(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2019-200880
(P2019-200880A)
(43)公開日　令和1年11月21日(2019.11.21)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01M 10/052	(2010.01)	H01M	10/052	5H029
H01M 10/0566	(2010.01)	H01M	10/0566	
H01M 10/0565	(2010.01)	H01M	10/0565	
H01M 10/0562	(2010.01)	H01M	10/0562	
H01M 10/0567	(2010.01)	H01M	10/0567	

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 13 頁）

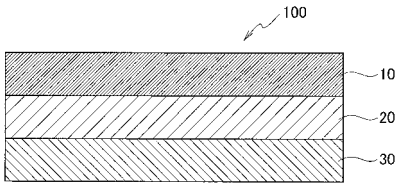
(21)出願番号　特願2018-93608(P2018-93608)
(22)出願日　平成30年5月15日(2018.5.15)

(71)出願人　000004226
日本電信電話株式会社
東京都千代田区大手町一丁目５番１号
(74)代理人　100083806
弁理士　三好　秀和
(74)代理人　100129230
弁理士　工藤　理恵
(72)発明者　阪本　周平
東京都千代田区大手町一丁目５番１号　日本電信電話株式会社内
(72)発明者　小野　陽子
東京都千代田区大手町一丁目５番１号　日本電信電話株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウム二次電池

(57)【要約】
【課題】電極－電解質界面の抵抗を低減させ特性を改善したリチウム二次電池を提供する。
【解決手段】リチウムイオンの挿入及び脱離が可能な固体からなる正極１０と、有機化合物であるキノン類を含むリチウムイオン導電性の電解質２０と、リチウム金属又はリチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な固体からなる負極３０とを備え、有機化合物は、アントラミノン（ＡＱ）、２，５－ジヒドロキシ－１，４ベンゾキノン（ＤＨＢＱ）、７，７，８，８－テトラシアノジメタン（ＴＣＮＱ）、２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－１，４－ベンゾキノン（ＤＤＱ）、テトラヒドロキシ－１，４－ベンゾキノン（ＴＨＢＱ）、及び２，５－ジｔｅｒｔブチル－１，４－ベンゾキノン（ＤＢＢＱ）の何れかを１つ以上含む。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
リチウムイオンの挿入及び脱離が可能な固体からなる正極と、
有機化合物であるキノン類を含むリチウムイオン導電性の電解質と、
リチウム金属又はリチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な固体からなる負極と
を備えることを特徴とするリチウム二次電池。
【請求項２】
前記有機化合物は、
アントラキノン（ＡＱ）、２，５－ジヒドロキシ－１，４ベンゾキノン（ＤＨＢＱ）、７，７，８，８－テトラシアノジメタン（ＴＣＮＱ）、２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－１，４－ベンゾキノン（ＤＤＱ）、テトラヒドロキシ－１，４－ベンゾキノン（ＴＨＢＱ）、及び２，５－ジｔｅｒｔブチル－１，４－ベンゾキノン（ＤＢＢＱ）の何れかを１つ以上含む
ことを特徴とする請求項１に記載のリチウム二次電池。
【請求項３】
前記電解質は、
リチウムイオン導電性の有機電解液を含む
ことを特徴とする請求項１又は２に記載のリチウム二次電池。
【請求項４】
前記電解質は、
リチウムイオン導電性のゲルポリマー電解質を含む
ことを特徴とする請求項１又は２に記載のリチウム二次電池。
【請求項５】
前記電解質は、
リチウムイオン導電性の固体電解質を含む
ことを特徴とする請求項１又は２に記載のリチウム二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、リチウム二次電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
リチウム二次電池は、ニッケルカドミウム二次電池及びニッケル水素二次電池等の他の二次電池と比較してエネルギー密度が高く、充放電サイクル特性に優れることから、小型化、薄型化が進むモバイル電子機器の電源として広く利用されている。今後も小型化及び薄型化に対する要求は高い。
【０００３】
例えば、有機電解液、ゲルポリマー電解質、及び固体電解質等と様々な電解質を用いることで小型化及び薄型化の検討が行われている。例えば、非特許文献１は、電解質に有機溶媒をベースにした1mmol/１ＬｉＰＦ$_6$ＥＣ／ＤＭＣ／ＥＭＣ、正極にＬｉＦｅＰＯ$_4$、対極にＬｉを使用することで、電流密度15mA/gの条件下で約135mAh/gの容量を示すことを開示している。
【０００４】
また、非特許文献２は、電解質にヒドロキシエチルセルロース膜をベースとしたゲルポリマー電解質、正極にＬｉＦｅＰＯ$_4$、対極にＬｉを使用することで電流密度50mA/gの条件下で約110mAh/gの容量を示すことを開示している。
【０００５】
非特許文献３は、電解質にＮＡＳＩＣＯＮ型のＬｉＺｒ$_2$（ＰＯ$_4$）$_3$である固体電解質、正極にＬｉＦｅＰＯ$_4$、対極にＬｉを使用することで、80℃、電流密度100μA/cm2の条件下で約120mAh/gの容量を示すことを開示している。

