

(43) 国際公開日
2006 年 3 月 30 日 (30.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/033358 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/40 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01) H01M 6/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017397

(22) 国際出願日: 2005 年 9 月 21 日 (21.09.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-274796 2004 年 9 月 22 日 (22.09.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 窪田 忠彦 (KUBOTA, Tadahiko) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品

川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 山口 裕之 (YAMAGUCHI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 井原 将之 (IHARA, Masayuki) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

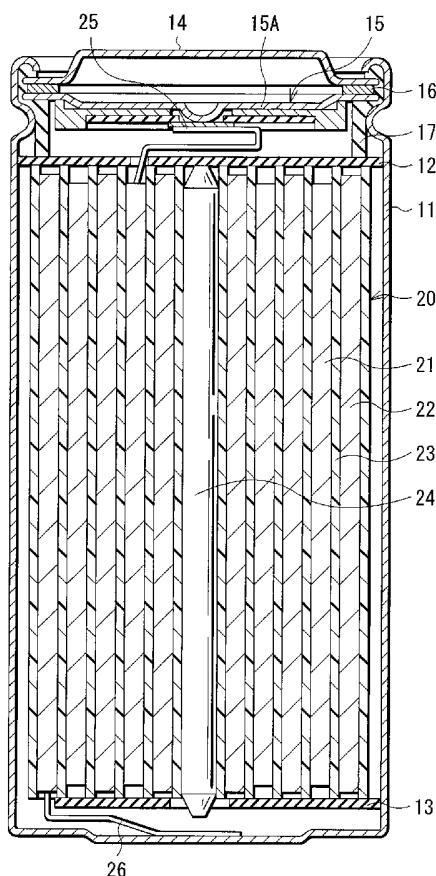
(74) 代理人: 藤島 洋一郎, 外 (FUJISHIMA, Youichiro et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿 1 丁目 9 番 5 号 大台ビル 2 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION AND BATTERY

(54) 発明の名称: 電解液および電池



(57) Abstract: Disclosed are an electrolyte solution which enables to improve high-temperature characteristics, and a battery. A separator (23) is impregnated with an electrolyte solution, and the electrolyte solution contains a solvent including 4,5-difluoro-1,3-dioxolane-2-one. The amount of 4,5-difluoro-1,3-dioxolane-2-one contained therein is preferably within the range from 5% by mass to 50% by mass. When it is used in combination with 4-fluoro-1,3-dioxolane-2-one, the amount of 4,5-difluoro-1,3-dioxolane-2-one contained therein is preferably within the range from 5 ppm by volume to 2000 ppm by volume.

(57) 要約: 高温特性を向上させることができる電解液および電池を提供する。セパレータ (23) には電解液が含浸されている。電解液は、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含む溶媒を含有している。4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの含有量は5質量%~50質量%の範囲内、または4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンと混合して用いる場合には、5体積ppm~2000体積ppmの範囲内が好ましい。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

電解液および電池

技術分野

[0001] 本発明は、電池およびそれに用いる電解液に関する。

背景技術

[0002] 近年、ノート型携帯用コンピュータ、携帯電話あるいはカメラ一体型VTR(ビデオテープレコーダ)などの携帯用電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。それに伴い、これらの携帯用電子機器の電源として、軽量で高エネルギー密度を得ることができる二次電池の開発が進められている。高エネルギー密度を得ることができる二次電池としては、例えばリチウム二次電池が知られている。

[0003] このリチウム二次電池では、負極が充電状態において強還元剤となるので、電解液が負極において分解しやすく、それにより放電容量が低下してしまう。そこで、従来よりサイクル特性などの電池特性を向上させるために、電解液の組成について種々の検討がなされている。例えば、その一つに4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを用いることがある(例えば、特許文献1参照。)。

特許文献1:特開平7-240232号公報

発明の開示

[0004] しかしながら、携帯型電子機器の利用が多くなるに従い、最近では、輸送時あるいは使用時などに高温状況下に置かれることが多くなり、それによる電池特性の低下が問題となってきた。よって、サイクル特性のみならず、高温特性も向上させることができる電解液の開発が望まれていた。

[0005] 本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高温特性を向上させることができる電解液および電池を提供することにある。

[0006] 本発明による電解液は、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含む溶媒を含有するものである。

[0007] 本発明による電池は、正極および負極と共に電解液を備えたものであって、電解液は、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含む溶媒を含有するもので

ある。

- [0008] 本発明の電解液によれば、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含むようにしたので、高温においても分解反応などを抑制することができる。よって、例えば電池に用いた場合、高温保存特性および高温使用特性を向上させることができ、高温状況下に放置しても、また高温状況下で使用しても、優れた特性を得ることができる。

図面の簡単な説明

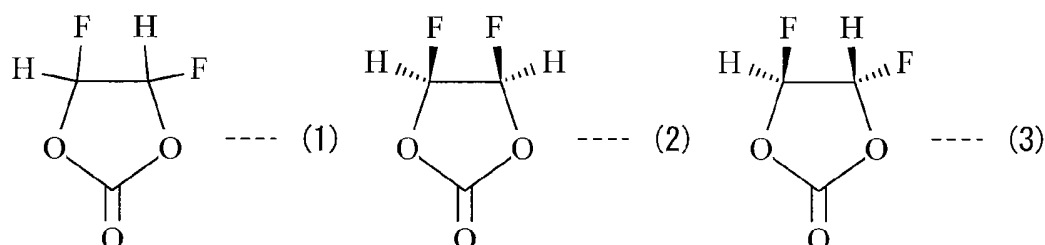
- [0009] [図1]本発明の一実施の形態に係る電解液を用いた第1の二次電池の構成を表す断面図である。
- [図2]図1に示した二次電池における巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。
- [図3]本発明の一実施の形態に係る電解液を用いた第4の二次電池の構成を表す分解斜視図である。
- [図4]図3に示した巻回電極体のI-I線に沿った構成を表す断面図である。
- [図5]本発明の実施例において作製した二次電池の構成を表す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。
- [0011] 本発明の一実施の形態に係る電解液は、例えば、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。
- [0012] 溶媒は、化1(1)に示した4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含んでいる。4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含むことにより、電解液の分解反応を抑制することができ、特に高温における安定性を向上させることができるからである。4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンは、化1(2)に示したシス異性体、すなわちシス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンでも、化1(3)に示したトランス異性体、すなわちトランス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンでもよく、その両方を含んでもよい。特に、溶媒における4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの含有量が少ない場合には、シス異性体とトランス異性体との両方を含む方が好ましい。高温における安定性をより向上

させることができるからである。

[0013] [化1]

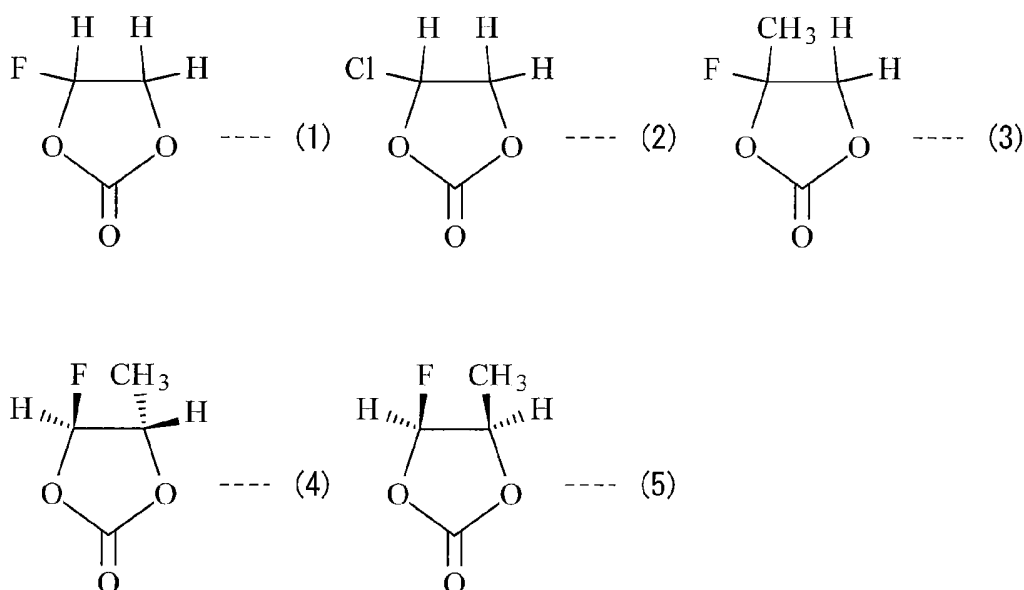


[0014] 溶媒は、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンに加えて、更に他の1種または2種以上の溶媒を混合して含むことが好ましい。イオン伝導性などをより向上させることができるからである。

[0015] 他の溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキソール-2-オン、4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、テトラメチルスルホラン、ジアルキルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、N-メチルピロリドン、N-メチルオキサゾリジノン、酢酸エステル、トリメチル酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル、あるいはハロゲン原子を有する炭酸エステル誘導体などの非水溶媒が挙げられる。

