

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4270109号
(P4270109)

(45) 発行日 平成21年5月27日(2009.5.27)

(24) 登録日 平成21年3月6日(2009.3.6)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	10/36	(2006.01)	HO 1 M	10/00	1 1 2
HO 1 M	4/38	(2006.01)	HO 1 M	10/00	1 0 2
HO 1 M	4/58	(2006.01)	HO 1 M	4/38	Z
HO 1 M	6/16	(2006.01)	HO 1 M	4/58	1 0 1
			HO 1 M	6/16	A

請求項の数 6 (全 28 頁)

(21) 出願番号

特願2004-322665 (P2004-322665)

(22) 出願日

平成16年11月5日 (2004.11.5)

(65) 公開番号

特開2006-134719 (P2006-134719A)

(43) 公開日

平成18年5月25日 (2006.5.25)

審査請求日

平成18年1月6日 (2006.1.6)

(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 100098785

弁理士 藤島 洋一郎

(74) 代理人 100109656

弁理士 三反崎 泰司

(72) 発明者 山口 晃

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 畠田 忠彦

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
ニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極および負極と共に電解液を備えた電池であって、

前記電解液は、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンを含み、

前記電解液におけるフッ素イオンの含有量は、14質量ppm以上1290質量ppm
以下の範囲内であり、前記負極は、負極材料として、スズ(Sn)と、コバルト(Co)と、炭素(C)とを構成元素として含み、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下である
Co Sn C 含有材料を有する

ことを特徴とする電池。

【請求項 2】

前記4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンに不純物として含まれるフッ素イオンの量は、10質量ppm以上3200質量ppm以下の範囲内であることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項 3】

前記電解液は、更に、ニトリルを含むことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項 4】

前記負極材料は、構成元素として更に、ケイ素(Si), 鉄(Fe), ニッケル(Ni), クロム(Cr)インジウム(In), ニオブ(Nb), ゲルマニウム(Ge), チタ

ン(Ti) , モリブデン(Mo) , アルミニウム(Al) , リン(P) , ガリウム(Ga) , およびビスマス(Bi) からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 5】

前記 CoSnC 含有材料は、X線光電子分析法により 284.5 eV よりも低い領域に前記炭素の 1s ピークが得られることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 6】

前記正極は、リチウム(Li) とニッケル(Ni) とを含む複合酸化物を含有することを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極および負極と共に電解液を備えた電池に関する。

【背景技術】

【0002】

電子機器の小型化に伴い、高エネルギー密度を有する電池の開発が要求されている。この要求に応える電池として、リチウム(Li) の析出・溶解反応を利用したリチウム金属二次電池がある。しかし、リチウム金属二次電池では充電時に負極上にリチウムがデンドライト析出し不活性化するため、サイクル寿命が短いという問題ある。

【0003】

20

このサイクル寿命を改善したものとしては、リチウムイオン二次電池が製品化されている。リチウムイオン二次電池の負極には、黒鉛層間へのリチウムのインターカレーション反応を利用した黒鉛材料、あるいは細孔中へのリチウムの吸蔵・放出作用を応用した炭素質材料などの負極活物質が用いられている。そのため、リチウムイオン二次電池では、リチウムがデンドライト析出せず、サイクル寿命が長い。また、黒鉛材料あるいは炭素質材料は空気中で安定であるので、工業的に生産する上でもメリットが大きい。

【0004】

しかし、インターカレーションによる負極容量は第 1 ステージ 黒鉛層間化合物の組成 C₆Li に規定されるように上限が存在する。また、炭素質材料の微小な細孔構造を制御することは工業的に困難であると共に炭素質材料の比重の低下をもたらし、単位体積当たりの負極容量ひいては単位体積当たりの電池容量向上の有効な手段とはなり得ない。ある種の低温焼成炭素質材料では 1000 mAh/g を越える負極放電容量を示すことが知られているが、対リチウム金属において 0.8 V 以上の貴な電位で大きな容量を有するため金属酸化物等を正極に用い電池を構成した場合に放電電圧が低下する等の問題があった。

30

【0005】

このような理由から、現状の炭素質材料では、今後の更なる電子機器の使用時間の長時間化、電源の高エネルギー密度化に対応することが困難と考えられ、よりいっそうリチウムの吸蔵・放出能力の大きい負極活物質が望まれている。

【0006】

一方、より高容量を実現可能な負極活物質としては、ある種のリチウム合金が電気化学的かつ可逆的に生成および分解することを応用した材料が広く研究されてきた。例えば、リチウム - アルミニウム合金が広く研究され、特許文献 1 にはケイ素合金が報告されている。しかし、これらの合金は、電池の負極に用いた場合、サイクル特性を劣化させてしまうという問題があった。その原因の 1 つとしては、これらの合金は、充放電に伴い膨張収縮し、充放電を繰り返す度に微粉化することが挙げられる。

40

【0007】

そこで、このような合金の微粉化を抑制するために、例えば、リチウムの吸蔵および放出に伴う膨張収縮に関与しない元素で一部を置換することが検討されてきた。例えば、Li_aSi_aO_b (0 < a < b < 2) (特許文献 2 参照) 、 Li_cSi_{1-d}M_dO_e (M はアルカリ金属を除く金属元素もしくはケイ素を除く半金属元素を表し、 0 < c < d)

50

< 1 、 $0 < e < 2$ である) (特許文献3参照)、リチウム-銀-テルル系合金(特許文献4参照)などが提案されている。また、1種以上の非金属元素と、長周期型周期表における14族の金属元素または半金属元素とを含む化合物(特許文献5参照)も提案されている。

【特許文献1】米国特許第4950566号明細書

【特許文献2】特開平6-325765号公報

【特許文献3】特開平7-230800号公報

【特許文献4】特開平7-288130号公報

【特許文献5】特開平11-102705号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、これらの負極活物質を用いても、膨張収縮に由来するサイクル特性の劣化が大きく、サイクル特性を重視する携帯機器に用いるには不十分であるという問題があつた。

【0009】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

20

本発明による電池は、正極および負極と共に電解液を備えたものであって、電解液は、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを含み、電解液におけるフッ素イオンの含有量は、14質量ppm以上1290質量ppm以下の範囲内のものであり、負極は、負極材料として、スズと、コバルトと、炭素とを構成元素として含み、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下であるCoS_nC含有材料を有するものである。

【発明の効果】

【0012】

30

本発明の電池によれば、電解液におけるフッ素イオンの含有量を14質量ppm以上1290質量ppm以下とすると共に、負極が、負極材料として、スズ、コバルト、炭素を含み、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下であるCoS_nC含有材料を有するようにしたので、化学的安定性を向上させることができる。よって、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。また、正極が、リチウムとニッケル(Ni)とを含む複合酸化物を含有するようすれば、サイクル特性をより向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

40

本発明の一実施の形態に係る電解液は、例えば、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。

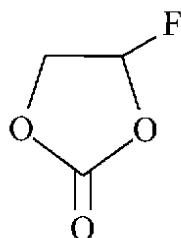
【0015】

溶媒は、化1に示した4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを含んでいる。耐還元性が高く、分解されにくいからである。溶媒は、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンのみにより構成するようにしてもよいが、他の1種または2種以上の溶媒を混合して用いてもよい。イオン伝導性などの各種特性を向上させることができるからである。

【0016】

50

【化1】



【0017】

10

他の溶媒としては、例えば、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、炭酸メチルエチル、1，2-ジメトキシエタン、1，2-ジエトキシエタン、-ブチロラクトン、-バレロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1，3-ジオキソラン、4-メチル-1，3-ジオキソラン、1，3-ジオキソール-2-オン、4-ビニル-1，3-ジオキソラン-2-オン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル、フルオロベンゼン、あるいはエチレンスルフィトなどの非水溶媒が挙げられる。

【0018】

中でも、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、あるいは炭酸メチルエチルなどの粘度が1mPa・s以下である低粘度溶媒を混合して用いることが好ましい。より高いイオン伝導性を得ることができるからである。

20

【0019】

また、溶媒にはアセトニトリル(CH_3CN)あるいはプロピオニトリル($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$)などのニトリルを混合して用いてもよい。高温下でのサイクル特性および高温保存後の容量維持率などの電池特性を向上させることができるからである。電解液におけるニトリルの含有量は、0.1質量%以上3質量%以下が好ましく、0.1質量%以上2質量%以下であればより好ましい。より高い効果を得ることができるからである。

【0020】

電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 LiCl 、あるいは LiBr などのリチウム塩が挙げられる。電解質塩は、いずれか1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

30

【0021】

なお、この電解液には微量のフッ素イオン(F^-)が含まれている。4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンには不純物として微量のフッ素イオンが含まれていることが多い、また、溶媒あるいは電解質塩の分解によりフッ素イオンが発生することがあるからである。但し、電解液におけるフッ素イオンの含有量は、14質量ppm以上1290質量ppm以下の範囲内であることが好ましく、14質量ppm以上570質量ppm以下、更には30質量ppm以上570質量ppm以下、更には50質量ppm以上570質量ppm以下の範囲内であればより好ましい。また、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンに不純物として含まれるフッ素イオンの量は、10質量ppm以上3200質量ppm以下の範囲内であることが好ましく、10質量ppm以上1400質量ppm以下、更には50質量ppm以上1400質量ppm以下、更には100質量ppm以上1400質量ppm以下の範囲内であればより好ましい。