【先行技術文献】
【非特許文献】
【０００６】
【非特許文献１】H.C. Shin, et al.,“Electrochemical properties of the carbon-coated LiFePO4 as a cathode material for lithium-ion secondary batteries”, J. Power Sources, 259, 1383-1388, (2006).
【非特許文献２】M. X. Li, et al.,“A dense cellulose-based membrane as a renewable host for gel polymerelectrolyte of lithium ion batteries”, J. Member. Sci., 476, 112-118 (2015).
【非特許文献３】Y. Li, et al.,“Mastering the interface for advanced all-solid-state lithium rechargeable batteries”, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 113, 13313-13317 (2016).
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
しかしながら、非特許文献１－３に開示されたリチウム二次電池は、電極（正極）－電解質界面における抵抗が大きいため、正極活物質の理論容量である169mAh/gと比較して容量が小さいという課題がある。
【０００８】
本発明は、この課題に鑑みてなされたものであり、電極－電解質界面の抵抗を低減させ特性を改善したリチウム二次電池を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本実施形態の一態様に係るリチウム二次電池は、リチウムイオンの挿入及び脱離が可能な固体からなる正極と、有機化合物であるキノン類を含むリチウムイオン導電性の電解質と、リチウム金属又はリチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な固体からなる負極とを備えることを要旨とする。
【発明の効果】
【００１０】
本発明によれば、電解質にリチウムイオンを吸蔵可能なキノン類を使用することで、電極－電解質界面の抵抗を低減させ特性を改善したリチウム二次電池を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１１】
【図１】本発明の実施の形態に係るリチウム二次電池の基本的な構成を模式的に示す概略の断面図である。
【図２】キノン類の構造式を示す図である。
【図３】本発明の実施の形態に係るリチウム二次電池の構成を模式的に示す断面図である。
【図４】実験例１と比較例１のリチウム二次電池の充放電特性を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
以下、本発明の実施の形態について図面を用いて説明する。
【００１３】
〔リチウム二次電池の構成〕
図１は、本実施形態に係るリチウム二次電池の基本的な構成を示す概略の断面図である。同図に示すように、リチウム二次電池１００の基本的な構成は、正極１０、電解質２０、及び負極３０を備え、一般的なリチウム二次電池と同じである。
【００１４】
本実施形態に係るリチウム二次電池は、電解質２０に、添加剤としてキノン類を含むこ

とを特徴とする。

【００１５】

正極１０は、触媒及び導電性材料を構成要素に含むことができる。また、正極１０には、触媒及び導電性材料を一体化するための結着剤を含むのが好ましい。

【００１６】

負極３０は、金属リチウム又はリチウムイオンを放出及び吸収できるリチウム含有合金、炭素、及び酸化物などの物質を構成要素とすることができる。

【００１７】

以下、本実施形態のリチウム二次電池１００の各構成要素について説明する。

【００１８】

（Ｉ）電解質

本実施形態に係るリチウム二次電池１００の電解質２０は、リチウムイオン導電性を示し、添加剤としてキノン類を含む。図２は、キノン類の構造式を示す。図２（ａ）はアントラキノン（ＡＱ）、図２（ｂ）は２，５－ヒドロキシ－１，４－ベンゾキノン（ＤＨＢＱ）、図２（ｃ）は７，７，８，８－テトラシアノジメタン（ＴＣＮＱ）、図２（ｄ）は２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－１，４－ベンゾキノン（ＤＤＱ）、図２（ｅ）はテトラヒドロキシ－１，４－ベンゾキノン（ＴＨＢＱ）、図２（ｆ）は２，５－ｊｅｒｔブチル－１，４－ベンゾキノン（ＤＢＢＱ）のそれぞれを示す。