[0016] 中でも、ハロゲン原子を有する他の環式炭酸エステル誘導体を混合して用いることが好ましい。溶媒の分解反応を抑制する効果が高いからである。ハロゲン原子を有する他の環式炭酸エステル誘導体としては、例えば、化2(1)に示した4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、化2(2)に示した4-クロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、化2(3)に示した4-フルオロ-4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、化2(4)に示したトランス-4-フルオロ-5-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、あるいは化2(5)に示したシス-4-フルオロ-5-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンが挙げられ、特に、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンが好ましい。より高い効果を得ることができるからである。

[0017] [化2]



[0018] また、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、あるいは炭酸メチルエチルなどの粘度が1mPa・s以下である低粘度溶媒を混合して用いることが好ましい。より高いイオン伝導性を得ることができるからである。

[0019] 溶媒における4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの含有量は、5質量%以上50質量%以下の範囲内であることが好ましい。この範囲内においてより高い効果を得ることができるからである。

[0020] また、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンと4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンとを混合して用いる場合には、溶媒における4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの含有量を5体積ppm以上2000体積ppm以下の範囲内としてもよい。微量でも飛躍的に特性を向上させることができるからである。この場合、溶媒における4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの含有量を5体積ppm以上500体積ppm以下の範囲内とするようにすればより好ましい。この範囲内でより高い効果を得ることができるからである。

[0021] 電解質塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、六フッ化ヒ酸リチウム(LiAsF₆)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、ビス[トリフルオロメタンスルホニル]イミ

ドリチウム($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$)、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルリチウム($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$)、トリスペンタフルオロエチルトリフルオロリン酸リチウム($\text{LiP}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3$)、トリフルオロメチルトリフルオロホウ酸リチウム($\text{LiB}(\text{CF}_3)_3\text{F}_3$)、ペンタフルオロエチルトリフルオロホウ酸リチウム($\text{LiB}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3$)、ビス(オキサレート)ホウ酸リチウム、ジフルオロ(オキサレート)ホウ酸リチウム、ビス[ペンタフルオロエタンスルホニル]イミドリチウム($(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$)、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホンイミドリチウム、トリフルオロメチルペンタフルオロプロピルイミドリチウム、あるいはトリフルオロメチルノナフルオロブチルイミドリチウムなどのリチウム塩が挙げられる。電解質塩は、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0022] この電解液は、例えば、次のようにして二次電池に用いられる。

[0023] (第1の二次電池)

図1は、本実施の形態に係る電解液を用いた第1の二次電池の断面構成を表すものである。この二次電池は、負極の容量が、電極反応物質であるリチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池である。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。電池缶11は、例えばニッケル(Ni)のめっきがされた鉄(Fe)により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板12, 13がそれぞれ配置されている。

[0024] 電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)16とが、ガスケット17を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板15Aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子16は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電

流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものである。ガスケット17は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

[0025] 巻回電極体20の中心には例えばセンターピン24が挿入されている。巻回電極体20の正極21にはアルミニウム(Al)などよりなる正極リード25が接続されており、負極22にはニッケルなどよりなる負極リード26が接続されている。正極リード25は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電氣的に接続されており、負極リード26は電池缶11に溶接され電氣的に接続されている。

[0026] 図2は図1に示した巻回電極体20の一部を拡大して表すものである。正極21は、例えば、対向する一対の面を有する正極集電体21Aの両面または片面に正極活物質層21Bが設けられた構造を有している。正極集電体21Aは、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

[0027] 正極活物質層21Bは、例えば、正極活物質としてリチウムを吸蔵および放出可能な正極材料のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電材およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および放出可能な正極材料としては、例えば、一般式 Li_xMIO_2 で表されるリチウム含有金属複合酸化物が好ましい。リチウム含有金属複合酸化物は、高電圧を発生可能であると共に、高いエネルギー密度を得ることができるからである。なお、MIは1種類以上の遷移金属であり、例えばコバルト(Co)およびニッケルのうちの少なくとも一方が好ましい。xは電池の充放電状態によって異なり、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲内の値である。このようなリチウム含有金属複合酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 あるいは LiNiO_2 などが挙げられる。

[0028] 負極22は、例えば、対向する一対の面を有する負極集電体22Aの両面または片面に負極活物質層22Bが設けられた構造を有している。負極集電体22Aは、リチウムと金属間化合物を形成しない金属元素の少なくとも1種を含む金属材料により構成されていることが好ましい。リチウムと金属間化合物を形成すると、充放電に伴い膨張および収縮し、構造破壊が起こって、集電性が低下する他、負極活物質層22Bを支える能力が小さくなり負極活物質層22Bが負極集電体22Aから脱落し易いからである。なお、本明細書において金属材料には、金属元素の単体だけでなく、2種以上の

金属元素あるいは1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを含む合金も含める。リチウムと金属間化合物を形成しない金属元素としては、例えば、銅(Cu)、ニッケル、チタン(Ti)、鉄あるいはクロム(Cr)が挙げられる。

[0029] 負極活物質層22Bは、例えば、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んでいる。リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、スズ(Sn)またはケイ素(Si)を構成元素として含む材料が挙げられる。スズおよびケイ素はリチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、エネルギー密度を高くすることができるからである。具体的には、スズの単体、合金、あるいは化合物、またはケイ素の単体、合金、あるいは化合物、またはこれらの1種あるいは2種以上の相を少なくとも一部に有する材料が挙げられる。

[0030] スズの合金としては、例えば、スズ以外の第2の構成元素として、ケイ素、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン(Mn)、亜鉛(Zn)、インジウム(In)、銀(Ag)、チタン、ゲルマニウム(Ge)、ビスマス(Bi)、アンチモン(Sb)およびクロムからなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第2の構成元素として、スズ、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロムからなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。

[0031] スズの化合物あるいはケイ素の化合物としては、例えば、酸素(O)あるいは炭素(C)を含むものが挙げられ、スズまたはケイ素に加えて、上述した第2の構成元素を含んでいてもよい。このような負極材料としては、例えば、スズとコバルトと炭素とを含むCoSnC含有材料が挙げられる。

[0032] リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、また例えば、リチウムと合金を形成可能な他の金属元素または他の半金属元素を構成元素として含む材料を用いることもできる。このような金属元素あるいは半金属元素としては、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、アルミニウム、ガリウム(Ga)、インジウム、ゲルマニウム、鉛(Pb)、ビスマス、カドミウム(Cd)、銀、亜鉛、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)、パラジウム(Pd)あるいは白金(Pt)が挙げられる。

- [0033] この負極活物質層22Bは、気相法、液相法、溶射法あるいは焼成法により形成されたものでも、塗布により形成されたものでもよい。焼成法というのは、例えば、粒子状の負極活物質を結着剤などと混合して溶剤に分散させ、塗布したのち、結着剤などの融点よりも高い温度で熱処理する方法である。このうち気相法、液相法、溶射法あるいは焼成法による場合には、負極活物質層22Bと負極集電体22Aとが界面の少なくとも一部において合金化していることが好ましい。具体的には、界面において負極集電体22Aの構成元素が負極活物質層22Bに、または負極活物質の構成元素が負極集電体22Aに、またはそれらが互いに拡散していることが好ましい。充放電に伴う負極活物質層22Bの膨張・収縮による破壊を抑制することができると共に、負極活物質層22Bと負極集電体22Aとの間の電子伝導性を向上させることができるからである。
- [0034] また、塗布による場合には、負極活物質に加えて、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤および導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。焼成法による場合も同様である。
- [0035] なお、負極活物質としては、黒鉛、難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化性炭素などの炭素材料を用いてもよく、また、これらの炭素材料と、上述した負極材料とを共に用いるようにしてもよい。炭素材料は、リチウムの吸蔵および放出に伴う結晶構造の変化が非常に少なく、例えば上述した負極材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができ、更に導電剤としても機能するので好ましい。
- [0036] セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどよりなる合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多硬質膜により構成されており、これらの2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。
- [0037] セパレータ23には、本実施の形態に係る電解液が含浸されている。
- [0038] この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。
- [0039] まず、例えば、正極集電体21Aに正極活物質層21Bを形成し正極21を作製する。

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

[0040] また、例えば、負極集電体22Aに負極活物質層22Bを形成し負極22を作製する。負極活物質層22Bは、例えば、気相法、液相法、焼成法、または塗布のいずれにより形成してもよく、それらの2以上を組み合わせてもよい。気相法、液相法または焼成法により形成する場合には、形成時に負極活物質層22Bと負極集電体22Aとが界面の少なくとも一部において合金化することがあるが、更に、真空雰囲気下または非酸化性雰囲気下で熱処理を行い、合金化するようにしてもよい。

[0041] なお、気相法としては、例えば、物理堆積法あるいは化学堆積法を用いることができ、具体的には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱CVD (Chemical Vapor Deposition ; 化学気相成長) 法あるいはプラズマCVD法等が利用可能である。液相法としては電解鍍金あるいは無電解鍍金等の公知の手法が利用可能である。溶射法としては、プラズマ溶射法、高速ガスフレーム溶射法あるいはアーク溶射法などのいずれを用いてもよい。焼成法に関しても公知の手法が利用可能であり、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法あるいはホットプレス焼成法が利用可能である。塗布の場合には、正極21と同様にして形成することができる。

