

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-141998

(P2005-141998A)

(43) 公開日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 6/16

F I

H01M 6/16

A

テーマコード (参考)

5H024

審査請求 有 請求項の数 21 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2003-376250 (P2003-376250)

(22) 出願日 平成15年11月5日 (2003.11.5)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(74) 代理人 100082762

弁理士 杉浦 正知

(74) 代理人 100120640

弁理士 森 幸一

(72) 発明者 山本 賢太

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ

ニー株式会社内

Fターム(参考) 5H024 AA07 AA12 CC02 CC12 FF11

FF14 FF15 FF16 FF17 FF18

FF19 FF20 FF38 HH02 HH08

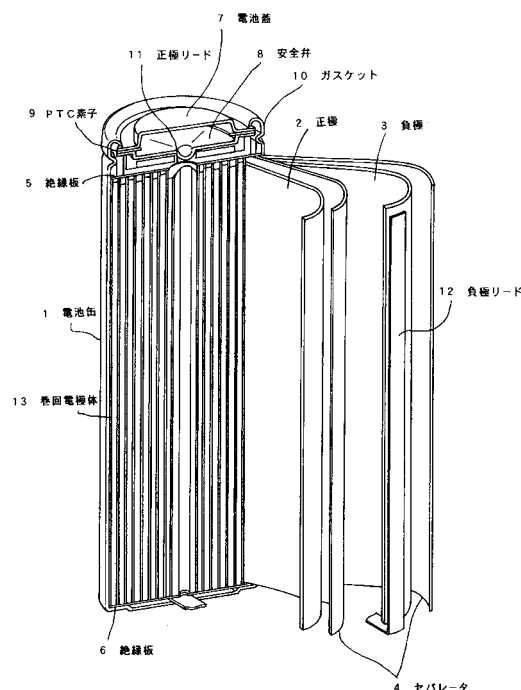
(54) 【発明の名称】 リチウム／二硫化鉄一次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム／二硫化鉄一次電池の保存時における開路電圧上昇を抑制できるようにする。

【解決手段】 リチウム／二硫化鉄一次電池は、正極集電体上に正極合剤層が形成されてなる正極2と、リチウムを負極活物質とする負極3と、有機溶媒に電解質を溶解させてなる電解液とを備える。そして、有機溶媒は、アルキルアミド溶媒を少なくとも含んでいる。これにより、リチウム／二硫化鉄一次電池の保存時における開路電圧上昇を抑制することができる。よって、長期保存後においても、1.5V級一次電池などとの互換性を保持することができる。

【選択図】 図1

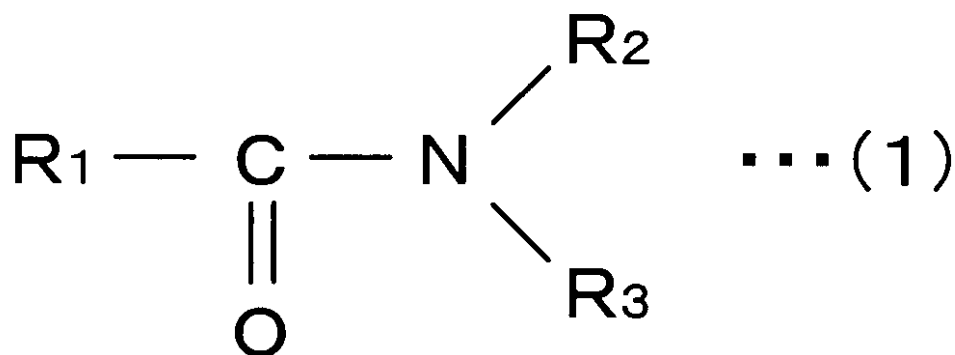


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二硫化鉄を正極活物質とする正極と、
 リチウムを負極活物質とする負極と、
 有機溶媒に電解質を溶解してなる電解液と
 を備えたりチウム／二硫化鉄一次電池において、
 有機溶媒が、下記一般式（１）で示されるアルキルアミド溶媒を含むことを特徴とする
 リチウム／二硫化鉄一次電池。

【化 1】



10

20

（但し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は水素基または直鎖のアルキル基を示す。）

【請求項 2】

上記アルキルアミド溶媒は、N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N－ジメチルアセトアミド（DMA）およびN，N－ジエチルホルムアミド（DEF）からなる群より選ばれた１種以上の溶媒からなることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。

【請求項 3】

上記アルキルアミド溶媒の組成が、上記有機溶媒全体の 5 容量％以上 100 容量％以下であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。

【請求項 4】

上記有機溶媒が、上記アルキルアミド溶媒と鎖状エーテル溶媒とから構成されていることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。

30

【請求項 5】

上記鎖状エーテル溶媒は、1,2-ジメトキシエタン（DME）であることを特徴とする請求項 4 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。

【請求項 6】

上記鎖状エーテル溶媒の組成が、上記有機溶媒全体の 95 容量％以下であることを特徴とする請求項 4 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。

【請求項 7】

上記有機溶媒が、上記アルキルアミド溶媒と環状エーテル溶媒とから構成されていることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。

40

【請求項 8】

上記環状エーテル溶媒は、1，3－ジオキソラン（DOL）、4－メチル-1，3-ジオキソラン（4MeDOL）、テトラヒドロフラン（THF）および2－メチルテトラヒドロフラン（2MeTHF）からなる群より選ばれた少なくとも１種以上の溶媒からなることを特徴とする請求項 7 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。

【請求項 9】

上記環状エーテル溶媒の組成が、上記有機溶媒全体の 95 容量％以下であることを特徴とする請求項 7 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。

【請求項 10】

50

上記有機溶媒が、上記アルキルアミド溶媒と鎖状カルボン酸エステル溶媒とから構成されることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。

【請求項 1 1】

上記鎖状カルボン酸エステル溶媒は、メチルプロピオネート（MP）であることを特徴とする請求項 1 0 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。

【請求項 1 2】

上記鎖状カルボン酸エステル溶媒の組成が、上記有機溶媒全体の 95 容量%以下であることを特徴とする請求項 1 0 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。

【請求項 1 3】

上記有機溶媒が、上記アルキルアミド溶媒と鎖状炭酸エステル溶媒とから構成されることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。 10

【請求項 1 4】

上記鎖状炭酸エステル溶媒は、エチルメチルカーボネート（EMC）およびジエチルカーボネート（DEC）からなる群より選ばれた 1 種以上の溶媒からなることを特徴とする請求項 1 3 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。

【請求項 1 5】

上記鎖状炭酸エステル溶媒の組成が、上記有機溶媒全体の 95 容量%以下であることを特徴とする請求項 1 3 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。

【請求項 1 6】

上記有機溶媒が、アルキルアミド溶媒と、鎖状エーテル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状カルボン酸エステル溶媒および鎖状炭酸エステル溶媒からなる群より選ばれた少なくとも 2 種以上の混合溶媒とからなることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。 20

【請求項 1 7】

上記混合溶媒の組成が、上記有機溶媒全体の 95 容量%以下であることを特徴とする請求項 1 6 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。

【請求項 1 8】

上記電解液中にカリウム塩が添加されていることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。

【請求項 1 9】

上記カリウム塩が、ふっ化カリウム（KF）、塩化カリウム（KCl）、臭化カリウム（KBr）、ヨウ化カリウム（KI）およびトリフルオロメタンスルホン酸カリウム（KCF₃SO₃）からなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上からなることを特徴とする請求項 1 8 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。 30

【請求項 2 0】

上記有機溶媒に対する上記カリウム塩の濃度が 0.05 mol/l 以上 0.5 mol/l 以下であることを特徴とする請求項 1 8 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。

【請求項 2 1】

上記アルキルアミド溶媒に対する上記カリウム塩の濃度が 1.0 mol/l 以下であることを特徴とする請求項 1 8 記載のリチウム／二硫化鉄一次電池。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、二硫化鉄を正極活物質とする正極と、リチウムを負極活物質とする負極と、電解液とを備えるリチウム／二硫化鉄一次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、市販されている 1.5V 級一次電池には、水溶液を電解液に用いるマンガン電池、アルカリマンガン電池、酸化銀電池、空気電池、ニッケル／亜鉛電池、および有機溶媒を電解液に用いるリチウム／二硫化鉄一次電池などがある。 50

【0003】

これらの電池の中でも、リチウム/二硫化鉄一次電池は、近年、特に注目されている電池である。このリチウム/二硫化鉄一次電池は、高い理論容量を示す材料から構成されている。すなわち、正極活物質として用いられる二硫化鉄、負極活物質として用いられるリチウムは、それぞれ、約 894 mAh/g 、約 3863 mAh/g の理論容量を有する。また、リチウム/二硫化鉄一次電池は、電池が高容量であるばかりではなく、負荷特性、低温特性といった電池特性の面においても優れた特性を有しており、他の 1.5 V 級一次電池とは一線を隔する、極めて優れた電池である。

【0004】

ところで、このリチウム/二硫化鉄一次電池では、初期の開路電圧 (OCV) は $1.7 \sim 1.8 \text{ V}$ 付近であり、平均放電電圧は $1.3 \sim 1.6 \text{ V}$ 付近である。このため、リチウム/二硫化鉄一次電池は、他の 1.5 V 級一次電池と互換性を有する、つまり、他の 1.5 V 級一次電池を使用可能な機器であれば、リチウム/二硫化鉄一次電池も使用することができる。

【0005】

しかしながら、リチウム/二硫化鉄一次電池は、長期間の保存により電池の開路電圧が次第に上昇し、場合によっては 2 V を超えてしまうという欠点を有している。開路電圧が上昇した状態にあるリチウム/二硫化鉄一次電池を機器に使用した場合には、機器側の保護回路により電源が入らない、つまり他の 1.5 V 級一次電池との互換性が失われてしまう、といった問題が生じてしまう。

【0006】

この問題を解決すべく、よう化カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウムといったカリウム塩を電解液溶媒中に添加することにより、長期保存による開路電圧の上昇を抑制することができる電池が提案されている (特許文献 1 参照)。これらの添加剤は、正極活物質に対して何らかの作用を及ぼすものと考えられている。

【特許文献 1】特表平 11-507761 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上述の電池では、カリウム塩に対する電解液の溶解力が非常に小さいため、カリウム塩を極微量 ($0.001 \sim 0.05 \text{ mol/l}$) しか電解液中に添加することができない。そのため、カリウム塩の添加によって、十分な抑制効果を得ることができない。

【0008】

したがって、この発明の目的は、保存時における開路電圧の上昇を抑制することができるリチウム/二硫化鉄一次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するために、この発明は、二硫化鉄を正極活物質とする正極と、リチウムを負極活物質とする負極と、有機溶媒に電解液を溶解してなる電解液とを備えたリチウム/二硫化鉄一次電池において、有機溶媒が、下記一般式 (2) で示されるアルキルアミド溶媒を含むことを特徴とするリチウム/二硫化鉄一次電池である。

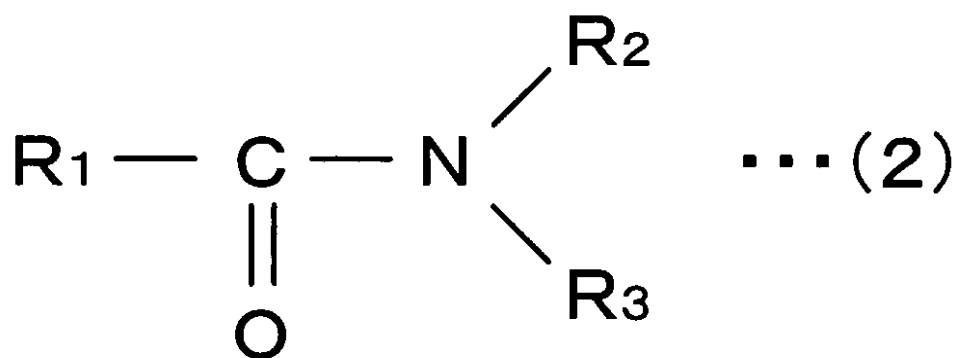
10

20

30

40

【化 2】



10

(但し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は水素基または直鎖のアルキル基を示す。)

