

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2001年5月25日 (25.05.2001)

PCT

(10)国際公開番号
WO 01/37364 A1

(51)国際特許分類7:

H01M 10/40

(74)代理人: 目次 誠, 外(METSUGI, Makoto et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町1丁目6番5号 西ビル Osaka (JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP00/07650

(22)国際出願日: 2000年10月30日 (30.10.2000)

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願平 11/328048

1999年11月18日 (18.11.1999) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 吉田智一 (YOSHIDA, Toshikazu) [JP/JP]. 大下竜司 (OHSHITA, Ryuji) [JP/JP]. 神野丸男 (KAMINO, Maruo) [JP/JP]. 藤谷 伸 (FUJITANI, Shin) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP).

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84)指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

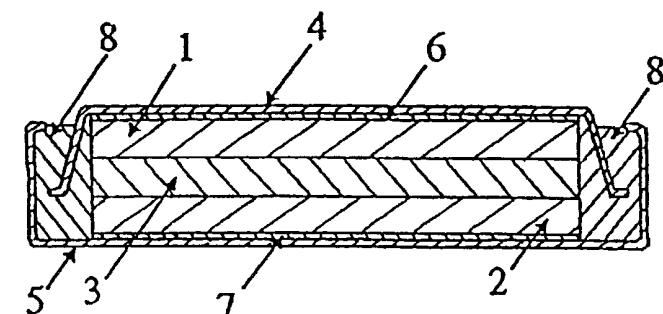
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: LITHIUM SECONDARY CELL

(54)発明の名称: リチウム二次電池



WO 01/37364 A1

LiPF₆ and LiN(C₂F₅SO₂)₂, and that the solvent of the solution contains a 5- or 6-membered heterocyclic compound having at least one of O, S and N. The lithium secondary cell exhibits enhanced charge and discharge capacities and improved charge storing characteristics.

(57) Abstract: A lithium secondary cell having a positive electrode (1), a negative electrode (2) containing graphite as a negative electrode active material, and a non-aqueous electrolytic solution, characterized in that in ⁷Li-NMR measurement of the negative electrode active material in the state of being fully charged, the ratio (I₂/I₁) of the peak intensity (I₂) at about 266 ppm (corresponding to the Li deposited on the surface of the graphite) to the peak intensity (I₁) at about 43 ppm (corresponding to the Li inserted between layers of graphite) is in the range of 0 < I₂/I₁ < 0.5. It is preferred that the solute of the non-aqueous electrolytic solution contains

[統葉有]



(57) 要約:

正極 1 と、黒鉛を負極活物質とした負極 2 と、非水電解液とを備えるリチウム二次電池において、充放電容量を高め、かつ充電保存特性を改善する。

満充電状態における負極活物質の ^7Li - NMR 測定における 43 ppm 付近のピーク強度 I₁ (黒鉛の層間に挿入された Li に対応) に対する 266 ppm 付近のピーク強度 I₂ (黒鉛の表面に析出した Li に対応) の比 (I₂ / I₁) が、0 < I₂ / I₁ < 0.5 の範囲内であることを特徴としている。

非水電解質の溶質は、LiPF₆ と LiN(C₂F₅SO₂)₂ を含有していることが好ましく、溶媒は O, S, N のうちの少なくとも 1 つを含む 5 または 6 員の複素環化合物を含有していることが好ましい。

明細書

リチウム二次電池

5 技術分野

本発明は、正極と負極と非水電解質とを備えるリチウム二次電池に関するものであり、より詳細には負極の活物質として黒鉛を用いたリチウム二次電池に関するものである。

10 背景技術

リチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右されることから、電極活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

負極活物質としてリチウム金属を用いると、重量あたり及び体積あたり共に高いエネルギー密度の電池を構成することができ、高い放電容量を得ることができるが、充電時にリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題や、リチウムが活性な金属であるため、その取り扱いに注意を要するという問題等があった。

黒鉛は、その層間にリチウムを吸蔵し、これを放出することができる
ので、リチウム二次電池の負極活物質として用いることができる。リチウム金属のような危険性を有しないため、黒鉛はリチウム二次電池の負極活物質として広く用いられている。