[0042] 次いで、正極集電体21Aに正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22Aに負極リード26を溶接などにより取り付け。続いて、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12, 13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解液を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガスケット17を介してかしめることにより固定する。これにより、図1に示した二次電池が完成する。

- [0043] この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極21からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極22に吸蔵される。一方、放電を行うと、例えば、負極22からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極21に吸蔵される。その際、電解液には4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンが含まれているので、電解液の分解反応が抑制され、特に高温における特性が向上する。また、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出可能な金属元素の単体、合金あるいは化合物、またはリチウムを吸蔵および放出可能な半金属元素の単体、合金あるいは化合物を用いる場合には、負極22の活性が高くなっているが、この電解液を用いることにより、分解反応が効果的に抑制される。
- [0044] このように本実施の形態によれば、電解液が4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含むようにしたので、常温のみならず高温においても電解液の分解反応などを抑制することができる。よって、例えば電池に用いた場合、サイクル特性を向上させることができると共に、高温保存特性および高温使用特性も向上させることができる。従って、高温状況下に放置しても、また高温状況下で使用しても、優れた特性を得ることができる。
- [0045] 特に、溶媒における4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの含有量を5質量%以上50質量%以下の範囲内とするようにすれば、より高い効果を得ることができる。
- [0046] また、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンに加えて、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを混合して用いる場合には、溶媒における4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの含有量を5質量%以上50質量%以下の範囲内とするようにしても、より高い効果を得ることができる。
- [0047] (第2の二次電池)
- 第2の二次電池は、負極22の容量が電極反応物質であるリチウムの析出および溶解による容量成分により表される、いわゆるリチウム金属二次電池である。この二次電池は、負極活物質層22Bをリチウム金属により構成したことを除き、他は第1の二次電池と同様の構成を有しており、同様にして製造することができる。したがって、図1および図2を参照し、対応する構成要素には同一の符号を付して同一の部分の説明

は省略する。

[0048] すなわち、この二次電池は、負極活物質としてリチウム金属を用いており、これにより高いエネルギー密度を得ることができるようになっている。負極活物質層22Bは、組み立て時から既に有するように構成してもよいが、組み立て時には存在せず、充電時に析出したリチウム金属により構成するようにしてもよい。また、負極活物質層22Bを集電体としても利用し、負極集電体22Aを削除するようにしてもよい。

[0049] この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極21からリチウムイオンが放出され、電解液を介して、負極集電体22Aの表面にリチウム金属となって析出する。放電を行うと、例えば、負極活物質層22Bからリチウム金属がリチウムイオンとなって溶出し、電解液を介して正極21に吸蔵される。このようにこの二次電池では、負極22においてリチウム金属の析出および溶解が繰り返されるので、負極22の活性が非常に高くなっているが、電解液に4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含んでいるので、常温のみならず高温においても電解液の分解反応が抑制される。

[0050] (第3の二次電池)

第3の二次電池は、負極の容量が電極反応物質であるリチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表されるものである。この二次電池は、負極活物質層22Bの構成が異なることを除き、他は第1の二次電池と同様の構成を有しており、同様にして製造することができる。したがって、図1および図2を参照し、対応する構成要素には同一の符号を付して同一の部分の説明は省略する。

[0051] 負極活物質層22Bは、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出可能な1種または2種以上の負極材料を含んでおり、必要に応じて結着剤を含んでいてもよい。このような負極材料としては、例えば、第1の二次電池でも説明した炭素材料や、または、リチウムを吸蔵および放出することが可能な金属元素の単体、合金および化合物、あるいはリチウムを吸蔵および放出することが可能な半金属元素の単体、合金および化合物が挙げられる。中でも、炭素材料を用いるようにすれば、優れたサイクル特性を得ることができるので好ましい。

[0052] このリチウムを吸蔵および放出可能な負極材料の量は、この負極材料による充電容

量が正極21の充電容量よりも小さくなるように調節されている。これにより、この二次電池では、充電の過程において、開回路電圧(すなわち電池電圧)が過充電電圧よりも低い時点で負極22にリチウム金属が析出し始めるようになっている。

[0053] なお、過充電電圧というのは、電池が過充電状態になった時の開回路電圧を指し、例えば、日本蓄電池工業会(電池工業会)の定めた指針の一つである「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン」(SBA G1101)に記載され定義される「完全充電」された電池の開回路電圧よりも高い電圧を指す。また換言すれば、各電池の公称容量を求める際に用いた充電方法、標準充電方法、もしくは推奨充電方法を用いて充電した後の開回路電圧よりも高い電圧を指す。例えば、開回路電圧が4.2Vの時に完全充電となる場合には、開回路電圧が0V以上4.2V以下の範囲内の一部においてリチウムを吸蔵および放出可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出している。従って、この二次電池では、リチウムを吸蔵および放出可能な負極材料とリチウム金属との両方が負極活物質として機能し、リチウムを吸蔵および放出可能な負極材料はリチウム金属が析出する際の基材となっている。

[0054] この二次電池は、負極22にリチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料を用いるという点では従来のリチウムイオン二次電池と同様であり、また、負極22にリチウム金属を析出させるという点では従来のリチウム金属二次電池と同様であるが、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料にリチウム金属を析出させるようにしたことにより、高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性を向上させることができるようになっている。

[0055] この二次電池では、充電を行うと、正極21からリチウムイオンが放出され、電解液を介して、まず、負極22に含まれるリチウムを吸蔵および放出可能な負極材料に吸蔵される。更に充電を続けると、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において、リチウムを吸蔵および放出可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出し始める。そののち、充電を終了するまで負極22にはリチウム金属が析出し続ける。次いで、放電を行うと、まず、負極22に析出したリチウム金属がイオンとなって溶出し、電解液を介して、正極21に吸蔵される。更に放電を続けると、負極22中のリチウムを吸蔵および放出可能な負極材料からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極21に吸蔵

される。このようにこの二次電池でも、負極22においてリチウム金属の析出および溶解が繰り返されるので、負極22の活性が非常に高くなっているが、電解液に4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含んでいるので、常温のみならず高温においても電解液の分解反応が抑制される。

[0056] (第4の二次電池)

図3は、第4の二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、いわゆるラミネートフィルム型といわれるものであり、正極リード31および負極リード32が取り付けられた巻回電極体30をフィルム状の外装部材40の内部に収容したものである。

[0057] 正極リード31および負極リード32は、それぞれ、外装部材40の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。正極リード31および負極リード32は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

[0058] 外装部材40は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材40は、例えば、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体30とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材40と正極リード31および負極リード32との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム41が挿入されている。密着フィルム41は、正極リード31および負極リード32に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

[0059] なお、外装部材40は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

[0060] 図4は、図3に示した巻回電極体30のI-I線に沿った断面構造を表すものである。巻回電極体30は、正極33と負極34とをセパレータ35および電解質層36を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ37により保護されている。

[0061] 正極33は、正極集電体33Aの片面あるいは両面に正極活物質層33Bが設けられ

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

[0062] 電解質層36は、本実施の形態に係る電解液と、この電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。ゲル状の電解質は高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液を防止することができるので好ましい。高分子材料としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物あるいはアクリレート系高分子化合物、またはポリフッ化ビニリデンあるいはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ化ビニリデンの重合体が挙げられ、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。特に、酸化還元安定性の観点からは、フッ化ビニリデンの重合体などのフッ素系高分子化合物を用いることが望ましい。

[0063] この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

[0064] まず、正極33および負極34のそれぞれに、電解液と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させて電解質層36を形成する。そのうち、正極集電体33Aの端部に正極リード31を溶接により取り付けると共に、負極集電体34Aの端部に負極リード32を溶接により取り付け。次いで、電解質層36が形成された正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ37を接着して巻回電極体30を形成する。最後に、例えば、外装部材40の間に巻回電極体30を挟み込み、外装部材40の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード31および負極リード32と外装部材40との間には密着フィルム41を挿入する。これにより、図3および図4に示した二次電池が完成する。

[0065] また、この二次電池は、次のようにして作製してもよい。まず、上述したようにして正

極33および負極34を作製し、正極33および負極34に正極リード31および負極リード32を取り付けたのち、正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ37を接着して、巻回電極体30の前駆体である巻回体を形成する。次いで、この巻回体を外装部材40に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材40の内部に収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材40の内部に注入する。

[0066] 電解質用組成物を注入したのち、外装部材40の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次いで、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状の電解質層36を形成し、図3および図4に示した二次電池を組み立てる。

[0067] この二次電池の作用は、上述した第1ないし第3の二次電池と同様である。

[0068] このように本実施の形態によれば、電解液が4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含むようにしたので、第2ないし第4の二次電池においても、第1の二次電池と同様に、常温および高温における電解液の分解反応などを抑制することができ、サイクル特性を向上させることができると共に、高温保存特性および高温使用特性も向上させることができる。

実施例

[0069] 更に、本発明の具体的な実施例について図面を参照して詳細に説明する。

[0070] (実施例1-1～1-24)