【0010】

この発明では、アルキルアミド溶媒は、典型的には、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N-ジメチルアセトアミド（DMA）およびN，N-ジエチルホルムアミド（DEF）からなる群より選ばれた1種以上の溶媒からなる。アルキルアミド溶媒の組成は、有機溶媒全体の5容量%以上100容量%以下であることが好ましい。

20

【0011】

この発明では、有機溶媒が、典型的には、アルキルアミド溶媒と鎖状エーテル溶媒とから構成されている。鎖状エーテル溶媒は、典型的には、1,2-ジメトキシエタン（DME）である。鎖状エーテル溶媒の組成は、有機溶媒全体の95容量%以下であることが好ましい。

【0012】

この発明では、有機溶媒は、典型的には、アルキルアミド溶媒と環状エーテル溶媒とから構成されている。環状エーテル溶媒は、典型的には、1,3-ジオキソラン（DOL）、4-メチル-1,3-ジオキソラン（4MeDOL）、テトラヒドロフラン（THF）および2-メチルテトラヒドロフラン（2MeTHF）からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の溶媒からなる。環状エーテル溶媒の組成は、有機溶媒全体の95容量%以下であることが好ましい。

30

【0013】

この発明では、有機溶媒が、典型的には、アルキルアミド溶媒と鎖状カルボン酸エステル溶媒とから構成される。鎖状カルボン酸エステル溶媒は、典型的には、メチルプロピオネート（MP）である。鎖状カルボン酸エステル溶媒の組成は、有機溶媒全体の95容量%以下であることが好ましい。

【0014】

この発明では、有機溶媒が、典型的には、アルキルアミド溶媒と鎖状炭酸エステル溶媒とから構成される。鎖状炭酸エステル溶媒は、典型的には、エチルメチルカーボネート（EMC）およびジエチルカーボネート（DEC）からなる群より選ばれた1種以上の溶媒からなる。鎖状炭酸エステル溶媒の組成は、有機溶媒全体の95容量%以下であることが好ましい。

40

【0015】

この発明では、有機溶媒が、典型的には、アルキルアミド溶媒と、鎖状エーテル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状カルボン酸エステル溶媒および鎖状炭酸エステル溶媒からなる群より選ばれた少なくとも2種以上の混合溶媒とからなる。混合溶媒の組成は、有機溶媒全体の95容量%以下であることが好ましい。

【0016】

この発明では、電解液中にカリウム塩を添加することが好ましい。カリウム塩が、典型的には、ふっ化カリウム（KF）、塩化カリウム（KCl）、臭化カリウム（KBr）、

50

ヨウ化カリウム (K I) およびトリフルオロメタンスルホン酸カリウム (KCF_3SO_3) からなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上からなる。

【0017】

この発明では、有機溶媒に対するカリウム塩の濃度は、 0.05mol/l 以上 0.5mol/l 以下であることが好ましい。有機溶媒に対するカリウム塩の濃度は、 0.05mol/l 以上 0.3mol/l 以下であることがより好ましい。アルキルアミド溶媒に対するカリウム塩の濃度は、 1.0mol/l 以下であることが好ましい。アルキルアミド溶媒に対するカリウム塩の濃度は、 0.6mol/l 以下であることがより好ましい。

【0018】

この発明によれば、リチウム／二硫化鉄一次電池が、二硫化鉄を正極活物質とする正極と、リチウムを負極活物質とする負極と、有機溶媒に電解液を溶解してなる電解液とを備え、有機溶媒がアルキルアミド溶媒を含むため、リチウム／二硫化鉄一次電池の保存時における開路電圧の上昇を抑制することができる。

【発明の効果】

【0019】

以上説明したように、請求項 1 に係る発明によれば、リチウム／二硫化鉄一次電池の保存時における開路電圧の上昇を抑制することができ、これにより、高品質なリチウム／二硫化鉄一次電池を実現することができる。

【0020】

請求項 18 に係る発明によれば、有機溶媒にカリウム塩が添加されているため、リチウム／二硫化鉄一次電池の保存時における開路電圧の上昇を抑制することができ、これにより、より高品質なリチウム／二硫化鉄一次電池を実現することができる。

【0021】

請求項 20 および 21 に係る発明によれば、静電容量の劣化を抑制し、且つ、保存中における開路電圧の上昇を抑制することができ、これにより、より高品質なリチウム／二硫化鉄一次電池を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、この発明の一実施形態について図面を参照しながら説明する。なお、以下の実施形態の全図においては、同一または対応する部分には同一の符号を付す。

【0023】

図 1 に、この発明の一実施形態によるリチウム／二硫化鉄一次電池の構成の一例を示す。このリチウム／二硫化鉄一次電池は、いわゆる円筒型と言われるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶 1 の内部に、巻回電極体 13 を有している。この巻回電極体 13 は、正極活物質を有する帯状の正極 2 と負極活物質を有する帯状の負極 3 とが、イオン透過性を有するセパレータ 4 を介して多数回巻回されてなる。

【0024】

電池缶 1 は、例えばニッケルメッキが施された鉄 (Fe) により構成されており、一端部が閉鎖され、他端部が開放されている。また、電池缶 1 の内部には、巻回電極体 13 を挟み込むように周面に対して垂直に一对の絶縁板 5, 6 がそれぞれ配置されている。

【0025】

電池缶 1 の開放端部には、電池蓋 7 と、この電池蓋 7 の内側に設けられた安全弁 8 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient; PTC 素子) 9 とが、封口ガasket 10 を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶 1 の内部は密閉されている。電池蓋 7 は、例えば電池缶 1 と同様の材料により構成されている。安全弁 8 は、熱感抵抗素子 9 を介して電池蓋 7 と電氣的に接続されており、内部短絡又は外部からの加熱等により電池の内圧が一定以上となった場合に電池蓋 7 と巻回電極体 13 との電氣的接続を切断する、いわゆる電流遮断機構を備えている。熱感抵抗素子 9 は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。封口ガasket

10は、例えば絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0026】

巻回電極体13の正極2には、アルミニウム(A1)等よりなる正極リード11が接続されており、負極3にはニッケル等よりなる負極リード12が接続されている。正極リード11は、安全弁8に溶接されることにより電池蓋7と電氣的に接続されている。負極リード12は電池缶1に溶接され電氣的に接続されている。

【0027】

また、正極2と負極3との間のセパレータ4には、非水電解質として例えば非水電解液が含浸されている。セパレータ4は、正極2と負極3との間に配されることによりこれらの物理的接触を防ぐとともに、孔中に非水電解液を保持すること、すなわちセパレータ4が非水電解液を吸収することにより、放電時にリチウムイオンを通過させるものである。

【0028】

<正極2>

正極2は、帯状の形状を有する正極集電体と、この正極集電体の両面に形成された正極合剤層とからなる。正極集電体は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔である。

【0029】

正極合剤層は、正極活物質である二硫化鉄と、添加剤であるハロゲン化カリウムと、導電剤と、結着剤とからなる。正極活物質である二硫化鉄は、主に自然界に存在する黄鉄鉱(pyrite)を粉砕したものが用いられるが、化学合成、例えば、塩化第一鉄(FeCl₂)を硫化水素(H₂S)中にて焼成して得られる二硫化鉄なども使用可能である。

【0030】

導電剤は、正極活物質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限はされず、例えば、グラファイト、カーボンブラックなどの炭素粉末が挙げられる。結着剤としては、公知の結着剤を用いることができ、例えばポリフッ化ビニル(PVF)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂が挙げられる。

【0031】

<負極3>

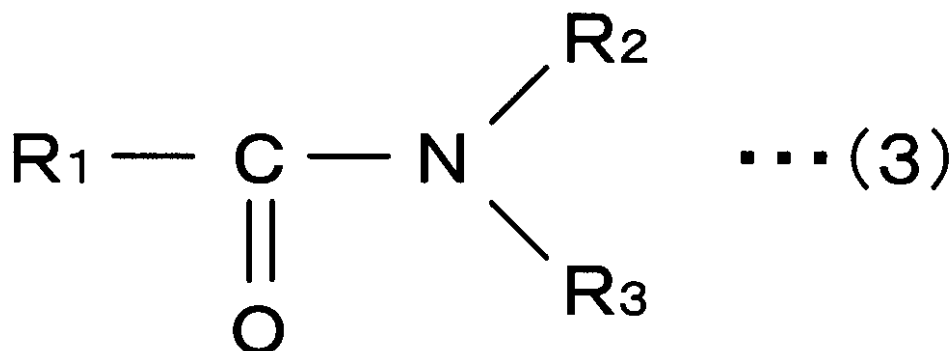
負極3は、帯状の形状を有する金属箔からなる。この負極活物質でもある金属箔の材料としては、リチウム金属またはリチウムにアルミなどの合金元素を添加したリチウム合金などが挙げられる。

【0032】

<電解液>

電解液としては、電解質およびカリウム塩を有機溶媒に溶解させてなるものが用いられる。有機溶媒は、下記一般式(3)で示されるアルキルアミド溶媒を少なくとも含んでいる。

【化3】



10

20

30

40

50

(但し、 $R_1 \sim R_3$ は水素基または直鎖のアルキル基を示す。)

【0033】

有機溶媒は、例えば、アルキルアミド溶媒と、鎖状エーテル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状カルボン酸エステル溶媒および鎖状炭酸エステル溶媒とからなる群より選ばれた少なくとも1種以上の溶媒とからなる混合溶媒である。具体的には、アルキルアミド溶媒は、アルキルアミド溶媒と、鎖状エーテル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状カルボン酸エステル溶媒または鎖状炭酸エステル溶媒とからなる混合溶媒、もしくは、アルキルアミド溶媒と、鎖状エーテル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状カルボン酸エステル溶媒および鎖状炭酸エステル溶媒とからなる群より選ばれた2種以上の溶媒とからなる混合溶媒である。

【0034】

アルキルアミド溶媒は、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N，N-ジメチルアセトアミド(DMA)およびN，N-ジエチルホルムアミド(DEF)からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の溶媒からなる。

【0035】

鎖状エーテル溶媒は、例えば、1,2-ジメトキシエタン(DME)である。環状エーテル溶媒は、例えば、1,3-ジオキソラン(DOL)、4-メチル-1,3-ジオキソラン(4MeDOL)、テトラヒドロフラン(THF)および2-メチルテトラヒドロフラン(2MeTHF)からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の溶媒からなる。鎖状カルボン酸エステル溶媒は、例えば、メチルプロピオネート(MP)である。鎖状炭酸エステル溶媒は、例えば、エチルメチルカーボネート(EMC)およびジエチルカーボネート(DEC)からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の溶媒からなる。

【0036】

電解質としては、リチウム塩が用いられる。このリチウム塩としては、例えば、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化りん酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(CF₃SO₃Li)、よう化リチウム(LiI)等が挙げられる。

【0037】

カリウム塩は、例えば、ふっ化カリウム(KF)、塩化カリウム(KCl)、臭化カリウム(KBr)、ヨウ化カリウム(KI)およびトリフルオロメタンスルホン酸カリウム(KCF₃SO₃)からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の塩からなる。具体的には、ふっ化カリウム(KF)、塩化カリウム(KCl)、臭化カリウム(KBr)、ヨウ化カリウム(KI)またはトリフルオロメタンスルホン酸カリウムの(KCF₃SO₃)、もしくは、ふっ化カリウム(KF)、塩化カリウム(KCl)、臭化カリウム(KBr)、ヨウ化カリウム(KI)およびトリフルオロメタンスルホン酸カリウム(KCF₃SO₃)からなる群より選ばれた2種以上の塩からなる。

