

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5910066号
(P5910066)

(45) 発行日 平成28年4月27日(2016.4.27)

(24) 登録日 平成28年4月8日 (2016. 4. 8)

(51) Int. Cl.

1

HO 1M 10/052 (2010.01)

HO 1 M 10/052

HO 1M 19/0565 (2010-01)

HO 1 M 10/0565

請求項の数 8 (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願2011-280185 (P2011-280185)
(22) 出願日 平成23年12月21日 (2011.12.21)
(65) 公開番号 特開2013-131394 (P2013-131394A)
(43) 公開日 平成25年7月4日 (2013.7.4)
審査請求日 平成26年12月2日 (2014.12.2)

前置審查

(73) 特許権者 000002185
ソニー株式会社
東京都港区港南1丁目7番1号

(74) 代理人 110001357
特許業務法人つばさ国際特許事務所

(72) 発明者 井原 将之
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地
の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社
内

(72) 発明者 窪田 忠彦
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地
の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社
内

審查官 神野 将志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウムイオン二次電池、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極および負極と共にゲル状の電解質を備え、

前記ゲル状の電解質は、電解液および高分子化合物を含み、

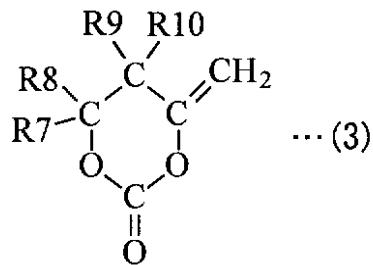
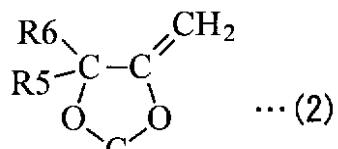
前記電解液は、下記の式(2)および式(3)のそれぞれで表される不飽和環状炭酸工ステルのうちの少なくとも一方を含み、

前記電解液中における前記不飽和環状炭酸エステルの含有量は、0.01重量%～10重量%である、

リチウムイオン二次電池。

【化 2】

10



(R5～R10は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R5お

20

より R 6 は互いに結合されていてもよいし、R 7 ~ R 10 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。ただし、ハロゲン基はフッ素基、塩素基、臭素基またはヨウ素基である。)

【請求項 2】

前記 1 値の炭化水素基、1 値のハロゲン化炭化水素基、1 値の酸素含有炭化水素基または 1 値のハロゲン化酸素含有炭化水素基は炭素数 = 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 = 6 ~ 18 のアリール基、炭素数 = 3 ~ 18 のシクロアルキル基、炭素数 = 1 ~ 12 のアルコキシ基、それらのうちの 2 つ以上が結合された基、またそれらの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換された基である、

10

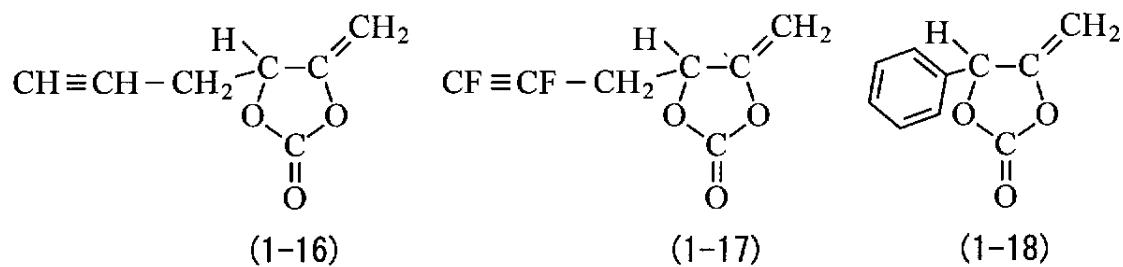
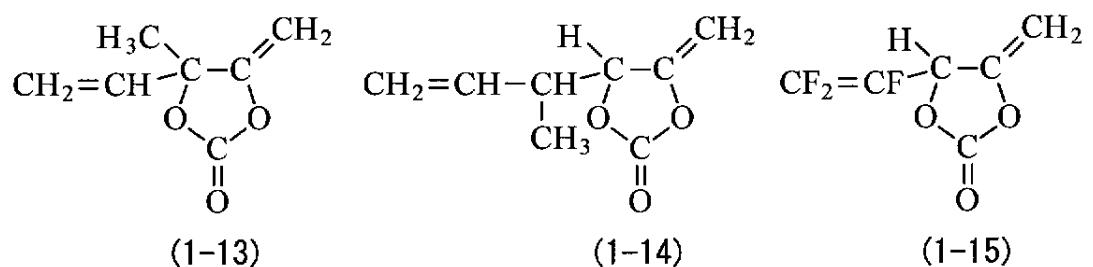
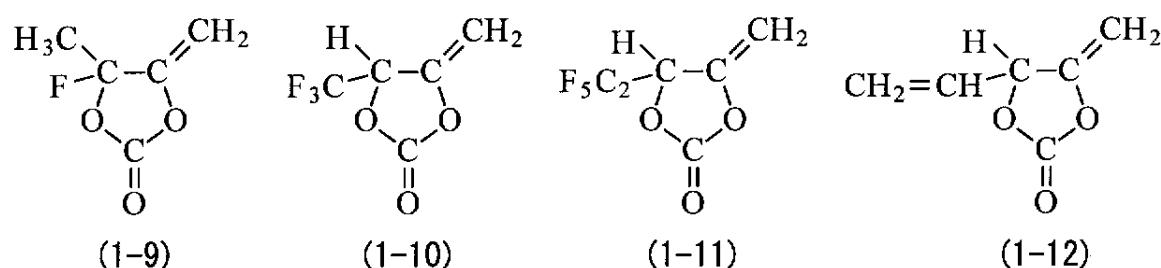
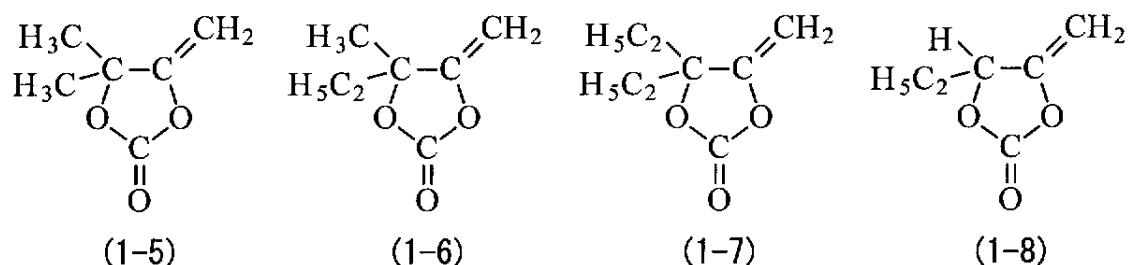
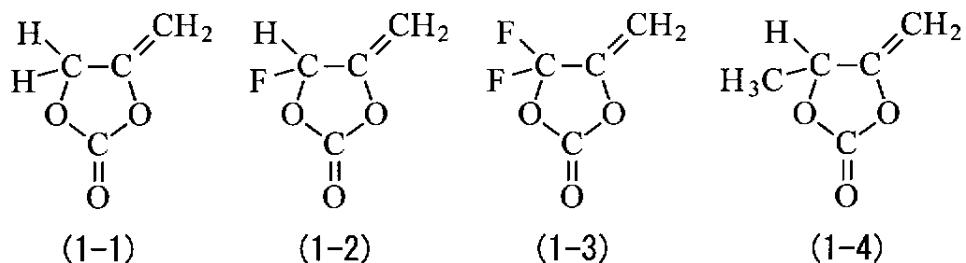
請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

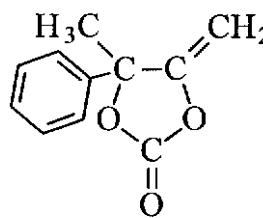
前記不飽和環状炭酸エステルは下記の式 (1 - 1) ~ 式 (1 - 56) で表される、

請求項 1 または請求項 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

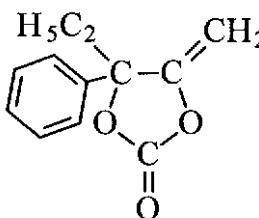
【化3】



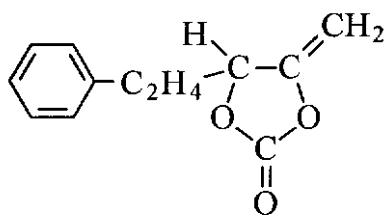
【化4】



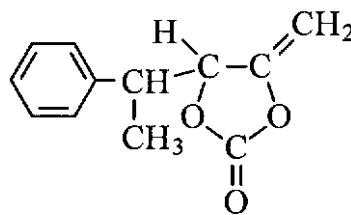
(1-19)



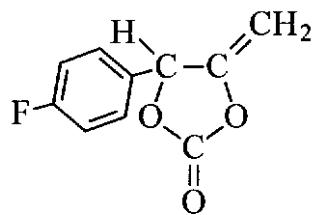
(1-20)



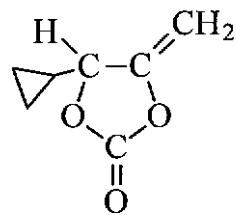
(1-21)



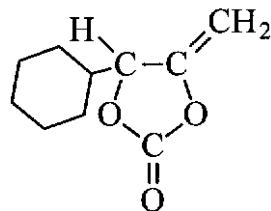
(1-22)



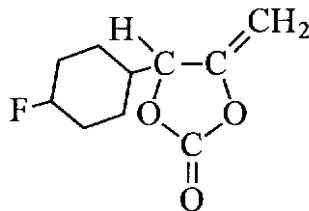
(1-23)



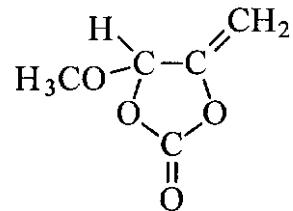
(1-24)



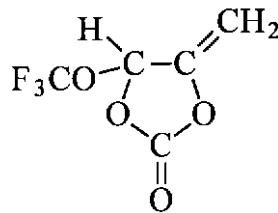
(1-25)



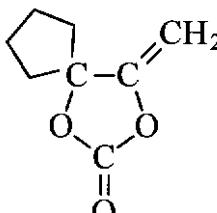
(1-26)



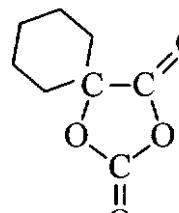
(1-27)



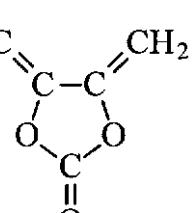
(1-28)



(1-29)



(1-30)



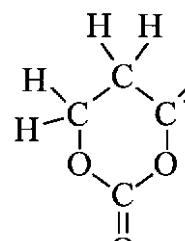
(1-31)

10

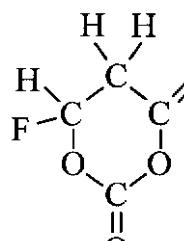
20

30

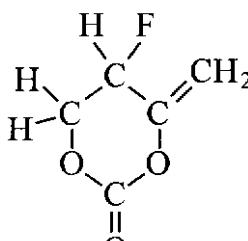
【化5】



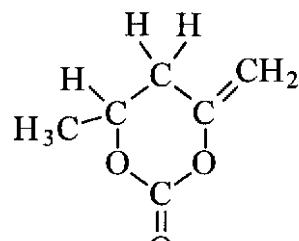
(1-32)



(1-33)

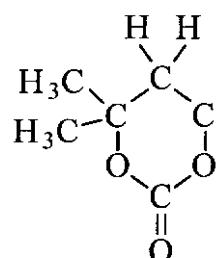


(1-34)

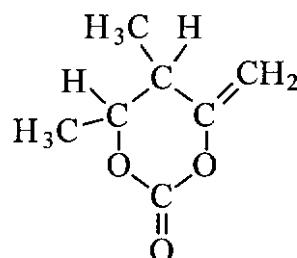


(1-35)

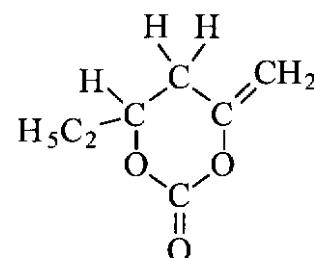
10



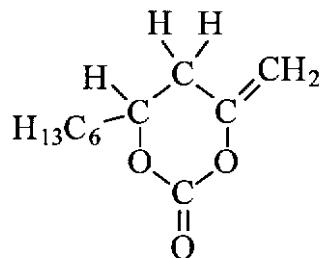
(1-36)



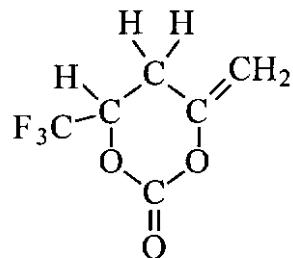
(1-37)



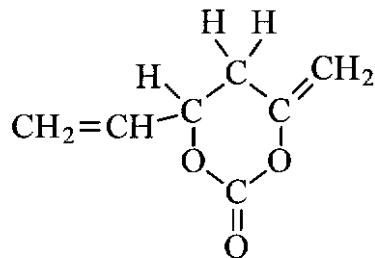
(1-38)



(1-39)

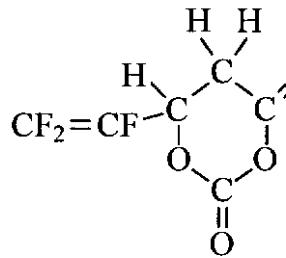


(1-40)

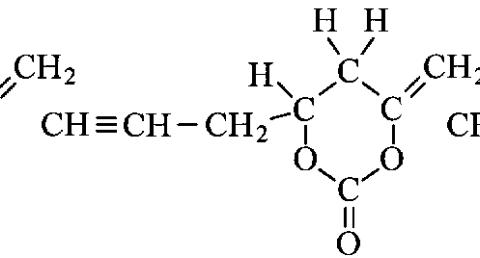


(1-41)

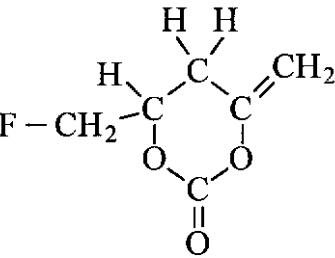
20



(1-42)



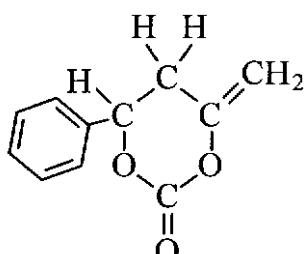
(1-43)



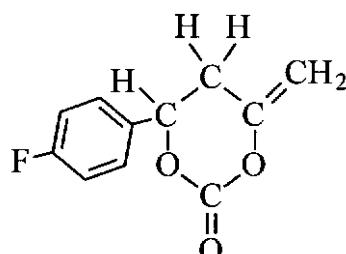
(1-44)

30

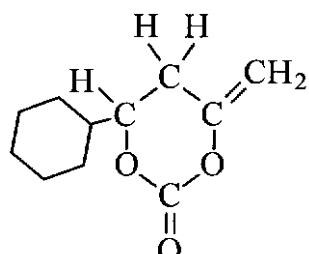
【化6】



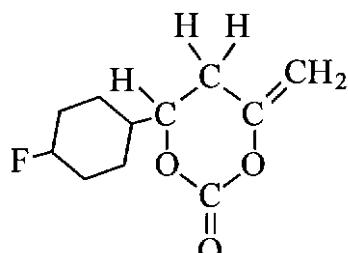
(1-45)



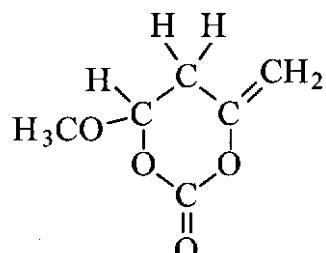
(1-46)



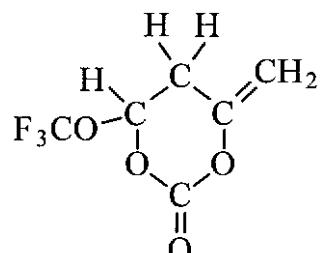
(1-47)



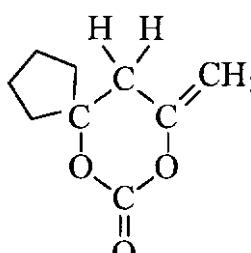
(1-48)



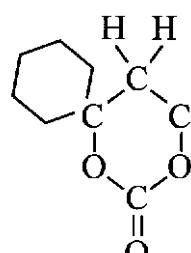
(1-49)



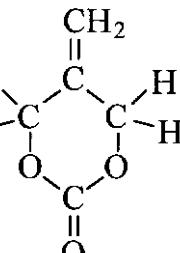
(1-50)



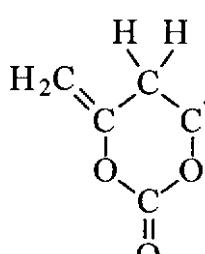
(1-51)



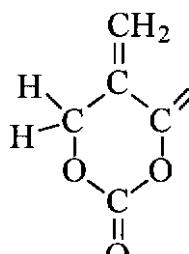
(1-52)



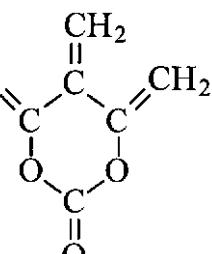
(1-53)



(1-54)



(1-55)



(1-56)

【請求項4】

リチウムイオン二次電池と、

そのリチウムイオン二次電池の使用状態を制御する制御部と、

その制御部の指示に応じて前記リチウムイオン二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部と

を備え、

前記リチウムイオン二次電池は、正極および負極と共にゲル状の電解質を備え、

前記ゲル状の電解質は、電解液および高分子化合物を含み、

前記電解液は、下記の式(2)および式(3)のそれぞれで表される不飽和環状炭酸エステルのうちの少なくとも一方を含み、

前記電解液中における前記不飽和環状炭酸エステルの含有量は、0.01重量%～10重量%である、

電池パック。

10

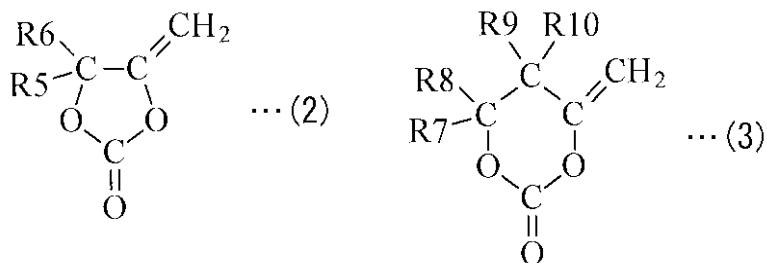
20

30

40

50

【化 1 2】



(R 5 ~ R 10 は水素基、ハロゲン基、1 値の炭化水素基、1 値のハロゲン化炭化水素基、1 値の酸素含有炭化水素基または1 値のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R 5 および R 6 は互いに結合されていてもよいし、R 7 ~ R 10 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。ただし、ハロゲン基はフッ素基、塩素基、臭素基またはヨウ素基である。)

【請求項 5】

リチウムイオン二次電池と、

そのリチウムイオン二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、

その駆動力に応じて駆動する駆動部と、

前記リテ

を備え、

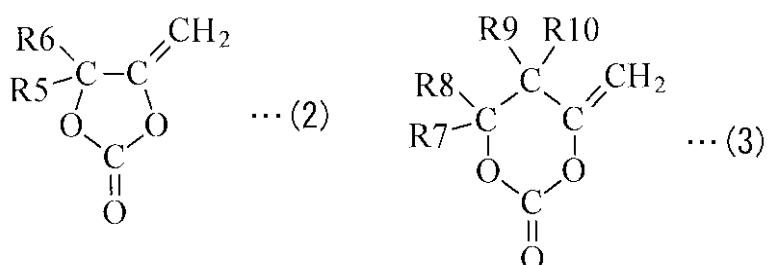
前記リチウムイオン二次電池は、正極および負極と共にゲル状の導電性樹脂を充てんして充電する。

前記ケル状の電解質は、電解液および高分子化合物を含み、
前記電解液は、下記の式(2)および式(3)のそれぞれで表される不飽和環状炭酸工
フタリのうちの少なくとも一方を含み、