40

【0022】

フッ素イオンの含有量があまり多いと化学的安定性が低下し、各種特性を低下させる原因となるが、フッ素イオンの含有量をある程度以下とすれば十分な特性を得ることができ、逆に、あまり少なくなると特性が低下してしまう場合もあるからである。また、フッ素イオンの含有量を少なくするには4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを高純

50

度に精製する必要があり、製造工程が煩雑となるからである。なお、フッ素イオンの含有量が少ないと特性が低下するのは、電解液にフッ素イオンが含まれていると、フッ素イオンに由来するフッ化リチウムなどの被膜が負極に形成され、負極における電解液の分解反応を抑制することができるからであると考えられる。

【0023】

この電解液は、例えば、次のようにして二次電池に用いられる。

【0024】

(第1の二次電池)

図1は、本実施の形態に係る電解液を用いた第1の二次電池の断面構成を表すものである。この二次電池は、負極の容量が、電極反応物質であるリチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池である。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。電池缶11は、例えばニッケルのめっきがされた鉄(Fe)により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一対の絶縁板12, 13がそれぞれ配置されている。

10

【0025】

電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)16とが、ガスケット17を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電気的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板15Aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との電気的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子16は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものである。ガスケット17は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

20

【0026】

巻回電極体20の中心には例えばセンターピン24が挿入されている。巻回電極体20の正極21にはアルミニウム(A1)などよりなる正極リード25が接続されており、負極22にはニッケル(Ni)などよりなる負極リード26が接続されている。正極リード25は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電気的に接続されており、負極リード26は電池缶11に溶接され電気的に接続されている。

30

【0027】

図2は図1に示した巻回電極体20の一部を拡大して表すものである。正極21は、例えば、対向する一対の面を有する正極集電体21Aの両面または片面に正極活性物質層21Bが設けられた構造を有している。正極集電体21Aは、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

【0028】

正極活性物質層21Bは、例えば、正極活性物質として、リチウムを吸蔵および放出可能な正極材料のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電材およびポリフッ化ビニリデンなどの接着剤を含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および放出可能な正極材料としては、例えば、硫化チタン(TiS₂)、硫化モリブデン(MoS₂)、セレン化ニオブ(NbSe₂)あるいは酸化バナジウム(V₂O₅)などのリチウムを含有しない金属硫化物、金属セレン化物あるいは金属酸化物など、またはリチウムを含有するリチウム含有化合物が挙げられる。

40

【0029】

中でも、リチウム含有化合物は、高電圧および高エネルギー密度を得ることができるものがあるので好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物、またはリチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物が

50

挙げられ、特にコバルト(C o) , ニッケルおよびマンガン(M n)のうちの少なくとも 1 種を含むものが好ましい。より高い電圧を得ることができるからである。その化学式は、例えば、 $L i_x M I O_2$ あるいは $L i_y M I I P O_4$ で表される。式中、 M I および M I I は 1 種類以上の遷移金属元素を表す。 x および y の値は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0 . 0 5 \leq x \leq 1 . 1 0$ 、 $0 . 0 5 \leq y \leq 1 . 1 0$ である。

【 0 0 3 0 】

リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物の具体例としては、リチウムコバルト複合酸化物($L i_x C o O_2$)、リチウムニッケル複合酸化物($L i_x N i O_2$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物($L i_x N i_{1-z} C o_z O_2$ ($z < 1$)))、あるいはスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物($L i M n_2 O_4$)などが挙げられる。中でも、ニッケルを含む複合酸化物が好ましい。高い容量を得ることができると共に、優れたサイクル特性も得ることができるからである。リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物の具体例としては、例えばリチウム鉄リン酸化合物($L i F e P O_4$)あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物($L i F e_{1-v} M n_v P O_4$ ($v < 1$)))が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

負極 2 2 は、例えば、対向する一対の面を有する負極集電体 2 2 A の両面または片面に負極活物質層 2 2 B が設けられた構造を有している。負極集電体 2 2 A は、例えば、銅(C u)箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

【 0 0 3 2 】

負極活物質層 2 2 B は、例えば、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んでいる。リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、スズまたはケイ素を構成元素として含む材料が挙げられる。スズおよびケイ素はリチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。

【 0 0 3 3 】

このような負極材料としては、具体的には、スズの単体、合金、あるいは化合物、またはケイ素の単体、合金、あるいは化合物、またはこれらの 1 種あるいは 2 種以上の相を少なくとも一部に有する材料が挙げられる。なお、本発明において、合金には 2 種以上の金属元素からなるものに加えて、1 種以上の金属元素と 1 種以上の半金属元素とを含むものも含める。また、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)、金属間化合物あるいはそれらのうちの 2 種以上が共存するものがある。

【 0 0 3 4 】

スズの合金としては、例えば、スズ以外の第 2 の構成元素として、ケイ素、ニッケル、銅、鉄(F e)、コバルト、マンガン、亜鉛(Z n)、インジウム(I n)、銀(A g)、チタン(T i)、ゲルマニウム(G e)、ビスマス(B i)、アンチモン(S b)およびクロム(C r)からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むものが挙げられる。ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第 2 の構成元素として、スズ、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロムからなる群のうちの少なくとも 1 種を含むものが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

スズの化合物あるいはケイ素の化合物としては、例えば、酸素(O)あるいは炭素(C)を含むものが挙げられ、スズまたはケイ素に加えて、上述した第 2 の構成元素を含んでいてもよい。

【 0 0 3 6 】

中でも、この負極材料としては、スズと、コバルトと、炭素とを構成元素として含み、炭素の含有量が 9 . 9 質量 % 以上 2 9 . 7 質量 % 以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が 3 0 質量 % 以上 7 0 質量 % 以下である C o S n C 含有材料が好ましい。このような組成範囲において高いエネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるからである。

【 0 0 3 7 】

10

20

30

40

50

このCoS_nC含有材料は、必要に応じて更に他の構成元素を含んでいてもよい。他の構成元素としては、例えば、ケイ素、鉄、ニッケル、クロム、インジウム、ニオブ(Nb)，ゲルマニウム、チタン、モリブデン(Mo)，アルミニウム、リン(P)，ガリウム(Ga)またはビスマスが好ましく、2種以上を含んでいてもよい。容量またはサイクル特性を更に向上去させることができるからである。

【0038】

なお、このCoS_nC含有材料は、スズと、コバルトと、炭素とを含む相を有しており、この相は結晶性の低いまたは非晶質な構造を有していることが好ましい。また、このCoS_nC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。サイクル特性の低下はスズなどが凝集あるいは結晶化することによるものであると考えられるが、炭素が他の元素と結合することにより、そのような凝集あるいは結晶化を抑制することができるからである。10

【0039】

元素の結合状態を調べる測定方法としては、例えばX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)が挙げられる。XPSでは、炭素の1s軌道(C1s)のピークは、グラファイトであれば、金原子の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た装置において、284.5eVに現れる。また、表面汚染炭素であれば、284.8eVに現れる。これに対して、炭素元素の電荷密度が高くなる場合、例えば炭素が金属元素または半金属元素と結合している場合には、C1sのピークは、284.5eVよりも低い領域に現れる。すなわち、CoS_nC含有材料について得られるC1sの合成波のピークが284.5eVよりも低い領域に現れる場合には、CoS_nC含有材料に含まれ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。20

【0040】

なお、XPS測定では、スペクトルのエネルギー軸の補正に、例えばC1sのピークを用いる。通常、表面には表面汚染炭素が存在しているので、表面汚染炭素のC1sのピークを284.8eVとし、これをエネルギー基準とする。XPS測定では、C1sのピークの波形は、表面汚染炭素のピークとCoS_nC含有材料中の炭素のピークとを含んだ形として得られるので、例えば市販のソフトウェアを用いて解析することにより、表面汚染炭素のピークと、CoS_nC含有材料中の炭素のピークとを分離する。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。30

【0041】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、また例えば、リチウムと合金を形成可能な他の金属元素または他の半金属元素を構成元素として含む材料を用いることもできる。このような金属元素あるいは半金属元素としては、マグネシウム(Mg)，ホウ素(B)，アルミニウム，ガリウム，インジウム，ゲルマニウム，鉛(Pb)，ビスマス，カドミウム(Cd)，銀，亜鉛，ハフニウム(Hf)，ジルコニウム(Zr)，イットリウム(Y)，パラジウム(Pt)あるいは白金(Pt)が挙げられる。40

【0042】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、また例えば、黒鉛，難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化性炭素などの炭素材料を用いてもよく、また、これらの炭素材料と、上述した負極材料とを共に用いるようにしてもよい。炭素材料は、リチウムの吸蔵および放出に伴う結晶構造の変化が非常に少なく、例えば上述した負極材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができ、更に導電剤としても機能するので好ましい。

【0043】

負極活性層22Bは、また、導電剤，接着剤あるいは粘度調整剤などの充電に寄与しない他の材料を含んでいてもよい。導電剤としては、黒鉛纖維，金属纖維あるいは金属粉末などが挙げられる。接着剤としては、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系高分子化合50

物、またはスチレンブタジエンゴムあるいはエチレンプロピレンジエンゴムなどの合成ゴムなどが挙げられる。粘度調整剤としては、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。