負極の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるリチウムイオン二次電池を作製した。電池の形状は図5に示したようなコイン型とした。この二次電池は、正極51と負極52とをセパレータ53を介して積層し、外装缶54と外装カップ55との間に封入したものである。

[0071] まず、炭酸リチウム(Li_2CO_3)と炭酸コバルト(CoCO_3)とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{CoCO}_3=0.5:1$ (モル比)の割合で混合し、空気中において900℃で5時間焼成して、正極活物質としてのリチウム・コバルト複合酸化物(LiCoO_2)を得た。次いで、このリチウム・コバルト複合酸化物91質量部と、導電剤であるグラファイト6質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン3質量部とを混合して正極合剤を調製したのち、溶剤であるN-

メチルー２－ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを作製した。続いて、正極合剤スラリーを厚み $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔よりなる正極集電体51Aに塗布し乾燥させたのち圧縮成型して正極活物質層51Bを形成した。そののち、直径 15.5mm のペレットに打ち抜き、正極51を作製した。

[0072] また、負極活物質として銅・スズ合金粉末を用意し、銅・スズ合金粉末90質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン10質量部とを混合して負極合剤を調製したのち、溶剤であるN－メチルー２－ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーを作製した。次いで、厚み $10\mu\text{m}$ の銅箔よりなる負極集電体52Aに塗布し乾燥させたのち圧縮成型して負極活物質層52Bを形成した。そののち、直径 16mm のペレットに打ち抜き、負極52を作製した。その際、銅・スズ合金粉末による充電容量が正極51の充電容量よりも大きくなるように、リチウム・コバルト複合酸化物と銅・スズ合金粉末との量を調節し、充電の途中で負極52にリチウム金属が析出しないようにした。

[0073] 続いて、作製した正極51と負極52とを微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ53を介して外装缶54に載置し、その上から電解液を注入して、外装カップ55を被せてかしめることにより密閉した。電解液には、実施例1－1～1－24で表1に示したように組成を変化させた溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を 1mol/l の濃度で溶解させたものを用いた。

[0074] 具体的には、溶媒として、4－フルオロ－1, 3－ジオキソラン－2－オン(FEC)と、炭酸エチレン(EC)と、炭酸ジメチル(DMC)と、炭酸ジエチル(DEC)と、4, 5－ジフルオロ－1, 3－ジオキソラン－2－オン(DFEC)とを用意し、それらの含有量を変化させた。なお、溶媒の組成は体積を単位として表している。

[0075] その際、4－フルオロ－1, 3－ジオキソラン－2－オンは、ジャーナル オブ フルオリン ケミストリー(Journal of Fluorine Chemistry), 120 (2003) 105に記載されている方法に基づいて合成したのち、精製することにより得た。この精製物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、不純物であるジフッ化物は検出限界以下であることが確認された。

[0076] また、4, 5－ジフルオロ－1, 3－ジオキソラン－2－オンも、ジャーナル オブフルオリン ケミストリー(Journal of Fluorine Chemistry), 120 (2003) 105に記載

されている方法に基づいて合成したのち、精製することにより得た。4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンは、シス異性体とトランス異性体とをそれぞれ用意した。

[0077] また、実施例1-1～1-24に対する比較例1-1～1-5として、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを添加しないことを除き、他は実施例1-1～1-24と同様にして二次電池を作製した。なお、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン以外の溶媒の組成については、比較例1-1は実施例1-1～1-3に対応し、比較例1-2は実施例1-4～1-14に対応し、比較例1-3は実施例1-15～1-20に対応し、比較例1-4は実施例1-21～1-23に対応し、比較例1-5は実施例1-24に対応している。

[0078] 作製した実施例1-1～1-24および比較例1-1～1-5の二次電池について、充放電試験を行い、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。高温保存特性は、23℃で充放電を2サイクル繰り返し、再び充電して80℃の恒温槽に10日間放置したのち、再び23℃で放電を行い、その保存前の放電容量に対する保存後の放電容量の割合、すなわち(保存後の放電容量/保存前の放電容量値)×100から求めた。なお、保存前の放電容量は2サイクル目の放電容量であり、保存後の放電容量は保存直後の放電容量、すなわち全体では3サイクル目の放電容量である。

[0079] また、高温サイクル特性は、23℃で充放電を2サイクル繰り返したのち、60℃の恒温槽中において充放電を100サイクル繰り返し、23℃における2サイクル目の放電容量に対する高温における100サイクル目の放電容量の割合、すなわち(高温における100サイクル目の放電容量/23℃における2サイクル目の放電容量値)×100から求めた。得られた結果を表1に示す。

[0080] なお、充放電はいずれも同一の条件とし、充電は、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で電池電圧が4.2Vに達するまで行ったのち、4.2Vの定電圧で電流密度が $0.02\text{mA}/\text{cm}^2$ に達するまで行い、放電は、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で電池電圧が2.5Vに達するまで行った。

[0081] [表1]

負極活物質; Cu-Sn 合金、負極活物質層の形成方法; 塗布

	溶媒の組成							容量維持率(%)	
	FEC (体積%)	EC (体積%)	DMC (体積%)	DEC (体積%)	DFEC(体積 ppm)			高温 保存後	高温 サイクル
					合計	シス 体	トランス 体		
実施例 1-1	2	48	50	0	5	5	0	65	61
実施例 1-2	2	48	50	0		0	5	66	62
実施例 1-3	2	48	50	0		2.5	2.5	66	65
実施例 1-4	10	40	50	0	5	5	0	65	64
実施例 1-5	10	40	50	0		0	5	65	63
実施例 1-6	10	40	50	0		2.5	2.5	66	68
実施例 1-7	10	40	50	0	15	15	0	67	67
実施例 1-8	10	40	50	0		0	15	67	68
実施例 1-9	10	40	50	0		7.5	7.5	68	69
実施例 1-10	10	40	50	0	50	50	0	67	66
実施例 1-11	10	40	50	0		0	50	68	66
実施例 1-12	10	40	50	0		25	25	68	68
実施例 1-13	10	40	50	0	200	200	0	67	65
実施例 1-14	10	40	50	0		50	150	69	69
実施例 1-15	30	20	50	0	50	50	0	67	64
実施例 1-16	30	20	50	0		25	25	67	68
実施例 1-17	30	20	50	0		10	40	68	69
実施例 1-18	30	20	50	0	500	500	0	64	65
実施例 1-19	30	20	50	0		0	500	65	64
実施例 1-20	30	20	50	0		250	250	65	68
実施例 1-21	50	0	0	50	15	15	0	67	68
実施例 1-22	50	0	0	50	500	200	300	64	67
実施例 1-23	50	0	0	50	2000	2000	0	66	66
実施例 1-24	100	0	0	0	150	50	100	66	66
比較例 1-1	2	48	50	0	0	0	0	58	58
比較例 1-2	10	40	50	0	0	0	0	57	60
比較例 1-3	30	20	50	0	0	0	0	58	59
比較例 1-4	50	0	0	50	0	0	0	58	54
比較例 1-5	100	0	0	0	0	0	0	50	50

FEC; 4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン EC; 炭酸エチレン DMC; 炭酸ジメチル DEC; 炭酸ジエチル
DFEC; 4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

[0082] 表1に示したように、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを添加した実施例1-1～1-24によれば、添加していない比較例1-1～1-5に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性を共に向上させることができた。すなわち、負極活物質としてスズを構成元素として含む材料を用いる場合において、電解液に4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含むようにすれば、高温特性を向上させることができることが分かった。

[0083] また、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの含有量は、5体積ppm

～2000体積ppmの範囲内でいずれも効果が見られた。すなわち、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの含有量は、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンと混合して用いる場合には、5体積ppm以上2000体積ppm以下の範囲内、更には5体積ppm以上500体積ppm以下の範囲内とすれば好ましいことが分かった。

[0084] 更に、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンとしては、シス異性体とトランス異性体とを共に添加した実施例1-3, 1-6, 1-9, 1-12, 1-14, 1-17, 1-20の方が、いずれか一方を添加した実施例よりもより高い容量維持率を得ることができた。すなわち、シス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンと、トランス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンとを共に含むようにした方がより好ましいことが分かった。

[0085] (実施例2-1～2-23)

負極活物質としてケイ素を用い、電子ビーム蒸着法を用いて負極活物質層52Bを形成したことを除き、他は実施例1-1～1-24と同様にして二次電池を作製した。その際、電解液における溶媒の組成は、実施例2-1～2-23で表2に示したように変化させた。

[0086] また、実施例2-1～2-23に対する比較例2-1～2-4として、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを添加しないことを除き、他は実施例2-1～2-23と同様にして二次電池を作製した。なお、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン以外の溶媒の組成については、比較例2-1は実施例2-1～2-3に対応し、比較例2-2は実施例2-4～2-14に対応し、比較例2-3は実施例2-15～2-20に対応し、比較例2-4は実施例2-21～2-23に対応している。

[0087] 実施例2-1～2-23および比較例2-1～2-4の二次電池についても、実施例1-1～1-24と同様にして、充放電試験を行い、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。その結果を表2に示す。

[0088] [表2]