しかしながら、負極活物質として黒鉛を用いた場合、充放電容量が小さいという問題がある。このような問題を解決する方法として、リチウムと合金可能な金属を担持した黒鉛を用いる方法が提案されている（特開平8-273702号公報）。しかしながら、このような方法では、

充放電容量の増加の効果は小さく、また黒鉛表面のリチウムと金属の合金化物が、充電保存時に電解液と反応するため、充電保存特性が悪いという問題があった。

5 発明の開示

本発明の目的は、充放電容量を高めることができ、かつ充電保存特性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

黒鉛を負極活物質として用いたリチウム二次電池においては、通常、負極の表面にリチウムが析出するのを防止するため、負極容量が正極容量よりも大きくなるように設計されている。本発明者らは、負極容量を正極容量よりも小さくした電池において種々検討した結果、満充電状態における負極活物質の⁷L i - NMR測定における43 ppm付近のピーク強度I1に対する266 ppm付近のピーク強度I2の比(I2/I1)が、 $0 < I_2 / I_1 \leq 0.5$ の範囲内であるときに、充放電容量を高めることができ、かつ充電保存特性が良好になることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、正極と負極と非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、負極活物質として黒鉛が用いられ、かつ満充電状態における負極活物質の⁷L i - NMR測定における43 ppm付近のピーク強度I1に対する266 ppm付近のピーク強度I2の比(I2/I1)が、 $0 < I_2 / I_1 \leq 0.5$ の範囲内であることを特徴としている。

⁷L i - NMR測定において、43 ppm付近のピークは、相対的にイオン結合性の高いL iに対応しており、具体的にはC₆L iにおけるL iの結合状態に対応しており、黒鉛の層間に挿入されたL iに対応している。また、266 ppm付近のピークは、相対的にイオン結合性が低いL iに対応しており、具体的には金属L iにおけるL iの結合状態

に対応しており、黒鉛の表面に析出した金属Liに対応している。

本発明においては、 $0 < I_2 / I_1$ であるので、266 ppm付近のピークが必ず観察される。すなわち、本発明においては、電池の満充電状態において、Li金属が析出した状態となっている。

5 本発明において、満充電状態とは、充電終止電圧4.1V～4.2Vの範囲となるまで充電した状態を意味する。これは、一般に市販されているリチウム二次電池における充電終止電圧が、4.1Vまたは4.2Vに設定されていることによる。

本発明のリチウム二次電池において、非水電解質等の他の電池部材は、
10 特に限定されるものではなく、例えば従来公知の材料を用いることができる。

正極活物質としては、二酸化マンガン、リチウム含有マンガン酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有バナジウム酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有鉄酸化物、リチウム含有クロム酸化物、リチウム含有チタン鉄酸化物等を使用することができる。
15

非水電解質の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステルと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状炭酸エステルとの混合溶媒、及び環状炭酸エステルと1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等のエーテルとの混合溶媒が例示される。これらの中でも、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとの体積比が1:4～4:1の混合溶媒が特に好ましく用いられる。

非水電解質の溶質としては、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiC(CF₃SO₂)₃、LiC(C₂F₅SO₂)₃及びこれらの混合物が例示される。特に、本発明における非水電解質は、溶

質として、 $L_i X F_p$ (式中、XはP、As、Sb、Al、B、Bi、Ga、またはInであり、XがP、As、またはSbのときpは6であり、XがAl、B、Bi、Ga、またはInのときpは4である。)、 $L_i N (C_m F_{2m+1} S O_2) (C_n F_{2n+1} S O_2)$ (式中、mは1、2、3、5または4であり、nは1、2、3、または4である。)、または $L_i C (C_1 F_{2l+1} S O_2) (C_m F_{2m+1} S O_2) (C_n F_{2n+1} S O_2)$ (式中、lは1、2、3、または4であり、mは1、2、3、または4であり、nは1、2、3、または4である。)を含有していることが好ましい。さらには、 $L_i X F_p$ (式中、XはP、As、Sb、Al、B、Bi、Ga、またはInであり、XがP、As、またはSbのときpは6であり、XがAl、B、Bi、Ga、またはInのときpは4である。)と、 $L_i N (C_m F_{2m+1} S O_2) (C_n F_{2n+1} S O_2)$ (式中、mは1、2、3、または4であり、nは1、2、3、または4である。)、または $L_i C (C_1 F_{2l+1} S O_2) (C_m F_{2m+1} S O_2) (C_n F_{2n+1} S O_2)$ (式中、lは1、2、3、または4であり、mは1、2、3、または4であり、nは1、2、3、または4である。)を含有していることが好ましい。さらには、 $L_i P F_6$ と $L_i N (C_2 F_5 S O_2)_2$ を含有していることが好ましく、そのモル比は $L_i P F_6 : L_i N (C_2 F_5 S O_2)_2 = 5 : 95 \sim 95 : 5$ であることが好ましい。