【0044】

セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、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23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどよりなる合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これらの2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

【0045】

セパレータ23には、本実施の形態に係る電解液が含浸されている。

【0046】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0047】

まず、例えば、正極集電体21Aに正極活物質層21Bを形成し正極21を作製する。正極活物質層21Bは、例えば、正極活物質の粉末と導電剤と結着剤とを混合して正極合剤を調製したのち、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーとし、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aに塗布し乾燥させ、圧縮成型することにより形成する。また、例えば、正極21と同様にして、負極集電体22Aに負極活物質層22Bを形成し負極22を作製する。

【0048】

次いで、正極集電体21Aに正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22Aに負極リード26を溶接などにより取り付ける。続いて、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一対の絶縁板12, 13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解液を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋14, 安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガスケット17を介してかしめることにより固定する。これにより、図1に示した二次電池が完成する。

【0049】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極21からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極22に吸蔵される。一方、放電を行うと、例えば、負極22からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極21に吸蔵される。その際、電解液には4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンが含まれているので、電解液の分解反応が抑制される。また、電解液におけるフッ素イオンの含有量が1290質量ppm以下とされているので、過剰なフッ素イオンにより負極22などに必要以上の被膜が形成されて内部抵抗が上昇してしまうことが抑制される。また、電解液におけるフッ素イオンの含有量が14質量ppm以上とされているので、負極22などに必要最小限のフッ素イオンによる被膜が形成される。よって、電解液の分解反応が抑制され、化学的安定性が向上し、サイクル特性が向上する。

【0050】

特に、負極活物質として、スズまたはケイ素を構成元素として含む負極材料を用いる場合には、負極22の活性が高くなっているが、この電解液を用いることにより、分解反応が効果的に抑制される。

【0051】

このように本実施の形態によれば、電解液が4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含むと共に、フッ素イオンの含有量を14質量ppm以上1290質量ppm以下、更には14質量ppm以上570質量ppm以下の範囲内とするようにしたので、化学的安定性を向上させることができ、サイクル特性などの電池特性を向上させることができ

10

20

30

40

50

きる。

【0052】

また、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンに不純物として含まれるフッ素イオンの量を10質量ppm以上3200質量ppm以下、更には10質量ppm以上1400質量ppm以下の範囲内とすれば、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。

【0053】

更に、電解液におけるフッ素イオンの含有量を30質量ppm以上、更には50質量ppm以上とするようにすれば、または、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンに含まれるフッ素イオンの量を50質量ppm以上、更には100質量ppm以上とするようすれば、優れたサイクル特性を得ることができると共に、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンの精製工程を簡素化することができる。10

【0054】

加えて、負極活物質として、スズおよびケイ素のうちの少なくとも一方を構成元素として含む負極材料を用いる場合に、より高い効果を得ることができる。

【0055】

更にまた、正極21が、リチウムとニッケルとを含む複合酸化物を含有するようすれば、サイクル特性をより向上させることができる。

【0056】

(第2の二次電池)

20

第2の二次電池は、負極の構成が異なることを除き、他は第1の二次電池と同様の構成および作用を有しており、同様にして製造することができる。よって、図1および図2を参照し、対応する構成要素には同一の符号を付して同一の部分の説明は省略する。

【0057】

負極22は、第1の二次電池と同様に、負極集電体22Aの両面または片面に負極活物質層22Bが設けられた構造を有している。負極活物質層22Bは、例えば、スズまたはケイ素を構成元素として含む負極活物質を含有している。具体的には、例えば、スズの単体、合金、あるいは化合物、またはケイ素の単体、合金、あるいは化合物を含有しており、それらの2種以上を含有していてもよい。

【0058】

30

また、負極活物質層22Bは、例えば、気相法、液相法、溶射法あるいは焼成法、またはそれらの2以上の方法を用いて形成されたものであり、負極活物質層22Bと負極集電体22Aとが界面の少なくとも一部において合金化していることが好ましい。具体的には、界面において負極集電体22Aの構成元素が負極活物質層22Bに、または負極活物質の構成元素が負極集電体22Aに、またはそれらが互いに拡散していることが好ましい。充放電に伴う負極活物質層22Bの膨張・収縮による破壊を抑制することができると共に、負極活物質層22Bと負極集電体22Aとの間の電子伝導性を向上させることができるからである。なお、焼成法というのは、例えば、粒子状の負極活物質を結着剤などと混合して溶剤に分散させ、塗布したのち、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。40

【0059】

(第3の二次電池)

第3の二次電池は、負極22の容量が電極反応物質であるリチウムの析出および溶解による容量成分により表される、いわゆるリチウム金属二次電池である。この二次電池は、負極活物質層22Bをリチウム金属により構成したことを除き、他は第1の二次電池と同様の構成を有しており、同様にして製造することができる。したがって、図1および図2を参照し、対応する構成要素には同一の符号を付して同一の部分の説明は省略する。

【0060】

すなわち、この二次電池は、負極活物質としてリチウム金属を用いており、これにより高いエネルギー密度を得ることができるようになっている。負極活物質層22Bは、組み50

立て時から既に有するように構成してもよいが、組み立て時には存在せず、充電時に析出したリチウム金属により構成するようにしてもよい。また、負極活物質層 22B を集電体としても利用し、負極集電体 22A を削除するようにしてもよい。

【0061】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 21 からリチウムイオンが放出され、電解液を介して、負極集電体 22A の表面にリチウム金属となって析出する。放電を行うと、例えば、負極活物質層 22B からリチウム金属がリチウムイオンとなって溶出し、電解液を介して正極 21 に吸蔵される。このようにこの二次電池では、負極 22 においてリチウム金属の析出および溶解が繰り返されるので、負極 22 の活性が非常に高くなっているが、本実施の形態では電解液の化学的安定性が高くなっているので、サイクル特性が向上する。10

【0062】

(第4の二次電池)

第4の二次電池は、負極の容量が電極反応物質であるリチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表されるものである。この二次電池は、負極活物質層 22B の構成が異なることを除き、他は第1の二次電池と同様の構成を有しており、同様にして製造することができる。したがって、図1および図2を参照し、対応する構成要素には同一の符号を付して同一の部分の説明は省略する。

【0063】

負極活物質層 22B は、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な1種または2種以上の負極材料を含んでおり、必要に応じて結着剤を含んでいてもよい。このような負極材料としては、例えば、第1の二次電池でも説明した炭素材料や、または、リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素を構成元素として含む材料が挙げられる。中でも、炭素材料を用いるようにすれば、優れたサイクル特性を得ることができるので好ましい。20

【0064】

このリチウムを吸蔵および放出可能な負極材料の量は、この負極材料による充電容量が正極 21 の充電容量よりも小さくなるように調節されている。これにより、この二次電池では、充電の過程において、開回路電圧（すなわち電池電圧）が過充電電圧よりも低い時点で負極 22 にリチウム金属が析出し始めるようになっている。30

【0065】

なお、過充電電圧というのは、電池が過充電状態になった時の開回路電圧を指し、例えば、日本蓄電池工業会（電池工業会）の定めた指針の一つである「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン」（S B A G 1 1 0 1）に記載され定義される「完全充電」された電池の開回路電圧よりも高い電圧を指す。また換言すれば、各電池の公称容量を求める際に用いた充電方法、標準充電方法、もしくは推奨充電方法を用いて充電した後の開回路電圧よりも高い電圧を指す。例えば、開回路電圧が 4.2V の時に完全充電となる場合には、開回路電圧が 0V 以上 4.2V 以下の範囲内の一部においてリチウムを吸蔵および放出可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出している。従って、この二次電池では、リチウムを吸蔵および放出可能な負極材料とリチウム金属との両方が負極活物質として機能し、リチウムを吸蔵および放出可能な負極材料はリチウム金属が析出する際の基材となっている。40

【0066】

この二次電池は、負極 22 にリチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料を用いるという点では従来のリチウムイオン二次電池と同様であり、また、負極 22 にリチウム金属を析出させるという点では従来のリチウム金属二次電池と同様であるが、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料にリチウム金属を析出させるようにしたことにより、高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性を向上させることができるようになっている。50

【0067】

この二次電池では、充電を行うと、正極21からリチウムイオンが放出され、電解液を介して、まず、負極22に含まれるリチウムを吸収および放出可能な負極材料に吸収される。更に充電を続けると、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において、リチウムを吸収および放出可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出し始める。その後、充電を終了するまで負極22にはリチウム金属が析出し続ける。次いで、放電を行うと、まず、負極22に析出したリチウム金属がイオンとなって溶出し、電解液を介して、正極21に吸収される。更に放電を続けると、負極22中のリチウムを吸収および放出可能な負極材料からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極21に吸収される。このようにこの二次電池でも、負極22においてリチウム金属の析出および溶解が繰り返されるので、負極22の活性が非常に高くなっているが、本実施の形態では電解液の化学的安定性が高くなっているので、サイクル特性が向上する。

10

【0068】

(第5の二次電池)

図3は、第5の二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、いわゆるラミネートフィルム型といわれるものであり、正極リード31および負極リード32が取り付けられた巻回電極体30をフィルム状の外装部材40の内部に収容したものである。