負極活物質; Si、負極活物質層の形成方法; 電子ビーム

	溶媒の組成							容量維持率(%)	
	FEC (体積%)	EC (体積%)	DMC (体積%)	DEC (体積%)	DFEC(体積 ppm)			高温 保存後	高温 サイクル
					合計	シス 体	トランス 体		
実施例 2-1	2	48	50	0	5	5	0	64	64
実施例 2-2	2	48	50	0		0	5	65	64
実施例 2-3	2	48	50	0		2.5	2.5	65	66
実施例 2-4	10	40	50	0	5	5	0	64	65
実施例 2-5	10	40	50	0		0	5	65	66
実施例 2-6	10	40	50	0		2.5	2.5	66	69
実施例 2-7	10	40	50	0	15	15	0	66	69
実施例 2-8	10	40	50	0		0	15	65	69
実施例 2-9	10	40	50	0		7.5	7.5	64	70
実施例 2-10	10	40	50	0	50	50	0	64	67
実施例 2-11	10	40	50	0		0	50	65	66
実施例 2-12	10	40	50	0		25	25	67	72
実施例 2-13	10	40	50	0	200	200	0	64	68
実施例 2-14	10	40	50	0		50	150	65	71
実施例 2-15	30	20	50	0	50	50	0	65	73
実施例 2-16	30	20	50	0		25	25	66	78
実施例 2-17	30	20	50	0		10	40	65	78
実施例 2-18	30	20	50	0	500	500	0	62	73
実施例 2-19	30	20	50	0		0	500	62	73
実施例 2-20	30	20	50	0		250	250	63	77
実施例 2-21	50	0	0	50	15	15	0	65	68
実施例 2-22	50	0	0	50	500	200	300	65	77
実施例 2-23	50	0	0	50	2000	2000	0	66	77
比較例 2-1	2	48	50	0	0	0	0	55	58
比較例 2-2	10	40	50	0	0	0	0	56	62
比較例 2-3	30	20	50	0	0	0	0	56	70
比較例 2-4	50	0	0	50	0	0	0	55	60

FEC; 4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン EC; 炭酸エチレン DMC; 炭酸ジメチル DEC; 炭酸ジエチル
DFEC; 4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

[0089] 表2に示したように、実施例2-1～2-23によれば、実施例1-1～1-24と同様に、比較例2-1～2-4に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性を共に向上させることができた。また、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンの含有量は、5体積ppm～2000体積ppmの範囲内でいずれも効果が見られ、より好ましい範囲は5体積ppm以上500体積ppm以下であった。更に、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンのシス異性体とトランス異性体とを共に添加した方がより高い効果が得られた。

[0090] すなわち、負極活物質としてケイ素を構成元素として含む材料を用いる場合におい

ても、電解液に4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含むようにすれば、高温特性を向上させることができることが分かった。

[0091] (実施例3-1, 4-1)

4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの製造方法を変えたことを除き、他は実施例1-15または実施例2-15と同様にして二次電池を作製した。4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンは、テトラヘドロン レターズ(Tetrahedron Letters), 43(2002) 1503に記載されている方法に基づいて合成したのち、精製することにより得た。この精製物についてもガスクロマトグラフィーにより分析したところ、不純物であるジブツ化合物は検出限界以下であることが確認された。

[0092] 実施例3-1, 4-1の二次電池についても、実施例1-15, 2-15と同様にして、充放電試験を行い、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。その結果を表3, 4に示す。

[0093] [表3]

負極活物質; Cu-Sn 合金、負極活物質層の形成方法; 塗布

	溶媒の組成							容量維持率(%)	
	FEC (体積%)	EC (体積%)	DMC (体積%)	DEC (体積%)	DFEC(体積 ppm)			高温 保存後	高温 サイクル
					合計	シス 体	トランス 体		
実施例 3-1	30	20	50	0	50	50	0	69	65
実施例 1-15	30	20	50	0	50	50	0	67	64

FEC; 4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン EC; 炭酸エチレン DMC; 炭酸ジメチル DEC; 炭酸ジエチル
DFEC; 4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

* 実施例 3-1 と実施例 1-15 とは FEC の合成方法が異なる。

[0094] [表4]

負極活物質; Si、負極活物質層の形成方法; 電子ビーム

	溶媒の組成							容量維持率(%)	
	FEC (体積%)	EC (体積%)	DMC (体積%)	DEC (体積%)	DFEC(体積 ppm)			高温 保存後	高温 サイクル
					合計	シス 体	トランス 体		
実施例 4-1	30	20	50	0	50	50	0	65	72
実施例 2-15	30	20	50	0	50	50	0	65	73

FEC; 4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン EC; 炭酸エチレン DMC; 炭酸ジメチル DEC; 炭酸ジエチル
DFEC; 4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

* 実施例 4-1 と実施例 2-15 とは FEC の合成方法が異なる。

[0095] 表3, 4に示したように、実施例3-1, 4-1についても、実施例1-15, 2-15と同等の結果が得られた。すなわち、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの合成方法によらず、電解液に4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含むようにすれば、高温特性を向上させることができることが分かった。

[0096] (実施例5-1~5-3, 6-1~6-3, 7-1~7-3)

負極活物質としてケイ素を用い、負極52の製造方法を変えたことを除き、他は実施例1-4~1-6と同様にして二次電池を作製した。すなわち、実施例2-4~2-6と同一の負極活物質を用い、負極52を他の方法で製造したものである。

[0097] その際、実施例5-1~5-3では、算術平均粗さRaが $0.5\mu\text{m}$ 、厚みが $35\mu\text{m}$ の電解銅箔よりなる負極集電体52Aにケイ素を真空蒸着法により堆積させて負極活物質層52Bを形成したのち、これを加熱真空乾燥させて負極52を作製した。また、実施例6-1~6-3では、同様の負極集電体52Aにケイ素をスパッタリング法により堆積させて負極活物質層52Bを形成し、負極52を作製した。更に、実施例7-1~7-3では、平均粒径 $1\mu\text{m}$ のケイ素粉末90質量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン10質量%とを、分散媒であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させ、これを厚み $18\mu\text{m}$ の電解銅箔よりなる負極集電体52Aに塗布し、乾燥させ加圧したのち、真空雰囲気下において 400°C で12時間熱処理することにより負極活物質層52Bを形成し、負極52を作製した。

[0098] また、実施例5-1~5-3, 6-1~6-3, 7-1~7-3に対する比較例5-1, 6-1, 7-1として、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを添加しないことを除き、他は実施例5-1~5-3, 6-1~6-3, 7-1~7-3と同様にして二次電池を作製した。

[0099] 実施例5-1~5-3, 6-1~6-3, 7-1~7-3および比較例5-1, 6-1, 7-1の二次電池についても、実施例1-4~1-6, 2-4~2-6と同様にして、充放電試験を行い、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。その結果を表5~7に示す。

[0100] [表5]

負極活物質;Si、負極活物質層の形成方法;蒸着

	溶媒の組成							容量維持率(%)	
	FEC (体積%)	EC (体積%)	DMC (体積%)	DEC (体積%)	DFEC(体積 ppm)			高温 保存後	高温 サイクル
					合計	シス 体	トランス 体		
実施例 5-1	10	40	50	0	5	5	0	65	65
実施例 5-2	10	40	50	0	5	0	5	64	65
実施例 5-3	10	40	50	0	5	2.5	2.5	65	68
比較例 5-1	10	40	50	0	0	0	0	57	62

FEC;4-フルオロ-1,3-ジ オキソラン-2-オン EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジ メチル DEC;炭酸ジ エチル
DFEC; 4,5-ジ フルオロ-1,3-ジ オキソラン-2-オン

[0101] [表6]

負極活物質;Si、負極活物質層の形成方法;スパッタ

	溶媒の組成							容量維持率(%)	
	FEC (体積%)	EC (体積%)	DMC (体積%)	DEC (体積%)	DFEC(体積 ppm)			高温 保存後	高温 サイクル
					合計	シス 体	トランス 体		
実施例 6-1	10	40	50	0	5	5	0	63	63
実施例 6-2	10	40	50	0	5	0	5	62	61
実施例 6-3	10	40	50	0	5	2.5	2.5	64	66
比較例 6-1	10	40	50	0	0	0	0	55	57

FEC;4-フルオロ-1,3-ジ オキソラン-2-オン EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジ メチル DEC;炭酸ジ エチル
DFEC; 4,5-ジ フルオロ-1,3-ジ オキソラン-2-オン

[0102] [表7]

負極活物質;Si、負極活物質層の形成方法;焼成

	溶媒の組成							容量維持率(%)	
	FEC (体積%)	EC (体積%)	DMC (体積%)	DEC (体積%)	DFEC(体積 ppm)			高温 保存後	高温 サイクル
					合計	シス 体	トランス 体		
実施例 7-1	10	40	50	0	50	50	0	56	52
実施例 7-2	10	40	50	0	50	0	50	56	51
実施例 7-3	10	40	50	0	50	25	25	58	55
比較例 7-1	10	40	50	0	0	0	0	48	46

FEC;4-フルオロ-1,3-ジ オキソラン-2-オン EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジ メチル DEC;炭酸ジ エチル
DFEC; 4,5-ジ フルオロ-1,3-ジ オキソラン-2-オン

