

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 94136351

※ 申請日期： 94.10.18

※IPC 分類：H01M 10/40

一、發明名稱：(中文/英文)

電解液及電池

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商新力股份有限公司
SONY CORPORATION

代表人：(中文/英文)

中鉢 良治
CHUBACHI, RYOJI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都品川區北品川六丁目七番35號
7-35, KITASHINAGAWA 6-CHOME, SHINAGAWA-KU, TOKYO,
JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 山口 晃
YAMAGUCHI, AKIRA
2. 窪田 忠彦
KUBOTA, TADAHIKO
3. 川島 敦道
KAWASHIMA, ATSUMICHI
4. 北 昭憲
KITA, AKINORI
5. 水谷 聰
MIZUTANI, SATOSHI
6. 井上 弘
INOUE, HIROSHI

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 日本 JAPAN
4. 日本 JAPAN
5. 日本 JAPAN
6. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2004年11月05日；特願2004-322665

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電解液及使用該電解液之電池，特別係關於可有效適用於使用包含作為構成元素而含有錫(Sn)及矽(Si)中之至少一方之負極活性物質之情形之電解液及電池。

【先前技術】

隨著電子機器之小型化，對具有高能量密度之電池之開發之要求相當殷切。作為應付此要求之電池，有利用鋰(Li)之析出・熔解反應之鋰金屬二次電池。但，在鋰金屬二次電池中，充電時在負極上鋰會析出松林石而呈現不活性化，故有循環壽命短之問題。

作為改善此循環壽命短之二次電池，鋰離子二次電池已達成製品化。在鋰離子二次電池之負極，使用利用對石墨層間之鋰之相互交流反應之石墨材料、或應用對細孔中之鋰之吸留・釋放作用之碳質材料等負極活性物質。因此，在鋰離子二次電池中，鋰不會析出松林石而循環壽命較長，且石墨材料或碳質材料在空氣中較穩定，在工業生產上也頗具優勢。

但，相互交流反應產生之負極容量之上限存在於第1級石墨層間化合物之組成 C_6Li 所規定之值。又，控制碳質材料之微小之細孔構造在工業上較困難，且會導致碳質材料之比重之降低，不能成為提高單位體積之負極容量，進而提高單位體積之電池容量之有效方策。雖已知有在某種低

溫煅燒碳質材料中，顯示具有超過1000 mAh/g之負極放電容量，但在對鋰金屬中，由於在0.8 V以上之貴電位才具有大的容量，故在將金屬氧化物等使用於正極而構成電池之情形，有放電電壓降低等之問題。

基於此種理由，在現狀之碳質材料中，一般認為難以應付今後更進一步之電子機器之使用時間之延長化、電源之高密度化，期望能開發出鋰之吸留・釋放能力更大之負極活性物質。

另一方面，作為可實現更高容量之負極活性物質，應用電化學地且可反向地產生及分解某種鋰合金之物質已被人廣泛研究。例如，鋰-鋁合金已被人廣泛研究，在專利文獻1中曾有矽合金之報告。但，此等合金使用於電池之負極之情形，有循環特性劣化之問題。作為其原因之一，可列舉此等合金在充放電之同時會膨脹收縮，每當重複充放電時都會微粉化。

因此，為抑制此種合金之微粉化，雖有人檢討以在鋰之吸留及釋放之同時不涉及膨脹收縮之元素取代其一部分。例如，有 LiSi_aO_b ($0 \leq a, 0 < b < 2$) (參照專利文獻2)、 $\text{Li}_c\text{Si}_{1-d}\text{M}_d\text{O}_e$ (M表示鹼金屬以外之金屬元素或矽以外之金屬元素， $0 \leq c, 0 < d < 1, 0 < e < 2$) (參照專利文獻3)、鋰-銀-碲系合金 (參照專利文獻4) 等之提案。另外，也有包含1種以上之非金屬元素、與長週期型週期表中之14族之金屬元素或半金屬元素之化合物 (參照專利文獻5) 之提案。

[專利文獻1] 美國發明專利第4950566號專利說明書

[專利文獻2] 日本特開平6-325765號公報

[專利文獻3] 日本特開平7-230800號公報

[專利文獻4] 日本特開平7-288130號公報

[專利文獻5] 日本特開平11-102705號公報

[發明所欲解決之問題]

但，即使使用此等負極活性物質，仍有膨脹收縮引起之循環特性劣化較大、適用於重視循環特性之攜帶式機器之可用性不充分之問題。

本發明係鑑於此問題而研發者，其目的在於提供可提高循環特性等之電池特性之電池。

【發明內容】

本發明之電解液係包含4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮，氟離子含量係在14質量ppm以上1290質量ppm以下之範圍內者。

本發明之電池係與正極及負極同時包含電解液者，電解液係包含4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮，電解液之氟離子含量係在14質量ppm以上1290質量ppm以下之範圍內者。

[發明之效果]

依據本發明之電解液，由於將氟離子含量設定在14質量ppm以上1290質量ppm以下，故可提高化學的穩定性。因此，例如使用於電池時，可提高循環特性等之電池特性，尤其是使用含有作為構成元素而包含錫及矽中之至少一方之負極活性物質之情形，可獲得更高之效果。又，正極含有包含鋰與鎳之複合氧化物時，可進一步提高循環特性。

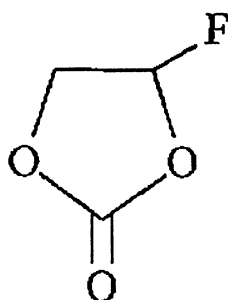
【實施方式】

以下，參照圖式，詳細說明本發明之實施型態。

本發明之一實施型態之電解液例如係包含溶劑、與溶解於此溶劑之電解質鹽。

溶劑含有化1所示之4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮。此係由於其耐還原性高，難以被分解之故。溶劑也可僅由4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮構成，但亦可混合其他之1種或2種以上之溶劑。此係由於可提高離子傳導性等各種特性之故。

[化1]



作為溶劑，例如可列舉碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸甲乙酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,3-二氧雜戊環、4-甲基-1,3二氧雜戊環、1,3二氧雜戊環-2-酮、4-乙烯基-1,3二氧雜戊環-2-酮、二乙醚、環丁砜、甲基環丁砜、茴香醚、醋酸酯、丁酸酯、丙酸酯、氟代苯、或亞硫酸乙酯等非水溶劑。

其中，最好混合使用碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸甲乙酯等之黏度在1 mPa·s以下之低黏度溶劑。此係由於可獲得更高離子傳導性之故。

又，溶劑中也可混合使用乙腈(CH₃CN)或丙腈

(CH₃CH₂CN)等之腈。此係由於可高在高溫下之循環特性及高溫保存後之容量維持率等之電池特性之故。電解液中之腈之含量以0.1質量%以上3質量%以下較為理想，0.1質量%以上2質量%以下時更為理想。此係由於可獲得更高效率之故。

作為電解質鹽，例如，可列舉LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiB(C₆H₅)₄、LiB(C₂O₄)₂、LiCF₃SO₃、LiCH₃SO₃、LiCl或LiBr等鋰鹽。電解質鹽可單獨使用其中1種，但也可混合使用2種以上。

又，在此電解液中含有微量之氟離子(F⁻)。此係由於4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮中，作為雜質含有微量之氟離子之情形頗多，且有可能因溶劑或電解質鹽之分解而產生氟離子之故。但，電解液之氟離子含量以14質量ppm以上1290質量ppm以下之範圍內較為理想，在14質量ppm以上570質量ppm以下，甚至於30質量ppm以上570質量ppm以下，更甚至於50質量ppm以上570質量ppm以下之範圍內時，更為理想。又，4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮作為雜質所含之氟離子之量以10質量ppm以上3200質量ppm以下之範圍內較為理想，在10質量ppm以上1400質量ppm以下，甚至於50質量ppm以上1400質量ppm以下，更甚至於100質量ppm以上1400質量ppm以下之範圍內時，更為理想。

此係由於氟離子之含量太多時，化學的穩定性會降低，成為各種特性降低之原因，但，氟離子之含量在某種程度

以下時，可獲得充分之特性；反之，太少時，特性也有降低之情形之故。又，為減少氟離子之含量，有必要高純度地精製4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮，製程會變得煩雜之故。另外，氟離子之含量少時特性會降低係由於電解液中含有氟離子時，會再負極形成由氟離子引起之氟化鋰等之包覆膜，會抑制在負極之電解液之分解反應之故。

此電解液例如可利用如下方式使用於二次電極。

(第1二次電極)

圖1係表示使用本實施型態之電解液之第1二次電池之剖面構成之圖。此二次電極係利用電極反應物質之鋰之吸留及釋放之容量成分表示負極之容量之所謂鋰離子二次電池。此二次電極係所謂圓筒型之二次電極，在大致中空柱狀之電池罐11之內部，具有介著分離器23而捲繞帶狀之正極21與負極22之捲繞電極體20。電池罐11係利用例如被施以鍍鎳之鐵(Fe)所構成，其一端部被密閉，他端部成開放狀態。在電池罐11之內部，以捲入捲繞電極體20方式分別垂直於捲繞周面地配置一對絕緣板12、13。

在電池罐11之開放端部，介著墊圈17鉚定而安裝著電池蓋14、設於此電池蓋14之內側之安全閥機構15及熱感電阻元件(Positive Temperature Coefficient; PTC元件)16，電池罐11之內部被密閉。電池蓋14例如係利用與電池罐11同樣之材料所構成。安全閥機構15係介著熱感電阻元件16而被電性連接於電池蓋14，因內部短路或來自外部之加熱等而使電池之內壓達到一定以上時，可使碟形板15A反轉而

切斷電池蓋14與捲繞電極體20之電性連接。熱感電阻元件16係在溫度上升時，可藉電阻值之增大而限制電流，以防止大電流引起之異常之發熱。墊圈17例如係由絕緣材料所構成，其表面塗敷著瀝青。

在捲繞電極體20之中心例如被插入中心銷24。在捲繞電極體20之正極21連接著鋁(Al)等構成之正極導線25，在負極22連接著鎳(Ni)等構成之負極導線26。正極導線25係被焊接於安全閥機構15而電性連接於電池蓋14，負極導線26係被焊接而電性連接於電池罐11。

圖2係表示圖1所示之捲繞電極體之局部放大圖。正極21具有例如在具有相向之一對面之正極集電體21A之兩面或單面設有正極活性物質層21B之構造。正極集電體21A例如係由鋁箔、鎳箔或不銹鋼箔等金屬箔所構成。

正極活性物質層21B例如作為正極活性物質而含有可吸留及釋放鋰之正極材料中之1種或2種以上，也可依需要含有碳質材料等導電材料及聚偏二氟乙烯等黏合劑。作為可吸留或釋放鋰之正極材料，例如，可列舉硫化鈦(TiS_2)、硫化鉬(MoS_2)、硒化鈮(NbSe_2)或氧化釩(V_2O_5)等未含鋰之金屬硫化物、金屬硒化物或金屬氧化物等，或含有鋰之含鋰化合物。

其中，含鋰化合物由於可獲得高電壓及高能量密度，故相當理想。作為此種含鋰化合物，例如，可列舉含有鋰與過渡金屬元素之複合氧化物，或鋰與過渡金屬元素之磷酸化合物，尤其以含有鈷(Co)、鎳及錳(Mn)中至少1種者較

為理想。此係由於可獲得更高電壓之故。其化學式例如以 Li_xMIO_2 或 Li_yMIPO_4 表示。式中，MI及MII係表示1種以上之過渡金屬元素。x及y值因充電狀態而異，通常為 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 。

作為含有鋰與過渡金屬元素之複合氧化物之具體例，可列舉鋰鈷複合氧化物 (Li_xCoO_2)、鋰鎳複合氧化物 (Li_xNiO_2)、鋰鎳鈷複合氧化物 ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-z}\text{CoO}_2 (z < 1^x)$)、或具有尖晶石結構之鋰錳複合氧化物 (LiMn_2O_4) 等。其中，以含鎳之複合氧化物較為理想。此係由於既可獲得高容量且可獲得優異之循環特性之故。作為鋰與過渡金屬元素之磷酸化合物，例如可列舉鋰鐵磷酸化合物 (LiFePO_4) 或鋰鐵錳磷酸化合物 ($\text{LiFe}_{1-v}\text{Mn}_v\text{PO}_4 (v < 1)$)。