【0069】

正極リード31および負極リード32は、それぞれ、外装部材40の内部から外部に向かい例え同一方向に導出されている。正極リード31および負極リード32は、例え、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

20

【0070】

外装部材40は、例え、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材40は、例え、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体30とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。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の密着フィルム41が挿入されている。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、例え、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

30

【0071】

なお、外装部材40は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

【0072】

図4は、図3に示した巻回電極体30のI-I線に沿った断面構造を表すものである。電極巻回体30は、正極33と負極34とをセパレータ35および電解質層36を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ37により保護されている。

40

【0073】

正極33は、正極集電体33Aの片面あるいは両面に正極活物質層33Bが設けられた構造を有している。負極34は、負極集電体34Aの片面あるいは両面に負極活物質層34Bが設けられた構造を有しており、負極活物質層34Bと正極活物質層33Bとが対向するように配置されている。正極集電体33A、正極活物質層33B、負極集電体34A、負極活物質層34Bおよびセパレータ35の構成は、上述した第1ないし第3の二次電池における正極集電体21A、正極活物質層21B、負極集電体22A、負極活物質層22Bおよびセパレータ23と同様である。

【0074】

電解質層36は、本実施の形態に係る電解液と、この電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。ゲル状の電解質は高いイオン伝導率

50

を得ることができると共に、電池の漏液を防止することができるので好ましい。高分子材料としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物あるいはアクリレート系高分子化合物、またはポリフッ化ビニリデンあるい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フッ化ビニリデンの重合体が挙げられ、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。特に、酸化還元安定性の観点からは、フッ化ビニリデンの重合体などのフッ素系高分子化合物を用いることが望ましい。

【0075】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

10

【0076】

まず、正極33および負極34のそれぞれに、電解液と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させて電解質層36を形成する。その後、正極集電体33Aの端部に正極リード31を溶接により取り付けると共に、負極集電体34Aの端部に負極リード32を溶接により取り付ける。次いで、電解質層36が形成された正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ37を接着して巻回電極体30を形成する。最後に、例えば、外装部材40の間に巻回電極体30を挟み込み、外装部材40の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード31および負極リード32と外装部材40との間には密着フィルム41を挿入する。これにより、図3および図4に示した二次電池が完成する。

20

【0077】

また、この二次電池は、次のようにして作製してもよい。まず、上述したようにして正極33および負極34を作製し、正極33および負極34に正極リード31および負極リード32を取り付けたのち、正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ37を接着して、巻回電極体30の前駆体である巻回体を形成する。次いで、この巻回体を外装部材40に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材40の内部に収納する。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用意し、外装部材40の内部に注入する。

30

【0078】

電解質用組成物を注入したのち、外装部材40の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次いで、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状の電解質層36を形成し、図3および図4に示した二次電池を組み立てる。

【0079】

この二次電池の作用は、上述した第1ないし第4の二次電池と同様である。

【0080】

このように本実施の形態によれば、電解液が4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを含むと共に、フッ素イオンの含有量を14質量ppm以上1290質量ppm以下の範囲内とするようにしたので、第2ないし第5の二次電池においても、第1の二次電池と同様に、電解液の化学的安定性を向上させることができ、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。

40

【実施例】

【0081】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0082】

(参考例1-1~1-6)

図1に示したような円筒型の二次電池を作製した。

【0083】

まず、炭酸リチウム0.5molと炭酸コバルト1molとを混合し、この混合物を空

50

気雰囲気下 890¹⁰ で 5 時間焼成して正極活物質であるリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO₂) を合成した後、これを平均粒径 10 μm の粉末にした。なお、得られたリチウムコバルト複合酸化物について X 線回折測定を行った結果、JCPDS ファイルに登録されたリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO₂) のスペクトルと良く一致していた。

【0084】

次いで、このリチウムコバルト複合酸化物粉末 95 質量部と炭酸リチウム粉末 5 質量部とを混合し、この混合物 91 質量部と、導電剤であるグラファイト (ロンザ製 KS - 15) 6 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 3 質量部とを混合して正極合剤を調製したのち、溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを作製した。続いて、正極合剤スラリーを厚み 20 μm のアルミニウム箔よりなる正極集電体 21 A の両面に塗布し乾燥させたのち圧縮成型して正極活物質層 21 B を形成することにより帯状の正極 21 を作製した。

【0085】

一方、銅粉末 10 g とスズ粉末 90 g とを混合し、この混合物を石英ポートに入れ、アルゴンガス雰囲気中において 1000²⁰ に加熱し、室温まで放冷した。これにより得られた塊を、アルゴンガス雰囲気でボールミルにて粉碎し、銅 - スズ合金粉末 (10Cu - 90Sn) を得た。なお、化学記号の前に示した数字は質量比である。次いで、この銅 - スズ合金粉末を負極活物質として用い、銅 - スズ合金粉末 80 質量部と、導電剤および負極活物質であるグラファイト (ロンザ製 KS - 15) 11 質量部およびアセチレンブラック 1 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 8 質量部とを混合して負極合剤を調製したのち、溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーを作製した。次いで、厚さ 10 μm の銅箔よりなる負極集電体 22 A の両面に塗布し乾燥させたのち圧縮成型して負極活物質層 22 B を形成することにより帯状の負極 22 を作製した。

【0086】

以上のように作製した正極 21 および負極 22 を、厚み 25 μm の微多孔性ポリエチレンフィルム (東燃化学製 ; E25MMS) からなるセパレータ 23 を介して、負極 22 、セパレータ 23 、正極 21 およびセパレータ 23 の順に積層してから多数巻回し、外径 18 mm の巻回電極体 20 を作製した。また、巻回電極体 20 は図示しない粘着テープで固定した。

【0087】

この巻回電極体 20 を、ニッケルめっきを施した鉄製の電池缶 11 に収納した。そして、巻回電極体 20 の上下両面には絶縁板 12 , 13 を配設し、アルミニウム製の正極リード 25 を正極集電体 21 A から導出して電池蓋 14 に、一方ニッケル製の負極リード 26 を負極集電体 22 A から導出して電池缶 11 にそれぞれ溶接した。

【0088】

次に、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (FEC) 40 質量 % と、炭酸ジメチル (DMC) 45 質量 % と、電解質塩である LiPF₆ 15 質量 % とを混合して電解液を調製した。その際、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンを精製し、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンに含まれるフッ素イオンの含有量を実施例 1 - 1 ~ 1 - 6 で表 1 に示したように変化させた。なお、フッ素イオンは、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンに含まれるフッ化水素が解離することにより生じたものであるので、プロトンの含有量を中和滴定法により求めることにより、フッ素イオンの含有量を求めた。

【0089】

続いて、この電解液を電池缶 11 の中に注入した。その後、アスファルトで表面を塗布したガスケット 17 を介して電池缶 11 をかしめることにより、安全弁機構 15 、熱感抵抗素子 16 および電池蓋 14 を固定し、電池内の気密性を保持させ、直径 18 mm 、高さ 65 mm の円筒型の二次電池を作製した。

【0090】

また、比較例 1 - 1 ~ 1 - 4 として、精製により 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン

10

20

30

40

50

- 2 - オンに含まれるフッ素イオンの含有量を表 1 に示したように変化させたことを除き、他は参考例 1 - 1 ~ 1 - 6 と同様にして二次電池を作製した。また、比較例 1 - 5 として、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (FEC) に代えて炭酸エチレンを用いたことを除き、他は参考例 1 - 1 ~ 1 - 6 と同様にして二次電池を作製した。

【0091】

作製した参考例 1 - 1 ~ 1 - 6 および比較例 1 - 1 ~ 1 - 5 の二次電池について、サイクル特性を次のようにして評価した。また、充放電を 2 サイクル行ったのちに各二次電池を解体し、電解液におけるフッ素イオンの含有量を分析した。電解液におけるフッ素イオンの含有量も、上述したようにプロトンの含有量を中和滴定法を用いて分析することにより求めた。それらの結果を表 1 および図 5 , 6 に示す。

10

【0092】

低負荷サイクル特性

25 の環境中において、電流値 1000 mA 、上限電圧 4.2 V の定電流定電圧充電を行ったのち、電流値 1000 mA の定電流放電を終止電圧 2.5 V まで行うという充放電を 100 サイクル行い、1 サイクル目の放電容量を 100 とした場合の 100 サイクル目の容量維持率 (%) を求めた。

【0093】

高負荷サイクル特性

定電流定電圧充電および定電流放電における電流値を 3000 mA としたことを除き、他は低負荷サイクル特性と同様にして充放電を行い、1 サイクル目の放電容量を 100 とした場合の 100 サイクル目の容量維持率 (%) を求めた。

20

【0094】

【表 1】

	負極 活物質	正極 活物質	FEC (質量%)	FEC 中の F ⁻ 含有量 (質量 ppm)	電解液中の F ⁻ 含有量 (質量 ppm)	容量維持率(%)	
						低負荷	高負荷
参考例 1-1	10Cu-90Sn	LiCoO ₂	40	3200	1290	35	30
参考例 1-2				1400	570	37	35
参考例 1-3				500	210	42	41
参考例 1-4				100	50	46	45
参考例 1-5				50	30	47	42
参考例 1-6				10	14	49	38
比較例 1-1	10Cu-90Sn	LiCoO ₂	40	30000	12010	1	—
比較例 1-2				10000	4010	15	3
比較例 1-3				6900	2770	25	17
比較例 1-4				1	10	50	19
比較例 1-5				—	—	10	—