[0103] 表5～7に示したように、実施例5-1～5-3, 6-1～6-3, 7-1～7-3についても、実施例1-4～1-6, 2-4～2-6と同様に、比較例5-1, 6-1, 7-1に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性を共に向上させることができた。すなわ

ち、負極活物質層を他の方法により形成しても、電解液に4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含むようにすれば、高温特性を向上させることができることが分かった。

[0104] (実施例8-1～8-9)

負極活物質として人造黒鉛粉末を用いて負極52を作製したことを除き、他は実施例1-1～1-24と同様にして二次電池を作製した。電解液の溶媒には、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンと、炭酸エチレンと、炭酸ジメチルと、炭酸エチルメチル(MEC)と、炭酸ビニレン(VC)と、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンとを用意し、それらの含有量を表8に示したように変化させた。また、実施例8-1～8-9に対する比較例8-1～8-3として、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを添加せず、溶媒の組成を表8に示したように変化させたことを除き、他は実施例8-1～8-9と同様にして二次電池を作製した。

[0105] 実施例8-1～8-9および比較例8-1～8-3の二次電池についても、実施例1-1～1-24と同様にして、充放電試験を行い、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。その結果を表8に示す。

[0106] [表8]

負極活物質：人造黒鉛、負極活物質層の形成方法：塗布

	溶媒の組成								容量維持率(%)	
	FEC (体積%)	EC (体積%)	DMC (体積%)	MEC (体積%)	VC (体積%)	DFEC (体積 ppm)			高温 保存後	高温 サイクル
						合計	シス体	トランス体		
実施例 8-1	5	30	0	65	0	50	25	25	64	52
実施例 8-2	10	40	50	0	0	5	5	0	67	53
実施例 8-3	10	40	50	0	0	5	0	5	68	51
実施例 8-4	10	40	50	0	0	5	2.5	2.5	69	56
実施例 8-5	10	40	50	0	0	100	50	50	67	69
実施例 8-6	10	40	50	0	0	500	250	250	67	69
実施例 8-7	10	38	50	0	2	500	250	250	68	70
実施例 8-8	15	35	30	20	0	500	250	250	68	69
実施例 8-9	10	40	50	0	0	2000	1000	1000	67	69
比較例 8-1	10	40	50	0	0	0	0	0	59	49
比較例 8-2	5	30	0	65	0	0	0	0	57	47
比較例 8-3	15	35	0	50	0	0	0	0	59	49

FEC; 4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン EC; 炭酸エチレン DMC; 炭酸ジメチル
MEC; 炭酸エチルメチル VC; 炭酸ビニレン DFEC; 4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

[0107] 表8に示したように、実施例8-1～8-9によれば、実施例1-1～1-24と同様に、比較例8-1～8-3に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性を共に向上させることができた。また、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの含有量は、5体積ppm～2000体積ppmの範囲内でいずれも効果が見られた。すなわち、負極活物質として炭素材料を用いる場合においても、電解液に4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含むようにすれば、高温特性を向上させることができることが分かった。

[0108] (実施例9-1～9-3)

負極の容量がリチウムの析出および溶解による容量成分により表されるリチウム金属二次電池を作製した。電池の形状は図5に示したようなコイン型とし、厚み1mmの金属リチウム板を直径16mmの円形状に打ち抜いて負極52としたことを除き、他は実施例1-15～1-17と同様とした。また、実施例9-1～9-3に対する比較例9-1として、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを添加しないことを除き、他は実施例9-1～9-3と同様にして二次電池を作製した。

[0109] 実施例9-1～9-3および比較例9-1の二次電池についても、実施例1-15～1-17と同様にして、充放電試験を行い、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。その結果を表9に示す。

[0110] [表9]

負極活物質; Li 金属

	溶媒の組成							容量維持率(%)	
	FEC (体積%)	EC (体積%)	DMC (体積%)	DEC (体積%)	DFEC(体積 ppm)			高温 保存後	高温 サイクル
					合計	シス 体	トランス 体		
実施例 9-1	30	20	50	0	50	50	0	63	59
実施例 9-2	30	20	50	0	50	25	25	63	63
実施例 9-3	30	20	50	0	50	10	40	64	63
比較例 9-1	30	20	50	0	0	0	0	56	56

FEC; 4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン EC; 炭酸エチレン DMC; 炭酸ジメチル DEC; 炭酸ジエチル
DFEC; 4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

[0111] 表9に示したように、実施例9-1～9-3によれば、実施例1-15～1-17と同様に、比較例9-1に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性を共に向上させることができた。すなわち、負極活物質としてリチウム金属を用いたリチウム金属二次電

池においても、電解液に4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含むようにすれば、高温特性を向上させることができることが分かった。

[0112] (実施例10-1～10-3)

負極の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表される二次電池を作製した。電池の形状は図5に示したようなコイン型とし、負極活物質として人造黒鉛粉末を用いて負極52を作製すると共に、人造黒鉛による充電容量が正極51の充電容量よりも小さくなるように人造黒鉛粉末の量を調節し、充電の途中で負極52にリチウム金属が析出するようにしたことを除き、他は実施例1-15～1-17と同様とした。また、実施例10-1～10-3に対する比較例10-1として、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを添加しないことを除き、他は実施例10-1～10-3と同様にして二次電池を作製した。

[0113] 実施例10-1～10-3および比較例10-1の二次電池についても、実施例1-15～1-17と同様にして、充放電試験を行い、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。その結果を表10に示す。

[0114] [表10]

負極活物質;黒鉛+Li 金属、負極活物質層の形成方法;塗布

	溶媒の組成							容量維持率(%)	
	FEC (体積%)	EC (体積%)	DMC (体積%)	DEC (体積%)	DFEC(体積 ppm)			高温 保存後	高温 サイクル
					合計	シス 体	トランス 体		
実施例 10-1	30	20	50	0	50	50	0	67	54
実施例 10-2	30	20	50	0	50	25	25	67	57
実施例 10-3	30	20	50	0	50	10	40	65	57
比較例 10-1	30	20	50	0	0	0	0	61	51

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジメチル DEC;炭酸ジエチル
DFEC; 4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

[0115] 表10に示したように、実施例10-1～10-3によれば、実施例1-15～1-17と同様に、比較例10-1に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性を共に向上させることができた。すなわち、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表される二次電池においても、電解液に4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-

オンを含むようにすれば、高温特性を向上させることができることが分かった。

[0116] (実施例11-1～11-5, 12-1～12-6, 13-1～13-6)

図1および図2に示した円筒型の二次電池を作製した。正極21は実施例1-1～1-24と同様にして作製した。負極22は実施例11-1～11-5では実施例1-1～1-24と同様にして作製し、実施例12-1～12-6では実施例2-1～2-23と同様にして作製し、実施例13-1～13-6では実施例7-1～7-3と同様にして作製した。すなわち、実施例11-1～11-5では負極活物質として銅・スズ合金粉末を用い、塗布により負極活物質層22Bを形成した。実施例12-1～12-6では負極活物質としてケイ素を用い、電子ビーム蒸着法により負極活物質層22Bを形成した。実施例13-1～13-6では負極活物質としてケイ素粉末を用い、焼成法により負極活物質層22Bを形成した。また、銅・スズ合金またはケイ素による充電容量が正極21の充電容量よりも大きくなるようにそれらの量を調節し、充電の途中で負極22にリチウム金属が析出しないようにした。つまり、実施例1-1～1-24, 2-1～2-23, 7-1～7-3と同様に、リチウムイオン二次電池とした。

[0117] セパレータ23には厚み25 μ mの微孔性ポリプロピレンフィルムを用い、大きさは直径14mm、高さ65mmとした。電解液には、表11～13に示したように組成を変化させた溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を1mol/lの濃度で溶解させたものを用いた。4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンおよび4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンには、それぞれ実施例1-1～1-24と同様の方法により合成したものをを用いた。

[0118] また、実施例11-1～11-5に対する比較例11-1, 11-2、実施例12-1～12-6に対する比較例12-1, 12-2、実施例13-1～13-6に対する比較例13-1, 13-2として、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを添加せず、溶媒の組成を表11～13に示したように変化させたことを除き、他は実施例11-1～11-5, 12-1～12-6, 13-1～13-6と同様にして二次電池を作製した。

[0119] 作製した実施例11-1～11-5, 12-1～12-6, 13-1～13-6および比較例11-1, 11-2, 12-1, 12-2, 13-1, 13-2の二次電池についても、実施例1-1～1-24と同様にして充放電試験を行い、高温保存特性および高温サイクル特

性を調べた。その際、充電は、600mAの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで行ったのち、4.2Vの定電圧で電流値が30mAに達するまで行い、放電は、400mAの定電流で電池電圧が3.0Vに達するまで行った。その結果を表11～13に示す。

[0120] [表11]