前記電解液中における前記不飽和環状炭酸エステルの含有量は、0.01重量%～1.0重量%である。

電動車輛

電動車 -



(R 5 ~ R 10 は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R 5 および R 6 は互いに結合されていてもよいし、R 7 ~ R 10 のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。ただし、ハロゲン基はフッ素基、塩素基、臭素基またはヨウ素基である。)

【請求項 6】

リチウムイオン二次電池と、

そのリチウムイオン二次電池から電力を供給される 1 または 2 以上の電気機器と、

前記リチウムイオン二次電池からの前記電気機器に対する電力供給を制御する制御部とを備え、

前記リチウムイオン二次電池は、正極および負極と共にゲル状の電解質を備え、

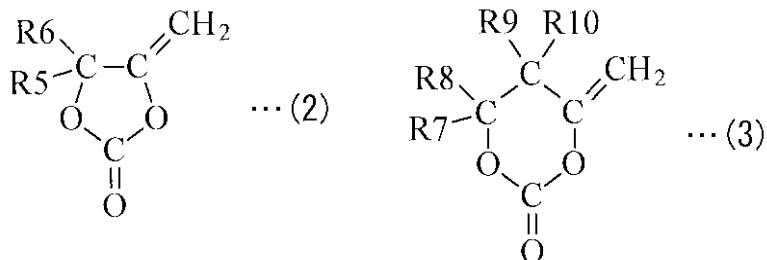
前記ゲル状の電解質は、電解液および高分子化合物を含み、

前記電解液は、下記の式(2)および式(3)のそれぞれで表される不飽和環状炭酸工ステルのうちの少なくとも一方を含み、

前記電解液中における前記不飽和環状炭酸エステルの含有量は、0.01重量%～10重量%である。

電力貯蔵システム。

【化14】



(R5～R10は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R5およびR6は互いに結合されていてもよいし、R7～R10のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。ただし、ハロゲン基はフッ素基、塩素基、臭素基またはヨウ素基である。)

【請求項7】

リチウムイオン二次電池と、

そのリチウムイオン二次電池から電力を供給される可動部と
を備え、

前記リチウムイオン次電池は、正極および負極と共にゲル状の電解質を備え、

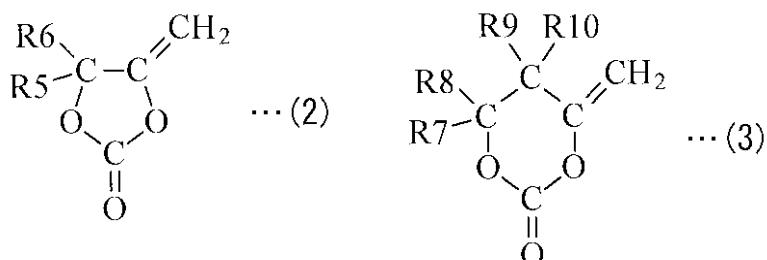
前記ゲル状の電解質は、電解液および高分子化合物を含み、

前記電解液は、下記の式(2)および式(3)のそれぞれで表される不飽和環状炭酸エステルのうちの少なくとも一方を含み、

前記電解液中における前記不飽和環状炭酸エステルの含有量は、0.01重量%～10重量%である、

電動工具。

【化15】



(R5～R10は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R5およびR6は互いに結合されていてもよいし、R7～R10のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。ただし、ハロゲン基はフッ素基、塩素基、臭素基またはヨウ素基である。)

【請求項8】

リチウムイオン二次電池を電力供給源として備え、

前記リチウムイオン二次電池は、正極および負極と共にゲル状の電解質を備え、

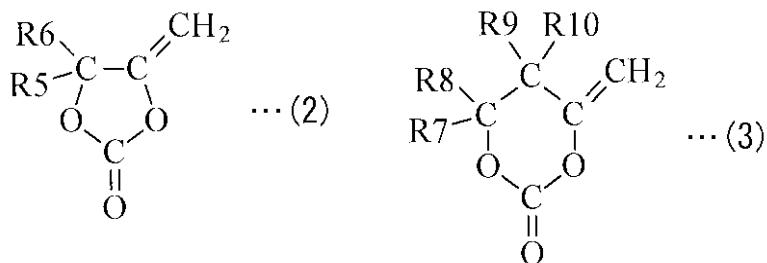
前記ゲル状の電解質は、電解液および高分子化合物を含み、

前記電解液は、下記の式(2)および式(3)のそれぞれで表される不飽和環状炭酸エステルのうちの少なくとも一方を含み、

前記電解液中における前記不飽和環状炭酸エステルの含有量は、0.01重量%～10重量%である、

電子機器。

【化 1 6】



10

(R 5 ~ R 10 は水素基、ハロゲン基、1 値の炭化水素基、1 値のハロゲン化炭化水素基、1 値の酸素含有炭化水素基または1 値のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R 5 および R 6 は互いに結合されていてもよいし、R 7 ~ R 10 のうちの任意の2 つ以上は互いに結合されていてもよい。ただし、ハロゲン基はフッ素基、塩素基、臭素基またはヨウ素基である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0 0 0 1]

本技術は、ゲル状の電解質を備えたリチウムイオン二次電池、ならびにそのリチウムイオン二次電池を用いた電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器に関する。

30

【背景技术】

[0 0 0 2]

近年、携帯電話機または携帯情報端末機器（PDA）などの多様な電子機器が広く普及しており、その電子機器のさらなる小型化、軽量化および長寿命化が要望されている。これに伴い、電源として、電池、特に小型かつ軽量で高エネルギー密度を得ることが可能な二次電池の開発が進められている。この二次電池は、最近では、電子機器などに着脱可能に搭載される電池パック、電気自動車などの電動車両、家庭用電力サーバなどの電力貯蔵システム、または電動ドリルなどの電動工具に代表される多様な他の用途への適用も検討されている。

30

〔 0 0 0 3 〕

二次電池としては、さまざまな充放電原理を利用して電池容量を得るものが提案されており、中でも、電極反応物質の吸蔵放出を利用する二次電池が有望視されている。鉛電池およびニッケルカドミウム電池などよりも高いエネルギー密度が得られるからである。

〔 0 0 0 4 〕

二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えており、その電解液は、溶媒および電解質塩を含んでいる。充放電反応の媒介として機能する電解液は、二次電池の性能に大きな影響を及ぼすことから、その電解液の組成に関しては、さまざまな検討がなされている。具体的には、高電圧充電時の電池劣化または電池内部の圧力上昇による爆発危険性などを抑制するために、電解液の添加剤として、1または2以上の炭素間不飽和結合を有する環状炭酸エステルを用いている（例えば、特許文献1～6参照。）。この種の環状炭酸エステルは、電解液を用いる電池系（液体電池）に限らず、電解液を用いない電池系（固体電池）にも用いられている（例えば、特許文献7参照。）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

[0 0 0 5]

【特許文献1】特開2006-114388号公報

【特許文献2】特開2001-135351号公報

【特許文献 3】特開平 11-191319 号公報

【特許文献4】特表2004-523073号公報

50

【特許文献 5】特開 2000-058122 号公報

【特許文献 6】特開 2008-010414 号公報

【特許文献 7】特開 2003-017121 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年、二次電池が適用される電子機器などは益々高性能化および多機能化しているため、電池特性に関してさらなる改善が求められている。

【0007】

本技術はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、優れた電池特性を得ることが可能なりチウムイオン二次電池、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

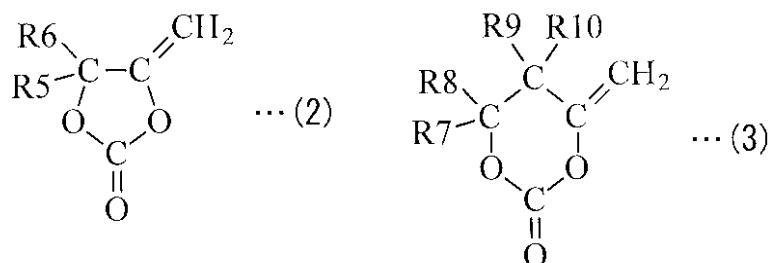
【0008】

本技術のリチウムイオン二次電池は、正極および負極と共にゲル状の電解質を備え、そのゲル状の電解質が電解液および高分子化合物を含み、その電解液が下記の式(2)および式(3)のそれぞれで表される不飽和環状炭酸エステルのうちの少なくとも一方を含み、電解液中における不飽和環状炭酸エステルの含有量が0.01重量%～10重量%である、ものである。また、本技術の電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具または電子機器は、リチウムイオン二次電池を備え、そのリチウムイオン二次電池が上記した本技術のリチウムイオン二次電池と同様の構成を有するものである。

20

【0009】

【化27】



(R5～R10は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R5およびR6は互いに結合されていてもよいし、R7～R10のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。ただし、ハロゲン基はフッ素基、塩素基、臭素基またはヨウ素基である。)

【発明の効果】

【0010】

本技術のリチウムイオン二次電池によれば、電解液および高分子化合物を含むゲル状の電解質を備え、その電解液が上記した不飽和環状炭酸エステルを含んでいると共に、電解液中における不飽和環状炭酸エステルの含有量が0.01重量%～10重量%であるので、優れた電池特性を得ることができる。また、本技術のリチウムイオン二次電池を備えた電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器でも同様の効果を得ることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本技術の一実施形態の二次電池の構成を表す斜視図である。

【図2】図1に示した巻回電極体のII-II線に沿った断面図である。

50

【図3】二次電池の適用例（電池パック）の構成を表すブロック図である。

【図4】二次電池の適用例（電動車両）の構成を表すブロック図である。

【図5】二次電池の適用例（電力貯蔵システム）の構成を表すブロック図である。

【図6】二次電池の適用例（電動工具）の構成を表すブロック図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本技術の実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

- 1. 二次電池
- 2. 二次電池の用途
 - 2 - 1. 電池パック
 - 2 - 2. 電動車両
 - 2 - 3. 電力貯蔵システム
 - 2 - 4. 電動工具

【0013】

<1. 二次電池>

まず、本技術の一実施形態の二次電池について説明する。

【0014】

図1は、二次電池の分解斜視構成を表しており、図2は、図1に示した巻回電極体30のI I - I I線に沿った断面を拡大している。

【0015】

【二次電池の全体構成】

ここで説明する二次電池は、電極反応物質であるLi（リチウムイオン）の吸蔵放出により負極34の容量が得られるリチウムイオン二次電池である。

【0016】

この二次電池は、いわゆるラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池であり、フィルム状の外装部材40の内部に巻回電極体30が収納されている。この巻回電極体30は、セパレータ35および電解質層36を介して正極33と負極34とが積層されてから巻回されたものである。正極33には正極リード31が取り付けられていると共に、負極34には負極リード32が取り付けられている。この巻回電極体30の最外周部は、保護テープ37により保護されている。

【0017】

正極リード31および負極リード32は、例えば、外装部材40の内部から外部に向かって同一方向に導出されている。正極リード31は、例えば、Alなどの導電性材料により形成されていると共に、負極リード32は、例えば、Cu、Niまたはステンレスなどの導電性材料により形成されている。この導電性材料は、例えば、薄板状または網目状になっている。

【0018】

外装部材40は、例えば、融着層、金属層および表面保護層がこの順に積層されたラミネートフィルムである。このラミネートフィルムでは、例えば、融着層が巻回電極体30と対向するように、2枚のフィルムの融着層における外周縁部同士が融着、または接着剤などにより貼り合わされている。融着層は、例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレンなどのフィルムである。金属層は、例えば、Al箔などである。表面保護層は、例えば、ナイロンまたはポリエチレンテレフタレートなどのフィルムである。

【0019】

中でも、外装部材40としては、ポリエチレンフィルム、Al箔およびナイロンフィルムがこの順に積層されたアルミラミネートフィルムが好ましい。ただし、外装部材40は、他の積層構造を有するラミネートフィルムでもよいし、ポリプロピレンなどの高分子フィルム、または金属フィルムでもよい。

10

20

30

40

50

【0020】

外装部材40と正極リード31および負極リード32との間には、外気の侵入を防止するため密着フィルム41が挿入されている。この密着フィルム41は、正極リード31および負極リード32に対して密着性を有する材料により形成されている。この密着性の材料は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンまたは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂である。

【0021】

[正極]

正極33は、例えば、正極集電体33Aの片面または両面に正極活物質層33Bを有している。正極集電体33Aは、例えば、Al、Niまたはステンレスなどの導電性材料により形成されている。

10

【0022】

正極活物質層33Bは、正極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出可能である正極材料のいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、必要に応じて正極結着剤または正極導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。

【0023】

正極材料は、リチウム含有化合物であることが好ましい。高いエネルギー密度が得られるからである。このリチウム含有化合物は、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物またはリチウム遷移金属リン酸化合物などである。リチウム遷移金属複合酸化物は、Liと1または2以上の遷移金属元素とを構成元素として含む酸化物であり、リチウム遷移金属リン酸化合物は、Liと1または2以上の遷移金属元素とを構成元素として含む化合物である。中でも、遷移金属元素は、Co、Ni、MnまたはFeなどのいずれか1種類または2種類以上であることが好ましい。より高い電圧が得られるからである。その化学式は、例えば、 $Li_xM_1O_2$ または $Li_yM_2PO_4$ で表される。式中、M1およびM2は、1種類以上の遷移金属元素である。xおよびyの値は、充放電状態に応じて異なるが、通常、0.05 < x < 1.10、0.05 < y < 1.10である。

20

【0024】

リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、または下記の式(20)で表されるリチウムニッケル系複合酸化物などである。リチウム遷移金属リン酸化合物は、例えば、 $LiFePO_4$ または $LiFe_{1-u}Mn_uPO_4$ ($u < 1$)などである。高い電池容量が得られると共に、優れたサイクル特性も得られるからである。ただし、上記以外のリチウム遷移金属複合酸化物またはリチウム遷移金属リン酸化合物でもよい。

30

【0025】

$LiNi_{1-z}M_zO_2 \dots (20)$
(MはCo、Mn、Fe、Al、V、Sn、Mg、Ti、Sr、Ca、Zr、Mo、Tc、Ru、Ta、W、Re、Yb、Cu、Zn、Ba、B、Cr、Si、Ga、P、SbおよびNbのうちの少なくとも1種であり、zは $0.005 < z < 0.5$ を満たす。)

【0026】

この他、正極材料は、例えば、酸化物、二硫化物、カルコゲン化物または導電性高分子などでもよい。酸化物は、例えば、酸化チタン、酸化バナジウムまたは二酸化マンガンなどである。二硫化物は、例えば、二硫化チタンまたは硫化モリブデンなどである。カルコゲン化物は、例えば、セレン化ニオブなどである。導電性高分子は、例えば、硫黄、ポリアニリンまたはポリチオフェンなどである。ただし、正極材料は、リチウムイオンを吸蔵放出可能であれば、上記した一連の材料以外の材料でもよい。

40

【0027】

正極結着剤は、例えば、合成ゴムまたは高分子材料などのいずれか1種類または2種類以上である。合成ゴムは、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムまたはエチレンプロピレンジエンなどである。高分子材料は、例えば、ポリフッ化ビニリデンまたはポリイミドなどである。

50

【0028】

正極導電剤は、例えば、炭素材料などのいずれか1種類または2種類以上である。この炭素材料は、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックまたはケチエンブラックなどである。なお、正極導電剤は、導電性を有する材料であれば、金属材料または導電性高分子などでもよい。

【0029】

[負極]

負極34は、例えば、負極集電体34Aの片面または両面に負極活物質層34Bを有している。

【0030】

負極集電体34Aは、例えば、Cu、Niまたはステンレスなどの導電性材料により形成されている。この負極集電体34Aの表面は、粗面化されていることが好ましい。いわゆるアンカー効果により、負極集電体34Aに対する負極活物質層34Bの密着性が向上するからである。この場合には、少なくとも負極活物質層34Bと対向する領域で負極集電体34Aの表面が粗面化されていればよい。粗面化の方法は、例えば、電解処理により微粒子を形成する方法などである。この電解処理とは、電解槽中で電解法により負極集電体34Aの表面に微粒子を形成して凹凸を設ける方法である。電解法により作製された銅箔は、一般的に、電解銅箔と呼ばれている。

【0031】

負極活物質層34Bは、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出可能である負極材料のいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、必要に応じて負極結着剤または負極導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。負極結着剤および負極導電剤に関する詳細は、例えば、正極結着剤および正極導電剤と同様である。充放電時の意図しないリチウム金属の析出を防止するために、負極材料の充電可能な容量は正極33の放電容量よりも大きいことが好ましい。

【0032】

負極材料は、例えば、炭素材料である。リチウムイオンの吸蔵放出時における結晶構造の変化が非常に少ないため、高いエネルギー密度および優れたサイクル特性が得られるからである。また、負極導電剤としても機能するからである。この炭素材料は、例えば、易黒鉛化性炭素、(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化性炭素、または(002)面の面間隔が0.34nm以下の黒鉛などである。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素纖維、有機高分子化合物焼成体、活性炭またはカーボンブラック類などである。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスまたは石油コークスなどが含まれる。有機高分子化合物焼成体は、フェノール樹脂またはフラン樹脂などの高分子化合物が適当な温度で焼成(炭素化)されたものである。この他、炭素材料は、約1000以下で熱処理された低結晶性炭素または非晶質炭素でもよい。なお、炭素材料の形状は、纖維状、球状、粒状または鱗片状のいずれでもよい。

【0033】

また、負極材料は、例えば、金属元素または半金属元素のいずれか1種類または2種類を構成元素として含む材料(金属系材料)である。高いエネルギー密度が得られるからである。この金属系材料は、単体、合金または化合物でもよいし、それらの2種類以上でもよいし、それらの1種類または2種類以上の相を少なくとも一部に有するものでもよい。なお、合金には、2種類以上の金属元素からなる材料に加えて、1種類以上の金属元素と1種類以上の半金属元素とを含む材料も含まれる。また、合金は、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には、固溶体、共晶(共融混合物)、金属間化合物、またはそれらの2種類以上の共存物などがある。

【0034】

上記した金属元素または半金属元素は、例えば、Liと合金を形成可能である金属元素または半金属元素のいずれか1種類または2種類以上であり、具体的には、Mg、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、Y、

10

20

30

40

50

PdまたはPtなどである。中でも、SiおよびSnのうちの少なくとも一方が好ましい。リチウムイオンを吸蔵放出する能力が優れているため、高いエネルギー密度が得られるからである。

【0035】

SiおよびSnのうちの少なくとも一方を含む材料は、SiまたはSnの単体、合金または化合物でもよいし、それらの2種類以上でもよいし、それらの1種類または2種類以上の相を少なくとも一部に有するものでもよい。なお、単体とは、あくまで一般的な意味合いでの単体（微量の不純物を含んでいてもよい）であり、必ずしも純度100%を意味しているわけではない。

【0036】

Siの合金は、例えば、Si以外の構成元素としてSn、Ni、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、In、Ag、Ti、Ge、Bi、SbまたはCrなどのいずれか1種類または2種類以上の元素を含む材料である。Siの化合物は、例えば、Si以外の構成元素としてCまたはOなどのいずれか1種類または2種類以上を含む材料である。なお、Siの化合物は、例えば、Si以外の構成元素として、Siの合金に関して説明した元素のいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

10

【0037】

Siの合金または化合物は、例えば、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VSi_2 、 WSi_2 、 $ZnSi_2$ 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 SiO_v ($0 < v < 2$)、または $LiSiO$ などである。なお、 SiO_v におけるvは、 $0.2 < v < 1.4$ でもよい。

20

【0038】

Snの合金は、例えば、Sn以外の構成元素としてSi、Ni、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、In、Ag、Ti、Ge、Bi、SbまたはCrなどの元素のいずれか1種類または2種類以上を含む材料である。Snの化合物は、例えば、CまたはOなどのいずれか1種類または2種類以上の構成元素として含む材料である。なお、Snの化合物は、例えば、Sn以外の構成元素として、Snの合金に関して説明した元素のいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。Snの合金または化合物は、例えば、 SnO_w ($0 < w < 2$)、 $SnSiO_3$ 、 $LiSnO$ または Mg_2Sn などである。

