

【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 01M 10/40 (2006.01)

H 01M 4/02 (2006.01)

H 01M 4/58 (2006.01)

【F I】

H 01M 10/40 A

H 01M 4/02 C

H 01M 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 $L_{1-x} M O_2$ 又は $L_{1-y} M_2 O_4$ (ただし、Mは1又は複数種類の遷移金属、 $x < 1$ 、 $0 < y < 2$)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、

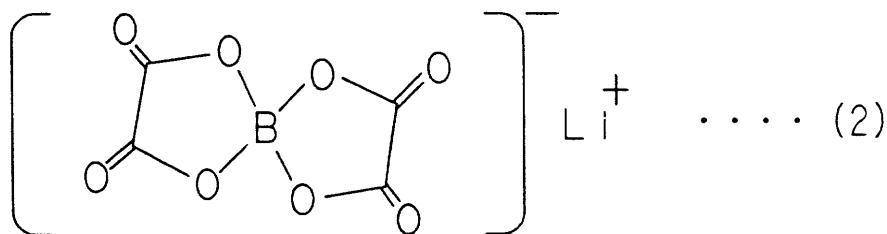
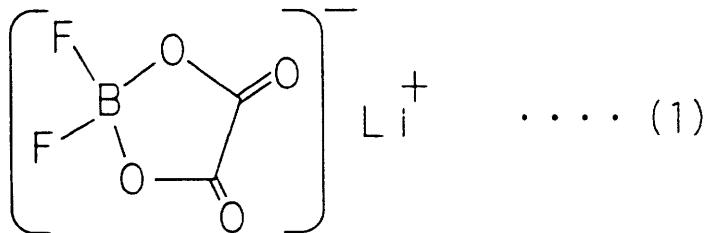
前記電解質は、

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、シクロヘキシリベンゼン、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fosfate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、 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 Li_xMO_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 $x \leq 1$ 、0 $y \leq 2$)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 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fosfate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】

【0001】

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。

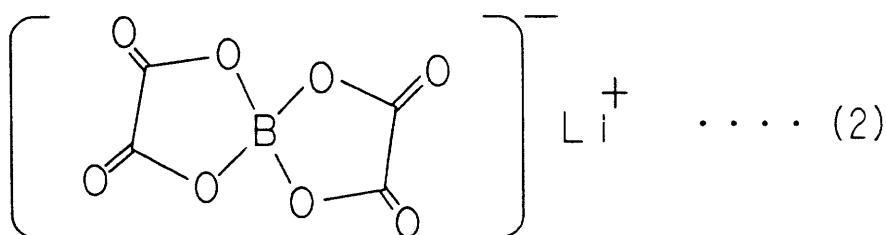
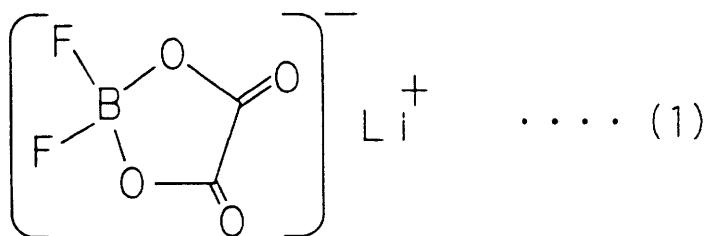
【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池の電解質塩として一般的に LiPF_6 が用いられている。また、他の電解質塩として LiBF_4 も用いられており、 LiPF_6 に 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）。 LiPF_6 及び 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 LiFOB 又は式(2)で表される LiBOP なども提案されている。

【0003】

【化1】



【特許文献1】特開2004-103433号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、 LiPF_6 に 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、 LiFOB 又は LiBOP を LiPF_6 と混合して用いた場合も、 LiBF_4 と同様、上述した問題が生じる。

【0005】

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、シクロヘキシリベンゼン、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fosfate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、 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0.01質量%以上2質量%以下の 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fos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 】

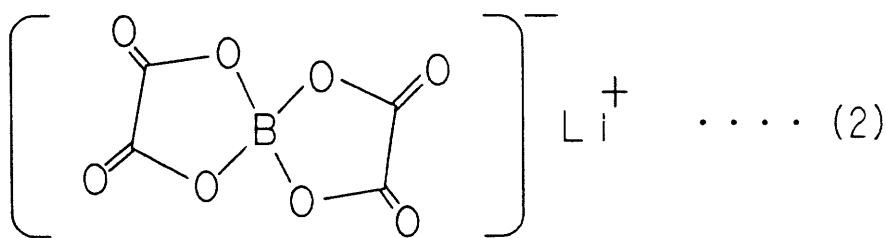
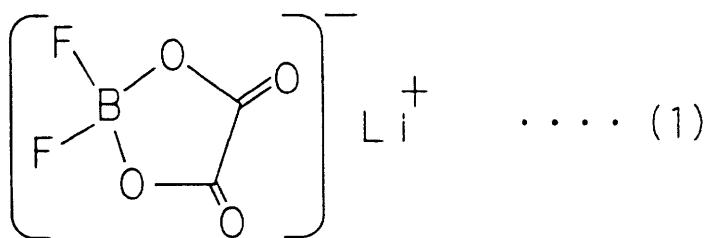
また、本発明は、電解質の総質量の0.1質量%以上2質量%以下である、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、及び、環状カルボン酸無水物からなる群より選択される1又は複数種類の化合物を含有することにより、初期の電池厚さを小さくすることができる非水電解質二次電池を提供することを他の目的とする。

