

發明專利說明書²⁰⁰³⁰⁴²⁴¹

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：91132915 ※IPC分類：H01M10/40

※申請日期：91.11.8

壹、發明名稱

(中文) 電池

(日文) 電池

貳、發明人(共3人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 足立 百惠

(英文) MOMOE ADACHI

住居所地址：(中文) 日本東京都品川區北品川六丁目七番 35 號

(英文) _____

國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

參、申請人(共1人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 日商新力股份有限公司

(英文) SONY CORPORATION

住居所或營業所地址：(中文) 日本東京都品川區北品川六丁目七番 35 號

(英文) _____

國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

代表人：(中文) 安藤 國威

(英文) KUNITAKE ANDO

發明人 2

姓名：(中文) 明石 寬之

(英文) HIROYUKI AKASHI

住居所地址：(中文) 日本東京都品川區北品川六丁目七番 35 號

(英文)

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

發明人 3

姓名：(中文) 藤田 茂

(英文) SHIGERU FUJITA

住居所地址：(中文) 日本東京都品川區北品川六丁目七番 35 號

(英文)

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☒ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 日本；2001 年 11 月 09 日；特願 2001-345222

2. _____

3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 日本；2001 年 11 月 09 日；特願 2001-345222

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

(1)

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

【發明之所屬技術領域】

本發明係關於一種具備正極及負極以及電解質之電池，特別是關於一種藉負極之容量為輕金屬之吸藏及脫離所產生的容量成分，與輕金屬之析出及溶解所產生的容量成分之和來表示的電池。

【習知技術】

近年，行動電話，PDA (personal digital assistant；個人用攜帶型資訊末端機器)或筆記型電腦所代表之攜帶型電子機器的小型化、輕量化精益求精，其中，其等之驅動電源即電池，尤其二次電池之能量密度的提高強烈期盼。

可得到高能量密度之二次電池，例如有鋰離子二次電池，其係使用一種於負極可使碳材料等的鋰(Li)進行吸藏及脫離者。在鋰離子二次電池中，係設計成於負極材料中所吸藏的鋰必定為離子狀態，故，能量密度係大大地依存於可吸藏於負極材料中之鋰離子數目。因此，在鋰離子二次電池中，認為藉由提高鋰離子的吸藏量，可進一步提高能量密度。但，形成可使鋰離子最有效率地進行吸藏及脫離之材料在石墨吸藏量，就每1 g之電氣換算，372 mAh為理論臨界值，在最近，藉由致力專心開發活動，提高至其臨界值。

可得到高能量密度之二次電池，係於負極使用鋰金屬，於負極反應只利用鋰金屬之析出及溶解反應的鋰二次電池。鋰二次電池係鋰金屬之理論電化學當量大至2054 mAh/

cm^3 ，亦相當於在鋰離子二次電池所使用之石墨的2.5倍，故，期待一種可得到提高鋰離子二次電池之高能量密度者。至今亦有很多的研究人員等研究開發鋰二次電池之實用化（例如，Lithium Batteries, Jean-Paul Gabano 編，Academic Press, 1983, London, New York）。

但，鋰二次電池係反覆進行充放電時之放電量劣化很大，很難實用化的問題仍存在。此容量劣化係鋰二次電池依據於負極利用鋰金屬的析出、溶解反應，伴隨充放電，對應在正負極間進行移動之鋰離子，負極之體積僅在容量分會大大地增減，故負極之體積會有很大變化，鋰金屬結晶之溶解反應及再結晶化反應會變成很難可逆地進行。而且，負極之體積變化係愈想實現高能量密度會變成愈大，容量劣化亦更顯著。

是故，本發明人等新開發出一種二次電池（參照國際公開 WO 01/22519 A1 手冊），其係藉由負極容量為鋰的吸藏及脫離所產生的容量成分，與鋰之析出及溶解所產生的容量成分之和來表示者。此係於負極使用可吸藏及脫離鋰之碳材料，並在充電之中途使鋰析出於碳材料的表面者。若依此二次電池，可期待一種能達成高能量密度，同時並提高充放電循環特性者。

【發明欲解決之課題】

然而，為使此二次電池實用化，必須更進一步謀求特性之提昇及安定化，更尚不僅電極材料，有關電解質之研究開發亦不可欠缺。尤其，在電解質與電極之間會產生副反

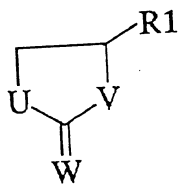
應，若其副反應生成物堆積於電極表面，電池之內部電阻會增加，充放電循環特性會明顯劣化。又，若在其時，鋰完全消耗掉，亦成為容量劣化之原因。亦即，電解質之化學安定性為非常重要的問題。

本發明係有鑑於如此之問題點者，其目的在於提供一種電池，其係可改善電解質之化學安定性，並提高放電量及充放電循環特性等之電池特性。

【用以解決課題之手段】

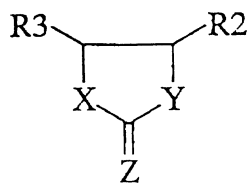
本發明之電池係具備正極及負極以及電解質而成者；負極之容量係藉由輕金屬之吸藏及脫離所產生的容量成分，與輕金屬之析出及溶解所產生之容量成分的和來表示，電解質係含有化學式3或化學式4所示之化合物中的至少一種。

【化學式3】



(式中，U，V及W分別表示6B族元素之中的任一種，R1表示不飽和烷基。)

【化學式4】



(式中，X，Y及Z分別表示6B族元素之中的任一種，R2及

R3分別表示不飽和烷基。)

在本發明之電池中，係在鋰之吸藏/脫離反應中，可抑制溶劑之還原分解，同時並於鋰之析出/溶解反應中，可防止所析出之鋰金屬與溶劑的反應。因此，電解質之化學安定性會提高，並得到高的放電量，同時並改善循環特性。

【發明之實施形態】

以下，參照圖面而詳細說明本發明之實施形態。

圖1係表示本發明之一實施形態的二次電池之斷面構造。此二次電池係所謂圓筒型，略於中空圓柱狀之電池罐11的內部，具有帶狀之正極21與負極22介由分隔層23而捲繞之捲繞電極體20。電池罐11係藉例如鍍鎳(Ni)所形成之鐵來構成，一端部被封閉，另一端部被開放著。在電池罐11之內部係以夾住捲繞電極體20之方式，相對於捲繞周面垂直地分別配置一對的絕緣板12，13。

在電池罐11之開放端部係電池蓋14，設於此電池蓋14內側之安全閥機構15及熱感電阻元件(Positive Temperature Coefficient; PTC元件)16介由墊圈17而閉緊安裝著，電池罐11之內部被密閉著。電池蓋14係藉由例如與電池罐11相同的材料所構成的。安全閥機構15係介由熱感電阻元件16而電氣連接於電池蓋14，藉內部短路或來自外部之加熱等當電池之內壓成為一定以上時碟板15a會反轉，而切斷電池蓋14與捲繞電極體20之電氣連接。熱感電阻元件16係若溫度上昇，隨電阻值之增大而限制電流，可

防止大電流造成之異常變熱，例如，由鈦酸鋇系半導體陶瓷所構成。墊圈17係藉由例如絕緣材料所構成，於表面塗布瀝青。

捲繞電極體20係例如以中心銷24為中心捲繞。於捲繞電極體20之正極21連接由鋁(Al)等所構成之正極導線25，於負極22係連接由鎳等所構成之負極導線26。正極導線25係藉由焊接於安全閥機構15以電氣連接於電池蓋14，負極導線26係焊接於電池罐11並電氣連接。