30

【0095】

表 1 および図 5 , 6 に示したように、低負荷サイクルの場合には、フッ素イオンの含有量が少なくなると容量維持率が向上する傾向が見られたが、高負荷サイクルの場合には、フッ素イオンの含有量が少くなると向上したのち低下する傾向が見られた。また、4 -

40

50

フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) を用いなかった比較例 1 - 5 では、極めて低い容量維持率しか得られなかった。

【 0 0 9 6 】

すなわち、電解液に 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンを用いると共に、電解液におけるフッ素イオンの含有量を 14 質量 ppm 以上 1290 質量 ppm 以下、更には 14 質量 ppm 以上 570 質量 ppm 以下とするようにすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。また、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンに含まれるフッ素イオンの量を 10 質量 ppm 以上 3200 質量 ppm 以下、更には 10 質量 ppm 以上 1400 質量 ppm 以下とするようにすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

10

【 0 0 9 7 】

更に、電解液におけるフッ素イオンの含有量を 30 質量 ppm 以上、更には 50 質量 ppm 以上とするようにすれば、または、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンに含まれるフッ素イオンの量を 50 質量 ppm 以上、更には 100 質量 ppm 以上とするようにすれば、優れたサイクル特性を得ることができると共に、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンの精製工程を簡素化することができることが分かった。

【 0 0 9 8 】

(実施例 2 - 1 ~ 2 - 6)

負極活物質として、銅 - スズ合金粉末に代えて、CoSnC 含有材料粉末を用いたことを除き、他は参考例 1 - 1 ~ 1 - 6 と同様にして二次電池を作製した。その際、CoSnC 含有材料粉末は次のようにして作製した。まず、原料としてコバルト粉末と、スズ粉末と、炭素粉末とを用意し、コバルト粉末とスズ粉末とを合金化してコバルト・スズ合金粉末を作製したのち、この合金粉末に炭素粉末を加えて乾式混合した。次いで、この混合物を直径 9 mm の鋼玉約 400 g と共に、伊藤製作所製の遊星ボールミルの反応容器中にセットした。続いて、反応容器中をアルゴン雰囲気に置換し、毎分 250 回転の回転速度による 10 分間の運転と、10 分間の休止とを運転時間の合計が 30 時間になるまで繰り返し、メカノケミカル反応を利用して CoSnC 含有材料を合成した。その後、反応容器を室温まで冷却して合成された CoSnC 含有材料粉末を取り出し、280 メッシュのふるいを通して粗粉を取り除いた。

20

【 0 0 9 9 】

得られた CoSnC 含有材料について組成の分析を行った。炭素の含有量は、炭素・硫黄分析装置により測定し、コバルトおよびスズの含有量は、ICP (Inductively Coupled Plasma : 誘導結合プラズマ) 発光分析により測定した。その結果、コバルトの含有量は 33.0 質量 % 、スズの含有量は 56.1 質量 % 、炭素の含有量は 9.9 質量 % であった。また、得られた CoSnC 含有材料について X 線回折を行ったところ、回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の間に、回折角 2θ が 1.0° 以上の広い半値幅を有する回折ピークが観察された。更に、この CoSnC 含有材料について XPS を行ったところ、図 7 に示したようにピーク P1 が得られた。ピーク P1 を解析すると、表面汚染炭素のピーク P2 と、ピーク P2 よりも低エネルギー側に CoSnC 含有材料中における C1s のピーク P3 とが得られた。このピーク P3 は、284.5 eV よりも低い領域に得られた。すなわち、CoSnC 含有材料中の炭素が他の元素と結合していることが確認された。

30

【 0 1 0 0 】

なお、電解液に用いた 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンに含まれるフッ素イオンの含有量は、実施例 1 - 1 ~ 1 - 6 と同様に、実施例 2 - 1 ~ 2 - 6 で表 2 に示したように変化させた。

40

【 0 1 0 1 】

また、実施例 2 - 1 ~ 2 - 6 に対する比較例 2 - 1 , 2 - 2 として、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンに含まれるフッ素イオンの含有量を表 2 に示したように変化させたことを除き、他は実施例 2 - 1 ~ 2 - 6 と同様にして二次電池を作製した。

【 0 1 0 2 】

50

作製した実施例 2 - 1 ~ 2 - 6 および比較例 2 - 1 , 2 - 2 の二次電池について、参考例 1 - 1 ~ 1 - 6 と同様にしてサイクル特性を評価すると共に、電解液におけるフッ素イオンの含有量を調べた。それらの結果を表 2 および図 8 , 9 に示す。なお、表 2 および図 8 , 9 には、初回放電容量として、低負荷サイクル特性を求めた際の 1 サイクル目の放電容量を示した。

【0103】

【表 2】

	負極活物質			正極 活物質	FEC (質量%)	FEC 中の F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	電解液中 の F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	容量維持率 (%)		初回 放電 容量 (mAh)	
	組成 (質量%)		Co Sn+Co (質量%)					低負荷	高負荷		
	Co	Sn	C								
実施例 2-1	33	56.1	9.9	37	LiCoO ₂	40	3200	1290	93	91	2850
実施例 2-2							1400	570	94	92	2850
実施例 2-3							500	210	95	94	2850
実施例 2-4							100	50	97	96	2850
実施例 2-5							50	30	95	92	2850
実施例 2-6							10	14	94	90	2850
比較例 2-1	33	56.1	9.9	37	LiCoO ₂	40	6900	2770	92	84	2790
比較例 2-2							1	10	93	85	2850

【0104】

表 2 および図 8 , 9 に示したように、サイクル特性は、低負荷においても高負荷においても共に、フッ素イオンの含有量が少なくなると向上したのち低下する傾向が見られた。また、初回放電容量は、フッ素イオンの含有量が少くなると向上したのち一定に保たれる傾向が見られた。

【0105】

すなわち、負極活物質として CoS_nC 含有材料を用いた場合においても、電解液に 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンを用いると共に、電解液におけるフッ素イオンの含有量を 14 質量 ppm 以上 1290 質量 ppm 以下、更には 14 質量 ppm 以上 570 質量 ppm 以下とするようすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。また、電解液におけるフッ素イオンの含有量を 30 質量 ppm 以上、更には 50 質量 ppm 以上とするようすれば、優れたサイクル特性を得ることができると共に、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンの精製工程を簡素化することができる事が分かった。

【0106】

更に、表 1 と表 2 と比較すれば分かるように、負極活物質として銅スズ合金を用いた参考例 1 - 1 ~ 1 - 6 に比べて、CoS_nC 含有材料を用いた実施例 2 - 1 ~ 2 - 6 の方が、高い容量維持率を得ることができた。すなわち、CoS_nC 含有材料を用いるようにすれば、優れたサイクル特性を得ることができる事が分かった。

10

20

30

40

50

【0107】

(実施例3-2～3-4, 3-7～3-9、参考例3-1, 3-5, 3-6, 3-10)

負極活物質の組成を変化させたことを除き、他は実施例2-2と同様にしてCoSnC含有材料またはCoSn合金を作製した。その際、参考例3-1, 3-5および実施例3-2～3-4では、炭素の含有量を約9.9質量%とし、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合（以下、Co/(Sn+Co)比という）を変化させた。参考例3-6では、Co/(Sn+Co)比を37質量%とし、炭素を添加しなかった。実施例3-7～3-9および参考例3-10では、Co/(Sn+Co)比を37質量%とし、炭素の含有量を変化させた。

【0108】

得られたCoSnC含有材料またはCoSn合金について、実施例2-2と同様にして組成の分析を行った。その結果を表3, 4に示す。また、得られたCoSnC含有材料についてX線回折を行ったところ、回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の間に、回折角 2θ が1.0°以上の広い半値幅を有する回折ピークが観察された。更に、このCoSnC含有材料についてXPSを行ったところ、実施例2-2と同様に、CoSnC含有材料中におけるC1sのピークP3は284.5eVよりも低い領域に得られた。すなわち、CoSnC含有材料中の炭素が他の元素と結合していることが確認された。

10

【0109】

次いで、得られたCoSnC含有材料またはCoSn合金を用い、実施例2-2と同様にして二次電池を作製した。作製した実施例3-2～3-4, 3-7～3-9、参考例3-1, 3-5, 3-6, 3-10の二次電池についても、実施例2-2と同様にしてサイクル特性および初回放電容量を評価すると共に、電解液におけるフッ素イオンの含有量を調べた。それらの結果を表3, 4に示す。

20

【0110】

【表3】

	負極活物質			正極 活物質	FEC (質量%)	FEC 中の F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	電解液中 のF ⁻ 濃度 (質量 ppm)	容量 維持率 (低負荷) (%)	初回 放電 容量 (mAh)						
	組成 (質量%)		Co Sn+Co (質量%)												
	Co	Sn													
参考例3-1	66.8	22.3	9.9	75	LiCoO ₂	40	1400	570	95	1660					
実施例3-2	62.4	26.7		70					96	2250					
実施例3-3	53.5	35.6		60					95	2350					
実施例2-2	33	56.1		37					94	2850					
実施例3-4	26.7	62.4		30					92	2940					
参考例3-5	17.8	71.3		20					50	3100					