【0038】

有機溶媒全体に対するカリウム塩の濃度は、好ましくは0.05~0.5mol/lの範囲である。より好ましくは0.05~0.3mol/lの範囲である。0.05mol/l未満であると、開路電圧の上昇を抑制する効果が十分ではない。

【0039】

加えて、有機溶媒中に含まれるアルキルアミド溶媒に対しては、カリウム塩の濃度は、好ましくは1.0mol/l以下の範囲である。より好ましくは0.6mol/l以下の範囲である。1.0mol/lより大きいと、放電容量が劣化する傾向がある。

【0040】

<セパレータ>

セパレータとしては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンといったポリオレフィン系の微多孔性フィルム等が使用可能である。

【0041】

次に、この発明の一実施形態によるリチウム/二硫化鉄一次電池の製造方法について説明する。

10

20

30

40

50

まず、例えば、正極活物質、結着剤および導電剤を混合して正極合剤を調整し、この正極合剤をN-メチル-2-プロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体上に塗布して乾燥させた後、ローラプレス機などにより圧縮成型して正極合剤層を形成する。これにより、正極2が作製される。また、必要に応じて、添加剤を正極合剤に添加するようにしてもよい。

【0042】

次に、上述のようにして得られた帯状の正極2と、帯状の形状を有する負極3と、帯状の形状を有するセパレータ3とを、例えば正極2、セパレータ4、負極3、セパレータ4の順に積層し、長手方向に多数回巻き回して、巻回電極体13を作製する。

【0043】

次に、底部に絶縁板6が予め挿入され、内側に例えばニッケルメッキが予め施され電池缶1に、巻回電極体13を収納する。そして、巻回型電極体13の上面に絶縁板6を配設する。その後、負極3の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極リード12の一端を負極3に取り付け、他端を電池缶1に溶接する。これにより、電池缶1は負極3と導通をもつことになり、外部負極となる。また、正極2の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リード11の一端を正極2に取り付け、他端を安全弁8を介して電池蓋7と電氣的に接続する。これにより、電池蓋7は正極2と導通をもつこととなり、外部正極となる。

【0044】

そして、この電池缶1の中に、電解質を有機溶媒に溶解させて調整した電解液を注入した後、アスファルトを塗布したガスケット10を介して電池缶1をかしめる。これにより、電池蓋7が固定された円筒型のリチウム／二硫化鉄一次電池が作製される。

【0045】

この発明の一実施形態によれば以下の効果を得ることができる。

リチウム／二硫化鉄一次電池は、正極集電体上に正極合剤層が形成されてなる正極2と、リチウムを負極活物質とする負極3と、有機溶媒に電解質を溶解させてなる電解液とを備える。そして、有機溶媒は、アルキルアミド溶媒を少なくとも含んでいる。これにより、リチウム／二硫化鉄一次電池の保存時における開路電圧上昇を抑制することができる。よって、長期保存後においても、1.5V級一次電池などとの互換性を保持することができる。

【0046】

また、本発明者の検討結果によれば、上述した溶媒種/溶媒組成の有機電解液は、少なくとも約-20℃～65℃の間で凝固もしくは蒸発することなく安定に存在することができる。したがって、この一実施形態のリチウム／二硫化鉄一次電池は、一般の使用環境下として考えられる低温時(約0～-10℃)の放電特性や、高温保存時(約50～60℃)の安全性を十分に確保することができる。

【0047】

また、有機電解液溶媒として広く用いられている溶媒には、上記溶媒系の他に、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)といった環状炭酸エステルや、γ-ブチロラクトン(GBL)、γ-バレロラクトン(GVL)などの環状カルボン酸エステルがあるが、これらの溶媒系は、本電池系の負極であるリチウム金属、もしくは、リチウムにアルミニウムなどの合金元素を添加したリチウム合金の表面状で開環重合しやすく、その結果、放電特性に悪影響をきたしてしまう。このため、これらの有機溶媒系よりも、上述した溶媒種/溶媒組成の有機溶媒を用いることが好ましい。

【0048】

また、電解液中に添加するヨウ化カリウム(KI)、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム(KCF₃SO₃)といったカリウム塩については、特表平11-507761号公報に同様の効果が記されているが、この公報に記載された発明では、上述のカリウム塩に対する電解液の溶解力が低い。そのため、カリウム塩の添加効果が見込まれるものの、比

10

20

30

40

50

較的少量（ $0.001 \sim 0.05 \text{ mol/l}$ ）しか電解液中に添加できていない。この点、この発明の一実施形態では、溶媒のルイス酸性を示すドナー数値が大きく、上述のカリウム塩に対して溶解性の大きいアルキルアミド溶媒を電解液溶媒の主成分としているため、電解液中に十分量のカリウム塩を溶解させることができる。つまり、添加剤であるカリウム塩を、上述の条件を満たす様に添加することで、均一な電解液を作製することが可能であり、保存時の開路電圧の上昇を抑制することができる。

【実施例】

【0049】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0050】

有機溶媒の組成に関する検討

はじめに、アルキルアミド溶媒であるN，N-ジメチルホルムアミド（DMF）と、鎖状エーテル溶媒である1，2-ジメトキシエタン（DME）とからなる混合溶媒を用いた実施例1～13のリチウム／二硫化鉄一次電池を作製した。表1に、実施例1～13および比較例1のリチウム／二硫化鉄一次電池における混合溶媒の組成を示す。

【0051】

【表1】

	DME 組成(容量%)	DMF 組成(容量%)	LiI 濃度(mol/l)
比較例1	100.0	0.0	1.0
実施例1	99.0	1.0	
実施例2	98.0	2.0	
実施例3	97.0	3.0	
実施例4	96.0	4.0	
実施例5	95.5	4.5	
実施例6	95.0	5.0	
実施例7	94.5	5.5	
実施例8	93.0	7.0	
実施例9	90.0	10.0	
実施例10	80.0	20.0	
実施例11	70.0	30.0	
実施例12	50.0	50.0	
実施例13	0.0	100.0	

【0052】

<実施例1>

まず、正極活物質である二硫化鉄98.0重量%と、導電剤である炭素粉末1.0重量%と、結着剤1.0重量%（乾燥重量）とを混合し、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に十分に分散させて正極合剤スラリーとした。なお、正極活物質である二硫化鉄としては、同和鉱業株式会社製『HG-PPC#250』を使用した。また、炭素粉末としては、電気化学工業株式会社製『デンカブラックHS-100（粉末状）』を、結

10

20

30

40

50

着剤としては、日本ゼオン株式会社製『BM-500B』を使用した。

【0053】

次に、正極合剤スラリーを正極集電体の両面に塗布し、温度120℃で2時間乾燥させてNMPを揮発させた後、一定圧力で圧縮成型して帯状の正極2を作製した。なお、正極集電体としては厚さ20μmの帯状のアルミニウム箔を用いた。また、乾燥後正極合剤分重量は1.75gであり、正極容量は約1530mAhであった。

【0054】

次に、以上のようにして作製された帯状の正極2と、厚さ150μmの金属リチウム負極3とを、正極2、セパレータ4、負極3、セパレータ4の順に積層してから多数回巻回し、外径9mmの巻回電極体13を作製した。

10

【0055】

次に、以上のようにして得られた巻回電極体13を、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶1に収納した。そして、巻回電極体13の上下両面に絶縁板5, 6を配設し、アルミニウム製の正極リード11を正極集電体から導出して電池蓋7に、ニッケル製の負極リード12を負極集電体から導出して電池缶1に溶接した。

【0056】

次に、アルキルアミド溶媒であるN, N-ジメチルホルムアミド(DMF)1.0容量%と、鎖状エーテル溶媒である1, 2-ジメトキシエタン(DME)99.0容量%とを混合した。そして、この混合溶媒によるリチウム(LiI)を添加して、モル濃度1.0mol/lの電解液を作製した。その後、この電解液を、巻回電極体13が収納された電池缶1の中に注入した。

20

【0057】

次に、アスファルトが表面に塗布された絶縁封口ガasket 10を介して電池缶1をかしめることにより、電流遮断機構を有する安全弁8、PTC素子9および電池蓋7を固定して電池内の気密性を保持させた。これにより、直径約10mm、高さ約44mmを有する円筒型のリチウム/二硫化鉄一次電池が作製された。

【0058】

<実施例2～13、比較例1>

アルキルアミド溶媒であるN, N-ジメチルホルムアミド(DMF)と、鎖状エーテル溶媒である1, 2-ジメトキシエタン(DME)とを、表1に示す容量組成で混合する以外はすべて実施例1と同様にして、実施例2～13および比較例1のリチウム/二硫化鉄一次電池を得た。

30

【0059】

次に、アルキルアミド溶媒であるN, N-ジメチルホルムアミド(DMF)と、環状エーテル溶媒である1, 3-ジオキソラン(DOL)とからなる混合溶媒を用いた実施例14～26のリチウム/二硫化鉄一次電池を作製した。表2に、実施例14～26および比較例2のリチウム/二硫化鉄一次電池における混合溶媒の組成を示す。

【0060】

【表 2】

	DOL 組成(容量%)	DMF 組成(容量%)	LiI 濃度(mol/l)
比較例2	100.0	0.0	1.0
実施例14	99.0	1.0	
実施例15	98.0	2.0	
実施例16	97.0	3.0	
実施例17	96.0	4.0	
実施例18	95.5	4.5	
実施例19	95.0	5.0	
実施例20	94.5	5.5	
実施例21	93.0	7.0	
実施例22	90.0	10.0	
実施例23	80.0	20.0	
実施例24	70.0	30.0	
実施例25	50.0	50.0	
実施例26	0.0	100.0	

10

20

【0061】

<実施例14>

アルキルアミド溶媒であるN，N-ジメチルホルムアミド（DMF）1.0容量%と、鎖状エーテル溶媒である1，2-ジメトキシエタン（DME）99.0容量%とからなる混合溶媒に代えて、アルキルアミド溶媒であるN，N-ジメチルホルムアミド（DMF）1.0容量%と、環状エーテル溶媒である1，3-ジオキソラン（DOL）99.0容量%とからなる混合溶媒を用いる以外はすべて実施例1と同様にしてリチウム／二硫化鉄一次電池を得た。

30

【0062】

<実施例15～26、比較例2>

アルキルアミド溶媒であるN，N-ジメチルホルムアミド（DMF）と、環状エーテル溶媒である1，3-ジオキソラン（DOL）とを、表2に示す容量組成で混合する以外はすべて実施例14と同様にして、実施例15～26および比較例2のリチウム／二硫化鉄一次電池を得た。

40

【0063】

次に、アルキルアミド溶媒であるN，N-ジメチルホルムアミド（DMF）と、鎖状カルボン酸エステル溶媒であるメチルプロピオネート（MP）とからなる混合溶媒を用いた実施例27～39のリチウム／二硫化鉄一次電池を作製した。表3に、実施例27～39および比較例3のリチウム／二硫化鉄一次電池における混合溶媒の組成を示す。

【0064】

【表 3】

	MP 組成(容量%)	DMF 組成(容量%)	LiI 濃度(mol/l)
比較例3	100.0	0.0	1.0
実施例27	99.0	1.0	
実施例28	98.0	2.0	
実施例29	97.0	3.0	
実施例30	96.0	4.0	
実施例31	95.5	4.5	
実施例32	95.0	5.0	
実施例33	94.5	5.5	
実施例34	93.0	7.0	
実施例35	90.0	10.0	
実施例36	80.0	20.0	
実施例37	70.0	30.0	
実施例38	50.0	50.0	
実施例39	0.0	100.0	

