1.5		2.3
5			1.7		1.9		1.9		

回復率

表 14 D

LIBOB									
	0	0.01	0.1	0.5	1	1.5	2	3	
0	71		65		63		52		
0.05			69		70		67		
0.1		61	72		73		71		50
0.5				78	80	79			
BP 1	50	63	75	82	85	82	72		63
2				81	82	81			
4	36	55	70		74		71		50
5			33		70		60		

【表 1 8】

表 15

	添加剤		BP	LIBOB	初期 容量	初期 電池厚さ	容量 保持率	厚さ 増分	回復 率
	種類	量							
実施例112	VC		0	1	601	4.12	93	1.5	85
実施例121	VC	0.1		1	601	4.10	94	1.3	86
実施例122	VC	0.5	1	1	602	4.08	95	1.4	88
実施例123	VC	1.0	1	1	605	4.06	96	1.4	89
実施例124	VC	2.0	1	1	600	4.08	94	1.4	87
比較例60	VC	3.0	1	1	594	4.09	94	2.4	85
比較例61	VC	5.0	1	1	591	4.11	93	3.1	78
実施例125	VEC	1.0	1	1	604	4.06	94	1.3	91
実施例126	VC+VEC	0.5+0.5	1	1	606	4.06	95	1.2	94
実施例127	PhEC	1.0	1	1	604	4.06	92	1.4	90
実施例128	無水琥珀酸	1.0	1	1	603	4.06	94	1.4	90
比較例24	VC	0	1	0	600	4.12	43	1.8	50
比較例51	VC	0	0	1	600	4.12	57	2.9	63

【表 19】

表 16

	芳香族化合物		LiBOB	VC	初期 容量	初期 電池厚さ	容量 保持率	厚さ 増分	回復 率
	種類	添加量							
実施例112	BP	1	1	0	601	4.12	93	1.5	85
実施例129	CHB	1	1	0	601	4.12	93	0.9	86
実施例130	2, 4FA	1	1	0	600	4.12	92	1.0	83
実施例131	2FBP	1	1	0	601	4.12	86	1.0	81
実施例132	TAB	1	1	0	601	4.12	84	1.5	79
実施例133	TOL	1	1	0	601	4.12	88	1.3	89
実施例134	EB	1	1	0	601	4.12	82	1.1	82
実施例135	4FDPE	1	1	0	599	4.12	88	1.3	78
実施例136	TPP	1	1	0	602	4.12	89	0.7	90
実施例123	BP	1	1	1	605	4.06	96	1.4	89
実施例137	CHB	1	1	1	608	4.06	94	1.1	92
実施例138	2, 4FA	1	1	1	607	4.06	90	1.1	88
実施例139	2FBP	1	1	1	605	4.06	94	1.0	91
実施例140	TAB	1	1	1	608	4.06	91	1.3	87
実施例141	TOL	1	1	1	609	4.06	95	1.2	92
実施例142	EB	1	1	1	609	4.06	91	1.1	87
実施例143	4FDPE	1	1	1	609	4.06	91	1.2	91
実施例144	TPP	1	1	1	609	4.06	96	0.9	93



【表 2 0】

表 17

	溶媒組成	添加剤	初期容量	初期電池厚さ	容量保持率	厚さ回復増分率
実施例 123	EC:EMC (3:7) +LiPF <sub>6</sub> (1.1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	605	4.06	96	1.489
実施例 145	EC:DEC (3:7) +LiPF <sub>6</sub> (1.1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	605	4.06	94	1.392
実施例 146	EC:DMC (3:7) +LiPF <sub>6</sub> (1.1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	609	4.06	92	1.782
実施例 147	EC:EMC:DEC (3:5:2) +LiPF <sub>6</sub> (1.1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	608	4.06	94	1.390
実施例 148	EC:EMC (3:7) +LiPF <sub>6</sub> (1.5M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	610	4.06	94	1.890
実施例 149	EC:EMC (3:7) +LiPF <sub>6</sub> (0.7M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	595	4.06	93	1.194
実施例 150	EC:PC:EMC (2:1:7) +LiPF <sub>6</sub> (1.1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	607	4.06	94	1.390

【表 2 1】

表 18

	正極活物質	電解液	初期容量	初期電池厚さ	容量保持率	厚さ回復増分率
実施例 1 2 3	$\text{LiCoO}_2$	EC: EMC (3: 7) + $\text{LiPF}_6$ (1.1M) + VC (1%) + BP (1%) + $\text{LiBOB}$ (1%)	605	4.06	96	1.4
実施例 1 5 1	$\text{LiNiO}_2$	EC: EMC (3: 7) + $\text{LiPF}_6$ (1.1M) + VC (1%) + BP (1%) + $\text{LiBOB}$ (1%)	610	4.06	85	1.8
実施例 1 5 2	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	EC: EMC (3: 7) + $\text{LiPF}_6$ (1.1M) + VC (1%) + BP (1%) + $\text{LiBOB}$ (1%)	600	4.06	83	1.0
実施例 1 5 3	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	EC: EMC (3: 7) + $\text{LiPF}_6$ (1.1M) + VC (1%) + BP (1%) + $\text{LiBOB}$ (1%)	610	4.06	92	1.1
比較例 5 1	$\text{LiCoO}_2$	EC: EMC (3: 7) + $\text{LiPF}_6$ (1.1M) + $\text{LiBOB}$ (1%)	600	4.12	57	2.9
比較例 6 2	$\text{LiNiO}_2$	EC: EMC (3: 7) + $\text{LiPF}_6$ (1.1M) + $\text{LiBOB}$ (1%)	605	4.12	42	4.4
比較例 6 3	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	EC: EMC (3: 7) + $\text{LiPF}_6$ (1.1M) + $\text{LiBOB}$ (1%)	595	4.12	39	2.1
比較例 6 4	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	EC: EMC (3: 7) + $\text{LiPF}_6$ (1.1M) + $\text{LiBOB}$ (1%)	600	4.12	58	2.5