【0111】

30

40

【表4】

	負極活物質			正極 活物質	FEC (質量%)	FEC 中 の F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	電解液中 の F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	容量 維持率 (低負荷) (%)	初回 放電 容量 (mAh)						
	組成 (質量%)		Co Sn+Co (質量%)												
	Co	Sn													
参考例 3-6	36.6	62.4	0					35	2030						
実施例 2-2	33	56.1	9.9					94	2850						
実施例 3-7	31.1	53	14.9	37	LiCoO ₂	40	1400	570	97						
実施例 3-8	29.3	49.9	19.8						3060						
実施例 3-9	25.6	43.7	29.7						94						
参考例 3-10	22	37.4	39.6						3270						
									90						
									2990						
									40						
									2170						

【0112】

表3に示したように、Co / (Sn+Co) 比を増加させると、容量維持率は向上し、初回放電容量は低下する傾向が見られた。また、表4に示したように、炭素の含有量を増加させると、容量維持率および初回放電容量は共に向かって上昇し、極大値を示したのち低下する傾向が見られた。すなわち、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつCo / (Sn+Co) 比が30質量%以上70質量%以下のCoSnC含有材料を用いるようにすれば、高いエネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができることが分かった。

【0113】

(実施例4-1, 4-2)

CoSnC含有材料の組成を変化させたことを除き、他は実施例2-1~2-6と同様にして二次電池を作製した。その際、実施例4-1では、原料としてコバルト粉末と、スズ粉末と、炭素粉末と、ケイ素粉末とを用意し、コバルト粉末とスズ粉末とを合金化してコバルト・スズ合金粉末を作製したのち、この合金粉末に炭素粉末およびケイ素粉末を加えて混合したことを除き、他は実施例2-1~2-6と同様にしてCoSnC含有材料を作製した。実施例4-2では、原料としてコバルト粉末と、スズ粉末と、炭素粉末と、チタン粉末とを用意し、コバルト粉末とスズ粉末とチタン粉末とを合金化してコバルト・スズ・チタン合金粉末を作製したのち、この合金粉末に炭素粉末を加えて混合したことを除き、他は実施例2-1~2-6と同様にしてCoSnC含有材料を作製した。

【0114】

得られたCoSnC含有材料について、実施例2-1~2-6と同様にして組成の分析を行った。その結果を表5, 6に示す。また、得られたCoSnC含有材料についてX線回折を行ったところ、回折角2θ = 20° ~ 50°の間に、回折角2θが1.0°以上の広い半値幅を有する回折ピークが観察された。更に、このCoSnC含有材料についてXPSを行ったところ、実施例2-1~2-6と同様に、CoSnC含有材料中におけるC 1sのピークP3は284.5 eVよりも低い領域に得られた。すなわち、CoSnC含有材料中の炭素が他の元素と結合していることが確認された。

【0115】

また、作製した実施例4-1, 4-2の二次電池についても、実施例2-1~2-6と同様にしてサイクル特性および初回放電容量を評価すると共に、電解液におけるフッ素イオンの含有量を調べた。それらの結果を実施例3-8の結果と共に表5, 6に示す。

【0116】

10

20

30

40

【表5】

	負極活物質				正極 活物質	FEC (質量%)	FEC 中の F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	電解液中 の F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	容量 維持率 (低負荷) (%)	初回 放電 容量 (mAh)						
	組成 (質量%)															
	Co	Sn	C	Si												
実施例 4-1	27.8	47.4	19.8	4					90	3400						
実施例 3-8	29.3	49.9	19.8	-	37	LiCoO ₂	40	1400	570	94						
										3270						

【0117】

【表6】

	負極活物質				正極 活物質	FEC (質量%)	FEC 中の F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	電解液中 の F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	容量 維持率 (低負荷) (%)	初回 放電 容量 (mAh)						
	組成 (質量%)															
	Co	Sn	C	Ti												
実施例 4-2	26.3	48.9	19.8	4	35				96	3350						
実施例 3-8	29.3	49.9	19.8	-	37	LiCoO ₂	40	1400	570	94						
										3270						

【0118】

表5, 6に示したように、ケイ素を含有させると、容量維持率は低下するものの初回放電容量を向上させることができ、チタンを含有させると、容量維持率を向上させることができた。すなわち、必要に応じて、ケイ素またはチタンなどの他の構成元素を含ませるようすれば、容量またはサイクル特性をより向上させることができることが分かった。

【0119】

(参考例5-1~5-6)

負極活物質として、銅-スズ合金粉末に代えて、コバルト-インジウム-チタン-ケイ素合金粉末(16Co-2In-2Ti-80Si)を用いたことを除き、他は参考例1-1~1-6と同様にして二次電池を作製した。化学記号の前に示した数字は質量比である。その際、コバルト-インジウム-チタン-ケイ素合金粉末は、ケイ素粉末80gとコバルト粉末16gとインジウム粉末2gとチタン粉末2gとを混合して石英ポートに入れ、アルゴンガス雰囲気中において1000℃に加熱したのち、室温まで放冷し、粉碎することにより得た。

【0120】

なお、電解液に用いた4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンに含まれるフッ素イオンの含有量は、参考例1-1~1-6と同様に、参考例5-1~5-6で表7に示したように変化させた。

【0121】

また、比較例5-1, 5-2として、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンに含まれるフッ素イオンの含有量を表7に示したように変化させたことを除き、他は参考例5-1~5-6と同様にして二次電池を作製した。

【0122】

作製した参考例5-1~5-6および比較例5-1, 5-2の二次電池についても、参考例1-1~1-6と同様にしてサイクル特性を評価すると共に、電解液におけるフッ素

10

20

30

40

50

イオンの含有量を調べた。それらの結果を表7および図10, 11に示す。

【0123】

【表7】

	負極活物質	正極活物質	FEC (質量%)	FEC中の F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	電解液中の F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	容量維持率(%)	
						低負荷	高負荷
参考例5-1	16Co-2In-2Ti-80Si	LiCoO ₂	40	3200	1290	34	30
参考例5-2				1400	570	47	46
参考例5-3				500	210	50	49
参考例5-4				100	50	52	51
参考例5-5				50	30	54	49
参考例5-6				10	14	55	44
比較例5-1	16Co-2In-2Ti-80Si	LiCoO ₂	40	6900	2770	28	19
比較例5-2				1	10	55	21

【0124】

表7および図10, 11に示したように、低負荷サイクルの場合には、フッ素イオンの含有量が少なくなると容量維持率が向上する傾向が見られたが、高負荷サイクルの場合は、フッ素イオンの含有量が少くなると向上したのち低下する傾向が見られた。

【0125】

すなわち、負極活物質としてケイ素を構成元素として含む負極材料を用いた場合においても、電解液に4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを用いると共に、電解液におけるフッ素イオンの含有量を14質量ppm以上1290質量ppm以下、更には14質量ppm以上570質量ppm以下とするようにすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。また、電解液におけるフッ素イオンの含有量を30質量ppm以上、更には50質量ppm以上とするようにすれば、優れたサイクル特性を得ることができると共に、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンの精製工程を簡素化することができることが分かった。

【0126】

(参考例6)

負極活物質として、銅-スズ合金粉末に代えて、グラファイト(ロンザ製KS44)を用いたことを除き、他は参考例1-1~1-6と同様にして二次電池を作製した。なお、電解液に用いた4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンに含まれるフッ素イオンの含有量は、1400質量ppmとした。また、比較例6として、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンに含まれるフッ素イオンの含有量を3000質量ppmとしたことを除き、他は参考例6と同様にして二次電池を作製した。

【0127】

作製した参考例6および比較例6の二次電池についても、参考例1-1~1-6と同様にしてサイクル特性を評価すると共に、電解液におけるフッ素イオンの含有量を調べた。それらの結果を表8に示す。

【0128】

10

20

30

40

【表8】

	負極活物質	正極活物質	FEC (質量%)	FEC中の F ⁻ 含有量 (質量 ppm)	電解液中の F ⁻ 含有量 (質量 ppm)	容量維持率 (低負荷) (%)
参考例 6	グラファイト	LiCoO ₂	40	1400	570	65
比較例 6	グラファイト	LiCoO ₂	40	30000	12010	8

【0129】

10

表8に示したように、参考例1-1～1-6と同様に、フッ素イオンの含有量を少なくした方が容量維持率を向上させることができた。すなわち、負極活物質として、炭素材料を用いた場合においても、フッ素イオンの含有量を制御することによりサイクル特性を向上させることができることが分かった。

【0130】

(参考例7-1, 7-2, 実施例8-1, 8-2)

20

正極活物質として、リチウムコバルト複合酸化物に代えて、リチウムニッケルコバルト複合酸化物(LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂)またはリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物(LiNi_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}O₂)を用いたことを除き、参考例1-2または実施例2-2と同様にして二次電池を作製した。その際、参考例7-1では、正極活物質にLiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂を用い、負極活物質に10Cu-90Sn合金を用いた。参考例7-2では、正極活物質にLiNi_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}O₂を用い、負極活物質に10Cu-90Sn合金を用いた。実施例8-1では、正極活物質にLiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂を用い、負極活物質にCo₃SnC含有材料粉末(Co33質量%、Sn56.1質量%、C9.9質量%)を用いた。実施例8-2では、正極活物質にLiNi_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}O₂を用い、負極活物質にCo₃SnC含有材料粉末(Co33質量%、Sn56.1質量%、C9.9質量%)を用いた。