また、本発明においては、非水電解質として、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリルなどの高分子に非水電解液を含浸させたゲル状高分子電解質、 $L_i I$ 、 L_i_3N 等の無機固定電解質を用いてもよい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例において作製したリチウム二次電池を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要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可能なものである。

5 (実施例 1)

〔正極の作製〕

正極活物質としての LiCoO₂ 粉末 85 重量部と、導電剤としての炭素粉末 10 重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末 5 重量部の NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 溶液とを混合してスラリーを調製し、このスラリーを集電体としての厚さ 20 μm のアルミニウム箔の片面にドクターブレード法により塗布して活物質層（厚み 72.5 μm）を形成した後、150 °C で乾燥して直径 10 mm の正極を作製した。

〔負極の作製〕

天然黒鉛粉末 95 重量部と、ポリフッ化ビニリデン粉末 5 重量部の NMP 溶液とを混合してスラリーを調製し、このスラリーを集電体としての厚さ 20 μm の銅箔の片面にドクターブレード法により塗布して炭素層（厚み 47.5 μm）を形成した後、150 °C で乾燥して直径 10 mm の負極を作製した。

20 [電解液の調製]

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比 1 : 1 の混合溶媒に、LiPF₆ を 1 mol / dm³ 溶かして、電解液を調製した。

〔リチウム二次電池の作製〕

上記各正極、負極及び非水電解液を使用して扁平型のリチウム二次電池 A1 (本発明電池) を作製した。電池 A1 の正極の容量に対する負極の容量比（以下、「負極／正極容量比」という）は 0.75 であった。

なお、ここでは、黒鉛の理論容量を 370 mAh/g とし、LiCoO₂ の理論容量を 155 mAh/g としている。セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜を使用した。

図 1 は、ここで作製したリチウム二次電池を示す断面図である。リチウム二次電池は、正極 1、負極 2、セパレータ 3、正極缶 4、負極缶 5、正極集電体 6、負極集電体 7、絶縁パッキング 8 などからなる。正極 1 及び負極 2 は、セパレータ 3 を介して対向しており、正極缶 4 及び負極缶 5 からなる電池缶内に収容されている。正極 1 は正極集電体 6 を介して正極缶 4 に、負極 2 は負極集電体 7 を介して負極缶 5 にそれぞれ接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

(実施例 2 及び 3)

集電体上に形成する正極活物質及び負極活物質の厚みを、表 1 に示す厚みとすることにより負極／正極容量比を、0.9 及び 1.0 とする以外は、上記実施例 1 と同様にして電池 A 2 及び A 3 を作製した。

(比較例 1 ~ 4)

集電体上に形成する正極活物質及び負極活物質の厚みを、表 1 に示す厚みとすることにより負極／正極容量比を、0.6、0.7、1.1、及び 1.2 とする以外は、上記実施例 1 と同様にして電池 B 1 ~ B 4 を作製した。

表 1

電池	負極／正極 容量比	正極活物質 厚み (μm)	負極活物質 厚み (μm)
B 1	0. 6	80. 0	40. 0
B 2	0. 7	75. 0	45. 0
A 1	0. 75	72. 5	47. 5
A 2	0. 9	65. 0	55. 0
A 3	1. 0	62. 5	57. 5
B 3	1. 1	60. 0	60. 0
B 4	1. 2	57. 5	62. 5

(比較例 5)