30

【0039】

また、Snを含む材料は、例えば、Snを第1構成元素とし、それに加えて第2および第3構成元素を含む材料であることが好ましい。第2構成元素は、例えば、Co、Fe、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Ce、Hf、Ta、W、BiまたはSiなどのいずれか1種類または2種類以上である。第3構成元素は、例えば、B、C、AlおよびPなどのいずれか1種類または2種類以上である。第2および第3構成元素を含むことで、高い電池容量および優れたサイクル特性などが得られるからである。

【0040】

中でも、Sn、CoおよびCを構成元素として含む材料（SnCoC含有材料）が好ましい。SnCoC含有材料の組成としては、例えば、Cの含有量が9.9質量%～29.7質量%であり、SnおよびCoの含有量の割合（Co / (Sn + Co)）が20質量%～70質量%である。このような組成範囲で高いエネルギー密度が得られるからである。

40

【0041】

このSnCoC含有材料は、Sn、CoおよびCを含む相を有しており、その相は、低結晶性または非晶質であることが好ましい。この相は、Liと反応可能な反応相であり、その反応相の存在により優れた特性が得られる。この相のX線回折により得られる回折ピークの半値幅は、特定X線としてCuK α 線を用いると共に挿引速度を1°/minとした場合、回折角2θで1°以上であることが好ましい。リチウムイオンがより円滑に吸蔵放出されると共に、電解液との反応性が低減するからである。なお、SnCoC含有材料

50

は、低結晶性または非晶質の相に加えて、各構成元素の単体または一部を含む相を含んでいる場合もある。

【0042】

X線回折により得られた回折ピークがLiと反応可能な反応相に対応するものであるか否かは、Liとの電気化学的反応の前後におけるX線回折チャートを比較すれば容易に判断できる。例えば、Liとの電気化学的反応の前後で回折ピークの位置が変化すれば、Liと反応可能な反応相に対応するものである。この場合には、例えば、低結晶性または非晶質の反応相の回折ピークが $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の間に見られる。このような反応相は、例えば、上記した各構成元素を有しており、主に、Cの存在に起因して低結晶化または非晶質化しているものと考えられる。

10

【0043】

SnCoC含有材料では、構成元素である炭素の少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合していることが好ましい。Snなどの凝集または結晶化が抑制されるからである。元素の結合状態については、例えば、X線光電子分光法(XPS)で確認できる。市販の装置では、例えば、軟X線としてAl-K α 線またはMg-K α 線などが用いられる。Cの少なくとも一部が金属元素または半金属元素などと結合している場合には、Cの1s軌道(C1s)の合成波のピークは284.5eVよりも低い領域に現れる。なお、Au原子の4f軌道(Au4f)のピークが84.0eVに得られるようにエネルギー較正されているものとする。この際、通常、物質表面には表面汚染炭素が存在しているため、表面汚染炭素のC1sのピークを284.8eVとし、それをエネルギー基準とする。XPS測定では、C1sのピークの波形が表面汚染炭素のピークとSnCoC含有材料中の炭素のピークとを含んだ形で得られるため、例えば、市販のソフトウェアを用いて解析して、両者のピークを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準(284.8eV)とする。

20

【0044】

なお、SnCoC含有材料は、構成元素がSn、CoおよびCだけからなる材料(SnCoC)に限られない。すなわち、SnCoC含有材料は、例えば、必要に応じて、さらにSi、Fe、Ni、Cr、In、Nb、Ge、Ti、Mo、Al、P、GaまたはBiなどのいずれか1種類または2種類以上を構成元素として含んでいてもよい。

30

【0045】

このSnCoC含有材料の他、Sn、Co、FeおよびCを構成元素として含む材料(SnCoFeC含有材料)も好ましい。このSnCoFeC含有材料の組成は、任意に設定可能である。例えば、Feの含有量を少なめに設定する場合の組成は、以下の通りである。Cの含有量は9.9質量%～29.7質量%、Feの含有量は0.3質量%～5.9質量%、SnおよびCoの含有量の割合(Co/(Sn+Co))は30質量%～70質量%である。また、例えば、Feの含有量を多めに設定する場合の組成は、以下の通りである。Cの含有量は11.9質量%～29.7質量%、Sn、CoおよびFeの含有量の割合((Co+Fe)/(Sn+Co+Fe))は26.4質量%～48.5質量%、CoおよびFeの含有量の割合(Co/(Co+Fe))は9.9質量%～79.5質量%である。このような組成範囲で高いエネルギー密度が得られるからである。このSnCoFeC含有材料の物性(半値幅など)は、上記したSnCoC含有材料と同様である。

40

【0046】

この他、負極材料は、例えば、金属酸化物または高分子化合物などでもよい。金属酸化物は、例えば、酸化鉄、酸化ルテニウムまたは酸化モリブデンなどである。高分子化合物は、例えば、ポリアセチレン、ポリアニリンまたはポリピロールなどである。

【0047】

負極活物質層34Bは、例えば、塗布法、気相法、液相法、溶射法または焼成法(焼結法)、あるいはそれらの2種類以上の方法により形成されている。塗布法とは、例えば、粒子(粉末)状の負極活物質を負極結着剤などと混合したのち、有機溶剤などの溶媒に分散させてから塗布する方法である。気相法は、例えば、物理堆積法または化学堆積法など

50

である。具体的には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱化学気相成長、化学気相成長(CVD)法またはプラズマ化学気相成長法などである。液相法は、例えば、電解鍍金法または無電解鍍金法などである。溶射法とは、溶融状態または半溶融状態の負極活物質を噴き付ける方法である。焼成法とは、例えば、塗布法により塗布したのち、負極結着剤などの融点よりも高い温度で熱処理する方法である。焼成法としては、公知の手法を用いることができる。一例としては、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法またはホットプレス焼成法などが挙げられる。

【0048】

この二次電池では、上記したように、充電途中で負極34にリチウム金属が意図せずに析出することを防止するために、リチウムイオンを吸収放出可能である負極材料の電気化学当量が正極の電気化学当量よりも大きくなっている。また、完全充電時の開回路電圧(すなわち電池電圧)が4.25V以上であると、4.20Vである場合と比較して、同じ正極活物質でも単位質量当たりのリチウムイオンの放出量が多くなるため、それに応じて正極活物質と負極活物質との量が調整されている。これにより、高いエネルギー密度が得られるようになっている。

【0049】

[セパレータ]

セパレータ35は、正極33と負極34とを隔離して、両極の接触に起因する電流の短絡を防止しながらリチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ35は、例えば、合成樹脂またはセラミックなどの多孔質膜であり、2種類以上の多孔質膜が積層された積層膜でもよい。合成樹脂は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンまたはポリエチレンなどである。

【0050】

特に、セパレータ35は、例えば、上記した多孔質膜(基材層)と、その基材層の片面または両面に設けられた高分子化合物層とを含んでいてもよい。正極33および負極34に対するセパレータ35の密着性が向上するため、巻回体である巻回電極体30の歪みが抑制されるからである。これにより、電解液の分解反応が抑制されると共に、基材層に含浸された電解液の漏液も抑制されるため、充放電を繰り返しても抵抗が上昇しにくくなると共に電池膨れが抑制される。

【0051】

高分子化合物層は、例えば、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料を含んでいる。物理的強度に優れていると共に、電気化学的に安定だからである。ただし、高分子材料は、ポリフッ化ビニリデン以外の他の材料でもよい。この高分子化合物層は、例えば、高分子材料が溶解された溶液を準備したのち、その溶液を基材層の表面に塗布してから乾燥させることで形成される。なお、基材層を溶液中に浸漬させてから乾燥させてもよい。

【0052】

[電解質層]

電解質層36は、電解液および高分子化合物を含んでいる。すなわち、電解質層36は、高分子化合物により電解液が保持されたものであり、いわゆるゲル状の電解質である。高いイオン伝導率(例えば、室温で1mS/cm以上)が得られると共に、電解液の漏液が防止されるからである。この電解質層36は、必要に応じて、添加剤などの他の材料を含んでいてもよい。

【0053】

高分子化合物は、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフオスファゼン、ポリシロキサン、ポリフッ化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレン、ポリカーボネート、またはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのいずれか1種類または2種類以上である。中でも、ポリフッ化ビニリデン、またはフッ化ビニリ

10

20

30

40

50

デンとヘキサフルオロピレンとの共重合体が好ましく、ポリフッ化ビニリデンがより好ましい。電気化学的に安定だからである。

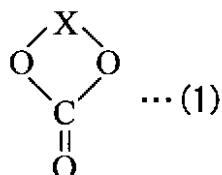
【0054】

[電解液]

電解液は、下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、電解液は、溶媒および電解質塩などの他の材料を含んでいてもよい。

【0055】

【化2】



10

(Xはm個の>C=C R₁-R₂とn個の>C R₃ R₄とが任意の順に結合された2価の基である。R₁～R₄は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R₁～R₄のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。mおよびnはm=1およびn=0を満たす。)

20

【0056】

不飽和環状炭酸エステルとは、1または2以上の炭素間二重結合(>C=C<)を有する環状炭酸エステルである。電解液が不飽和環状炭酸エステルを含んでいるのは、充放電反応の媒介である電解質がゲル状でも、電解液の化学的安定性が飛躍的に向上するからである。これにより、電解液の分解反応が著しく抑制されたため、サイクル特性および保存特性などの電池特性が向上する。

【0057】

詳細には、液状の電解質(電解液)を用いる場合には、充放電時において電解液の分解反応がほとんど問題にならないため、電解液中における不飽和環状炭酸エステルの有無に応じて電池特性がほとんど影響を受けない。

30

【0058】

これに対して、ゲル状の電解質(電解質層36)を用いる場合には、充放電時において電解液の分解反応が顕著であるため、電解液中における不飽和環状炭酸エステルの有無に応じて電池特性が大きく変化する。この場合には、電解液が不飽和環状炭酸エステルを含んでいないと、その電解液の分解反応が進行しやすいため、電池特性が低下してしまう。この傾向は、特に、高温環境などの厳しい条件下で顕著になる。しかしながら、電解液が不飽和環状炭酸エステルを含んでいると、充放電時において負極34の表面に不飽和環状炭酸エステルに起因する強固な被膜が形成されるため、その負極34が電解液から保護される。これにより、電解液の分解反応が進行しにくくなるため、電池特性が維持されやすくなる。

40

【0059】

式(1)中のXは、m個の>C=C R₁-R₂とn個の>C R₃ R₄とが全体として2価となる(両末端に1つずつ結合手を有する)ように結合された基である。隣り合う(互いに結合される)基は、>C=C R₁-R₂同士のように同じ種類の基でもよいし、>C=C R₁-R₂および>C R₃ R₄のように異なる種類の基でもよい。すなわち、2価の基を形成するために用いられる>C=C R₁-R₂の数(m)および>C R₃ R₄の数(n)は任意であり、それらの結合順も任意である。

【0060】

>C=C R₁-R₂は、上記した炭素間二重結合を有する2価の不飽和基であるのに対して、>C R₃ R₄は、炭素間二重結合を有しない2価の飽和基である。ここで、n=0

50

であるため、飽和基である $> C R_3 R_4$ は X 中に含まれていてもいなくてもよいが、m 1 であるため、不飽和基である $> C = C R_1 - R_2$ は X 中に必ず 1 つ以上含まれていなければならぬ。このため、X は、 $> C = C R_1 - R_2$ だけにより構成されていてもよいし、 $> C = C R_1 - R_2$ および $> C R_3 R_4$ の双方により構成されていてもよい。不飽和環状炭酸エステルは、その化学的構造中に少なくとも 1 つの不飽和基を有していなければならぬからである。

【0061】

m および n の値は、m = 1 および n = 0 という条件を満たしていれば特に限定されない。中でも、 $> C = C R_1 - R_2$ が $> C = C H_2$ であると共に $> C R_3 R_4$ が $> C H_2$ である場合には、 $(m + n) = 5$ という条件を満たしていることが好ましい。X の炭素数が多くなりすぎないため、不飽和環状炭酸エステルの溶解性および相溶性が確保されるからである。10

【0062】

なお、 $> C = C R_1 - R_2$ および $> C R_3 R_4$ における R₁ ~ R₄ のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されており、その結合された基同士により環が形成されていてもよい。一例を挙げると、R₁ と R₂ とが結合されていてもよいし、R₃ と R₄ とが結合されていてもよいし、R₂ と R₃ または R₄ とが結合されていてもよい。

【0063】

R₁ ~ R₄ に関する詳細は、以下の通りである。ただし、R₁ ~ R₄ は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよいし、R₁ ~ R₄ のうちの任意の 2 つまたは 3 つが同じ種類の基でもよい。20

【0064】

R₁ ~ R₄ の種類は、水素基、ハロゲン基、1 倍の炭化水素基、1 倍のハロゲン化炭化水素基、1 倍の酸素含有炭化水素基または 1 倍のハロゲン化酸素含有炭化水素基であれば、特に限定されない。X が少なくとも 1 つの炭素間二重結合 ($> C = C R_1 - R_2$) を有していることで、R₁ ~ R₄ の種類に依存せずに上記した利点が得られるからである。

【0065】

ハロゲン基は、例えば、フッ素基 (-F)、塩素基 (-Cl)、臭素基 (-Br) またはヨウ素基 (-I) などのいずれか 1 種類または 2 種類以上であり、中でも、フッ素基が好ましい。不飽和環状炭酸エステルに起因する被膜が形成されやすいからである。30

【0066】

「炭化水素基」とは、C および H により構成される基の総称であり、直鎖状でもよいし、1 または 2 以上の側鎖を有する分岐状でもよい。1 倍の炭化水素基は、例えば、炭素数 = 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 = 6 ~ 18 のアリール基、または炭素数 = 3 ~ 18 のシクロアルキル基などである。不飽和環状炭酸エステルの溶解性および相溶性などを確保しつつ、上記した利点が得られるからである。

【0067】

より具体的には、アルキル基は、例えば、メチル基 (-CH₃)、エチル基 (-CH₂CH₃) またはプロピル基 (-CH₂CH₂CH₃) などである。アルケニル基は、例えば、ビニル基 (-CH=CH₂) またはアリル基 (-CH₂-CH=CH₂) などである。アルキニル基は、例えば、エチニル基 (-C≡CH) などである。アリール基は、例えば、フェニル基またはナフチル基などである。シクロアルキル基は、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基またはシクロオクチル基などである。40

【0068】

「酸素含有炭化水素基」とは、C および H と共に O により構成される基である。1 倍の酸素含有炭化水素基は、例えば、炭素数 = 1 ~ 12 のアルコキシ基などである。不飽和環状炭酸エステルの溶解性および相溶性などを確保しつつ、上記した利点が得られるからである。より具体的には、アルコキシ基は、例えば、メトキシ基 (-OCH₃) またはエト

10

20

30

40

50

キシ基（-OC₂H₅）などである。

(0 0 6 9)

「2つ以上が結合された基」とは、例えば、上記したアルキル基などのうちの2種類以上が全体として1価となるように結合された基であり、例えば、アルキル基とアリール基とが結合された基、またはアルキル基とシクロアルキル基とが結合された基などである。より具体的には、アルキル基とアリール基とが結合された基は、例えば、ベンジル基などである。

[0 0 7 0]

「ハロゲン化炭化水素基」とは、上記した炭化水素基のうちの少なくとも一部の水素基（-H）がハロゲン基により置換（ハロゲン化）されたものであり、そのハロゲン基の種類は、上記した通りである。同様に、「ハロゲン化酸素含有炭化水素基」とは、上記した酸素含有炭化水素基のうちの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換されたものであり、そのハロゲン基の種類は、上記した通りである。

10

(0 0 7 1)

1価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、上記したアルキル基などがハロゲン化されたものであり、すなわちアルキル基などのうちの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換されたものである。より具体的には、アルキル基などがハロゲン化された基は、例えば、トリフルオロメチル基（-CF₃）またはペンタフルオロエチル基（-C₂F₅）などである。また、1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、例えば、上記したアルコキシ基などのうちの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換されたものである。より具体的には、アルコキシ基などがハロゲン化された基は、例えば、トリフルオロメトキシ基（-OCF₃）またはペンタフルエトキシ基（-OC₂F₅）などである。

20

〔 0 0 7 2 〕

なお、R1～R4は、上記以外の種類の基でもよい。具体的には、R1～R4は、例えば、上記した一連の基の誘導体でもよい。この誘導体とは、一連の基に1または2以上の置換基が導入されたものであり、その置換基の種類は任意でよい。

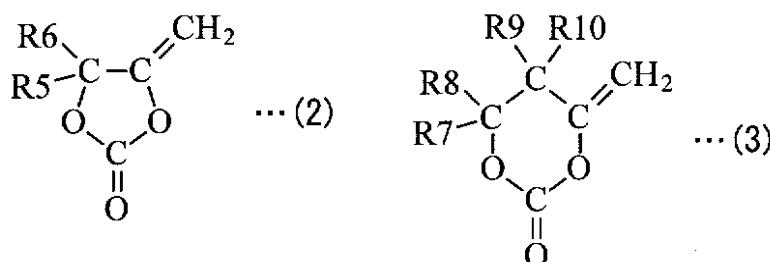
[0 0 7 3]

中でも、不飽和環状炭酸エステルは、下記の式(2)または式(3)で表されることが好ましい。上記した利点が得られる上、容易に合成できるからである。

【 0 0 7 4 】

22

【化 3】



(R5～R10は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R5およびR6は互いに結合されていてもよいし、R7～R10のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。)

【0075】

式(1)と式(2)との関係に着目すると、式(2)に示した不飽和環状炭酸エステルは、式(1)中のXとして、 $>C=C R_1 - R_2$ に対応する1つの不飽和基($>C=C H_2$)と、 $>C R_3 R_4$ に対応する1つの飽和基($>C R_5 R_6$)とを有している。一方、式(1)と式(3)との関係に着目すると、式(3)に示した不飽和環状炭酸エステルは、Xとして、 $>C=C R_1 - R_2$ に対応する1つの不飽和基($>C=C H_2$)と、 $>C R_3 R_4$ に対応する1つの飽和基($>C=C H_2$)と、 $>C R_5 R_6$ とを有している。

3 R 4 に対応する 2 つの飽和基 (> C R 7 R 8 および > C R 9 R 1 0) とを有している。ただし、1 つの不飽和基および 2 つの飽和基は、> C R 7 R 8 、> C R 9 R 1 0 および > C = C H₂ の順に結合されている。

【0076】

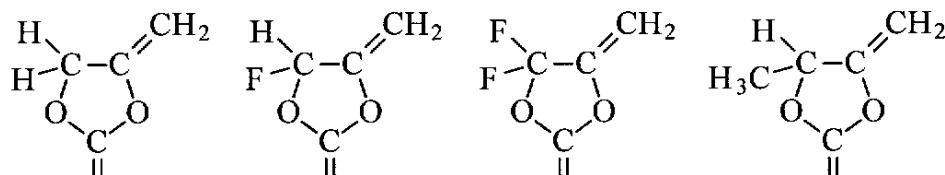
式(2)中のR5およびR6、ならびに式(3)中のR7～R10に関する詳細は、式(1)中のR1～R4と同様であるため、その説明を省略する。

【0077】

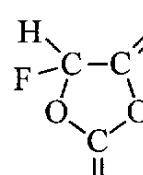
ここで、不飽和環状炭酸エステルの具体例は、下記の式(1-1)～式(1-56)で表され、その不飽和環状炭酸エステルには、幾何異性体も含まれる。ただし、不飽和環状炭酸エステルの具体例は、式(1-1)～式(1-56)に列挙するものに限られない。

【0078】

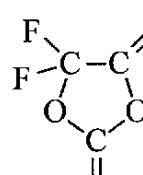
【化4】



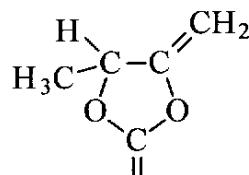
(1-1)



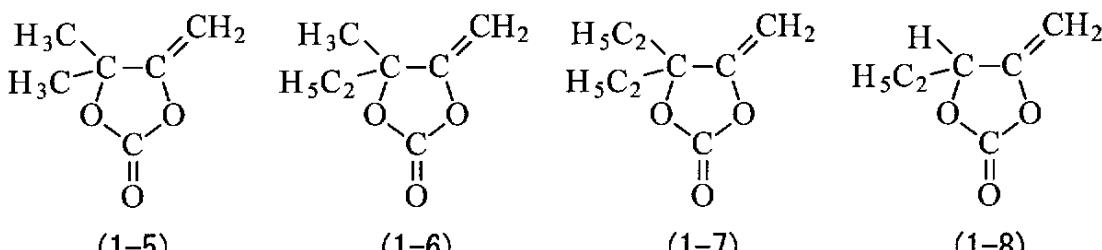
(1-2)



