

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6131868号
(P6131868)

(45) 発行日 平成29年5月24日 (2017.5.24)

(24) 登録日 平成29年4月28日 (2017.4.28)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 10/0567 (2010.01)

HO 1 M 10/0567

HO 1 M 10/052 (2010.01)

HO 1 M 10/052

請求項の数 11 (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願2014-13905 (P2014-13905)
 (22) 出願日 平成26年1月29日 (2014.1.29)
 (65) 公開番号 特開2015-141809 (P2015-141809A)
 (43) 公開日 平成27年8月3日 (2015.8.3)
 審査請求日 平成28年2月18日 (2016.2.18)

(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
 特許業務法人つばき国際特許事務所
 (72) 発明者 津田 遼平
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
 式会社内
 (72) 発明者 武志 一正
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
 式会社内
 (72) 発明者 窪田 忠彦
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
 式会社内

最終頁に続く

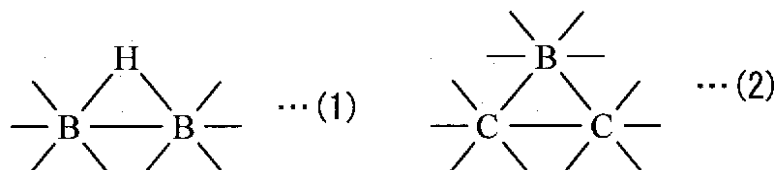
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用非水電解液、リチウム二次電池、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極および負極と共に非水電解液を備え、
 前記非水電解液は、ホウ素化合物を含み、
 前記ホウ素化合物は、6個以上のホウ素(B)を構成元素として含むと共に、式(1)
 で表される8価のホウ素水素含有構造および式(2)で表される12価のホウ素炭素含有
 構造のうちの少なくとも一方を含む、
リチウム二次電池。

【化 1】



10

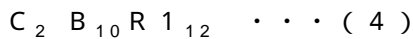
【請求項 2】

前記ホウ素化合物は、式(3)～式(6)のそれぞれで表される化合物のうちの少なく
 とも1種を含む、

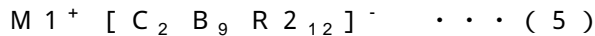
請求項1記載のリチウム二次電池。 $B_x H_y \quad \dots (3)$

20

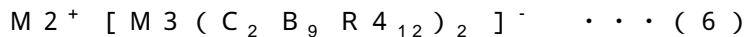
(x は、6 ~ 18 のうちのいずれかの整数である。 y は、10 ~ 22 のうちのいずれかの整数である。)



(R_1 のそれぞれは、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、およびそれらの 2 種類以上が 1 価となるように結合された基のうちのいずれかである。)



(M^{1+} は、長周期型周期表の 1 族に属する金属元素からなる 1 価の金属カチオン、および NR_3^+ で表される 1 価の非金属カチオンのうちのいずれかである。 R_2 および R_3 のそれぞれは、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、およびそれらの 2 種類以上が 1 価となるように結合された基のうちのいずれかである。)



(M^{2+} は、長周期型周期表の 1 族に属する金属元素からなる 1 価の金属カチオン、および NR_5^+ で表される 1 価の非金属カチオンのうちのいずれかである。 M_3 は、長周期型周期表の 2 族 ~ 16 族に属する 2 価の金属元素である。 R_4 および R_5 のそれぞれは、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、およびそれらの 2 種類以上が 1 価となるように結合された基のうちのいずれかである。)

【請求項 3】

前記ハロゲン基は、フッ素基 (-F)、塩素基 (-Cl)、臭素基 (-Br) およびヨウ素基 (-I) のうちのいずれかであり、

前記 1 価の炭化水素基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基、およびそれらの 2 種類以上が 1 価となるように結合された基のうちのいずれかであり、

前記 1 価のハロゲン化炭化水素基は、前記 1 価の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基であり、

前記 1 価の金属カチオンは、リチウムイオン (Li^+)、ナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、ルビジウムイオン (Rb^+) およびセシウムイオン (Cs^+) のうちのいずれかであり、

前記 1 価の非金属カチオンは、アンモニウムイオン (NH_4^+)、トリメチルアンモニウムイオン ($(CH_3)_3 NH^+$)、トリエチルアンモニウムイオン ($(C_2 H_5)_3 NH^+$)、トリプロピルアンモニウムイオン ($(C_3 H_7)_3 NH^+$)、トリブチルアンモニウムイオン ($(C_4 H_9)_3 NH^+$)、テトラメチルアンモニウムイオン ($(CH_3)_4 N^+$)、テトラエチルアンモニウムイオン ($(C_2 H_5)_4 N^+$) およびテトラブチルアンモニウムイオン ($(C_4 H_9)_4 N^+$) のうちのいずれかであり、

前記 2 価の金属元素は、コバルト (Co) およびニッケル (Ni) のうちのいずれかである、

請求項 2 記載の リチウム 二次電池。

【請求項 4】

前記式 (3) に示したホウ素化合物は、 $B_6 H_{10}$ 、 $B_{10} H_{14}$ および $B_{18} H_{22}$ のうちのいずれかであり、

前記式 (4) に示したホウ素化合物は、 $C_2 B_{10} H_{12}$ 、 $C_2 B_{10} H_{11} CH_3$ および $C_2 B_{10} H_{11} C_6 H_5$ のうちのいずれかであり、

前記式 (5) に示したホウ素化合物は、 $Li [C_2 B_9 H_{12}]$ 、 $Cs [C_2 B_9 H_{12}]$ および $(C_2 H_5)_3 NH [C_2 B_9 H_{12}]$ のうちのいずれかであり、

前記式 (6) に示したホウ素化合物は、 $Cs [Co (C_2 B_9 H_{12})_2]$ 、 $K [Co (C_2 B_9 H_{12})_2]$ 、 $(C_4 H_9)_4 N [Co (C_2 B_9 H_{12})_2]$ 、 $(CH_3)_3 NH [Co (C_2 B_9 H_{12})_2]$ および $(C_2 H_5)_3 NH [Co (C_2 B_9 H_{12})_2]$ のうちのいずれかである、

請求項 2 または請求項 3 に記載の リチウム 二次電池。

【請求項 5】

前記非水電解液中における前記ホウ素化合物の含有量は、0.01重量%～1.5重量%である、

請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】

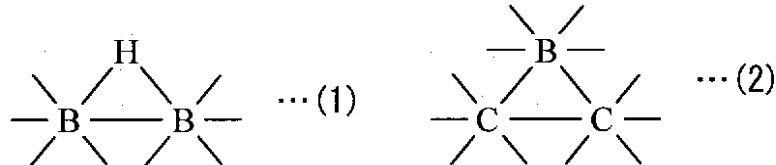
ホウ素化合物を含み、

前記ホウ素化合物は、6個以上のホウ素を構成元素として含むと共に、式(1)で表される8価のホウ素水素含有構造および式(2)で表される12価のホウ素炭素含有構造のうちの少なくとも一方を含む、

リチウム二次電池用非水電解液。

【化2】

10



【請求項7】

リチウム二次電池と、

そのリチウム二次電池の動作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二次電池の動作を切り換えるスイッチ部とを備え、

20

前記リチウム二次電池は、正極および負極と共に非水電解液を備え、

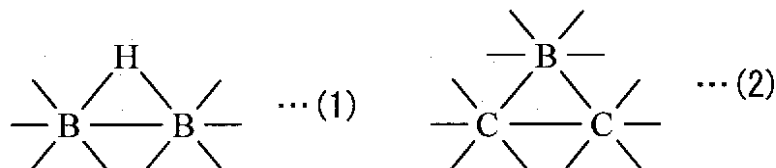
前記非水電解液は、ホウ素化合物を含み、

前記ホウ素化合物は、6個以上のホウ素を構成元素として含むと共に、式(1)で表される8価のホウ素水素含有構造および式(2)で表される12価のホウ素炭素含有構造のうちの少なくとも一方を含む、

電池パック。

【化3】

30



【請求項8】

リチウム二次電池と、

そのリチウム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、

前記リチウム二次電池の動作を制御する制御部とを備え、

40

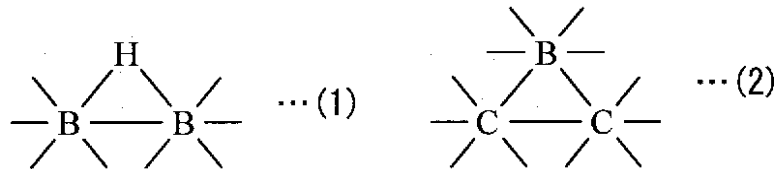
前記リチウム二次電池は、正極および負極と共に非水電解液を備え、

前記非水電解液は、ホウ素化合物を含み、

前記ホウ素化合物は、6個以上のホウ素を構成元素として含むと共に、式(1)で表される8価のホウ素水素含有構造および式(2)で表される12価のホウ素炭素含有構造のうちの少なくとも一方を含む、

電動車両。

【化 4】



【請求項 9】

リチウム二次電池と、

そのリチウム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、

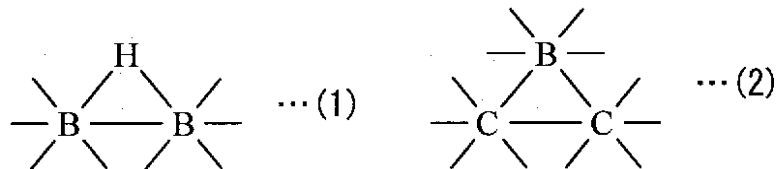
前記リチウム二次電池は、正極および負極と共に非水電解液を備え、

前記非水電解液は、ホウ素化合物を含み、

前記ホウ素化合物は、6 個以上のホウ素を構成元素として含むと共に、式 (1) で表される 8 価のホウ素水素含有構造および式 (2) で表される 12 価のホウ素炭素含有構造のうちの少なくとも一方を含む、

電力貯蔵システム。

【化 5】



【請求項 10】

リチウム二次電池と、

そのリチウム二次電池から電力を供給される可動部と

を備え、

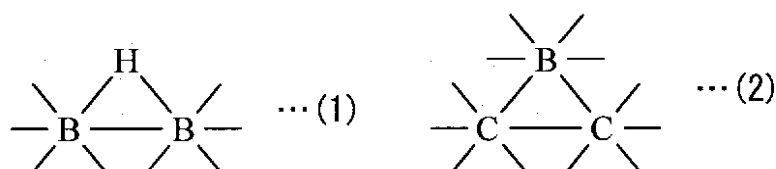
前記リチウム二次電池は、正極および負極と共に非水電解液を備え、

前記非水電解液は、ホウ素化合物を含み、

前記ホウ素化合物は、6 個以上のホウ素を構成元素として含むと共に、式 (1) で表される 8 価のホウ素水素含有構造および式 (2) で表される 12 価のホウ素炭素含有構造のうちの少なくとも一方を含む、

電動工具。

【化 6】



【請求項 11】

リチウム二次電池を電力供給源として備え、

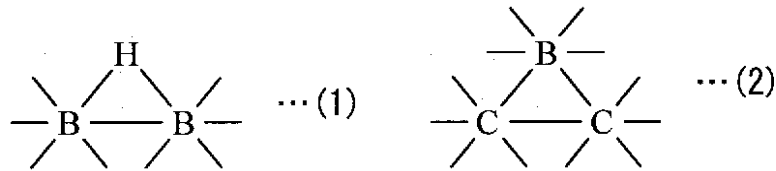
前記リチウム二次電池は、正極および負極と共に非水電解液を備え、

前記非水電解液は、ホウ素化合物を含み、

前記ホウ素化合物は、6 個以上のホウ素を構成元素として含むと共に、式 (1) で表される 8 価のホウ素水素含有構造および式 (2) で表される 12 価のホウ素炭素含有構造のうちの少なくとも一方を含む、

電子機器。

【化 7】



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、リチウム二次電池に用いられる非水電解液、その非水電解液を用いたリチウム二次電池、ならびにそのリチウム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。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話機および携帯情報端末機器（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。

【0003】

二次電池は、最近では、上記した電子機器に限らず、多様な用途への適用が検討されている。電子機器以外の用途の一例は、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、および電動ドリルなどの電動工具である。

【0004】

電池容量を得るためにさまざまな充放電原理を利用する二次電池が提案されているが、中でも、電極反応物質の吸蔵放出または析出溶解などを利用する二次電池が注目されている。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。

【0005】

二次電池は、正極および負極と共に非水電解液を備えている。正極は、充放電反応に関与する正極活物質を含んでいると共に、負極は、充放電反応に関与する負極活物質を含んでいる。非水電解液は、非水溶媒および電解質塩を含んでいる。この非水電解液の組成は、電池特性に大きな影響を及ぼすため、その非水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。

【0006】

具体的には、高い電池容量などを得るために、ホウ素（B）を構成元素として含む化合物が非水電解液に含有されている（例えば、特許文献1～3参照。）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2013-131394号公報

【特許文献2】特許第5013776号明細書

【特許文献3】特許第4610490号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

電子機器などは、益々、高性能化および多機能化している。これに伴い、電子機器などの使用頻度は増加しているため、二次電池は頻繁に充放電される傾向にある。よって、二次電池の電池特性に関しては、未だ改善の余地がある。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

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リチウム二次電池用非水電解液、リチウム二次電池、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。

【課題を解決するための手段】

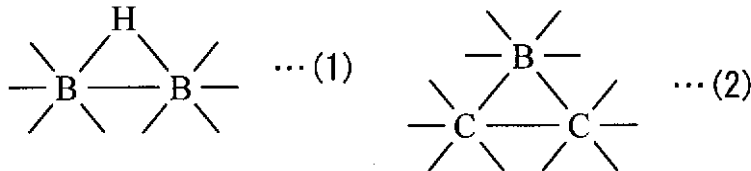
【 0 0 1 0 】

本技術のリチウム二次電池用非水電解液は、ホウ素化合物を含むものである。このホウ素化合物は、6個以上のホウ素を構成元素として含むと共に、式(1)で表される8価のホウ素水素含有構造および式(2)で表される12価のホウ素炭素含有構造のうちの少なくとも一方を含む。

10

【 0 0 1 1 】

【化1】



【 0 0 1 2 】

20

本技術のリチウム二次電池は、正極および負極と共に非水電解液を備え、その非水電解液が上記した本技術のリチウム二次電池用非水電解液と同様の構成を有するものである。

【 0 0 1 3 】

本技術の電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器のそれぞれは、リチウム二次電池を備え、そのリチウム二次電池が上記した本技術のリチウム二次電池と同様の構成を有するものである。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本技術のリチウム二次電池用非水電解液またはリチウム二次電池によれば、非水電解液が上記したホウ素化合物を含んでいるので、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においても、同様の効果を得ることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図1】本技術の一実施形態の二次電池（円筒型）の構成を表す断面図である。

【図2】図1に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図3】本技術の一実施形態の他の二次電池（ラミネートフィルム型）の構成を表す斜視図である。

【図4】図3に示した巻回電極体のIV-IV線に沿った断面図である。

40

【図5】二次電池の適用例（電池パック：単電池）の構成を表す斜視図である。

【図6】図5に示した電池パックの構成を表すブロック図である。

【図7】二次電池の適用例（電池パック：組電池）の構成を表すブロック図である。

【図8】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9】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10】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。

【図11】試験用の二次電池（コイン型）の構成を表す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

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

50

序は、下記の通りである。

- 1. 二次電池用非水電解液
- 2. 二次電池
 - 2 - 1. リチウムイオン二次電池
 - 2 - 1 - 1. 円筒型
 - 2 - 1 - 2. ラミネートフィルム型
 - 2 - 2. リチウム金属二次電池
- 3. 二次電池の用途
 - 3 - 1. 電池パック（単電池）
 - 3 - 2. 電池パック（組電池）
 - 3 - 3. 電動車両
 - 3 - 4. 電力貯蔵システム
 - 3 - 5. 電動工具

10

【0017】

< 1. 二次電池用非水電解液 >

まず、本技術の二次電池用非水電解液（以下、単に「電解液」という。）について説明する。

【0018】

ここで説明する電解液は、例えば、リチウム二次電池などに用いられるものである。ただし、電解液が用いられる二次電池の種類は、リチウム二次電池に限定されない。

20

【0019】

[ホウ素化合物]