【0131】

30

作製した参考例7-1, 7-2, 実施例8-1, 8-2の二次電池についても、参考例1-2, 実施例2-2と同様にしてサイクル特性を評価すると共に、電解液におけるフッ素イオンの含有量を調べた。それらの結果を参考例1-2, 実施例2-2の結果と共に表9, 10に示す。

【0132】

【表9】

	負極活物質	正極活物質	FEC (質量%)	FEC中の F ⁻ 含有量 (質量 ppm)	電解液中の F ⁻ 含有量 (質量 ppm)	容量維持率 (低負荷) (%)
参考例7-1	10Cu-90Sn	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	40	1400	570	45
参考例7-2		LiNi _{0.4} Mn _{0.3} Co _{0.3} O ₂				40
参考例1-2		LiCoO ₂				37

【0133】

40

【表10】

	負極活物質の組成(質量%)			正極活物質	FEC(質量%)	FEC中のF ⁻ 含有量(質量ppm)	電解液中のF ⁻ 含有量(質量ppm)	容量維持率(低負荷)(%)
	Co	Sn	C					
実施例 8-1				LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	40	1400	570	96
実施例 8-2	33	56.1	9.9	LiNi _{0.4} Mn _{0.3} Co _{0.3} O ₂				97
実施例 2-2				LiCoO ₂				94

【0134】

表9, 10に示したように、正極活物質として、リチウムとニッケルとを含む複合酸化物を用いた参考例7-1, 7-2, 実施例8-1, 8-2の方が、ニッケルを含まない複合酸化物を用いた参考例1-2, 実施例2-2よりも容量維持率を向上させることができた。すなわち、リチウムとニッケルとを含む複合酸化物を用いるようにすれば、サイクル特性をより向上させることができることが分かった。

【0135】

20

(実施例9-1~9-4)

負極活物質として、Co-Sn-C含有材料粉末を用い、電解液の組成を変化させたことを除き、他は実施例2-2と同様にして二次電池を作製した。その際、電解液は、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン40質量%と、炭酸ジメチル45質量%と、電解質塩であるLiPF₆15質量%とを混合した混合物に、アセトニトリルを添加することにより調整した。電解液におけるアセトニトリルの含有量は、実施例9-1が0.1質量%、実施例9-2が0.5質量%、実施例9-3が2質量%、実施例9-4が3質量%とした。なお、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンに含まれるフッ素イオンの含有量はいずれも1400質量ppmとした。

【0136】

30

作製した実施例2-2, 9-1~9-4の二次電池について、高温サイクル特性および高温保存特性を次のようにして評価した。また、電解液におけるフッ素イオンの含有量を実施例2-2と同様にして分析した。それらの結果を表11に示す。

【0137】

高温サイクル特性

45 の環境中において、電流値1000mA、上限電圧4.2Vの定電流定電圧充電を行ったのち、電流値1000mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行うという充放電を100サイクルを行い、1サイクル目の放電容量を100とした場合の100サイクル目の容量維持率(%)を求めた。

【0138】

40

高温保存特性

23 の環境中において、電流値1000mA、上限電圧4.2Vの定電流定電圧充電を行ったのち、電流値1000mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行い保存前の放電容量を求めた。次いで、60の恒温槽に1ヶ月間保存したのち、再び、保存前の放電容量と同一の条件で充放電を行い、保存後の放電容量を求め、保存前の放電容量を100とした場合の保存後の容量維持率(%)を求めた。

【0139】

【表 1 1】

	負極活物質 の組成(質量%)			電解液		高温サイクル 特性 (%)	高温保存 特性 (%)
	Co	Sn	C	F ⁻ (質量 ppm)	アセトニトリル (質量%)		
実施例 2-2	33	56.1	9.9	570	0	83	90
実施例 9-1					0.1	87	95
実施例 9-2					0.5	89	95
実施例 9-3					2	89	94
実施例 9-4					3	87	92

【0140】

表 1 1 に示したように、アセトニトリルを添加した実施例 9 - 1 ~ 9 - 4 によれば、実施例 2 - 2 よりも、高温サイクル特性および高温保存特性を向上させることができた。また、アセトニトリルの含有量を増加させると、高温サイクル特性および高温保存特性は向上したのち、低下する傾向が見られた。すなわち、電解液にニトリルを含むようにすれば、高温サイクル特性および高温保存特性を向上させることができ、その含有量は、0.1 質量% 以上 3 質量% 以下、更には 0.1 質量% 以上 2 質量% 以下とすることが好ましこと 10 が分かった。

【0141】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は実施の形態および実施例に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、電解質として電解液を用いる場合について説明し、更に上記実施の形態では、電解液を高分子化合物に保持させたゲル状電解質を用いる場合についても説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などのイオン伝導性無機化合物と電解液とを混合したもの、または他の無機化合物と電解液とを混合したもの、またはこれらの無機化合物とゲル状電解質とを混合したものが挙げられる。

【0142】

また、上記実施の形態および実施例では、電極反応物質としてリチウムを用いる電池について説明したが、ナトリウム (Na) あるいはカリウム (K) などの他のアルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウム (Ca) などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属を用いる場合についても、本発明を適用することができる。

【0143】

更に、上記実施の形態および実施例では、円筒型あるいはラミネートフィルム型の二次電池を具体的に挙げて説明したが、本発明はコイン型、ボタン型、あるいは角型などの他の形状を有する二次電池、または積層構造などの他の構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。また、本発明は、二次電池に限らず、一次電池などの他の電池についても同様に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0144】

【図 1】本発明の一実施の形態に係る電解液を用いた第 1 の二次電池の構成を表す断面図である。

【図 2】図 1 に示した二次電池における巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図 3】本発明の一実施の形態に係る電解液を用いた第 5 の二次電池の構成を表す分解斜 50

視図である。

【図4】図3に示した巻回電極体のI-I線に沿った構成を表す断面図である。

【図5】電解液におけるフッ素イオンの含有量と容量維持率との関係を表す特性図である。

【図6】4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンにおけるフッ素イオンの含有量と容量維持率との関係を表す特性図である。

【図7】実施例で作製したCoS_nC含有材料に係るX線光電子分光法により得られたピークの一例を表すものである。

【図8】電解液におけるフッ素イオンの含有量と容量維持率および初回放電容量との関係を表す特性図である。
10

【図9】4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンにおけるフッ素イオンの含有量と容量維持率および初回放電容量との関係を表す特性図である。

【図10】電解液におけるフッ素イオンの含有量と容量維持率との関係を表す特性図である。

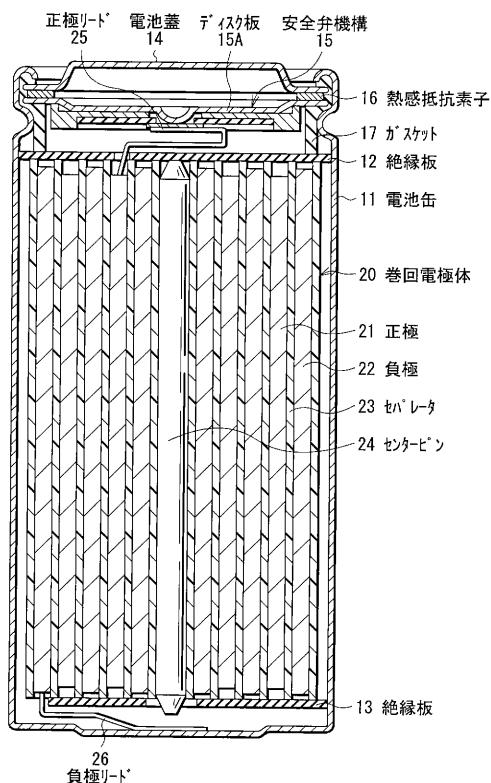
【図11】4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンにおけるフッ素イオンの含有量と容量維持率との関係を表す特性図である。

【符号の説明】

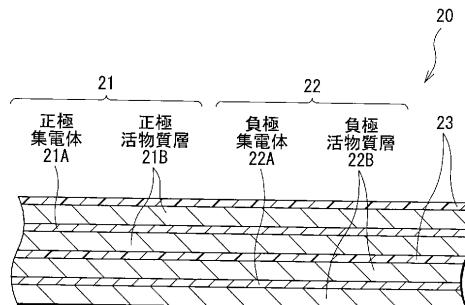
【0145】

11...電池缶、12,13...絶縁板、14...電池蓋、15...安全弁機構、15A...ディスク板、16...熱感抵抗素子、17...ガスケット、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、24...センターピン、25,31...正極リード、26,32...負極リード、36...電解質層、37...保護テープ、40...外装部材、41...密着フィルム。
20