【００１９】

添加剤は、上記の中から一種類を選択してもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。混合する場合の混合割合は、特に限定されない。どのような混合割合であってもよい。

【００２０】

電解質２０は、上記のキノン類と共にＬｉ塩を含む。Ｌｉ塩は、リチウムを含む金属塩から供給される。金属塩の具体例は、例えば、六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）、過塩素酸リチウム（$LiClO_4$）、リチウムトリフルオロメタンスホニルアミド（ＬｉＴＦＳＡ）[$(CF_3SO_2)_2NLi$]などの溶質の金属塩を挙げることができる。

【００２１】

また、電解質２０は、溶媒を含む。溶媒は、例えば、炭酸ジメチル（ＤＭＣ）、炭酸メチルエチル（ＭＥＣ）、炭酸ジエチル（ＤＥＣ）、炭酸エチルプロピル（ＥＰＣ）、炭酸エチルイソプロピル（ＥＩＰＣ）、炭酸エチルブチル（ＥＢＣ）、炭酸ジプロピル（ＤＰＣ）、炭酸ジイソプロピル（ＤＩＰＣ）、炭酸ジブチル（ＤＢＣ）、炭酸エチレン（ＥＣ）、炭酸プロピレン（ＰＣ）、炭酸１，２－ブチレン（１，２－ＢＣ）などの炭酸エステル系溶媒、１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒、及びγ－ブチルタクトン（ＧＢＬ）などのラクトン系溶媒の中の一つ、又は二種類以上を混合した溶媒を用いてもよい。混合割合は特に限定されない。

【００２２】

また、電解質２０は、ゲルポリマーを含んでもよい。ゲルポリマーは、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、及びポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）系ゲルポリマーの中の一つ、又は二種類以上を混合したゲルポリマーを用いてもよい。ゲルポリマーの混合割合は特に限定されない。

【００２３】

また、電解質２０は、固体電解質を含んでもよい。固体電解質は、例えば、$LiAlSiO_4$のβユークリプタイト構造、$Li_2Ti_3O_7$のラムスデライト構造、$LiNb_{0.75}Ta_{0.25}WO_6$の三重ルチル構造、$Li_{14}ZnGe_4O_{16}$、$Li_{3.6}Ge_{0.6}V_{0.4}O_4$のγ－$Li_3PO_4$構造、$Li_{5.5}Fe_{0.5}Zn_{0.5}O_4$の逆蛍石型構造、$Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO_4)_3$のＮＡＳＩＣＯＮ型、$Li_3Sc_{0.9}Zr_{0.1}(PO_4)_3$のβ－$Fe_2(SO_4)_3$構造、$La_{2/3-x}L$

ｉ$_{3x}$ＴｉＯ$_3$（ｘ　０．１）のペロブスカイト構造、またはＬｉ$_7$ａ$_3$Ｚｒ$_2$Ｏ$_{12}$のガーネット構造を有する酸化物固体電解質、Ｌｉ４ＧｅＳ４，Ｌｉ４－ｘＧｅ１－ｘＰｘＳ４，Ｌｉ４－３ｘＡｌｘＧｅＳ４，及びＬｉ３＋５ｘＰ１－ｘＳ４のチオリシコン物質群を有する硫化物固体電解質が挙げられる。

【００２４】

（ＩＩ）正極

本実施形態に係るリチウム二次電池１００の正極１０は、導電性材料を含み、必要に応じて触媒と結着剤の両方、又は一方を含む。

【００２５】

（ＩＩ－１）導電性材料

正極１０に含まれる導電性材料は、カーボンであることが好ましい。例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラック類、活性炭素、グラファイト類、カーボンファイバー類、カーボンシート、及びカーボンクロス等を挙げることができる。

【００２６】

（ＩＩ－２）活物質

正極１０の活物質は、ＬｉＣｏＯ２、ＬｉＮｉＯ２などの層状岩塩型材料、ＬｉＭｎ２Ｏ４等のスピネル型材料、及びＬｉＦｅＰＯ４等のオリピン型材料等を挙げることができる。なお、これ以外の公知の正極活物質であれば特に限定されない。