【 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 Li_xMO_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%以下のビフェニル、シクロヘキシリベンゼン、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fos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、 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 Li_xMO_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 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fosfate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(LiFOB)及び式(2)で表される化合物(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、シクロヘキシリベンゼン、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fosfate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、 LiFOB 又は 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fosfate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fosfate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、 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 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fosfate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、 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、 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 】

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、 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 LiBF_4 が酸化された際は、HF及び気体である BF_3 を発生する。そして、 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、 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fosfateが単独で形成する負極皮膜は不安定であるが、 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、 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 】

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 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、 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、 LiBF_4 による効果が生じ難くなるため、 LiBF_4 の添加量は0.01質量%以上にする。

【 0 0 3 0 】

LiBF_4 を増やした場合、 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 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 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 μm のアルミニウム集電体に均一に塗布して、乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成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 質量 % と、結着剤としてカルボキシメチルセルロース 3 質量 % 及びステレンブタジエンゴム 2 質量 % とを混合し、蒸留水を適宜加えて分散させ、スラリーを調製し、調製したスラリーを厚さ 15 μm の銅集電体に均一に塗布・乾燥させ、100 °C で 5 時間乾燥させた後、結着剤及び活物質からなる負極活物質層の密度が 1.40 g / cm³ 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 μm 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、LiPF₆ を 1.1 mol / L 溶解させ、さらに電解液の総質量に対して LiBF₄ を 0.01 質量 %、及び、ビフェニル（BP）を 0.1 質量 % 添加したもの用いた。なお、電池の設計容量は 600 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 LiBF₄ 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 LiBF₄ 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 LiBF₄ 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 LiBF₄ 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 LiBF₄ 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 LiBF₄ 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 LiBF₄ 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 1 1)

電解液に添加する LiBF₄ 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 1 2)

電解液に添加する LiBF₄ 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 1 3)

電解液に添加する LiBF₄ 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 1 4)

電解液に添加する LiBF₄ 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 1 5)

電解液に添加する LiBF₄ 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 1 6)

電解液に添加する LiBF₄ 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 1 7)

電解液に添加する LiBF₄ 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 1 8)

電解液に添加する LiBF₄ 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 1 9)

電解液に添加する LiBF₄ 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 2 0)

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 1 0 と同様の電池を作製した。

【0061】

(実施例 2 1)

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 1 0 と同様の電池を作製した。

【0062】

(実施例 2 2)

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 1 0 と同様の電池を作製した。

【0063】

(実施例 2 3)

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 1 0

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、シクロヘキシリベンゼン(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(4FDP-E)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 3 6)

電解液に、B P 1 . 0 質量 % の代わりに、トリフェニルfosフェート (T P P) を 1 . 0 質量 % 添加し、それ以外は実施例 1 1 と同様の電池を作製した。

【 0 0 7 7 】

(実施例 3 7)

電解液に、B P 0 . 5 質量 % の代わりに、C H B を 0 . 5 質量 % 添加し、それ以外は実施例 2 2 と同様の電池を作製した。

【 0 0 7 8 】

(実施例 3 8)

電解液に、B P 0 . 5 質量 % の代わりに、2 , 4 F A を 0 . 5 質量 % 添加し、それ以外は実施例 2 2 と同様の電池を作製した。

【 0 0 7 9 】

(実施例 3 9)

電解液に、B P 0 . 5 質量 % の代わりに、2 F B P を 0 . 5 質量 % 添加し、それ以外は実施例 2 2 と同様の電池を作製した。

【 0 0 8 0 】

(実施例 4 0)

電解液に、B P 0 . 5 質量 % の代わりに、T A B を 0 . 5 質量 % 添加し、それ以外は実施例 2 2 と同様の電池を作製した。

【 0 0 8 1 】

(実施例 4 1)

電解液に、B P 0 . 5 質量 % の代わりに、T O L を 0 . 5 質量 % 添加し、それ以外は実施例 2 2 と同様の電池を作製した。

【 0 0 8 2 】

(実施例 4 2)

電解液に、B P 0 . 5 質量 % の代わりに、E B を 0 . 5 質量 % 添加し、それ以外は実施例 2 2 と同様の電池を作製した。

【 0 0 8 3 】

(実施例 4 3)

電解液に、B P 0 . 5 質量 % の代わりに、4 F D P E を 0 . 5 質量 % 添加し、それ以外は実施例 2 2 と同様の電池を作製した。

【 0 0 8 4 】

(実施例 4 4)

電解液に、B P 0 . 5 質量 % の代わりに、T P P を 0 . 5 質量 % 添加し、それ以外は実施例 2 2 と同様の電池を作製した。

【 0 0 8 5 】

(実施例 4 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 2 2 と同様の電池を作製した。

【 0 0 8 6 】

(実施例 4 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 2 2 と同様の電池を作製した。

【 0 0 8 7 】

(実施例 4 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 2 2 と同様の電池を作製した。

【0088】

(実施例48)

電解液へのLiPF₆の溶解量を1.1mol/Lから、1.5mol/Lに変更し、それ以外は実施例22と同様の電池を作製した。

【0089】

(実施例49)