負極22具有例如在具有相向之一對面之負極集電體22A之兩面或單面設有負極活性物質層22B之構造。負極集電體22A例如係由銅(Cu)箔、鎳箔或不銹鋼箔等金屬箔所構成。

負極活性物質層22B例如作為負極活性物質而含有可吸留及釋放鋰之負極材料中之1種或2種以上。作為可吸留或釋放鋰之負極材料，例如，可列舉含錫或矽作為構成元素之材料。此係由於錫及矽之吸留或釋放鋰之能力較大而可獲得高能量密度之故。

作為此種負極材料，具體上可列舉錫之單體、合金、或化合物、或矽之單體、合金、或化合物、或至少一部份具有此等中之1種或2種以上之相之材料。又，在本發明中，

合金除了2種以上之金屬元素所構成之合金以外，也含有包含1種以上之金屬元素與1種以上之半金屬元素之合金。又，也可包含非金屬元素。其組織中有時共存著固溶體、共晶(共融混合物)、金屬間化合物或此等中之2種以上之合金。

作為錫之合金，例如，作為錫以外之第2構成元素，可列舉含有由矽、鎳、銅、鐵(Fe)、鈷、錳、鋅(Zn)、銦(In)、銀(Ag)、鈦(Ti)、鍺(Ge)、鉍(Bi)、銻(Sb)及鉻(Cr)組成之群中之至少1種者。作為矽之合金，例如，作為矽以外之第2構成元素，可列舉含有由錫、鎳、銅、鐵、鈷、錳、鋅、銦、銀、鈦、鍺、鉍、銻及鉻組成之群中之至少1種者。

作為錫之化合物或矽之化合物，例如，可列舉含氧(O)或碳(C)之化合物，除了錫或矽以外，也可含有上述之第2構成元素。

其中，作為此負極材料，含有鈷與碳作為構成元素，碳之含量以9.9質量%以上29.7質量%以下，且對錫與鈷之合計之鈷之比率為30質量%以上70質量%以下之CoSnC含有材料較為理想。此係由於在此種組成範圍中，可獲得高能量密度，且可獲得優異之循環特性之故。

此CoSnC含有材料也可依需要再含有其他構成元素。作為其他構成元素，例如矽、鐵、鎳、鉻、銦、鈮(Nb)、鍺、鈦、鉬(Mo)、鋁、磷(P)、鎵(Ga)、或鉍，也可含有2種以上。此係由於可更進一步提高容量或循環特性之故。

又，此CoSnC含有材料具有含鈷與碳之相，此相最好具有結晶性低或非晶質之結構。又，在此CoSnC含有材料中，構成元素之碳之至少一部分最好與其他構成元素之金屬元素或半金屬元素結合。此係由於循環特性之降低一般認為是由於錫等之凝聚或結晶化所致，碳與其他元素結合時，可抑制該種凝聚或結晶化之故。

作為調查元素之結合狀態之測定方法，例如，可列舉X線光電子分光分析法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)。在XPS中，若為石墨，碳之1s軌道(C1s)之峰值在被能量矯正為可獲得金原子之4f軌道(Au4f)之峰值84.0eV之裝置中，係顯現於284.5 eV。又，若為表面污染碳，則顯現於284.8 eV。對此，在碳元素之電荷密度增高之情形，例如在碳與金屬元素或半金屬元素結合之情形，C1s之峰值係顯現於低於284.5 eV之區域。即，在CoSnC含有材料所得之C1s之合成波之峰值顯現於低於284.5 eV之區域之情形，CoSnC含有材料所含之碳之至少一部份會結合於其他之構成元素之金屬元素或半金屬元素。

又，在XPS測定中，在波譜之能量軸之補正例如使用C1s之峰值。通常，表面會存在著表面污染碳，故將表面污染碳之C1s之峰值定為284.8 eV，以此作為能量基準。在XPS測定中，C1s之峰值之波形可利用含表面污染碳之峰值與CoSnC含有材料中之碳之峰值之型態獲得，故例如利用市售之軟體加以分析時，即可將表面污染碳之峰值與CoSnC含有材料中之碳之峰值分離。在波形之分析中，以

存在於最低束縛能量側之主峰位置作為能量基準(284.8 eV)。

作為可吸留及釋放鋰之負極材料，例如也可使用含有鋰與可形成合金之其他金屬元素或其他半金屬元素作為構成元素之材料。作為此種金屬元素或半金屬元素，可列舉鎂(Mg)、硼(B)、鋁、鎳、銻、銻、鉛(Pb)、銻、鎘(Cd)、銀、鋅、鈦(Hf)、銦(Zr)、釔(Y)、鈀(Pd)或鉑(Pt)。

作為可吸留及釋放鋰之負極材料，例如也可使用石墨、難石墨化性碳或易石墨化性碳等碳質材料，且此等碳質材料也可與上述之負極材料共用。碳質材料在鋰之吸留及釋放時帶來之結晶構造之變化非常少，例如，使其與上述之負極材料共用時，可獲得高能量密度，並可獲得優異之循環特性，更可發揮作為導電劑之機能，故相當理想。

負極活性物質層22B也可包含導電劑、黏接劑或黏度調整劑等無助於充電之其他材料。作為導電劑，可列舉石墨纖維、金屬纖維或金屬粉末等。作為黏接劑，可列舉聚偏二氟乙烯等氟系高分子化合物、或苯乙烯丁二烯橡膠或乙烯丙二烯橡膠等之合成橡膠等。作為黏度調整劑，可列舉羧甲基纖維素等。

分離器23係用於隔離正極21與負極22，一面防止兩極之接觸引起之電流之短路，一面使鋰離子通過。此分離器23例如係利用聚四氟乙烯、聚丙烯或聚乙烯等構成之合成樹脂製之多孔質膜、或陶瓷製之多硬質膜所構成，也可採用將此等2種以上之多孔質膜疊層之構造。

在分離器23中含浸本實施型態之電解液。

此二次電池例如可利用如下之方式製造。

首先，例如，在正極集電體21A形成正極活性物質層21B而製成正極21。正極活性物質層21B例如係混合正極活性物質之粉末、導電劑與黏接劑而調製正極合劑後，使此正極合劑分散於N-甲基-2-吡咯烷酮等之溶劑而成膏狀之正極合劑漿液，將此正極合劑漿液塗敷於正極集電體21A使其乾燥後，壓縮成型而所形成。又，例如，與正極21同樣地，在負極集電體22A形成負極活性物質層22B而製成負極22。

接著，利用焊接等將正極導線25安裝於正極集電體21A，並利用焊接等將負極導線26安裝於負極集電體22A。接著，介著分離器23捲繞正極21與負極22，將正極導線25之前端部焊接於安全閥機構15，將負極導線26之前端部焊接於電池罐11，以一對絕緣板12、13夾著正極21與負極22而將其收容於電池罐11之內部。將正極21與負極22收容於電池罐11之內部後，將電解液注入電池罐11之內部，使其含浸分離器23。其後，介著墊圈17鉚定電池蓋14、安全閥機構15及熱感電阻元件16而固定於電池罐11之開口端部。藉此，完成圖1所示之二次電極。

在此二次電極中，施行充電時，例如由正極21釋放鋰離子，介著電解液被吸留於負極22。施行放電時，例如由負極22釋放鋰離子，介著電解液被吸留於正極21。此際，電解液中含有4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮，故可控制電解液之分

解反應。又，電解液之氟離子含量在1290質量ppm以下，故可抑制因過剩之氟離子在負極22等形成必要以上之包覆膜而導致內部電阻之上升。又，電解液之氟離子含量在14質量ppm以上，故可在負極22等形成必要最小限度之氟離子形成之包覆膜。故可抑制電解液之分解反應，提高化學的穩定性，提高循環特性。

尤其，作為負極活性物質，使用含有錫或矽作為構成元素之情形，負極22之活性雖提高，但可藉此電解液之使用，有效地抑制分解反應。

如此，依據本實施型態，由於電解液含有4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮，且將氟離子含量控制在14質量ppm以上1290質量ppm以下，甚至於控制在14質量ppm以上570質量ppm以下之範圍內，故可提高化學的穩定性，提高循環特性等之電池特性。

又，在4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮中含有作為雜質之氟離子含量若在10質量ppm以上3200質量ppm以下，甚至於在10質量ppm以上1400質量ppm以下之範圍內，即可提高循環特性等之電池特性。

又，若將電解液之氟離子含量設定在30質量ppm以上，甚至於50質量ppm以上，或將4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮中所含之氟離子含量設定在50質量ppm以上，甚至於100質量ppm以上，則可獲得優異之循環特性，並可簡化4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮之精製步驟。

加之，作為負極活性物質，使用含有錫及矽中至少一方

作為構成元素之負極材料之情形，可獲得更高之效果。

再者，使正極21含有包含鋰與鎳之複合氧化物時，可進一步提高循環特性。

(第2二次電池)

第2二次電池除了負極之構成有異之外，其他具有與第1二次電池同樣之構成及作用，可利用同樣方式製造。故參照圖1及圖2，在對應之構成元件附以同一符號而省略同一部分之說明。

負極22與第1二次電池同樣地，具有在負極集電體22A之兩面或單面設有負極活性物質層22B之構造。負極活性物質層22B例如含有錫或矽作為構成元素之負極活性物質。具體上，例如含有包含錫之單體、合金、或化合物、或矽之單體、合金、或化合物、也可含有此等之2種以上。

又，負極活性物質層22B例如係利用氣相法、液相法、噴鍍法或煅燒法、或該等之2種以上之方法形成，最好將負極活性物質層22B與負極集電體22A在界面之至少一部份合金化。具體上，最好在界面中使負極集電體22A之構成元素擴散至負極活性物質層22B，或使負極活性物質層之構成元素擴散至負極集電體22A，或使該等互相擴散。此係由於可抑制充放電帶來之負極活性物質層22B之膨脹・收縮引起之破壞，並可提高負極活性物質層22B與負極集電體22A間之電子傳導性故。又，所謂煅燒法，例如係將粒子狀之負極活性物質混合於黏接劑等而使其分散於溶劑，經塗敷後，以高於黏接劑等之熔點之溫度施以熱處理

之方法。

(第3二次電池)

第3二次電池係利用電極反應物質之鋰之析出及熔解之容量成分表示負極22之容量之所謂鋰金屬二次電池。此二次電極除了利用鋰金屬構成負極活性物質層22B之外，其他具有與第1二次電池同樣之構成及作用，可利用同樣方式製造。因此，參照圖1及圖2，在對應之構成元件附以同一符號而省略同一部分之說明。

即，此二次電極係利用鋰金屬作為負極活性物質，因此，可獲得高能量密度。負極活性物質層22B既可構成在組裝時已存在，也可構成在組裝時並不存在，而由充電時析出之鋰金屬所構成。又，也可利用負極活性物質層22B作為集電體，而刪除負極集電體22A。

在此二次電池中，施行充電時，例如由正極21釋放鋰離子，介著電解液而析出於負極集電體22A之表面作為鋰金屬。施行放電時，例如由負極活性物質層22B熔解釋出鋰金屬成為鋰離子，介著電解液被吸留於正極21。如此，在此二次電池中，由於重複施行鋰離子之析出與熔解，故負極22之活性非常高，但在本實施型態中，由於電解液之化學的穩定性相當高，故可提高循環特性。

(第4二次電池)

第4二次電池之負極22之容量係包含極性反應物質之鋰之吸留及釋放之容量成分與熔解之容量成分，且利用其和表示負極22之容量之二次電池。此二次電極除了負極活性

物質層 22B 之構成有異外，其他具有與第 1 二次電池同樣之構成及作用，可利用同樣方式製造。因此，參照圖 1 及圖 2，在對應之構成元件附以同一符號而省略同一部分之說明。