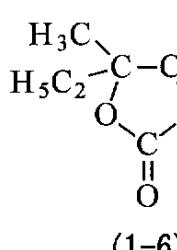
(1-3)



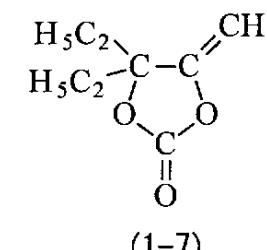
(1-4)



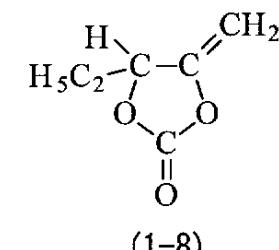
(1-5)



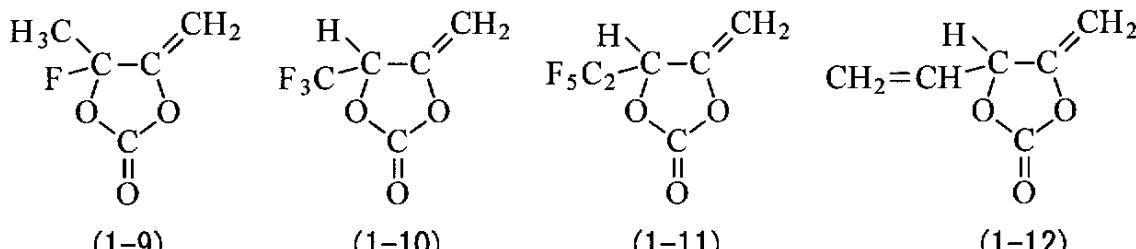
(1-6)



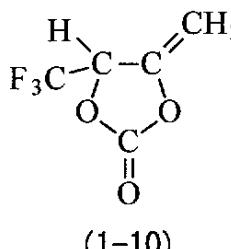
(1-7)



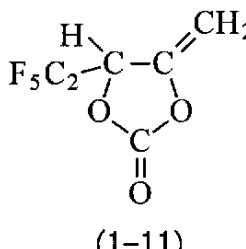
(1-8)



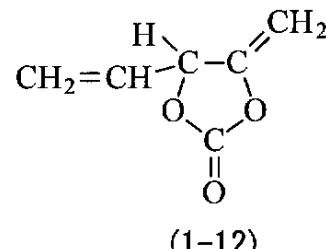
(1-9)



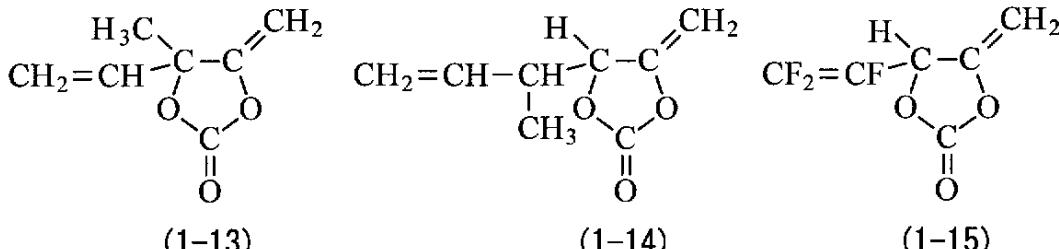
(1-10)



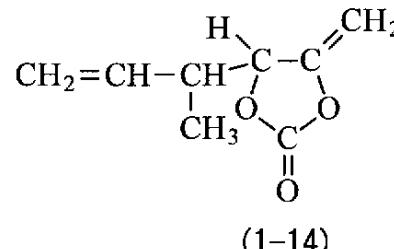
(1-11)



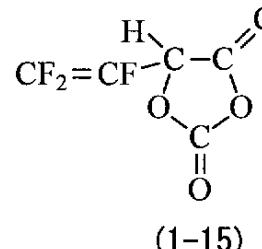
(1-12)



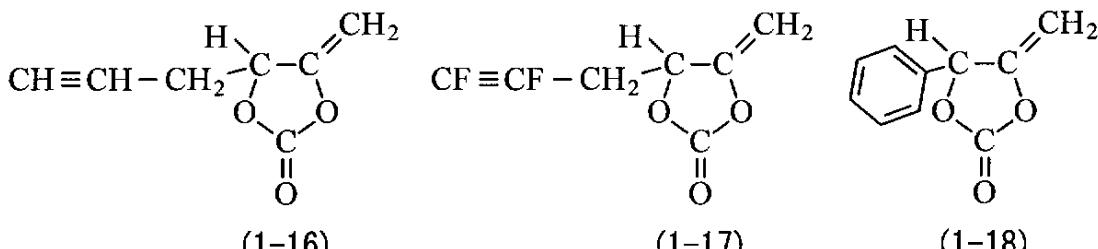
(1-13)



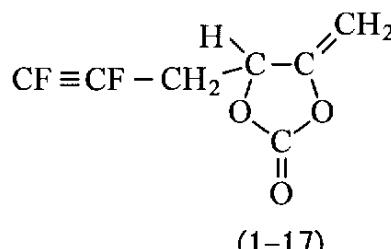
(1-14)



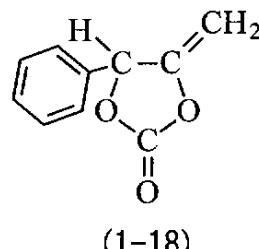
(1-15)



(1-16)



(1-17)



(1-18)

10

20

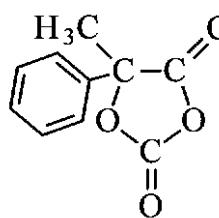
30

40

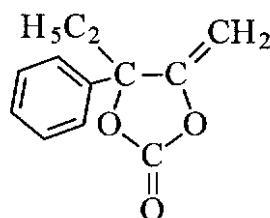
50

【0079】

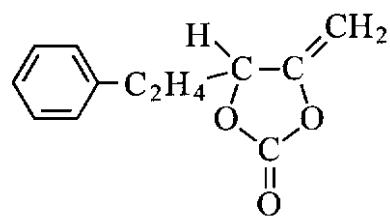
【化5】



(1-19)

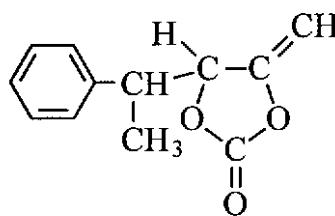


(1-20)

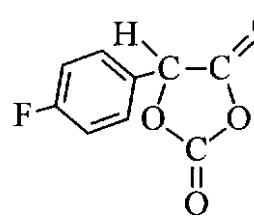


(1-21)

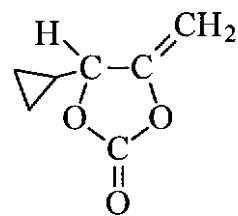
10



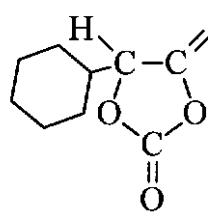
(1-22)



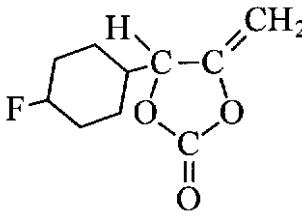
(1-23)



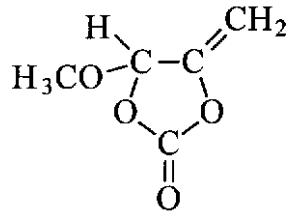
(1-24)



(1-25)

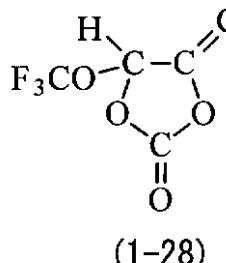


(1-26)

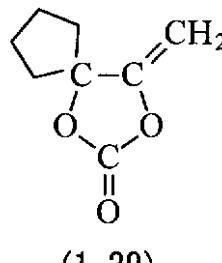


(1-27)

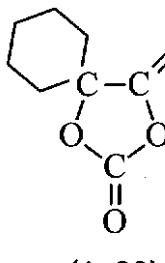
20



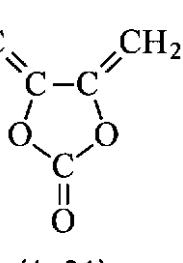
(1-28)



(1-29)



(1-30)

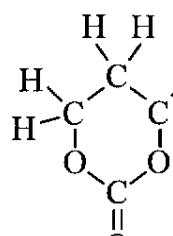


(1-31)

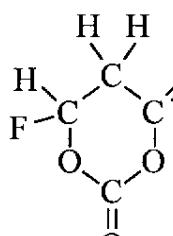
30

【0080】

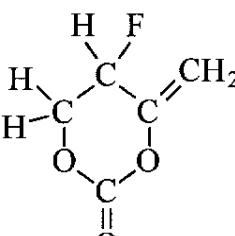
【化6】



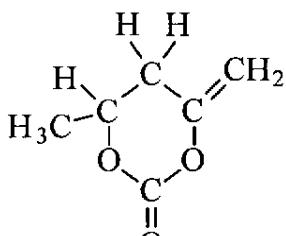
(1-32)



(1-33)

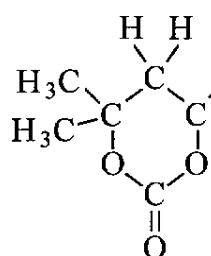


(1-34)

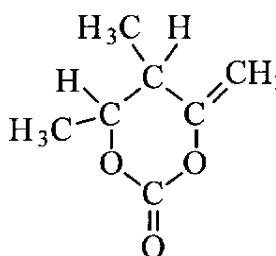


(1-35)

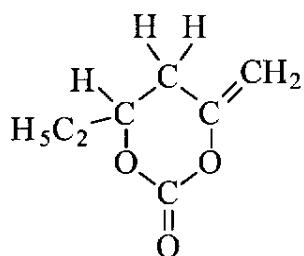
10



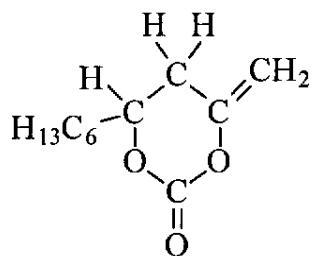
(1-36)



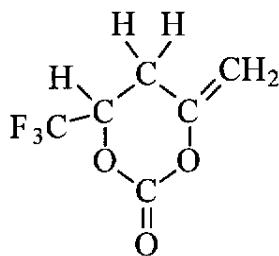
(1-37)



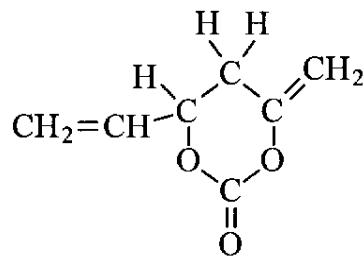
(1-38)



(1-39)

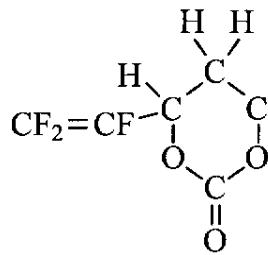


(1-40)

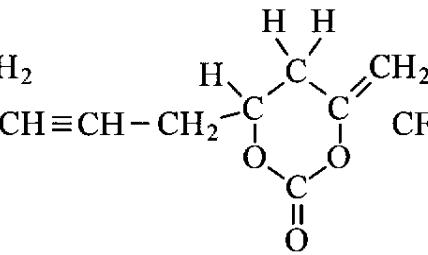


(1-41)

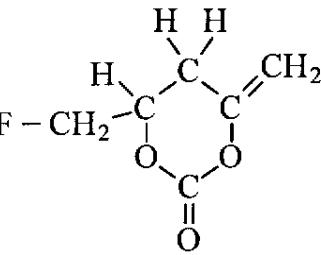
20



(1-42)



(1-43)

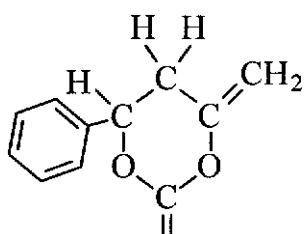


(1-44)

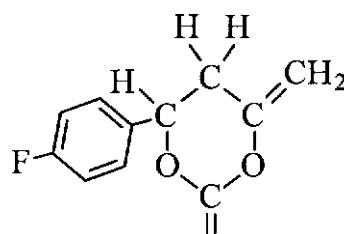
30

【0081】

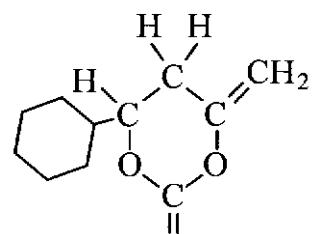
【化7】



(1-45)

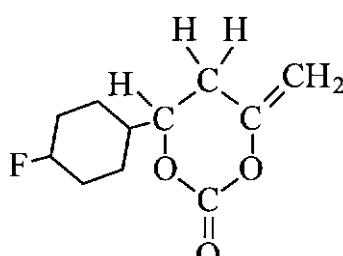


(1-46)

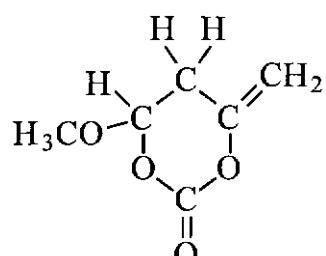


(1-47)

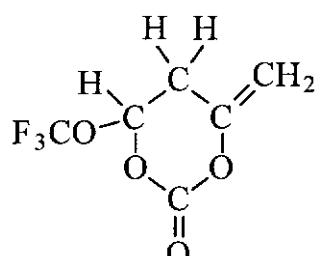
10



(1-48)

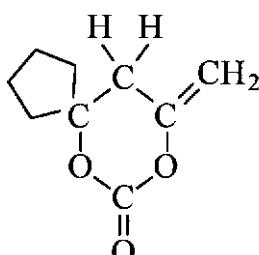


(1-49)

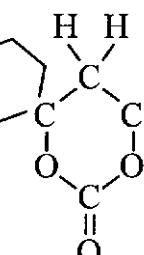


(1-50)

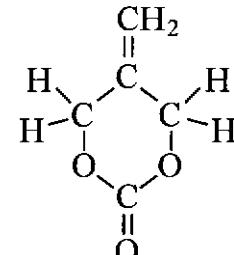
20



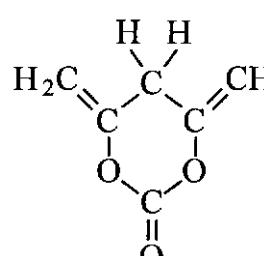
(1-51)



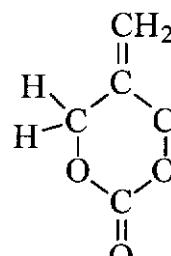
(1-52)



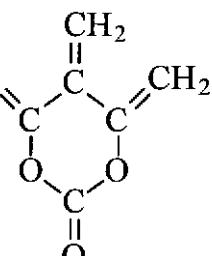
(1-53)



(1-54)



(1-55)



(1-56)

30

【0082】

中でも、式(2)に該当する式(1-1)など、または式(3)に該当する式(1-3
2)などが好ましい。より高い効果が得られるからである。

40

【0083】

電解液中における不飽和環状炭酸エステルの含有量は、特に限定されないが、中でも、
0.01重量% ~ 10重量%であることが好ましく、0.1重量% ~ 5重量%であることが
より好ましい。より高い効果が得られるからである。

【0084】

電解液に用いられる溶媒は、有機溶媒などの非水溶媒(上記した不飽和環状炭酸エス
テルを除く)のいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。

【0085】

この非水溶媒は、例えば、環状炭酸エス

50

テル、鎖状炭酸エス

ボン酸エステルまたはニトリルなどである。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。環状炭酸エステルは、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレンまたは炭酸ブチレンなどであり、鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルまたは炭酸メチルプロピルなどである。ラクトンは、例えば、 γ -ブチロラクトンまたは γ -バレロラクトンなどである。カルボン酸エステルは、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチルまたはトリメチル酢酸エチルなどである。ニトリルは、例えば、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリルまたは3-メトキシプロピオニトリルなどである。

【 0 0 8 6 】

10

この他、非水溶媒は、例えば、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、磷酸トリメチル、またはジメチルスルホキシドなどでもよい。同様に優れた電池容量などが得られるからである。

【 0 0 8 7 】

20

中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルのうちの少なくとも1種が好ましい。より優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。この場合には、炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンなどの高粘度(高誘電率)溶媒(例えば比誘電率 30)と、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルまたは炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒(例えば粘度 1 MPa·s)との組み合わせがより好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するからである。

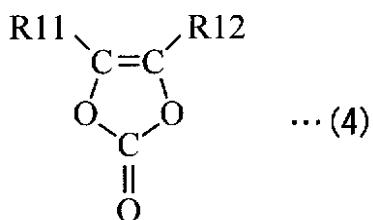
〔 0 0 8 8 〕

30

特に、溶媒は、下記の式(4)および式(5)で表される他の不飽和環状炭酸エステルのいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。充放電時において主に負極34の表面に安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応が抑制されるからである。R11およびR12は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよい。また、R13～R16は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよいし、R13～R16のうちの一部が同じ種類の基でもよい。溶媒中における他の不飽和環状炭酸エステルの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.01重量%～10重量%である。ただし、他の不飽和環状炭酸エステルの具体例は、以下で説明する化合物に限られず、式(4)および式(5)に該当する他の化合物でもよい。

[0 0 8 9]

【化 8】

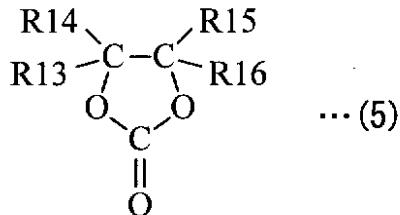


40

(R 1 1 および R 1 2 は水素基またはアルキル基である。)

[0 0 9 0]

【化9】



(R13～R16は水素基、アルキル基、ビニル基またはアリル基であり、R13～R16のうちの少なくとも1つはビニル基またはアリル基である。)

10

【0091】

式(4)に示した他の不飽和環状炭酸エステルは、炭酸ビニレン系化合物である。R11およびR12の種類は、水素基またはアルキル基であれば、特に限定されない。アルキル基は、例えば、メチル基またはエチル基などであり、そのアルキル基の炭素数は、1～12であることが好ましい。優れた溶解性および相溶性が得られるからである。炭酸ビニレン系化合物の具体例は、炭酸ビニレン(1,3-ジオキソール-2-オン)、炭酸メチルビニレン(4-メチル-1,3-ジオキソール-2-オン)、炭酸エチルビニレン(4-エチル-1,3-ジオキソール-2-オン)、4,5-ジメチル-1,3-ジオキソール-2-オン、または4,5-ジエチル-1,3-ジオキソール-2-オンなどである。なお、R11およびR12は、アルキル基のうちの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換された基でもよい。この場合における炭酸ビニレン系化合物の具体例は、4-フルオロ-1,3-ジオキソール-2-オン、または4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソール-2-オンなどである。中でも、炭酸ビニレンが好ましい。容易に入手できると共に、高い効果が得られるからである。

20

【0092】

式(5)に示した他の不飽和環状炭酸エステルは、炭酸ビニルエチレン系化合物である。R13～R16の種類は、水素基、アルキル基、ビニル基またはアリル基であれば、特に限定されない。ただし、R13～R16のうちの少なくとも1つがビニル基またはアリル基であることを条件とする。アルキル基の種類および炭素数は、R11およびR12と同様である。炭酸ビニルエチレン系化合物の具体例は、炭酸ビニルエチレン(4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン)、4-メチル-4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-n-プロピル-4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン、5-メチル-4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,4-ジビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン、または4,5-ジビニル-1,3-ジオキソラン-2-オンなどである。中でも、炭酸ビニルエチレンが好ましい。容易に入手できると共に、高い効果が得られるからである。もちろん、R13～R16としては、全てがビニル基でもよいし、全てがアリル基でもよいし、ビニル基とアリル基とが混在してもよい。