電解液へのLiPF₆の溶解量を1.1mol/Lから、0.7mol/Lに変更し、それ以外は実施例22と同様の電池を作製した。

【0090】

(実施例50)

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22と同様の電池を作製した。

【0091】

(実施例51)

正極活物質として、LiCoO₂の代わりに、LiNiO₂を用い、それ以外は実施例22と同様の電池を作製した。

【0092】

(実施例52)

正極活物質として、LiCoO₂の代わりに、LiMn₂O₄を用い、それ以外は実施例22と同様の電池を作製した。

【0093】

(実施例53)

正極活物質として、LiCoO₂の代わりに、LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O₂を用い、それ以外は実施例22と同様の電池を作製した。

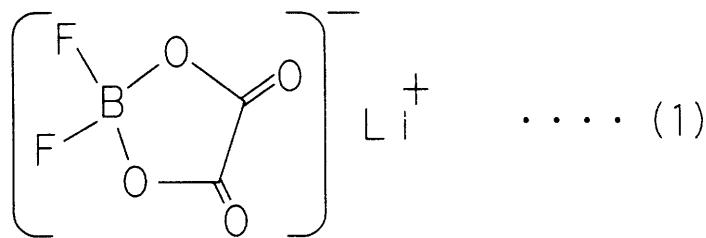
【0094】

(実施例54)

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LiBF₄の代わりに式1で表される化合物(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。

【0095】

【化3】



【0096】

(実施例55)

電解液に添加する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。

【0097】

(実施例56)

電解液に添加する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

。

【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 6 9)

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 5 4 と同様の電池を作製した。

【 0 1 1 1 】

(実施例 7 0)

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 5 4 と同様の電池を作製した。

【 0 1 1 2 】

(実施例 7 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 6 2 と同様の電池を作製した。

【 0 1 1 3 】

(実施例 7 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 6 2 と同様の電池を作製した。

【 0 1 1 4 】

(実施例 7 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 6 2 と同様の電池を作製した。

【 0 1 1 5 】

(実施例 7 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 6 2 と同様の電池を作製した。

【 0 1 1 6 】

(実施例 7 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 6 2 と同様の電池を作製した。

【 0 1 1 7 】

(実施例 7 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 6 2 と同様の電池を作製した。

【 0 1 1 8 】

(実施例 7 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 6 2 と同様の電池を作製した。

【 0 1 1 9 】

(実施例 7 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 6 2 と同様の電池を作製した。

【 0 1 2 0 】

(実施例 7 9)

電解液に、ビフェニル (B P) 1 質量 % の代わりに、シクロヘキシリベンゼン (C H 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 1 】

(実施例 8 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 6 2 と同様の電池を作製した。

【 0 1 2 2 】

(実施例 8 1)

電解液に、 B P 1 質量 % の代わりに、 2 - フルオロビフェニル (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fos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 L i P F₆ 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 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 L i P F₆ 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 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、L i C o O₂ の代わりに、L i N i O₂ 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、L i C o O₂ の代わりに、L i M n₂ O₄ 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、L i C o O₂ の代わりに、L i N i_{0.4} C o_{0.3} M n_{0.3} O₂ を用い、それ以外は実施例 7 3 と同様の電池を作製した。

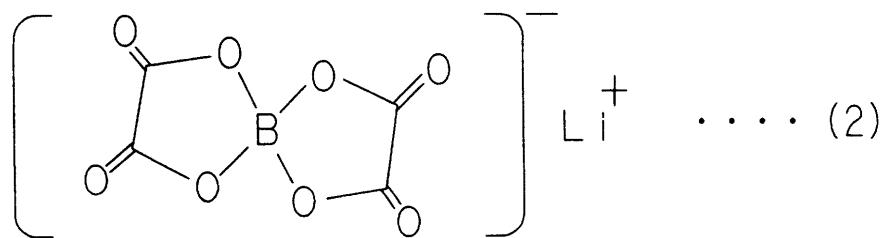
【0 1 4 5】

(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 L i B F₄ の代わりに式 2 で表される L i B O B 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 LiBOB を 1 質量 %、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。

【0157】

(実施例 115)

電解液に添加する LiBOB を 1.5 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。

【0158】

(実施例 116)

電解液に添加する LiBOB を 1.5 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。

【0159】

(実施例 117)

電解液に添加する LiBOB を 1.5 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。

【0160】

(実施例 118)

電解液に添加する LiBOB を 2 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。

【0161】

(実施例 119)

電解液に添加する LiBOB を 2 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。

【0162】

(実施例 120)

電解液に添加する LiBOB を 2 質量 %、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。

【0163】

(実施例 121)

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 112 と同様の電池を作製した。

【0164】

(実施例 122)

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 112 と同様の電池を作製した。

【0165】

(実施例 123)

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 112 と同様の電池を作製した。

【0166】

(実施例 124)

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 112 と同様の電池を作製した。

【0167】

(実施例 125)

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 112 と同様の電池を作製した。

【0168】

(実施例 126)

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 112 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、ビフェニル (B P) 1 質量 % の代わりに、シクロヘキシリベンゼン (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 - フルオロビフェニル (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fos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。

【0 1 8 2】

(実施例 1 4 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 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 8 3】

(実施例 1 4 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 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 8 4】

(実施例 1 4 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 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 8 5】

(実施例 1 4 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 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 8 6】

(実施例 1 4 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 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 8 7】