負極活性物質層 22B 例如作為負極活性物質，含有可吸留及釋放鋰之負極材料中之 1 種或 2 種以上，必要時也可含有黏接劑。作為此種負極材料，例如，可列舉在第 1 二次電池所說明之碳材料，或含有鋰與可形成合金之其他金屬元素或其他半金屬元素作為構成元素之材料。其中，使用碳材料時，可獲得優異之循環特性，故相當理想。

此可吸留及釋放鋰之負極材料之量係將此負極材料之充電容量調節於小於正極 21 之充電容量。因此，在此二次電池中，在充電過程中，在開路電壓（即電池電壓）低於過充電電壓之時點，開始將鋰金屬析出至負極 22。

又，所謂過充電電壓，係指電池處於過充電狀態時之開路電壓，例如，係指高於日本蓄電池工業會（電池工業會）所定之指針之一之「鋰二次電池安全性評價基準指導方針」（SBA G1101）所載及定義之「完全充電」後之開路電壓之電壓。又，換言之，係指高於利用求各電壓之標稱容量之際所用之充電方法、標準充電方法、或推薦充電方法充電後之開路電壓之電壓。例如，開路電壓為 4.2 V 時成為完全充電之情形，在開路電壓 0 V 以上 4.2 V 以下之範圍內之一部份，將鋰金屬析出至可吸留及釋放鋰之負極材料之表面。因此，在此二次電池中，可吸留及釋放鋰之負極

材料與鋰金屬之雙方具有作為負極活性物質之機能，可吸留及釋放鋰之負極材料成為析出鋰金屬之際之基材。

此二次電池在負極22使用可吸留及釋放鋰之負極材料之點上與以往之鋰離子二次電池相同，且在使鋰金屬析出至負極22之點上與以往之鋰金屬二次電池相同，但可藉由使鋰金屬析出至可吸留及釋放鋰之負極材料而獲得高能量密度，並可提高循環特性及急速充電特性。

在此二次電池中，施行充電時，由正極21釋放鋰離子，介著電解液而首先將負極22所含之鋰析出至可吸留及釋放鋰之負極材料。再繼續充電時，在開路電壓低於過充電電壓之狀態下，開始將鋰金屬析出至可吸留及釋放鋰之負極材料之表面。接著，施行放電時，首先，由負極22熔解釋出鋰金屬成為鋰離子，介著電解液將其吸留於正極21。再繼續放電時，由可吸留及釋放負極22中之鋰之負極材料釋放鋰離子，介著電解液將其吸留於正極21。如此，在此二次電池中，由於在負極22中重複施行鋰離子之析出與熔解，故負極22之活性非常高，但在本實施型態中，由於電解液之化學的穩定性相當高，故可提高循環特性。

(第5二次電池)

圖3係表示第5二次電池之構成之圖。此二次電池係所謂層壓膜型之二次電池，將安裝正極導線31及負極導線32之捲繞電極體30收容於薄膜狀之外裝構件40之內部。

正極導線31及負極導線32係分別由外裝構件40之內部向外部例如被導出於同一方向。正極導線31及負極導線32例

如係分別利用鋁、銅、鎳或不銹鋼等金屬材料所構成，分別被形成薄板狀或網目狀。

外裝構件40例如係依序貼合尼龍膜、鋁箔及聚乙烯膜之矩形之鋁層壓膜所構成。外裝構件40例如係配設成使聚乙烯膜側與電極捲繞體30相向，利用熔附或接著劑使各外緣部相互密接。在外裝構件40與正極導線31及負極導線32之間，插入防止外氣侵入用之密接膜41。密接膜41係利用對正極導線31及負極導線32具有密接性之材料，例如聚乙烯、聚丙烯、變性聚乙烯或變性聚丙烯等之聚烯烴樹脂所構成。

又，外裝構件40也可取代上述層壓膜，利用具有其他構造之層壓膜、聚丙烯等高分子膜或金屬膜所構成。

圖4係表示沿著圖3所示之電極捲繞體30之I-I線之剖面構造。電極捲繞體30係介著分離器35及電解質層36疊層正極33與負極34並捲繞所構成，最外周部被保護帶37所保護。

正極33具有在正極集電體33A之單面或兩面設置正極活性物質層33B之構造，負極34具有在負極集電體34A之單面或兩面設置負極活性物質層34B之構造，並配置成使負極活性物質層34B與正極集電體33B相向。正極集電體33A、正極活性物質層33B、負極集電體34A、負極活性物質層34B及分離器35之構成分別與上述第1至第3二次電池之正極集電體21A、正極活性物質層21B、負極集電體22A、負極活性物質層22B及分離器23相同。

電解質層36係本實施型態之電解液、與保持此電解液之

作為保持體之高分子化合物，成為所謂凝膠狀。凝膠狀之電解質可獲得高離子傳導率，並可防止電池之漏液，故相當理想。作為高分子材料，例如可列舉聚環氧乙烷或含聚環氧乙烷之交聯體等之醚系高分子化合物、聚甲基丙烯酸酯等之酯系高分子化合物或丙烯酸酯系高分子化合物、或聚偏二氟乙烯或偏二氟乙烯與六氟丙烯之共聚物等之偏二氟乙烯之聚合物。可混合使用此等中之1種或2種以上。尤其，從氧化還原穩定性之觀點言之，最好使用偏二氟乙烯之聚合物等氟系高分子化合物。

此二次電池例如可利用如下方式製造。

首先，分別在正極33及負極34分別塗敷含電解液、高分子化合物及混合溶劑之前驅溶液，使混合溶劑揮發而形成電解質層36。其後，利用焊接將正極導線31安裝於正極集電體33A，並利用焊接將負極導線32安裝於負極集電體34A。接著，介著分離器35疊層形成電解質層36之正極33與負極34而成疊層體後，將此疊層體向其長度方向捲繞而在最外周部接著保護帶37而形成電極捲繞體30。最後，例如在外裝構件40間夾入電極捲繞體30，利用熱熔附等使外裝構件40之外緣部彼此密接而封入。其時，將密接膜41插入正極導線31及負極導線32與外裝構件40間，藉此，完成圖3及圖4所示之二次電池。

又，也可利用如下方式製造。首先，如上所述製作正極33與負極34，在正極33與負極34安裝正極導線31及負極導線32後，介著分離器35疊層而捲繞正極33與負極34，將保

護帶37接著於最外周部而形成電極捲繞體30之前驅物之捲繞體。接著，將此捲繞體夾在外裝構件40，將一邊以外之外周緣部熱熔附成袋狀後，準備含電解液、高分子化合物之原料之單體、聚合引發劑及依照需要之聚合抑制劑等其他材料之電解質用組成物，將其注入外裝構件40之內部。

注入電解質用組成物後，在真空器體環境下，熱熔附而密封外裝構件40之開口部。接著，加熱使單體聚合成為高分子化合物，藉以形成凝膠狀之電解質層36。藉此，完成圖3及圖4所示之二次電池。

此二次電池之作用與上述第1至第4二次電池相同。如此，依據本實施型態，由於電解液包含4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮，且電解液之氟離子含量設在14質量ppm以上1290質量ppm以下之範圍內，故在第2至第5二次電池中，也與第1二次電池同樣地，可提高電解液之化學的穩定性，並可提高循環特性等之電池特性。

[實施例]

茲進一步詳細說明有關本發明之具體的實施例。

(實施例1-1~1-6)

製作圖1所示之圓筒型之二次電池。

首先，混合碳酸鋰0.5 mol與碳酸鈷1 mol，在空氣環境下將此混合物以890℃煅燒5小時而合成正極活性物質之鋰鈷複合氧化物(Li_xCoO_2)後，將此研磨成平均粒徑10 μm 之粉末。又，對所得之鋰鈷複合氧化物施行X線繞射測定之結果，與JCPDS檔所登錄之鋰鈷複合氧化物(Li_xCoO_2)之波

譜頗為一致。

接著，混合此鋰鈷複合氧化物粉末95質量份與碳酸鋰粉末5質量份，將此混合物91質量份、導電劑之石墨(龍莎製KS-15)6質量份、與黏接劑之聚偏二氟乙烯3質量份混合而調製正極合劑後，使其分散於溶劑之N-甲基-2-吡咯烷酮等之溶劑而製作正極合劑漿液。接著，將正極合劑漿液塗敷於厚20 μm 之鋁箔構成之正極集電體21A之兩面使其乾燥後，壓縮成型而形成正極活性物質層21B，藉以製作帶狀之正極21。

另一方面，混合銅粉末10 g與錫粉末90 g，將此混合物置入石英燒舟中，在含氫氣環境中，加熱至1000 $^{\circ}\text{C}$ ，放冷至室溫。將藉此獲得之塊，在含氫氣環境中以球磨機將其粉碎而得銅-錫合金粉末(10Cu-90Sn)。又，標示於化學記號前之數字為質量比。接著，使用此銅-錫合金粉末作為負極活性物質，將銅-錫合金粉末80質量份、導電劑及負極活性物質之石墨(龍莎製KS-15)11質量份及乙炔黑1質量份、與黏接劑之聚偏二氟乙烯8質量份混合而調製負極合劑後，使其分散於溶劑之N-甲基-2-吡咯烷酮等之溶劑而製作負極合劑漿液。接著，將其塗敷於厚10 μm 之銅箔構成之負極集電體22A之兩面使其乾燥後，壓縮成型而形成負極活性物質層22B，藉以製作帶狀之負極22。

將如上所製作之正極21及負極22，介著厚25 μm 之微多孔性聚乙烯膜(東燃化學製；E25MMS)構成之分離器23依照負極22、分離器23、正極21及分離器23之順序疊層後，

多數捲繞，製作外徑18 mm之捲繞電極體20。又，捲繞電極體20係以未圖示之黏著帶加以固定。

將此捲繞電極體20收容於施以鍍鎳之鐵製之電池罐11。而，在捲繞電極體20之上下兩面配設絕緣版12、13，將鋁製之正極導線25由正極集電體21A導出而焊接於電池蓋14。另一方面，將鎳製之負極導線26由負極集電體22A導出而焊接於電池罐11。

其次，混合4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮(FEC)40質量%、碳酸二甲酯(DMC)45質量%、質電解質鹽之 LiPF_6 15質量%而調製電解液。此際，精製4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮，使4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮所含之氟離子含量在實施例1-1~1-6中如表1所示變化。又，由於氟離子係由解離4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮所含之氟化氫而產生，故可由中和滴定法求出質子之含量，以求出氟離子之含量。

接著，將此電解液注入電池罐11中。其後，介著表面塗敷瀝青之墊圈17而鉚定電池罐11，藉以固定安全閥機構15、熱感電阻元件16及電池蓋14，並保持氣密性，製作直徑18 mm、高65 mm之圓筒型之二次電池。

又，作為對實施例1-1~1-6之比較例1-1~1-4，除如表1所示藉精製改變4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮所含之氟離子含量外，其他利用與實施例1-1~1-6同樣方式製作二次電池。又，作為比較例1-5，除了使用碳酸乙烯酯以取代4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮(FEC)以外，其他利用與實施例1-1~1-6相同方式製作二次電池。

就所製作之實施例 1-1~1~6 及比較例 1-1~1~5 之二次電池，利用如下方式評估循環特性。又，在施行充放電 2 循環後，將各二次電池解體，以分析電解液中之氟離子含量。氟離子含量也如上所述以中和滴定法分析求出。該等之結果表示於表 1 及圖 5、6。

(低負荷循環特性)

在 25℃ 之環境中，施行以電流值 1000 mA、上限電壓 4.2 V 之定電流定電壓充電後，施行電流值 1000 mA 之定電流放電至終止電壓 2.5 V 之充放電循環 100 次，求出第 1 次循環之放電容量為 100 之情形之第 100 次循環之容量維持率(%)。

(高負荷循環特性)