30

【0093】

なお、他の不飽和環状炭酸エステルは、式(4)および式(5)に示した化合物の他、ベンゼン環を有する炭酸カテコール(カテコールカーボネート)でもよい。

40

【0094】

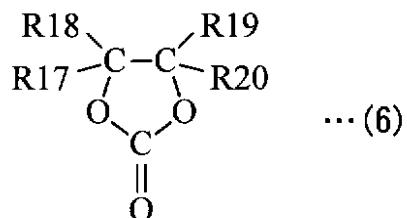
また、溶媒は、下記の式(6)および式(7)で表されるハロゲン化炭酸エステルのいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。充放電時において主に負極34の表面に安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応が抑制されるからである。式(6)に示したハロゲン化炭酸エステルは、1または2以上のハロゲンを構成元素として含む環状の炭酸エステル(ハロゲン化環状炭酸エステル)である。式(7)に示したハロゲン化炭酸エステルは、1または2以上のハロゲンを構成元素として含む鎖状の炭酸エステル(ハロゲン化鎖状炭酸エステル)である。なお、R18～R21は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよいし、R18～R21のうちの一部が同じ種類の基

50

でもよい。このことは、R 2 2 ~ R 2 7 についても同様である。溶媒中におけるハロゲン化炭酸エステルの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.01重量% ~ 50重量%である。ただし、ハロゲン化炭酸エステルの具体例は、以下で説明する化合物に限られず、式(6)および式(7)に該当する他の化合物でもよい。

【0095】

【化10】

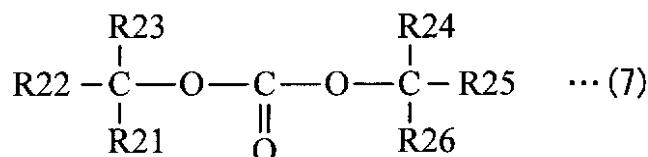


10

(R 1 7 ~ R 2 0 は水素基、ハロゲン基、アルキル基またはハロゲン化アルキル基であり、R 1 7 ~ R 2 0 のうちの少なくとも 1 つはハロゲン基またはハロゲン化アルキル基である。)

【0096】

【化11】



20

(R 2 1 ~ R 2 6 は水素基、ハロゲン基、アルキル基またはハロゲン化アルキル基であり、R 2 1 ~ R 2 6 のうちの少なくとも 1 つはハロゲン基またはハロゲン化アルキル基である。)

【0097】

ハロゲンの種類は、特に限定されないが、中でも、フッ素(F)、塩素(Cl)または臭素(Br)が好ましく、フッ素がより好ましい。他のハロゲンよりも高い効果が得られるからである。ただし、ハロゲンの数は、1つよりも2つが好ましく、さらに3つ以上でもよい。保護膜を形成する能力が高くなり、より強固で安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応がより抑制されるからである。

30

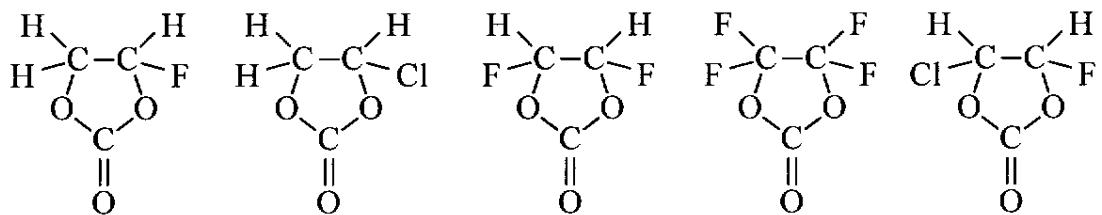
【0098】

ハロゲン化環状炭酸エステルは、例えば、下記の式(6-1) ~ 式(6-21)で表される化合物などである。このハロゲン化環状炭酸エステルには、幾何異性体も含まれる。中でも、式(6-1)に示した4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンまたは式(6-3)に示した4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンが好ましく、後者がより好ましい。また、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンとしては、シス異性体よりもトランス異性体が好ましい。容易に入手できると共に、高い効果が得られるからである。ハロゲン化鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ビス(フルオロメチル)または炭酸ジフルオロメチルメチルなどである。

40

【0099】

【化12】



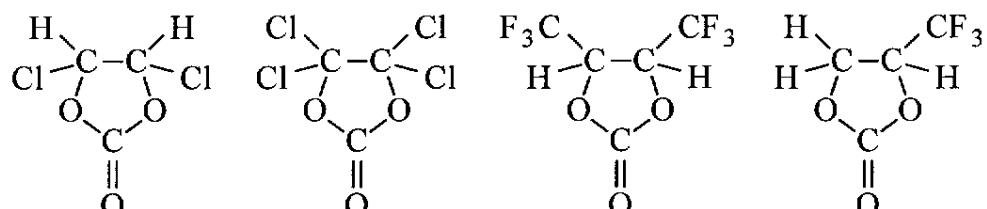
(6-1)

(6-2)

(6-3)

(6-4)

(6-5)

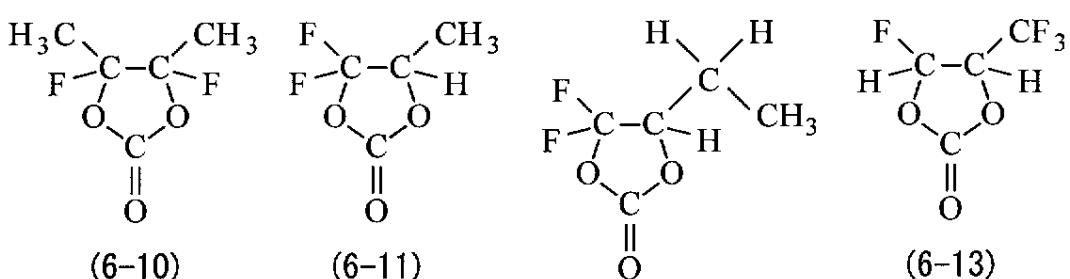


(6-6)

(6-7)

(6-8)

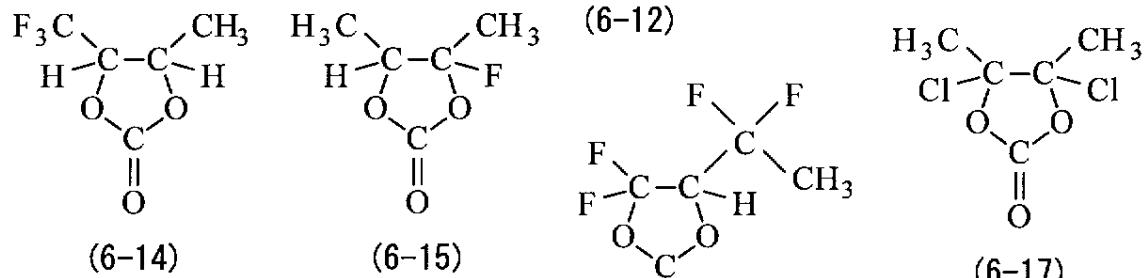
(6-9)



(6-10)

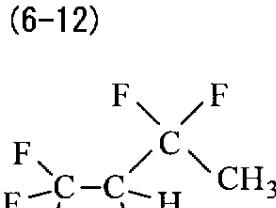
(6-11)

(6-13)

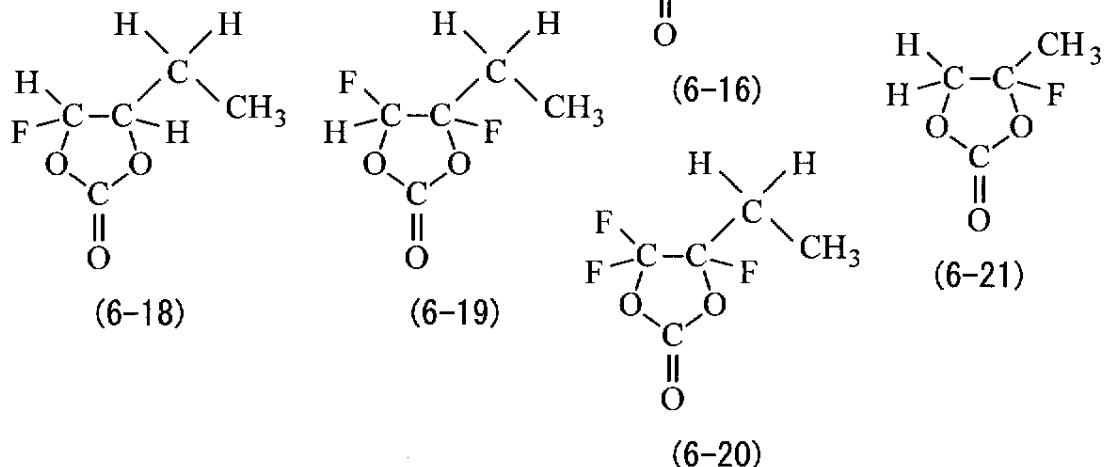


(6-14)

(6-15)



(6-17)



(6-18)

(6-19)

(6-21)

(6-20)

【0100】

また、溶媒は、スルトン（環状スルホン酸エステル）を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。このスルトンは、例えば、プロパンスルトンまたはプロペンスルトンなどである。溶媒中におけるスルトンの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.5重量%～5重量%である。ただし、スルトンの具体例は、上

記した化合物に限らず、他の化合物でもよい。

【0101】

さらに、溶媒は、酸無水物を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。この酸無水物は、例えば、カルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、またはカルボン酸スルホン酸無水物などである。カルボン酸無水物は、例えば、無水コハク酸、無水グルタル酸または無水マレイン酸などである。ジスルホン酸無水物は、例えば、無水エタンジスルホン酸または無水プロパンジスルホン酸などである。カルボン酸スルホン酸無水物は、例えば、無水スルホ安息香酸、無水スルホプロピオン酸または無水スルホ酪酸などである。溶媒中における酸無水物の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.5重量%～5重量%である。ただし、酸無水物の具体例は、上記した化合物に限らず、他の化合物でもよい。

10

【0102】

電解液に用いられる電解質塩は、例えば、リチウム塩などの塩のいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、電解質塩は、例えば、リチウム塩以外の他の塩（例えばリチウム塩以外の軽金属塩）を含んでいてもよい。

【0103】

このリチウム塩は、例えば、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）、四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF₄）、過塩素酸リチウム（LiClO₄）、六フッ化ヒ酸リチウム（LiAsF₆）、テトラフェニルホウ酸リチウム（LiB(C₆H₅)₄）、メタンスルホン酸リチウム（LiCH₃SO₃）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（LiCF₃SO₃）、テトラクロロアルミニン酸リチウム（LiAlCl₄）、六フッ化ケイ酸二リチウム（Li₂SiF₆）、塩化リチウム（LiCl）、または臭化リチウム（LiBr）である。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。ただし、リチウム塩の具体例は、上記した化合物に限らず、他の化合物でもよい。

20

【0104】

中でも、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄ および LiAsF₆ のうちの少なくとも1種類が好ましく、LiPF₆ がより好ましい。内部抵抗が低下するため、より高い効果が得られるからである。

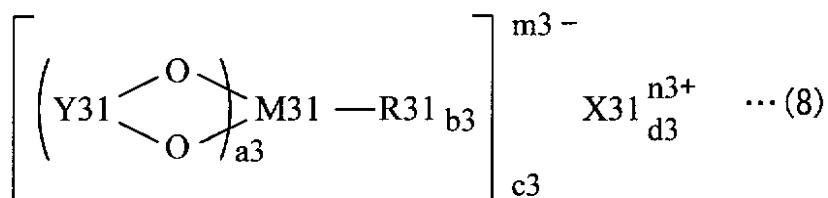
【0105】

特に、電解質塩は、下記の式(8)～式(10)で表される化合物のいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。より高い効果が得られるからである。なお、R31およびR33は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよい。このことは、R41～R43、R51およびR52に関しても同様である。ただし、式(8)～式(10)に示した化合物の具体例は、以下で説明する化合物に限らず、式(8)～式(10)に該当する他の化合物でもよい。

30

【0106】

【化13】



40

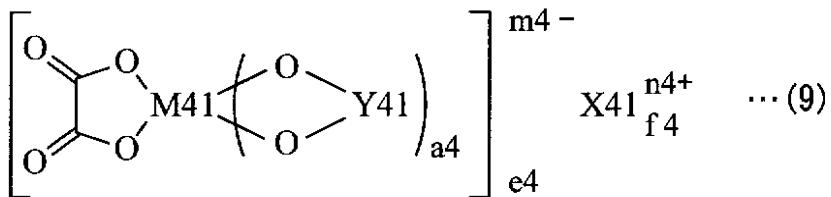
(X31は長周期型周期表における1族元素または2族元素、またはA1である。M31は遷移金属、または長周期型周期表における13族元素、14族元素または15族元素である。R31はハロゲン基である。Y31は-C(=O)-R32-C(=O)-、-C(=O)-CR33₂-、または-C(=O)-C(=O)-である。ただし、R32はアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基またはハロゲン化アリーレン基である。R33はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはハロゲン化アリ-

50

ル基である。なお、 a_3 は 1 ~ 4 の整数であり、 b_3 は 0、2 または 4 の整数であり、 c_3 、 d_3 、 m_3 および n_3 は 1 ~ 3 の整数である。)

【0107】

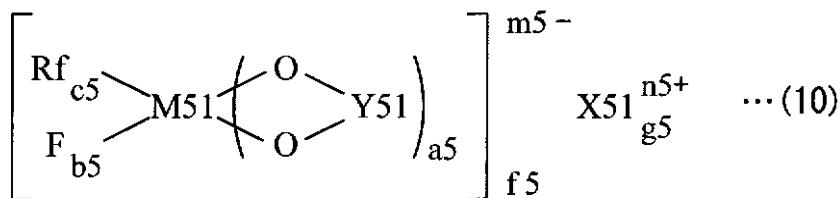
【化14】



(X_{41} は長周期型周期表における 1 族元素または 2 族元素である。 M_{41} は遷移金属、または長周期型周期表における 13 族元素、14 族元素または 15 族元素である。 Y_{41} は -C(=O)- (C_{R412})_{b4}-C(=O)-、-R₄₃₂C- (C_{R422})_{c4}-C(=O)-、-R₄₃₂C- (C_{R422})_{c4}-C_{R432}-、-R₄₃₂C- (C_{R422})_{c4}-S(=O)₂-、-S(=O)₂- (C_{R422})_{d4}-S(=O)₂-、または -C(=O)- (C_{R422})_{d4}-S(=O)₂- である。ただし、R₄₁ および R₄₃ は水素基、アルキル基、ハロゲン基またはハロゲン化アルキル基であり、それぞれのうちの少なくとも 1 つはハロゲン基またはハロゲン化アルキル基である。R₄₂ は水素基、アルキル基、ハロゲン基またはハロゲン化アルキル基である。なお、 a_4 、 e_4 および n_4 は 1 または 2 の整数であり、 b_4 および d_4 は 1 ~ 4 の整数であり、 c_4 は 0 ~ 4 の整数であり、 f_4 および m_4 は 1 ~ 3 の整数である。)

【0108】

【化15】



(X_{51} は長周期型周期表における 1 族元素または 2 族元素である。 M_{51} は遷移金属、または長周期型周期表における 13 族元素、14 族元素または 15 族元素である。 R_f はフッ素化アルキル基またはフッ素化アリール基であり、いずれの炭素数も 1 ~ 10 である。 Y_{51} は -C(=O)- (C_{R512})_{d5}-C(=O)-、-R₅₂₂C- (C_{R512})_{d5}-C(=O)-、-R₅₂₂C- (C_{R512})_{d5}-S(=O)₂-、-S(=O)₂- (C_{R512})_{e5}-S(=O)₂-、または -C(=O)- (C_{R512})_{e5}-S(=O)₂- である。ただし、R₅₁ は水素基、アルキル基、ハロゲン基またはハロゲン化アルキル基である。R₅₂ は水素基、アルキル基、ハロゲン基またはハロゲン化アルキル基であり、そのうちの少なくとも 1 つはハロゲン基またはハロゲン化アルキル基である。なお、 a_5 、 f_5 および n_5 は 1 または 2 の整数であり、 b_5 、 c_5 および e_5 は 1 ~ 4 の整数であり、 d_5 は 0 ~ 4 の整数であり、 g_5 および m_5 は 1 ~ 3 の整数である。)

【0109】

なお、1 族元素とは、H、Li、Na、K、Rb、Cs および Fr である。2 族元素とは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba および Ra である。13 族元素とは、B、Al、Ga、In および Tl である。14 族元素とは、C、Si、Ge、Sn および Pb である。15 族元素とは、N、P、As、Sb および Bi である。

【0110】

式(8)に示した化合物は、例えば、式(8-1) ~ 式(8-6)で表される化合物な

40

30

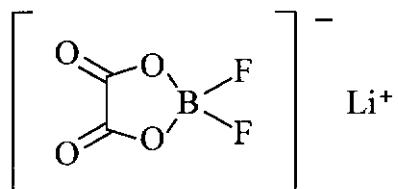
50

50

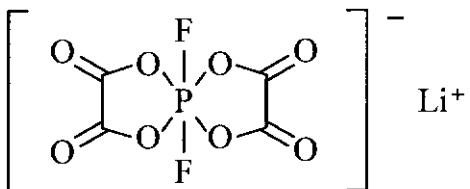
どである。式(9)に示した化合物は、例えば、式(9-1)～式(9-8)で表される化合物などである。式(10)に示した化合物は、例えば、式(10-1)で表される化合物などである。

【0111】

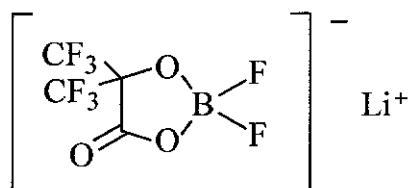
【化16】



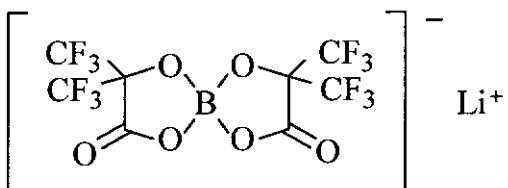
(8-1)



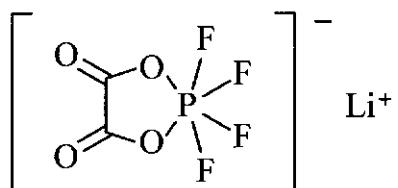
(8-2)



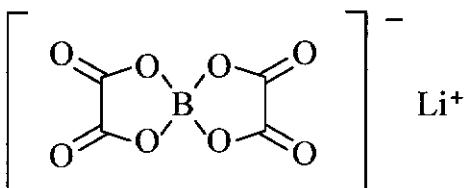
(8-3)



(8-4)



(8-5)



(8-6)