(実施例 1 4 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 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 8 8】

(実施例 1 4 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 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 8 9】

(実施例 1 4 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 1 2 3 と同様の電池を作製した。

【0 1 9 0】

(実施例 1 4 8)

電解液へのL i P F₆ 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。

【0 1 9 1】

(実施例 1 4 9)

電解液へのL i P F₆ 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。

【0 1 9 2】

(実施例 1 5 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 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、 LiCoO_2 の代わりに、 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、 LiCoO_2 の代わりに、 LiMn_2O_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、 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 LiBF_4 及びビフェニル(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 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 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 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 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 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 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。

【0206】

(比較例11)

電解液に添加するLiBF₄を0.2質量%、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。

【0207】

(比較例12)

電解液に添加するLiBF₄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。

【0208】

(比較例13)

電解液へのBPの添加を行っておらず、電解液に添加するLiBF₄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。

【0209】

(比較例14)

電解液に添加するLiBF₄を2質量%、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。

【0210】

(比較例15)

電解液に添加するLiBF₄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。

【0211】

(比較例16)

電解液に添加するLiBF₄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。

【0212】

(比較例17)

電解液に添加するLiBF₄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。

【0213】

(比較例18)

電解液に添加するLiBF₄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。

【0214】

(比較例19)

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10と同様の電池を作製した。

【0215】

(比較例20)

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10と同様の電池を作製した。

【0216】

(比較例21)

正極活物質として、LiCoO₂の代わりに、LiNiO₂を用い、それ以外は比較例10と同様の電池を作製した。

【0217】

(比較例22)

正極活物質として、LiCoO₂の代わりに、LiMn₂O₄を用い、それ以外は比較例10と同様の電池を作製した。

【0218】

(比較例23)

正極活物質として、 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 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 LiBF_4 の代わりに 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 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 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 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 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 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 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 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 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。

【0231】

(比較例36)

電解液に添加するLiFOBを2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。

【0232】

(比較例37)

電解液に添加するLiFOBを3質量%、BP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。

【0233】

(比較例38)

電解液に添加するLiFOBを3質量%、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。

【0234】

(比較例39)

電解液に添加するLiFOBを3質量%、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。

【0235】

(比較例40)

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ット(VC)を添加し、それ以外は実施例62と同様の電池を作製した。

【0236】

(比較例41)

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62と同様の電池を作製した。

【0237】

(比較例42)

正極活物質として、 LiCoO_2 の代わりに、 LiNiO_2 を用い、それ以外は比較例31と同様の電池を作製した。

【0238】

(比較例43)

正極活物質として、 LiCoO_2 の代わりに、 LiMn_2O_4 を用い、それ以外は比較例31と同様の電池を作製した。

【0239】

(比較例44)

正極活物質として、 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31と同様の電池を作製した。

【0240】

(比較例45)

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 LiBF_4 の代わりにLiBOB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。

【0241】

(比較例46)

電解液に添加する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。

【0242】

(比較例47)

電解液に添加する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。

【0243】

(比較例48)

電解液へのB Pの添加を行っておらず、電解液に添加するL i B O Bを0 . 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 4】

(比較例4 9)

電解液に添加するL i B O Bを0 . 1質量%、B Pを0 . 0 5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 5】

(比較例5 0)

電解液に添加するL i B O Bを0 . 1質量%、B Pを5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 6】

(比較例5 1)

電解液へのB Pの添加を行っておらず、電解液に添加するL i B O B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 7】

(比較例5 2)

電解液に添加するL i B O Bを1質量%、B Pを0 . 0 5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 8】

(比較例5 3)

電解液に添加するL i B O Bを1質量%、B Pを5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 9】

(比較例5 4)

電解液へのB Pの添加を行っておらず、電解液に添加するL i B O Bを2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 5 0】

(比較例5 5)

電解液に添加するL i B O Bを2質量%、B Pを0 . 0 5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 5 1】

(比較例5 6)

電解液に添加するL i B O Bを2質量%、B Pを5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 5 2】

(比較例5 7)

電解液に添加するL i B O Bを3質量%、B Pを0 . 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 5 3】

(比較例5 8)

電解液に添加するL i B O Bを3質量%、B P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 5 4】

(比較例5 9)

電解液に添加するL i B O Bを3質量%、B P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 5 5】

(比較例6 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ット(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。

【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、 LiCoO_2 の代わりに、 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、 LiCoO_2 の代わりに、 LiMn_2O_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、 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サイクル繰り返し、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 ÷ 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°C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°C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 ÷ 初期容量 : 回復率)を求めた。

【0262】

電解液に 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 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 BF ₄	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

【0264】

【表 2】

実施例、比較例

		L i BF ₄									
		0	0. 005	0. 01	0. 05	0.	1	0. 2	0. 5	2	3
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	實施例 1				實施例 8				實施例 17	
0. 2		實施例 2	實施例 4			實施例 5	實施例 9	實施例 14			
0. 5	BP 0. 5	比較例 5				實施例 6	實施例 10	實施例 15	實施例 18		BP 0. 5
1						實施例 7	實施例 11	實施例 16			
2	比較例 3	比較例 6					實施例 12				
4			實施例 3				實施例 13		實施例 19		BP 0. 5
5		比較例 9					比較例 12		比較例 15		