10

20

【0065】

<実施例27>

アルキルアミド溶媒であるN，N－ジメチルホルムアミド（DMF）1．0容量％と、鎖状エーテル溶媒である1，2－ジメトキシエタン（DME）99．0容量％とからなる混合溶媒に代えて、アルキルアミド溶媒であるN，N－ジメチルホルムアミド（DMF）1．0容量％と、鎖状カルボン酸エステル溶媒であるメチルプロピオネート（MP）99．0容量％とからなる混合溶媒を用いる以外はすべて実施例1と同様にしてリチウム／二硫化鉄一次電池を得た。

30

【0066】

<実施例28～39、比較例3>

アルキルアミド溶媒であるN，N－ジメチルホルムアミド（DMF）と、鎖状カルボン酸エステル溶媒であるメチルプロピオネート（MP）とを、表3に示す容量組成で混合する以外はすべて実施例27と同様にして、実施例28～39および比較例3のリチウム／二硫化鉄一次電池を得た。

40

【0067】

次に、アルキルアミド溶媒であるN，N－ジメチルホルムアミド（DMF）と、鎖状炭酸エステル溶媒であるエチルメチルカーボネート（EMC）とからなる混合溶媒を用いた実施例40～52のリチウム／二硫化鉄一次電池を作製した。表4に、実施例40～52および比較例4のリチウム／二硫化鉄一次電池における混合溶媒の組成を示す。

【0068】

【表 4】

	EMC 組成(容量%)	DMF 組成(容量%)	LiI 濃度(mol/l)
比較例4	100.0	0.0	1.0
実施例40	99.0	1.0	
実施例41	98.0	2.0	
実施例42	97.0	3.0	
実施例43	96.0	4.0	
実施例44	95.5	4.5	
実施例45	95.0	5.0	
実施例46	94.5	5.5	
実施例47	93.0	7.0	
実施例48	90.0	10.0	
実施例49	80.0	20.0	
実施例50	70.0	30.0	
実施例51	50.0	50.0	
実施例52	0.0	100.0	

10

20

【0069】

<実施例40>

アルキルアミド溶媒であるN，N－ジメチルホルムアミド（DMF）1．0容量％と、鎖状エーテル溶媒である1，2－ジメトキシエタン（DME）99．0容量％とからなる混合溶媒に代えて、アルキルアミド溶媒であるN，N－ジメチルホルムアミド（DMF）1．0容量％と、鎖状炭酸エステル溶媒であるエチルメチルカーボネート（EMC）99．0容量％とからなる混合溶媒を用いる以外はすべて実施例1と同様にしてリチウム／二硫化鉄一次電池を得た。

30

【0070】

<実施例41～52、比較例4>

アルキルアミド溶媒であるN，N－ジメチルホルムアミド（DMF）と、鎖状炭酸エステル溶媒であるエチルメチルカーボネート（EMC）とを、表4に示す容量組成で混合する以外はすべて実施例40と同様にして、実施例41～52および比較例4のリチウム／二硫化鉄一次電池を得た。

40

【0071】

次に、上述のようにして得られた実施例1～52および比較例1～4のリチウム／二硫化鉄一次電池を100mAの定電流で1．5時間（150mAh）の条件で予備放電した。リチウム／二硫化鉄電池系では作製直後の開路電圧は2V以上と高いため、上述のように予備放電と呼ばれる工程により電池容量の10％程度を放電させて電位を降下させるのが一般的である。

【0072】

その後、丸1日（24時間）経過した後に、各実施例および比較例のリチウム／二硫化鉄一次電池を100mAの定電流で電池電圧が0．5Vになるまで本放電を行い、放電容量を測定した。表5および図2は、実施例1～13および比較例1のリチウム／二硫化鉄

50

一次電池における放電容量の測定結果を示す。表 6 および図 3 は、実施例 14～26 および比較例 2 のリチウム/二硫化鉄一次電池における放電容量の測定結果を示す。表 7 および図 4 は、実施例 27～39 および比較例 3 におけるリチウム/二硫化鉄一次電池の放電容量の測定結果を示す。表 8 および図 5 は、実施例 40～52 および比較例 4 におけるリチウム/二硫化鉄一次電池の放電容量の測定結果を示す。なお、図 2, 3, 4 および 5 では、縦軸が放電容量 (mAh) であり、横軸が N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) の組成 (容量%) である。

【0073】

【表 5】

	放電容量 (mAh)
比較例1	1460
実施例1	1437
実施例2	1448
実施例3	1448
実施例4	1442
実施例5	1442
実施例6	1448
実施例7	1448
実施例8	1442
実施例9	1448
実施例10	1448
実施例11	1454
実施例12	1442
実施例13	1448

10

20

30

【0074】

【表 6】

	放電容量 (mAh)
比較例2	1465
実施例14	1452
実施例15	1452
実施例16	1439
実施例17	1441
実施例18	1453
実施例19	1439
実施例20	1445
実施例21	1455
実施例22	1452
実施例23	1440
実施例24	1446
実施例25	1458
実施例26	1448

10

20

【0075】

【表 7】

	放電容量 (mAh)
比較例3	1458
実施例27	1444
実施例28	1458
実施例29	1459
実施例30	1456
実施例31	1439
実施例32	1449
実施例33	1449
実施例34	1442
実施例35	1455
実施例36	1438
実施例37	1458
実施例38	1448
実施例39	1448

30

40

【0076】

50

【表 8】

	放電容量 (mAh)
比較例4	1455
実施例40	1446
実施例41	1452
実施例42	1439
実施例43	1454
実施例44	1455
実施例45	1439
実施例46	1438
実施例47	1440
実施例48	1452
実施例49	1437
実施例50	1455
実施例51	1441
実施例52	1448

10

20

【0077】

また、予備放電後の実施例1～52および従来例1～4のリチウム／二硫化鉄一次電池を温度60℃の環境下に300時間保存し、この保存中および保存後における開路電圧を測定した。

30

【0078】

図6、7、8および9は、それぞれ、実施例1～13および比較例1、実施例14～26および比較例2、実施例27～39および比較例3、実施例40～52および比較例4のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存中における開路電圧の変化を示す。なお、図6、7、8および9では、縦軸が開路電圧(V)であり、横軸が時間(h)である。

【0079】

表9および図10に、実施例1～13および比較例1のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存後における開路電圧の測定結果を示す。表10および図11に、実施例14～26および比較例2のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存後における開路電圧の測定結果を示す。表11および図12に、実施例27～39および比較例3のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存後における開路電圧の測定結果を示す。表12および図13に、実施例40～52および比較例4のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存後における開路電圧の測定結果を示す。なお、図10、11、12および13では、縦軸が開路電圧(V)であり、横軸がN、N-ジメチルホルムアミド(DMF)の組成(容量%)である。

40

【0080】

【表 9】

	300h保存後 OCV(V)
比較例1	2.140
実施例1	2.111
実施例2	2.085
実施例3	2.060
実施例4	2.024
実施例5	2.010
実施例6	1.930
実施例7	1.924
実施例8	1.914
実施例9	1.902
実施例10	1.875
実施例11	1.862
実施例12	1.850
実施例13	1.832

10

20

【0081】

【表 10】

	300h保存後 OCV(V)
比較例2	2.141
実施例14	2.115
実施例15	2.069
実施例16	2.045
実施例17	2.021
実施例18	2.004
実施例19	1.933
実施例20	1.924
実施例21	1.921
実施例22	1.916
実施例23	1.885
実施例24	1.874
実施例25	1.867
実施例26	1.832

30

40

【0082】

50

【表 1 1】

	300h保存後 OCV(V)
比較例3	2.135
実施例27	2.115
実施例28	2.067
実施例29	2.056
実施例30	2.031
実施例31	2.014
実施例32	1.927
実施例33	1.914
実施例34	1.902
実施例35	1.882
実施例36	1.875
実施例37	1.874
実施例38	1.879
実施例39	1.832

10

20

【0 0 8 3】

【表 1 2】

	300h保存後 OCV(V)
比較例4	2.140
実施例40	2.115
実施例41	2.050
実施例42	2.050
実施例43	2.045
実施例44	2.030
実施例45	1.934
実施例46	1.921
実施例47	1.905
実施例48	1.895
実施例49	1.870
実施例50	1.869
実施例51	1.863
実施例52	1.832

30

40

【0 0 8 4】

50

表 5～8 および図 2～5 より、実施例 1～5 2 および比較例 1～4 のリチウム／二硫化鉄一次電池の放電容量は、ほぼ同一であることが分かる。すなわち、リチウム／二硫化鉄一次電池の放電容量は、電解液に含まれる N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）の組成により変化しないことが分かる。

【0085】

図 6～9 より、温度 60℃の環境下に保存中の開路電圧の増加は、N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）の組成が大きいほど抑制されることが分かる。

【0086】

表 9～12 および図 10～13 より、0～5.0 容量%までの領域において、温度 60℃の環境下に 300 時間保持後の開路電圧値は著しく減少するのに対して、5.0～100.0 容量%の領域では、この開路電圧値は徐々に減少し、2.0 V 以下に抑制されていることが分かる。 10

【0087】

なお、便宜上、図示および説明を省略するが、上述の実施例 1～5 2 で用いた以外の有機溶媒を用いた場合にも、上述の実施例 1～5 2 と同様の傾向が得られた。すなわち、N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）と、4－メチル-1，3-ジオキソラン（4MeDOL）、テトラヒドロフラン（THF）または 2－メチルテトラヒドロフラン（2MeTHF）とからなる混合溶媒、N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）、4－メチル-1，3-ジオキソラン（4MeDOL）、テトラヒドロフラン（THF）および 2－メチルテトラヒドロフラン（2MeTHF）とからなる混合溶媒などを用いた場合にも上述の実 20 施例 1～5 2 と同様の傾向が得られた。また、N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）とジエチルカーボネート（DEC）とからなる混合溶媒を用いた場合にも上述の実施例 1～5 2 と同様の傾向が得られた。さらに、N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）と、1,2-ジメトキシエタン（DME）と、1，3-ジオキソラン（DOL）と、メチルプロピオネート（MP）と、エチルメチルカーボネート（EMC）とを混合した混合溶媒などを用いた場合にも上述の実施例 1～5 2 と同様の傾向が得られた。

【0088】

以上の結果より、放電容量の劣化を抑制するためには、N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）の組成は、電解液溶媒全体の 5.0～100 容量%の範囲にすることが好ましいことが分かる。すなわち、アルキルアミド溶媒の組成は、電解液溶媒全体の 5.0～1 30 00 容量%の範囲にすることが好ましいことが分かる。

【0089】

アルキルアミド溶媒の組成に関する検討

次に、アルキルアミド溶媒（DMF／DMA／DEF 混合溶媒）の組成に関する検討を行った。表 13 は、実施例 53～78 および比較例 5，6 のリチウム／二硫化鉄一次電池におけるアルキルアミド溶媒の組成を示す。