この電解液は、以下で説明する2つの条件を満たすホウ素化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。

【0020】

第1条件として、ホウ素化合物は、6個以上のホウ素を構成元素として含んでいる。すなわち、ホウ素化合物の化学式中に含まれるホウ素の数は、6個以上である。このため、化学式 BH_3 、および化学式 B_2H_6 、などで表される化合物は、ここで説明するホウ素化合物に含まれない。

30

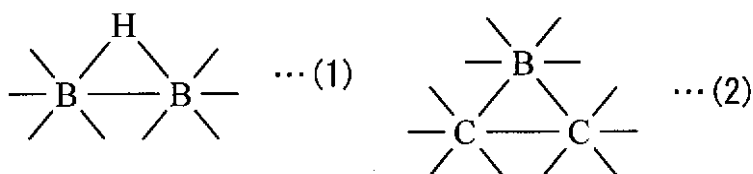
【0021】

第2条件として、ホウ素化合物は、式(1)で表される8価のホウ素水素含有構造（BH含有構造）および式(2)で表される12価のホウ素炭素含有構造（BC含有構造）のうちの一方または双方を含んでいる。すなわち、ホウ素化合物は、BH含有構造だけを含んでいてもよいし、BC含有構造だけを含んでいてもよいし、BH含有構造およびBC含有構造の双方を含んでいてもよい。また、ホウ素化合物に含まれるBH含有構造の数は、1つに限らず、2つ以上でもよい。このことは、ホウ素化合物に含まれるBC含有構造の数に関しても同様である。

【0022】

【化2】

40



【0023】

このホウ素化合物の種類は、上記した2つの条件を満たしている化合物であれば、特に限定されない。なお、ホウ素化合物は、上記した構成元素、すなわちホウ素、水素（H）

50

および炭素（C）に加えて、他の元素（追加元素）のうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでいてもよい。この追加元素の種類は、特に限定されない。

【００２４】

電解液がホウ素化合物を含んでいるのは、電解液がホウ素化合物を含んでいない場合と比較して、電解液の化学的安定性が向上するからである。これにより、充放電反応時において電解液の分解反応が抑制されるため、充放電反応を経ても放電容量が低下しにくくなる。

【００２５】

具体的には、ホウ素化合物は、例えば、式（３）～式（６）のそれぞれで表される化合物のうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでいる。

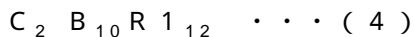
10

【００２６】



（ x は、６～１８のうちのいずれかの整数である。 y は、１０～２２のうちのいずれかの整数である。）

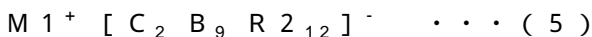
【００２７】



（ R_1 のそれぞれは、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、およびそれらの２種類以上が１価となるように結合された基のうちのいずれかである。）

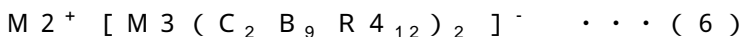
【００２８】

20



（ M^{1+} は、長周期型周期表の１族に属する金属元素からなる１価の金属カチオン、および $N R_3^{4+}$ で表される１価の非金属カチオンのうちのいずれかである。 R_2 および R_3 のそれぞれは、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、およびそれらの２種類以上が１価となるように結合された基のうちのいずれかである。）

【００２９】



（ M^{2+} は、長周期型周期表の１族に属する金属元素からなる１価の金属カチオン、および $N R_5^{4+}$ で表される１価の非金属カチオンのうちのいずれかである。 M_3 は、長周期型周期表の２族～１６族に属する２価の金属元素である。 R_4 および R_5 のそれぞれは、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、およびそれらの２種類以上が１価となるように結合された基のうちのいずれかである。）

30

【００３０】

式（３）に示したホウ素化合物（以下、「第１ホウ素化合物」という。）は、ホウ素および水素を構成元素とする化合物であり、BH含有構造を含んでいる。ホウ素の数を表す x の値は、上記した条件を満たす整数であれば、特に限定されない。このことは、水素の数を表す y の値に関しても同様である。中でも、 $y = x + 4$ を満たしていることが好ましい。第１ホウ素化合物を容易に合成可能だからである。

【００３１】

第１ホウ素化合物の具体例は、 $B_6 H_{10}$ 、 $B_{10} H_{14}$ および $B_{18} H_{22}$ などであり、それ以外の化合物でもよい。

40

【００３２】

式（４）に示したホウ素化合物（以下、「第２ホウ素化合物」という。）は、ホウ素および水素を構成元素として含むと共に特定の基（ R_1 ）を含む化合物であり、BC含有構造を含んでいる。

【００３３】

R_1 のそれぞれの種類は、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、およびそれらの２種類以上が１価となるように結合された基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。複数の R_1 は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよい。もちろん、複数の R_1 のうちの一部だけが同じ種類の基でもよい。

50

【 0 0 3 4 】

ハロゲン基は、例えば、フッ素基 (- F)、塩素基 (- C l)、臭素基 (- B r) およびヨウ素基 (- I) などのうちのいずれかである。

【 0 0 3 5 】

1 価の炭化水素基とは、炭素および水素を構成元素とする 1 価の基の総称であり、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。また、1 価の炭化水素基は、炭素間多重結合を含まない飽和炭化水素基でもよいし、1 または 2 以上の炭素間多重結合を含む不飽和炭化水素基でもよい。この炭素間多重結合は、炭素間二重結合 (> C = C <) および炭素間三重結合 (- C ≡ C -) のうちの一方または双方である。

【 0 0 3 6 】

具体的には、1 価の炭化水素基は、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基、およびそれらの 2 種類以上が 1 価となるように結合された基のうちのいずれかである。

【 0 0 3 7 】

1 価の炭化水素基の炭素数は、特に限定されない。中でも、アルキル基の炭素数は、1 ~ 8 であることが好ましいと共に、アルケニル基およびアルキニル基のそれぞれの炭素数は、2 ~ 8 であることが好ましい。シクロアルキル基の炭素数は、3 ~ 1 8 であることが好ましいと共に、アリール基の炭素数は、6 ~ 1 8 であることが好ましい。第 2 ホウ素化合物の溶解性および相溶性などが確保されるからである。

【 0 0 3 8 】

アルキル基の具体例は、メチル基 (- C H ₃)、エチル基 (- C ₂ H ₅)、プロピル基 (- C ₃ H ₇)、n - ブチル基 (- C ₄ H ₉) および t - ブチル基 (- C (C H ₃) ₂ - C H ₃) などである。アルケニル基の具体例は、ビニル基 (- C H = C H ₂) およびアリル基 (- C H ₂ - C H = C H ₂) などである。アルキニル基の具体例は、エチニル基 (- C ≡ C H) などである。

【 0 0 3 9 】

シクロアルキル基の具体例は、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基およびシクロオクチル基などである。アリール基の具体例は、フェニル基およびナフチル基などである。

【 0 0 4 0 】

1 価のハロゲン化炭化水素基とは、上記した 1 価の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基である。このハロゲン基に関する詳細は、上記した通りである。なお、1 価のハロゲン化炭化水素基が複数のハロゲン基を含む場合には、その複数のハロゲン基は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよい。もちろん、複数のハロゲン基のうちの一部だけが同じ種類の基でもよい。

【 0 0 4 1 】

ハロゲン化アルキル基の具体例は、パーフルオロメチル基 (- C F ₃)、パーフルオロエチル基 (- C ₂ F ₅) およびパーフルオロプロピル基 (- C ₃ F ₇) などである。ハロゲン化アルケニル基の具体例は、パーフルオロビニル基 (- C F = C F ₂) などである。ハロゲン化アルキニル基の具体例は、パーフルオロエチニル基 (- C ≡ C F) などである。ハロゲン化シクロアルキル基の具体例は、パーフルオロシクロプロピル基などである。ハロゲン化アリール基の具体例は、パーフルオロフェニル基などである。

【 0 0 4 2 】

2 種類以上が 1 価となるように結合された基とは、上記した水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちの 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 (以下、「結合基」という。) である。この結合基は、例えば、アルキル基とアルケニル基とが結合された基、アルキル基とアルキニル基とが結合された基、アルケニル基とアルキニル基とが結合された基、アルキル基とアリール基とが結合された基、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。また、結合基は、例えば、ハロゲン化アルキル基とアルキル基とが結合された基などである。

【 0 0 4 3 】

中でも、1価の炭化水素基は、アルキル基であることが好ましいと共に、1価のハロゲン化炭化水素基は、ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。第2ホウ素化合物の溶解性および相溶性などが確保されやすいからである。

【 0 0 4 4 】

第2ホウ素化合物の具体例は、 $C_2 B_{10} H_{12}$ 、 $C_2 B_{10} H_{11} C H_3$ および $C_2 B_{10} H_{11} C_6 H_5$ などであり、それ以外の化合物でもよい。

【 0 0 4 5 】

式(5)に示したホウ素化合物(以下、「第3ホウ素化合物」という。)は、カチオン($M 1^+$)およびアニオン($[C_2 B_9 R_{212}]^-$)を含む化合物である。このアニオンは、ホウ素および水素を構成元素として含んでいると共に、特定の基($R 2$)を含んでいる。また、アニオンは、BH含有構造およびBC含有構造を含んでいる。

10

【 0 0 4 6 】

カチオンの種類は、1価の金属カチオンおよび1価の非金属カチオンのうちのいずれかであれば、特に限定されない。 $R 2$ に関する詳細は、上記した $R 1$ に関する詳細と同様である。

【 0 0 4 7 】

1価の金属カチオンとは、長周期型周期表の1族に属する金属元素からなる1価のイオンである。この金属カチオンは、例えば、リチウムイオン(Li^+)、ナトリウムイオン(Na^+)、カリウムイオン(K^+)、ルビジウムイオン(Rb^+)およびセシウムイオン(Cs^+)などであり、それ以外の1価のイオンでもよい。

20

【 0 0 4 8 】

非金属カチオンとは、 NR_{34}^+ で表される1価のイオンである。 $R 3$ に関する詳細は、上記した $R 1$ に関する詳細と同様である。この非金属カチオンは、例えば、アンモニウムイオン(NH_4^+)、トリメチルアンモニウムイオン($(CH_3)_3 NH^+$)、トリエチルアンモニウムイオン($(C_2 H_5)_3 NH^+$)、トリプロピルアンモニウムイオン($(C_3 H_7)_3 NH^+$)、トリブチルアンモニウムイオン($(C_4 H_9)_3 NH^+$)、テトラメチルアンモニウムイオン($(CH_3)_4 N^+$)、テトラエチルアンモニウムイオン($(C_2 H_5)_4 N^+$)およびテトラブチルアンモニウムイオン($(C_4 H_9)_4 N^+$)などである。

30

【 0 0 4 9 】

第3ホウ素化合物の具体例は、 $Li[C_2 B_9 H_{12}]$ 、 $Cs[C_2 B_9 H_{12}]$ および $(C_2 H_5)_3 NH[C_2 B_9 H_{12}]$ などであり、それ以外の化合物でもよい。

【 0 0 5 0 】

式(6)に示したホウ素化合物(以下、「第4ホウ素化合物」という。)は、カチオン($M 2^+$)およびアニオン($[M 3(C_2 B_9 R_{412})_2]^-$)を含む化合物である。このアニオンは、ホウ素、水素および2価の金属元素($M 3$)を構成元素として含んでいると共に、特定の基($R 4$)を含んでいる。また、アニオンは、BC含有構造を含んでいる。

。

【 0 0 5 1 】

$M 2$ に関する詳細は、上記した $M 1$ に関する詳細と同様であると共に、 $R 4$ および $R 5$ のそれぞれに関する詳細は、上記した $R 1$ に関する詳細と同様である。

40

【 0 0 5 2 】

$M 3$ の種類は、長周期型周期表の2族~16族に属する2価の金属元素のうちのいずれかであれば、特に限定されない。この2価の金属元素は、例えば、コバルト(Co)およびニッケル(Ni)などであり、それ以外の2価の金属元素でもよい。

【 0 0 5 3 】

第4ホウ素化合物の具体例は、 $Cs[Co(C_2 B_9 H_{12})_2]$ 、 $K[Co(C_2 B_9 H_{12})_2]$ 、 $(C_4 H_9)_4 N[Co(C_2 B_9 H_{12})_2]$ 、 $(CH_3)_3 NH[Co(C_2 B_9 H_{12})_2]$ および $(C_2 H_5)_3 NH[Co(C_2 B_9 H_{12})_2]$ などであり、

50

それ以外の化合物でもよい。

【0054】

以下では、上記した第1ホウ素化合物、第2ホウ素化合物、第3ホウ素化合物および第4ホウ素化合物を総称して、単に「ホウ素化合物」ともいう。

【0055】

電解液中におけるホウ素化合物の含有量は、特に限定されないが、中でも、0.01重量%～1.5重量%であることが好ましい。高い電池容量を維持しつつ、電解液の分解反応が抑制されるからである。

【0056】

なお、電解液は、上記したホウ素化合物に加えて、他の材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

【0057】

[他の材料：溶媒]

他の材料は、例えば、非水溶媒などの溶媒のいずれか1種類または2種類以上である。

【0058】

この溶媒は、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ラクトン、鎖状カルボン酸エステルおよびニトリルなどである。優れた溶解性および相溶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、炭酸プロピレンおよび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、炭酸エチルメチルおよび炭酸メチルプロピルなどである。ラクトンは、例えば、 γ -ブチロラクトンおよび γ -バレロラクトンなどである。鎖状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および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および3-メトキシプロピオニトリルなどである。

【0059】

また、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、燐酸トリメチルおよびジメチルスルホキシドなどである。同様の利点が得られるからである。

【0060】

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いずれか1種類または2種類以上が好ましい。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。電解液において、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。

【0061】

この他、溶媒は、不飽和環状炭酸エステルのいずれか1種類または2種類以上でもよい。充放電時において電極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。

【0062】

この不飽和環状炭酸エステルとは、1または2以上の不飽和結合（炭素間二重結合）を含む環状炭酸エステルであり、より具体的には、式(3)～式(5)のそれぞれで表される化合物である。溶媒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、例えば、0.01重量%～10重量%である。

【0063】

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{R21} \quad \text{R22} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} & \dots (3) &
 \begin{array}{c} \text{R24} \quad \text{R25} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \quad \dots (4) \\
 \end{array}$$

10

20

30

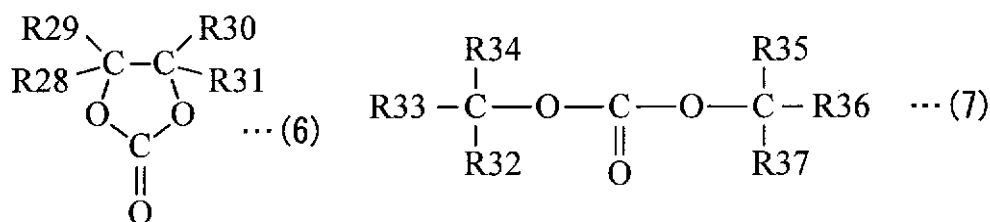
40

50

元素として含む炭酸エステルであり、より具体的には、式(6)および式(7)のそれぞれで表される化合物である。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。

【0069】

【化4】



10

(R28～R31は、水素基、ハロゲン基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであり、R28～R31のうちの少なくとも1つは、ハロゲン基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。R32～R37は、水素基、ハロゲン基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであり、R32～R37のうちの少なくとも1つは、ハロゲン基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。)

【0070】

式(6)に示した化合物は、環状ハロゲン化炭酸エステルである。R28～R31は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよい。もちろん、R28～R31のうちの一部が同じ種類の基でもよい。

20

【0071】

ハロゲン基の種類は、特に限定されないが、中でも、フッ素基(-F)、塩素基(-Cl)、臭素基(-Br)およびヨウ素基(-I)のうちのいずれか1種類または2種類以上であることが好ましく、フッ素基がより好ましい。フッ素基は、他のハロゲン基と比較して、上記した保護膜を形成しやすいからである。なお、ハロゲン基の数は、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より高くなると共に、その保護膜がより強固になるからである。