除了將定電流定電壓充電及定電流放電之電流值設定為 3000 mA 以外，其他利用與低負荷循環特性同樣方式施行充放電，求出第 1 次循環之放電容量為 100 之情形之第 100 次循環之容量維持率(%)。

[表 1]

	負極活性物質	正極活性物質	FEC (質量 %)	FEC中之F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	電解液中 之F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	容量維持率(%)	
						低負荷	高負荷
實施例 1-1	10Cu-90Sn	LiCoO ₂	40	3200	1290	35	30
實施例 1-2				1400	570	37	35
實施例 1-3				500	210	42	41
實施例 1-4				100	50	46	45
實施例 1-5				50	30	47	42
實施例 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	1	—

如表 1 及圖 5、6 所示，在低負荷循環之情形，氟離子含量少時，容量維持率顯示有提高之傾向，但在高負荷循環之情形，氟離子含量少時，顯示有提高後會再降低之傾向。又，在不使用 4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮之比較例 1-5 中，只能獲得極低之容量維持率。

即，可知：電解液中使用 4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮，且將電解液中之氟離子含量控制在 14 質量 ppm 以上 1290 質量 ppm 以下，甚至於控制在 14 質量 ppm 以上 570 質量 ppm 以下之範圍內時，可提高循環特性。又，獲悉 4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮所含之氟離子之量在 10 質量 ppm 以上 3200 質量 ppm 以下，甚至於 10 質量 ppm 以上 1400 質量 ppm 以下時，可提高循環特性。

另外，獲悉：將電解液中之氟離子含量控制在30質量ppm以上，甚至於控制在50質量ppm以上時，或將4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮所含之氟離子之量控制在50質量ppm以上，甚至於控制在100質量ppm以上時，可獲得優異之循環特性，並可簡化4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮之精製步驟。

(實施例2-1~2-6)

除了作為負極活性物質，使用CoSnC含有材料粉末取代銅-錫合金粉末以外，其他利用與實施例1-1~1-6同樣方式製作二次電池。此際，CoSnC含有材料粉末係利用如下方式製作：首先，準備鈷粉末、錫粉末與碳粉末作為原料，將鈷粉末與錫粉末合金化而製作鈷-錫合金粉末後，在此合金粉末中加入碳粉末而乾式混合。接著，將此混合物與直徑9 mm鋼珠約400 g同時安置於伊藤製作所之遊星球磨機之反應容器中。接著，將反應容器中置換成氫氣環境，重複施行每分250轉之轉速之10分鐘之運轉、與10分鐘之休息至運轉時間合計30小時為止，利用機理化學反應而合成CoSnC含有材料。其後，將反應容器冷卻至室溫而取出CoSnC含有材料粉末，通過280篩號之篩除去粗粉。

就所得之CoSnC含有材料進行組成之分析。利用碳・硫分析裝置測定測定碳之含量，利用ICP(Inductively Coupled Plasma：電感耦合電漿)發光分析測定碳及錫之含量。其結果，鈷之含量為33.0質量%、錫之含量為56.1質量%、碳之含量為9.9質量%。又，就所得之CoSnC含有材料進行X線繞射之結果，在繞射角 $2\theta=20^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 之間，觀察

到具有繞射角 2θ 為 1.0° 以上之寬的半幅寬度之繞射峰值。再對所得之 CoSnC 含有材料進行 XPS 測定之結果，如圖 7 所示，可獲得峰值 P1。分析峰值 P1 時，獲得表面汙染碳之峰值 P2、與在低於峰值 P2 之能量側之 CoSnC 含有材料中之 C1s 之峰值 P3。此峰值 P3 可在低於 284.5 eV 之區域獲得。即，可以確認 CoSnC 含有材料中之碳已結合於其他之元素。

又，使 4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮所含之氟離子含量與實施例 1-1~1-6 同樣地，在實施例 2-1~2-6 中如表 2 所示變化。

又，作為對實施例 2-1~2-6 之比較例 2-1、2-2，除了使 4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮所含之氟離子含量如表 2 所示變化外，其他利用與實施例 2-1~2-6 同樣方式製作二次電池。

對所製作之實施例 2-1~2-6 及比較例 2-1、2-2 之二次電池，與實施例 1-1~1-6 同樣地評估循環特性，並調查電解液之氟離子含量。該等之結果表示於表 2 及圖 8、9。又，在表 2 及圖 8、9 中，顯示求低負荷循環特性之際之第 1 循環之放電容量作為初次放電容量。

[表 2]

	負極活性物質				正極 活性 物質	FEC (質量 %)	FEC中之 F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	電解液 中之F ⁻ 濃度(質 量ppm)	容量維持率(%)		初次 放電 容量 (mA h)
	組成 (質量%)			Co Sn+Co (質量%)					低負 荷	高負 荷	
	Co	Sn	C								
實 施 例 2-1	33	56.1	9.9	37	LiCoO ₂	40	3200	1290	93	91	2850
實 施 例 2-2							1400	570	94	92	2850
實 施 例 2-3							500	210	95	94	2850
實 施 例 2-4							100	50	97	96	2850
實 施 例 2-5							50	30	95	92	2850
實 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

如表 2 及圖 7、8 所示，循環特性無論在低負荷中或在高負荷中，皆在氟離子含量少時，呈現提高後下降之傾向。又，初次放電容量在氟離子含量少時，呈現提高後保持於一定之傾向。

即，可知：在使用 CoSnC 含有材料作為負極活性物質之情形時，電解液中使用 4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮，且將電解液中之氟離子含量控制在 14 質量 ppm 以上 1290 質量 ppm 以下，甚至於控制在 14 質量 ppm 以上 570 質量 ppm 以下時，可提高循環特性。又，獲悉電解液之氟離子之含量在 30 質量 ppm 以上，甚至於 50 質量 ppm 以上時，可獲得優異之循環特性，並可簡化 4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮之精製步驟。

另外，比較表 1 與表 2 時，可以知悉：作為負極活性物

質，使用 CoSnC 含有材料之實施例 2-1~2-6 可獲得比使用銅錫合金之實施例 1-1~1-6 更高之容量維持率。即，可知使用 CoSnC 含有材料時，可獲得優異之循環特性。

(實施例 3-1~3-10)

除了改變負極活性物質之組成外，其他利用與實施例 2-2 同樣方式製作 CoSnC 含有材料或 CoSn 合金。此際，在實施例 3-1~3-5 中，將碳之含量設定為 9.9 質量%，且改變對錫與鈷之合計之鈷之比率（以下稱 $\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$ 比）。在實施例 3-6 中，將 $\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$ 比設定為 37 質量%，不添加碳。在實施例 3-7~3-10 中，將 $\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$ 比設定為 37 質量%，並改變碳之含量。

對所得之 CoSnC 含有材料或 CoSn 合金，與實施例 2-2 同樣地進行組成之分析。其結果如表 3、4 所示。又，就所得之 CoSnC 含有材料進行 X 線繞射之結果，在繞射角 $2\theta=20^\circ\sim 50^\circ$ 之間，觀察到具有繞射角 2θ 為 1.0° 以上之寬的半幅寬度之繞射峰值。再對所得之 CoSnC 含有材料進行 XPS 測定之結果，與實施例 2-2 同樣地，可在低於 284.5 eV 之區域獲得 CoSnC 含有材料中之 C1s 之峰值 P3。即，可以確認 CoSnC 含有材料中之碳已結合於其他之元素。

接著，利用所得之 CoSnC 含有材料或 CoSn 合金，與實施例 2-2 同樣地製作二次電池。對所製作之實施例 3-1~3-10 之二次電池，也與實施例 2-2 同樣地評估循環特性及初次放電容量，並調查電解液之氟離子含量，其結果如表 3、4 所示：

[表 3]

	負極活性物質				正極 活性 物質	FEC (質 量 %)	FEC中之 F ⁻ 濃度 (質 量 ppm)	電解液 中之F ⁻ 濃 度(質 量 ppm)	容量維 持率(低 負荷) (%)	初次 放電 容量 (mA h)
	組成 (質 量 %)			$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}}$ (質 量 %)						
	Co	Sn	C							
實施例 3-1	66.8	22.3	9.9	75	LiCoO ₂	40	1400	570	95	1660
實施例 3-2	62.4	26.7		70					96	2250
實施例 3-3	53.5	35.6		60					95	2350
實施例 2-2	33	56.1		37					94	2850
實施例 3-4	26.7	62.4		30					92	2940
實施例 3-5	17.8	71.3		20					50	3100

[表 4]

	負極活性物質			正極 活性 物質	FEC (質量 %)	FEC中之 F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	電解液 中之F ⁻ 濃 度(質量 ppm)	容量 維持率 (低負荷) (%)	初次 放電 容量 (mAh)	
	組成 (質量%)									$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}}$ (質量%)
	Co	Sn	C							
實施例 3-6	36.6	62.4	0	37	LiCoO ₂	40	1400	570	35	2030
實施例 2-2	33	56.1	9.9						94	2850
實施例 3-7	31.1	53	14.9						97	3060
實施例 3-8	29.3	49.9	19.8						94	3270
實施例 3-9	25.6	43.7	29.7						90	2990
實施例 3-10	22	37.4	39.6						40	2170

如表 3 所示，Co/(Sn+Co) 比增加時，顯示有容量維持率提高，初次放電容量降低之傾向。又，如表 4 所示，碳含量增加時，顯示容量有維持率及初次放電容量皆提高，在達到極大值後降低之傾向。即，可知：使用碳含量為 9.9 質量%以上 29.7 質量%以下，且 Co/(Sn+Co) 比為 30 質量%以上 70 質量%以下之 CoSnC 含有材料時，可獲得高能量密度，並獲得優異之循環特性。

(實施例 4-1、4-2)

除了改變 CoSnC 含有材料之組成外，其他利用與實施例 2-1~2-6 同樣方式製作二次電池。此際，在實施例 4-1 中，除了準備鈷粉末、錫粉末、碳粉末與矽粉末作為原料，將鈷粉末與錫粉末合金化而製作鈷-錫合金粉末後，在此合金粉末中加入碳粉末及矽粉末而加以混合以外，其他利用與實施例 2-1~2-6 同樣方式製作 CoSnC 含有材料。在實施例 4-2 中，除了準備鈷粉末、錫粉末、碳粉末與鈦粉末作為原料，將鈷粉末、錫粉末與鈦粉末合金化而製作鈷・錫・鈦合金粉末後，在此合金粉末中加入碳粉末而加以混合以外，其他利用與實施例 2-1~2-6 同樣方式製作 CoSnC 含有材料。

對所得之 CoSnC 含有材料，與實施例 2-1~2-6 同樣地進行組成之分析。其結果如表 5、6 所示。又，就所得之 CoSnC 含有材料進行 X 線繞射之結果，在繞射角 $2\theta=20^\circ\sim50^\circ$ 之間，觀察到具有繞射角 2θ 為 1.0° 以上之寬的半幅寬度之繞射峰值。再對此 CoSnC 含有材料進行 XPS 測定之結果，與實施例 2-1~2-6 同樣地，可在低於 284.5 eV 之區域獲得 CoSnC 含有材料中之 C1s 之峰值 P3。即，可以確認 CoSnC 含有材料中之碳已結合於其他之元素。

又，對所製作之實施例 4-1、4-2 之二次電池，也與實施例 2-1~2-6 同樣地評估循環特性及初次放電容量，並調查電解液之氟離子含量，其結果與實施例 3-8 同時顯示於表 5、6：

[表 5]

	負極活性物質					正極 活性 物質	FEC (質 量 %)	FEC中之 F ⁻ 濃度 (質 量 ppm)	電 解 液 中之 F ⁻ 濃 度 (質 量 ppm)	容 量 維 持率(低 負荷) (%)	初 次 放 電 容 量 (mA h)
	組 成 (質 量 %)				Co Sn+Co (質 量 %)						
	Co	Sn	C	Si							
實 施 例 4-1	27.8	47.4	19.8	4	37	LiCoO ₂	40	1400	570	90	3400
實 施 例 3-8	29.3	49.9	19.8	-						94	3270

[表 6]