【0090】

【表 1 3】

	①					②				LiI 濃度(mol/l)
	DME 組成(容量%)	DOL 組成(容量%)	MP 組成(容量%)	EMC 組成(容量%)	①合計 組成(容量%)	DMF 組成(容量%)	DMA 組成(容量%)	DEF 組成(容量%)	②合計 組成(容量%)	
比較例5	25.0	25.0	25.0	25.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
比較例6	40.0	33.0	12.0	15.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
実施例53	23.0	24.0	23.0	29.0	99.0	0.5	0.5	0.0	1.0	
実施例54	12.0	17.0	30.0	40.0	99.0	0.3	0.3	0.4	1.0	
実施例55	18.0	4.0	50.0	26.0	98.0	1.0	0.5	0.5	2.0	
実施例56	29.0	26.0	18.0	25.0	98.0	0.0	1.5	0.5	2.0	
実施例57	10.0	34.0	16.0	37.0	97.0	1.0	1.0	1.0	3.0	
実施例58	35.0	22.0	38.0	2.0	97.0	2.0	1.0	0.0	3.0	
実施例59	20.0	10.0	31.0	35.0	96.0	1.5	1.5	1.0	4.0	
実施例60	23.0	40.0	26.0	7.0	96.0	2.0	0.0	2.0	4.0	
実施例61	13.0	16.0	33.0	33.5	95.5	1.5	1.5	1.5	4.5	
実施例62	38.5	16.0	26.0	15.0	95.5	3.0	1.0	0.5	4.5	
実施例63	30.0	27.0	18.0	20.0	95.0	2.0	2.0	1.0	5.0	
実施例64	50.0	11.0	25.0	9.0	95.0	1.5	1.5	2.0	5.0	
実施例65	32.0	35.0	10.0	17.5	94.5	2.5	1.5	1.5	5.5	
実施例66	27.5	23.0	18.0	26.0	94.5	2.0	1.0	2.5	5.5	
実施例67	5.0	34.0	32.0	22.0	93.0	3.0	2.0	2.0	7.0	
実施例68	19.0	19.0	21.0	34.0	93.0	4.0	1.5	1.5	7.0	
実施例69	10.0	37.0	30.0	13.0	90.0	3.0	4.0	3.0	10.0	
実施例70	17.0	14.0	30.0	29.0	90.0	1.0	5.0	4.0	10.0	
実施例71	23.0	28.0	15.0	14.0	80.0	7.0	7.0	6.0	20.0	
実施例72	40.0	12.0	23.0	5.0	80.0	5.0	10.0	5.0	20.0	
実施例73	5.0	24.0	11.0	30.0	70.0	10.0	10.0	10.0	30.0	
実施例74	28.0	19.0	15.0	8.0	70.0	5.0	20.0	5.0	30.0	
実施例75	12.5	12.5	12.5	12.5	50.0	16.5	16.5	17.0	50.0	
実施例76	25.0	15.0	5.0	5.0	50.0	30.0	10.0	10.0	50.0	
実施例77	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	34.0	33.0	33.0	100.0	
実施例78	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	50.0	25.0	25.0	100.0	

10

20

30

40

50

【0091】

<実施例53>

アルキルアミド溶媒であるN，N－ジメチルホルムアミド（DMF）1.0容量%と、鎖状エーテル溶媒である1，2－ジメトキシエタン（DME）99.0容量%とからなる混合溶媒に代えて、1，2－ジメトキシエタン（DME）23.0容量%と、1，3－ジ

オキシラン(DOL)24.0容量%と、メチルプロピオネート(MP)23.0容量%と、エチルメチルカーボネート(EMC)29.0容量%と、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)0.5容量%と、N,N-ジメチルアセトアミド(DMA)0.5容量%と、N,N-ジエチルホルムアミド(DEF)0容量%とからなる混合溶媒を用いる以外はすべて実施例1と同様にしてリチウム/二硫化鉄一次電池を得た。

【0092】

＜実施例53～78、比較例5,6＞

1,2-ジメトキシエタン(DME)と、1,3-ジオキシラン(DOL)と、メチルプロピオネート(MP)と、エチルメチルカーボネート(EMC)と、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)と、N,N-ジメチルアセトアミド(DMA)と、N,N-ジエチルホルムアミド(DEF)とを、表13に示す容量組成で混合する以外はすべて実施例53と同様にして、実施例53～78および比較例5,6のリチウム/二硫化鉄一次電池を得た。

10

【0093】

次に、上述のようにして得られた実施例53～78および比較例5,6のリチウム/二硫化鉄一次電池を100mAの定電流で1.5時間(150mAh)の条件で予備放電した。リチウム/二硫化鉄電池系では作製直後の開路電圧は2V以上と高いため、上述のように予備放電と呼ばれる工程により電池容量の10%程度を放電させて電位を降下させるのが一般的である。

【0094】

その後、丸1日(24時間)経過した後に、各実施例および比較例のリチウム/二硫化鉄一次電池を100mAの定電流で電池電圧が0.5Vになるまで本放電を行い、放電容量を測定した。表14および図14は、実施例53～78および比較例5,6のリチウム/二硫化鉄一次電池における放電容量の測定結果を示す。図14において、縦軸が放電容量(mAh)であり、横軸がアルキルアミド溶媒の組成(容量%)である。

20

【0095】

【表 1 4】

	放電容量 (mAh)
比較例5	1443
比較例6	1458
実施例53	1441
実施例54	1453
実施例55	1441
実施例56	1445
実施例57	1454
実施例58	1456
実施例59	1442
実施例60	1448
実施例61	1451
実施例62	1443
実施例63	1457
実施例64	1441
実施例65	1452
実施例66	1457
実施例67	1457
実施例68	1444
実施例69	1448
実施例70	1447
実施例71	1460
実施例72	1449
実施例73	1449
実施例74	1448
実施例75	1457
実施例76	1443
実施例77	1448
実施例78	1460

10

20

30

40

【0096】

また、予備放電後の実施例53～78および従来例5，6のリチウム／二硫化鉄一次電池を温度60℃の環境下に300時間保存し、この保存中および保存後における開路電圧

50

を測定した。

【0097】

表15および図15に、実施例53～78および比較例5, 6のリチウム／二硫化鉄一次電池保存後における開路電圧の測定結果を示す。なお、図15では、縦軸が開路電圧（V）であり、横軸がアルキルアミド溶媒の組成（容量％）である。

【0098】

【表15】

	300h保存後 OCV(V)
比較例5	2.140
比較例6	2.142
実施例53	2.113
実施例54	2.110
実施例55	2.071
実施例56	2.082
実施例57	2.054
実施例58	2.063
実施例59	2.022
実施例60	2.022
実施例61	2.015
実施例62	2.020
実施例63	1.926
実施例64	1.935
実施例65	1.924
実施例66	1.922
実施例67	1.905
実施例68	1.911
実施例69	1.898
実施例70	1.888
実施例71	1.870
実施例72	1.865
実施例73	1.850
実施例74	1.862
実施例75	1.850
実施例76	1.847
実施例77	1.832
実施例78	1.828

10

20

30

40

【0099】

50

表 1 4 および図 1 4 より、実施例 5 3 ～ 7 8 および比較例 5 , 6 のリチウム／二硫化鉄一次電池の放電容量は、ほぼ同一であることが分かる。すなわち、リチウム／二硫化鉄一次電池の放電容量は、アルキルアミド溶媒の組成によって、ほとんど変化しないことが分かる。

【0100】

表 1 5 および図 1 5 より、0 ～ 5 . 0 容量 % までの領域において、環境試験後における開路電圧値は著しく減少するのに対して、5 . 0 ～ 1 0 0 . 0 容量 % の領域では、環境試験後における開路電圧値は徐々に減少し、2 . 0 V 以下に抑制されていることが分かる。

【0101】

なお、便宜上、図示および説明を省略するが、上述の実施例 5 3 ～ 7 8 で用いた以外の有機溶媒を用いた場合にも、上述の実施例 5 3 ～ 7 8 と同様の傾向が得られた。すなわち、N , N - ジメチルホルムアミド (DMF) と N , N - ジメチルアセトアミド (DMA) とからなるアルキルアミド溶媒、N , N - ジメチルホルムアミド (DMF) と N , N - ジエチルホルムアミド (DEF) とからなるアルキルアミド溶媒、N , N - ジメチルアセトアミド (DMA) と N , N - ジエチルホルムアミド (DEF) とからなる混合溶媒などを用いた場合にも上述の実施例 5 3 ～ 7 8 と同様の傾向が得られた。また、アルキルアミド溶媒に混合する溶媒を変えた場合にも、上述の実施例 5 3 ～ 7 8 と同様の傾向が得られた。

【0102】

以上の結果より、放電容量の劣化を抑制するためには、2 種以上のアルキルアミド溶媒が電解液に含まれている場合であっても、アルキルアミド溶媒の組成は、電解液溶媒全体の 5 . 0 容量 % ～ 1 0 0 容量 % の範囲にすることが好ましいことが分かる。

【0103】

カリウム塩の添加量に関する検討

次に、1 種のカリウム塩を電解液中に添加した場合について、電解液中におけるカリウム塩の添加量に関する検討を行った。表 1 6 に、電解液中に添加されたカリウム塩の濃度を示す。

【0104】

【表 16】

	電解液溶媒 組成(容量%)	LiI 濃度(mol/l)	KI 濃度(mol/l)	※の総量に対する KI濃度(mol/l)
実施例79	DME: 12.5 DOL: 12.5 MP: 12.5 EMC: 12.5 DMF: 16.5 DMA: 16.5 DEF: 17.0 ※	1.0	0.00	0.00
実施例80			0.02	0.04
実施例81			0.04	0.08
実施例82			0.05	0.10
実施例83			0.06	0.12
実施例84			0.08	0.16
実施例85			0.10	0.20
実施例86			0.20	0.40
実施例87			0.30	0.60
実施例88			0.35	0.70
実施例89			0.40	0.80
実施例90			0.45	0.90
実施例91			0.50	1.00
実施例92			0.55	1.10

10

20

【0105】

<実施例79>

アルキルアミド溶媒であるN, N-ジメチルホルムアミド(DMF) 1.0容量%と、鎖状エーテル溶媒である1, 2-ジメトキシエタン(DME) 99.0容量%とからなる混合溶媒に代えて、1, 2-ジメトキシエタン(DME) 12.5容量%と、1, 3-ジオキソラン(DOL) 12.5容量%と、メチルプロピオネート(MP) 12.5容量%と、エチルメチルカーボネート(EMC) 12.5容量%と、N, N-ジメチルホルムアミド(DMF) 16.5容量%と、N, N-ジメチルアセトアミド(DMA) 16.5容量%と、N, N-ジエチルホルムアミド(DEF) 17.0容量%とからなる混合溶媒を用いる以外はすべて実施例1と同様にしてリチウム/二硫化鉄一次電池を得た。

30

【0106】

<実施例80～92>

添加剤であるヨウ化カリウム(KI)を電解液に添加して、有機溶媒全体に対するモル濃度を表16に示す値とする以外はすべて実施例79と同様にして、実施例80～92のリチウム/二硫化鉄一次電池を得た。

【0107】

次に、上述のようにして得られた実施例79～92のリチウム/二硫化鉄一次電池を100mAの定電流で1.5時間(150mAh)の条件で予備放電した。リチウム/二硫化鉄電池系では作製直後の開路電圧は2V以上と高いため、上述のように予備放電と呼ばれる工程により電池容量の10%程度を放電させて電位を降下させるのが一般的である。

40

【0108】

その後、丸1日(24時間)経過した後に、各実施例のリチウム/二硫化鉄一次電池を100mAの定電流で電池電圧が0.5Vになるまで本放電を行い、放電容量を測定した。表17および図16は、実施例79～92のリチウム/二硫化鉄一次電池における放電容量の測定結果を示す。

【0109】

50

【表 17】

	放電容量 (mAh)
実施例79	1457
実施例80	1436
実施例81	1448
実施例82	1442
実施例83	1430
実施例84	1419
実施例85	1413
実施例86	1419
実施例87	1389
実施例88	1219
実施例89	1053
実施例90	994
実施例91	969
実施例92	347

10

20

【0110】

また、予備放電後の実施例79～92のリチウム／二硫化鉄一次電池を温度60℃の環境下に300時間保存し、この保存中および保存後における開路電圧を測定した。

【0111】

図17は、実施例79～92のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存中における開路電圧の変化を示す。なお、図17では、縦軸が開路電圧（V）であり、横軸が時間（h）である。 30