【0072】

アルキル基に関する詳細は、上記した通りである。ハロゲン化アルキル基とは、アルキル基のうちの1または2以上の水素基がハロゲン基により置換(ハロゲン化)された基である。このハロゲン基に関する詳細は、上記した通りである。

30

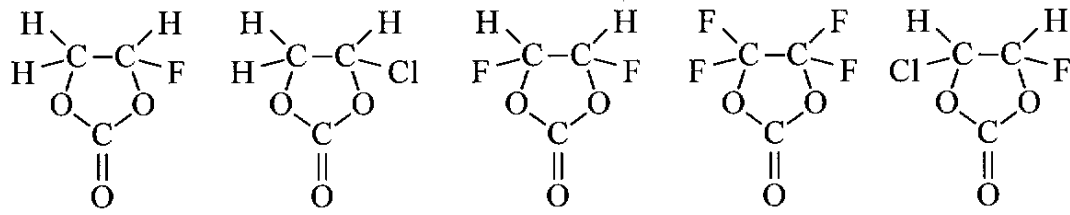
【0073】

環状ハロゲン化炭酸エステルの具体例は、式(6-1)～式(6-21)のそれぞれで表される化合物などであり、その化合物には、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-オンおよび式(6-3)に示した4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンなどが好ましい。なお、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。

40

【0074】

【化 5】



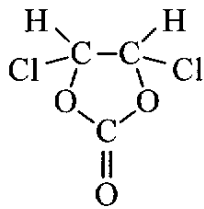
(6-1)

(6-2)

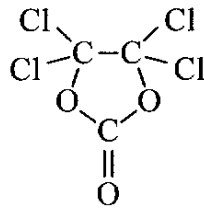
(6-3)

(6-4)

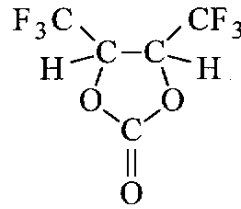
(6-5)



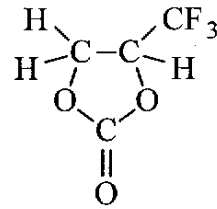
(6-6)



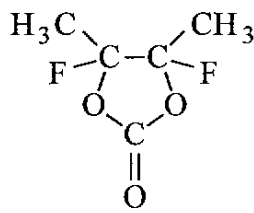
(6-7)



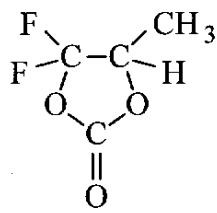
(6-8)



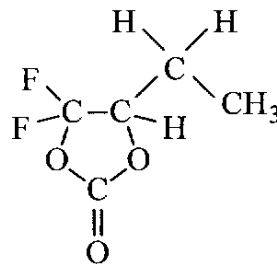
(6-9)



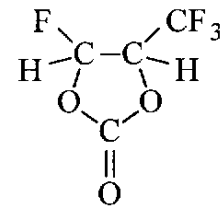
(6-10)



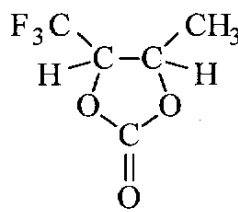
(6-11)



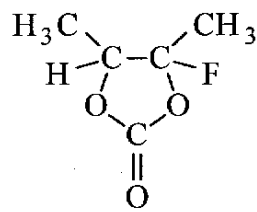
(6-12)



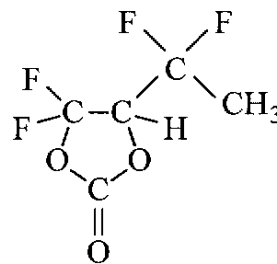
(6-13)



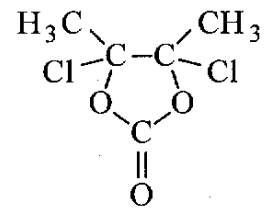
(6-14)



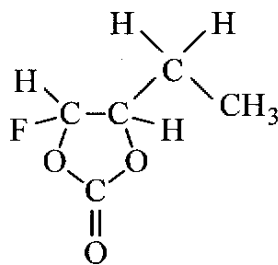
(6-15)



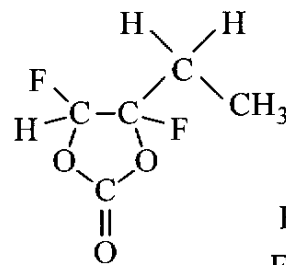
(6-16)



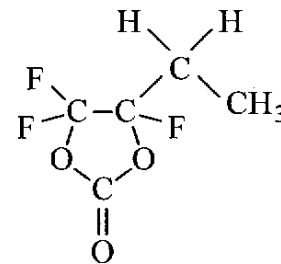
(6-17)



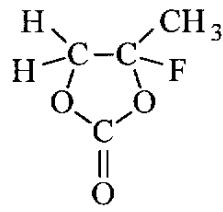
(6-18)



(6-19)



(6-20)



(6-21)

【 0 0 7 5 】

式(7)に示した化合物は、鎖状ハロゲン化炭酸エステルである。R32～R37は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよい。もちろん、R32～R37の一部が同じ種類の基でもよい。

【 0 0 7 6 】

10

20

30

40

50

鎖状ハロゲン化炭酸エステルの具体例は、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ビス（フルオロメチル）および炭酸ジフルオロメチルメチルなどである。

【 0 0 7 7 】

また、溶媒は、スルホン酸エステルでもよい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。スルホン酸エステルは、モノスルホン酸エステルおよびジスルホン酸エステルを含む。

【 0 0 7 8 】

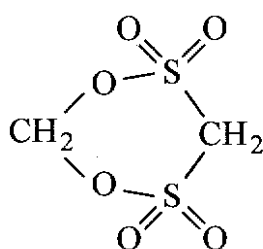
モノスルホン酸エステルは、環状モノスルホン酸エステルでもよいし、鎖状モノスルホン酸エステルでもよい。環状モノスルホン酸エステルは、例えば、プロパンスルトンおよびプロペンスルトンなどのスルトンである。鎖状モノスルホン酸エステルは、環状モノスルホン酸エステルが途中で切断されたものである。一例を挙げると、プロパンスルトンが途中で切断された場合の鎖状モノスルホン酸エステルは、 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3 - \text{CH}_3$ などである。この $-\text{SO}_3 - (-\text{S}(=\text{O})_2 - \text{O} -)$ の向きは、特に限定されない。すなわち、上記した $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3 - \text{CH}_3$ は、 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S}(=\text{O})_2 - \text{O} - \text{CH}_3$ でもよいし、 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{S}(=\text{O})_2 - \text{CH}_3$ でもよい。

【 0 0 7 9 】

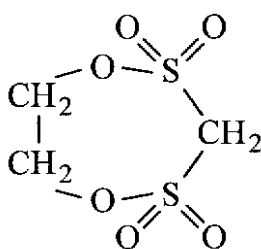
ジスルホン酸エステルは、環状ジスルホン酸エステルでもよいし、鎖状ジスルホン酸エステルでもよい。環状ジスルホン酸エステルは、例えば、式（ 8 - 1 ）～式（ 8 - 3 ）のそれぞれで表される化合物などである。鎖状ジスルホン酸エステルは、環状ジスルホン酸エステルが途中で切断されたものである。一例を挙げると、式（ 8 - 2 ）に示した化合物が途中で切断された鎖状ジスルホン酸エステルは、 $\text{CH}_3 - \text{SO}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3 - \text{CH}_3$ などである。2つの $-\text{SO}_3 - (-\text{S}(=\text{O})_2 - \text{O} -)$ の向きは、特に限定されない。すなわち、上記した $\text{CH}_3 - \text{SO}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3 - \text{CH}_3$ は、 $\text{CH}_3 - \text{S}(=\text{O})_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S}(=\text{O})_2 - \text{O} - \text{CH}_3$ でもよいし、 $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{S}(=\text{O})_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S}(=\text{O})_2 - \text{O} - \text{CH}_3$ でもよいし、 $\text{CH}_3 - \text{S}(=\text{O})_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{S}(=\text{O})_2 - \text{CH}_3$ でもよい。

【 0 0 8 0 】

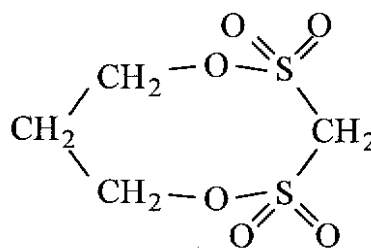
【 化 6 】



(8-1)



(8-2)



(8-3)

【 0 0 8 1 】

溶媒中におけるスルホン酸エステルの含有量は、特に限定されないが、例えば、0 . 5 重量 % ～ 5 重量 % である。

【 0 0 8 2 】

また、溶媒は、酸無水物でもよい。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。

【0083】

さらに、溶媒は、ジシアノ化合物およびジイソシアネート化合物でもよい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。ジシアノ化合物は、例えば、 $\text{NC}-\text{C}_m\text{H}_{2m}-\text{CN}$ (m は1以上の整数)で表される化合物であり、より具体的には、 $\text{NC}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CN}$ などである。ジイソシアネート化合物は、例えば、 $\text{OCN}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{NCO}$ (n は1以上の整数)で表される化合物であり、より具体的には、 $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{NCO}$ などである。溶媒中におけるジシアノ化合物の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.5重量%～5重量%である。この含有量の範囲は、例えば、ジイソシアネート化合物に関しても同様である。

10

【0084】

[他の材料：電解質塩]

また、他の材料は、例えば、リチウム塩などの電解質塩のうちのいずれか1種類または2種類以上である。ただし、電解質塩は、例えば、リチウム塩以外の塩を含んでいてもよい。このリチウム塩以外の塩とは、例えば、リチウム以外の軽金属の塩などである。

【0085】

リチウム塩は、例えば、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化ヒ酸リチウム (LiAsF_6)、テトラフェニルホウ酸リチウム ($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)、メタンスルホン酸リチウム (LiCH_3SO_3)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、テトラクロロアルミン酸リチウム (LiAlCl_4)、六フッ化ケイ酸二リチウム (Li_2SiF_6)、塩化リチウム (LiCl)、および臭化リチウム (LiBr) である。

20

【0086】

中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 および LiAsF_6 のうちのいずれか1種類または2種類以上が好ましく、 LiPF_6 がより好ましい。内部抵抗が低下するからである。

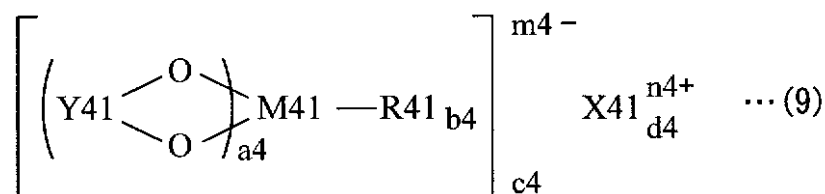
【0087】

この他、電解質塩は、式(9)～式(11)のそれぞれで表される化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上でもよい。なお、 R_{41} および R_{43} 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、 $\text{R}_{51} \sim \text{R}_{53}$ 、 R_{61} および R_{62} に関しても同様である。

30

【0088】

【化7】



40

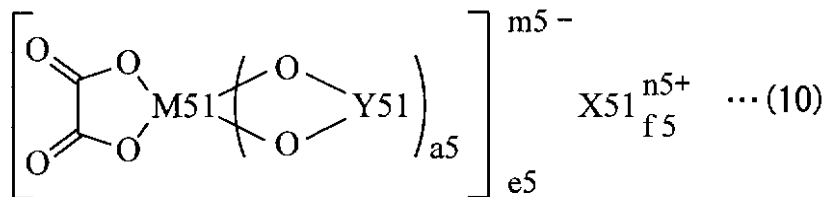
(X_{41} は、長周期型周期表における1族元素または2族元素、またはA1である。 M_{41} は、遷移金属、または長周期型周期表における13族元素、14族元素または15族元素である。 R_{41} は、ハロゲン基である。 Y_{41} は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{42}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{CR}_{43}_2-$ 、または $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$ である。ただし、 R_{42} は、アルキレン基、ハ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。 R_{43} 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ール基である。なお、 a_4 は1～4の整数であり、 b_4 は0、2または4の整

50

数であり、c 4、d 4、m 4 および n 4 は 1 ~ 3 の整数である。)

【 0 0 8 9 】

【 化 8 】



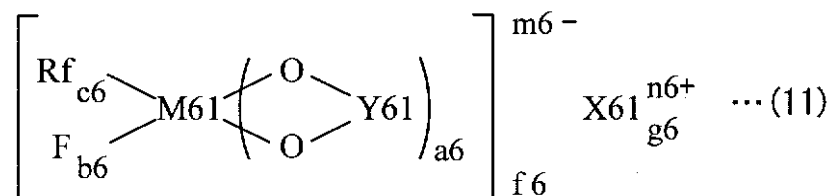
10

(X 5 1 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 5 1 は、遷移金属、または長周期型周期表における 1 3 族元素、1 4 族元素または 1 5 族元素である。Y 5 1 は、- C (= O) - (C R 5 1 2)_{b5} - C (= O) - 、 - R 5 3 2 C - (C R 5 2 2)_{c5} - C (= O) - 、 - R 5 3 2 C - (C R 5 2 2)_{c5} - C R 5 3 2 - 、 - R 5 3 2 C - (C R 5 2 2)_{c5} - S (= O)₂ - 、 - S (= O)₂ - (C R 5 2 2)_{d5} - S (= O)₂ - 、または - C (= O) - (C R 5 2 2)_{d5} - S (= O)₂ - である。ただし、R 5 1 および R 5 3 のそれぞれは、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。R 5 2 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 5、e 5 および n 5 は 1 または 2 の整数であり、b 5 および d 5 は 1 ~ 4 の整数であり、c 5 は 0 ~ 4 の整数であり、f 5 および m 5 は 1 ~ 3 の整数である。)

20

【 0 0 9 0 】

【 化 9 】



30

(X 6 1 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 6 1 は、遷移金属、または長周期型周期表における 1 3 族元素、1 4 族元素または 1 5 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 ~ 1 0 である。Y 6 1 は、- C (= O) - (C R 6 1 2)_{d6} - C (= O) - 、 - R 6 2 2 C - (C R 6 1 2)_{d6} - C (= O) - 、 - R 6 2 2 C - (C R 6 1 2)_{d6} - C R 6 2 2 - 、 - R 6 2 2 C - (C R 6 1 2)_{d6} - S (= O)₂ - 、 - S (= O)₂ - (C R 6 1 2)_{e6} - S (= O)₂ - 、または - C (= O) - (C R 6 1 2)_{e6} - S (= O)₂ - である。ただし、R 6 1 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。R 6 2 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 6、f 6 および n 6 は 1 または 2 の整数であり、b 6、c 6 および e 6 は 1 ~ 4 の整数であり、d 6 は 0 ~ 4 の整数であり、g 6 および m 6 は 1 ~ 3 の整数である。)

40

【 0 0 9 1 】

なお、1 族元素とは、水素 (H)、リチウム (L i)、ナトリウム (N a)、カリウム (K)、ルビジウム (R b)、セシウム (C s) およびフランシウム (F r) である。2 族元素とは、ベリリウム (B e)、マグネシウム (M g)、カルシウム (C a)、ストロンチウム (S r)、バリウム (B a) およびラジウム (R a) である。1 3 族元素とは、ホウ素 (B)、アルミニウム (A l)、ガリウム (G a)、インジウム (I n) およびタ

50

リウム (T l) である。 1 4 族元素とは、炭素 (C) 、ケイ素 (S i) 、ゲルマニウム (G e) 、スズ (S n) および鉛 (P b) である。 1 5 族元素とは、窒素 (N) 、リン (P) 、ヒ素 (A s) 、アンチモン (S b) およびビスマス (B i) である。