天然黒鉛 9. 0 g を 25 ml のエチルアルコールを含む水 450 ml に懸濁させた。これを 60°C に加温し、攪拌しながら 1. 73 g の硝酸銀を添加し溶解させた。これに 0. 5 重量% のテトラヒドリドホウ酸ナトリウム水溶液を添加し、還元した。その後、ろ過、水洗して 300°C で 6 時間真空乾燥した。得られた A g 担持量は 10 重量% であった。この負極活物質を用い、負極／正極容量比が 1. 1 になるようにする以外 10 は、上記実施例 1 と同様にして電池 B 5 を作製した。

〔充電保存試験〕

各電池を、25°C にて、1 mA/cm² で 4. 2 V まで充電した後、1 mA/cm² で 2. 75 V まで放電し、保存前の放電容量 Q 1 を求めた。その後、25°C にて、1 mA/cm² で 4. 2 V まで充電した後、15 60°C にて 20 日間保存した。その後、電池を室温に戻し、1 mA/cm² で 2. 75 V まで放電し保存後における放電容量 Q 2 を求めた。また、下式で定義される容量残存率 (%) を求めた。後出の容量残存率も全て下式で定義される容量残存率である。各電池の保存前及び保存後の放電容量並びに容量残存率 (%) を表 2 に示す。

$$\text{容量残存率 (\%)} = (\text{保存後の放電容量 Q } 2 / \text{保存前の放電容量 Q } 1) \times 100$$

[^7Li -NMR測定]

各電池を 25°C にて、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で 4.2 V まで充電した後、各
5 電池の負極活物質を取り出し、マジックアングルスピニング法により負
極活物質の ^7Li -NMR 測定を行なった。266 ppm 付近のピーク
強度 / 43 ppm 付近のピーク強度の比 (I_2 / I_1) を表 2 に示す。

表 2

電池	負極/正極 容量比	I_2 / I_1	保存前の放電 容量 Q 1 (mAh)	保存後の放電 容量 Q 2 (mAh)	容量残存率 (%)
B 1	0. 6	0. 9	1. 85	1. 00	54. 1
B 2	0. 7	0. 8	1. 95	1. 15	59. 0
A 1	0. 75	0. 5	2. 05	1. 45	70. 7
A 2	0. 9	0. 05	2. 20	1. 55	70. 5
A 3	1. 0	0. 01以下	2. 05	1. 45	70. 7
B 3	1. 1	0	1. 95	1. 40	71. 8
B 4	1. 2	0	1. 90	1. 35	71. 1
B 5	1. 1	0	2. 00	1. 20	60. 0

10 表 2 に示す結果から明らかなように、負極/正極容量比が 0.75 以上 1.0 以下で、満充電状態における ^7Li -NMR でのピーク強度比 I_1 / I_2 が、 $0 < I_2 / I_1 \leq 0.5$ の範囲内であるときに、保存前の放電容量が大きいことがわかる。

(実施例 4 ~ 23)

[リチウム二次電池の作製]

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比 1 : 1 の混合溶媒に、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ をそれぞれ 1 mol/dm^3 溶かして電解液を調製した。また、 Li

P F₆、L i A s F₆、L i S b F₆、L i A l F₄、L i B F₄、L i B i F₄、L i G a F₄、L i I n F₄とL i N (C F₃S O₂)₂をそれぞれモル比1：1で1m o l / d m³溶かして、電解液を調製した。また、L i P F₆、L i A s F₆、L i S b F₆、L i A l F₄、L i B F₄、L i B i F₄、L i G a F₄、L i I n F₄とL i C (C F₃S O₂)₃をそれぞれモル比1：1で1m o l / d m³溶かして、電解液を調製した。また、L i P F₆とL i N (C F₃S O₂)₂とL i C F₃S O₃をモル比0.5：0.25：0.25で1m o l / d m³溶かして電解液を調製した。

上記非水電解液を使用する以外は、実施例2（電池A2）と同様にして、表3に示すように電池A4～A23を作製した。得られた各電池について、上記実施例と同様にして保存前及び保存後の放電容量を求め、容量残存率を算出した。結果を表3に示す。なお、表3には電池A2の結果を併せて示している。