容量保持率

		L i BF ₄									
		0	0. 005	0. 01	0. 05	0.	1	0. 2	0. 5	2	3
0	60	45					39			30	
0. 05		57					49			46	
0. 1		45	65				70			59	41
0. 2						81	75	81			
0. 5	BP 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	

【0 2 6 5】

【表3】

厚さ増分

		LiBF ₄								
		0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.2	0.5	2	3
0	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				1.2	1.3	1.1				
BP0.5	1.	7	1.6	1.0	1.0	1.1	2	1.3		
1					1.0	0.9	0.9	1.5	2.2	
2						0.8				
4	2.	0	1.6	1.5		1.3		1.6	2.1	
5			1.8			2.0		2.3		

回復率

		LiBF ₄								
		0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.2	0.5	2	3
0	71	67			66			66		
0.05		68	73		71			68		
0.1				74				73	64	
0.2					76	78	82			
BP0.5	56	62	73	77	81	84	83	73	67	
1					77	82	81			
2						80				
4	36	47	73			76		74	63	
5				30			68		51	

【0266】

【表4】

表 3

	添加剤 量		BP	LiBF_4	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	0.2	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	0.5	0	600	4.12	49	1.7	56
比較例10	VC	0.0	0.0	0.2	600	4.12	39	3.1	66

【0267】

【表5】

表 4

	芳香族化合物		LiBF ₄	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1 1	BP	1. 0	0.	2	0	601	4. 12	830.	9. 82
実施例2 9	CHB	1. 0	0.	2	0	601	4. 12	830.	6. 87
実施例3 0	2, 4FA	1. 0	0.	2	0	600	4. 12	840.	9. 80
実施例3 1	2FBP	1. 0	0.	2	0	601	4. 12	830.	9. 78
実施例3 2	TAB	1. 0	0.	2	0	601	4. 12	821.	3. 75
実施例3 3	TOL	1. 0	0.	2	0	601	4. 12	861.	0. 87
実施例3 4	EB	1. 0	0.	2	0	601	4. 12	791.	1. 79
実施例3 5	4FDPE	1. 0	0.	2	0	599	4. 12	841.	2. 77
実施例3 6	TPP	1. 0	0.	2	0	602	4. 12	870.	4. 88
実施例2 2	BP	0.	5	0.	2	1	610	4. 06	911.
実施例3 7	CHB	0.	5	0.	2	1	612	4. 06	911.
実施例3 8	2, 4FA	0.	5	0.	2	1	608	4. 06	881.
実施例3 9	2FBP	0.	5	0.	2	1	607	4. 06	920.
実施例4 0	TAB	0.	5	0.	2	1	610	4. 06	891.
実施例4 1	TOL	0.	5	0.	2	1	611	4. 06	931.
実施例4 2	EB	0.	5	0.	2	1	610	4. 06	891.
実施例4 3	4FDPE	0.	5	0.	2	1	612	4. 06	911.
実施例4 4	TPP	0.	5	0.	2	1	612	4. 06	930.

【0268】

【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	厚さ増分	回復率
実施例2 2	EC : EMC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (0. 5%) +LiBF ₄ (0. 2%)	610	4. 06	911.	5	87
実施例4 5	EC : DEC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (0. 5%) +LiBF ₄ (0. 2%)	605	4. 06	861.	2	86
実施例4 6	EC : DMC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (0. 5%) +LiBF ₄ (0. 2%)	610	4. 06	881.	4	88
実施例4 7	EC : EMC : DEC (3 : 5 : 2) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (0. 5%) +LiBF ₄ (0. 2%)	610	4. 06	911.	3	87
実施例4 8	EC : EMC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 5M)	VC (1%) +BP (0. 5%) +LiBF ₄ (0. 2%)	599	4. 06	921.	6	86
実施例4 9	EC : EMC (3 : 7) +LiPF ₆ (0. 7M)	VC (1%) +BP (0. 5%) +LiBF ₄ (0. 2%)	612	4. 06	941.	0	88
実施例5 0	EC : PC : EMC (2 : 1 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (0. 5%) +LiBF ₄ (0. 2%)	596	4. 08	941.	4	84

【0269】

【表7】

表 6

	正極物質	電解液	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2 2	LiCoO_2	$\text{EC: EMC (3:7) + LiPF}_6(1.1\text{M})$ +VC (1%) +BP (0.5%) +LiBF ₄ (0.2%)	610	4.06	91	1.5	87
実施例5 1	LiNiO_2	$\text{EC: EMC (3:7) + LiPF}_6(1.1\text{M})$ +VC (1%) +BP (0.5%) +LiBF ₄ (0.2%)	610	4.06	73	1.9	88
実施例5 2	LiMn_2O_4	$\text{EC: EMC (3:7) + LiPF}_6(1.1\text{M})$ +VC (1%) +BP (0.5%) +LiBF ₄ (0.2%)	610	4.06	73	0.9	75
実施例5 3	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	$\text{EC: EMC (3:7) + LiPF}_6(1.1\text{M})$ +VC (1%) +BP (0.5%) +LiBF ₄ (0.2%)	612	4.06	83	1.0	79
比較例1 0	LiCoO_2	$\text{EC: EMC (3:7) + LiPF}_6(1.1\text{M})$ +LiBF ₄ (0.2%)	600	4.12	39	3.1	66
比較例2 1	LiNiO_2	$\text{EC: EMC (3:7) + LiPF}_6(1.1\text{M})$ +LiBF ₄ (0.2%)	610	4.12	27	4.5	31
比較例2 2	LiMn_2O_4	$\text{EC: EMC (3:7) + LiPF}_6(1.1\text{M})$ +LiBF ₄ (0.2%)	600	4.12	22	2.1	27
比較例2 3	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	$\text{EC: EMC (3:7) + LiPF}_6(1.1\text{M})$ +LiBF ₄ (0.2%)	612	4.12	36	2.5	35