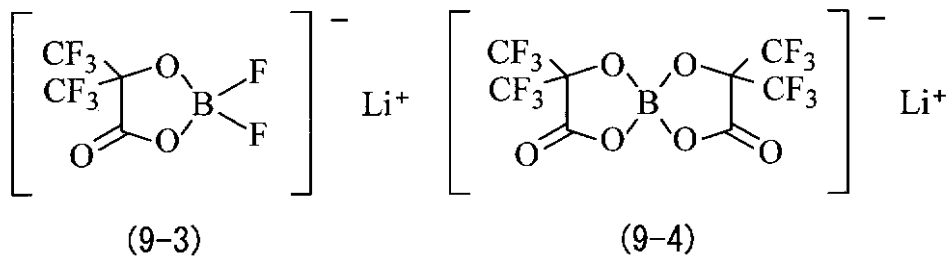
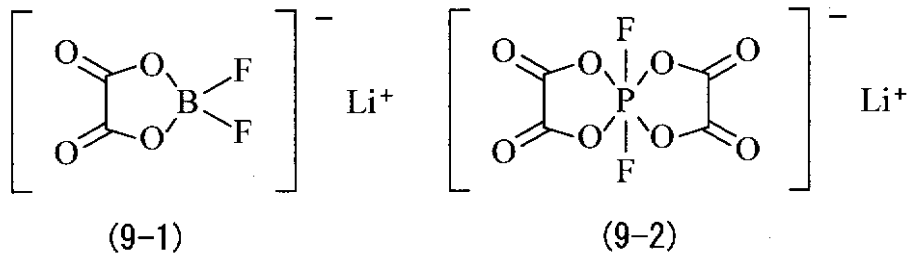
【 0 0 9 2 】

式 (9) に示した化合物の具体例は、式 (9 - 1) ~ 式 (9 - 6) のそれぞれで表される化合物などである。式 (1 0) に示した化合物の具体例は、式 (1 0 - 1) ~ 式 (1 0 - 8) のそれぞれで表される化合物などである。式 (1 1) に示した化合物の具体例は、式 (1 1 - 1) で表される化合物などである。ただし、式 (9) ~ 式 (1 1) のそれぞれに示した化合物の具体例は、他の化合物でもよい。

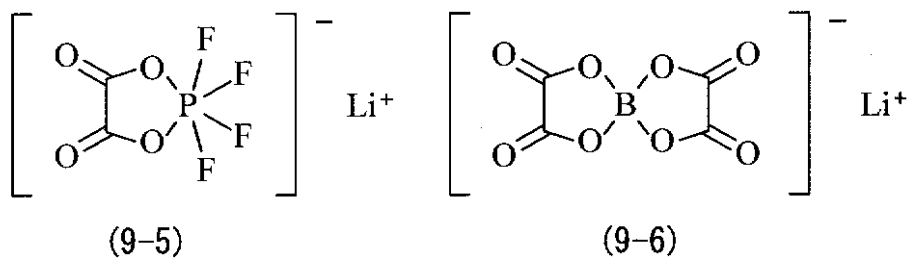
【 0 0 9 3 】

10

【 化 1 0 】



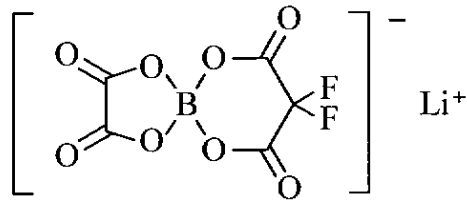
20



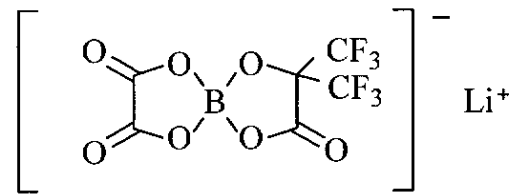
30

【 0 0 9 4 】

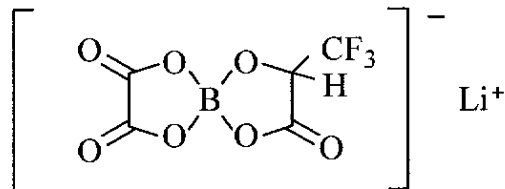
【化 1 1】



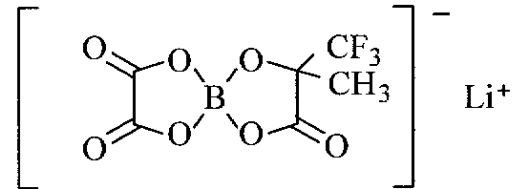
(10-1)



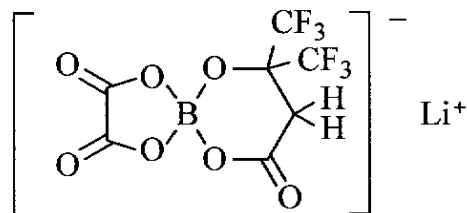
(10-2)



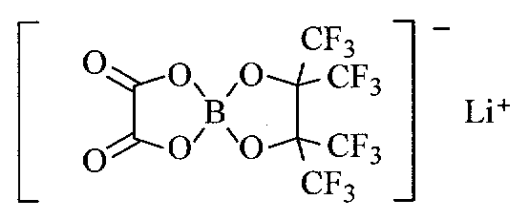
(10-3)



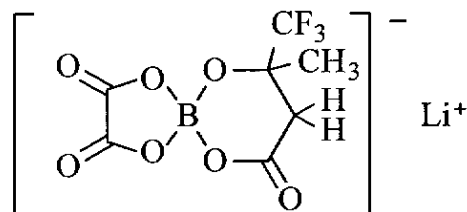
(10-4)



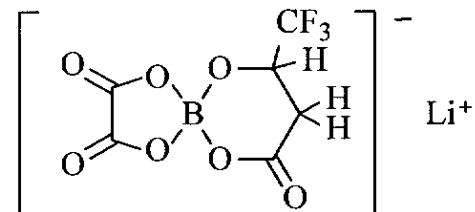
(10-5)



(10-6)



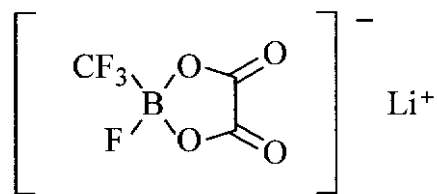
(10-7)



(10-8)

【 0 0 9 5 】

【化 1 2】



(11-1)

【 0 0 9 6 】

また、電解質塩は、式(12)～式(14)のそれぞれで表される化合物などでもよい。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に関しても同様である。

【 0 0 9 7 】

$\text{Li} \text{N} (\text{C}_m \text{F}_{2m+1} \text{SO}_2) (\text{C}_n \text{F}_{2n+1} \text{SO}_2) \dots (12)$
(mおよびnは1以上の整数である。)

【 0 0 9 8 】

10

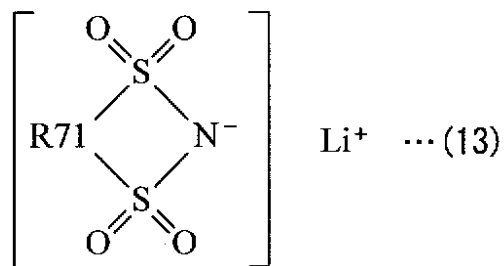
20

30

40

50

【化 13】



10

(R 7 1 は炭素数 = 2 ~ 4 の直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキレン基である。)

【 0 0 9 9 】

$\text{Li}(\text{C}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)) \cdots (14)$
(p、qおよびr は 1 以上の整数である。)

【 0 1 0 0 】

式 (1 2) に示した化合物は、鎖状のイミド化合物である。この鎖状のイミド化合物の具体例は、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)、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 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$)、および(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。ただし、鎖状のイミド化合物の具体例は、他の化合物でもよい。

20

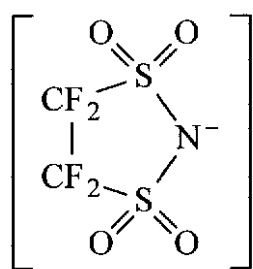
【 0 1 0 1 】

式 (1 3) に示した化合物は、環状のイミド化合物である。この環状のイミド化合物の具体例は、式 (1 3 - 1) ~ 式 (1 3 - 4) のそれぞれで表される化合物などである。ただし、環状のイミド化合物の具体例は、他の化合物でもよい。

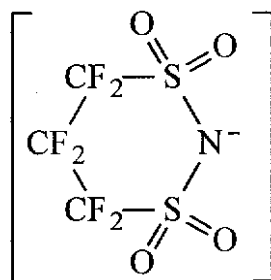
【 0 1 0 2 】

30

【化 1 4】



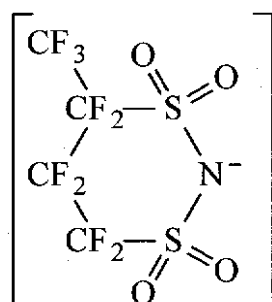
(13-1)

Li⁺

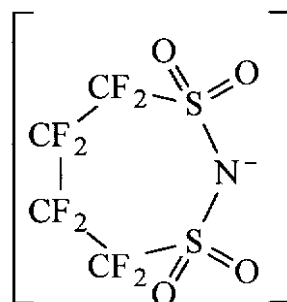
(13-2)

Li⁺

10



(13-3)

Li⁺

(13-4)

Li⁺

20

【0103】

式(14)に示した化合物は、鎖状のメチド化合物である。この鎖状のメチド化合物の具体例は、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。ただし、鎖状のメチド化合物の具体例は、他の化合物でもよい。

【0104】

電解質塩の含有量は、特に限定されないが、中でも、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。

30

【0105】

[他の材料：その他の添加剤]

さらに、他の材料は、上記以外の材料のうちのいずれか1種類または2種類以上でもよい。この添加剤は、例えば、LiPF₂O₂およびLi₂PFO₃などのリンフッ素含有塩である。電解液中における添加剤の含有量は、特に限定されない。

【0106】

[電解液の作用および効果]

この電解液によれば、上記したホウ素化合物を含んでいる。この場合には、上記したように、電解液の化学的安定性が向上するため、充放電反応時において電解液の分解反応が抑制される。よって、充放電反応を経ても放電容量が低下しにくくなるため、優れた電池特性を得ることができる。

40

【0107】

特に、ホウ素化合物が式(3)~式(6)のそれぞれに示した化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいれば、より高い効果を得ることができる。また、電解液中におけるホウ素化合物の含有量が0.01重量%~1.5重量%であれば、より高い効果を得ることができる。

【0108】

<2. 二次電池>

次に、上記した電解液を用いた二次電池について説明する。

【0109】

50

< 2 - 1 . リチウムイオン二次電池 >

ここで説明する二次電池は、例えば、電極反応物質であるリチウム（リチウムイオン）の吸蔵放出により負極 2 2 の容量が得られるリチウム二次電池（リチウムイオン二次電池）である。

【 0 1 1 0 】

< 2 - 1 - 1 . 円筒型 >

図 1 および図 2 のそれぞれは、本技術の一実施形態の二次電池の断面構成を表しており、図 2 では、図 1 に示した巻回電極体 2 0 の一部を拡大している。

【 0 1 1 1 】

[二次電池の全体構成]

この二次電池は、例えば、いわゆる円筒型の二次電池であり、ほぼ中空円柱状の電池缶 1 1 の内部に、巻回電極体 2 0 と、一对の絶縁板 1 2 , 1 3 とが収納されている。巻回電極体 2 0 は、例えば、セパレータ 2 3 を介して正極 2 1 と負極 2 2 とが積層されてから巻回されたものである。

【 0 1 1 2 】

電池缶 1 1 は、一端部が閉鎖されると共に他端部が開放された中空構造を有しており、例えば、鉄（Fe）、アルミニウム（Al）およびそれらの合金などのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上により形成されている。この電池缶 1 1 の表面には、ニッケル（Ni）などが鍍金されていてもよい。一对の絶縁板 1 2 , 1 3 は、巻回電極体 2 0 を挟むと共にその巻回周面に対して垂直に延在するように配置されている。

【 0 1 1 3 】

電池缶 1 1 の開放端部には、電池蓋 1 4、安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子（PTC 素子）1 6 がガスケット 1 7 を介してかしめられているため、その電池缶 1 1 は密閉されている。電池蓋 1 4 は、例えば、電池缶 1 1 と同様の材料により形成されている。安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 は、電池蓋 1 4 の内側に設けられており、その安全弁機構 1 5 は、熱感抵抗素子 1 6 を介して電池蓋 1 4 と電氣的に接続されている。この安全弁機構 1 5 では、内部短絡、または外部からの加熱などに起因して内圧が一定以上になると、ディスク板 1 5 A が反転する。これにより、電池蓋 1 4 と巻回電極体 2 0 との電氣的接続が切断される。大電流に起因する異常な発熱を防止するために、熱感抵抗素子 1 6 の抵抗は、温度の上昇に応じて増加する。ガスケット 1 7 は、例えば、絶縁材料により形成されており、そのガスケット 1 7 の表面には、アスファルトなどが塗布されていてもよい。

【 0 1 1 4 】

巻回電極体 2 0 の中心には、例えば、センターピン 2 4 が挿入されている。ただし、センターピン 2 4 は、巻回電極体 2 0 の中心に挿入されていなくてもよい。正極 2 1 には、例えば、アルミニウムなどの導電性材料により形成された正極リード 2 5 が接続されていると共に、負極 2 2 には、例えば、ニッケルなどの導電性材料により形成された負極リード 2 6 が接続されている。正極リード 2 5 は、安全弁機構 1 5 に溶接などされていると共に、電池蓋 1 4 と電氣的に接続されている。負極リード 2 6 は、電池缶 1 1 に溶接などされており、その電池缶 1 1 と電氣的に接続されている。

【 0 1 1 5 】

[正極]

正極 2 1 は、正極集電体 2 1 A の片面または両面に正極活物質層 2 1 B を有している。正極集電体 2 1 A は、例えば、アルミニウム、ニッケル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。

【 0 1 1 6 】

正極活物質層 2 1 B は、正極活物質として、リチウムを吸蔵放出可能である正極材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。ただし、正極活物質層 2 1 B は、さらに、正極結着剤および正極導電剤などの他の材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいてもよい。

【 0 1 1 7 】

正極材料は、リチウム含有化合物であることが好ましく、より具体的には、リチウム含有複合酸化物およびリチウム含有リン酸化合物のうちのいずれか一方または双方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。

【0118】

「リチウム含有複合酸化物」とは、リチウムと1または2以上の元素（以下、「他元素」という。ただし、リチウム（Li）を除く）とを構成元素として含む酸化物であり、層状岩塩型の結晶構造またはスピネル型の結晶構造を有している。「リチウム含有リン酸化合物」とは、リチウムと1または2以上の他元素とを構成元素として含むリン酸化合物であり、オリビン型の結晶構造を有している。

【0119】

他元素の種類は、任意の元素のうちのいずれか1種類または2種類以上であれば、特に限定されない。中でも、他元素は、長周期型周期表における2族～15族に属する元素のうちのいずれか1種類または2種類以上であることが好ましい。より具体的には、他元素は、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）および鉄（Fe）のうちのいずれか1種類または2種類以上の金属元素であることがより好ましい。高い電圧が得られるからである。

【0120】

中でも、層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物は、式（21）～式（23）のそれぞれで表される化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上であることが好ましい。

【0121】

$$\text{Li}_a \text{Mn}_{(1-b-c)} \text{Ni}_b \text{M11}_c \text{O}_{(2-d)} \text{Fe} \cdots (21)$$

（M11は、コバルト（Co）、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、ホウ素（B）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、鉄（Fe）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、ジルコニウム（Zr）、モリブデン（Mo）、スズ（Sn）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）およびタンゲステン（W）のうちの少なくとも1種である。a～eは、 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $(b+c) < 1$ 、 $-0.1 \leq d \leq 0.2$ および $0 \leq e \leq 0.1$ を満たす。ただし、リチウムの組成は充放電状態に応じて異なり、aは完全放電状態の値である。）

【0122】

$$\text{Li}_a \text{Ni}_{(1-b)} \text{M12}_b \text{O}_{(2-c)} \text{Fe}_d \cdots (22)$$

（M12は、コバルト（Co）、マンガン（Mn）、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、ホウ素（B）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、鉄（Fe）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、モリブデン（Mo）、スズ（Sn）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）およびタンゲステン（W）のうちの少なくとも1種である。a～dは、 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.005 \leq b \leq 0.5$ 、 $-0.1 \leq c \leq 0.2$ および $0 \leq d \leq 0.1$ を満たす。ただし、リチウムの組成は充放電状態に応じて異なり、aは完全放電状態の値である。）