【0112】

表18および図18に、実施例79～92のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存後における開路電圧の測定結果を示す。なお、図18では、縦軸が開路電圧（V）であり、横軸がカリウム塩のモル濃度（mol/l）である。

【0113】

【表 18】

	300h保存後 OCV(V)
実施例79	1.850
実施例80	1.847
実施例81	1.841
実施例82	1.836
実施例83	1.801
実施例84	1.775
実施例85	1.755
実施例86	1.752
実施例87	1.748
実施例88	1.744
実施例89	1.742
実施例90	1.742
実施例91	1.741
実施例92	1.674

10

20

【0114】

表17および図16より、電解液中のKI濃度が0.3mol/lまでは、放電容量はほぼ一定であるのに対して、0.3mol/lを越えると放電容量が徐々に低下し始め、0.5mol/lを越えると著しく低下することが分かる。

【0115】

したがって、放電容量の著しい劣化を抑制するためには、有機溶媒に対するKIの濃度を0.5mol/l以下とすることが好ましいことが分かる。また、十分に高い放電容量を得るためには、有機溶媒に対するKIの濃度を0.3mol/l以下とすることが好ましいことが分かる。すなわち、電気容量の劣化を抑制するためには、有機溶媒に対するKI濃度は、0.5mol/l以下であることが好ましく、0.3mol/l以下であることがより好ましいことが分かる。また、この有機溶媒全体に対するKI濃度をアルキルアミド溶媒に対するKI濃度に換算すると、表16に示すように、アルキルアミド溶媒に対するKI濃度は、1.0mol/l以下であることが好ましく、0.6mol/lであることがより好ましいことが分かる。

30

【0116】

なお、0.3mol/lを越えると放電容量が徐々に低下し始めるのは、電解液中のKI濃度が大きすぎると、放電に伴うリチウムイオンの移動を阻害する傾向があるためであると考えられる。また、0.5mol/lを越えると放電容量が著しく低下するのは、電池内でヨウ化カリウム(KI)の結晶が析出し、内部短絡を起こしたためであると考えられる。

40

【0117】

表18および図17、18より、予備放電後の60℃保存時における開路電圧の上昇は、電解液中のKI濃度が0.05mol/lを超えると、その効果が如実に現れ始め、電解液中のKI濃度が大きいほど抑制されていることが分かる。しかしながら、図17に示すように、電解液中のKI濃度が0.5mol/lを超えると、60℃保存時の開路電圧は乱れた挙動を示している。これは、上述の放電試験の場合と同様、電池が内部短絡を起こしている際によく見られる現象であり、過剰に存在するヨウ化カリウム(KI)が電池

50

内部で析出し、それがセパレータ 4 を破損したためであると考えられる。

【0118】

また、図 18 より、開路電圧は、 0.1 mol/l までは著しく低下し、 0.1 mol/l から濃度 0.5 mol/l まではほぼ一定であり、 0.5 mol/l を越えると著しく低下することが分かる。

【0119】

なお、本発明者が行った予備試験の結果、電解液中にヨウ化カリウム (KI) を溶解する場合、電解液中のアルキルアミド溶媒に対して、ヨウ化カリウム (KI) の濃度が少なくとも 1.0 mol/l 以下であれば、ヨウ化カリウム (KI) の析出が起こらないことが確認されている。実施例 80～92 で使用した電解液中の KI 濃度は、 $0.02 \sim 0.55 \text{ mol/l}$ の範囲であるが、この有機溶媒全体に対する KI 濃度をアルキルアミド溶媒に対する KI 濃度に換算すると、表 16 に示すように、アルキルアミド溶媒に対する KI 濃度は、 $0.04 \sim 1.10 \text{ mol/l}$ の範囲である。すなわち、この範囲において KI 濃度が 1.0 mol/l を超えるのは実施例 92 である。

10

【0120】

なお、便宜上、図示および説明を省略するが、上述の実施例 79～92 で用いた以外のカリウム塩を用いた場合にも、上述の実施例 79～92 と同様の傾向が得られた。すなわち、フッ化カリウム (KF)、塩化カリウム (KCl)、臭化カリウム (KBr) またはトリフルオロメタンスルホン酸カリウム (KCF_3SO_3) を用いた場合にも同様の結果が得られた。また、実施例 79～92 と異なる組成を有する有機溶媒とを用いた場合においても、実施例 79～92 と同様の傾向が得られた。

20

【0121】

したがって、上述の予備試験の結果と併せて考えると、保存中における回路電圧の上昇を抑制するためには、電解液に添加される KI 濃度は、有機溶媒全体に対して $0.05 \sim 0.5 \text{ mol/l}$ の範囲であることが好ましく、アルキルアミド溶媒に対しては 1.0 mol/l 以下であることが好ましいことが分かる。

【0122】

上述の検討により、放電容量および回路電圧の劣化を抑制するためには、有機溶媒全体に対するヨウ化カリウム (KI) の濃度は、 $0.05 \sim 0.5 \text{ mol/l}$ の範囲であることが好ましく、 $0.05 \sim 0.3 \text{ mol/l}$ の範囲であることがより好ましいことが分かる。また、アルキルアミド溶媒に対するヨウ化カリウム (KI) の濃度は、 1.0 mol/l 以下であることが好ましく、 0.6 mol/l 以下であることがより好ましいことが分かる。

30

【0123】

2 種以上のカリウム塩の添加量に関する検討

次に、2 種以上のカリウム塩を電解液中に添加した場合について、電解液中におけるカリウム塩の添加量に関する検討を行った。表 19 に、電解液中に添加された各カリウム塩の濃度を示す。

【0124】

【表 19】

	電解液溶媒 組成(容量%)	Lil 濃度(mol/l)	KF 濃度(mol/l)	KCl 濃度(mol/l)	KBr 濃度(mol/l)	KI 濃度(mol/l)	KCF ₃ SO ₃ 濃度(mol/l)	カリウム塩 濃度(mol/l)	※の総量に対する カリウム塩濃度(mol/l)
実施例93	DME: 12.5 DOL: 12.5 MP: 12.5 EMC: 12.5 DMF: 16.5 DMA: 16.5 DEF: 17.0 ※	1.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
実施例94			0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.04
実施例95			0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.08
実施例96			0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.05	0.10
実施例97			0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.06	0.12
実施例98			0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.08	0.16
実施例99			0.02	0.03	0.01	0.03	0.02	0.10	0.20
実施例100			0.03	0.04	0.05	0.04	0.05	0.20	0.40
実施例101			0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.30	0.60
実施例102			0.08	0.10	0.05	0.08	0.05	0.35	0.70
実施例103			0.10	0.05	0.15	0.05	0.05	0.40	0.80
実施例104			0.05	0.05	0.05	0.25	0.05	0.45	0.90
実施例105			0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.50	1.00
実施例106			0.15	0.10	0.15	0.05	0.10	0.55	1.10

10

20

30

40

【0125】

<実施例93>

アルキルアミド溶媒であるN, N-ジメチルホルムアミド(DMF) 1.0容量%と、鎖状エーテル溶媒である1, 2-ジメトキシエタン(DME) 99.0容量%とからなる混合溶媒に代えて、1, 2-ジメトキシエタン(DME) 12.5重量%と、1, 3-ジ

50

オキシラン(DOL)12.5重量%と、メチルプロピオネート(MP)12.5重量%と、エチルメチルカーボネート(EMC)12.5重量%と、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)16.5重量%と、N,N-ジメチルアセトアミド(DMA)16.5重量%と、N,N-ジエチルホルムアミド(DEF)17.0重量%とからなる混合溶媒を用いる以外はすべて実施例1と同様にしてリチウム/二硫化鉄一次電池を得た。

【0126】

<実施例94～106>

添加剤であるフッ化カリウム(KF)、塩化カリウム(KCl)、臭化カリウム(KBr)、ヨウ化カリウム(KI)およびトリフルオロメタンスルホン酸カリウム(KCF₃SO₃)を電解液に添加して、有機溶媒全体に対するモル濃度を表19に示す値とする以外はすべて実施例93と同様にして、実施例94～106のリチウム/二硫化鉄一次電池を得た。

10

【0127】

次に、上述のようにして得られた実施例94～106のリチウム/二硫化鉄一次電池を100mAの定電流で1.5時間(150mAh)の条件で予備放電した。リチウム/二硫化鉄電池系では作製直後の開路電圧は2V以上と高いため、上述のように予備放電と呼ばれる工程により電池容量の10%程度を放電させて電位を降下させるのが一般的である。

【0128】

その後、丸1日(24時間)経過した後に、各実施例のリチウム/二硫化鉄一次電池を100mAの定電流で電池電圧が0.5Vになるまで本放電を行い、放電容量を測定した。表20および図19は、実施例93～106のリチウム/二硫化鉄一次電池における放電容量の測定結果を示す。なお、図19では、縦軸が放電容量(mAh)であり、横軸がカリウム複合塩濃度(mol/l)である。

20

【0129】

【表20】

	放電容量 (mAh)
実施例93	1457
実施例94	1441
実施例95	1440
実施例96	1427
実施例97	1433
実施例98	1412
実施例99	1422
実施例100	1417
実施例101	1378
実施例102	1215
実施例103	1060
実施例104	977
実施例105	956
実施例106	340

30

40

【0130】

50

また、予備放電後の実施例 93～106 のリチウム／二硫化鉄一次電池を温度 60℃ の環境下に 300 時間保存し、この保存中および保存後における開路電圧を測定した。

【0131】

図 20 は、実施例 93～106 のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存中における開路電圧の変化を示す。なお、図 20 では、縦軸が開路電圧 (V) であり、横軸が時間 (h) である。

【0132】

表 21 および図 21 に、実施例 93～106 のリチウム／二硫化鉄一次電池保存後における開路電圧の測定結果を示す。なお、図 21 では、縦軸が開路電圧 (V) であり、横軸がカリウム複合塩濃度 (mol/l) である。

【0133】

【表 21】

	300h保存後 OCV(V)
実施例93	1.850
実施例94	1.847
実施例95	1.841
実施例96	1.835
実施例97	1.804
実施例98	1.761
実施例99	1.765
実施例100	1.732
実施例101	1.742
実施例102	1.735
実施例103	1.722
実施例104	1.740
実施例105	1.739
実施例106	1.664

【0134】

表 20 および図 19 より、放電容量に関しては、実施例 79～92 と同様の傾向であることが分かる。すなわち、電解液中のカリウム複合塩濃度が 0.3 mol/l までは、放電容量はほぼ一定であるのに対して、0.3 mol/l を越えると放電容量は徐々に低下し始め、0.5 mol/l を越えると著しく低下することが分かる。

【0135】

したがって、放電容量の著しい劣化を抑制するためには、有機溶媒に対する KI の濃度を 0.5 mol/l 以下とすることが好ましいことが分かる。また、十分に高い放電容量を得るためには、有機溶媒に対する KI の濃度を 0.3 mol/l 以下とすることが好ましいことが分かる。すなわち、電気容量の劣化を抑制するためには、有機溶媒に対する KI 濃度は、0.5 mol/l 以下であることが好ましく、0.3 mol/l 以下であることがより好ましいことが分かる。また、この有機溶媒全体に対する KI 濃度をアルキルアミド溶媒に対する KI 濃度に換算すると、表 19 に示すように、アルキルアミド溶媒に対する KI 濃度は、1.0 mol/l 以下であることが好ましく、0.6 mol/l であることがより好ましいことが分かる。

【0136】

なお、 0.3 mol/l を越えると放電容量が徐々に低下し始めるのは、電解液中の KI 濃度が大きすぎると、放電に伴うリチウムイオンの移動を阻害する傾向があるためであると考えられる。また、 0.5 mol/l を越えると放電容量が著しく低下するのは、電池内でヨウ化カリウム (KI) の結晶が析出し、内部短絡を起こしたためであると考えられる。