【0270】

表1及び表2に示すように、LiBF₄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、LiBF₄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、LiBF₄の添加量が0.005質量%の場合、及び、添加量が3質量%の場合、LiBF₄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。LiBF₄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が小さく、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LiPF₆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 FOB	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

【0278】

【表 9】

実施例、比較例

		L i FOB							
		0	0. 01	0. 1	0. 5	1	1. 5	2	3
0	比較例 1			比較例 2 8		比較例 3 1		比較例 3 4	
0. 05				比較例 2 9		比較例 3 2		比較例 3 5	
0. 1	比較例 2 5			實施例 5 4		實施例 6 0		實施例 6 8	比較例 3 7
0. 5				實施例 5 7	實施例 6 1	實施例 6 5			
BP 1	比較例 2 4	比較例 2 6	實施例 5 5	實施例 5 8	實施例 6 2	實施例 6 6	實施例 6 9	比較例 3 8	
2				實施例 5 9	實施例 6 3	實施例 6 7			
4	比較例 3	比較例 2 7	實施例 5 6		實施例 6 4		實施例 7 0	比較例 3 9	
5			比較例 3 0		比較例 3 3		比較例 3 6		

容量保持率

		L i FOB							
		0	0. 01	0. 1	0. 5	1	1. 5	2	3
0	6 0			5 5		5 4		5 2	
0. 05				6 0		6 0		6 0	
0. 1		6 1	6 5		7 5		6 8	5 7	
0. 5				7 5	8 1	8 0			
BP 1	4 3	4 5	7 6	8 7	9 0	8 8	8 4	7 2	
2				7 9	8 7	8 1			
4	2 3	3 9	7 3		8 2		7 0	6 5	
5			5 8		5 4		4 0		

【0 2 7 9】

【表 10】

厚さ増分

		表 8 C 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. 2	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

		表 8 D 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		

【0280】

【表 1 1】

表 9

種類	添加剤量		BP	LiFOB	初期容量	初期電池厚さ	容量保持率	厚さ増分	回復率
	量	種類							
実施例6 2	VC	0	0	1	601	4. 12	90	1. 3	85
実施例7 1	VC	0. 1	1	1	603	4. 09	91	1. 2	87
実施例7 2	VC	0. 5	1	1	604	4. 06	92	1. 3	89
実施例7 3	VC	1. 0	1	1	607	4. 06	94	1. 4	90
実施例7 4	VC	2. 0	1	1	600	4. 07	93	1. 4	86
比較例4 0	VC	3. 0	1	1	595	4. 09	93	1. 8	86
比較例4 1	VC	5. 0	1	1	590	4. 11	91	3. 0	76
実施例7 5	VEC	1. 0	1	1	605	4. 06	91	1. 6	89
実施例7 6	VC+VEC	0. 5+0. 5	1	1	607	4. 06	93	1. 4	91
実施例7 7	PhEC	1. 0	1	1	604	4. 06	90	1. 6	89
実施例7 8	無水琥珀酸	1. 0	1	1	605	4. 06	91	1. 5	88
比較例2 4	VC	0	1	0	600	4. 12	43	1. 8	50
比較例3 1	VC	0	0	1	600	4. 12	54	2. 6	65

【0 2 8 1】

【表 12】

表 10

種類	芳香族化合物		初期容量	初期電池厚さ	容量保持率	厚さ増分	回復率
	添加量	LiFOB					
実施例6 2	BP	1	0	601	4.12	901.	3.85
実施例7 9	CHB	1	0	601	4.12	860.	9.87
実施例8 0	2,4FA	1	0	600	4.12	851.	0.81
実施例8 1	2FBP	1	0	601	4.12	840.	9.79
実施例8 2	TAB	1	0	601	4.12	821.	4.75
実施例8 3	TOL	1	0	601	4.12	871.	2.88
実施例8 4	EB	1	0	601	4.12	801.	1.80
実施例8 5	4FDPE	1	0	599	4.12	861.	4.76
実施例8 6	TPP	1	0	602	4.12	870.	6.89
実施例7 3	BP	1	1	607	4.06	941.	4.90
実施例8 7	CHB	1	1	609	4.06	941.	0.94
実施例8 8	2,4FA	1	1	607	4.06	901.	0.86
実施例8 9	2FBP	1	1	605	4.06	940.	9.91
実施例9 0	TAB	1	1	608	4.06	911.	4.88
実施例9 1	TOL	1	1	609	4.06	951.	1.94
実施例9 2	EB	1	1	609	4.06	911.	2.84
実施例9 3	4FDPE	1	1	610	4.06	911.	3.92
実施例9 4	TPP	1	1	610	4.06	960.	6.97