【0123】

$$\text{Li}_a \text{Co}_{(1-b)} \text{M13}_b \text{O}_{(2-c)} \text{Fe}_d \cdots (23)$$

（M13は、ニッケル（Ni）、マンガン（Mn）、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、ホウ素（B）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、鉄（Fe）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、モリブデン（Mo）、スズ（Sn）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）およびタンゲステン（W）のうちの少なくとも1種である。a～dは、 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $-0.1 \leq c \leq 0.2$ および $0 \leq d \leq 0.1$ を満たす。ただし、リチウムの組成は充放電状態に応じて異なり、aは完全放電状態の値である。）

【0124】

層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物の具体例は、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、

10

20

30

40

50

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.175}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ および $\text{Li}_{1.15}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$ などである。

【0125】

スピネル型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物は、式(24)で表される化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上であることが好ましい。

【0126】

$\text{Li}_a\text{Mn}_{(2-b)}\text{M}_{14b}\text{O}_c\text{F}_d \cdots (24)$
 (M14は、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびタングステン(W)のうちの少なくとも1種である。a~dは、 $0.9 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.6$ 、 $3.7 \leq c \leq 4.1$ および $0 \leq d \leq 0.1$ を満たす。ただし、リチウムの組成は充放電状態に応じて異なり、aは完全放電状態の値である。)

10

【0127】

スピネル型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物の具体例は、 LiMn_2O_4 などである。

【0128】

オリビン型の結晶構造を有するリチウム含有リン酸化合物は、式(25)で表される化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上であることが好ましい。

20

【0129】

$\text{Li}_a\text{M}_{15}\text{PO}_4 \cdots (25)$
 (M15は、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、タングステン(W)およびジルコニウム(Zr)のうちの少なくとも1種である。aは、 $0.9 \leq a \leq 1.1$ を満たす。ただし、リチウムの組成は充放電状態に応じて異なり、aは完全放電状態の値である。)

【0130】

オリビン型の結晶構造を有するリチウム含有リン酸化合物の具体例は、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ および $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ などである。

30

【0131】

なお、リチウム含有複合酸化物は、式(26)で表される化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上でもよい。

【0132】

$(\text{Li}_2\text{MnO}_3)_x(\text{LiMnO}_2)_{1-x} \cdots (26)$
 (xは、 $0 \leq x \leq 1$ を満たす。ただし、リチウムの組成は充放電状態に応じて異なり、xは完全放電状態の値である。)

40

【0133】

この他、正極材料は、例えば、酸化物、二硫化物、カルコゲン化物および導電性高分子などのうちのいずれか1種類または2種類以上でもよい。酸化物は、例えば、酸化チタン、酸化バナジウムおよび二酸化マンガンなどである。二硫化物は、例えば、二硫化チタンおよび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、ポリアニリンおよびポリチオフェンなどである。ただし、正極材料は、上記以外の材料でもよい。

【0134】

正極結着剤は、例えば、合成ゴムおよび高分子材料などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。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

50

ムおよび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およびポリイミドなどである。

【 0 1 3 5 】

正極導電剤は、例えば、炭素材料などのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。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およびケチレ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、金属材料および導電性高分子などでもよい。

【 0 1 3 6 】

[負 極]

負極 2 2 は、負極集電体 2 2 A の片面または両面に負極活物質層 2 2 B を有している。

10

【 0 1 3 7 】

負極集電体 2 2 A は、例えば、銅、ニッケルおよび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 2 2 A 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 2 2 A に対する負極活物質層 2 2 B 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 2 2 B と対向する領域において、負極集電体 2 2 A 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、電解処理を利用して微粒子を形成する方法などである。この電解処理とは、電解槽中において電解法を用いて負極集電体 2 2 A の表面に微粒子を形成することで、その負極集電体 2 2 A の表面に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。

20

【 0 1 3 8 】

負極活物質層 2 2 B は、負極活物質として、電極反応物質を吸蔵放出可能である負極材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。ただし、負極活物質層 2 2 B は、さらに、負極結着剤および負極導電剤などの他の材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいてもよい。なお、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に関する詳細と同様である。

【 0 1 3 9 】

ただし、充電途中において意図せずに電極反応物質が負極 2 2 に析出することを防止するために、負極材料の充電可能な容量は、正極 2 1 の放電容量よりも大きいことが好ましい。すなわち、電極反応物質を吸蔵放出可能である負極材料の電気化学当量は、正極 2 1 の電気化学当量よりも大きいことが好ましい。なお、負極 2 2 に析出する電極反応物質とは、例えば、電極反応物質がリチウムである場合には、リチウム金属である。

30

【 0 1 4 0 】

負極材料は、例えば、炭素材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。電極反応物質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が安定して得られるからである。また、炭素材料は負極導電剤としても機能するため、負極活物質層 2 2 B の導電性が向上するからである。

【 0 1 4 1 】

炭素材料は、例えば、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素および黒鉛などである。ただし、難黒鉛化性炭素における (0 0 2) 面の面間隔は、0 . 3 7 n m 以上であることが好ましいと共に、黒鉛における (0 0 2) 面の面間隔は、0 . 3 4 n m 以下であることが好ましい。より具体的には、炭素材料は、例えば、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭およびカーボンブラック類などである。このコークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスおよび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、フェノール樹脂および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 1 0 0 0 以下の温度で熱処理された低結晶性炭素でもよいし、非晶質炭素でもよい。なお、炭素材料の形状は、繊維状、球状、粒状および鱗片状のいずれでもよい。

40

【 0 1 4 2 】

また、負極材料は、例えば、金属元素および半金属元素のうちのいずれか 1 種類または

50

2種類以上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。

【0143】

金属系材料は、単体、合金および化合物のいずれでもよいし、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材料でもよい。ただし、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。この金属系材料の組織は、例えば、固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物、およびそれらの2種類以上の共存物などである。

【0144】

上記した金属元素および半金属元素は、例えば、電極反応物質と合金を形成可能である金属元素および半金属元素のうちのいずれか1種類または2種類以上である。具体的には、例えば、マグネシウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム（In）、ケイ素、ゲルマニウム（Ge）、スズ、鉛（Pb）、ビスマス（Bi）、カドミウム（Cd）、銀（Ag）、亜鉛、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム、イットリウム（Y）、パラジウム（Pd）および白金（Pt）などである。

【0145】

中でも、ケイ素およびスズのうちの一方または双方が好ましい。電極反応物質を吸蔵放出する能力が優れているため、著しく高いエネルギー密度が得られるからである。

【0146】

ケイ素およびスズのうちの一方または双方を構成元素として含む材料は、ケイ素の単体、合金および化合物のうちのいずれでもよいし、スズの単体、合金および化合物のうちのいずれでもよいし、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材料でもよい。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）を意味しており、必ずしも純度100%を意味しているわけではない。

【0147】

ケイ素の合金は、例えば、ケイ素以外の構成元素として、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などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ケイ素の化合物は、例えば、ケイ素以外の構成元素として、炭素および酸素などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。なお、ケイ素の化合物は、例えば、ケイ素以外の構成元素として、ケイ素の合金に関して説明した一連の元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

【0148】

ケイ素の合金およびケイ素の化合物の具体例は、 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 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v （ $0 < v \leq 2$ ）、および 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。

【0149】

スズの合金は、例えば、スズ以外の構成元素として、ケイ素、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などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。スズの化合物は、例えば、スズ以外の構成元素として、炭素および酸素などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。なお、スズの化合物は、例えば、スズ以外の構成元素として、スズの合金に関して説明した一連の元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

【0150】

スズの合金およびスズの化合物の具体例は、 SnO_w （ $0 < w \leq 2$ ）、 SnSiO_3 、

10

20

30

40

50

LiSnOおよびMg₂Snなどである。

【0151】

特に、スズを構成元素として含む材料は、例えば、スズ（第1構成元素）と共に第2および第3構成元素を構成元素として含む材料（Sn含有材料）であることが好ましい。第2構成元素は、例えば、コバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、銀、インジウム、セシウム（Ce）、ハフニウム（Hf）、タンタル、タングステン、ビスマスおよびケイ素などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。第3構成元素は、例えば、ホウ素、炭素、アルミニウムおよびリン（P）などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。Sn含有材料が第2および第3構成元素を含んでいると、
10 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。

【0152】

中でも、Sn含有材料は、スズ、コバルトおよび炭素を構成元素として含む材料（SnCoC含有材料）であることが好ましい。このSnCoC含有材料では、例えば、炭素の含有量が9.9質量%~29.7質量%、スズおよびコバルトの含有量の割合（Co/（Sn+Co））が20質量%~70質量%である。高いエネルギー密度が得られるからである。

【0153】

SnCoC含有材料は、スズ、コバルトおよび炭素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、電極反応物質と反応可能な反応相であるため、その反応相の存在により優れた特性が得られる。この反応相のX線回折により得られる回折ピークの半値幅（回折角2 θ ）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とした場合において、1°以上であることが好ましい。電極反応物質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。
20 。なお、SnCoC含有材料は、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が含まれている相を含んでいる場合もある。

【0154】

X線回折により得られた回折ピークが電極反応物質と反応可能な反応相に対応するものであるか否かは、電極反応物質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、電極反応物質との電気化学的反応の前後において回折ピークの位置が変化すれば、電極反応物質と反応可能な反応相に対応するものである。
30 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 θ = 20°~50°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含んでおり、主に、炭素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。

【0155】

SnCoC含有材料では、構成元素である炭素のうち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。スズなどの凝集または結晶化が抑制されるからである。元素の結合状態に関しては、例えば、X線光電子分光法（XPS）を用いて確認可能である。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。炭素のうち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、炭素の1s軌道（C1s）の合成波のピークが284.5 eVよりも低い領域に現れる。なお、金原子の4f軌道（Au4f）のピークは、84.0 eV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、物質表面に表面汚染炭素が存在しているため、その表面汚染炭素のC1sのピークを284.8 eVとして、そのピークをエネルギー基準とする。XPS測定において、C1sのピークの波形は、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。このため、例えば、市販のソフトウェアを用いて解析することで、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（284.8 eV）とする。
40

【0156】

このSnCoC含有材料は、構成元素がスズ、コバルトおよび炭素だけである材料(SnCoC)に限られない。このSnCoC含有材料は、例えば、スズ、コバルトおよび炭素に加えて、さらにケイ素、鉄、ニッケル、クロム、インジウム、ニオブ、ゲルマニウム、チタン、モリブデン、アルミニウム、リン、ガリウムおよびビスマスなどのうちのいずれか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。

【0157】

SnCoC含有材料の他、スズ、コバルト、鉄および炭素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、任意である。一例を挙げると、鉄の含有量を少なめに設定する場合は、炭素の含有量が9.9質量%~29.7質量%、鉄の含有量が0.3質量%~5.9質量%、スズおよびコバルトの含有量の割合($Co/(Sn+Co)$)が30質量%~70質量%である。また、鉄の含有量を多めに設定する場合は、炭素の含有量が11.9質量%~29.7質量%、スズ、コバルトおよび鉄の含有量の割合($(Co+Fe)/(Sn+Co+Fe)$)が26.4質量%~48.5質量%、コバルトおよび鉄の含有量の割合($Co/(Co+Fe)$)が9.9質量%~79.5質量%である。このような組成範囲において、高いエネルギー密度が得られるからである。なお、SnCoFeC含有材料の物性(半値幅など)は、上記したSnCoC含有材料の物性と同様である。

【0158】

この他、負極材料は、例えば、金属酸化物および高分子化合物などのうちのいずれか1種類または2種類以上でもよい。金属酸化物は、例えば、酸化鉄、酸化ルテニウムおよび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、ポリアニリンおよびポリピロールなどである。

【0159】

中でも、負極材料は、以下の理由により、炭素材料および金属系材料の双方を含んでいることが好ましい。

【0160】

金属系材料、特に、ケイ素およびスズのうちの一方または双方を構成元素として含む材料は、理論容量が高いという利点を有する反面、電極反応時において激しく膨張収縮しやすいという懸念点を有する。一方、炭素材料は、理論容量が低いという懸念点を有する反面、電極反応時において膨張収縮しにくいという利点を有する。よって、炭素材料および金属系材料の双方を用いることで、高い理論容量(言い替えれば電池容量)を得つつ、電極反応時の膨張収縮が抑制される。

【0161】

負極活物質層22Bは、例えば、塗布法、気相法、液相法、溶射法および焼成法(焼結法)などのうちのいずれか1種類または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、その混合物を有機溶剤などの溶媒に分散させてから負極集電体22Aに塗布する方法である。気相法は、例えば、物理堆積法および化学堆積法などである。より具体的には、例えば、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)法およびプラズマ化学気相成長法などである。液相法は、例えば、電解鍍金法および無電解鍍金法などである。溶射法とは、熔融状態または半熔融状態の負極活物質を負極集電体22Aに噴き付ける方法である。焼成法とは、例えば、塗布法を用いて、溶媒に分散された混合物を負極集電体22Aに塗布したのち、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。この焼成法としては、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法およびホットプレス焼成法などを用いることができる。

【0162】

この二次電池では、上記したように、充電途中において負極22に電極反応物質が意図せず析出することを防止するために、電極反応物質を吸蔵放出可能である負極材料の電気化学当量は、正極の電気化学当量よりも大きい。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

10

20

30

40

50

活物質を用いても単位質量当たりの電極反応物質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。

【0163】

[セパレータ]

セパレータ23は、正極21と負極22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23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。

10

【0164】

特に、セパレータ23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もよい。正極21および負極22に対するセパレータ23の密着性が向上するため、巻回電極体20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。

【0165】

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を形成する場合には、例えば、高分子材料が溶解された溶液を基材層に塗布したのち、その基材層を乾燥させる。なお、溶液中に基材層を浸漬させたのち、その基材層を乾燥させてもよい。

20

【0166】

[電解液]

巻回電極体20には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、上記した本技術の電解液と同様の構成を有している。

【0167】

[二次電池の動作]

この二次電池は、例えば、以下のように動作する。

30

【0168】

充電時には、正極21からリチウムイオンが放出されると、そのリチウムイオンが電解液を介して負極22に吸蔵される。一方、放電時には、負極22からリチウムイオンが放出されると、そのリチウムイオンが電解液を介して正極21に吸蔵される。

【0169】

[二次電池の製造方法]

この二次電池は、例えば、以下の手順により製造される。

【0170】

正極21を作製する場合には、最初に、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21Aの両面に正極合剤スラリーを塗布したのち、その正極合剤スラリーを乾燥させて、正極活物質層21Bを形成する。続いて、必要に応じて正極活物質層21Bを加熱しながら、ロールプレス機などを用いて正極活物質層21B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

【0171】

負極22を作製する場合には、上記した正極21と同様の手順により、負極集電体22Aに負極活物質層22Bを形成する。具体的には、負極活物質と、負正極結着剤および負極導電剤などを混合して、負極合剤としたのち、その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22Aの両面に負極合

50

剤スラリーを塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させて、負極活物質層 2 2 B を形成する。最後に、ロールプレス機などを用いて負極活物質層 2 2 B を圧縮成型する。

【 0 1 7 2 】

電解液を調製する場合には、溶媒に電解質塩を分散または溶解させたのち、その溶媒にホウ素化合物を加える。

【 0 1 7 3 】

正極 2 1 および負極 2 2 を用いて二次電池を組み立てる場合には、溶接法などを用いて正極集電体 2 1 A に正極リード 2 5 を取り付けると共に、溶接法などを用いて負極集電体 2 2 A に負極リード 2 6 を取り付け。続いて、セパレータ 2 3 を介して正極 2 1 と負極 2 2 とを積層してから巻回させて巻回電極体 2 0 を作製したのち、その巻回電極体 2 0 の中心にセンターピン 2 4 を挿入する。続いて、一對の絶縁板 1 2 , 1 3 で巻回電極体 2 0 を挟みながら、その巻回電極体 2 0 を電池缶 1 1 の内部に収納する。この場合には、溶接法などを用いて正極リード 2 5 の先端部を安全弁機構 1 5 に取り付けると共に、溶接法などを用いて負極リード 2 6 の先端部を電池缶 1 1 に取り付け。続いて、電池缶 1 1 の内部に電解液を注入して、その電解液をセパレータ 2 3 に含浸させる。続いて、ガasket 1 7 を介して電池缶 1 1 の開口端部に電池蓋 1 4 、安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 をかしめる。