	負極活性物質					正極 活性 物質	FEC (質 量 %)	FEC中之 F ⁻ 濃度 (質 量 ppm)	電 解 液 中之 F ⁻ 濃 度 (質 量 ppm)	容 量 維 持率(低 負荷) (%)	初 次 放 電 容 量 (mA h)
	組 成 (質 量 %)				Co Sn+Co (質 量 %)						
	Co	Sn	C	Ti							
實 施 例 4-2	26.3	48.9	19.8	4	35	LiCoO ₂	40	1400	570	96	3350
實 施 例 3-8	29.3	49.9	19.8	-	37					94	3270

如表 5、6 所示，可知：含有矽時，容量維持率雖會降低，但可提高初次放電容量，含有鈦時，可提高容量維持率。即，可知：依照需要而含有矽或鈦等其他構成元素時，可進一步提高容量或循環特性。

(實施例 5-1~5-6)

除了作為負極活性物質，使用鈷-鎳-鈦-矽合金粉末(16Co-2In-2Ti-80Si)取代銅-錫合金粉末以外，其他利用與實施例 1-1~1-6 同樣方式製作二次電池。標示於化學記號前之數字為質量比。此際，鈷-鎳-鈦-矽合金粉末係混合矽粉末 80 g、鈷粉末 16 g、鎳粉末 2 g 及鈦粉末 2 g 而放入石英燒舟中，在含氫氣環境中，加熱至 1000℃ 後，放冷至室

溫，經粉碎而獲得。

又，使電解液所使用之4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮所含之氟離子含量與實施例1-1~1-6同樣地在實施例5-1~5-6中如表7所示變化。

又，作為對實施例5-1~5-6之比較例5-1、5-2，除了使4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮所含之氟離子含量如表7所示變化外，其他利用與實施例5-1~5-6同樣地製作二次電池。

對所製作之實施例5-1~5-6及比較例5-1、5-2之二次電池，也與實施例1-1~1-6同樣地評估循環特性，並調查電解液之氟離子含量。該等之結果表示於表7及圖10、11。

[表7]

	負極活性物質	正極活性物質	FEC (質量%)	FEC中之F ⁻ 濃度 (質量ppm)	電解液中之F ⁻ 濃度 (質量ppm)	容量維持率(%)	
						低負荷	高負荷
實施例5-1	16Co-2In-2Ti-80Si	LiCoO ₂	40	3200	1290	34	30
實施例5-2				1400	570	47	46
實施例5-3				500	210	50	49
實施例5-4				100	50	52	51
實施例5-5				50	30	54	49
實施例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

如表7及圖10、11所示，在低負荷循環之情形，氟離子含量少時，容量維持率顯示有提高之傾向，但在高負荷循環之情形，氟離子含量少時，顯示有提高後會再降低之傾向。

即，作為負極活性物質，在使用含有矽作為構成元素之負極材料之情形，也可知：電解液中使用4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮，且將電解液中之氟離子含量控制在14質量ppm以上1290質量ppm以下，甚至於控制在14質量ppm以上570質量ppm以下時，可提高循環特性。又，獲悉：將電解液中之氟離子含量控制在30質量ppm以上，甚至於控制在50質量ppm以上時，可獲得優異之循環特性，並可簡化4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮之精製步驟。

(實施例6)

除了作為負極活性物質，使用石墨(龍莎製KS-44)取代銅-錫合金粉末外，其他利用與實施例1-1~1-6同樣方式製作二次電池。又，電解液中使用之4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮所含之氟離子含量為1400質量ppm。又，作為對實施例6之比較例6，除了4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮所含之氟離子含量為3000質量ppm以外，其他利用與實施例6相同方式製作二次電池。

就所製作之實施例6及比較例6之二次電池，也與實施例1-1~1-6同樣地評估循環特性，並調查電解液之氟離子含量。該等之結果表示於表8。

[表 8]

	負極活性物質	正極活性物質	FEC (質量 %)	FEC中之F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	電解液中之F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	容量維持率 (低負荷) (%)
實施例 6	石 墨	LiCoO ₂	40	1400	570	65
比較例 6	石 墨	LiCoO ₂	40	30000	12010	8

如表 8 所示，與實施例 1-1~1-6 同樣地，減少氟離子含量較可提高容量維持率。即，可知作為負極活性物質，使用碳材料之情形，也可藉控制氟離子含量提高循環特性。

(實施例 7-1、7-2、8-1、8-2)

除了作為正極活性物質，使用鋰鎳鈷複合氧化物 (LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂) 或鋰鎳錳鈷複合氧化物 (LiNi_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}O₂) 取代鋰鈷複合氧化物外，利用與實施例 1-2 或實施例 2-2 同樣方式製作二次電池。此際，在實施例 7-1 中，在正極活性物質使用 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂，在負極活性物質使用 10Cu-90Sn 合金。在實施例 7-2 中，在正極活性物質使用 LiNi_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}O₂，在負極活性物質使用 10Cu-90Sn 合金。在實施例 8-1 中，在正極活性物質使用 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂，在負極活性物質使用 CoSnC 含有材料粉末 (Co33 質量 %、Sn56.1 質量 %、C9.9 質量 %)。在實施例 8-2 中，在正極活性物質使用 LiNi_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}O₂，在負極活性物質使用 CoSnC 含有材料粉末 (Co33 質量 %、Sn56.1 質量 %、C9.9 質量 %)。

對所製作之實施例 7-1、7-2、8-1、8-2 之二次電池，也

與實施例 1-2、2-2 同樣地評估循環特性，並調查電解液之氟離子含量。該等之結果與實施例 1-2、2-2 同時表示於表 9、10。

[表 9]

	負極活性物質	正極活性物質	FEC (質量 %)	FEC 中之 F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	電解液中之 F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	容量維持率 (低負荷) (%)
實施例 7-1	10Cu-90Sn	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	40	1400	570	45
實施例 7-2		LiNi _{0.4} Mn _{0.3} Co _{0.3} O ₂				40
實施例 1-2		LiCoO ₂				37

[表 10]

	負極活性物質之組成 (質量 %)			正極活性物質	FEC (質量 %)	FEC 中之 F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	電解液中之 F ⁻ 濃度 (質量 ppm)	容量維持率 (低負荷) (%)
	Co	Sn	C					
實施例 8-1	33	56.1	9.9	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	40	1400	570	96
實施例 8-2				LiNi _{0.4} Mn _{0.3} Co _{0.3} O ₂				97
實施例 2-2				LiCoO ₂				94

如表 9、10 所示，可知：作為正極活性物質，使用鋰與鎳之複合氧化物之實施例 7-1、7-2、8-1、8-2 比使用不含鎳之複合氧化物之實施例 2-1、2-2 更能提高容量維持率。即，可知使用含鋰與鎳之複合氧化物時，更能提高循環特性。

(實施例 9-1~9-4)

除了作為負極活性物質，使用 CoSnC 含有材料粉末，並改變電解液之組成外，其他利用與實施例 2-2 同樣方式製

作二次電池。此際，電解液係利用在混合4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮40質量%、碳酸甲酯45質量%、與電解質鹽之 LiPF_6 15質量%之混合物中添加乙腈之方式加以調整。電解液中之乙腈含量在實施例9-1為0.1質量%、在實施例9-2為0.5質量%、在實施例9-3為2質量%、在實施例9-4為3質量%。又，在4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮所含之氟離子含量皆為1400質量ppm。

對所製作之實施例2-2、實施例9-1~9-4之二次電池，利用如下方式評估有關高溫循環特性及高溫保存特性。又，利用與實施例2-2同樣方式分析電解液中之氟離子含量。該等之結果顯示於表11。

(高溫循環特性)

在45℃之環境中，施行以電流值1000 mA、上限電壓4.2V之定電流定電壓充電後，施行電流值1000 mA之定電流放電至終止電壓2.5 V之充放電循環100次，求出第1次循環之放電容量為100之情形之第100次循環之容量維持率(%)。

(高溫保存特性)

在23℃之環境中，施行以電流值1000 mA、上限電壓4.2V之定電流定電壓充電後，施行電流值1000 mA之定電流放電至終止電壓2.5 V為止，以求出保存前之放電容量。接著，在60℃之恆溫槽保存1個月後，再以相同於保存前之放電容量之條件施行充放電，以求出保存後之放電容量，求出保存前之放電容量為100之情形之保存後之容

量維持率(%)。

[表 11]

	負極活性物質之組成(質量%)			電解液		高溫循環特性(%)	高溫保存特性(%)
	Co	Sn	C	F ⁻ (質量 ppm)	乙腈 (質量 %)		
實施例 2-2	33	56.1	9.9	570	0	83	90
實施例 9-1					0.1	87	95
實施例 9-2					0.5	89	95
實施例 9-3					2	89	94
實施例 9-4					3	87	92

如表 11 所示，可知：依據添加乙腈之實施例 9-1~9-4，比實施例 2-2 更能提高高溫循環特性及高溫保存特性。又，增加乙腈之含量時，高溫循環特性及高溫保存特性提高後，顯現有降低之傾向。即，電解液含有乙腈時，可提高高溫循環特性及高溫保存特性，其含量較好為 0.1 質量%以上 3 質量%以下，更好為 0.1 質量%以上 2 質量%以下。

以上，列舉本發明之實施型態及實施例說明本發明，但本發明並不僅限定於實施型態及實施例，可施行種種之變形。例如，在上述實施型態及實施例中，說明有關使用電解液作為電解質之情形，且更在上述實施型態中，說明有關使用使電解液保持於高分子化合物之凝膠狀電解質之情形，但也可使用其他電解質。作為其他電解質，例如，可列舉混合離子傳導性陶瓷、離子傳導性玻璃或離子結晶性等離子傳導性無機化合物與電解液之混合物、或混合其他

無機化合物與電解液之混合物、或此等無機化合物與凝膠狀電解質之混合物。

又，在上述實施型態及實施例中，說明有關使用鋰作為電極反應物質之電池，但本發明也可適用於使用鈉(Na)或鉀(K)等其他鹼金屬、或鎂或鈣(Ca)等鹼土金屬、或鋁等其他輕金屬之情形。此際，在負極，同樣可使用上述實施型態所說明之負極活性物質，例如，含有錫或矽作為構成元素之材料或碳材料等。

另外，在上述實施型態及實施例中，雖具體地舉例說明圓筒型或層壓膜型之二次電池，但本發明也同樣可適用於具有硬幣型、鈕扣型、或角型等其他形狀之二次電池、或具有疊層構造等其他構造之二次電池。又，本發明不限定於二次電池，也可適用於一次電池等其他電池。

【圖式簡單說明】

圖1係表示使用本發明之一實施型態之電解液之第1二次電池之構成之剖面圖。

圖2係表示圖1所示之二次電池之捲繞電極體之局部放大剖面圖。

圖3係表示使用本發明之一實施型態之電解液之第5二次電池之構成之分解立體圖。

圖4係表示沿著圖3所示之捲繞電極體之I-I線之構成之剖面圖。

圖5係表示電解液之氟離子含量與容量維持率之關係之特性圖。

圖6係表示在4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮之氟離子含量與容量維持率之關係之特性圖。

圖7係表示利用有關實施例所製作之CoSnC含有材料之X線光電子分光法所得之峰值之一例之圖。

圖8係表示電解液之氟離子含量與容量維持率及初次放電容量之關係之特性圖。

圖9係表示在4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮之氟離子含量與容量維持率及初次放電容量之關係之特性圖。

圖10係表示電解液之氟離子含量與容量維持率之關係之特性圖。

圖11係表示在4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮之氟離子含量與容量維持率之關係之特性圖。

【主要元件符號說明】

11	電池罐
12, 13	絕緣板
14	電池蓋
15	安全閥機構
15A	碟形板
16	熱感電阻元件
17	墊圈
20, 30	捲繞電極體
21, 33	正極
21A, 33A	正極集電體
21B, 33B	正極活性物質層