【0282】

【表13】

表 11

	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	回復率
実施例7 3	EC : EMC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	607	4. 06	94. 1.	4	90
実施例9 5	EC : DEC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	605	4. 06	95. 1.	2	93
実施例9 6	EC : DMC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	609	4. 06	91. 1.	6	88
実施例9 7	EC : EMC : DEC (3 : 5 : 2) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	608	4. 06	95. 1.	3	92
実施例9 8	EC : EMC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 5M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	610	4. 06	95. 1.	6	89
実施例9 9	EC : EMC (3 : 7) +LiPF ₆ (0. 7M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	595	4. 06	92. 1.	1	95
実施例1 0 0	EC : PC : EMC (2 : 1 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	607	4. 06	94. 1.	2	93

【0283】

【表 14】

表 12

	正極物質	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	LiCoO_2	EC: EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) + V _C (1%) + BP (1%) + LiFOB (1%)	607	4.06	94	1.4	90
実施例10 1	LiNiO_2	EC: EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) + V _C (1%) + BP (1%) + LiFOB (1%)	610	4.06	80	1.9	90
実施例10 2	LiMn_2O_4	EC: EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) + V _C (1%) + BP (1%) + LiFOB (1%)	600	4.06	78	0.9	79
実施例10 3	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	EC: EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) + V _C (1%) + BP (1%) + LiFOB (1%)	612	4.06	90	1.0	89
比較例3 1	LiCoO_2	EC: EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) + LiFOB (1%)	600	4.12	54	2.6	65
比較例4 2	LiNiO_2	EC: EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) + LiFOB (1%)	610	4.12	35	4.5	36
比較例4 3	LiMn_2O_4	EC: EMC (3:7) + LiPF ₆ (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 ₆ (1.1M) + LiFOB (1%)	594	4.12	48	2.4	54

【0284】

表7及び表8に示すように、LiFOB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。

【0285】

一方、LiFOB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、LiFOBの添加量が0.01質量の場合、及び、添加量が3質量%の場合、LiFOB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。LiFOB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。

【0286】

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。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。BP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。

【0287】

表9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、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。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1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76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。

【0288】

表10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。

【0289】

表11に示すように、電解質の溶媒組成又はLiPF₆の濃度を変えた場合も本発明の効果が得られている。LiFOBを添加した場合、実施例100のようにPC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、PCを含む電解液においては、LiFOBが形成する負極皮膜によってPCの分解が抑制されるためであると考えられる。また、表12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102及び103の厚さ増分が良好に抑制されている。

【0290】

電解液にLIBOB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13に示し、表13の一部を抽出して並べ替えたものを表14A～Dに示す。また、電解液にLIBOB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15～18に示す。

【0291】

【表15】

表 13

	L	I	BOB	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

【0292】

【表 16】

実施例、比較例

		表 14 A							
		LiBOB							
		0	0. 01	0. 1	0. 5	1	1. 5	2	3
0	比較例 1		比較例 4 8		比較例 5 1			比較例 5 4	
0. 05			比較例 4 9		比較例 5 2			比較例 5 5	
0. 1	比較例 4 5	實施例 1 0 4		實施例 1 1 0			實施例 1 1 8	比較例 5 7	
0. 5				實施例 1 0 7	實施例 1 1 1	實施例 1 1 5			
BP 1	比較例 2 4	比較例 4 6	實施例 1 0 5	實施例 1 0 8	實施例 1 1 2	實施例 1 1 6	實施例 1 1 9	比較例 5 8	
2				實施例 1 0 9	實施例 1 1 3	實施例 1 1 7			
4	比較例 3	比較例 4 7	實施例 1 0 6	實施例 1 1 4			實施例 1 2 0	比較例 5 9	
5			比較例 5 0	比較例 5 3			實施例 1 2 0	比較例 5 6	

容量保持率

		表 14 B							
		LiBOB							
		0	0. 01	0. 1	0. 5	1	1. 5	2	3
0	6 0		5 9		5 7			5 5	
0. 05			6 3		6 3			6 5	
0. 1		5 4	6 5		7 7			7 0	6 2
0. 5				7 7	8 4	8 1			
BP 1	4 3	6 0	7 9	8 9	9 3	8 9	8 6	7 3	
2				8 1	9 0	8 3			
4	2 3	5 6	7 4	8 6			7 2	6 9	
5				5 9			5 9	4 6	

【0293】

【表17】

厚さ増分

		表 14 C							
		Li BOB							
		0	0. 01	0. 1	0. 5	1	1. 5	2	3
0	1. 6	2. 8		2. 9		2. 9		3. 8	
0. 05		2. 0		1. 7		1. 7		1. 9	
0. 1	2. 0	1. 5		1. 5		1. 5		1. 6	3. 7
0. 5			1. 4	1. 5	1. 5	1. 5			
BP	1. 8	1. 7	1. 6	1. 5	1. 5	1. 5		1. 6	2. 6
2				1. 3	1. 5	1. 5			
4	2. 0	1. 6	1. 4	1. 4	1. 4	1. 4		1. 5	2. 3
5				1. 7	1. 9	1. 9		1. 9	

回復率

		表 14 D							
		Li BOB							
		0	0. 01	0. 1	0. 5	1	1. 5	2	3
0	71	65		63		63		52	
0. 05		69		70		70		67	
0. 1	61	72		73		73		71	50
0. 5			78	80	79				
BP	50	63	75	82	85	82	79	72	63
2				81	82	81			
4	36	55	70	74	74	74	71	71	50
5				33	70	70		60	