表 3

電池	溶 質	保存前の放電容量Q 1 (mAh)	保存後の放電容量Q 2 (mAh)	容量残存率(%)
A 2	LiPF ₆	2. 20	1. 55	70. 5
A 4	LiCF ₃ SO ₃	2. 15	1. 40	65. 1
A 5	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	2. 15	1. 55	72. 1
A 6	LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	2. 15	1. 50	69. 8
A 7	LiPF ₆ +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	2. 20	1. 85	84. 1
A 8	LiAsF ₆ +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	2. 20	1. 80	81. 8
A 9	LiSbF ₆ +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	2. 15	1. 75	81. 4
A 10	LiAlF ₄ +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	2. 15	1. 75	81. 4
A 11	LiBF ₄ +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	2. 15	1. 80	83. 7
A 12	LiBiF ₄ +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	2. 20	1. 75	79. 5
A 13	LiGaF ₄ +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	2. 15	1. 70	79. 1
A 14	LiInF ₄ +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	2. 20	1. 75	79. 5
A 15	LiPF ₆ +LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	2. 20	1. 80	81. 8
A 16	LiAsF ₆ +LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	2. 20	1. 75	79. 5
A 17	LiSbF ₆ +LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	2. 15	1. 70	79. 1
A 18	LiAlF ₄ +LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	2. 15	1. 70	79. 1
A 19	LiBF ₄ +LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	2. 15	1. 75	81. 4
A 20	LiBiF ₄ +LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	2. 20	1. 70	77. 3
A 21	LiGaF ₄ +LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	2. 15	1. 65	76. 7
A 22	LiPF ₆ +LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ +LiCF ₃ SO ₃	2. 20	1. 80	81. 8
A 23	LiInF ₄ +LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	2. 20	1. 70	77. 3

表 3 に示す結果から明らかなように、本発明電池 A 2 及び A 4 ~ A 23 は、容量残存率が 65. 1 % ~ 84. 1 % と大きく、充電保存特性が良いことがわかる。中でも、本発明電池 A 2 及び A 5 ~ A 23 は、容量残存率が 69. 8 % ~ 84. 1 % と大きく、充電保存特性が良いことがわかる。さらに、本発明電池 A 7 ~ A 23 は、容量残存率が 76. 7 % ~ 84. 1 % と極めて大きく、充電保存特性が良いことがわかる。これ

は、非水電解質中の電解質塩、すなわち溶質と電極との反応により、電極の表面に充電状態でも安定に存在するフッ素含有被膜が形成され、このフッ素含有被膜が、充電状態で保存中の電極と非水電解液との反応により非水電解液の溶媒の分解を伴って自己放電するのを抑制するためで

5 あると推測される。

(実施例 24～32)

[リチウム二次電池の作製]

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比 1 : 1 の混合溶媒に、LiPF₆ と LiN(C₂F₅SO₂)₂ をモル比 1 : 1 の割合
10 で 1 mol/dm³ となるように溶かして、電解液を調製した。また、
LiN(C₂F₅SO₂)₂ の代わりに、LiN(CF₃SO₂) (CF₃S
O₂)、LiN(C₃F₇SO₂)₂、LiN(C₄F₉SO₂)₂、LiC(C
F₃SO)₂ (CF₃SO₂)、LiC(C₂PF₅SO₂)₃、LiC(CF₃S
O₂) (CF₃SO₂)₂、LiC(C₃PF₇SO₂)₃、LiC(C₄PF₉SO₂)₃
15 と LiPF₆ をモル比 1 : 1 の割合で 1 mol/dm³ となるように溶
かして電解液を調製した。

上記非水電解質を使用する以外は、実施例 2 (電池 A2) と同様にして電池 A24～A32を作製した。得られた各電池について、上記実施例と同様にして、保存前及び保存後の放電容量を求め、容量残存率を算
20 出した。結果を表 4 に示す。なお、表 4 には電池 A7, A15 の結果も併せて示している。

表 4

電池	LiPF ₆ との混合塩	保存前の放電容量Q 1 (mAh)	保存後の放電容量Q 2 (mAh)	容量残存率(%)
A 7	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	2. 20	1. 85	84. 1
A24	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	2. 25	1. 95	86. 7
A25	LiN(CF ₃ SO ₂)(C ₂ F ₅ SO ₂)	2. 20	1. 85	84. 1
A26	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	2. 15	1. 80	83. 7
A27	LiC(CF ₃ SO ₂) ₂	2. 15	1. 75	81. 4
A15	LiC(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	2. 20	1. 80	81. 8
A28	LiC(CF ₃ SO ₂) ₂ (C ₂ F ₅ SO ₂)	2. 20	1. 80	81. 8
A29	LiC(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	2. 20	1. 85	84. 1
A30	LiC(CF ₃ SO ₂)(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	2. 15	1. 80	83. 7
A31	LiC(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	2. 15	1. 75	81. 4
A32	LiC(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	2. 15	1. 70	79. 1