圖2係表示擴大圖1所示之捲繞電極體20的一部分。正極21係具有例如於具有對向之一對面的正極集電體21a之雙面設有正極合劑層21b的構造。又，雖未圖示，但亦可只於正極集電體21a的正面設有正極合劑層21b。正極集電體21a係例如厚度為5 μm ~50 μm 左右，由鋁箔、鎳箔或不銹鋼箔等之金屬箔所構成。正極合劑層21b係例如厚度為80 μm ~250 μm ，含有可使輕金屬即鋰吸藏及脫離之正極材料而構成。又，正極合劑層21b之厚度係當正極合劑層21b設於正極集電體21a的雙面時，其合計之厚度。

可使鋰吸藏及脫離之正極材料，適宜為例如鋰氧化物，鋰硫化物或含有鋰之層間化合物等的含鋰化合物，亦可混合使用此等二種以上。尤其，為提高能量密度，宜為以通式 Li_xMO_2 所表示之鋰複合氧化物或含鋰之層間化合物。又，M宜為一種類以上之過渡金屬，具體上，宜為鈷(Co)、鎳(Ni)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鋁、釩(V)及鈦(Ti)之中的至少一種。x係隨電池之充放電狀態而異，一般，為 $0.05 \leq x$

≤ 1.10 之範圍內的值。又，其他，因可得到具有尖晶石型結晶構造之 LiMn_2O_4 ，或具有橄欖石型結晶構造之 LiFePO_4 等的高能量密度，故佳。

又，如此之正極材料係使例如鋰之碳酸鹽、硝酸鹽、氧化物或氫氧化物、與過渡金屬之碳酸鹽、硝酸鹽、氧化物或氫氧化物如成為所希望的組成般進行混合、粉碎後，在氧氣中以 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 之範圍內的溫度進行燒成所調製。

正極合劑層 21b 係亦可含有例如導電劑，依需要而進一步含有接著劑。導電劑可舉例如石墨、碳黑或凱千黑等之碳材料，混合使用其中之一種或二種以上。又，碳材料之外，若為具有導電性之材料，亦可使用金屬材料或導電性高分子材料等。接著劑可舉例如：苯乙烯丁二烯系橡膠、氟系橡膠或乙烯丙烯二烯橡膠等之成合橡膠、或聚偏氟化乙烯等之高分子材料，可混合使用其中之一種或二種以上。例如，如圖 1 所示般，當捲繞正極 21 及負極 22 時，宜使用富有柔軟性之苯乙烯丁二烯系橡膠系或氟系橡膠等作為接著劑。

負極 22 係具有一於具有對向之一對面的負極集電體 22a 的雙面設有負極合劑層 22b 之構造。又，雖未圖示，但，亦可只於負極集電體 22a 之片面設有負極合劑層 22b。負極集電體 22a 係由具有良好電氣化學安定性、電氣傳導性及機械強度之銅箔、鎳箔或不銹鋼箔等之金屬箔所構成。尤其，因銅箔具有高電氣傳導性，故最佳。負極集電體 22a 之厚度例如宜為 $6\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ 左右。若比 $6\ \mu\text{m}$ 還薄，機械

強度會降低，在製造步驟中負極集電體 22a 易斷裂，生產效率會降低，若比 40 μm 還厚，在電池內之負極集電體 22a 的體積比會大至必要以上，要提高能量密度乃很難。

負極合劑層 22b 係含有可使輕金屬即鋰吸藏及脫離之負極材料的任 1 種或 2 種以上而構成的，依需要，亦可含有例如與正極合劑層 21b 相同的接著劑。負極合劑層 22b 之厚度例如為 80 μm ~250 μm 。此厚度係當負極合劑層 22b 設於負極集電體 22a 的雙面時，為其合計的厚度。

在本說明書中所謂輕金屬之吸藏/脫離乃指輕金屬離子不會失去其離子性而被電化學性地吸藏/脫離。此係不只為所吸藏之輕金屬以完全的離子狀態存在之情形，亦包括以難謂完全的離子狀態存在之情形。相當此等之情形，可舉例如：輕金屬離子對石墨之電化學性相互聚集反應所產生的吸藏。又，亦可舉例：於含有金屬間化合物之合金的輕金屬吸藏、或形成合金所產生的輕金屬吸藏。

可使鋰吸藏及脫離之負極材料可舉例如：石墨、難石墨化性碳或易石墨化性碳等之碳材料。此等碳材料係充放電時所產生之結晶構造變化非常少，並可得到高的充放電量，同時並可得到良好的充放電循環特性，故佳。特別是石墨係電化學當量很大，可得到高能量密度，很佳。

石墨例如以真密度為 2.10 g/cm^3 以上者為佳，若為 2.18 g/cm^3 以上者更佳。又，為得到如此之真密度，係必須 (002) 面之 C 軸結晶子厚度為 14.0 nm 以上。又，(002) 面之面間隔宜為 0.340 nm 以下，若為 0.335 nm 以上 0.337 nm 以下之

範圍內，更佳。

石墨可為天然石墨亦可為人造石墨。若為人造石墨，例如使有機材料碳化而進行高溫熱處理，再進行粉碎、分級所得到。高溫熱處理例如係依需要而於氮氣(N_2)等之惰性氣體氣流中以 $300^{\circ}C \sim 700^{\circ}C$ 進行碳化，以每分鐘 $1^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$ 之速度昇溫至 $900^{\circ}C \sim 1500^{\circ}C$ 而使此溫度保持0小時 ~ 30 小時，暫燒結，同時並加熱至 $2000^{\circ}C$ 以上，宜至 $2500^{\circ}C$ 以上，再保持此溫度適當的時間。

成為起始原料之有機材料，係可使用煤或瀝青。於瀝青中有例如：煤焦油、乙烯鍋底油或原油等以高溫進行熱分解所得到之焦油類、柏油等進行蒸餾(真空蒸餾、常壓蒸餾或蒸氣蒸餾)、熱聚縮合、萃取、化學聚縮合所得到者，木材回流時所生成者、聚氯化乙烯樹脂、聚乙酸次乙酯、聚丁酸次乙酯或3,5-二甲基酚樹脂。此等之媒碳或瀝青係於碳化之中途最高 $400^{\circ}C$ 左右，以液體存在，被以此溫度所保持，芳香環間會縮合、多環化，成為積層排列之狀態，其後，在約 $500^{\circ}C$ 以上成為固體之碳前驅體亦即陶瓷(液相碳化過程)。

有機材料係可使用萘、菲、蒽、三鄰亞苯、嵌二萘、茈、戊芬、戊省等之縮合多環烴化合物或其衍生物(例如，上述之化合物的羧酸、羧酸酐、羧酸鹽亞胺)或其等之混合物。進一步，亦可使用萘嵌戊烯、吡啶、異吡啶、喹啉、異喹啉、喹喔啉、酞嗪、吡嗪、吡啶、吩嗪、菲啶等之縮合雜環化合物或其衍生物，或其等之混合物。

又，粉碎係亦可於碳化、暫燒結之前後、或石墨化前的昇溫過程之間任一者進行。在此等之情形，係最後以粉末狀態進行用以石墨化的熱處理。但，為得到體密度及破壞强度高之石墨粉末，宜使原料成型後進行熱處理，所得到之石墨化成型體進行粉碎、分級。

例如，當製作石墨化成型體時，係使成為填充劑之煤焦、與成為成型劑或燒結劑之黏結劑瀝青混合而成型後，此成型體在 1000°C 以下之低溫進行熱處理，即所謂之燒成步驟；與對燒成體含浸已熔融之黏結劑瀝青，即所謂之瀝青含浸步驟；反覆此等步驟數次後，在高溫下進行熱處理。所含浸之黏結劑瀝青係在以上之熱處理過程中碳化，被石墨化。在此情形下，因以填充劑(煤焦)與黏結劑瀝青作為原料，故石墨化成為多結晶體，原料所含有之硫黃或氮在熱處理時會成為氣體而發生後，在其通路會形成微小的空孔。因此，藉此空孔，易進行鋰之吸藏/脫離反應，同時並在工業上處理效率高等優點會存在。又，成型體之原料於其本身亦可使用具有成型性、燒結性之填充劑。在此情形下，不須使用黏結劑瀝青。