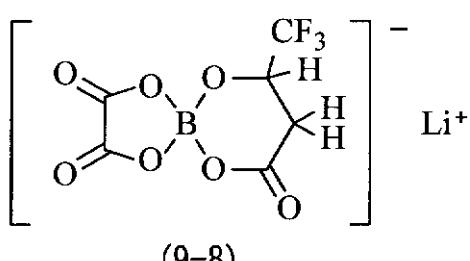
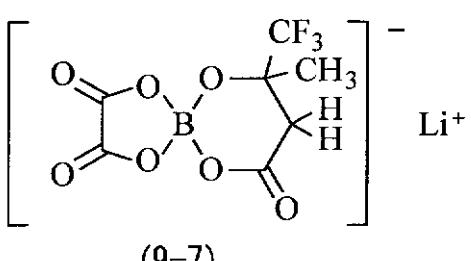
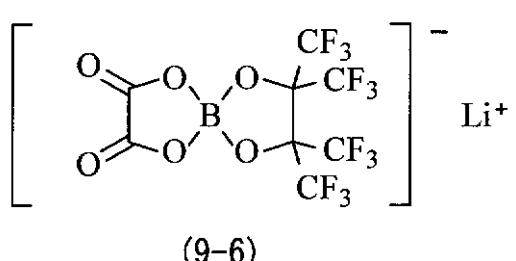
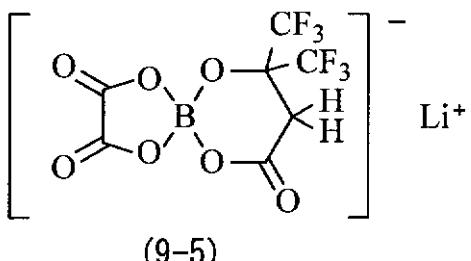
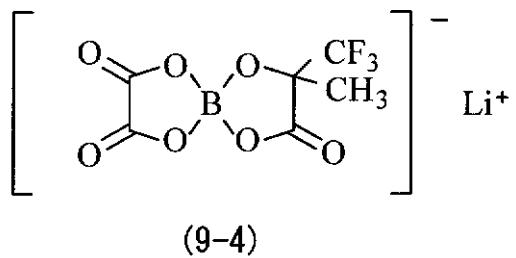
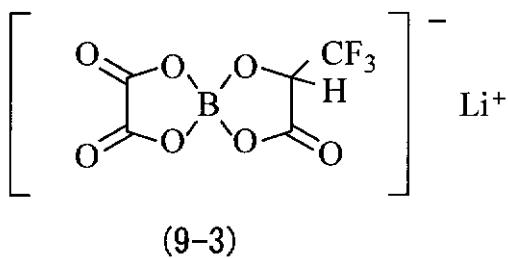
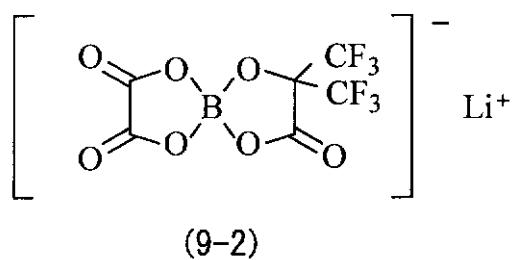
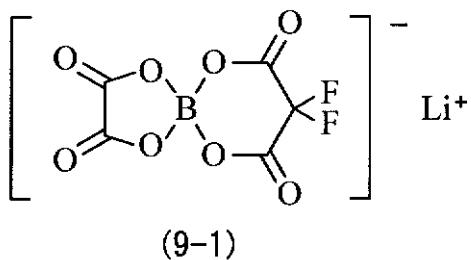
【0112】

10

20

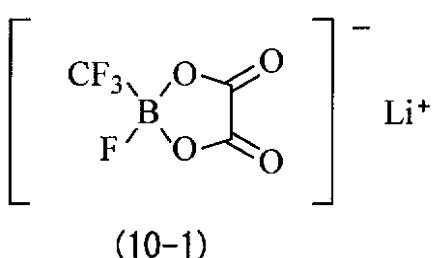
30

【化17】



【0113】

【化18】



【0114】

また、電解質塩は、下記の式(11)～式(13)で表される化合物のいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。より高い効果が得られるからである。なお、mおよびnは、同じ値でもよいし、異なる値でもよい。このことは、p、qおよびrについても、同様である。ただし、式(11)～式(13)に示した化合物の具体例は、以下で説明する化合物に限られず、式(11)～式(13)に該当する他の化合物でもよい。

【0115】

10

20

30

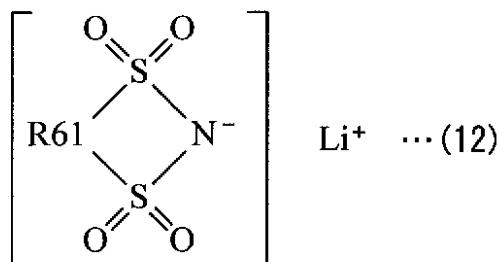
40

50

$\text{LiN}(\text{C}_m \text{F}_{2m+1} \text{SO}_2)(\text{C}_n \text{F}_{2n+1} \text{SO}_2) \dots \dots (11)$
(m および n は 1 以上の整数である。)

【0116】

【化19】



(R61 は炭素数 = 2 ~ 4 の直鎖状または分岐状のパーカルオロアルキレン基である。)

【0117】

$\text{LiC}(\text{C}_p \text{F}_{2p+1} \text{SO}_2)(\text{C}_q \text{F}_{2q+1} \text{SO}_2)(\text{C}_r \text{F}_{2r+1} \text{SO}_2) \dots \dots (13)$
(p 、 q および r は 1 以上の整数である。)

【0118】

式(11)に示した化合物は、鎖状のイミド化合物であり、例えば、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3 \text{SO}_2)_2$)、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{C}_2 \text{F}_5 \text{SO}_2)_2$)、(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3 \text{SO}_2)(\text{C}_2 \text{F}_5 \text{SO}_2)$)、(トリフルオロメタンスルホニル)(ヘプタフルオロプロパンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3 \text{SO}_2)(\text{C}_3 \text{F}_7 \text{SO}_2)$)、または(トリフルオロメタンスルホニル)(ノナフルオロブタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3 \text{SO}_2)(\text{C}_4 \text{F}_9 \text{SO}_2)$)などである。

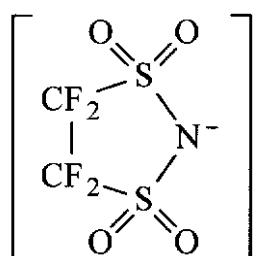
【0119】

式(12)に示した化合物は、環状のイミド化合物であり、例えば、式(12-1) ~ 式(12-4)で表される化合物などである。

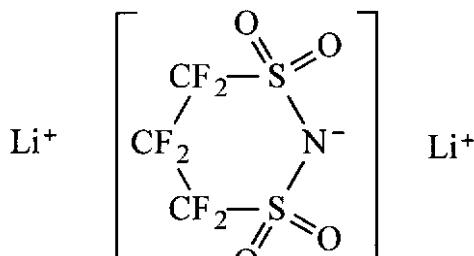
【0120】

20

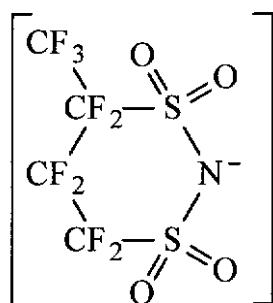
【化20】



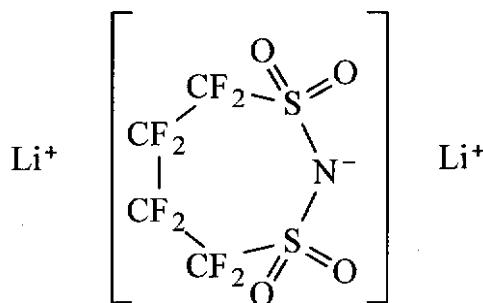
(12-1)



(12-2)



(12-3)



(12-4)

10

20

【0121】

式(13)に示した化合物は、鎖状のメチド化合物であり、例えば、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド(LiC(CF₃SO₂)₃)などである。

【0122】

電解質塩の含有量は、特に限定されないが、中でも、非水溶媒に対して0.3mol/kg～3.0mol/kgであることが好ましい。高いイオン伝導性が得られるからである。

【0123】

30

【二次電池の動作】

この二次電池では、例えば、充電時において、正極33から放出されたリチウムイオンが電解質層36を介して負極34に吸収されると共に、放電時において、負極34から放出されたリチウムイオンが電解質層36を介して正極33に吸収される。

【0124】

【二次電池の製造方法】

このゲル状の電解質層36を備えた二次電池は、例えば、以下の3種類の手順により製造される。

【0125】

第1手順では、最初に、正極33を作製する。正極活物質と、必要に応じて正極結着剤および正極導電剤などを混合して、正極合剤とする。続いて、正極合剤を有機溶剤などに分散させて、ペースト状の正極合剤スラリーとする。続いて、正極集電体33Aの両面に正極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて、正極活物質層33Bを形成する。こののち、必要に応じて加熱しながら、ロールプレス機などを用いて正極活物質層33Bを圧縮成型する。この場合には、圧縮成型を複数回繰り返してもよい。

40

【0126】

また、上記した正極33と同様の手順により、負極34を作製する。負極活物質と必要に応じて負極結着剤および負極導電剤などを混合された負極合剤を有機溶剤などに分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとする。続いて、負極集電体34Aの両面に負極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて負極活物質層34Bを形成したのち、必要に応じ

50

て負極活物質層 3 4 B を圧縮成型する。

【 0 1 2 7 】

また、溶媒に電解質塩を分散させたのち、不飽和環状炭酸エステルを加えて電解液を調製する。

【 0 1 2 8 】

続いて、電解液と、高分子化合物と、有機溶剤などの溶媒とを含む前駆溶液を調製したのち、その前駆溶液を正極 3 3 および負極 3 4 に塗布してゲル状の電解質層 3 6 を形成する。続いて、溶接法などを用いて、正極集電体 3 3 A に正極リード 3 1 を取り付けると共に、負極集電体 3 4 A に負極リード 3 2 を取り付ける。続いて、電解質層 3 6 が形成された正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 を介して積層してから巻回させて巻回電極体 3 0 を作製したのち、その最外周部に保護テープ 3 7 を貼り付ける。続いて、2枚のフィルム状の外装部材 4 0 の間に巻回電極体 3 0 を挟み込んだのち、熱融着法などを用いて外装部材 4 0 の外周縁部同士を接着させて巻回電極体 3 0 を封入する。この場合には、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 と外装部材 4 0 との間に密着フィルム 4 1 を挿入する。

10

【 0 1 2 9 】

第 2 手順では、正極 3 3 に正極リード 3 1 を取り付けると共に、負極 3 4 に負極リード 3 2 を取り付ける。続いて、セパレータ 3 5 を介して正極 3 3 および負極 3 4 を積層してから巻回させて、巻回電極体 3 0 の前駆体である巻回体を作製したのち、その最外周部に保護テープ 3 7 を貼り付ける。続いて、2枚のフィルム状の外装部材 4 0 の間に巻回体を挟み込んだのち、熱融着法などを用いて一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を接着させて、袋状の外装部材 4 0 の内部に巻回体を収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を調製して袋状の外装部材 4 0 の内部に注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材 4 0 を密封する。続いて、モノマーを熱重合させる。これにより、高分子化合物が形成されるため、ゲル状の電解質層 3 6 が形成される。

20

【 0 1 3 0 】

第 3 手順では、高分子化合物が両面に塗布されたセパレータ 3 5 を用いることを除き、上記した第 2 手順と同様に、巻回体を作製して袋状の外装部材 4 0 の内部に収納する。このセパレータ 3 5 に塗布する高分子化合物は、例えば、フッ化ビニリデンを成分とする重合体（単独重合体、共重合体または多元共重合体）などである。具体的には、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンを成分とする二元系共重合体、またはフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンを成分とする三元系共重合体などである。なお、フッ化ビニリデンを成分とする重合体と一緒に、他の 1 種類または 2 種類以上の高分子化合物を用いてもよい。続いて、電解液を調製して外装部材 4 0 の内部に注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材 4 0 の開口部を密封する。続いて、外装部材 4 0 に加重をかけながら加熱して、高分子化合物を介してセパレータ 3 5 を正極 3 3 および負極 3 4 に密着させる。これにより、電解液が高分子化合物に含浸するため、その高分子化合物がゲル化して電解質層 3 6 が形成される。

30

【 0 1 3 1 】

この第 3 手順では、第 1 手順よりも二次電池の膨れが抑制される。また、第 3 手順では、第 2 手順よりも高分子化合物の原料であるモノマーまたは溶媒などが電解質層 3 6 中にほとんど残らないため、高分子化合物の形成工程が良好に制御される。このため、正極 3 3 、負極 3 4 およびセパレータ 3 5 と電解質層 3 6 との十分な密着性が得られる。

40

【 0 1 3 2 】

[二次電池の作用および効果]

この二次電池によれば、電解液および高分子化合物を含むゲル状の電解質である電解質層 3 6 を備えていると共に、その電解液が不飽和環状炭酸エステルを含んでいる。この場合には、上記したように、電解液の化学的安定性が特異的に向上するため、その電解液の分解反応が効果的に抑制される。よって、二次電池が充放電または保存されても電解液が

50

分解しにくくなるため、優れた電池特性を得ることができる。

【0133】

特に、電解液中における不飽和環状炭酸エステルの含有量が0.01重量%～10重量%であれば、より高い効果を得ることができる。また、不飽和環状炭酸エステルが式(1-1)～式(1-56)に示したものであり、特に式(2)または式(3)に示したものであれば、より高い効果を得ることができる。

【0134】

<2. 二次電池の用途>

次に、上記した二次電池の適用例について説明する。

【0135】

二次電池の用途は、その二次電池を駆動用の電源または電力蓄積用の電力貯蔵源などとして使用可能な機械、機器、器具、装置またはシステム（複数の機器などの集合体）などであれば、特に限定されない。電源として使用される二次電池は、主電源（優先的に使用される電源）でもよいし、補助電源（主電源に代えて、または主電源から切り換えて使用される電源）でもよい。後者の場合、主電源の種類は二次電池に限られない。

10

【0136】

二次電池の用途としては、例えば、以下の用途などが挙げられる。ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノート型パソコン、コードレス電話機、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオ、携帯用テレビまたは携帯用情報端末などの携帯用電子機器である。電気シェーバなどの携帯用生活器具である。バックアップ電源またはメモリーカードなどの記憶用装置である。電動ドリルまたは電動のこぎりなどの電動工具である。ノート型パソコンなどの電源として用いられる電池パックである。ペースメーカーまたは補聴器などの医療用電子機器である。電気自動車（ハイブリッド自動車を含む）などの電動車両である。非常時などに備えて電力を蓄積しておく家庭用バッテリーシステムなどの電力貯蔵システムである。もちろん、上記以外の用途でもよい。

20

【0137】

中でも、二次電池は、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具または電子機器などに適用されることが有効である。優れた電池特性が要求されるため、本技術の二次電池を用いることで、有効に性能向上を図ることができるからである。なお、電池パックは、二次電池を用いた電源であり、いわゆる組電池などである。電動車両は、二次電池を駆動用電源として作動（走行）する車両であり、上記したように、二次電池以外の駆動源も併せて備えた自動車（ハイブリッド自動車など）でもよい。電力貯蔵システムは、二次電池を電力貯蔵源として用いるシステムである。例えば、家庭用の電力貯蔵システムでは、電力貯蔵源である二次電池に電力が蓄積されており、その電力が必要に応じて消費されるため、家庭用の電気製品などが使用可能になる。電動工具は、二次電池を駆動用の電源として可動部（例えばドリルなど）が可動する工具である。電子機器は、二次電池を駆動用の電源（電力供給源）として各種機能を発揮する機器である。

30

【0138】

ここで、二次電池のいくつかの適用例について具体的に説明する。なお、以下で説明する各適用例の構成はあくまで一例であるため、適宜変更可能である。

40

【0139】

<2-1. 電池パック>

図3は、電池パックのブロック構成を表している。この電池パックは、例えば、図3に示したように、プラスチック材料などにより形成された筐体60の内部に、制御部61と、電源62と、スイッチ部63と、電流測定部64と、温度検出部65と、電圧検出部66と、スイッチ制御部67と、メモリ68と、温度検出素子69と、電流検出抵抗70と、正極端子71および負極端子72とを備えている。

【0140】

制御部61は、電池パック全体の動作（電源62の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、中央演算処理装置（CPU）などを含んでいる。電源62は、1または2

50

以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この電源62は、例えば、2以上の二次電池を含む組電池であり、それらの接続形式は、直列でもよいし、並列でもよいし、双方の混合型でもよい。一例を挙げると、電源62は、2並列3直列となるように接続された6つの二次電池を含んでいる。

【0141】

スイッチ部63は、制御部61の指示に応じて電源62の使用状態（電源62と外部機器との接続の可否）を切り換えるものである。このスイッチ部63は、例えば、充電制御スイッチ、放電制御スイッチ、充電用ダイオードおよび放電用ダイオード（いずれも図示せず）などを含んでいる。充電制御スイッチおよび放電制御スイッチは、例えば、金属酸化物半導体を用いた電界効果トランジスタ（MOSFET）などの半導体スイッチである。

10

【0142】

電流測定部64は、電流検出抵抗70を用いて電流を測定して、その測定結果を制御部61に出力するものである。温度検出部65は、温度検出素子69を用いて温度を測定して、その測定結果を制御部61に出力するようになっている。この温度測定結果は、例えば、異常発熱時に制御部61が充放電制御を行う場合や、制御部61が残容量の算出時に補正処理を行うために用いられる。電圧検出部66は、電源62中における二次電池の電圧を測定して、その測定電圧アナログ／デジタル変換（A／D）変換して制御部61に供給するものである。

【0143】

20

スイッチ制御部67は、電流測定部64および電圧検出部66から入力される信号に応じて、スイッチ部63の動作を制御するものである。

【0144】

このスイッチ制御部67は、例えば、電池電圧が過充電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部63（充電制御スイッチ）を切断して、電源62の電流経路に充電電流が流れないように制御するようになっている。これにより、電源62では、放電用ダイオードを介して放電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部67は、例えば、充電時に大電流が流れた場合に、充電電流を遮断するようになっている。

【0145】

また、スイッチ制御部67は、例えば、電池電圧が過放電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部63（放電制御スイッチ）を切断して、電源62の電流経路に放電電流が流れないように制御するようになっている。これにより、電源62では、充電用ダイオードを介して充電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部67は、例えば、放電時に大電流が流れた場合に、放電電流を遮断するようになっている。

30

【0146】

なお、二次電池では、例えば、過充電検出電圧は4.2V±0.05Vであり、過放電検出電圧は2.4V±0.1Vである。

【0147】

メモリ68は、例えば、不揮発性メモリであるEEPROMなどである。このメモリ68には、例えば、制御部61により演算された数値や、製造工程段階で測定された二次電池の情報（例えば、初期状態の内部抵抗など）が記憶されている。なお、メモリ68に二次電池の満充電容量を記憶させておけば、制御部10が残容量などの情報を把握できる。

40

【0148】

温度検出素子69は、電源62の温度を測定して、その測定結果を制御部61に出力するものであり、例えば、サーミスタなどである。

【0149】

正極端子71および負極端子72は、電池パックを用いて稼働される外部機器（例えばノート型のパソコンコンピュータなど）または電池パックを充電するために用いられる外部機器（例えば充電器など）に接続される端子である。電源62の充放電は、正極端子71および負極端子72を介して行われる。

50

【0150】

<2-2. 電動車両>

図4は、電動車両の一例であるハイブリッド自動車のブロック構成を表している。この電動車両は、例えば、図4に示したように、金属製の筐体73の内部に、制御部74と、エンジン75と、電源76と、駆動用のモータ77と、差動装置78と、発電機79と、トランスミッション80およびクラッチ81と、インバータ82, 83と、各種センサ84とを備えている。この他、電動車両は、例えば、差動装置78およびトランスミッション80に接続された前輪用駆動軸85および前輪86と、後輪用駆動軸87および後輪88とを備えている。

【0151】

この電動車両は、エンジン75またはモータ77のいずれか一方を駆動源として走行可能である。エンジン75は、主要な動力源であり、例えば、ガソリンエンジンなどである。エンジン75を動力源とする場合、エンジン75の駆動力（回転力）は、例えば、駆動部である差動装置78、トランスミッション80およびクラッチ81を介して前輪86または後輪88に伝達される。なお、エンジン75の回転力は発電機79にも伝達され、その回転力により発電機79が交流電力を発生させると共に、その交流電力はインバータ83を介して直流電力に変換され、電源76に蓄積される。一方、変換部であるモータ77を動力源とする場合、電源76から供給された電力（直流電力）がインバータ82を介して交流電力に変換され、その交流電力によりモータ77が駆動する。このモータ77により電力から変換された駆動力（回転力）は、例えば、駆動部である差動装置78、トランスミッション80およびクラッチ81を介して前輪86または後輪88に伝達される。

10

【0152】

なお、図示しない制動機構により電動車両が減速すると、その減速時の抵抗力がモータ77に回転力として伝達され、その回転力によりモータ77が交流電力を発生させるようにもよい。この交流電力はインバータ82を介して直流電力に変換され、その直流回生電力は電源76に蓄積されることが好ましい。

20

【0153】

制御部74は、電動車両全体の動作を制御するものであり、例えば、CPUなどを含んでいる。電源76は、1または2以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この電源76は、外部電源と接続され、その外部電源から電力供給を受けることで電力を蓄積可能になっていてもよい。各種センサ84は、例えば、エンジン75の回転数を制御したり、図示しないスロットルバルブの開度（スロットル開度）を制御するために用いられる。この各種センサ84は、例えば、速度センサ、加速度センサ、エンジン回転数センサなどを含んでいる。