【００２７】

具体的には、ＬｉＮｉ（ＣｏＡｌ）Ｏ$_2$、ＬｉＮｉ$_{1/3}$Ｍｎ$_{1/3}$Ｃｏ$_{1/3}$Ｏ$_2$、ＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｍｎ$_{0.5}$Ｏ$_2$、Ｌｉ$_2$ＭｎＯ$_3$－ＬｉＭＯ$_2$（Ｍ＝Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ）、Ｌｉ$_{1+x}$Ｍｎ$_{2-x}$Ｏ$_4$、Ｌｉ（ＭｎＡｌ）$_2$Ｏ$_4$、ＬｉＭｎ$_{1.5}$Ｎｉ$_{0.5}$Ｏ$_4$、ＬｉＭｎＰＯ$_4$、Ｌｉ$_2$ＭＳｉＯ$_4$、及びＬｉ$_2$ＭＰＯ$_4$Ｆなどを用いることができる。これらの活物質は、固相法や液相法などの公知のプロセスを用いて合成することができる。

【００２８】

（ＩＩ－３）結着剤（バインダー）

正極１０は、結着剤を含んでもよい。結着剤は、特に限定されないがポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、及びポリブタジエンゴムなどを例として挙げることができる。これらの結着剤は、粉末として又は分散液として用いることができる。

【００２９】

正極１０内での導電性材料含有量は、正極１０の重量を基準に例えば、100重量％未満であることが望ましい。その他の成分の割合は、従来のリチウム二次電池と同じである。

【００３０】

（ＩＩ－４）正極の作製

正極１０は、次のようにして作製する。

【００３１】

活物質である酸化物粉末、カーボン粉末、及びポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）のようなバインダー粉末を所定量混合し、該混合物を集電体上に圧着することで、正極１０を成形する。また、上記の混合物を、有機溶剤等の溶媒中に分散させてスラリー状にし、スラリー状の混合物を集電体上に塗布して乾燥することによって正極１０を形成してもよい。なお、電極の強度を高め、電解液の漏洩を防止する目的で、冷間プレスの他にホットプレスを適用してもよい。より安定性に優れた正極１０を作製することができる。

【００３２】

また、ＲＦ（Radio Frequency）スパッタなどの成膜法を用いて活物質を集電体上に蒸着させて正極１０を作製してよい。

【００３３】

集電体は、例えば、金属箔や金属メッシュなどの金属、カーボンクロスやカーボンシー

トなどのカーボン、及び酸化物インジウムに酸化スズを添加したＩＴＯ（Indium Tin Oxide）や酸化スズにアンチモンをドープしたＡＴＯ（Sb-doped Tin Oxide）などの酸化物膜が挙げられる。

【００３４】

（ＩＩＩ）負極

本実施形態に係るリチウム二次電池１００の負極３０は、負極活物質を含む。この負極活物質は、リチウム二次電池の負極材料として用いることができる材料であれば特に限定されない。例えば、金属リチウムを挙げることができる。

【００３５】

また、リチウム含有物質として、リチウムイオンを放出及び吸蔵することができる物質であるリチウム、シリコン又はシリコンとスズとの合金、及び$Li_{2.6}Co_{0.4}N$などのリチウム窒化物を挙げることができる。

【００３６】

負極３０は、公知の方法で形成することができる。例えば、リチウム金属を負極とする場合は、複数枚の金属リチウム箔を重ねて所定の形状の負極を成形すればよい。

【００３７】

（ＩＶ）他の要素

本実施形態に係るリチウム二次電池１００は、上記の構成要素に加えて、セパレータ、電池ケース、金属メッシュなどの構造部材、及びその他リチウム二次電池に要求される要素を含む。

【００３８】

（Ｖ）リチウム二次電池の作製

図３は、本実施形態に係るリチウム二次電池１００の構成を模式的に示す断面図である。図３を参照してリチウム二次電池の作製方法について説明する。

【００３９】

正極の作製（ＩＩ－４）で述べたように集電体４１の上に正極１０を固定する。また、（ＩＩＩ）で述べたように集電体４２の上に負極３０を固定する。

【００４０】

次に正極１０と負極３０の間に、（Ｉ）で述べた電解質２０を配置する。そして、集電体４１と集電体４２で挟んだ構成を、例えばラミネートなどの筐体５０で大気に触れないように封止してリチウム二次電池１００を作製する。