【 0 1 7 4 】

[二次電池の作用および効果]

この円筒型のリチウムイオン二次電池によれば、電解液が上記した本技術の電解液と同様の構成を有している。これにより、充放電反応時において電解液の分解反応が抑制されるため、充放電反応を経ても放電容量が低下しにくくなる。よって、優れた電池特性を得ることができる。これ以外の作用および効果は、本技術の電解液と同様である。

【 0 1 7 5 】

< 2 - 1 - 2 . ラミネートフィルム型 >

図 3 は、本技術の一実施形態の他の二次電池の分解斜視構成を表しており、図 4 は、図 3 に示した巻回電極体 3 0 の I V - I V 線に沿った断面を拡大している。以下では、既に説明した円筒型の二次電池の構成要素を随時引用する。

【 0 1 7 6 】

[二次電池の全体構成]

ここで説明する二次電池は、例えば、いわゆるラミネートフィルム型の電池構造を有するリチウムイオン二次電池である。

【 0 1 7 7 】

この二次電池では、例えば、図 3 および図 4 に示したように、フィルム状の外装部材 4 0 の内部に巻回電極体 3 0 が収納されている。この巻回電極体 3 0 は、セパレータ 3 5 および電解質層 3 6 を介して正極 3 3 と負極 3 4 とが積層されてから巻回されたものである。正極 3 3 には、正極リード 3 1 が取り付けられており、負極 3 4 には、負極リード 3 2 が取り付けられている。巻回電極体 3 0 の最外周部は、保護テープ 3 7 により保護されている。

【 0 1 7 8 】

正極リード 3 1 および負極リード 3 2 は、例えば、外装部材 4 0 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 3 1 は、例えば、アルミニウムなどの導電性材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上により形成されている。負極リード 3 2 は、例えば、銅、ニッケルおよびステンレスなどの導電性材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上により形成されている。これらの導電性材料は、例えば、薄板状または網目状である。

【 0 1 7 9 】

外装部材 4 0 は、例えば、図 3 に示した矢印 R の方向に折り畳み可能な 1 枚のフィルムであり、その外装部材 4 0 の一部には、巻回電極体 3 0 を収納するための窪みが設けられている。この外装部材 4 0 は、例えば、融着層と、金属層と、表面保護層とがこの順に積

10

20

30

40

50

層されたラミネートフィルムである。二次電池の製造工程では、融着層同士が巻回電極体 30 を介して対向するように外装部材 40 が折り畳まれたのち、その融着層の外周縁部同士が融着される。ただし、外装部材 40 は、2 枚のラミネートフィルムが接着剤などを介して貼り合わされたものでもよい。融着層は、例えば、ポリエチレンおよびポリプロピレンなどのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上のフィルムである。金属層は、例えば、アルミニウム箔などのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。表面保護層は、例えば、ナイロンおよびポリエチレンテレフタレートなどのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上のフィルムである。

【0180】

中でも、外装部材 40 は、ポリエチレンフィルムと、アルミニウム箔と、ナイロンフィルムとがこの順に積層されたアルミラミネートフィルムであることが好ましい。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でもよいし、金属フィルムでもよい。

【0181】

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に密着フィルム 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。この密着性を有する材料は、例えば、ポリオレフィン樹脂などであり、より具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンおよび変性ポリプロピレンなどのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。

【0182】

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 を有していると共に、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。正極集電体 33A、正極活物質層 33B、負極集電体 34A および負極活物質層 34B のそれぞれの構成は、例えば、それぞれ正極集電体 21A、正極活物質層 21B、負極集電体 22A および負極活物質層 22B のそれぞれの構成と同様である。セパレータ 35 の構成は、例えば、セパレータ 23 の構成と同様である。

【0183】

電解質層 36 は、電解液および高分子化合物を含んでおり、その電解液は、高分子化合物により保持されている。この電解質層 36 は、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 1 mS/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、さらに、添加剤などの他の材料を含んでいてもよい。

【0184】

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、ポリフォスファゼン、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、ポリスチレンおよびポリカーボネートなどのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。この他、高分子化合物は、共重合体でもよい。この共重合体は、例えば、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である。中でも、単独重合体としては、ポリフッ化ビニリデンが好ましいと共に、共重合体としては、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が好ましい。電気化学的に安定だからである。

【0185】

電解液の構成は、例えば、円筒型の二次電池に用いられる電解液の構成と同様である。ただし、ゲル状の電解質である電解質層 36 において、電解液の溶媒とは、液状の材料だけでなく、電解質塩を解離させることが可能なイオン伝導性を有する材料まで含む広い概念である。よって、イオン伝導性を有する高分子化合物を用いる場合には、その高分子化合物も溶媒に含まれる。

【 0 1 8 6 】

なお、ゲル状の電解質層 3 6 に代えて、電解液をそのまま用いてもよい。この場合には、電解液が巻回電極体 3 0 に含浸される。

【 0 1 8 7 】

[二次電池の動作]

この二次電池は、例えば、以下のように動作する。

【 0 1 8 8 】

充電時には、正極 3 3 からリチウムイオンが放出されると、そのリチウムイオンが電解質層 3 6 を介して負極 3 4 に吸蔵される。一方、放電時には、負極 3 4 からリチウムイオンが放出されると、そのリチウムイオンが電解質層 3 6 を介して正極 3 3 に吸蔵される。

10

【 0 1 8 9 】

[二次電池の製造方法]

ゲル状の電解質層 3 6 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。

【 0 1 9 0 】

第 1 手順では、正極 2 1 および負極 2 2 と同様の作製手順により、正極 3 3 および負極 3 4 を作製する。すなわち、正極 3 3 を作製する場合には、正極集電体 3 3 A の両面に正極活物質層 3 3 B を形成すると共に、負極 3 4 を作製する場合には、負極集電体 3 4 A の両面に負極活物質層 3 4 B を形成する。続いて、電解液と、高分子化合物と、溶媒などを混合して、前駆溶液を調製する。この溶媒は、例えば、有機溶剤などである。続いて、正極 3 3 および負極 3 4 のそれぞれに前駆溶液を塗布したのち、その前駆溶液を乾燥させて、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、溶接法などを用いて負極集電体 3 4 A に負極リード 3 2 を取り付ける。続いて、セパレータ 3 5 を介して正極 3 3 と負極 3 4 とを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、巻回電極体 3 0 を挟むように外装部材 4 0 を折り畳んだのち、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、その外装部材 4 0 の内部に巻回電極体 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。

20

【 0 1 9 1 】

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 と負極 3 4 と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、巻回電極体 3 0 を挟むように外装部材 4 0 を折り畳んだのち、熱融着法などを用いて外装部材 4 0 のうちの一边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混合して、電解質用組成物を調製する。続いて、袋状の外装部材 4 0 の内部に電解質用組成物を注入したのち、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て、高分子化合物を形成する。これにより、ゲル状の電解質層 3 6 が形成される。

30

40

【 0 1 9 2 】

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 に塗布される高分子化合物は、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や、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や、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

50

解液を調製して外装部材 40 の内部に注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材 40 の開口部を密封する。続いて、外装部材 40 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 35 を正極 33 および負極 34 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と共に、その高分子化合物がゲル化するため、電解質層 36 が形成される。

【0193】

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 手順と比較して、溶媒および高分子化合物の原料であるモノマーなどが電解質層 36 中にほとんど残存しないため、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 33、負極 34 およびセパレータ 35 と電解質層 36 とが十分に密着する。

10

【0194】

[二次電池の作用および効果]

このラミネートフィルム型の二次電池によれば、電解質層 36 に含有されている電解液が本技術の電解液と同様の構成を有しているので、円筒型のリチウム二次電池と同様の作用および効果を得ることができる。

【0195】

< 2 - 2 . リチウム金属二次電池 >

ここで説明する二次電池は、リチウム金属の析出溶解により負極 22 の容量が表される円筒型のリチウム二次電池（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 がリチウム金属により形成されていることを除き、上記したリチウムイオン二次電池（円筒型）と同様の構成を有していると共に、同様の手順により製造される。

20

【0196】

この二次電池では、負極活物質としてリチウム金属が用いられているため、高いエネルギー密度が得られる。負極活物質層 22B は、組み立て時から既に存在してもよいが、組み立て時には存在しておらず、充電時に析出したリチウム金属により形成されてもよい。また、集電体として負極活物質層 22B を利用して、負極集電体 22A を省略してもよい。

【0197】

この二次電池は、例えば、以下のように動作する。充電時には、正極 21 からリチウムイオンが放出されると、そのリチウムイオンが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。放電時には、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電解液中に溶出すると、そのリチウムイオンが電解液を介して正極 21 に吸蔵される。

30

【0198】

この円筒型のリチウム金属二次電池によれば、電解液が本技術の電解液と同様の構成を有しているので、リチウムイオン二次電池と同様の理由により、優れた電池特性を得ることができる。

【0199】

なお、ここで説明したリチウム金属二次電池の構成は、円筒型の二次電池に限らず、ラミネートフィルム型の二次電池に適用されてもよい。この場合においても、同様の効果を得ることができる。

40

【0200】

< 3 . 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。

【0201】

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利用可能な機械、機器、器具、装置およびシステム（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。二次電池を補助電源として使用する場合には、主電源の種類は二

50

次電池に限られない。

【0202】

二次電池の用途は、例えば、以下の通りである。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、携帯用テレビおよび携帯用情報端末などの電子機器（携帯用電子機器を含む）である。電気シェーバなどの携帯用生活器具である。バックアップ電源およびメモリーカードなどの記憶用装置である。電動ドリルおよび電動鋸などの電動工具である。着脱可能な電源としてノート型パソコンなどに用いられる電池パックである。ペースメーカおよび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。

10

【0203】

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、電動工具および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を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いるため、その電力を利用して家庭用の電気製品などを使用可能になる。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。

20

【0204】

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、その構成は、適宜変更可能である。

【0205】

< 3 - 1 . 電池パック（単電池） >

図5は、単電池を用いた電池パックの斜視構成を表しており、図6は、図5に示した電池パックのブロック構成を表している。なお、図5では、電池パックが分解された状態を示している。

30

【0206】

ここで説明する電池パックは、1つの二次電池を用いた簡易型の電池パック（いわゆるソフトパック）であり、例えば、スマートフォンに代表される電子機器などに搭載される。この電池パックは、例えば、図5に示したように、ラミネートフィルム型の二次電池である電源111と、その電源111に接続される回路基板116とを備えている。この電源111には、正極リード112および負極リード113が取り付けられている。

【0207】

電源111の両側面には、一対の粘着テープ118, 119が貼り付けられている。回路基板116には、保護回路（PCM: Protection・Circuit・Module）が形成されている。この回路基板116は、タブ114を介して正極112に接続されていると共に、タブ115を介して負極リード113に接続されている。また、回路基板116は、外部接続用のコネクタ付きリード線117に接続されている。なお、回路基板116が電源111に接続された状態において、その回路基板116は、ラベル120および絶縁シート121により上下から保護されている。このラベル120が貼り付けられることで、回路基板116および絶縁シート121などは固定されている。

40

【0208】

また、電池パックは、例えば、図6に示しているように、電源111と、回路基板116とを備えている。回路基板116は、例えば、制御部121と、スイッチ部122と、PTC素子123と、温度検出部124とを備えている。電源111は、正極端子125

50

および負極端子 1 2 7 を介して外部と接続可能であるため、その電源 1 1 1 は、正極端子 1 2 5 および負極端子 1 2 7 を介して充放電される。温度検出部 1 2 4 は、温度検出素子（いわゆる T 端子）1 2 6 を用いて温度を検出可能である。

【0209】

制御部 1 2 1 は、電池パック全体の動作（電源 1 1 1 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）およびメモリなどを含んでいる。

【0210】

この制御部 1 2 1 は、例えば、電池電圧が過充電検出電圧に到達すると、スイッチ部 1 2 2 を切断させることで、電源 1 1 1 の電流経路に充電電流が流れないようにする。また、制御部 1 2 1 は、例えば、充電時において大電流が流れると、スイッチ部 1 2 2 を切断させて、充電電流を遮断する。

10

【0211】

この他、制御部 1 2 1 は、例えば、電池電圧が過放電検出電圧に到達すると、スイッチ部 1 2 2 を切断させることで、電源 1 1 1 の電流経路に放電電流が流れないようにする。また、制御部 1 2 1 は、例えば、放電時において大電流が流れると、スイッチ部 1 2 2 を切断させて、放電電流を遮断する。

【0212】

なお、二次電池の過充電検出電圧は、例えば、 $4.20\text{V} \pm 0.05\text{V}$ であると共に、過放電検出電圧は、例えば、 $2.4\text{V} \pm 0.1\text{V}$ である。

【0213】

20

スイッチ部 1 2 2 は、制御部 1 2 1 の指示に応じて、電源 1 1 1 の使用状態（電源 1 1 1 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 1 2 2 は、例えば、充電制御スイッチおよび放電制御スイッチなどを含んでいる。充電制御スイッチおよび放電制御スイッチのそれぞれは、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。なお、充放電電流は、例えば、スイッチ部 1 2 2 の ON 抵抗に基づいて検出される。

【0214】

温度検出部 1 2 4 は、電源 1 1 1 の温度を測定して、その測定結果を制御部 1 2 1 に出力するものであり、例えば、サーミスタなどの温度検出素子を含んでいる。なお、温度検出部 1 2 4 による測定結果は、異常発熱時において制御部 1 2 1 が充放電制御を行う場合や、制御部 1 2 1 が残容量の算出時において補正処理を行う場合などに用いられる。

30

【0215】

なお、回路基板 1 1 6 は、PTC 素子 1 2 3 を備えていなくてもよい。この場合には、別途、回路基板 1 1 6 に PTC 素子が付設されていてもよい。

【0216】

< 3 - 2 . 電池パック（組電池）>

図 7 は、組電池を用いた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、プラスチック材料などにより形成された筐体 6 0 の内部に、制御部 6 1 と、電源 6 2 と、スイッチ部 6 3 と、電流測定部 6 4 と、温度検出部 6 5 と、電圧検出部 6 6 と、スイッチ制御部 6 7 と、メモリ 6 8 と、温度検出素子 6 9 と、電流検出抵抗 7 0 と、正極端子 7 1 および負極端子 7 2 とを備えている。

40

【0217】

制御部 6 1 は、電池パック全体の動作（電源 6 2 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 6 2 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 6 2 は、例えば、2 以上の二次電池を含む組電池であり、それらの二次電池の接続形式は、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 6 2 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。

【0218】

スイッチ部 6 3 は、制御部 6 1 の指示に応じて電源 6 2 の使用状態（電源 6 2 と外部機

50

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。

【0219】

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。この温度測定結果は、例えば、異常発熱時において制御部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おいて補正処理を行う場合などに用いられる。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、その測定電圧をアナログ-デジタル変換して制御部61に供給するものである。

10

【0220】

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。

【0221】

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。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。

20

【0222】

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する。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。

【0223】

なお、二次電池では、例えば、過充電検出電圧は $4.20\text{V} \pm 0.05\text{V}$ であり、過放電検出電圧は $2.4\text{V} \pm 0.1\text{V}$ である。

30

【0224】

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)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61が残容量などの情報を把握可能になる。

【0225】

温度検出素子69は、電源62の温度を測定すると共に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。

40

【0226】

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ーソナルコンピュータなど)や、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)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。

【0227】

<3-3. 電動車両>

図8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、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8

50

0 およびクラッチ 8 1 と、インバータ 8 2 , 8 3 と、各種センサ 8 4 とを備えている。この他、電動車両は、例えば、差動装置 7 8 およびトランスミッション 8 0 に接続された前輪用駆動軸 8 5 および前輪 8 6 と、後輪用駆動軸 8 7 および後輪 8 8 とを備えている。