22, 34	負 極
22A, 34A	負 極 集 電 體
22B, 34B	負 極 活 性 物 質 層
23, 35	分 離 器
24	中 心 銷
25, 31	正 極 導 線
26, 32	負 極 導 線
36	電 解 質 層
37	保 護 帶
40	外 裝 構 件
41	密 接 膜

五、中文發明摘要：

本發明之課題在於提供可提高循環特性等電池特性之電池。在分離器23含浸電解液。在電解液中含有4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮，電解液中之氟離子含量以10質量ppm以上3200質量ppm以下為宜。藉此提高電解液之化學的穩定性，提高循環特性。在負極22中，使用含有Sn或Si作為構成元素之負極活性物質之情形相當有效。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種電解液，其特徵在於含有4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮；
氟離子含量係在14質量ppm以上1290質量ppm以下之範圍內者。
2. 如請求項1之電解液，其中在前述4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮中作為雜質含有之氟離子含量係在10質量ppm以上3200質量ppm以下之範圍內者。
3. 如請求項1之電解液，其中進一步包含腈者。
4. 一種電池，其特徵在於其除正極及負極外同時包含電解液者；
前述電解液係含有4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮；
前述電解液之氟離子含量係在14質量ppm以上1290質量ppm以下之範圍內者。
5. 如請求項4之電池，其中在前述4-氟-1,3-二噁茂烷-2-酮中作為雜質含有之氟離子含量係在10質量ppm以上3200質量ppm以下之範圍內者。
6. 如請求項4之電池，其中前述電解液係進一步包含腈者。
7. 如請求項4之電池，其中前述負極係含有作為構成元素而包含錫(Sn)及矽(Si)中之至少一方之負極材料者。
8. 如請求項7之電池，其中前述負極材料係作為構成元素而進一步含有由鎳(Ni)、銅(Cu)、鐵(Fe)、鈷(Co)、錳(Mn)、鋅(Zn)、銦(In)、銀(Ag)、鈦(Ti)、鍺(Ge)、鉍(Bi)、銻(Sb)及鉻(Cr)組成之群中之至少1種者。

9. 如請求項7之電池，其中作為前述負極材料，含有錫、鈷(Co)、與碳(C)作為構成元素，且含有碳含量為9.9質量%以上29.7質量%以下，且對錫與鈷之合計之鈷之比率為30質量%以上70質量%以下之CoSnC含有材料者。
10. 如請求項9之電池，其中前述CoSnC含有材料係可藉X線光電子分光法在低於284.5eV之區域中獲得前述碳之1s峰值者。
11. 如請求項4之電池，其中前述正極係含有包含鋰(Li)與鎳(Ni)之複合氧化物者。