【0137】

表 21、図 20 および図 21 より、予備放電後の 60°C 保存時における開路電圧の変化に関しても、実施例 79～92 と同様の傾向であることが分かる。すなわち、電解液中のカリウム複合塩濃度が 0.05 mol/l を超えると、その効果が如実に現れ始め、電解液中のカリウム複合塩濃度が大きいほど、その上昇が抑制され、電解液中のカリウム複合塩濃度が 0.5 mol/l を超えると、 60°C 保存時の開路電圧は乱れた挙動を示す。実施例 93～106 で使用した電解液中のカリウム複合塩濃度は $0.02 \sim 0.55 \text{ mol/l}$ であるが、この有機溶媒全体に対するカリウム複合塩濃度をアルキルアミド溶媒に対するカリウム複合塩濃度に換算すると、表 19 に示すように、アルキルアミド溶媒に対するカリウム複合塩濃度は、 $0.04 \sim 1.1 \text{ mol/l}$ の範囲である。すなわち、この範囲においてカリウム複合塩濃度が 1 mol/l を超えるのは実施例 106 である。

10

【0138】

また、図 21 より、開路電圧は、 0.1 mol/l までは著しく低下し、 0.1 mol/l から濃度 0.5 mol/l まではほぼ一定であり、 0.5 mol/l を越えると著しく低下することが分かる。

20

【0139】

したがって、保存中における回路電圧の上昇を抑制するためには、電解液に添加される複合カリウム塩濃度は、有機溶媒全体に対して $0.05 \sim 0.5 \text{ mol/l}$ の範囲であることが好ましく、アルキルアミド溶媒に対して 1.0 mol/l 以下であることが好ましいことが分かる。

【0140】

なお、便宜上、図示および説明を省略するが、上述の実施例 93～106 で用いた以外のカリウム複合塩を用いた場合にも、上述の実施例 93～106 と同様の傾向が得られた。

【0141】

上述の検討により、放電容量および開路電圧の劣化を抑制するためには、有機溶媒全体に対する複合カリウム塩濃度は、 $0.05 \sim 0.5 \text{ mol/l}$ の範囲であることが好ましく、 $0.05 \sim 0.3 \text{ mol/l}$ の範囲であることがより好ましいことが分かる。また、アルキルアミド溶媒に対する複合カリウム塩濃度は、 1.0 mol/l 以下であることが好ましく、 0.6 mol/l 以下の範囲であることがより好ましいことが分かる。

30

【0142】

以上、この発明の一実施形態について具体的に説明したが、この発明は、上述の一実施形態に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

【0143】

例えば、上述の一実施形態において挙げた数値はあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる数値を用いてもよい。

40

【0144】

また、上述の一実施形態では、円筒型のリチウム／二硫化一次電池に対してこの発明を適用した例について示したが、この発明はこの形状の電池に限定されるものではない。例えば、この発明は、扁平型（コイン型）など他の形状のリチウム／二硫化一次電池に対しても適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0145】

【図 1】この発明の一実施形態によるリチウム／二硫化鉄一次電池の構成の一例を示す断

50

面図である。

【図 2】実施例 1 ～ 13 のリチウム／二硫化鉄一次電池の放電容量を示すグラフである。

【図 3】実施例 14 ～ 26 のリチウム／二硫化鉄一次電池の放電容量を示すグラフである。

。

【図 4】実施例 27 ～ 39 のリチウム／二硫化鉄一次電池の放電容量を示すグラフである。

。

【図 5】実施例 40 ～ 52 のリチウム／二硫化鉄一次電池の放電容量を示すグラフである。

。

【図 6】実施例 1 ～ 13 のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存中における回路電圧の変化を示すグラフである。

10

【図 7】実施例 14 ～ 26 のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存中における回路電圧の変化を示すグラフである。

【図 8】実施例 27 ～ 39 のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存中における回路電圧の変化を示すグラフである。

【図 9】実施例 40 ～ 52 のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存中における回路電圧の変化を示すグラフである。

【図 10】実施例 1 ～ 13 のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存後における回路電圧値を示すグラフである。

【図 11】実施例 14 ～ 26 のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存後における回路電圧値を示すグラフである。

20

【図 12】実施例 27 ～ 39 のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存後における回路電圧値を示すグラフである。

【図 13】実施例 40 ～ 52 のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存後における回路電圧値を示すグラフである。

【図 14】実施例 53 ～ 78 のリチウム／二硫化鉄一次電池の放電容量を示すグラフである。

【図 15】実施例 53 ～ 78 のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存後における回路電圧値を示すグラフである。

【図 16】実施例 79 ～ 92 のリチウム／二硫化鉄一次電池の放電容量を示すグラフである。

30

【図 17】実施例 79 ～ 92 のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存中における回路電圧値の変化を示すグラフである。

【図 18】実施例 79 ～ 92 のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存後における回路電圧値を示すグラフである。

【図 19】実施例 93 ～ 106 のリチウム／二硫化鉄一次電池の放電容量を示すグラフである。

【図 20】実施例 93 ～ 106 のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存中における回路電圧値の変化を示すグラフである。