30

【0154】

なお、上記では電動車両としてハイブリッド自動車について説明したが、電動車両は、エンジン75を用いずに電源76およびモータ77だけを用いて作動する車両（電気自動車）でもよい。

【0155】

<2-3. 電力貯蔵システム>

40

図5は、電力貯蔵システムのブロック構成を表している。この電力貯蔵システムは、例えば、図5に示したように、一般住宅または商業用ビルなどの家屋89の内部に、制御部90と、電源91と、スマートメータ92と、パワーハブ93とを備えている。

【0156】

ここでは、電源91は、例えば、家屋89の内部に設置された電気機器94に接続されていると共に、家屋89の外部に停車された電動車両96に接続可能になっている。また、電源91は、例えば、家屋89に設置された自家発電機95にパワーハブ93を介して接続されていると共に、スマートメータ92およびパワーハブ93を介して外部の集中型電力系統97に接続可能になっている。

【0157】

50

なお、電気機器 9 4 は、例えば、冷蔵庫、エアコン、テレビまたは給湯器などの 1 または 2 以上の家電製品を含んでいる。自家発電機 9 5 は、例えば、太陽光発電機または風力発電機などの 1 種類または 2 種類以上である。電動車両 9 6 は、例えば、電気自動車、電気バイクまたはハイブリッド自動車などの 1 種類または 2 種類以上である。集中型電力系統 9 7 は、例えば、火力発電所、原子力発電所、水力発電所または風力発電所などの 1 種類または 2 種類以上である。

【 0 1 5 8 】

制御部 9 0 は、電力貯蔵システム全体の動作（電源 9 1 の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、CPUなどを含んでいる。電源 9 1 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。スマートメータ 9 2 は、例えば、電力需要側の家屋 8 9 に設置されるネットワーク対応型の電力計であり、電力供給側と通信可能になっている。これに伴い、スマートメータ 9 2 は、例えば、必要に応じて外部と通信しながら、家屋 8 9 における需要・供給のバランスを制御し、効率的で安定したエネルギー供給を可能にするようになっている。

【 0 1 5 9 】

この電力貯蔵システムでは、例えば、外部電源である集中型電力系統 9 7 からスマートメータ 9 2 およびパワーハブ 9 3 を介して電源 9 1 に電力が蓄積されると共に、独立電源である自家発電機 9 5 からパワーハブ 9 3 を介して電源 9 1 に電力が蓄積される。この電源 9 1 に蓄積された電力は、制御部 9 0 の指示に応じて、必要に応じて電気機器 9 4 または電動車両 9 6 に供給されるため、その電気機器 9 4 が稼働可能になると共に、電動車両 9 6 が充電可能になる。すなわち、電力貯蔵システムは、電源 9 1 を用いて、家屋 8 9 内における電力の蓄積および供給を可能にするシステムである。

【 0 1 6 0 】

電源 9 1 に蓄積された電力は、任意に利用可能である。このため、例えば、電気使用量が安い深夜に集中型電力系統 9 7 から電源 9 1 に電力を蓄積しておき、その電源 9 1 に蓄積しておいた電力を電気使用量が高い日中に用いることができる。

【 0 1 6 1 】

なお、上記した電力貯蔵システムは、1 戸（1 世帯）ごとに設置されていてもよいし、複数戸（複数世帯）ごとに設置されていてもよい。

【 0 1 6 2 】

< 2 - 4 . 電動工具 >

図 6 は、電動工具の構成を表している。この電動工具は、例えば、図 6 に示したように、電動ドリルであり、プラスチック材料などにより形成された工具本体 9 8 の内部に、制御部 9 9 と、電源 1 0 0 とを備えている。この工具本体 9 8 には、例えば、可動部であるドリル部 1 0 1 が稼働（回転）可能に取り付けられている。

【 0 1 6 3 】

制御部 9 9 は、電動工具全体の動作（電源 1 0 0 の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、CPUなどを含んでいる。電源 1 0 0 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この制御部 9 9 は、図示しない動作スイッチの操作に応じて、必要に応じて電源 1 0 0 からドリル部 1 0 1 に電力を供給して可動させるようになっている。

【 実施例 】

【 0 1 6 4 】

本技術の具体的な実施例について、詳細に説明する。

【 0 1 6 5 】

（実験例 1 - 1 ~ 1 - 1 4 ）

以下の手順により、図 1 および図 2 に示したラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 6 6 】

正極 3 3 を作製する場合には、最初に、炭酸リチウム（Li₂CO₃）と炭酸コバルト

10

20

30

40

50

(CoCO_3)とを $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$ のモル比で混合した。続いて、空気中で混合物を焼成 (900 \times 5 時間) して、リチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を得た。続いて、正極活物質 (LiCoO_2) 91 質量部と、正極導電剤 (グラファイト) 6 質量部と、正極結着剤 (ポリフッ化ビニリデン : P V D F) 3 質量部とを混合して、正極合剤とした。続いて、正極合剤を N-メチル-2-ピロリドン (N M P) に分散させて、ペースト状の正極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置を用いて帯状の正極集電体 33 A (20 μm 厚の A 1 箔) の両面に正極合剤スラリーを均一に塗布してから乾燥させて、正極活物質層 33 B を形成した。最後に、ロールプレス機を用いて正極活物質層 33 B を圧縮成型した。なお、正極 33 を作製する場合には、満充電時にリチウム金属が負極 34 に析出しないように正極活物質層 33 B の厚さを調節した。 10

【0167】

負極 34 を作製する場合には、最初に、負極活物質 (人造黒鉛) 90 質量部と、負極結着剤 (P V D F) 10 質量部とを混合して、負極合剤とした。続いて、負極合剤を N M P に分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置を用いて帯状の負極集電体 34 A (15 μm 厚の電解 Cu 箔) の両面に負極合剤スラリーを均一に塗布してから乾燥させて、負極活物質層 34 B を形成した。最後に、ロールプレス機を用いて負極活物質層 34 B を圧縮成型した。

【0168】

電解液を調製する場合には、溶媒 (炭酸エチレン (E C) および炭酸ジエチル (D E C)) に電解質塩 (LiPF_6) を溶解させた。この場合には、溶媒の混合比 (重量比) を E C : D E C = 50 : 50、電解質塩の含有量を溶媒に対して 1 mol / kg とした。 20

【0169】

二次電池を組み立てる場合には、最初に、正極集電体 33 A の一端に A 1 製の正極リード 31 を溶接すると共に、負極集電体 34 A の一端に N i 製の負極リード 32 を溶接した。続いて、正極 33 と、セパレータ 35 と、負極 34 と、セパレータ 35 とをこの順に積層してから長手方向に巻回させたのち、粘着テープからなる保護テープ 37 で巻き終わり部分を固定して、巻回電極体 30 の前駆体である巻回体を形成した。このセパレータ 35 は、基材層の両面に高分子化合物 (P V D F) が形成されたものであり、その基材層は、多孔性ポリプロピレンを主成分とするフィルムにより多孔性ポリエチレンを主成分とするフィルムが挟まれた 3 層構造体 (厚さ = 23 μm) である。続いて、外装部材 40 の間に巻回体を挟み込んだのち、一辺を除く外縁部同士を熱融着して、袋状の外装部材 40 の内部に巻回体を収納した。この外装部材 40 は、外側から、ナイロンフィルム (厚さ = 30 μm) と、A 1 箔 (厚さ = 40 μm) と、無延伸ポリプロピレンフィルム (厚さ = 30 μm) とが積層された 3 層構造のラミネートフィルム (総厚 = 100 μm) である。続いて、外装部材 40 の開口部から電解液を注入して高分子化合物層に含浸させて、ゲル状の電解質である電解質層 36 を形成した。これにより、正極 33 と負極 34 とがセパレータ 35 および電解質層 36 を介して積層および巻回されたため、巻回電極体 30 が形成された。これにより、ラミネートフィルム型の二次電池が完成した。 30

【0170】

なお、二次電池を作製する場合には、比較のために、ゲル状の電解質 (電解質層 36) に代えて、液状の電解質 (電解液) をそのまま用いてセパレータ 35 に含浸させた。 40

【0171】

二次電池の電池特性 (サイクル特性および負荷特性) を調べたところ、表 1 に示した結果が得られた。

【0172】

サイクル特性を調べる場合には、電池状態を安定化させるために常温環境中 (23) で二次電池を 1 サイクル充放電させたのち、同環境中で二次電池をさらに 1 サイクル充放電させて放電容量を測定した。続いて、高温環境中 (40) でサイクル数の合計が 100 サイクルに到達するまで充放電を繰り返して放電容量を測定した。この結果から、サイクル維持率 (%) = (100 サイクル目の放電容量 / 2 サイクル目の放電容量) \times 100 50

を算出した。充電時には、0.2Cの電流で上限電圧4.2Vまで定電流充電し、さらに定電圧で電流が0.05Cに到達するまで定電圧充電した。放電時には、0.2Cの電流で終止電圧2.5Vに到達するまで定電流放電した。なお、「0.2C」および「0.05C」とは、それぞれ電池容量（理論容量）を5時間および20時間で放電しきる電流値である。

【0173】

負荷特性を調べる場合には、サイクル特性を調べた場合と同様の手順により電池状態を安定化した二次電池を用いて、常温環境中（23）で二次電池を1サイクル充放電させて放電容量を測定した。続いて、低温環境中（-10）でサイクル数の合計が100サイクルに到達するまで充放電を繰り返して放電容量を測定した。この結果から、負荷維持率（%）＝（100サイクル目の放電容量／2サイクル目の放電容量）×100を算出した。充電時の条件は、高温サイクル特性を調べた場合と同様であると共に、放電時には、1Cの電流で終止電圧2.5Vに到達するまで定電流放電した。なお、「1C」とは、電池容量を1時間で放電しきる電流値である。

【0174】

【表1】

実験例	状態	高分子化合物	電解質塩	溶媒	不飽和環状炭酸エステル		サイクル維持率（%）	負荷維持率（%）
					種類	含有量（重量%）		
1-1	ゲル状	PVDF	LiPF ₆ +EMC	EC +EMC	式(1-1)	0.01	61	71
1-2						0.1	65	73
1-3						0.5	68	76
1-4						1	75	80
1-5						2	80	78
1-6						5	79	73
1-7						10	60	70
1-8					式(1-4)	2	78	73
1-9					式(1-16)	2	76	75
1-10					式(1-18)	2	77	74
1-11					式(1-32)	2	78	75
1-12					—	—	58	70
1-13	液状	—	LiPF ₆	EC +EMC	—	—	20	85
1-14					式(1-1)	2	18	85

【0175】

液状の電解質（電解液）を用いた場合には、電解液中における不飽和環状炭酸エステルの有無に応じて、負荷維持率は維持されたが、サイクル維持率は減少した。これに対して、ゲル状の電解質（電解質層36）を用いた場合には、不飽和環状炭酸エステルの有無に応じて、サイクル維持率および負荷維持率の双方が増加した。この結果は、不飽和環状炭酸エステルがサイクル維持率および負荷維持率に及ぼす作用は液状の電解質を用いた場合には得られず、ゲル状の電解質を用いた場合にだけ得られる特異的かつ有利な作用であることを表している。

【0176】

10

20

30

40

50

特に、不飽和環状炭酸エステルを用いた場合には、その含有量が0.01重量%～10重量%、さらに0.1重量%～5重量%であると、サイクル維持率および負荷維持率がより高くなつた。

【0177】

(実験例2-1～2-7)

表2に示したように溶媒の組成を変更したことを除き、実験例1-5と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。ここで新たに用いた溶媒は、他の不飽和環状炭酸エステルである炭酸ビニレン(VC)、ハロゲン化炭酸エステルである4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)、トランス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(t-DFEC)、または炭酸ビス(フルオロメチル)(DFDMC)、スルトンであるプロペンスルトン(PRS)、酸無水物である無水コハク酸(SCAH)または無水スルホプロピオン酸(PSAH)である。溶媒中の含有量は、VCが2重量%、FEC、t-DFECまたはDFDMCが5重量%、PRS、SCAHまたはPSAHが1重量%である。

【0178】

【表2】

実験例	状態	高分子化合物	電解質塩	溶媒	不飽和環状炭酸エステル		サイクル維持率(%)	負荷維持率(%)
					種類	含有量(重量%)		
2-1	ゲル状	PVDF	LiPF ₆	EC +EMC	VC	式(1-1)	2	90
2-2					FEC			78
2-3					t-DFEC			85
2-4					DFDMC			78
2-5					PRS			90
2-6					SCAH			75
2-7					PSAH			92

【0179】

溶媒の組成を変更しても、高いサイクル維持率および負荷維持率が得られた。特に、電解液が他の不飽和環状炭酸エステル、ハロゲン化炭酸エステル、スルトンまたは酸無水物を含んでいると、サイクル維持率および負荷維持率の一方または双方がより高くなつた。

【0180】

(実験例3-1～3-3)

表3に示したように電解質塩の組成を変更したことを除き、実験例1-5と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。LiPF₆と組み合わせた電解質塩は、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、式(8-6)に示したビス[オキソラト-O,O']ホウ酸リチウム(LiBOB)、またはビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム(LiN(CF₃SO₂)₂:LiTFSI)である。この場合には、LiPF₆の含有量を溶媒に対して0.9mol/kg、LiBF₄等の含有量を溶媒に対して0.1mol/kgとした。

【0181】

10

20

30

【表3】

実験例	状態	高分子化合物	電解質塩	溶媒	不飽和環状炭酸エステル		サイクル維持率(%)	負荷維持率(%)
					種類	含有量(重量%)		
3-1	ゲル状	PVDF	LiPF ₆	LiBF ₄	EC +EMC	式(1-1)	85	78
3-2				LiBOB			88	75
3-3				LiTFSI			88	80

10

【0182】

電解質塩の組成を変更しても、高いサイクル維持率および負荷維持率が得られた。特に、電解液がLiBF₄などの他の電解質塩を含んでいると、サイクル維持率および負荷維持率がより高くなつた。

【0183】

以上、実施形態および実施例を挙げて本技術について説明したが、本技術は実施形態および実施例で説明した態様に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、二次電池の種類としてリチウムイオン二次電池について説明したが、これに限られない。本技術の二次電池は、負極の容量がリチウムイオンの吸蔵放出による容量とリチウム金属の析出溶解に伴う容量とを含み、かつ、それらの容量の和により電池容量が表される二次電池に関しても、同様に適用可能である。この場合には、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出可能である負極材料が用いられると共に、その負極材料の充電可能な容量は、正極の放電容量よりも小さくなるように設定される。

20

【0184】

また、電池構造がラミネートフィルム型であると共に、電池素子が巻回構造を有する場合を例に挙げて説明したが、これに限られない。本技術の二次電池は、円筒型、角型、コイン型またはボタン型などの他の電池構造を有する場合や、電池素子が積層構造などの他の構造を有する場合に関しても、同様に適用可能である。

【0185】

30

また、電極反応物質としてLiを用いる場合について説明したが、これに限られない。この電極反応物質は、例えば、NaまたはKなどの他の1族元素や、MgまたはCaなどの2族元素や、Alなどの他の軽金属でもよい。本技術の効果は、電極反応物質の種類に依存せずに得られるはずであるため、その電極反応物質の種類を変更しても同様の効果を得ることができる。

【0186】

また、不飽和環状炭酸エステルの含有量について、実施例の結果から導き出された適正範囲を説明している。しかしながら、その説明は、含有量が上記した範囲外となる可能性を完全に否定するものではない。すなわち、上記した適正範囲は、あくまで本技術の効果を得る上で特に好ましい範囲であるため、本技術の効果が得られるのであれば、上記した範囲から含有量が多少外れてもよい。

40

【0187】

なお、本技術は以下のよう構成を取ることも可能である。

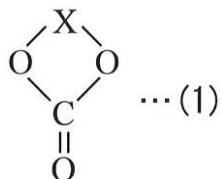
(1)

正極および負極と共にゲル状の電解質を備え、

前記ゲル状の電解質は、電解液および高分子化合物を含み、

前記電解液は、下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含む、
二次電池。

【化21】



(X は m 個の $> C = C$ R 1 - R 2 と n 個の $> C R 3 R 4$ とが任意の順に結合された 2 値の基である。R 1 ~ R 4 は水素基、ハロゲン基、1 値の炭化水素基、1 値のハロゲン化炭化水素基、1 値の酸素含有炭化水素基または1 値のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R 1 ~ R 4 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。m および n は $m = 1$ および $n = 0$ を満たす。) 10

(2)

前記ハロゲン基はフッ素基、塩素基、臭素基またはヨウ素基であり、

前記 1 値の炭化水素基、1 値のハロゲン化炭化水素基、1 値の酸素含有炭化水素基または1 値のハロゲン化酸素含有炭化水素基は炭素数 = 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 = 6 ~ 18 のアリール基、炭素数 = 3 ~ 18 のシクロアルキル基、炭素数 = 1 ~ 12 のアルコキシ基、それらのうちの 2 つ以上が結合された基、またそれらの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換された基である、

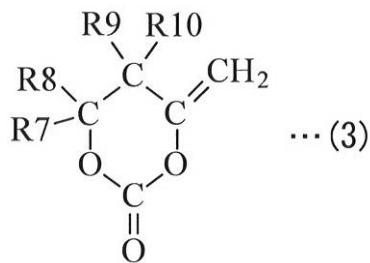
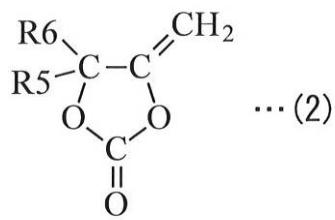
上記 (1) に記載の二次電池。 20

(3)

前記不飽和環状炭酸エステルは下記の式 (2) または式 (3) で表される、

上記 (1) または (2) に記載の二次電池。

【化22】



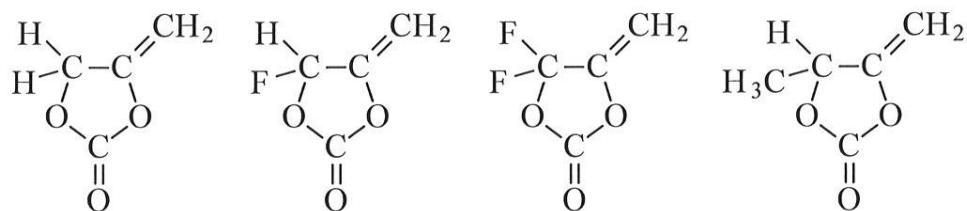
(R 5 ~ R 10 は水素基、ハロゲン基、1 値の炭化水素基、1 値のハロゲン化炭化水素基、1 値の酸素含有炭化水素基または1 値のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R 5 および R 6 は互いに結合されていてもよいし、R 7 ~ R 10 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。) 30

(4)

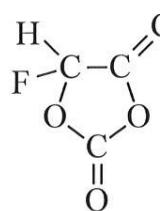
前記不飽和環状炭酸エステルは下記の式 (1 - 1) ~ 式 (1 - 5 6) で表される、

上記 (1) ないし (3) のいずれかに記載の二次電池。

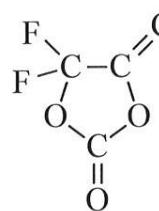
【化 2 3】



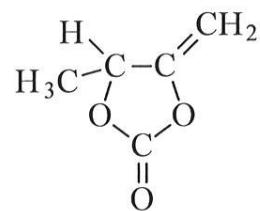
(1-1)



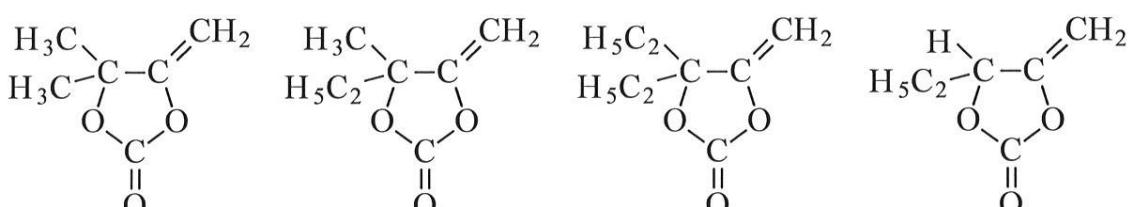
(1-2)