十一、圖式：

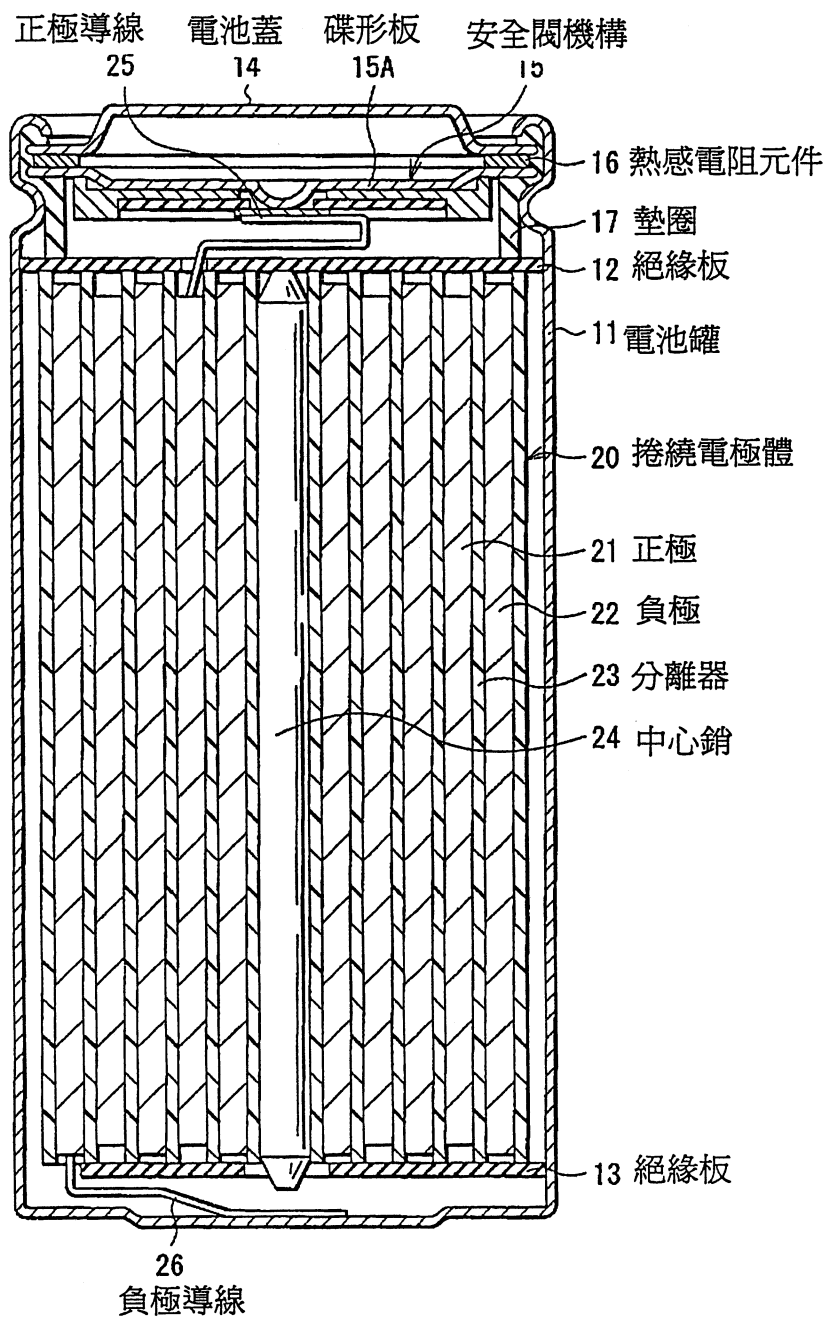


圖 1

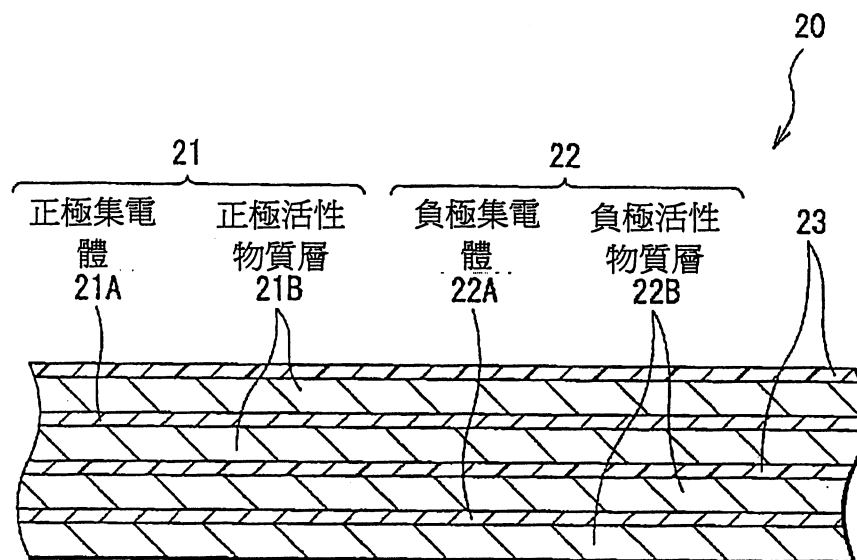


圖 2

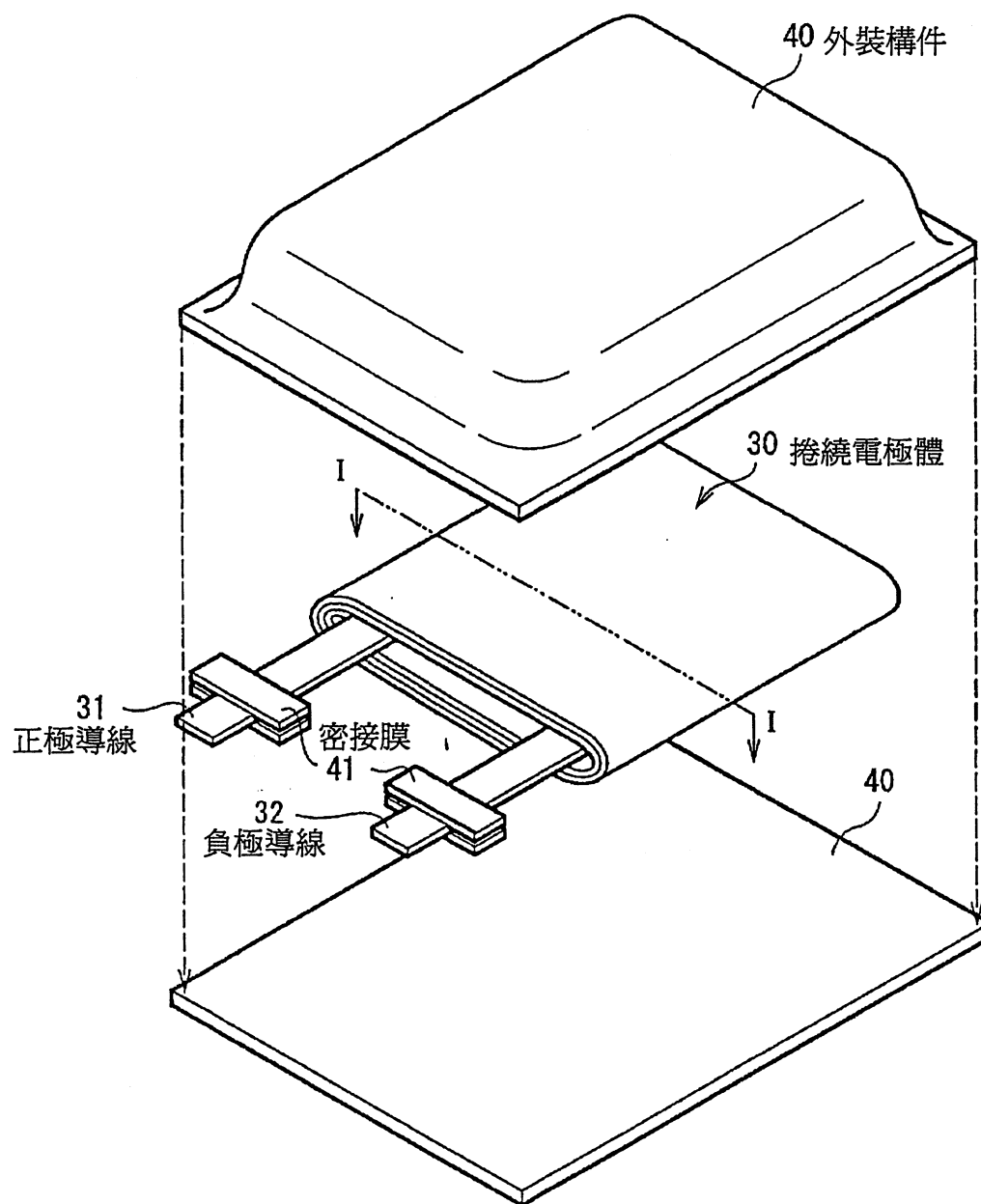


圖 3

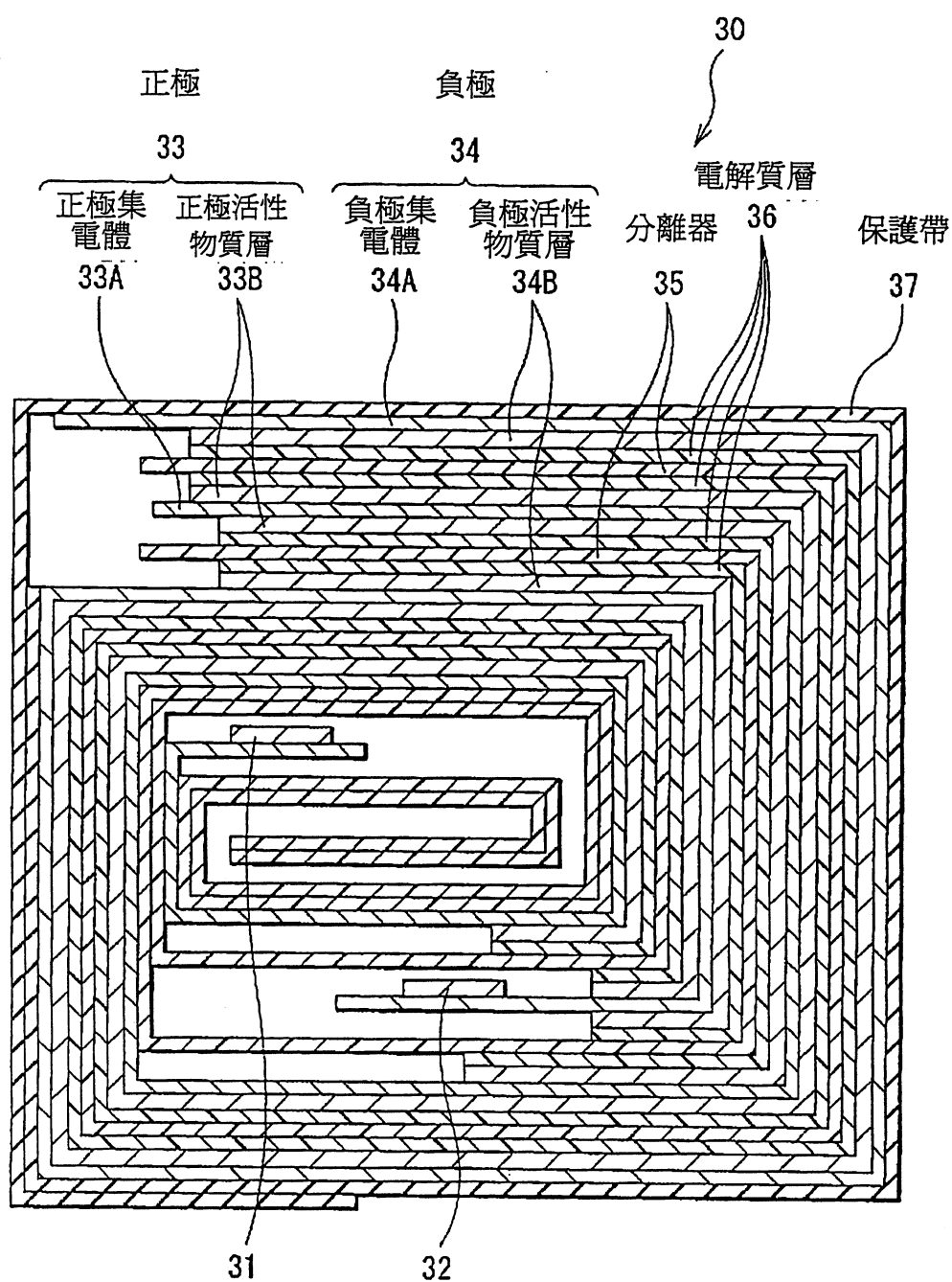


圖 4

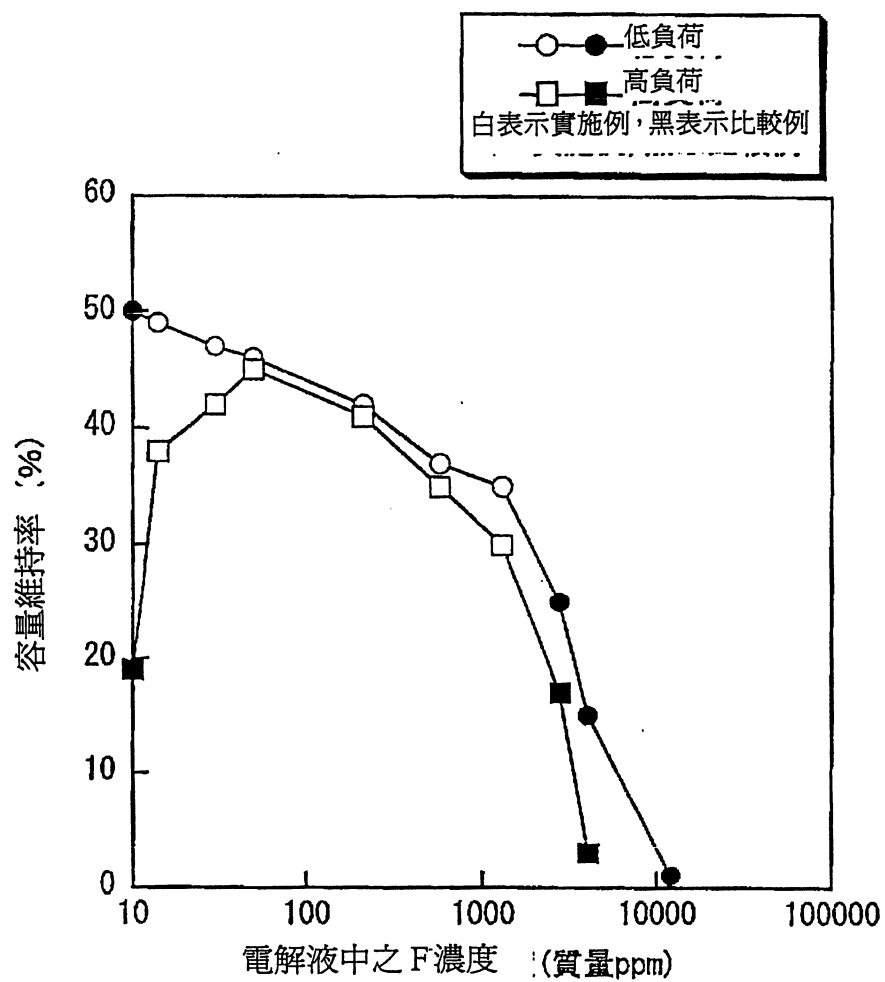


圖 5

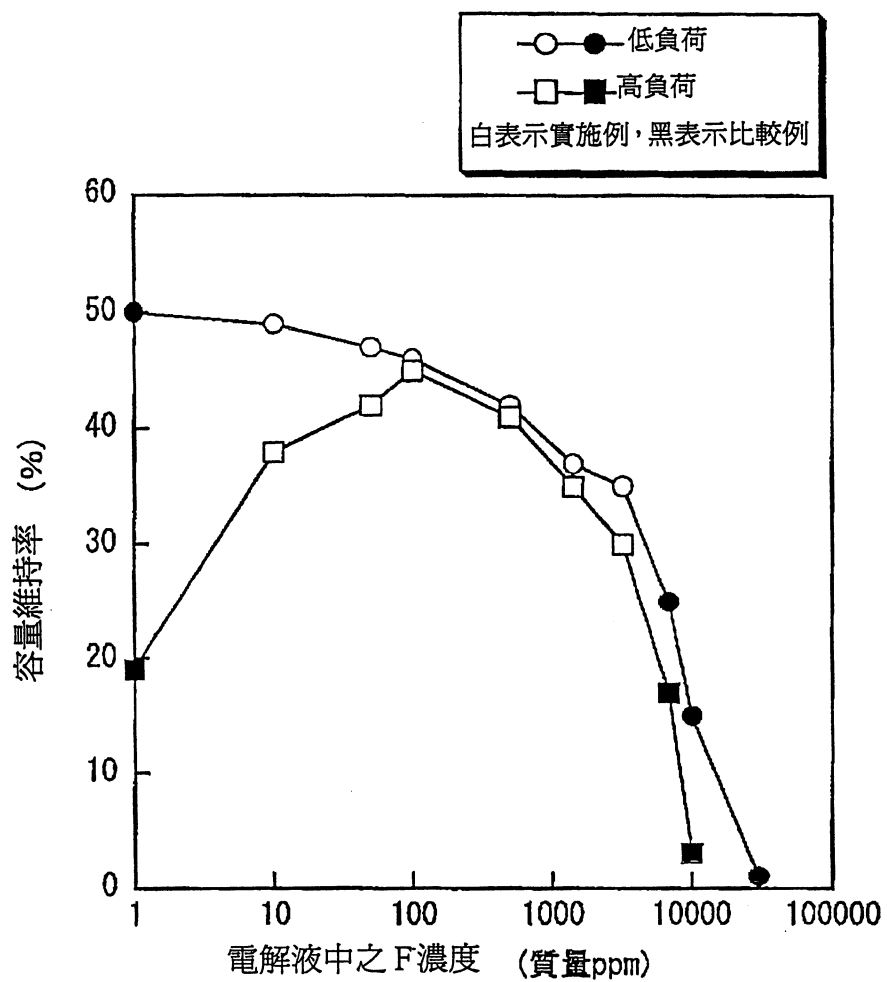


圖 6

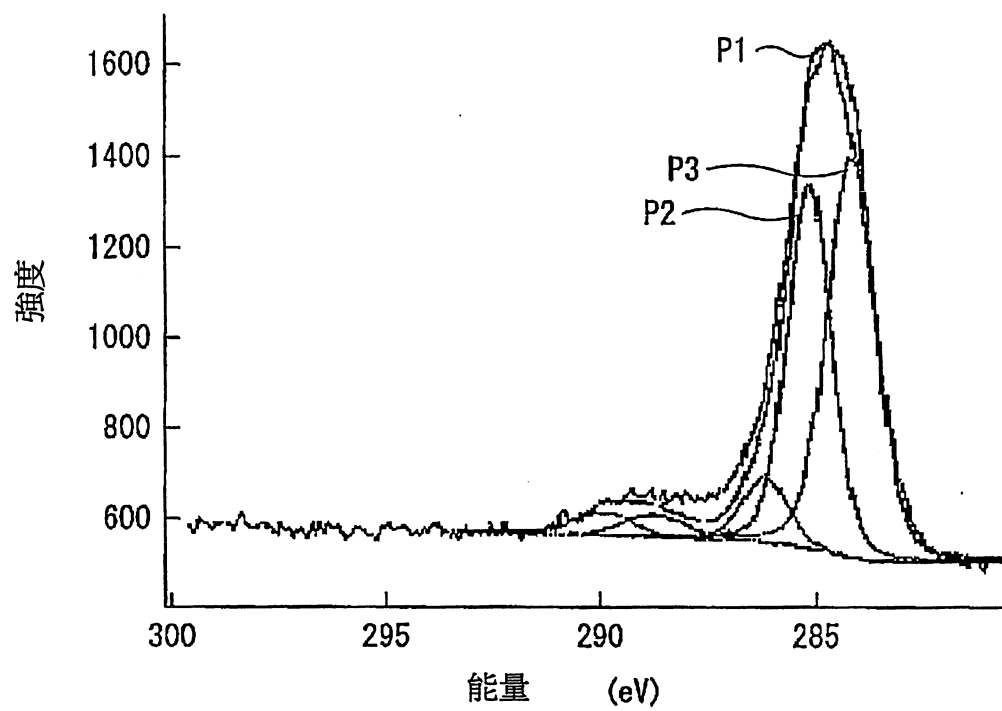


圖 7

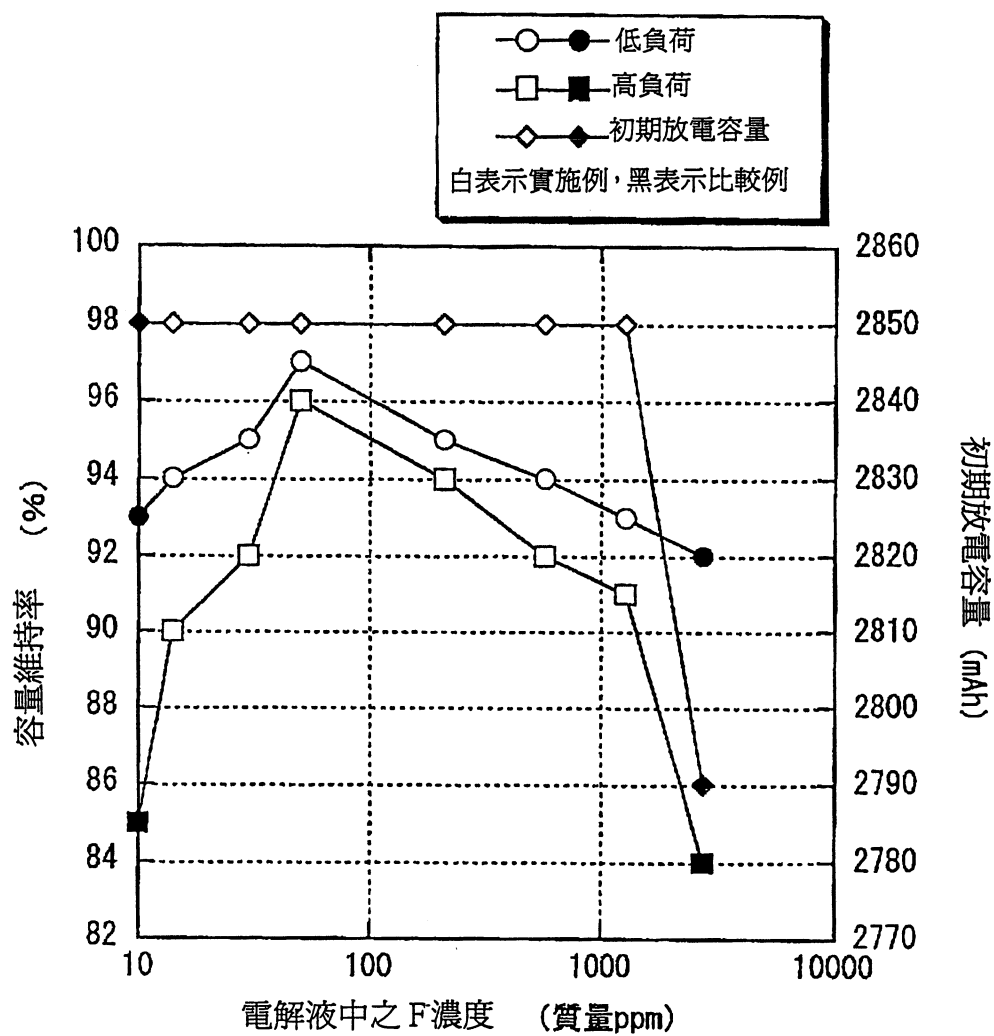