【図 21】実施例 93 ～ 106 のリチウム／二硫化鉄一次電池の保存後における回路電圧値を示すグラフである。

40

【符号の説明】

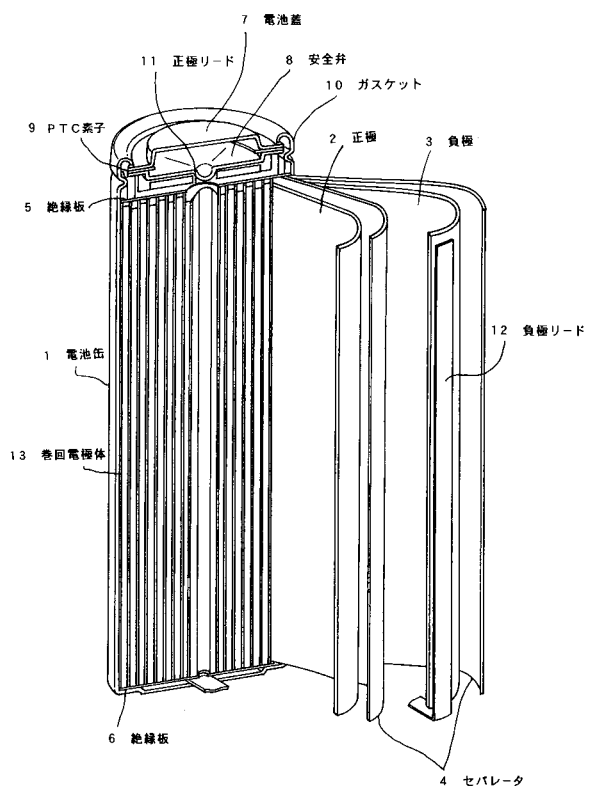
【0146】

- 1 電池缶
- 2 正極
- 3 負極
- 4 セパレータ
- 5 絶縁板
- 6 絶縁板
- 7 電池蓋
- 8 安全弁

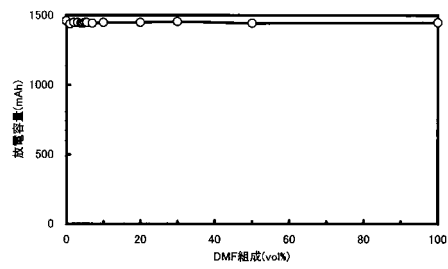
50

- 9 PTC素子
- 10 封口ガスケット
- 11 正極リード
- 12 負極リード
- 13 巻回電極体

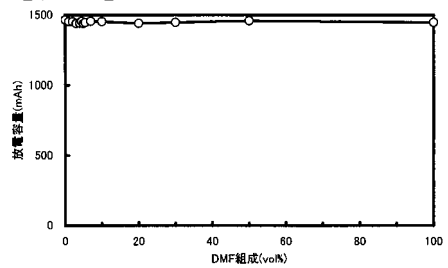
【図1】



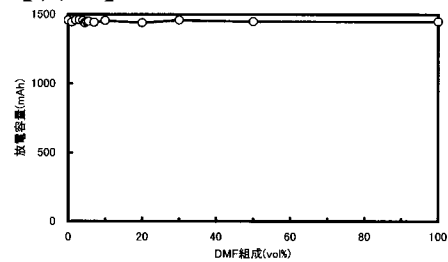
【図2】



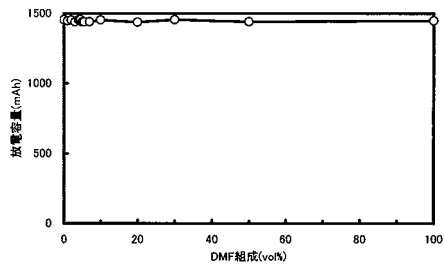
【図3】



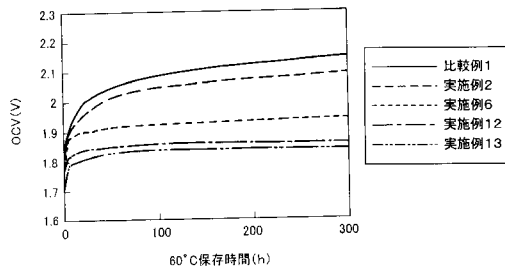
【図4】



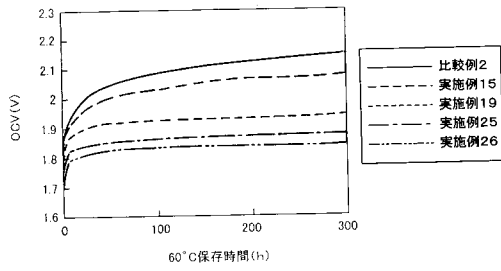
【図 5】



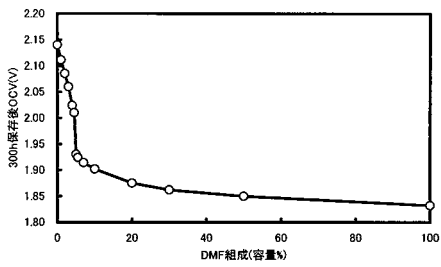
【図 6】



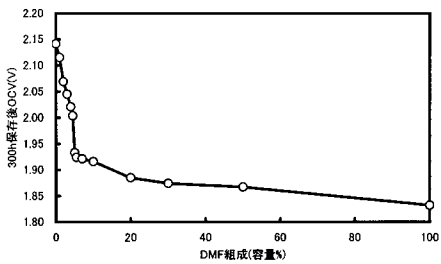
【図 7】



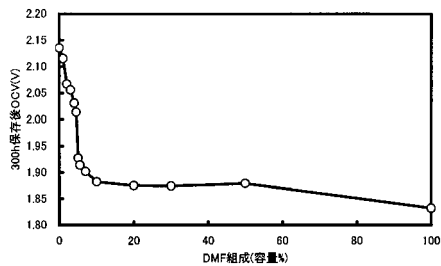
【図 10】



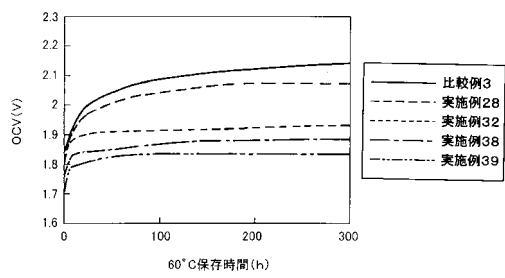
【図 11】



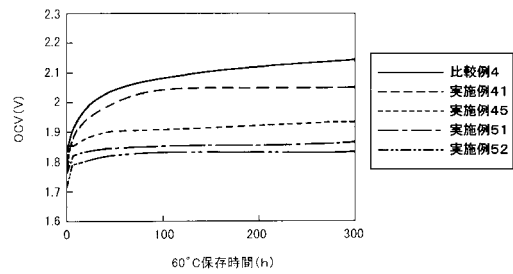
【図 12】



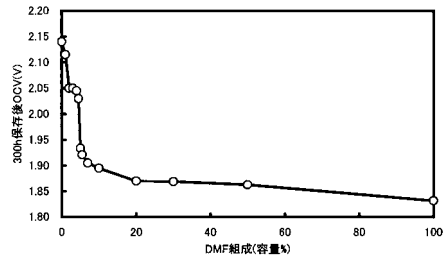
【図 8】



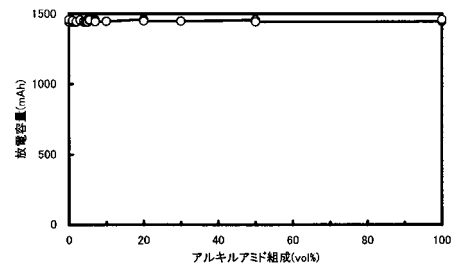
【図 9】



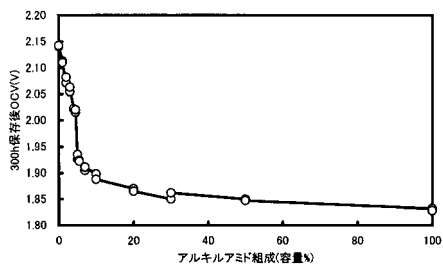
【図 13】



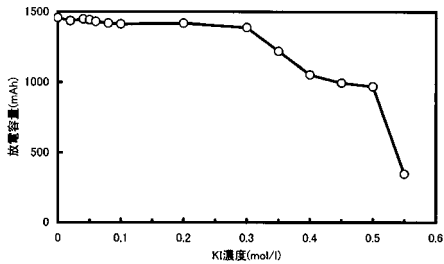
【図 14】



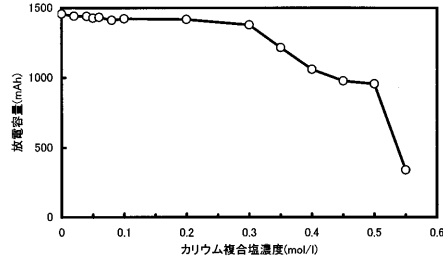
【図 15】



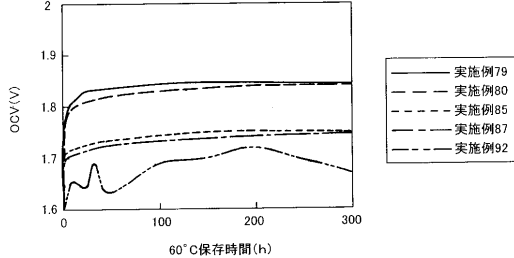
【図 16】



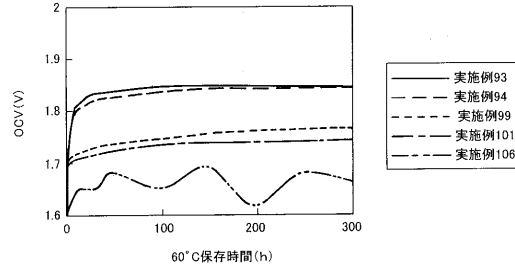
【図 19】



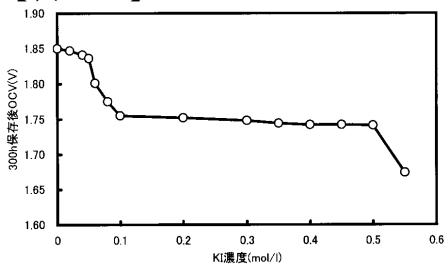
【図 17】



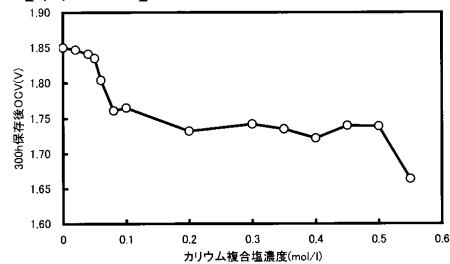
【図 20】



【図 18】



【図 21】



【手続補正書】

【提出日】平成16年1月28日(2004.1.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

請求項20および21に係る発明よれば、放電容量の劣化を抑制し、且つ、保存中における開路電圧の上昇を抑制することができ、これにより、より高品質なリチウム／二硫化鉄一次電池を実現することができる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0125

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0125】

<実施例93>

アルキルアミド溶媒であるN，N－ジメチルホルムアミド（DMF）1．0容量％と、鎖状エーテル溶媒である1，2－ジメトキシエタン（DME）99．0容量％とからなる混合溶媒に代えて、1，2－ジメトキシエタン（DME）12．5容量％と、1，3－ジオキソラン（DOL）12．5容量％と、メチルプロピオネート（MP）12．5容量％と、エチルメチルカーボネート（EMC）12．5容量％と、N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）16．5容量％と、N，N－ジメチルアセトアミド（DMA）16．5容量％と、N，N－ジエチルホルムアミド（DEF）17．0容量％とからなる混合溶媒を用

いる以外はすべて実施例 1 と同様にしてリチウム／二硫化鉄一次電池を得た。

【手続補正書】

【提出日】平成16年10月29日(2004.10.29)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

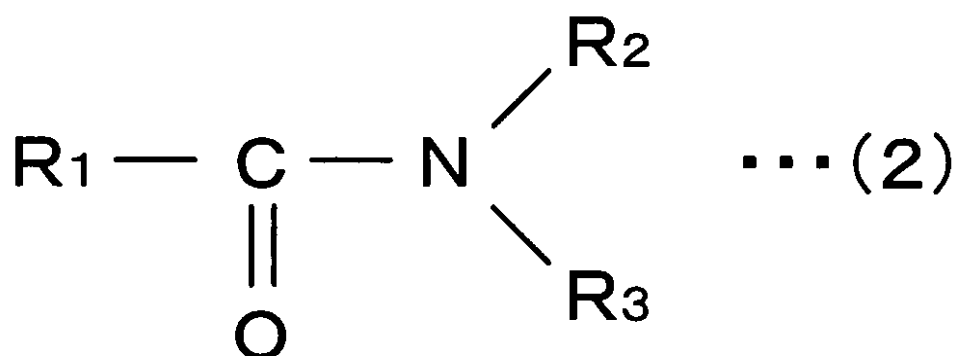
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

上記課題を解決するために、この発明は、二硫化鉄を正極活物質とする正極と、リチウムを負極活物質とする負極と、有機溶媒に電解質を溶解してなる電解液とを備えたりチウム／二硫化鉄一次電池において、有機溶媒が、下記一般式(2)で示されるアルキルアミド溶媒を含むことを特徴とするリチウム／二硫化鉄一次電池である。

【化 2】



(但し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は水素基または直鎖のアルキル基を示す。)

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

この発明では、有機溶媒が、典型的には、アルキルアミド溶媒と鎖状炭酸エステル溶媒とから構成される。鎖状炭酸エステル溶媒は、典型的には、エチルメチルカーボネート(EMC)およびジエチルカーボネート(DEC)からなる群より選ばれた1種以上の溶媒からなる。鎖状炭酸エステル溶媒の組成は、有機溶媒全体の95容量%以下であることが好ましい。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

この発明によれば、リチウム／二硫化鉄一次電池が、二硫化鉄を正極活物質とする正極と、リチウムを負極活物質とする負極と、有機溶媒に電解質を溶解してなる電解液とを備え、有機溶媒がアルキルアミド溶媒を含むため、リチウム／二硫化鉄一次電池の保存時における開路電圧の上昇を抑制することができる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

電解質としては、リチウム塩が用いられる。このリチウム塩としては、例えば、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、よう化リチウム (LiI) 等が挙げられる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

次に、上述のようにして得られた帯状の正極 2 と、帯状の形状を有する負極 3 と、帯状の形状を有するセパレータ 4 とを、例えば正極 2、セパレータ 4、負極 3、セパレータ 4 の順に積層し、長手方向に多数回巻き回して、巻回電極体 13 を作製する。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0092】

<実施例 54～78、比較例 5, 6>

1, 2-ジメトキシエタン (DME) と、1, 3-ジオキソラン (DOL) と、メチルプロピオネート (MP) と、エチルメチルカーボネート (EMC) と、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) と、N, N-ジメチルアセトアミド (DMA) と、N, N-ジエチルホルムアミド (DEF) とを、表 13 に示す容量組成で混合する以外はすべて実施例 53 と同様にして、実施例 53～78 および比較例 5, 6 のリチウム/二硫化鉄一次電池を得た。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0115

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0115】

したがって、放電容量の著しい劣化を抑制するためには、有機溶媒に対する KI の濃度を 0.5 mol/l 以下とすることが好ましいことが分かる。また、十分に高い放電容量を得るためには、有機溶媒に対する KI の濃度を 0.3 mol/l 以下とすることが好ましいことが分かる。すなわち、電気容量の劣化を抑制するためには、有機溶媒に対する KI 濃度は、 0.5 mol/l 以下であることが好ましく、 0.3 mol/l 以下であることがより好ましいことが分かる。また、この有機溶媒全体に対する KI 濃度をアルキルアミド溶媒に対する KI 濃度に換算すると、表 16 に示すように、アルキルアミド溶媒に対する KI 濃度は、 1.0 mol/l 以下であることが好ましく、 0.6 mol/l 以下であることがより好ましいことが分かる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0121

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0121】

したがって、上述の予備試験の結果と併せて考えると、保存中における開路電圧の上昇を抑制するためには、電解液に添加されるKI濃度は、有機溶媒全体に対して0.05～0.5mol/lの範囲であることが好ましく、アルキルアミド溶媒に対しては1.0mol/l以下であることが好ましいことが分かる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0126

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0126】

<実施例93～106>

添加剤であるフッ化カリウム(KF)、塩化カリウム(KCl)、臭化カリウム(KBr)、ヨウ化カリウム(KI)およびトリフルオロメタンスルホン酸カリウム(KCF₃SO₃)を電解液に添加して、有機溶媒全体に対するモル濃度を表19に示す値とする以外はすべて実施例93と同様にして、実施例94～106のリチウム/二硫化鉄一次電池を得た。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0135

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0135】

したがって、放電容量の著しい劣化を抑制するためには、有機溶媒に対するKIの濃度を0.5mol/l以下とすることが好ましいことが分かる。また、十分に高い放電容量を得るためには、有機溶媒に対するKIの濃度を0.3mol/l以下とすることが好ましいことが分かる。すなわち、電気容量の劣化を抑制するためには、有機溶媒に対するKI濃度は、0.5mol/l以下であることが好ましく、0.3mol/l以下であることがより好ましいことが分かる。また、この有機溶媒全体に対するKI濃度をアルキルアミド溶媒に対するKI濃度に換算すると、表19に示すように、アルキルアミド溶媒に対するKI濃度は、1.0mol/l以下であることが好ましく、0.6mol/l以下であることがより好ましいことが分かる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0139

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0139】

したがって、保存中における開路電圧の上昇を抑制するためには、電解液に添加される複合カリウム塩濃度は、有機溶媒全体に対して0.05～0.5mol/lの範囲であることが好ましく、アルキルアミド溶媒に対して1.0mol/l以下であることが好ましいことが分かる。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0144

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0144】

また、上述の一実施形態では、円筒型のリチウム／二硫化鉄一次電池に対してこの発明を適用した例について示したが、この発明はこの形状の電池に限定されるものではない。例えば、この発明は、扁平型（コイン型）など他の形状のリチウム／二硫化鉄一次電池に対しても適用可能である。