【００４１】

なお、図３では省略しているが、正極１０と負極３０の間にセパレータ等の部材を配置する。また、その他の絶縁部材、及び固定具などを適宜配置して用途に合わせたリチウム二次電池１００を作製する。

【００４２】

（実験）

以上述べた本実施形態の効果を確認する目的で、電解質２０の組成を変えたリチウム二次電池１００を作製し、その特性を評価する実験を行った。実験条件は後述する。電解質２０の組成を変えたリチウム二次電池１００も特性は、電池のサイクル試験で評価した。

【００４３】

（電池のサイクル試験）

電池のサイクル試験は、充放電測定システム（Bio Logic社製）を用いて、正極１０の面積当たりの電流密度で$1mA/cm^2$を通電し、開回路電圧から電池電圧が、4.0Vに上昇するまで充電電圧の測定を行った。また、電池の放電試験は、充電時と同じ電流密度で、電池電圧が、2.5Vに低下するまで行った。電池の充放電試験は、通常の生活環境下で行った。充放電容量は空気極の面積当たりの値（mAh/cm^2）で表した。

【００４４】

（実験例１）

実験例１のリチウム二次電池１００の電解質２０は、有機電解液に、50mmol/lの割合で

アントラキノン（ＡＱ）を混合して作製した。ＡＱ（アルドリッチ社製）を、有機電解液に混合する際、超音波洗浄機を用いて10分間の分散を行った。有機電解液は、ＬｉＰＦ６を有機溶媒ＥＣ：ＤＭＣ（体積比1：1）に1mol/lの濃度で溶解したものを用いた。

【００４５】

そして、リチウム二次電池セルを以下の手順で作製した。

【００４６】

ＬｉＦｅＰＯ４：アセチレンブラック：ＰＶｄＦ＝85：10：5（重量比）をスラリー化し、Ａｌ箔上に塗布、乾燥させることで正極１０を得た。リチウム二次電池セルは、露点が－60℃以下の乾燥空気中で組み立てを行った。

【００４７】

（比較例）

本実施形態に係る実験例と比較するリチウム二次電池の電解質は、1mol/lのＬｉＰＦ６／ＥＣ：ＤＭＣ（体積比1：1）の無添加の有機電解液を用いて作製した。無添加であること以外の条件は、実験例１と同じである。

【００４８】

（放電特性）

図４は、実験例１と比較例のリチウム二次電池の充放電特性を示す。図４の横軸は容量（mAh/g）、縦軸は電池電圧（V）である。

【００４９】

実験例１の初回放電容量は、162mAh/gであった。実験例１の100サイクル目における容量維持率は99％であった。初回放電容量と放電容量維持率を表１に示す。

【００５０】

比較例の初回放電容量は、112mAh/gを示した。また、100サイクル目における容量維持率は62％であった。

【００５１】

このようにＡＱ含有電解質を使用したリチウム二次電池は、電池特性を向上させることが確認できた。以下、特性を評価した他の実験条件を示す。

【００５２】

（実験例２）

実験例２のリチウム二次電池１００の電解質２０は、ゲルポリマー電解質に30wt%（電解質重要基準）の割合でアントラキノン（ＡＱ）を混合させて作製した。ゲルポリマーの膜は、ヒドロキシエチルセルロース（アルドリッチ社製）を水に溶かし、加熱、真空乾燥処理を経て作製した。

【００５３】

得たゲルポリマーの膜に、実験例１と同様の有機電解液を含浸させることにより電解質２０を作製した。実験例２の初回放電容量は161mAh/g、放電容量維持率は97%であった。なお、各実験例の評価結果は、後述する表１にまとめて示す。

【００５４】

（実験例３）

実験例３のリチウム二次電池１００の電解質２０は、固体電解質に30wt%（電解質重要基準）の割合でアントラキノン（ＡＱ）を混合させて作製した。固体電解質は、Li_2S（和光純薬工業社製）、GeS_2（和光純薬工業社製）、P_2S_5（アルドリッチ社製）をグローブボックス内で混合し、700℃、8時間加熱処理することで作製した。