表4に示す結果から明らかなように、本発明電池A 7、A 15、及びA 24～A 32は、容量残存率が79. 1%～86. 7%と極めて大きく、充電保存特性が良いことがわかる。中でも、LiPF₆とLiN(C₂F₅SO₂)₂の混合溶質を用いた電池A 24の容量残存率が最も大きく、充電保存特性が良いことがわかる。

(実施例33～41)

[リチウム二次電池の作製]

- 10 エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1：1の混合溶媒に、LiPF₆とLiN(C₂F₅SO₂)₂をモル比で、99：1、95：5、90：10、75：25、25：75、10：90、5：95、1：99、0：100の割合で1mol/dm³となるように溶かして、電解液を調製した。
- 15 上記非水電解液を使用する以外は、実施例2（電池A 2）と同様にして電池A 33～A 41を作製した。得られた各電池について、上記実施

例と同様にして保存前及び保存後の放電容量を求め、容量残存率を算出した。結果を表5に示す。なお、表5には電池A2、A24の結果も併せて示している。

表 5

電池	$\text{LiPF}_6 : \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	保存前の放電容量Q1(mAh)	保存後の放電容量Q2(mAh)	容量残存率(%)
A2	100:0	2.20	1.55	70.5
A33	99:1	2.20	1.60	72.7
A34	95:5	2.20	1.85	84.1
A35	90:10	2.20	1.90	86.4
A36	75:25	2.20	1.90	86.4
A24	50:50	2.25	1.95	86.7
A37	25:75	2.20	1.90	86.4
A38	10:90	2.20	1.90	86.4
A39	5:95	2.20	1.85	84.1
A40	1:99	2.15	1.65	76.7
A41	0:100	2.15	1.60	74.4

5

表5に示す結果から明らかなように、本発明電池A2、A24、及びA33～A41は容量残存率が70.5%～86.7%と大きく、充電保存特性が良いことがわかる。中でも、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ の混合比が5:95～95:5(モル比)のとき、84.1%～86.7%と極めて大きく、充電保存特性が良いことがわかる。

(実施例42～48)

[リチウム二次電池の作製]

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ をモル比1:1で、15mol/dm³溶かして、電解液を調製した。さらに、複素環化合物と

してビニレンカーボネートをこの電解液に対して 1.5 mol/dm^3 となるように添加して電解液を調製した。また、ビニレンカーボネートに代えて、1, 3-プロパンスルトン、スルホラン、ブタジエンスルホン、イソキサゾール、N-メチルモルホリン、N-メチル-2-ピロリドンを用いて電解液を調製した。

上記非水電解液を使用する以外は、実施例2（電池A2）と同様にして電池A42～A48を作製した。得られた各電池について、上記実施例と同様にして、保存前及び保存後の放電容量を求め、容量残存率を算出した。結果を表6に示す。なお、表6には電池A24の結果も併せて示している。

表 6

電池	添 加 剤	保存前の放電容量Q1 (mAh)	保存後の放電容量Q2 (mAh)	容量残存率 (%)
A24	な し	2. 25	1. 95	86. 7
A42	ビニレンカーボネート	2. 30	2. 15	93. 5
A43	1, 3-プロパンスルトン	2. 25	2. 00	88. 9
A44	スルホラン	2. 20	1. 95	88. 6
A45	ブタジエンスルホン	2. 25	2. 05	91. 1
A46	イソキサゾール	2. 30	2. 10	91. 3
A47	N-メチルモルホリン	2. 20	1. 95	88. 6
A48	N-メチル-2-ピロリドン	2. 25	2. 00	88. 9