【 0 2 2 8 】

この電動車両は、例えば、エンジン 7 5 またはモータ 7 7 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 7 5 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 7 5 を動力源とする場合、そのエンジン 7 5 の駆動力（回転力）は、例えば、駆動部である差動装置 7 8、トランスミッション 8 0 およびクラッチ 8 1 を介して前輪 8 6 または後輪 8 8 に伝達される。なお、エンジン 7 5 の回転力は発電機 7 9 にも伝達され、その回転力を利用して発電機 7 9 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 8 3 を介して直流電力に変換され、電源 7 6 に蓄積される。一方、変換部であるモータ 7 7 を動力源とする場合、電源 7 6 から供給された電力（直流電力）がインバータ 8 2 を介して交流電力に変換され、その交流電力を利用してモータ 7 7 が駆動する。このモータ 7 7 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 7 8、トランスミッション 8 0 およびクラッチ 8 1 を介して前輪 8 6 または後輪 8 8 に伝達される。

【 0 2 2 9 】

なお、図示しない制動機構を介して電動車両が減速すると、その減速時の抵抗力がモータ 7 7 に回転力として伝達され、その回転力を利用してモータ 7 7 が交流電力を発生させるようにしてもよい。この交流電力はインバータ 8 2 を介して直流電力に変換され、その直流回生電力は電源 7 6 に蓄積されることが好ましい。

【 0 2 3 0 】

制御部 7 4 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 7 6 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 7 6 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 8 4 は、例えば、エンジン 7 5 の回転数を制御すると共に、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 8 4 は、例えば、速度センサ、加速度センサおよびエンジン回転数センサなどを含んでいる。

【 0 2 3 1 】

なお、電動車両がハイブリッド自動車である場合について説明したが、その電動車両は、エンジン 7 5 を用いずに電源 7 6 およびモータ 7 7 だけを用いて作動する車両（電気自動車）でもよい。

【 0 2 3 2 】

< 3 - 4 . 電力貯蔵システム >

図 9 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、一般住宅および商業用ビルなどの家屋 8 9 の内部に、制御部 9 0 と、電源 9 1 と、スマートメータ 9 2 と、パワーハブ 9 3 とを備えている。

【 0 2 3 3 】

ここでは、電源 9 1 は、例えば、家屋 8 9 の内部に設置された電気機器 9 4 に接続されていると共に、家屋 8 9 の外部に停車された電動車両 9 6 に接続可能である。また、電源 9 1 は、例えば、家屋 8 9 に設置された自家発電機 9 5 にパワーハブ 9 3 を介して接続されていると共に、スマートメータ 9 2 およびパワーハブ 9 3 を介して外部の集中型電力系統 9 7 に接続可能である。

【 0 2 3 4 】

なお、電気機器 9 4 は、例えば、1 または 2 以上の家電製品を含んでおり、その家電製品は、例えば、冷蔵庫、エアコン、テレビおよび給湯器などである。自家発電機 9 5 は、例えば、太陽光発電機および風力発電機などのうちのいずれか 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、電気バイクおよびハイブリッド自動車などのうちのいずれか 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、水力発電所および風力発電所などのうちのいずれか１種類または２種類以上である。

【０２３５】

制御部９０は、電力貯蔵システム全体の動作（電源９１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９１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９２は、例えば、電力需要側の家屋８９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である。これに伴い、スマートメータ９２は、例えば、外部と通信しながら、家屋８９における需要・供給のバランスを制御することで、効率的で安定したエネルギー供給を可能とする。

【０２３６】

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９７からスマートメータ９２およびパワーハブ９３を介して電源９１に電力が蓄積されると共に、独立電源である自家発電機９５からパワーハブ９３を介して電源９１に電力が蓄積される。この電源９１に蓄積された電力は、制御部９０の指示に応じて電気機器９４および電動車両９６に供給されるため、その電気機器９４が稼働可能になると共に、電動車両９６が充電可能になる。すなわち、電力貯蔵システムは、電源９１を用いて、家屋８９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。

【０２３７】

電源９１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、電気使用料が安い深夜に集中型電力系統９７から電源９１に電力を蓄積しておき、その電源９１に蓄積しておいた電力を電気使用料が高い日中に用いることができる。

【０２３８】

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。

【０２３９】

< ３－５．電動工具 >

図１０は、電動工具のブロック構成を表している。この電動工具は、例えば、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９８の内部に、制御部９９と、電源１００とを備えている。この工具本体９８には、例えば、可動部であるドリル部１０１が稼働（回転）可能に取り付けられている。

【０２４０】

制御部９９は、電動工具全体の動作（電源１００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１００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９９は、図示しない動作スイッチの操作に応じて、電源１００からドリル部１０１に電力を供給する。

【実施例】

【０２４１】

本技術の具体的な実施例について、詳細に説明する。

【０２４２】

（実験例１－１～１－１４）

以下の手順により、試験用の二次電池として、図１１に示したコイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。この二次電池では、試験極５１（負極）と対極５３（正極）とがセパレータ５５を介して積層されていると共に、試験極５１が収容された外装缶５２と対極５３が収容された外装カップ５４とがガスケット５６を介してかしめられている。

【０２４３】

対極５３を作製する場合には、最初に、正極活物質（ $\text{LCO} = \text{LiCoO}_2$ ）９１質量部と、正極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）３質量部と、正極導電剤（黒鉛）６質量部とを混合して、正極合剤とした。続いて、正極合剤を有機溶剤（ N -メチル-２-ピロリドン）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

10

20

30

40

50

用いて正極集電体（ $20\ \mu\text{m}$ 厚の帯状アルミニウム箔）の両面に正極合剤スラリーを塗布したのち、その正極合剤スラリーを乾燥させて、正極活物質層を形成した。最後に、ロールプレス機を用いて正極活物質層を圧縮成型した。

【0244】

試験極51を作製する場合には、最初に、負極活物質（黒鉛）90質量部と、負極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）10質量部とを混合して、負極合剤とした。続いて、負極合剤を有機溶剤（N-メチル-2-ピロリドン）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負極集電体（ $15\ \mu\text{m}$ 厚の帯状電解銅箔）の両面に負極合剤スラリーを塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させて、負極活物質層を形成した。最後に、ロールプレス機を用いて負極活物質層を圧縮成型した。

10

【0245】

電解液を調製する場合には、溶媒に電解質塩（ LiPF_6 ）を溶解させた。この溶媒としては、炭酸エチレン（EC）と炭酸エチルメチル（EMC）と炭酸ビニレン（VC）との混合溶媒を用いた。この場合には、炭酸エチレンおよび炭酸エチルメチルの混合比（重量比）を炭酸エチレン：炭酸エチルメチル＝50：50、炭酸エチレンと炭酸エチルメチルとの混合物中における炭酸ビニレンの含有量を2重量％とした。また、電解質塩の含有量を溶媒に対して 1 mol/kg とした。こののち、必要に応じて、溶媒と電解質塩との混合物にホウ素化合物を加えて、その混合物を撹拌した。このホウ素化合物の有無、種類および電解液中の含有量（重量％）は、表1に示した通りである。

【0246】

20

二次電池を組み立てる場合には、試験極51をペレット状に打ち抜いたのち、その試験極51を外装缶52に収容した。続いて、対極53をペレット状に打ち抜いたのち、その対極53を外装カップ54に収容した。続いて、セパレータ55（ $23\ \mu\text{m}$ 厚の多孔性ポリオレフィンフィルム）を介して、外装缶52に収容された試験極51と外装カップ54に収容された対極53とを積層させたのち、ガasket56を介して外装缶52および外装カップ54をかしめた。これにより、コイン型の二次電池が完成した。

【0247】

この二次電池の電池特性（負荷特性）を調べたところ、表1に示した結果が得られた。

【0248】

負荷特性を調べる場合には、最初に、電池状態を安定化させるために、常温環境中（23）において二次電池を1サイクル充放電させた。続いて、同環境中において再び二次電池を充放電させて、2サイクル目の放電容量を測定した。続いて、高温環境中（60）においてサイクル数の合計が100サイクルに到達するまで二次電池を充放電させて、100サイクル目の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。

30

【0249】

充電時には、 0.2 C の電流で電圧が 4.2 V に到達するまで充電したのち、その 4.2 V の電圧のままで電流が 0.05 C に到達するまで充電した。放電時には、 1 C の電流で電圧が 2.5 V に到達するまで放電した。 0.2 C とは、電池容量（理論容量）を5時間で放電しきる電流値である。同様に、 0.05 C とは、電池容量を20時間で放電しきる電流値であると共に、 1 C とは、電池容量を1時間で放電しきる電流値である。

40

【0250】

【表 1】

実験 例	正極 活物質	負極 活物質	電解質 塩	溶媒	ホウ素化合物		負荷 維持率 (%)
					種類	含有量 (重量%)	
1-1	LCO	黒鉛	LiPF ₆	EC+EMC +VC	B ₆ H ₁₀	1	70
1-2					B ₁₀ H ₁₄	1	73
1-3					B ₁₈ H ₂₂	1	72
1-4					C ₂ B ₁₀ H ₁₂	1	70
1-5					Cs[C ₂ B ₉ H ₁₂]	1	72
1-6					Cs[Co(C ₂ B ₉ H ₁₂) ₂]	0.01	61
1-7						0.1	65
1-8						0.5	66
1-9						1	75
1-10						1.5	66
1-11					K[Co(C ₂ B ₉ H ₁₂) ₂]	1	68
1-12					(C ₄ H ₉) ₄ N[Co(C ₂ B ₉ H ₁₂) ₂]	1	70
1-13					(CH ₃) ₃ NH[Co(C ₂ B ₉ H ₁₂) ₂]	1	69
1-14	LCO	黒鉛	LiPF ₆	EC+EMC +VC	—	—	52

【0251】

負極活物質として炭素材料（黒鉛）を用いた場合には、電解液がホウ素化合物を含んでいると（実験例 1 - 1 ~ 1 - 13）、電解液がホウ素化合物を含んでいない場合（実験例 1 - 14）と比較して、負荷維持率が大幅に増加した。この場合には、ホウ素化合物が第 1 ホウ素化合物であるか（実験例 1 - 1 ~ 1 - 3）、第 2 ホウ素化合物であるか（実験例 1 - 4）、第 3 ホウ素化合物であるか（実験例 1 - 5）、第 4 ホウ素化合物であるか（実験例 1 - 6 ~ 1 - 13）に依存せずに、一律に負荷維持率が増加した。

【0252】

特に、電解液中におけるホウ素化合物の含有量が 0.01 重量% ~ 1.5 重量%であると、高い負荷維持率が得られた。

【0253】

（実験例 2 - 1 ~ 2 - 9）

表 2 に示したように、電解液の組成（電解質塩の種類、溶媒の種類および添加剤の有無）を変更したことを除き、同様の手順により二次電池を作製すると共に電池特性を調べた。

【0254】

電解質塩としては、新たに、四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF₄）、式（9 - 6）に示した化合物（LiBOB）、ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミドリチウム（LiBETI）、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム（LiTFSI）およびビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム（LiFSI）を用いると共に、必要に応じて、2 種類の電解質塩を混合した。2 種類の電解質塩を混合する場合には、各電解質塩の含有量を溶媒に対して 0.5 mol/kg とした。

【0255】

溶媒としては、新たに、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）と、スルホン酸エステルであるプロパンスルトン（PS）と

を用いた。この場合には、電解液中における新たな溶媒の含有量を3重量%とした。

【0256】

添加剤としては、 LiPF_2O_2 および Li_2PFO_3 を用いた。この場合には、電解液中における添加剤の含有量を3重量%とした。

【0257】

【表2】

実験例	正極活物質	負極活物質	電解質塩	溶媒	ホ素化合物		負荷維持率(%)
					種類	含有量(重量%)	
2-1	LCO	黒鉛	LiBF_4	EC+EMC+VC	$\text{Cs}[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12})_2]$	1	71
2-2			LiBOB				69
2-3			LiBETI				74
2-4			LiPF_6 + LiTFSI				70
2-5			LiPF_6 + LiFSI				66
2-6			LiPF_6	EC+EMC+VC+FEC			82
2-7				EC+EMC+VC+PS			84
2-8				EC+EMC+VC+ LiPF_2O_2			81
2-9				EC+EMC+VC+ Li_2PFO_3			81

【0258】

電解液の組成を変更しても、表1と同様の結果が得られた。すなわち、電解液がホ素化合物を含んでいると（実験例2-1～2-9）、高い負荷維持率が得られた。特に、電解液の溶媒がハロゲン化炭酸エステルまたはスルホン酸エステルを含んでいると（実験例2-6～2-9）、負荷維持率がより増加した。

【0259】

（実験例3-1～3-10）

表3に示したように、負極活物質の種類を変更したことを除き、同様の手順により二次電池を作製すると共に電池特性を調べた。

【0260】

負極活物質として金属系材料（ケイ素）を用いる場合には、黒鉛に代えてケイ素を用いることを除き、同様の手順により試験極51を形成した。これにより、リチウムイオン二次電池が作製された。

【0261】

負極活物質としてリチウム金属を用いる場合には、負極活物質層の代わりにリチウム金属板を用いることを除き、同様の手順により試験極51を形成した。これにより、リチウム金属二次電池が作製された。

【0262】

なお、負極活物質の種類を変更した場合には、電解液の溶媒として、炭酸エチレンと炭酸エチルメチルとの混合物を用いた。

【0263】

【表 3】

実験 例	正極 活物質	負極 活物質	電解質 塩	溶媒	ホウ素化合物		負荷 維持率 (%)
					種類	含有量 (重量%)	
3-1	LCO	ケイ素	LiPF ₆	EC+EMC	B ₁₀ H ₁₄	1	56
3-2					C ₂ B ₁₀ H ₁₂	1	55
3-3					Cs[C ₂ B ₉ H ₁₂]	1	59
3-4					Cs[Co(C ₂ B ₉ H ₁₂) ₂]	1	59
3-5	LCO	リチウム 金属	LiPF ₆	EC+EMC	B ₁₀ H ₁₄	1	46
3-6					C ₂ B ₁₀ H ₁₂	1	48
3-7					Cs[C ₂ B ₉ H ₁₂]	1	52
3-8					Cs[Co(C ₂ B ₉ H ₁₂) ₂]	1	48
3-9	LCO	ケイ素	LiPF ₆	EC+EMC	—	—	40
3-10	LCO	リチウム 金属	LiPF ₆	EC+EMC	—	—	31

10

20

【0264】

負極活物質の種類を変更しても、表1と同様の結果が得られた。すなわち、電解液がホウ素化合物を含んでいると（実験例3-1～3-8）、電解液がホウ素化合物を含んでいない場合（実験例3-9、3-10）と比較して、負荷維持率が大幅に増加した。

【0265】

（実験例4-1～4-15）

表4に示したように、正極活物質の種類を変更したことを除き、同様の手順により二次電池を作製すると共に電池特性を調べた。

【0266】

正極活物質としては、Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O₂（LNCM）、(Li₂MnO₃)_{0.5}(LiMnO₂)_{0.5}（LMO）およびLi(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂（LNCA）を用いた。

【0267】

30

【表 4】

実験 例	正極 活物質	負極 活物質	電解質 塩	溶媒	ホウ素化合物		負荷 維持率 (%)
					種類	含有量 (重量%)	
4-1	LNCM	黒鉛	LiPF ₆	EC+EMC +VC	B ₁₀ H ₁₄	1	58
4-2					C ₂ B ₁₀ H ₁₂	1	63
4-3					Cs[C ₂ B ₉ H ₁₂]	1	59
4-4					Cs[Co(C ₂ B ₉ H ₁₂) ₂]	1	68
4-5	LMO	黒鉛	LiPF ₆	EC+EMC +VC	B ₁₀ H ₁₄	1	59
4-6					C ₂ B ₁₀ H ₁₂	1	66
4-7					Cs[C ₂ B ₉ H ₁₂]	1	59
4-8					Cs[Co(C ₂ B ₉ H ₁₂) ₂]	1	59
4-9	LNCA	黒鉛	LiPF ₆	EC+EMC +VC	B ₁₀ H ₁₄	1	67
4-10					C ₂ B ₁₀ H ₁₂	1	61
4-11					Cs[C ₂ B ₉ H ₁₂]	1	68
4-12					Cs[Co(C ₂ B ₉ H ₁₂) ₂]	1	65
4-13	LNCA	黒鉛	LiPF ₆	EC+EMC +VC	—	—	44
4-14	LMO	黒鉛			—	—	40
4-15	LNCA	黒鉛			—	—	42