難石墨化性碳宜(002)面之面間隔為 0.37 nm 以上、真密度為 1.70 g/cm^3 以下，同時在空氣中之差示熱分析(differential thermal analysis; DTA)中 700°C 以上不會顯示發熱譜峯者。

如此之難石墨化性碳係例如藉由使有機材料以 1200°C 左右熱處理，再進行粉碎、分級所得到。熱處理係例如依

需要以 $300^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 進行碳化(固相碳化步驟)後，以每分鐘 $1^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 之速度昇溫至 $900^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ ，使此溫度保持 0~30 小時左右。粉碎係亦可在碳化之前後、或昇溫過程之間來進行。

成為起始原料之有機材料係可使用例如糠醇或糠醛之聚合體、共聚合體、或此等之高分子與其他之樹脂的共聚合體即呋喃樹脂。又，亦可使用酚樹脂、丙烯酸樹脂、鹵化乙烯基樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚乙炔或聚對苯等之共軛系樹脂、纖維素或其衍生物、咖啡豆類、竹類、含有殼聚糖之甲殼類、利用細菌之生化纖維素類。進一步，亦可使用一種化合物，其係於氫原子(H)與碳原子(C)之原子數比 H/C 為例如 0.6~0.8 即石油瀝青中導入含有氧(O)之官能基(所謂氧交聯)。

在此化合物中之氧的含有率宜為 3% 以上，若為 5% 以上更佳(參照特開平 3-252053 號公報)。氧之含有率會對碳材料之結晶構造影響，在此等以上之含有率可提高難石墨化性碳之物性，並可提高負極 22 之容量。並且，石油瀝青係例如藉由以高溫使煤焦油、石烯槽底油或原油等熱分解所得到之焦油類、或藉由使瀝青等進行蒸餾(真空蒸餾、常壓蒸餾或蒸氣蒸餾)、熱聚縮合、萃取或化學聚縮合所得。又，氧化交聯形成方法可使用例如：使硝酸、硫酸、次亞氯酸或此等之混酸等的水溶液與石油瀝青反應之濕式法；使空氣或氧等之氧化性氣體與石油瀝青反應之乾式法；或使硫黃、硝酸銨、過硫酸氫、氯化第二鐵等之固體

試藥與石油瀝青反應的方法。

又，成為起始原料之有機材料係不限於此等，若為藉由氧交聯處理等經過固相碳化過程而成為難石墨化性碳得到之有機材料，亦可為其他之有機材料。

難石墨化性碳係除上述之有機材料係作為起始原料所製造者外，以特開平3-137010號公報所記載之磷(P)與氧與碳作為主成分的化合物因顯示上述之物性參數，故佳。

可使鋰吸藏及脫離之負極材料係可舉例：可與鋰形成合金之金屬元素或半金屬元素的單體、合金或化合物。此等係可得到高的能量密度，故佳，尤其，若與碳材料一起使用，可得到高能量密度，同時並可得到優異之充放電循環特性，故更佳。又，在本說明書中，於合金係由二種以上之金屬元素所構成者外，其餘亦包括由一種以上之金屬元素與一種以上之半金屬元素所構成者。在其組織中係有固溶體、共晶(共融混合物)、金屬間化合物或其等之中二種以上共存者。

如此之金屬元素或半金屬元素可舉例如：錫(Sn)、鉛(Pb)、鋁、銦(In)、矽(Si)、鋅(Zn)、銻(Sb)、鉍(Bi)、鎘(Cd)、鎂(Mg)、硼(B)、鎳(Ga)、鍺(Ge)、砷(As)、銀(Ag)、鋯(Zr)、釔(Y)或鈦(Hf)。此等之合金或化合物可舉例如以化學式 $Ma_s Mb_t Li_u$ 、或化學式 $Ma_p Mc_q Md_r$ 所示者。在此等化學式中，Ma係表示可與鋰形成合金之金屬元素及半金屬元素之中的至少一種，Mb係表示鋰及Ma以外之金屬元素及半金屬元素之中的至少一種，Mc係表示非金屬元素之

至少一種，Md係表示Ma以外之金屬元素及半金屬元素之中的至少一種。又，s、t、u、p、q及r之值係分別為 $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ 、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $r \geq 0$ 。

其中，宜為4B族之金屬元素或半金屬元素之單體、合金或化合物，尤宜為矽或錫，或此等之合金或化合物。此等可為結晶質亦可為非結晶者。

有關如此之合金或化合物具體上可舉例如：LiAl，AlSb，CuMgSb，SiB₄，SiB₆，Mg₂Si，Mg₂Sn，Ni₂Si，TiSi₂，MoSi₂，CoSi₂，NiSi₂，CaSi₂，CrSi₂，Cu₅Si，FeSi₂，MnSi₂，NbSi₂，TaSi₂，VSi₂，WSi₂，ZnSi₂，SiC，Si₃N₄，Si₂N₂O，SiO_v ($0 < v \leq 2$)，SnO_w ($0 < w \leq 2$)，SnSiO₃，LiSiO或LiSnO等。

可使鋰吸藏及脫離之負極材料係進一步可舉出：其他之金屬化合物或高分子材料。其他之金屬化合物可舉出：氧化鐵、氧化鈮或氧化鉬等之氧化物，或LiN₃等，高分子材料可舉例：聚乙炔、聚苯胺或聚吡咯等。

又，在此二次電池係在充電之過程中，開電路電壓(亦即電池電壓)比過充電電壓還低之時點，於負極22上鋰金屬會開始析出。亦即，在開電路電壓比過充電電壓還低之狀態中於負極22上鋰金屬會析出，負極22之容量係以鋰之吸藏、脫離所產生容量成分、與以鋰金屬之析出、溶解所產生的容量成分的和來表示。因此，在此二次電池係可使鋰吸藏、脫離之負極材料與鋰金屬之兩者發揮負極活性物質功能，可使鋰吸藏、脫離之負極材料係成為鋰金屬析出

時之基材。

又，所謂過充電電壓係指電池成為過充電狀態時之開電路電壓，例如，記載於日本蓄電池工業會(電池工業會)之制定方針之一即「鋰二次電池安全性評估基準導引」(SBA G1101)，比所定義之「完全充電」之電池的開電路電壓還高的電壓。又，換言之，意指比當求取各電池之公稱容量時所使用的充電方法、標準充電方法、或使用推薦充電方法而充電後的開電路電壓還高的電壓。具體上係此二次電池係例如開電路電壓為4.2 V時成為完全充電，開電路電壓在0 V以上4.2 V以下的範圍內之一部分中，可使鋰吸藏/脫離之負極材料表面上鋰金屬會析出。

藉此，此二次電池係可得到高能量密度，同時可提高循環特性及急速充電特性。此係在使鋰金屬於負極析出之點，乃與使用鋰金屬或鋰合金作為負極之習知的鋰二次電池同樣，但，藉由使鋰金屬析出於可使鋰吸藏/脫離之負極材料，認為會產生如下之優點。

第一，在以往之鋰二次電池要使鋰金屬均一地析出乃很難，其乃成為使循環特性劣化之原因，但可使鋰吸藏/脫離之負極材料一般係表面積很大，故此二次電池係可使鋰金屬均一地析出。第二，在以往之鋰二次電池係隨鋰金屬之析出/溶解的體積變化很大，其亦成為使循環特性劣化之原因，但，此二次電池係在可使鋰吸藏/脫離之負極材料的粒子間之間隙亦析出鋰金屬，故體積變化很少。第三，以往之鋰二次電池係鋰金屬之析出/溶解量愈多上述之