表6に示す結果から明らかなように、本発明電池A42～A48は容量残存率が88.6%～93.5%と大きく、充電保存特性が良いことがわかる。中でも、環構造に不飽和結合を有する複素環化合物を用いた電池A42、A45、及びA46は、容量残存率が91.1%～93.5%と極めて大きく、充電保存特性が良いことがわかる。これは、環状化合物と電極との反応により、電極表面に安定な被膜が形成され、特に

不飽和結合が被膜形成を促進しているものと推測される。また、ビニレンカーボネートを用いた電池A42において、容量残存率が最も大きいことがわかる。

(実施例49～54)

5 [リチウム二次電池の作製]

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、LiPF₆とLiN(C₂F₅SO₂)₂をモル比1:1で、1mol/dm³溶かして、電解液を調製した。さらに、この電解液に添加する複素環化合物としてのビニレンカーボネートの濃度を、0.01mol/dm³、0.05mol/dm³、0.5mol/dm³、2.0mol/dm³、3.0mol/dm³、4.0mol/dm³となるようにして電解液を調製した。

上記非水電解液を使用する以外は、実施例2（電池A2）と同様にして電池A49～A54を作製した。得られた各電池について、上記実施例と同様にして、保存前及び保存後の放電容量を求め、容量残存率を算出した。結果を表7に示す。なお、表7には電池A42の結果を併せて示している。

表 7

電池	添加剤	保存前の放電容量Q1(mAh)	保存後の放電容量Q2(mAh)	容量残存率(%)
A49	0.01	2.25	1.95	86.7
A50	0.05	2.25	2.05	91.1
A51	0.5	2.30	2.10	91.3
A42	1.5	2.30	2.15	93.5
A52	2.0	2.30	2.10	91.3
A53	3.0	2.25	2.05	91.1
A54	4.0	2.25	1.95	86.7

表7に示す結果から明らかなように、本発明電池A42、及びA49～A54は容量残存率が86.7%～93.5%と大きく、充放電特性が良いことがわかる。中でも、ビニレンカーボネートの添加量が、0.05～3.0mol/dm³のときに容量残存率が91.1%～93.5%と極めて大きく、充電保存特性が良いことがわかる。

以上の実施例では、扁平型のリチウム二次電池を例に挙げて説明したが、本発明において電池形状に特に制限はなく、円筒型等の種々の形状のリチウム二次電池に適用可能である。

10 産業上の利用可能性

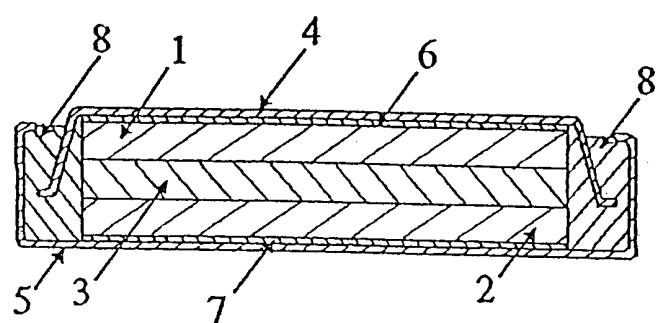
本発明によれば、充放電容量を高めることができ、かつ充電保存特性に優れたリチウム二次電池とすることができる。

請求の範囲

1. 正極と負極と非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、前記負極の活物質として黒鉛が用いられ、かつ満充電状態における負極
5 活物質の ^7Li -NMR測定における 43 ppm 付近のピーク強度 I₁ に対する 266 ppm 付近のピーク強度 I₂ の比 (I₂ / I₁) が、0 < I₂ / I₁ ≤ 0.5 の範囲内であることを特徴とするリチウム二次電池。
2. 前記非水電解質が、溶質として、LiXF_p (式中、XはP、As、Sb、Al、B、Bi、Ga、またはInであり、XがP、As、またはSbのときpは6であり、XがAl、B、Bi、Ga、またはInのときpは4である。)、LiN(C_mF_{2m+1}SO₂)_(C_nF_{2n+1}SO₂) (式中、mは1、2、3、または4であり、nは1、2、3、または4である。)、またはLiC(C₁F_{2l+1}SO₂)_{(C_mF_{2m+1}SO₂)_(C_nF_{2n+1}SO₂)}
- 15 (式中、lは1、2、3、または4であり、mは1、2、3、または4であり、nは1、2、3、または4である。) を含有していることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。
3. 前記非水電解質が、溶質として、LiXF_p (式中、XはP、As、Sb、Al、B、Bi、Ga、またはInであり、XがP、As、またはSbのときpは6であり、XがAl、B、Bi、Ga、またはInのときpは4である。) と、LiN(C_mF_{2m+1}SO₂)_(C_nF_{2n+1}SO₂) (式中、mは1、2、3、または4であり、nは1、2、3、または4である。)、またはLiC(C₁F_{2l+1}SO₂)_{(C_mF_{2m+1}SO₂)_(C_nF_{2n+1}SO₂)}
- 25 (式中、lは1、2、3、または4であり、mは1、2、3、または4であり、nは1、2、3、または4である。) を含有していることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