【００５５】

実験例３の初回放電容量は157mAh/g、放電容量維持率は95%であった。

【００５６】

（実験例４）

実験例４のリチウム二次電池１００の電解質２０は、有機電解液に50mmol/lの割合で２，５－ジヒドロキシ－１，４－ベンゾキノン（ＤＨＢＱ）を混合して作製した。

【００５７】

実験例３の初回放電容量は165mAh/g、放電容量維持率は98%であった。

【００５８】

（実験例５）

実験例５のリチウム二次電池１００の電解質２０は、ゲルポリマー電解質に30wt%（電解質重要基準）の割合で２，５－ジヒドロキシ－１，４－ベンゾキノン（ＤＨＢＱ）を混合させて作製した。実験例５は、実験例２（ＡＱ）に対して添加剤の種類（ＤＨＢＱ）のみが異なる。

【００５９】

実験例５の初回放電容量は160mAh/g、放電容量維持率は98%であった。

【００６０】

（実験例６）

実験例６のリチウム二次電池１００の電解質２０は、固体電解質に30wt%（電解質重要基準）の割合で２，５－ジヒドロキシ－１，４－ベンゾキノン（ＤＨＢＱ）を混合させて作製した。実験例６は、実験例３（ＡＱ）に対して添加剤の種類（ＤＨＢＱ）のみが異なる。

【００６１】

実験例６の初回放電容量は156mAh/g、放電容量維持率は95%であった。

【００６２】

（実験例７）

実験例７のリチウム二次電池１００の電解質２０は、有機電解液に50mmol/lの割合で７，７，８，８，－テトラシアノジメタン（ＴＣＮＱ）を混合して作製した。実験例７は、実験例１，３に対して添加剤の種類（ＴＣＮＱ）のみが異なる。

【００６３】

実験例７の初回放電容量は169mAh/g、放電容量維持率は97%であった。

【００６４】

（実験例８）

実験例８のリチウム二次電池１００の電解質２０は、ゲルポリマー電解質に30wt%（電解質重量基準）の割合で７，７，８，８，－テトラシアノジメタン（ＴＣＮＱ）を混合させて作製した。実験例８は、実験例２，５に対して添加剤の種類（ＴＣＮＱ）のみが異なる。

【００６５】

実験例８の初回放電容量は164mAh/g、放電容量維持率は98%であった。

【００６６】

（実験例９）

実験例９のリチウム二次電池１００の電解質２０は、固体電解質に30wt%（電解質重要基準）の割合で７，７，８，８，－テトラシアノジメタン（ＴＣＮＱ）を混合させて作製した。実験例９は、実験例３，６に対して添加剤の種類（ＴＣＮＱ）のみが異なる。

【００６７】

実験例９の初回放電容量は159mAh/g、放電容量維持率は95%であった。

【００６８】

（実験例１０）

実験例１０のリチウム二次電池１００の電解質２０は、有機電解液に50mmol/lの割合で２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－１，４－ベンゾキノン（ＤＤＱ）を混合して作製した。

【００６９】

実験例１０は、実験例１，４，７に対して添加剤の種類（ＤＤＱ）のみが異なる。実験例１０の初回放電容量は167mAh/g、放電容量維持率は98%であった。

【００７０】

（実験例１１）

実験例１１のリチウム二次電池１００の電解質２０は、ゲルポリマー電解質に30wt%（

電解質重要基準）の割合で２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－１，４－ベンゾキノン（ＤＤＱ）を混合させて作製した。

【００７１】

実験例１１は、実験例２，５，８に対して添加剤の種類（ＤＤＱ）のみが異なる。実験例１０の初回放電容量は165mAh/g、放電容量維持率は99%であった。

【００７２】

（実験例１２）

実験例１２のリチウム二次電池１００の電解質２０は、固体電解質に30wt%（電解質重要基準）の割合で２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－１，４－ベンゾキノン（ＤＤＱ）を混合させて作製した。

【００７３】

実験例１２は、実験例３，６，９に対して添加剤の種類（ＤＤＱ）のみが異なる。実験例１０の初回放電容量は161mAh/g、放電容量維持率は95%であった。

【００７４】

（実験例１３）

実験例１３のリチウム二次電池１００の電解質２０は、有機電解液に50mmol/lの割合でテトラヒドロキシ－１，４－ベンゾキノン（ＴＨＢＱ）を混合して作製した。

【００７５】

実験例１３は、実験例１，４，７，１０に対して添加剤の種類（ＤＤＱ）のみが異なる。実験例１３の初回放電容量は168mAh/g、放電容量維持率は95%であった。

【００７６】

（実験例１４）

実験例１４のリチウム二次電池１００の電解質２０は、ゲルポリマー電解質に30wt%（電解質重要基準）の割合でテトラヒドロキシ－１，４－ベンゾキノン（ＴＨＢＱ）を混合させて作製した。