問題亦愈大，但，此二次電池係可使鋰吸藏/脫離之負極材料所產生的鋰之吸藏/脫離亦有助於充放電量，故，和電池容量很大相較鋰金屬之析出/溶解量很小。第四，以往之鋰二次電池若進行急速充電，鋰金屬會更不均一地析出，故循環特性更劣化，但，此二次電池係在充電初期中於可使鋰吸藏/脫離之負極材料鋰會被吸藏，故可急速充電。

為更有效地得到此等優點，例如開電路電壓成為過充電電壓之前的最大電壓時，析出於負極22之鋰金屬的最大析出容量宜為可使鋰吸藏/脫離之負極材料的充電容量能力之0.05倍以上3.0倍以下。若鋰金屬之析出量過多，會產生與以往之二次電池同樣的問題，若太少，無法充分增加充放電量。又，例如可使鋰吸藏/脫離之負極材料的放電能力宜為150 mAh/g以上。若鋰之吸藏/脫離能力愈大，鋰金屬之析出量相對地愈少。又，負極材料之充電容量能力係例如以鋰金屬作為對極，而以此負極材料作為負極活性物質之負極，從以定電流/定電壓法充電至0 V時之電氣量來求取。負極材料之放電能力係例如繼而從以定電流法花費10小時以上放電至2.5 V時的電氣量來求出。

分隔層23係藉由例如聚四氟乙烯、聚丙烯或聚乙烯等之合成樹脂製的多孔質膜、或陶瓷製之多孔質膜所構成，亦可為積層此等二種以上之多孔質膜的構造。其中，聚烯烴製之多孔質膜係具優益的短路抑制效果，且可謀求斷路效果所造成之電池安全性的提昇，故佳。尤其，聚乙烯係在

100℃ 以上 160℃ 以下之範圍內可得到斷路效果，且電氣化學的安定性亦優，故宜為構成分隔膜 23 之材料。又，聚丙烯亦佳，其他若為具備化學的安定性之樹脂，可使聚乙烯或聚丙烯共聚合，或進行混合化來使用。

此聚烯烴製之多孔質膜例如於熔融狀態之聚烯烴組合物中以熔融狀態混練液狀之低揮發性溶劑，形成均一的聚烯烴組合物的高濃度溶液後，藉模頭此成型，冷卻而形成凝膠狀薄片，再進行延伸所得到者。

低揮發性溶劑係可使用例如壬烷、癸烷、萘烷、p-二甲苯、十一烷或流動石蠟等之低揮發性脂肪族或環式之烴。聚烯烴組合物與低揮發性溶劑之調配比例，係以兩者之合計作為 100 質量%，聚烯烴組合物為 10 質量%以上 80 質量%以下，更宜為 15 質量%以上 70 質量%以下。若聚烯烴組合物太少，成型時在模頭出口膨潤或縮幅會變大，薄片成型會變困難。另外，若聚烯烴組合物太多，要調製均一的溶液很難。

使聚烯烴組合物之高濃度溶液藉模頭進行成型時，薄片模頭之情形下，間隙例如宜為 0.1 mm 以上 5 mm 以下。又，押出溫度宜為 140℃ 以上 250℃ 以下、押出速度為 2 cm/分以上 30 cm/分以下。

冷卻至少係進行至凝膠化溫度以下。冷卻方法可使用冷風、冷卻水、直接接觸於其他冷卻媒體之方法，或以冷媒接觸於冷卻過之輥之方法等。又，從模頭押出之聚烯烴組合物的高濃度溶液係於冷卻前或冷卻中亦可以 1 以上 10 以

下，宜為1以上5以下之拉伸比來拉伸。若拉伸比太大，縮幅會變大，又，進行延伸時亦引起斷裂，故不佳。

凝膠狀薄片之延伸係宜例如加熱此凝膠狀薄片，藉拉張法、輥法、壓延法或組合此等之方法，以進行二軸延伸。其時，即使縱橫同時延伸或逐次延伸任一者均可，但，尤宜同時二次延伸。延伸溫度係宜於聚烯烴組合物之融點增加10°C之溫度以下，進一步宜形成結晶分散溫度以上融點以下。若延伸溫度太高，藉樹脂之熔融，無法以延伸產生有效之分子鏈排列，而不佳，若延伸溫度太低，樹脂之軟化不充分，延伸時易破膜，無法高倍率之延伸。

又，延伸凝膠狀薄片後，以揮發溶劑洗淨已延伸之膜，宜除去所殘留之低揮發性溶劑。已洗淨後，加熱已延伸之膜或藉送風使之乾燥，揮發洗淨溶劑。洗淨溶劑係可使用如戊烷、己烷、庚烷等之烴、二氯甲烷、四氯化碳等之氯系烴、三氟化乙烷等之氟化碳、或二乙醚、二噁烷等醚類易揮發性者。洗淨溶劑係按照所使用之低揮發性溶劑來選擇，可單獨或混合使用。洗淨係可藉浸漬於揮發性溶劑而萃取之方法、搖動揮發性溶劑之方法、或組合此等之方法來進行。此洗淨係進行至已延伸膜中之殘留低揮發性溶劑相對於聚烯烴組合物100質量份而成為1質量份以下。

於分隔層23係含浸液狀之電解質即電解液。此電解液係含有液狀之溶劑，例如有機溶劑等之非水溶劑，與溶解於此非水溶劑之電解質鹽即鋰鹽。所謂液狀之非水溶劑乃指例如由非水化合物所構成的，在25°C中之固有黏度為10.0

mPa·s以下者。又，在溶解電解質鹽之狀態下的固有黏度亦可為10.0 mPa·s以下者，混合複數種之非水化合物而構成溶劑時，在已混合之狀態下的固有黏度只要為10.0 mPa·s以下即可。

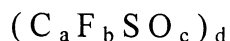
如此之非水溶劑係可使用自以往即被使用之各種非水溶劑。具體上係可舉例：碳酸次丙酯或碳酸次乙酯等之環狀碳酸酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯或碳酸甲乙酯等之鏈狀酯、或 γ -丁內酯、環丁酮、2-甲基四氫呋喃、或二甲氧基乙烷等之醚類等。尤其，就氧化安定性而言，宜混合碳酸酯而使用。

鋰鹽係可舉例如： LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl 或 LiBr ，亦可混合此等之一種或二種以上而使用之。

其中， LiPF_6 係可得到高的導電率，氧化安定性亦優，故佳， LiBF_4 係具優異之熱安定性及氧化安定性，故佳。又， LiCF_3SO_3 因熱安定性高，故佳， LiClO_4 因可得到高的導電率，故佳。進一步， $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 及 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 係可得到比較高的導電率，熱安定性亦高，故佳。進一步，若混合使用此等之中的至少二種，可符合得到其等之效果，故更佳。特別是使由具有化學式5所示之分子構造的 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 及 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等所構成之群中的至少一種鋰鹽，與具有化

學式 5 所示之分子構造的鋰鹽以外之一種以上鋰鹽混合而使用，可得到高的導電性，同時並可提高電解液之化學安定性，故佳。其他之鋰鹽以 LiPF_6 尤佳。

【化學式 5】

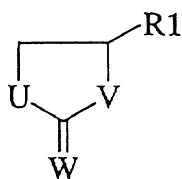


式中，a、b、c 及 d 分別表示 0 以外之任意數目。

此等鋰鹽之含量(濃度)相對於溶劑宜為 0.5 mol/kg 以上 3.0 mol/kg 以下之範圍內。在此範圍外，有離子傳導度非常低致無法得到充分的電池特性之虞。