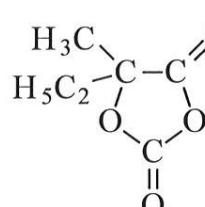
(1-3)



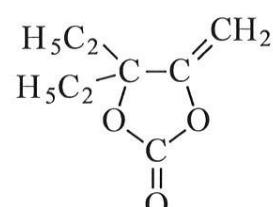
(1-4)



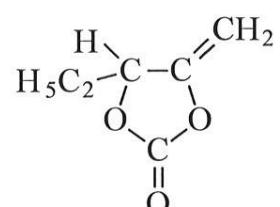
(1-5)



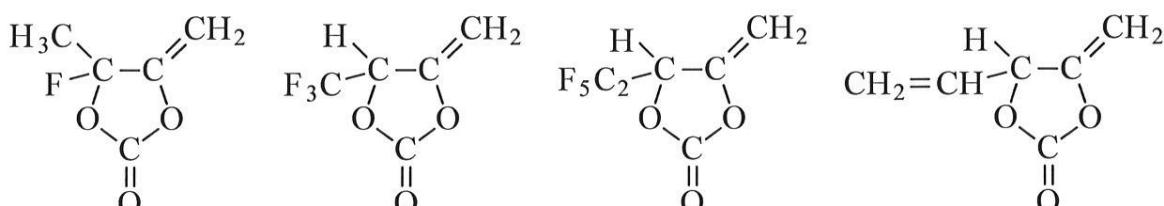
(1-6)



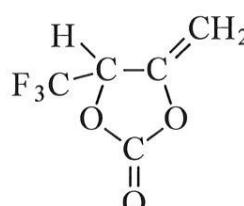
(1-7)



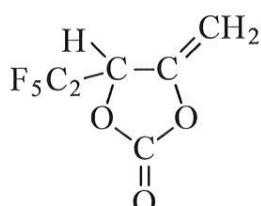
(1-8)



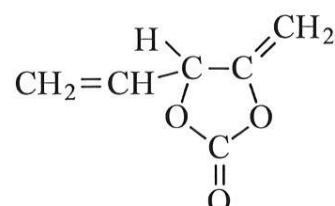
(1-9)



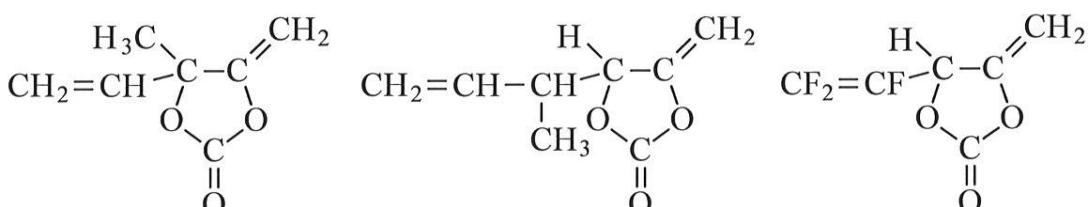
(1-10)



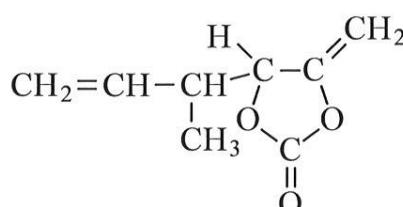
(1-11)



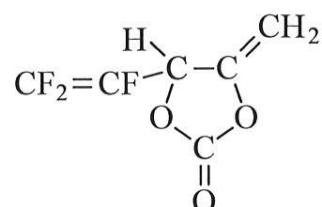
(1-12)



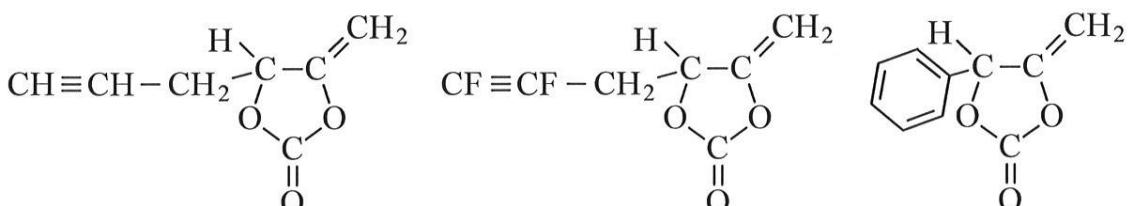
(1-13)



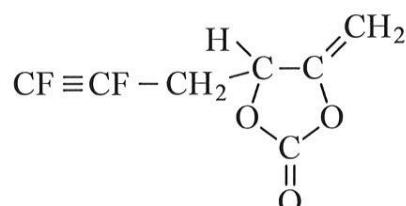
(1-14)



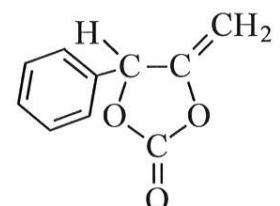
(1-15)



(1-16)



(1-17)



(1-18)

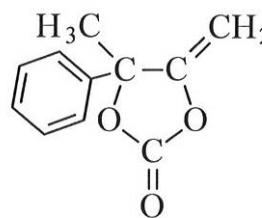
10

20

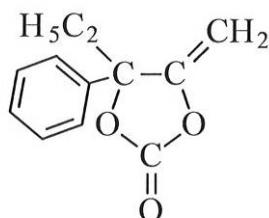
30

40

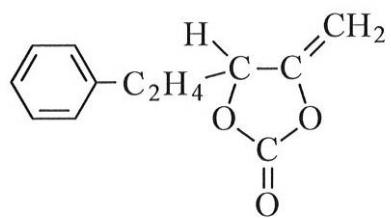
【化24】



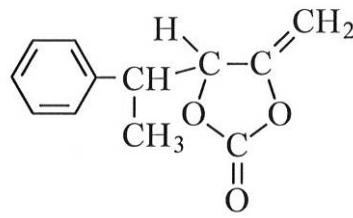
(1-19)



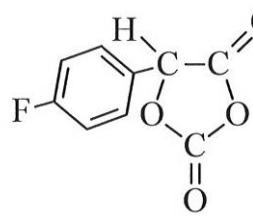
(1-20)



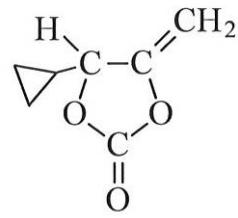
(1-21)



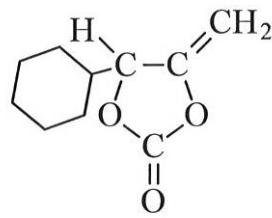
(1-22)



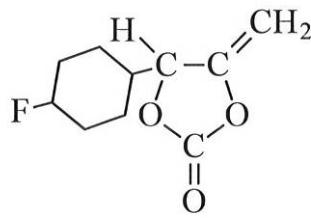
(1-23)



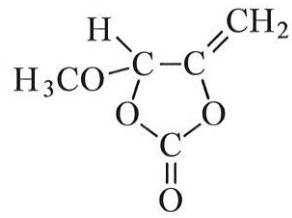
(1-24)



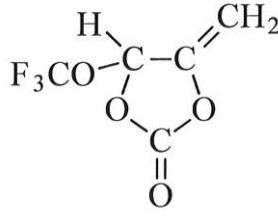
(1-25)



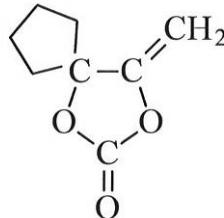
(1-26)



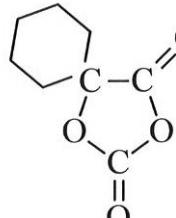
(1-27)



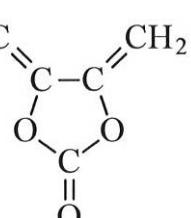
(1-28)



(1-29)



(1-30)



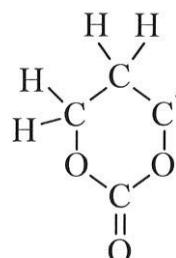
(1-31)

10

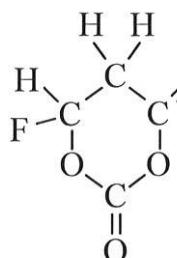
20

30

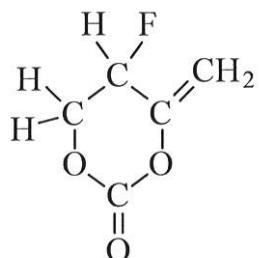
【化25】



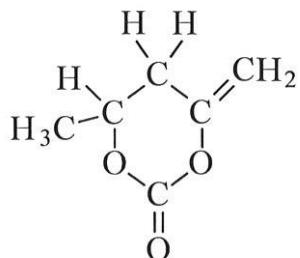
(1-32)



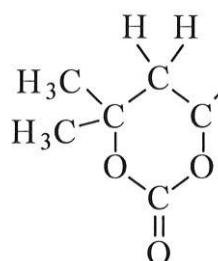
(1-33)



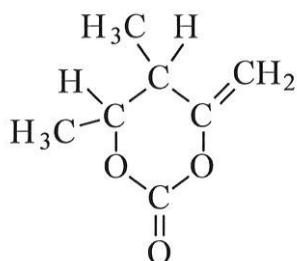
(1-34)



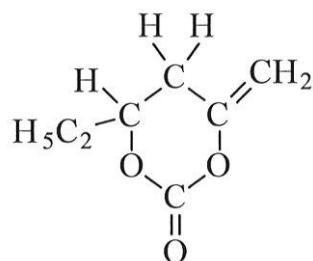
(1-35)



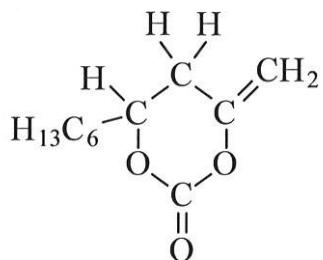
(1-36)



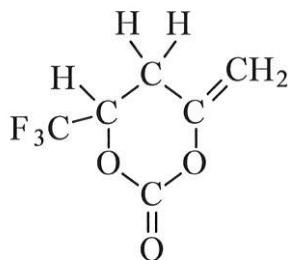
(1-37)



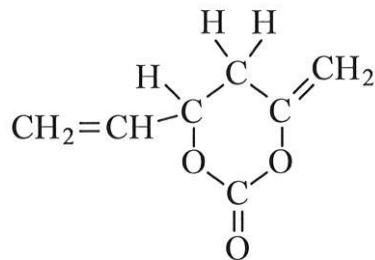
(1-38)



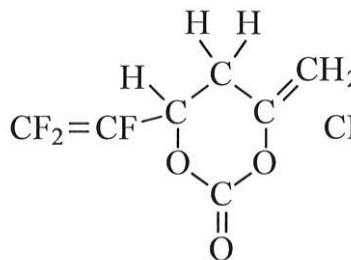
(1-39)



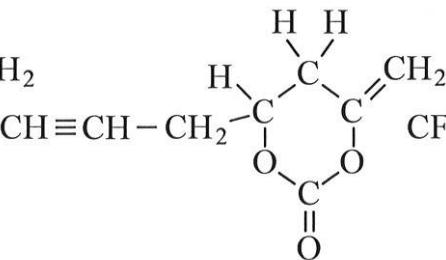
(1-40)



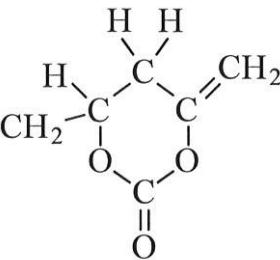
(1-41)



(1-42)



(1-43)



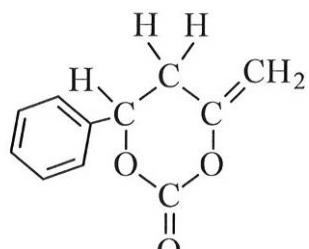
(1-44)

10

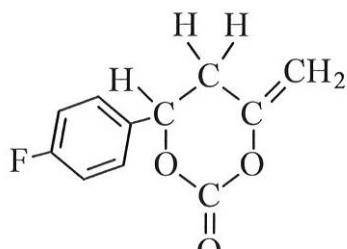
20

30

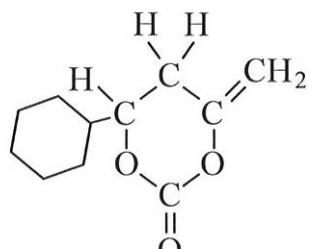
【化26】



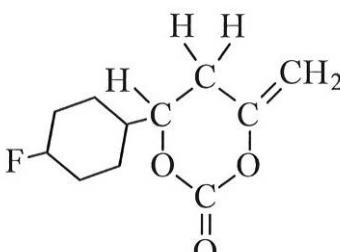
(1-45)



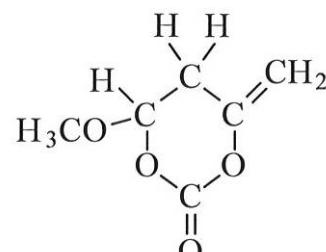
(1-46)



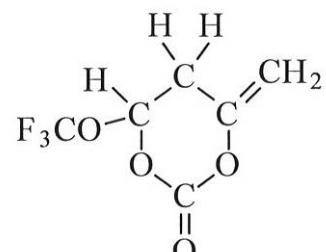
(1-47)



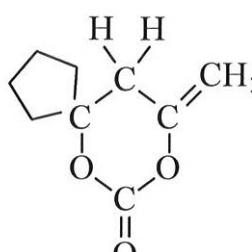
(1-48)



(1-49)



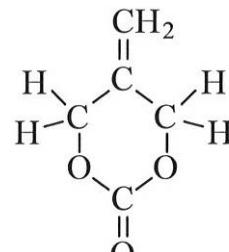
(1-50)



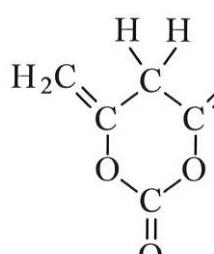
(1-51)



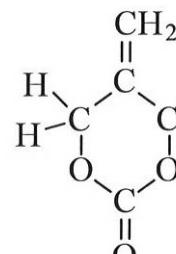
(1-52)



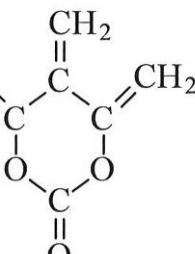
(1-53)



(1-54)



(1-55)



(1-56)

(5)

前記電解液中における前記不飽和環状炭酸エステルの含有量は0.01重量%~10重量%である。

上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の二次電池。

(6)

リチウムイオン二次電池である、

上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の二次電池。

(7)

上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の二次電池と、

その二次電池の使用状態を制御する制御部と、

その制御部の指示に応じて前記二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部とを備えた、電池パック。

(8)

10

20

30

40

50

上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の二次電池と、
 その二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、
 その駆動力に応じて駆動する駆動部と、
 前記二次電池の使用状態を制御する制御部と
 を備えた、電動車両。

(9)

上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の二次電池と、
 その二次電池から電力を供給される1または2以上の電気機器と、
 前記二次電池からの前記電気機器に対する電力供給を制御する制御部と
 を備えた、電力貯蔵システム。

10

(10)

上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の二次電池と、
 その二次電池から電力を供給される可動部と
 を備えた、電動工具。

(11)

上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の二次電池を電力供給源として備えた、電子機器。

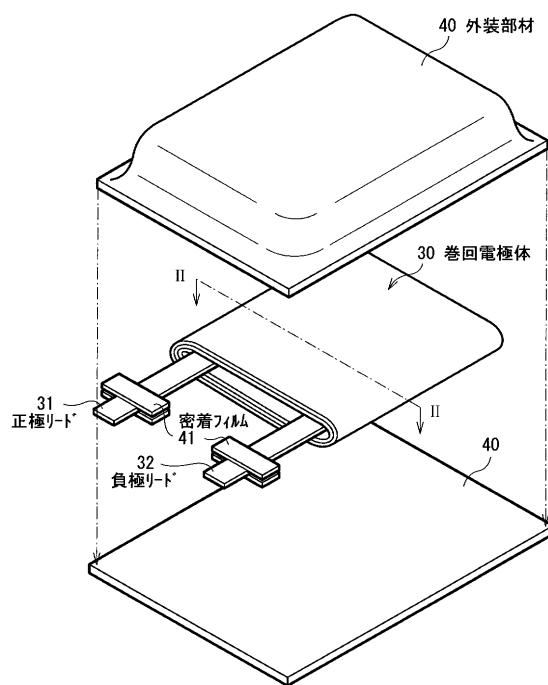
【符号の説明】

【0188】

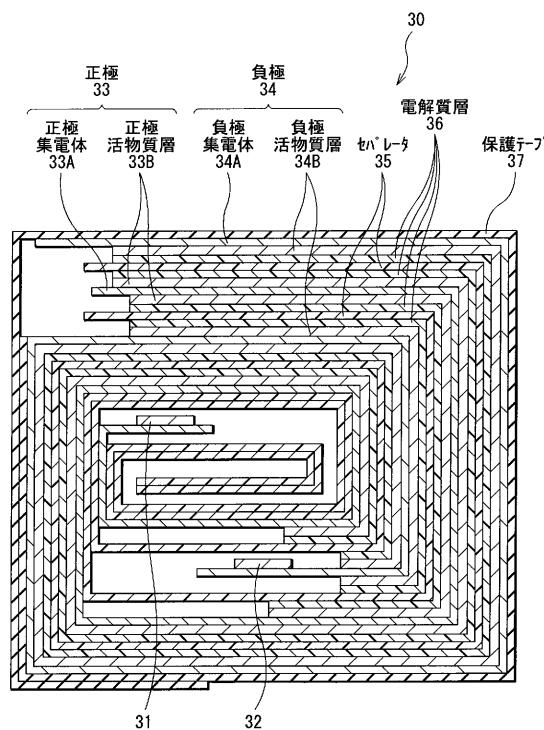
20

11...電池缶、20, 30...巻回電極体、21, 33...正極、21A, 33A...正極集電体、21B, 33B...正極活性物質層、22, 34...負極、22A, 34A...負極集電体、22B, 34B...負極活性物質層、23, 35...セパレータ、36...電解質層、40...外装部材。

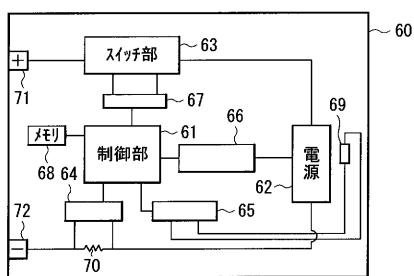
【図1】



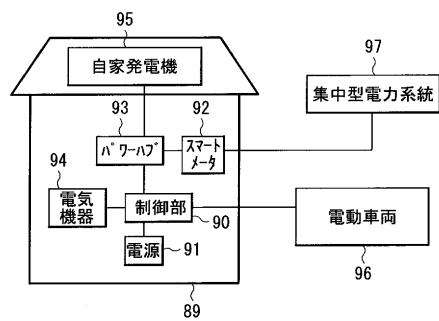
【図2】



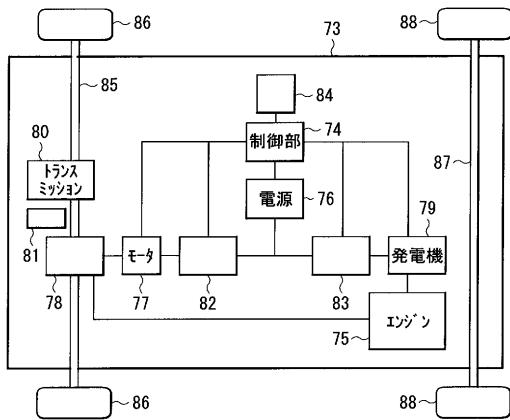
【図3】



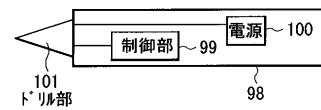
【図5】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-087260(JP, A)
特開2005-235591(JP, A)
特開2008-210564(JP, A)
特開2009-252580(JP, A)
特開2010-123265(JP, A)
国際公開第2011/070964(WO, A1)
特開2011-204666(JP, A)
特開2011-124146(JP, A)
特開2010-170878(JP, A)
特開2011-165402(JP, A)
特開2011-150958(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/052, 10/0565