圖 8

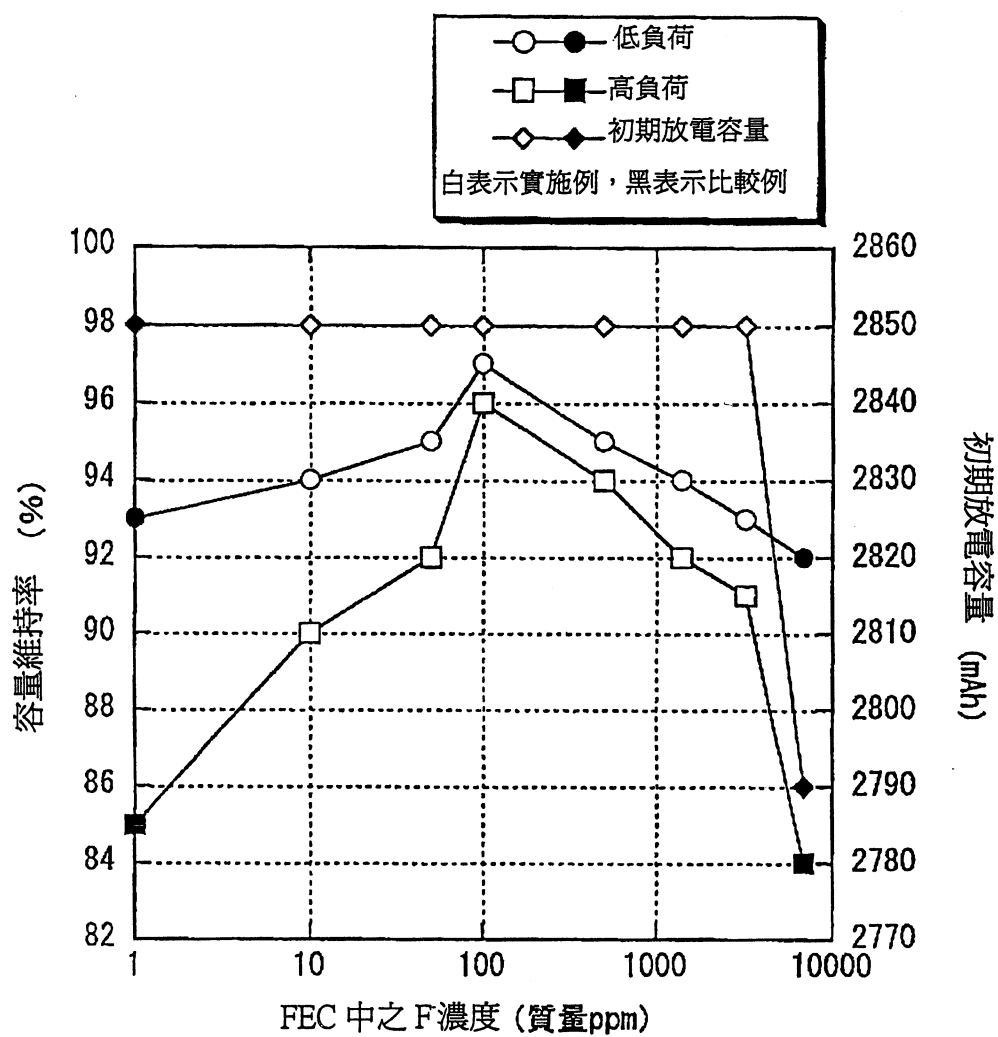


圖 9

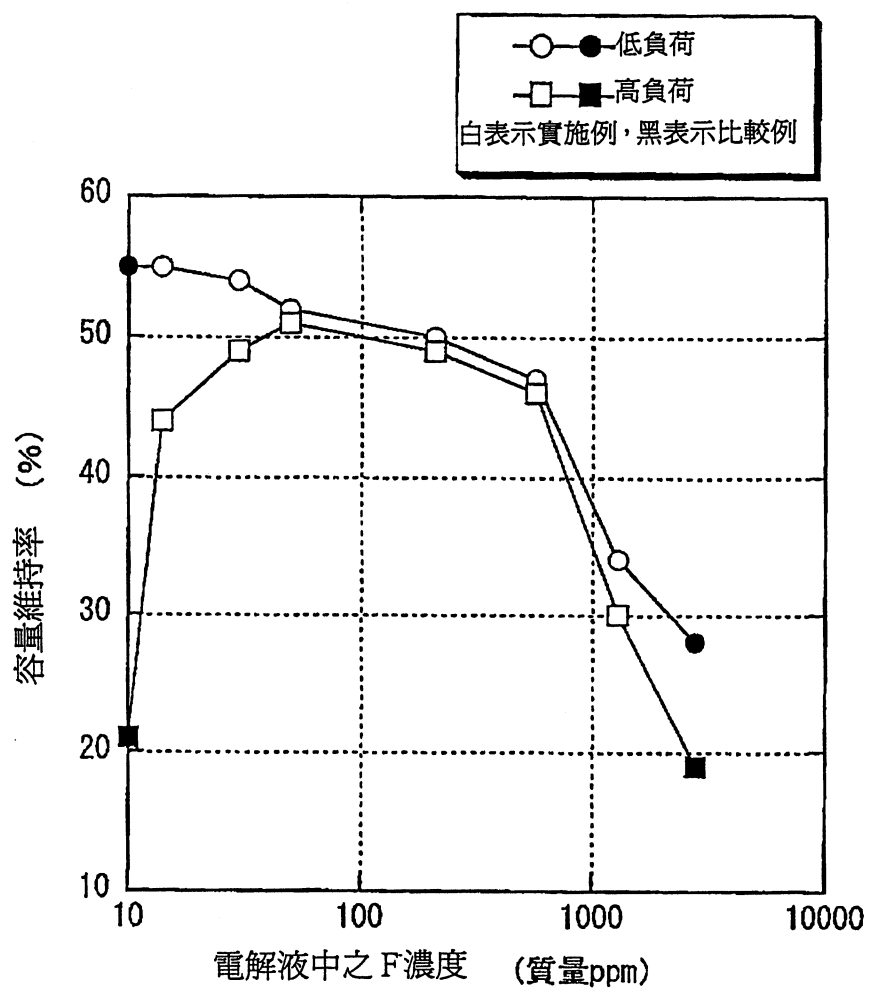


圖 10

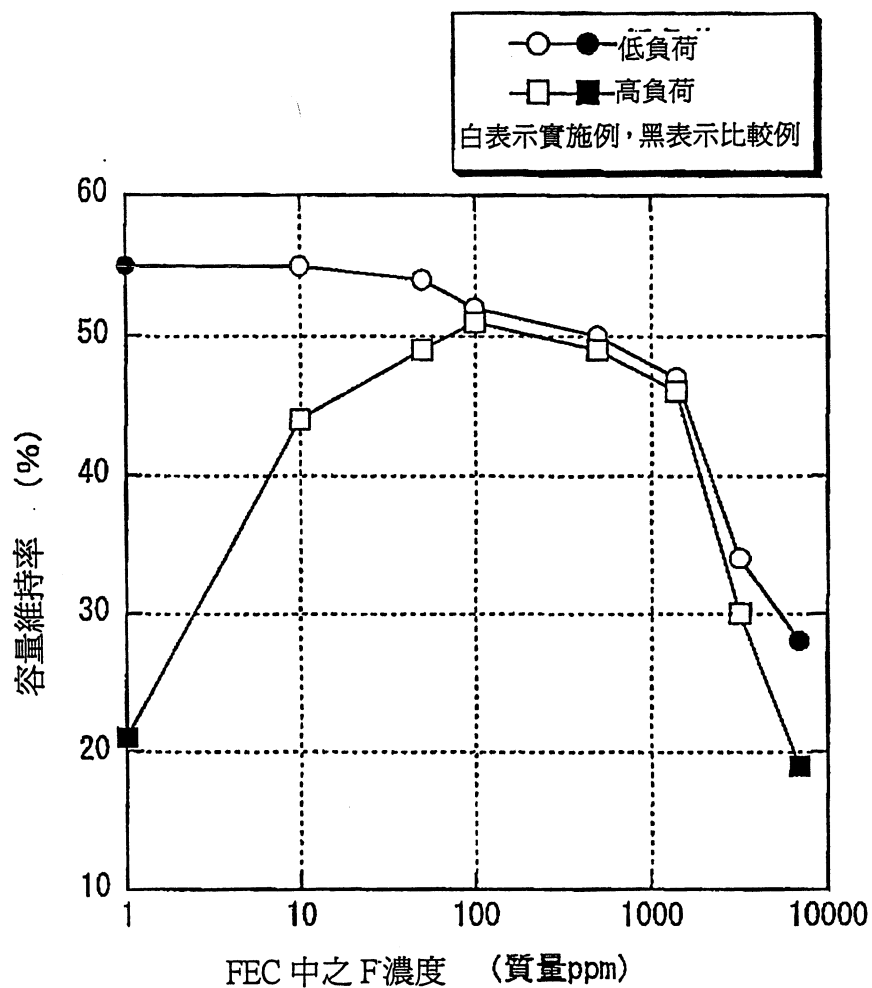


圖 11

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

11	電池罐
12, 13	絕緣板
14	電池蓋
15	安全閥機構
15A	碟形板
16	熱感電阻元件
17	墊圈
20	捲繞電極體
21	正極
22	負極
23	分離器
24	中心銷
25	正極導線
26	負極導線

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)