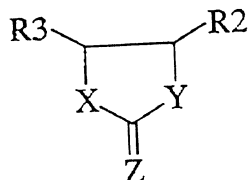
此電解液係含有化學式 6 或化學式 7 所示之化合物中的至少一種作為添加劑。藉此，在此二次電池係鋰之吸藏/脫離反應中，可抑制溶劑之還原分解，同時並於鋰之析出/溶解反應中，可防止已析出之金屬與溶劑的反應。亦即，電解液之化學安定性很高，並可得到高的放電量，同時並能改善循環特性等。又，上述化合物可用來作為溶劑，但，在本說明書中係著眼於上述之功能，作為添加劑而進行說明。當然，所添加之化合物的至少一部分只要有助於如上述之反應即可，無助於反應之化合物亦可用來作為溶劑。

【化學式 6】



(式中，U、V及W係分別表示6B族元素之中的任一種，R1表示不飽和烷基。)

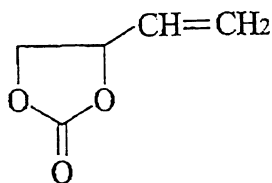
【化學式7】



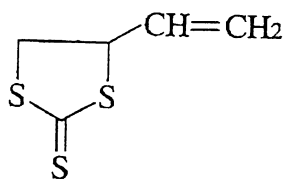
(式中，X、Y及Z係分別表示6B族元素之中的任一種，R2及R3分別表示不飽和烷基。)

化學式6所示之化合物可舉例如：化學式8所示之乙烯基碳酸次乙酯，化學式9所示之乙烯基三硫碳酸次乙酯或化學式10所示之1,3-丁二烯基碳酸次乙酯。又，化學式7所示之化合物可舉例如：化學式11所示之二乙烯基碳酸次乙酯。其中，若含有化學式8所示之乙烯基碳酸次乙酯或化學式11所示之二乙烯基碳酸次乙酯；可得到更高的效果，故佳。

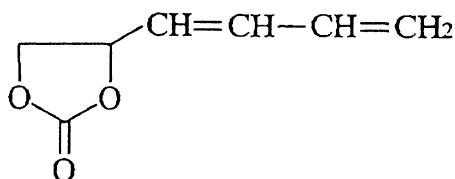
【化學式8】



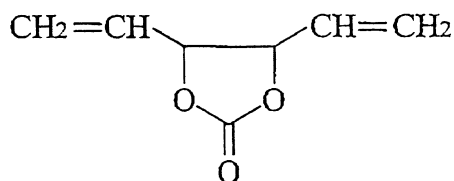
【化學式9】



【化學式 10】



【化學式 11】



此等化合物之含量係當含有二種以上時，就其合計，相對於溶劑與電解質鹽之合計，宜為 0.005 質量% 以上 15 質量% 以下之範圍內。0.005 質量% 以下則無法得到充分的效果，若比 15 質量% 還多，則有招致保持時電池劣化之虞。

又，亦可使用一使電解液保持於高分子化合物之凝膠狀之電解質代替電解液。凝膠狀之電解質係只要離子傳導度在室溫下為 1 mS/cm 以上即可，組成及高分子化合物之構造並無特別限定。有關電解液（亦即，液狀之溶劑及電解質鹽）係如上述般。高分子化合物可舉例如：聚丙烯腈、聚偏氟化乙烯、聚偏氟化乙烯與聚六氟化丙烯之共聚合體、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、聚磷（酸基）肌酸、聚矽氧烷、聚醋酸次乙酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、苯乙烯-丁二烯橡膠、腈-丁二烯橡膠、聚苯乙烯或聚碳酸酯。尤其，就電氣化學安定性而言，宜使用具有聚丙烯腈、聚偏氟化乙烯、聚六氟丙烯或聚環氧乙烷之構造的高分子化合

物。高分子化合物對電解液之添加量係依兩者之相溶性而異，但一般，宜添加相當於電解液之5質量%-50質量%的高分子化合物。

又，化學式6或化學式7所示之化合物的含量及鋰鹽之含量係與電解液之情形相同。但，此處所謂溶劑並非只意指液狀之溶劑，乃廣泛包括可使電解質鹽解離，具有離子傳導性者之概念。因此，使用於高分子化合物中具有離子傳導性時，其高分子化合物亦包含於溶劑。

此二次電池例如可依如下般製造。

首先，例如混合一可使鋰吸藏/脫離之正極材料、導電劑、與黏結劑而調製正極合劑，將此正極合劑分散於N-甲基-2-吡咯烷酮等之溶劑而形成糊狀之正極合劑漿液。將此正極合劑漿液塗布於正極集電體21a，使溶劑乾燥後，藉輥壓機等進行壓縮成型而形成正極合劑層21b，製作正極21。

然後，例如混合可使鋰吸藏/脫離之負極材料、黏結劑混合而調製負極合劑，將此負極合劑分散於N-甲基-2-吡咯烷酮等之溶劑而形成糊狀之負極合劑漿液。將此負極合劑漿液塗布於負極集電體22a，使溶劑乾燥後，藉輥壓機等進行壓縮成型而形成負極合劑層22b，製作負極22。

繼而，藉焊接等使正極導線25安裝於正極集電體21a，同時並藉焊接等使負極導線26安裝於負極集電體22a。其後，介由分隔層23捲繞正極21與負極22，將正極導線25之前端部焊接於安全閥機構15，同時並將負極導線26之前

端部焊接於電池罐11，而以一對之絕緣板12、13挾住所捲繞之正極21及負極22，收藏於電池罐11之內部。將正極21及負極22收藏於電池罐11之內部後，再將電解質注入電池罐11的內部，含浸於分隔層23。其後，藉由墊圈17而將電池蓋14、安全閥機構15及熱感電阻元件16鎖緊於電池罐11之開口端部，以固定之。藉此，形成圖1所示之二次電池。

此二次電池係如以下般作用。

在此二次電池係若進行充電，鋰離子從正極合劑層21b脫離，介由含浸於分隔層23之電解質，首先被吸藏於可使負極合劑層22b所含有的鋰吸藏/脫離之負極材料。進一步，若繼續充電，在開電路電壓比過充電電壓還低的狀態下，充電容量會超出可使鋰吸藏/脫離之負極材料的充電容量能力，在可使鋰吸藏/脫離之負極材料表面鋰金屬會開始析出。其後，至結束充電，於負極22鋰金屬會繼續析出。藉此，負極合劑層22b之外觀係例如使用石墨作為可使鋰吸藏/脫離之負極材料時，會從墨色變成金黃色，進一步變成銀白色。

然後，若進行放電，首先，析出於負極22之鋰金屬會成為離子而溶出，介由含浸於分隔層23之電解質，而吸藏於正極合劑層21b。若進一步繼續放電，可使負極合劑層22b中之鋰吸藏/脫離之負極材料所吸藏的鋰離子會脫離，介由電解質而吸藏於正極合劑層21b。因此，在此二次電池中，可得到以往所謂鋰二次電池及鋰離子二次電池之兩者特性，亦即，高的能量密度及良好的充放電循環特性。

尤其在本實施形態中，係包含化學式6或化學式7所示之化合物中的至少一種，故鋰被負極22吸藏時，在自由基活性點，化學式6或化學式7中之不飽和烷基R1、R2、R3會反應，此等之化合物會互相開環聚合，或吸藏或開環聚合於可使鋰吸藏/脫離之負極材料，在負極22之表面形成被膜。藉此，可抑制在負極22之自由基活性點的溶劑之還原分解。又，依上述反應所生成之化合物係具有環狀碳酸酯構造，與例如藉碳酸次亞乙酯進行開環聚合所生成之化合物相較，發揮鋰離子之傳導媒體功能的氧基之自由度很高，故，被膜成為具有鋰離子傳導性之緻密者。因而，鋰金屬之析出認為係在此被膜之下進行，在鋰之析出/溶解反應中，係可防止藉此被膜所析出之鋰金屬與溶劑之反應。進一步，此被膜係鋰溶解後，安定殘留於負極22之表面，即使在其後之充放電，上述之功能亦可持續。