表 1 3 及び表 1 4 に示すように、L i B O B を単独で電解液に添加した場合、添加量が多くなるほど、容量保持率は小さく、厚さ増分は大きく、回復率は小さくなる傾向にある。また、ピフェニル ( B P ) を単独で電解液に添加した場合も、添加量が多くなるほど、容量保持率は小さく、厚さ増分は大きく、回復率は小さくなる傾向にある。

【 0 2 9 9 】

一方、L i B O B 及び B P の両方を電解液に添加した場合、容量保持率は大きく、厚さ増分は小さく、回復率は大きくなる傾向にある。ただし、L i B O B の添加量が 0 . 0 1 質量 % の場合、及び、添加量が 3 質量 % の場合、L i B O B の添加による効果は小さく、添加量が 0 . 1 質量 % 以上 2 質量 % 以下で良好な効果が得られている。また、添加量が 0 . 5 質量 % 以上 1 . 5 質量 % 以下でより良好な効果が得られている。L i B O B の添加量は、0 . 1 質量 % 以上 2 質量 % 以下が好ましく、0 . 5 質量 % 以上 1 . 5 質量 % 以下がより好ましい。

【 0 3 0 0 】

また、B P の添加量が 0 . 0 5 質量 % の場合、及び、添加量が 5 質量 % の場合、B P の添加による効果は小さく、添加量が 0 . 1 質量 % 以上 4 質量 % 以下で良好な効果が得られている。また、添加量が 0 . 5 質量 % 以上 2 質量 % 以下でより良好な効果が得られている。B P の添加量は、0 . 1 質量 % 以上 4 質量 % 以下が好ましく、0 . 5 質量 % 以上 2 質量 % 以下がより好ましい。

【 0 3 0 1 】

表 1 5 に示すように、ビニレンカーボネート ( V C ) 、ビニルエチレンカーボネート ( V E C ) 、フェニルエチレンカーボネート ( P h E C ) 、又は無水琥珀酸を電解質に添加した場合、初期電池厚さが小さくなり、初期容量及び回復率が大きくなる傾向にある。ただし、添加量が 0 . 1 質量 % の場合は添加の効果が小さく、添加量が 3 質量 % の場合は厚さ増分及び初期電池厚さが大きく増加している。V C の添加量は 0 . 1 質量 % 以上 2 質量 % 以下が好ましく、0 . 5 質量 % 以上 1 質量 % 以下がより好ましい。V C 以外の添加剤については、V C と類似した性質を持つため、添加量の変更による効果の変化は V C と同様の傾向を示すと考えられる。また、V C とその他の添加剤を混合して使用することも可能である。例えば実施例 1 2 6 の場合は初期容量、容量保持率及び回復率が向上している。

【 0 3 0 2 】

表 1 6 に示すように、B P 以外の芳香族化合物を添加しても、B P と同様の効果が得られている。その中でも、T P P を添加した場合は、厚さ増分が良好に抑えられている。また、芳香族化合物は、複数種類を混合して用いることも可能である。

【 0 3 0 3 】

表 1 7 に示すように、電解質の溶媒組成又は L i P F<sub>6</sub> の濃度を変えた場合も本発明の効果が得られている。L i B O B を添加した場合、実施例 1 5 0 のように P C を含有した電解液においても初期容量が大きくなっている。これは、P C を含む電解液においては、L i B O B が形成する負極皮膜によって P C の分解が抑制されるためであると考えられる。また、表 1 8 に示すように、正極活物質を変えた場合も本発明の効果が得られている。その中でも M n を用いた実施例 1 5 2 及び 1 5 3 の厚さ増分が良好に抑制されている。

【 0 3 0 4 】

上述した各実施例においては、L i B F<sub>4</sub> 、L i F O B 、又は L i B O B を単独で使用しているが、芳香族化合物を添加した際の効果は同じであるため、L i B F<sub>4</sub> 、L i F O B 、及び L i B O B の何れか 2 種又は全種を混合して用いた場合も同様の効果が得られる。そのため、L i B F<sub>4</sub> 、L i F O B 、L i B O B を混合して用いることが可能であるが、添加量の総量は電解液の総質量の 2 % 以下にすることが好ましい。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 3 0 5 】

【 図 1 】 本発明に係る非水電解質二次電池の構成例を示す断面図である。

【 符号の説明 】

【 0 3 0 6 】

- 1 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