【００７７】

実験例１４は、実験例２，５，８，１１に対して添加剤の種類（ＴＨＢＱ）のみが異なる。実験例１４の初回放電容量は163mAh/g、放電容量維持率は98%であった。

【００７８】

（実験例１５）

実験例１５のリチウム二次電池１００の電解質２０は、固体電解質に30wt%（電解質重要基準）の割合でテトラヒドロキシ－１，４－ベンゾキノン（ＴＨＢＱ）を混合させて作製した。

【００７９】

実験例１５は、実験例３，６，９，１２に対して添加剤の種類（ＴＨＢＱ）のみが異なる。実験例１４の初回放電容量は160mAh/g、放電容量維持率は96%であった。

【００８０】

（実験例１６）

実験例１６のリチウム二次電池１００の電解質２０は、有機電解液に50mmol/lの割合で２，５－ジｔｅｒｔブチル－１，４－ベンゾキノン（ＤＢＢＱ）を混合して作製した。

【００８１】

実験例１６は、実験例１，４，７，１０，１３に対して添加剤の種類（ＤＢＢＱ）のみが異なる。実験例１６の初回放電容量は165mAh/g、放電容量維持率は95%であった。

【００８２】

（実験例１７）

実験例１７のリチウム二次電池１００の電解質２０は、ゲルポリマー電解質に30wt%（電解質重要基準）の割合で２，５－ジｔｅｒｔブチル－１，４－ベンゾキノン（ＤＢＢＱ）を混合させて作製した。

【００８３】

実験例１７は、実験例２，５，８，１１，１４に対して添加剤の種類（ＤＢＢＱ）のみ

が異なる。実験例１７の初回放電容量は163mAh/g、放電容量維持率は96%であった。

【００８４】

（実験例１８）

実験例１８のリチウム二次電池１００の電解質２０は、固体電解質に30wt%（電解質重要基準）の割合で２，５－ジｔｅｒｔブチル－１，４－ベンゾキノン（ＤＢＢＱ）を混合させて作製した。

【００８５】

実験例１８は、実験例３，６，９，１２，１５に対して添加剤の種類（ＤＢＢＱ）のみが異なる。実験例１８の初回放電容量は160mAh/g、放電容量維持率は98%であった。

【００８６】

【表１】

実験例	添加剤の種類	電解質	初回放電容量	放電容量維持率
１	ＡＱ	有機電解液	162	99.0
２		ゲルポリマー電解質	161	97.0
３		固体電解質	157	95.0
４	ＤＨＢＱ	有機電解液	165	98.0
５		ゲルポリマー電解質	160	98.0
６		固体電解質	156	95.0
７	ＴＣＮＱ	有機電解液	169	97.0
８		ゲルポリマー電解質	164	98.0
９		固体電解質	159	95.0
１０	ＤＤＱ	有機電解液	167	98.0
１１		ゲルポリマー電解質	165	99.0
１２		固体電解質	161	95.0
１３	ＴＨＢＱ	有機電解液	168	95.0
１４		ゲルポリマー電解質	163	98.0
１５		固体電解質	160	96.0
１６	ＤＢＢＱ	有機電解液	165	95.0
１７		ゲルポリマー電解質	163	96.0
１８		固体電解質	160	98.0
比較例	無添加	有機電解液	112	62.0

【００８７】

表１に示すように、キノン類を添加した電解質２０を使用したリチウム二次電池は、比較例よりも容量が大きく、且つ100サイクル目における放電容量維持率も高いことが確認できた。この結果から、キノン類は、リチウム二次電池用の電解質の添加剤として有効であることが確認された。

【００８８】

初回放電容量及び放電容量維持率が改善される理由は、キノン類を電解質の添加剤として使用することで電解質中のリチウムイオンの移動が促進され、電極－電解質界面の抵抗が低下する。その結果、電池特性が改善されたものと考えられる。