如此，若依本實施形態，因電解質含有化學式6或化學式7所示的化合物之中的至少一種，故鋰被吸藏於負極22時，在自由基活性點化學式6或化學式7中之不飽和烷基R1、R2、R3會反應，可於負極22之表面形成被膜，可抑制在負極22之自由基活性點的溶劑之還原分解。又，在鋰之析出/溶解反應中，可使鋰金屬之析出在其被膜之下進行，並可防止所析出之鋰金屬與溶劑之反應。因而，可提高電解質之化學安定性，可改善放電量及充放電循環特性等之電池特性。

尤其，若使上述化合物之含量相對於溶劑與電解質鹽之

合計為 0.005 質量 % 以上 15 質量 % 以下，可得到更高的效果。

【實施例】

進一步，參照圖 1 及圖 2 而詳細地說明有關本發明之具體實施例。

(實施例 1~4)

調製正極 21 與負極 22 之面積密度地，製作一種負極 22 之容量以鋰之吸藏及脫離所產生之容量成分，與鋰之析出及溶解所產生之容量成分的和所表示之電池。

首先，使碳酸鋰 (Li_2CO_3) 與碳酸鈷 (CoCO_3) 以 Li_2CO_3 : $\text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$ (莫耳比) 之比例混合。在空氣中以 900°C 燒成 5 小時，得到作為正極材料之鋰鈷複合氧化物 (LiCoO_2)。然後，將此鋰鈷複合氧化物 91 質量份、導電劑即石墨 6 質量份、黏結劑即聚偏氟乙烯 3 質量份混合而調整正極合劑。繼而，將此正極合劑分散於溶劑即 N-甲基-2-吡咯烷酮而形成正極合劑漿液，均一地塗布於由厚 $20\ \mu\text{m}$ 帶狀鋁箔所構成之正極集電體 21a 兩面，再乾燥之，以輥壓機進行壓縮成型而形成正極合劑層 21b，製作正極 21，其後，於正極集電體 21a 之一端安裝鋁製之正極導線 25。

又，準備人造石墨粉末作為負極材料，將此人造石墨粉末 90 質量份，黏結劑即聚偏氟乙烯 10 質量份混合而調整負極合劑。然後，將此負極合劑分散於溶劑即 N-甲基-2-吡咯烷酮而形成負極合劑漿液後，均一地塗布於由厚 $10\ \mu\text{m}$ 帶狀銅箔所構成之負極集電體 22a 的兩面，再乾燥之，以輥壓機進行壓縮成型而形成負極合劑層 22b，製作負極 22。

。繼而，於負極集電體22a之一端安裝鍍製之負極導線26。

分別製作正極21及負極22後，準備由厚25 μm 微孔性聚丙烯膜所構成之分隔層23，依序積層負極22、分隔層23、正極21、分隔層23而將此積層體呈漩渦狀捲繞多次，製作捲繞電極體20。

製作捲繞電極體20後，以一對之絕緣板12、13挾住捲繞電極體20，將負極導線26焊接於電池罐11，同時並將正極導線25焊接於安全閥機構15，而將此捲繞電極體20收藏於鍍鍍製之鐵製電池罐11的內部。其後，於電池罐11之內部藉減壓方式注入電解液。於電解液係使用一種在已混合有碳酸次乙酯50體積%與碳酸二乙酯50體積%之溶劑中，以 1 mol/dm^3 之含量 LiPF_6 溶解作為電解質鹽，再於其中添加化學式8所示之乙烯基碳酸次乙酯者。其時，相對於溶劑與電解質之合計的乙烯基碳酸次乙酯含量，係於實施例1~4中使之如表1所示般變化。

【表1】

	乙烯基碳酸乙 烯酯(質量%)	初次放電 容量(mAh)	第100次之放 電容量(mAh)	Li之析出
實施例1	0.005	101	101	有
實施例2	2	111	115	有
實施例3	10	105	105	有
實施例4	15	99	102	有
比較例1	0	100	100	有
比較例2	2	102	103	無
比較例3	0	100	100	無

將電解液注入電池罐11之內部後，介由一於表面塗布瀝青之墊圈17而將電池蓋14鎖緊於電池罐11，對於實施例1~4而得到直徑14 mm、高度65 mm之圓筒型二次電池。

又，相對於本實施例之比較例1，係除了於電解液中未添加乙烯基碳酸次乙酯外，其餘係與本實施例相同而製作二次電池。進一步，相對於本實施例之比較例2、3，係調製正極與負極之面積密度比，製作一種負極之容量藉鋰之吸藏及脫離所表示之鋰離子二次電池。其時，在比較例2中係於電解液添加乙烯基碳酸次乙酯相對於溶劑為2質量%的含量，在比較例3中係於電解液中未添加乙烯基碳酸次乙酯。

對於所得到之實施例1~4及比較例1~3的二次電池，進行充放電試驗，求取第一循環之放電量，亦即初次放電量，與第100次之放電量。其時，充電係以600 mA之定電流進行至電池電壓達到4.2 V後，以4.2 V之定電壓進行至電流達到1 mA止，放電係以400 mA之定電流進行至電池電壓達到3.0 V。若以此處所示之條件進行充放電，會成為完全充電狀態及完全放電狀態。所得到之結果表示於表1中。在表1中，實施例1~4之初次放電量係以比較例1之初次放電量作為100循環時的相對值，實施例1~4之第100次循環的放電量係以比較例1之第100次循環的放電量作為100時的相對值。又，比較例2之初次放電量係以比較例3之初次放電量作為100時之相對值，比較例2之第100次循環的放電量係以比較例3之第100次循環的放電量為100時

的相對值。

又，對於實施例1~4及比較例1~3的二次電池，使以上述之條件進行第一循環充放電後，再度經完全充電者解剖，藉目視及Li核磁共振分光法，研究於負極合劑層22b鋰金屬是否析出。進一步，使上述之條件進行第二循環充放電，經完全放電者解剖，同樣做法，研究於負極合劑層22b鋰金屬是否析出。

其結果，在實施例1~4及比較例1之二次電池中，在完全充電狀態係可看出鋰金屬存在於負極合劑層22b，在完全放電狀態係看不出鋰金屬的存在。亦即，可確認出負極22之容量係藉鋰金屬之析出/溶解所產生的容量成分、與鋰之吸藏/脫離所產生的容量成分之和來表示。表1係記載其結果為有鋰金屬之析出。

另外，在比較例2、3之二次電池中，即使在完全充電狀態或完全放電狀態亦看不出鋰金屬之存在，而只看出鋰離子之存在。又，在完全放電狀態中可看出鋰離子所歸屬之譜峯係非常小。亦即，可確認出負極之容量係藉鋰之吸藏/脫離所產生的容量成分所表示者。表1中記載其結果為無鋰金屬析出。

從表1可知若依已添加乙烯基碳酸次乙酯之實施例1~4，對於初次放電量及第100次循環之放電量的兩者，可得到與未添加乙烯基碳酸次乙酯之比較例1相同或其以上之值，特別是對於第100次循環的放電量，可比比較例1更提高。然而，在鋰離子二次電池即比較例2、3中，已添加乙

烯基碳酸次乙酯之比較例2係對於初次放電量及第100次放電量的兩者，可得到比未添加之比較例3還若干高的值，但，較以相同含量添加乙烯基碳酸次乙酯之實施例2，其效果還小。亦即，負極22之含量藉較金屬之吸藏及脫離所產生的容量成分，與較金屬之析出及溶解所產生的容量成分的和所表示的二次電池中，若於電解液中含有乙烯基碳酸次乙酯，可提高放電量及充放電循環特性。