【0268】

正極活物質の種類を変更しても、表1と同様の結果が得られた。すなわち、電解液がホウ素化合物を含んでいると（実験例4-1～4-12）、電解液がホウ素化合物を含んでいない場合（実験例4-13～4-15）と比較して、負荷維持率が大幅に増加した。

【0269】

表1～表4の結果から、電解液がホウ素化合物を含んでいると、負荷特性が改善された。よって、優れた電池特性が得られた。

【0270】

以上、実施形態および実施例を挙げながら本技術を説明したが、本技術は実施形態および実施例において説明した態様に限定されず、種々の変形が可能である。

【0271】

例えば、電池構造が円筒型およびラミネートフィルム型である場合を例に挙げると共に、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、これらに限られない。本技術の二次電池は、角型、コイン型および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。

【0272】

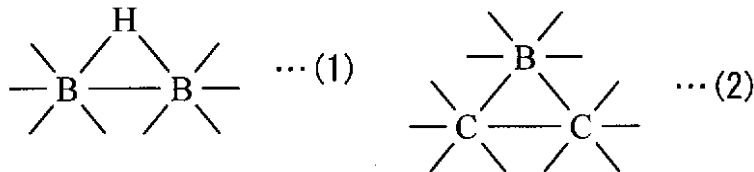
また、例えば、電極反応物質は、ナトリウム（Na）およびカリウム（K）などの他の1族元素でもよいし、マグネシウムおよびカルシウムなどの2族元素でもよいし、アルミニウムなどの他の軽金属でもよい。本技術の効果は、電極反応物質の種類に依存せずに行われるはずであるため、その電極反応物質の種類を変更しても同様の効果を得ることができる。

【0273】

なお、本技術は、以下のような構成を取ることも可能である。

（1）

正極および負極と共に非水電解液を備え、
 前記非水電解液は、ホウ素化合物を含み、
 前記ホウ素化合物は、6個以上のホウ素(B)を構成元素として含むと共に、式(1)
 で表される8価のホウ素水素含有構造および式(2)で表される12価のホウ素炭素含有
 構造のうちの少なくとも一方を含む、
 二次電池。
 【化15】



10

(2)

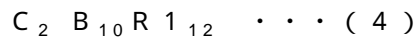
前記ホウ素化合物は、式(3)~式(6)のそれぞれで表される化合物のうちの少なく
 とも1種を含む、

上記(1)に記載の二次電池。

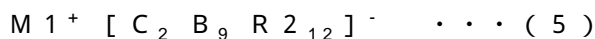


(xは、6~18のうちのいずれかの整数である。yは、10~22のうちのいずれかの
 整数である。)

20

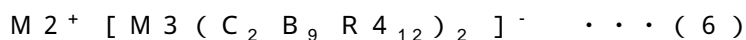


(R1のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水
 素基、およびそれらの2種類以上が1価となるように結合された基のうちのいずれかであ
 る。)



(M¹⁺は、長周期型周期表の1族に属する金属元素からなる1価の金属カチオン、およ
 びNR₃⁴⁺で表される1価の非金属カチオンのうちのいずれかである。R2およびR3の
 それぞれは、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、お
 よびそれらの2種類以上が1価となるように結合された基のうちのいずれかである。)

30



(M²⁺は、長周期型周期表の1族に属する金属元素からなる1価の金属カチオン、およ
 びNR₅⁴⁺で表される1価の非金属カチオンのうちのいずれかである。M3は、長周期型
 周期表の2族~16族に属する2価の金属元素である。R4およびR5のそれぞれは、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、およびそれらの2
 種類以上が1価となるように結合された基のうちのいずれかである。)

(3)

前記ハロゲン基は、フッ素基(-F)、塩素基(-Cl)、臭素基(-Br)およびヨ
 ウ素基(-I)のうちのいずれかであり、

前記1価の炭化水素基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル
 基、アリール基、およびそれらの2種類以上が1価となるように結合された基のうちのい
 ずれかであり、

40

前記1価のハロゲン化炭化水素基は、前記1価の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基であり、

前記1価の金属カチオンは、リチウムイオン(Li⁺)、ナトリウムイオン(Na⁺)
 、カリウムイオン(K⁺)、ルビジウムイオン(Rb⁺)およびセシウムイオン(Cs⁺)
)のうちのいずれかであり、

前記1価の非金属カチオンは、アンモニウムイオン(NH₄⁺)、トリメチルアンモニウ
 ムイオン((CH₃)₃NH⁺)、トリエチルアンモニウムイオン((C₂H₅)₃NH⁺)、トリプロピルアンモニ
 ムイオン((C₃H₇)₃NH⁺)、トリブチルアンモニ

50

ウムイオン ($(C_4H_9)_3NH^+$)、テトラメチルアンモニウムイオン ($(CH_3)_4N^+$)、テトラエチルアンモニウムイオン ($(C_2H_5)_4N^+$) およびテトラブチルアンモニウムイオン ($(C_4H_9)_4N^+$) のうちのいずれかであり、

前記 2 価の金属元素は、コバルト (Co) およびニッケル (Ni) のうちのいずれかである、

上記 (2) に記載の二次電池。

(4)

前記式 (3) に示したホウ素化合物は、 B_6H_{10} 、 $B_{10}H_{14}$ および $B_{18}H_{22}$ のうちのいずれかであり、

前記式 (4) に示したホウ素化合物は、 $C_2B_{10}H_{12}$ 、 $C_2B_{10}H_{11}CH_3$ および $C_2B_{10}H_{11}C_6H_5$ のうちのいずれかであり、

前記式 (5) に示したホウ素化合物は、 $Li[C_2B_9H_{12}]$ 、 $Cs[C_2B_9H_{12}]$ および $(C_2H_5)_3NH[C_2B_9H_{12}]$ のうちのいずれかであり、

前記式 (6) に示したホウ素化合物は、 $Cs[Co(C_2B_9H_{12})_2]$ 、 $K[Co(C_2B_9H_{12})_2]$ 、 $(C_4H_9)_4N[Co(C_2B_9H_{12})_2]$ 、 $(CH_3)_3NH[Co(C_2B_9H_{12})_2]$ および $(C_2H_5)_3NH[Co(C_2B_9H_{12})_2]$ のうちのいずれかである、

上記 (2) または (3) に記載の二次電池。

(5)

前記非水電解液中における前記ホウ素化合物の含有量は、0.01 重量% ~ 1.5 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。

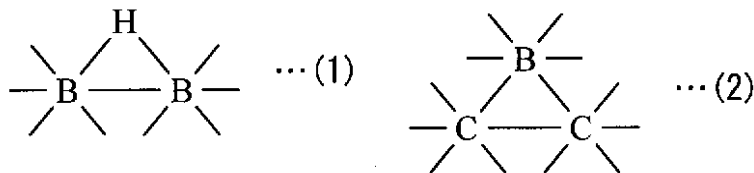
(7)

ホウ素化合物を含み、

前記ホウ素化合物は、6 個以上のホウ素を構成元素として含むと共に、式 (1) で表される 8 価のホウ素水素含有構造および式 (2) で表される 12 価のホウ素炭素含有構造のうちの少なくとも一方を含む、

二次電池用非水電解液。

【化 16】



(8)

上記 (1) ないし (6) のいずれかに記載の二次電池と、

その二次電池の動作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動作を切り換えるスイッチ部とを備えた、電池パック。

(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、

前記二次電池の動作を制御する制御部と

を備えた、電動車両。

40

50

(1 0)

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。

(1 1)

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。

(1 2)

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。

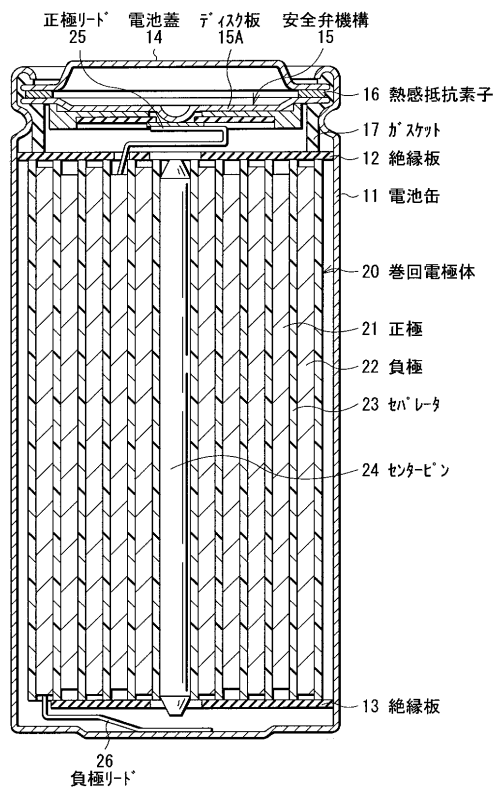
10

【符号の説明】

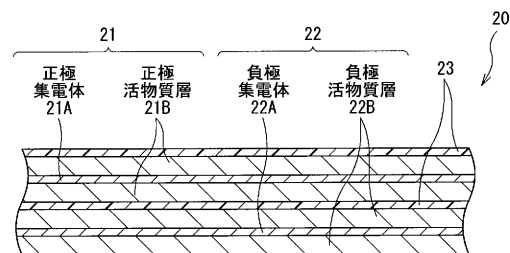
【 0 2 7 4 】

1 1 ...電池缶、2 0 , 3 0 ...巻回電極体、2 1 , 3 3 ...正極、2 1 A , 3 3 A ...正極集電体、2 1 B , 3 3 B ...正極活物質層、2 2 , 3 4 ...負極、2 2 A , 3 4 A ...負極集電体、2 2 B , 3 4 B ...負極活物質層、2 3 , 3 5 ...セパレータ、3 6 ...電解質層、4 0 ...外装部材。

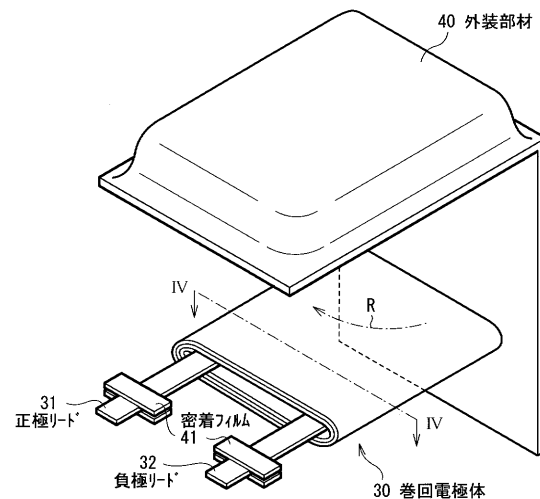
【図 1】



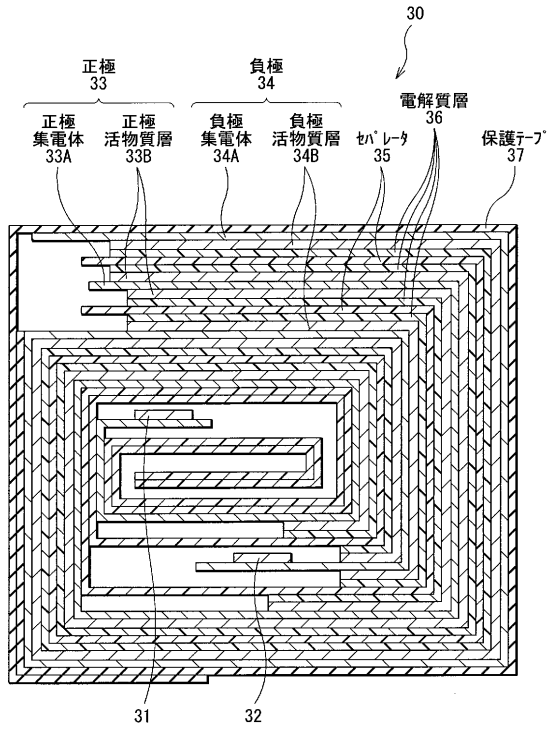
【図 2】



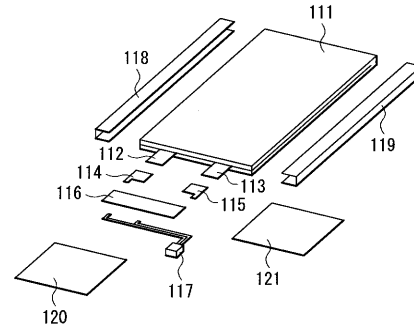
【図 3】



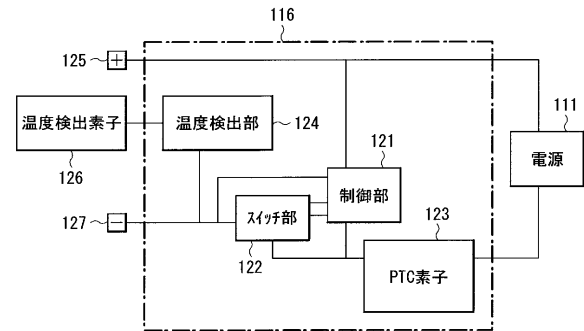
【図 4】



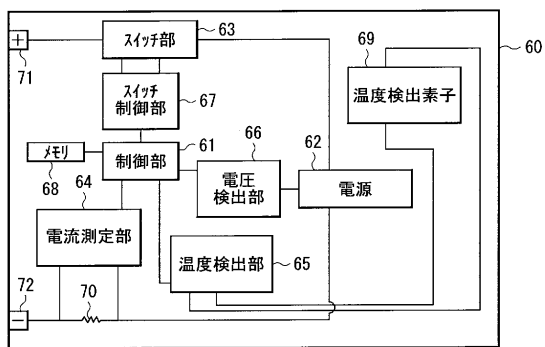
【図 5】



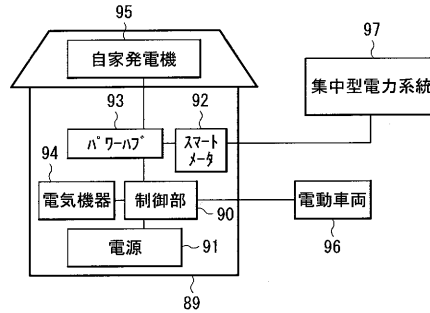
【図 6】



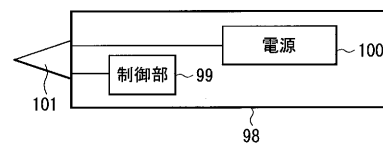
【図 7】



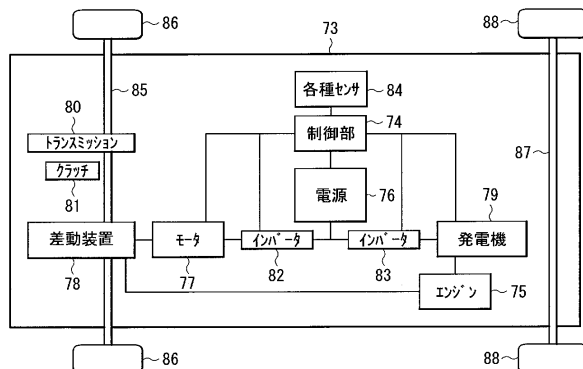
【図 9】



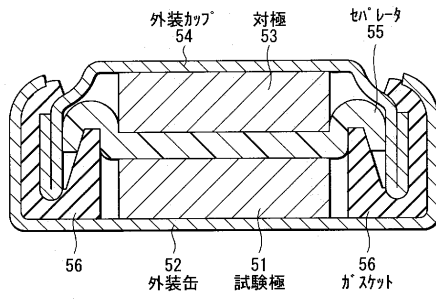
【図 10】



【図 8】



【図 11】



フロントページの続き

審査官 正 知晃

(56)参考文献 特開2014-229620(JP,A)
特開2013-131394(JP,A)
特許第5013776(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/05-10/0587
CAplus/REGISTRY(STN)