負極活物質; Cu-Sn 合金、負極活物質層の形成方法; 塗布

	溶媒の組成							容量維持率(%)	
	FEC (体積%)	EC (体積%)	DMC (体積%)	DEC (体積%)	DFEC(体積 ppm)			高温 保存後	高温 サイクル
					合計	シス体	トランス 体		
実施例 11-1	2	48	50	0	10	6	4	70	73
実施例 11-2	10	40	50	0	25	10	15	80	81
実施例 11-3	30	20	50	0	100	60	40	82	83
実施例 11-4	50	0	50	0	200	100	100	85	85
実施例 11-5	70	0	30	0	250	100	150	85	86
比較例 11-1	2	48	50	0	0	0	0	65	68
比較例 11-2	10	40	50	0	0	0	0	67	70

FEC; 4-フルオロ-1,3-ジ オキソラン-2-オン EC; 炭酸エチレン DMC; 炭酸ジ メチル DEC; 炭酸ジ エチル
DFEC; 4,5-ジ フルオロ-1,3-ジ オキソラン-2-オン

[0121] [表12]

負極活物質; Si、負極活物質層の形成方法; 電子ビーム

	溶媒の組成							容量維持率(%)	
	FEC (体積%)	EC (体積%)	DMC (体積%)	DEC (体積%)	DFEC(体積 ppm)			高温 保存後	高温 サイクル
					合計	シス体	トランス 体		
実施例 12-1	2	48	50	0	5	2.5	2.5	72	68
実施例 12-2	10	40	50	0	25	10	15	85	80
実施例 12-3	30	20	50	0	100	60	40	88	85
実施例 12-4	50	0	50	0	200	100	100	88	85
実施例 12-5	50	0	0	50	200	80	120	88	85
実施例 12-6	70	0	30	0	250	100	150	88	84
比較例 12-1	2	48	50	0	0	0	0	65	63
比較例 12-2	10	40	50	0	0	0	0	67	65

FEC; 4-フルオロ-1,3-ジ オキソラン-2-オン EC; 炭酸エチレン DMC; 炭酸ジ メチル DEC; 炭酸ジ エチル
DFEC; 4,5-ジ フルオロ-1,3-ジ オキソラン-2-オン

[0122] [表13]

負極活物質; Si、負極活物質層の形成方法; 焼成

	溶媒の組成							容量維持率(%)	
	FEC (体積%)	EC (体積%)	DMC (体積%)	DEC (体積%)	DFEC(体積 ppm)			高温 保存後	高温 サイクル
					合計	シス体	トランス 体		
実施例 13-1	2	48	50	0	10	6	4	51	52
実施例 13-2	10	40	50	0	25	10	15	61	66
実施例 13-3	30	20	50	0	100	60	40	65	70
実施例 13-4	50	0	50	0	200	100	100	68	71
実施例 13-5	70	0	30	0	250	100	150	66	72
実施例 13-6	50	0	0	50	200	100	100	68	71
比較例 13-1	2	48	50	0	0	0	0	45	48
比較例 13-2	10	40	50	0	0	0	0	47	50

FEC; 4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン EC; 炭酸エチレン DMC; 炭酸ジメチル DEC; 炭酸ジエチル
DFEC; 4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

[0123] 表11～13に示したように、実施例実施例11-1～11-5, 12-1～12-6, 13-1～13-6によれば、比較例11-1, 11-2, 12-1, 12-2, 13-1, 13-2に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性を共に向上させることができた。すなわち、他の形状を有する電池においても、電解液に4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含むようにすれば、高温特性を向上させることができることが分かった。

[0124] (実施例14-1～14-5)

負極活物質として人造黒鉛粉末を用いて負極22を作製したことを除き、他は実施例11-1～11-5と同様にして二次電池を作製した。溶媒には、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンと、炭酸エチレンと、炭酸ジメチルと、炭酸エチルメチルと、炭酸ビニレンと、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンとを用意し、それらの含有量を表14に示したように変化させた。また、実施例14-1～14-5に対する比較例14-1～14-4として、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを添加せず、溶媒の組成を表14に示したように変化させたことを除き、他は実施例14-1～14-5と同様にして二次電池を作製した。

[0125] 実施例14-1～14-5および比較例14-1～14-4の二次電池についても、実施例11-1～11-5と同様にして、充放電試験を行い、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。その結果を表14に示す。

[0126] [表14]

負極活物質; 人造黒鉛、負極活物質層の形成方法; 塗布

	溶媒の組成								容量維持率(%)	
	FEC (体積%)	EC (体積%)	DMC (体積%)	MEC (体積%)	VC (体積%)	DFEC (体積 ppm)			高温 保存後	高温 サイクル
						合計	シス体	トランス体		
実施例 14-1	5	30	0	65	0	50	25	25	88	89
実施例 14-2	10	40	50	0	0	100	50	50	90	91
実施例 14-3	10	40	50	0	0	500	250	250	90	91
実施例 14-4	10	38	50	0	2	500	250	250	91	92
実施例 14-5	15	35	30	20	0	500	250	250	90	91
比較例 14-1	2	48	50	0	0	0	0	0	83	87
比較例 14-2	10	40	50	0	0	0	0	0	85	88
比較例 14-3	5	30	0	65	0	0	0	0	84	85
比較例 14-4	15	35	0	50	0	0	0	0	85	86

FEC; 4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン EC; 炭酸エチレン DMC; 炭酸ジメチル
 MEC; 炭酸エチルメチル VC; 炭酸ビニレン DFEC; 4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

[0127] 表14に示したように、実施例14-1～14-5によれば、比較例14-1～14-4に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性を共に向上させることができた。すなわち、負極活物質として炭素材料を用いる場合においても、電解液に4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを含むようにすれば、電池の形状によらず高温特性を向上させることができることが分かった。

[0128] (実施例15-1～15-6)

図3および図4に示したラミネートフィルム型の二次電池を作製した。まず、正極33を実施例1-1～1-24と同様にして作製した。また、負極34を実施例2-1～2-23と同様にして、電子ビーム蒸着法によりケイ素よりなる負極活物質層34Bを形成することにより作製した。その際、ケイ素による充電容量が正極33の充電容量よりも大きくなるようにケイ素の量を調節し、充電の途中で負極34にリチウム金属が析出しないようにした。つまり、実施例1-1～1-24, 2-1～2-23と同様に、リチウムイオン二次電池とした。

[0129] 次いで、高分子材料として、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)とをPVDF:HFP=93:7の質量比でブロック共重合させた共重合体を用意し、この高分子材料と、電解液とを混合溶剤を用いて混合し、前駆溶液を作製し

た。電解液には、表15に示したように組成を変化させた溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を 1mol/l の濃度で溶解したものをを用いた。なお、実施例15-5では、炭酸ジメチルは後から添加するようにし、前駆溶液には添加しなかった。また、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンおよび4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンには、それぞれ実施例1-1~1-24と同様の方法により合成したものをを用いた。

[0130] 続いて、この前駆溶液を正極33および負極34の両面にそれぞれ塗布し、混合溶剤を揮発させた。そののち、正極33にアルミニウム製の正極リード31を取り付けると共に、負極34にニッケル製の負極リード32を取り付け、正極33と負極34とを厚み $25\mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムよりなるセパレータ35を介して積層し、巻回したのち、ラミネートフィルムよりなる外装部材40の内部に減圧封入した。なお、実施例15-5では、外装部材40を密閉する前に、外装部材40の内部に炭酸ジメチルを添加した。

[0131] また、実施例15-1~15-6に対する比較例15-1として、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを添加しないことを除き、他は実施例15-1と同様にし、て二次電池を作製した。

[0132] 作製した実施例15-1~15-6および比較例15-1の二次電池についても、実施例1-1~1-24と同様にし、て充放電試験を行い、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。その際、充電は、 1A の定電流で電池電圧が 4.2V に達するまで行ったのち、 4.2V の定電圧で電流値が 50mA に達するまで行い、放電は、 200mA の定電流で電池電圧が 3.0V に達するまで行った。その結果を表15に示す。

[0133] [表15]

負極活物質; Si、負極活物質層の形成方法; 電子ビーム

	溶媒の組成							容量維持率(%)	
	FEC (体積%)	EC (体積%)	PC (体積%)	DMC (体積%)	DFEC(体積 ppm)			高温 保存後	高温 サイクル
					合計	シス 体	トランス 体		
実施例 15-1	3	47	50	0	140	30	110	75	55
実施例 15-2	10	40	50	0	10	6	4	86	67
実施例 15-3	30	20	50	0	25	10	15	86	69
実施例 15-4	50	0	50	0	100	60	40	87	71
実施例 15-5	50	0	40	10	200	100	100	87	72
実施例 15-6	70	0	30	0	250	100	150	87	72
比較例 15-1	3	47	50	0	0	0	0	67	51

FEC; 4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン EC; 炭酸エチレン PC; 炭酸プロピレン DMC; 炭酸ジメチル
DFEC; 4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

[0134] 表15に示したように、実施例15-1～15-6によれば、比較例15-1に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性を共に向上させることができた。すなわち、電解液を高分子化合物に保持させてゲル状の電解質とした場合においても、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含むようにすれば、高温特性を向上させることができることが分かった。

[0135] (実施例16-1～16-19)