又，從實施例1~4之結果可看到初次放電量及第100次之放電量，若增加乙烯基碳酸次乙酯之含量，會變大，顯示極大值之後，會有變小之傾向。亦即若對於電解液中之乙烯基碳酸次乙酯之含量相對於溶劑與電解質鹽之合計為0.005質量%以上15質量%以下，可得到更高的效果。

(實施例5~7)

除了於電解液中添加以化學式9所示之乙烯基三硫碳酸次乙酯，以化學式10所示之1,3-丁二烯碳酸次乙酯或以化學式11所示之二乙烯基碳酸次乙酯取代乙烯基碳酸次乙酯外，其餘係與實施例2相同做法而製作二次電池。對於實施例5~7亦與實施例2同樣做法而進行充放電試驗求出初次容量及第100次之放電量。將其等之結果與實施例2及比較例1之結果表示於表2中。在表2中，初次放電量係以比較例1之初次放電量作為100時之相對值，第100次之放電量係以比較例1之第100次的放電量作為100時的相對值。

【表 2】

	添加劑的種類	初次放電量(mAh)	第100次循環之放電量(mAh)	Li之析出
實施例2	乙烯基碳酸次乙酯	111	115	有
實施例5	乙烯基三硫碳酸次乙酯	106	110	有
實施例6	1,3-丁二烯碳酸次乙酯	104	108	有
實施例7	二乙烯基碳酸次乙酯	108	113	有
比較例1	—	100	100	有

從表 2 可知，若依實施例 5~7，與實施例 2 同樣地，對於初次容量及第 100 次循環之放電量的兩者，可得到比比較例 1 還高的值。亦即，若使化學式 6 或化學式 7 所示之化合物含於電解液中，可提高放電量及充放電循環特性。

又，在上述實施例中，係具體地舉例說明有關化學式 6 或化學式 7 所示之化合物，但，認為上述之效果係起因於化學式 6 或化學式 7 所示之分子構造。因而，即使使用化學式 6 或化學式 7 所示之其他化合物亦可得到同樣的效果。又，在上述實施例中，係說明有關使用電解液的情形，但即使利用凝膠狀之電解質亦可得到同樣的結果。

以上，舉出實施之形態及實施例而說明本發明，但，本發明係不限於上述實施形態及實施例，而可為各種變形。例如，在上述實施形態及實施例中，係說明使用鋰作為輕金屬的情形，但，即使使用鈉(Na)或鉀(K)等之其他鹼金屬、或鎂、鈣(Ca)等之鹼土族金屬、或鋁等之其他輕金屬，或鋰亦或其等之合金的情形，亦可適用本發明，可得到

同樣的效果。其時，可使輕金屬吸藏及脫離之負極材料、正極材料、非水溶劑、或電解質鹽等係可依照其輕金屬來選擇。但，若使用鋰或含鋰之合金作為輕金屬，因與目前已實用化之鋰離子二次電池的電壓互換性高，故佳。又，使用含鋰之合金作為輕金屬時，於電解質中存在可與鋰形成合金之物質，當析出之際亦可形成合金，又，於負極上存在可與鋰形成合金之物質，當析出之際亦可形成合金。

又，在上述實施形態及實施例中，係說明有關使用電解液或固體狀之電解質的一種即凝膠狀的電解質之情形，但，亦可使用其他之電解質。其他之電解質可舉例如：使電解質鹽分散於一具有離子傳導性的高分子化合物中之有機固體電解質，由離子傳導性陶瓷，離子傳導性玻璃或離子性結晶等所構成的無機固體電解質，或混合此等無機固體電解質與電解液而成者，或混合此等之無機固體電解質與凝膠狀之電解質或有機固體電解質而成者。

進一步，在上述實施形態及實施例中，係說明有關具有捲繞構造之圓筒型的二次電池，但，本發明同樣地亦可適用於有關具有捲繞構造之橢圓型或多角形型的二次電池，或具有可使正極及負極重疊或積層之構造的二次電池。尚且，亦可適用於所謂銅板型、按鍵型、角型或大型等之二次電池。又，不限於二次電池，而亦可適用於一次電池。

【發明之效果】

如以上說明般，若依申請專利範圍第1項乃至第12項之

電池，因電解質乃含有化學式1或2所示化合物之中的至少一種，故當鋰被負極吸藏時，在自由基活性點不飽和烷基R1、R2、R3會反應，而可於負極之表面形成被膜，並抑制在負極之自由基活性點的溶劑之還原分解。又，在鋰之析出/溶解反應中，可使鋰金屬在其被膜之下析出，並可防止所析出之鋰金屬與溶劑的反應。因此，能提高電解質之化學安定性，並改善放電量及充放電循環特性等之電池特性。

尤其，若依申請專利範圍第2項之電池，因使化學式1或化學式2所示之化合物的含量相對於溶劑與電解質之合計為0.005質量%以上15質量%以下，故可得到更效果。

【圖面之簡單說明】

圖1係表示本發明之一實施形態的二次電池構成斷面圖。

圖2係表示擴大圖1所示之二次電池中的捲繞電極體的一部分之斷面圖。

【圖式代表符號說明】

- | | |
|--------|--------|
| 11 | 電池罐 |
| 12, 13 | 絕緣析 |
| 14 | 電池蓋 |
| 15 | 安全閥機構 |
| 15a | 碟片板 |
| 16 | 熱感電阻元件 |
| 17 | 墊圈 |

- 20 捲繞電極體
- 21 正極
- 21a 正極集電體
- 21b 正極合劑層
- 22 負極
- 22a 負極集電體
- 22b 負極合劑層
- 23 分隔層
- 24 中心銷
- 25 正極導線
- 26 負極導線

肆、中文發明摘要

本發明係提供一種可改善電解質之化學安定性，並提高放電量及充放電循環特性等之電池特性的電池。

本發明係具備帶狀之正極21與負極22介由分隔層23而捲繞而成之捲繞電極體20。在負極22，於充電之中途鋰金屬會析出，負極22之容量係藉鋰之吸藏/脫離所產生之容量成分與鋰金屬之析出/溶解所產生之容量成分的和來表示。分隔層23係含浸著鋰鹽溶解於溶劑中而成之電解質。於電解質中係可添加乙烯基碳酸次乙酯或二乙烯基碳酸次乙酯等，並可提高化學安定性。

伍、日文發明摘要

【課題】 電解質の化学的安定性を改善し、放電容量および充放電サイクル特性などの電池特性を向上させることができる電池を提供する。

【解決手段】 帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を備える。負極22には充電の途中においてリチウム金属が析出するようになっており、負極22の容量はリチウムの吸藏・離脱による容量成分とリチウム金属の析出・溶解による容量成分との和により表される。セパレータ23には溶媒にリチウム塩が溶解された電解質が含浸されている。電解質にはビニルエチレンカーボネートまたはジビニルエチレンカーボネートなどが添加されており、化学的安定性が向上されている。

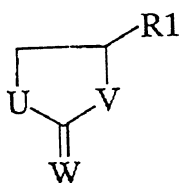
拾、申請專利範圍

1. 一種電池，係具備正極及負極以及電解質，其特徵在於：

前述負極之容量係藉由輕金屬之吸藏及脫離所產生的容量成分、與輕金屬之析出及溶解所產生的容量成分之和來表示；

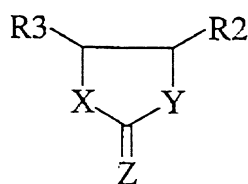
前述電解質係含有化學式1或化學式2所示之化合物中的至少一種；

【化學式1】



(式中，U，V及W係分別表示6B族元素之中的任一種，R1表示不飽和烷基，)