【0294】

【表18】

表 15

種類	添加剤量		BP	LiBOB	初期容量	初期電池厚さ	容量保持率	厚さ増分	回復率
	量	種類							
実施例112	VC	0	1	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	602	4.08	95	1.4	88
実施例123	VC	1.	0	1	605	4.06	96	1.4	89
実施例124	VC	2.	0	1	600	4.08	94	1.4	87
比較例60	VC	3.	0	1	594	4.09	94	2.4	85
比較例61	VC	5.	0	1	591	4.11	93	3.1	78
実施例125	VEC	1.	0	1	604	4.06	94	1.3	91
実施例126	VC+VEC	0.	5+0.	5	606	4.06	95	1.2	94
実施例127	PhEC	1.	0	1	604	4.06	92	1.4	90
実施例128	無水琥珀酸	1.	0	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

【0295】

【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1 1 2	BP	1	1	0	601	4.12	93	1.5	85
実施例1 2 9	CHB	1	1	0	601	4.12	93	0.9	86
実施例1 3 0	2,4FA	1	1	0	600	4.12	92	1.0	83
実施例1 3 1	2FBP	1	1	0	601	4.12	86	1.0	81
実施例1 3 2	TAB	1	1	0	601	4.12	84	1.5	79
実施例1 3 3	TOL	1	1	0	601	4.12	88	1.3	89
実施例1 3 4	EB	1	1	0	601	4.12	82	1.1	82
実施例1 3 5	4FDPE	1	1	0	599	4.12	88	1.3	78
実施例1 3 6	TPP	1	1	0	602	4.12	89	0.7	90
実施例1 2 3	BP	1	1	1	605	4.06	96	1.4	89
実施例1 3 7	CHB	1	1	1	608	4.06	94	1.1	92
実施例1 3 8	2,4FA	1	1	1	607	4.06	90	1.1	88
実施例1 3 9	2FBP	1	1	1	605	4.06	94	1.0	91
実施例1 4 0	TAB	1	1	1	608	4.06	91	1.3	87
実施例1 4 1	TOL	1	1	1	609	4.06	95	1.2	92
実施例1 4 2	EB	1	1	1	609	4.06	91	1.1	87
実施例1 4 3	4FDPE	1	1	1	609	4.06	91	1.2	91
実施例1 4 4	TPP	1	1	1	609	4.06	96	0.9	93

【0296】

【表20】

表 17

	溶媒組成	添加剤	初期容量	初期電池厚さ	容量保持率	厚さ増分	回復率
実施例1 2 3	EC : EMC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	605	4. 06	96. 1.	4.	89
実施例1 4 5	EC : DEC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	605	4. 06	94. 1.	3.	92
実施例1 4 6	EC : DMC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	609	4. 06	92. 1.	7.	82
実施例1 4 7	EC : EMC : DEC (3 : 5 : 2) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	608	4. 06	94. 1.	3.	90
実施例1 4 8	EC : EMC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 5M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	610	4. 06	94. 1.	8.	90
実施例1 4 9	EC : EMC (3 : 7) +LiPF ₆ (0. 7M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	595	4. 06	93. 1.	1.	94
実施例1 5 0	EC : PC : EMC (2 : 1 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	607	4. 06	94. 1.	3.	90

【0297】

【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	厚さ増分	回復率
実施例12	3LiCoO_2	EC : EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) + V _C (1%) + BP (1%) + LiBOB (1%)	600	54.06	96	1.4	89
実施例15	1LiNiO_2	EC : EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) + V _C (1%) + BP (1%) + LiBOB (1%)	610	4.06	85	1.8	85
実施例15	$2\text{LiMn}_2\text{O}_4$	EC : EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) + V _C (1%) + BP (1%) + LiBOB (1%)	600	4.06	83	1.0	81
実施例15	$3\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	EC : EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) + V _C (1%) + BP (1%) + LiBOB (1%)	610	4.06	92	1.1	90
比較例5	LiCoO_2	EC : EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) + LiBOB (1%)	600	4.12	57	2.9	63
比較例6	LiNiO_2	EC : EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) + LiBOB (1%)	605	4.12	42	4.4	41
比較例6	LiMn_2O_4	EC : EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) + LiBOB (1%)	595	4.12	39	2.1	47
比較例6	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	EC : EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) + LiBOB (1%)	600	4.12	58	2.5	51

表13及び表14に示すように、LiBOB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。

【0299】

一方、LiBOB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、LiBOBの添加量が0.01質量%の場合、及び、添加量が3質量%の場合、LiBOB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。LiBOB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。

【0300】

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。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。BP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。

【0301】

表15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、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。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1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、添加量の変更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126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。

【0302】

表16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。

【0303】

表17に示すように、電解質の溶媒組成又はLiPF₆の濃度を変えた場合も本発明の効果が得られている。LiBOBを添加した場合、実施例150のようにPC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、PCを含む電解液においては、LiBOBが形成する負極皮膜によってPCの分解が抑制されるためであると考えられる。また、表18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152及び153の厚さ増分が良好に抑制されている。

【0304】

上述した各実施例においては、LiBF₄、LiFOB、又はLiBOB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、LiBF₄、LiFOB、及びLiBOB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、LiBF₄、LiFOB、LiBOB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】

【0305】

【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】

【0306】

- 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