4. 前記非水電解質が、溶質として、LiPF₆とLiN(C₂F₅SO₂)₂を含有していることを特徴とする請求項3に記載のリチウム二次電池。
5. 前記非水電解質の溶質のモル比が、LiPF₆: LiN(C₂F₅SO₂)₂=5:95~95:5であることを特徴とする請求項4に記載のリチウム二次電池。
6. 前記非水電解質が、溶媒として、酸素、硫黄、及び窒素のうちの少なくとも1つを含む5員または6員の複素環化合物を含有していることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。
- 10 7. 前記複素環化合物がビニレンカーボネートであることを特徴とする請求項6に記載のリチウム二次電池。
8. 前記複素環化合物を、前記非水電解質に対して0.01~3.0mol/dm³含有していることを特徴とする請求項6または7に記載のリチウム二次電池。

図 1



1/1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M 10/40Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jistuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 573266, A1 (KABUSIKI KAISYA TOSHIBA), 08 December, 1993 (08.12.93),	1,2
Y	Claim 11; page 34, line 35 to page 43, line 5 & JP, 6-275321, A Claim 1; Par. Nos. [0063]-[0097]	3-8
Y	EP, 886334, A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 23 December, 1998 (23.12.98), abstract; Claims 1-9; page 3, line 8 to page 9, line 48 & JP, 10-189045, A abstract; Claims 1-4,6; Par. Nos. [0011]-[0059]	3-7
Y	JP, 11-283667, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 15 October, 1999 (15.10.99) (Family: none) Claims 1, 3; Par. Nos. [0014]-[0036]	6-8
Y	JP, 9-312171, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 02 December, 1997 (02.12.97) (Family: none) Claims 1 to 3; Par. Nos. [0019], [0034]-[0037]	6-8
Y	JP, 11-111332, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 23 April, 1999 (23.04.99) (Family: none)	6,8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
19 January, 2001 (19.01.01)Date of mailing of the international search report
30 January, 2001 (30.01.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07650

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claims 1 to 3; Par. Nos. [0007], [0020] - [0044]	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. c17 H01M 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. c17 H01M 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2001
 日本国登録実用新案公報 1994-2001
 日本国実用新案登録公報 1996-2001

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	E P, 573266, A1 (KABUSIKI KAISYA TOSHIBA) 8. 12月. 1993 (08. 12. 93)	1, 2
Y	請求項11；第34頁第35行—第43頁第5行 & J P, 6-275321, A 請求項1；【0063】—【0097】	3-8
Y	E P, 886334, A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.) 23. 12月. 1998 (23. 12. 98), 要約；請求項1—9；第3頁第8行—第9頁第48行 & J P, 10-189045, A	3-7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 01. 01

国際調査報告の発送日

30.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉水 純子

4 X 7738

印

電話番号 03-3581-1101 内線 6414

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	要約；請求項1-4, 6 ; 【0011】-【0059】 JP, 11-283667, A (三洋電機株式会社) 15. 10月. 1999 (15. 10. 99), ファミリーなし 請求項1, 3 ; 【0014】-【0036】	6-8
Y	JP, 9-312171, A (三洋電機株式会社) 2. 12月. 1997 (02. 12. 97), ファミリーなし 請求項1-3 ; 【0019】; 【0034】-【0037】	6-8
Y	JP, 11-111332, A (三洋電機株式会社) 23. 4月. 1999 (23. 04. 99), ファミリーなし 請求項1-3 ; 【0007】; 【0020】-【0044】	6, 8