【００８９】

なお、本発明は、上記の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で変形が可能である。

【産業上の利用可能性】

【００９０】

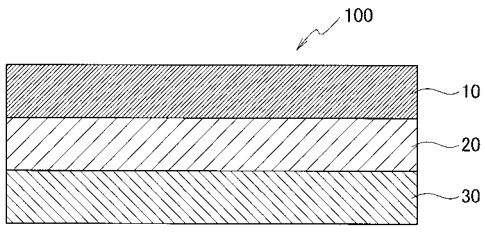
本実施の形態は、高容量、長寿命なリチウム二次電池を作製することができ、様々な電子機器や自動車等の電源として利用可能である。

【符号の説明】

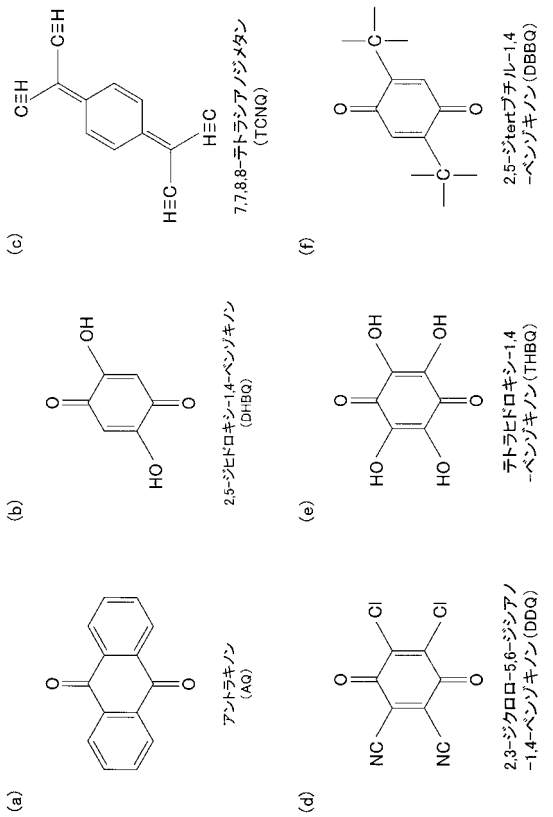
【００９１】

１０：正極
２０：電解質
３０：負極
４１、４２：集電体
５０：筐体
１００：リチウム二次電池

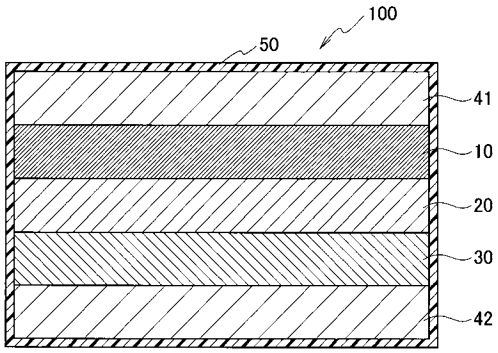
【図１】



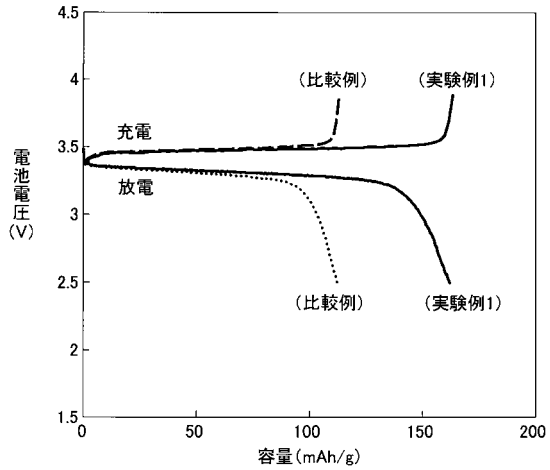
【図２】



【図３】


100
50
41
10
20
30
42

【図４】


4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
0
50
100
150
200
電池電圧(V)
容量(mAh/g)
（比較例）
（実験例1）
充電
放電
（比較例）
（実験例1）

フロントページの続き

(72)発明者　林　政彦
東京都千代田区大手町一丁目５番１号　日本電信電話株式会社内
(72)発明者　小松　武志
東京都千代田区大手町一丁目５番１号　日本電信電話株式会社内

Ｆターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ06 AK01 AK03 AL01 AL11 AL12 AM03 AM05
AM07 AM12 AM16 DJ09 EJ11 HJ02