【化學式2】



(式中，X，Y及Z係分別表示6B族元素之中的任一種，R2及R3係分別表示不飽和烷基)。

2. 根據申請專利範圍第1項之電池，其中前述電解質係進一步含有溶劑及電解質鹽，化學式1及化學式2所示之化合物的含量就合計，係相對於前述溶劑與前述電解

- 質鹽之合計，為0.005質量%以上15質量%以下。
3. 根據申請專利範圍第1項之電池，其中前述電解質係含有乙烯基碳酸次乙酯。
 4. 根據申請專利範圍第1項之電池，其中前述電解質係含有二乙烯基碳酸次乙酯。
 5. 根據申請專利範圍第1項之電池，其中前述電解質係混合含有由 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 及 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 所構成之群中的至少一種鋰鹽，以及其他一種以上之鋰鹽。
 6. 根據申請專利範圍第1項之電池，其中前述負極係含有可使輕金屬吸藏及脫離之負極材料。
 7. 根據申請專利範圍第6項之電池，其中前述負極係含有碳材料。
 8. 根據申請專利範圍第7項之電池，其中前述負極係含有由石墨、易石墨化性碳及難石墨化性碳所構成之群中的至少一種。
 9. 根據申請專利範圍第8項之電池，其中前述負極係含有石墨。
 10. 根據申請專利範圍第6項之電池，其中前述負極係含有由可與前述輕金屬形成合金之金屬化素或半金屬元素的單體、合金及化合物所構成的群中之至少一種。
 11. 根據申請專利範圍第10項之電池，其中前述負極係含有錫(Sn)、鉛(Pb)、鋁(Al)、銦(In)、矽(Si)、鋅(Zn)、銻(Sb)、鉍(Bi)、鎘(Cd)、鎂(Mg)、硼(B)、鎵(Ga)

- 、鍺 (Ge)、砷 (As)、銀 (Ag)、鋯 (Zr)、釔 (Y) 或鈪 (Hf) 之單體、合金及化合物所構成之群中的至少一種。
12. 根據申請專利範圍第 1 項之電池，其中前述電解質係含有高分子化合物。

拾壹、圖式

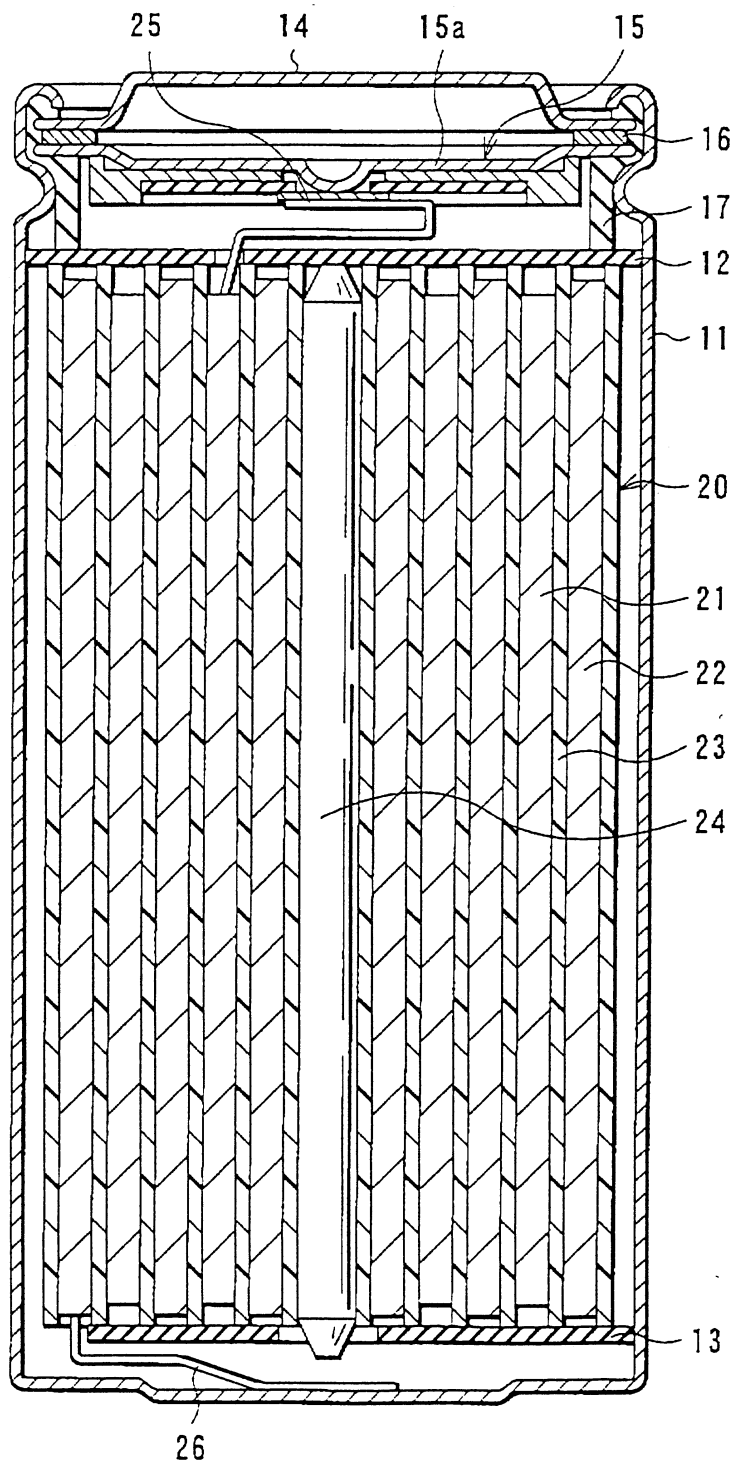


圖 1

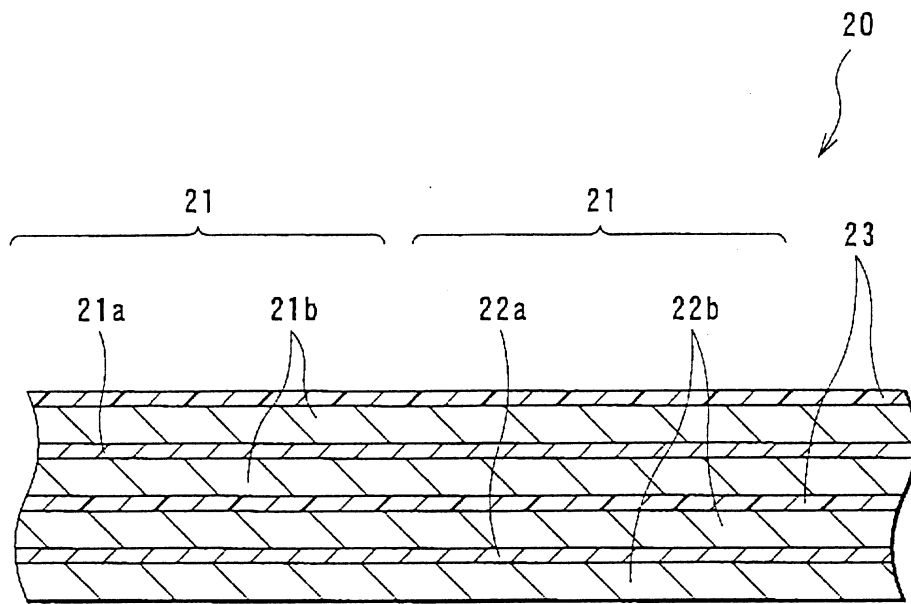


圖 2

陸、(一)、本案指定代表圖為：第1圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

11	電池罐
12, 13	絕緣析
14	電池蓋
15	安全閥機構
15a	碟片板
16	熱感電阻元件
17	墊圈
20	捲繞電極體
21	正極
22	負極
23	分隔層
24	中心銷
25	正極導線
26	負極導線

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：