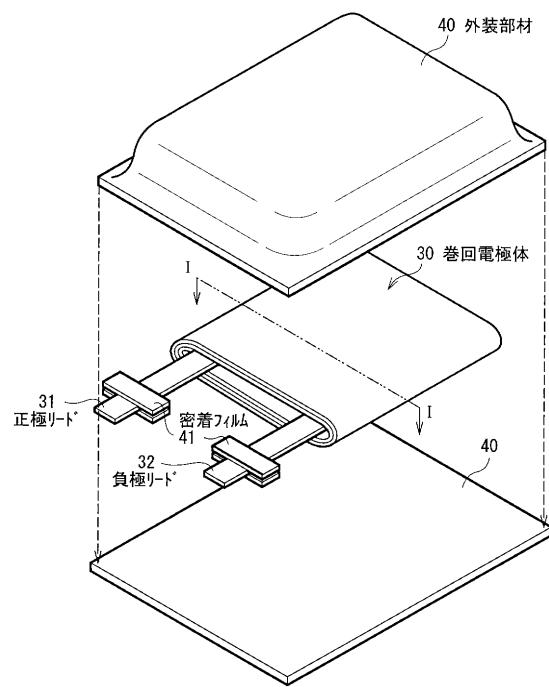
【図1】



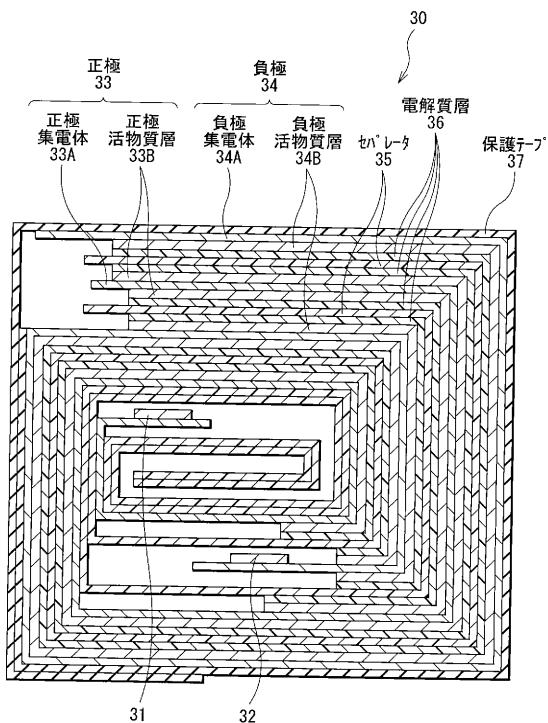
【図2】



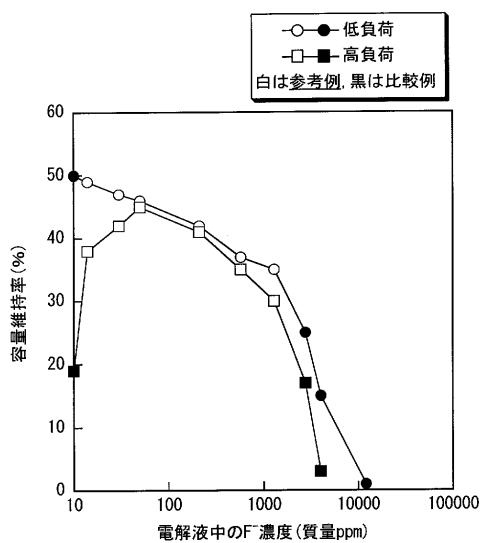
【図3】



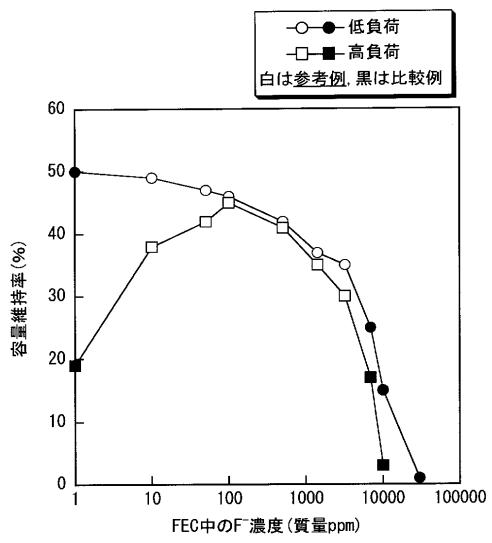
【図4】



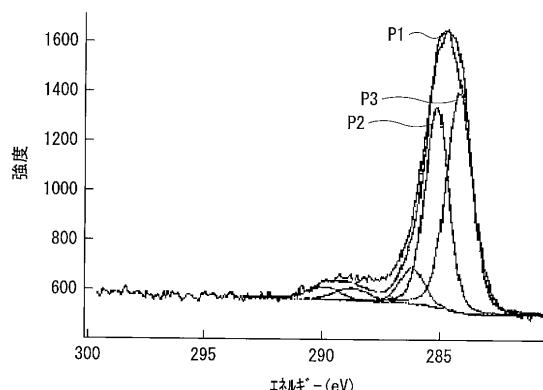
【図5】



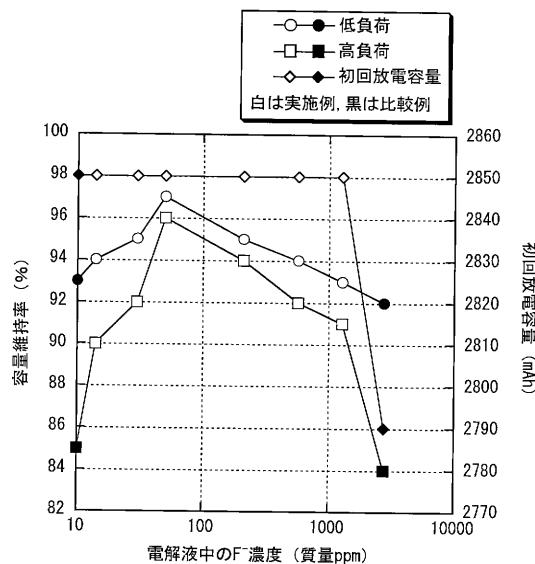
【図6】



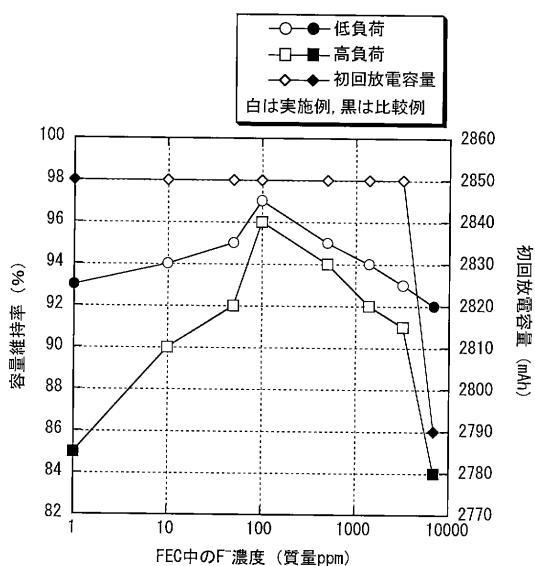
【図7】



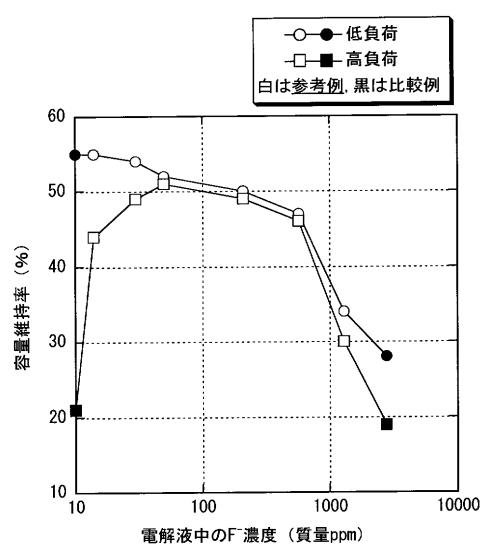
【図8】



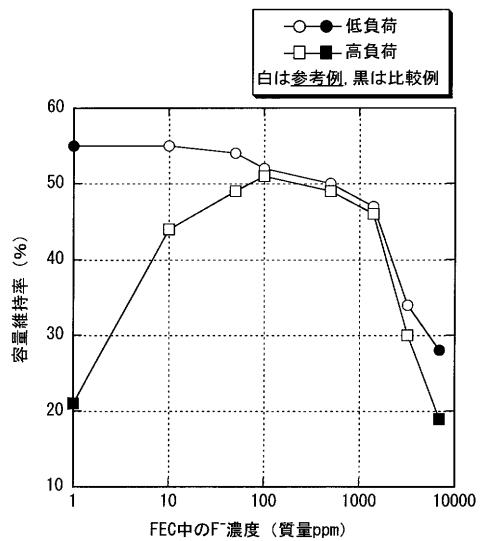
【図9】



【図10】



【図 1 1】



フロントページの続き

(72)発明者 川島 敦道
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 北 昭憲
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 水谷 聰
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 井上 弘
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

審査官 山下 裕久

(56)参考文献 特表2001-501355(JP,A)
特開2000-012023(JP,A)
特開2001-093572(JP,A)
特開2002-231307(JP,A)
特開平11-135152(JP,A)
特開2004-063432(JP,A)
特開2000-223368(JP,A)
特開2004-241339(JP,A)
特開平07-240232(JP,A)
特開2002-324577(JP,A)
特開2001-196073(JP,A)
特開平07-085888(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/40
H01M 4/38-58
H01M 6/16