負極活物質としてCoSnC含有材料を用いたことを除き、他は実施例1-1～1-24と同様にして2次電池を作製した。CoSnC含有材料は、スズ・コバルト・インジウム・チタン合金粉末と、炭素粉末とを混合し、メカノケミカル反応を利用して合成した。得られたCoSnC含有材料について組成の分析を行ったところ、スズの含有量は48質量%、コバルトの含有量は23質量%、炭素の含有量は20質量%であった。また、負極52は、このCoSnC含有材料80質量部と、導電剤としてグラファイト11質量部およびアセチレンブラック1質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン8質量部とを混合し、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて塗布することにより形成した。

[0136] 更に、電解液の溶媒には、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンと、炭酸エチレンと、炭酸プロピレンと、炭酸ジメチルと、炭酸エチルメチルと、炭酸ジエチルと、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンとを用意し、それらの含有量を表16に示したように変化させた。なお、本実施例では、溶媒の組成を質量を単位として

表している。

- [0137] 実施例16-1～16-19に対する比較例16-1～16-4として、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを添加せず、溶媒の組成を表16に示したように変化させたことを除き、他は実施例16-1～16-19と同様にして二次電池を作製した。
- [0138] 実施例16-1～16-19および比較例16-1～16-4の二次電池についても、実施例1-1～1-24と同様にして、充放電試験を行い、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。また、室温サイクル特性として、23℃で充放電を100サイクル繰り返し、2サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の割合、すなわち $(100\text{サイクル目の放電容量} / 2\text{サイクル目の放電容量}) \times 100$ を求めた。充放電の条件は実施例1-1～1-24で説明したものと同一である。得られた結果を表16に示す。
- [0139] [表16]

負極活物質:CoSnC 含有材料

	溶媒の組成(質量%)							容量維持率(%)				
	FEC	EC	PC	DMC	EMC	DEC	DFEC			室温 サイクル	高温 保存後	高温 サイクル
							合計	シス 体	トランス 体			
実施例 16-1	0	0	0	0	0	50	50	0	50	94	68	69
実施例 16-2	0	0	0	0	0	50	50	50	0	94	67	68
実施例 16-3	0	0	0	0	0	50	50	25	25	94	68	69
実施例 16-4	0	20	0	0	0	50	30	0	30	95	66	67
実施例 16-5	0	20	0	0	0	50	30	30	0	94	65	68
実施例 16-6	0	20	0	0	0	50	30	15	15	95	65	69
実施例 16-7	0	40	0	0	0	50	10	0	10	94	62	65
実施例 16-8	0	40	0	0	0	50	10	10	0	94	61	65
実施例 16-9	0	40	0	0	0	50	10	5	5	94	62	66
実施例 16-10	0	10	0	0	0	60	30	0	30	94	67	70
実施例 16-11	0	0	10	0	0	60	30	0	30	94	68	71
実施例 16-12	10	0	0	0	0	60	30	0	30	95	67	70
実施例 16-13	0	10	0	60	0	0	30	0	30	94	62	65
実施例 16-14	0	10	0	0	60	0	30	0	30	94	65	67
実施例 16-15	0	0	10	60	0	0	30	0	30	94	63	67
実施例 16-16	0	0	10	0	60	0	30	0	30	94	63	67
実施例 16-17	25	0	10	0	0	60	5	0	5	95	67	68
実施例 16-18	25	10	0	0	0	60	5	0	5	96	67	69
実施例 16-19	45	0	0	0	0	50	5	0	5	96	67	68
比較例 16-1	0	50	0	0	0	50	0	0	0	40	53	57
比較例 16-2	50	0	0	0	0	50	0	0	0	93	59	64
比較例 16-3	30	20	0	0	0	50	0	0	0	90	56	60
比較例 16-4	10	40	0	0	0	50	0	0	0	85	55	58

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン EC;炭酸エチレン PC;炭酸プロピレン DMC;炭酸ジメチル
EMC;炭酸エチルメチル DEC;炭酸ジエチル DFEC; 4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン

[0140] 表16に示したように、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オンを添加した実施例16-1～16-19によれば、添加していない比較例16-1～16-4に比べて、室温サイクル特性、高温保存特性および高温サイクル特性についていずれも向上させることができた。また、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オンの含有量は、5質量%～50質量%の範囲内でいずれも効果が見られた。すなわち、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オンの含有量を、5質量%以上50質量%以下の範囲内とすれば好ましいことが分かった。

[0141] (実施例17-1～17-19)

負極活物質としてケイ素を用い、電子ビーム蒸着法を用いて負極活物質層52Bを

形成したことを除き、他は実施例1-1～1-24と同様にして二次電池を作製した。その際、電解液における溶媒の組成は、実施例17-1～17-19で表17に示したように変化させた。なお、本実施例では、溶媒の組成を質量を単位として表している。また、実施例17-1～17-19に対する比較例17-1～17-4として、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを添加せず、溶媒の組成を表17に示したように変化させたことを除き、他は実施例17-1～17-19と同様にして二次電池を作製した。

[0142] 実施例17-1～17-19および比較例17-1～17-4の二次電池についても、実施例1-1～1-24と同様にして、充放電試験を行い、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。また、実施例16-1～16-19と同様にして、室温サイクル特性も調べた。その結果を表17に示す。

[0143] [表17]

負極活物質; Si、負極活物質層の形成方法; 電子ビーム

	溶媒の組成(質量%)									容量維持率(%)		
	FEC	EC	PC	DMC	EMC	DEC	DFEC			室温 サイクル	高温 保存後	高温 サイクル
							合計	シス 体	トランス 体			
実施例 17-1	0	0	0	0	0	50	50	0	50	78	65	64
実施例 17-2	0	0	0	0	0	50	50	50	0	77	63	64
実施例 17-3	0	0	0	0	0	50	50	25	25	77	65	65
実施例 17-4	0	20	0	0	0	50	30	0	30	78	63	64
実施例 17-5	0	20	0	0	0	50	30	30	0	78	62	62
実施例 17-6	0	20	0	0	0	50	30	15	15	77	63	63
実施例 17-7	0	40	0	0	0	50	10	0	10	78	58	60
実施例 17-8	0	40	0	0	0	50	10	10	0	77	57	59
実施例 17-9	0	40	0	0	0	50	10	5	5	78	58	60
実施例 17-10	0	10	0	0	0	60	30	0	30	77	63	65
実施例 17-11	0	0	10	0	0	60	30	0	30	77	64	66
実施例 17-12	10	0	0	0	0	60	30	0	30	78	66	68
実施例 17-13	0	10	0	60	0	0	30	0	30	77	62	64
実施例 17-14	0	10	0	0	60	0	30	0	30	78	63	66
実施例 17-15	0	0	10	60	0	0	30	0	30	77	61	63
実施例 17-16	0	0	10	0	60	0	30	0	30	77	62	64
実施例 17-17	25	0	10	0	0	60	5	0	5	79	60	64
実施例 17-18	25	10	0	0	0	60	5	0	5	80	59	66
実施例 17-19	45	0	0	0	0	50	5	0	5	82	60	60
比較例 17-1	0	50	0	0	0	50	0	0	0	40	50	56
比較例 17-2	50	0	0	0	0	50	0	0	0	76	55	60
比較例 17-3	30	20	0	0	0	50	0	0	0	73	48	57
比較例 17-4	10	40	0	0	0	50	0	0	0	70	45	56

FEC; 4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン EC; 炭酸エチレン PC; 炭酸プロピレン DMC; 炭酸ジメチル
EMC; 炭酸エチル DEC; 炭酸ジエチル DFEC; 4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

[0144] 表17に示したように、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを添加した実施例17-1~17-19によれば、添加していない比較例17-1~17-4に比べて、室温サイクル特性、高温保存特性および高温サイクル特性についていずれも向上させることができた。また、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの含有量は、5質量%~50質量%の範囲内でいずれも効果が見られた。すなわち、負極活物質としてスズを構成元素として含む材料を用いる場合に限らず、ケイ素を構成元素として含む材料を用いる場合においても、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの含有量を、5質量%以上50質量%以下の範囲内とすれば好ましいことが分かった。

[0145] (実施例18-1~18-19)

実施例9-1～9-3と同様にして負極の容量がリチウムの析出および溶解による容量成分により表されるリチウム金属二次電池を作製した。電解液における溶媒の組成は、実施例18-1～18-19で表18に示したように変化させた。なお、本実施例では、溶媒の組成を質量を単位として表している。また、実施例18-1～18-19に対する比較例18-1～18-4として、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを添加せず、溶媒の組成を表18に示したように変化させたことを除き、他は実施例18-1～18-19と同様にして二次電池を作製した。

[0146] 実施例18-1～18-19および比較例18-1～18-4の二次電池についても、実施例1-1～1-24と同様にして、充放電試験を行い、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。また、実施例16-1～16-19と同様にして、室温サイクル特性も調べた。その結果を表18に示す。

[0147] [表18]

負極活物質;Li 金属

	溶媒の組成(質量%)									容量維持率(%)		
	FEC	EC	PC	DMC	EMC	DEC	DFEC			室温 サイクル	高温 保存後	高温 サイクル
							合計	シス 体	トランス 体			
実施例 18-1	0	0	0	0	0	50	50	0	50	70	88	80
実施例 18-2	0	0	0	0	0	50	50	50	0	68	74	60
実施例 18-3	0	0	0	0	0	50	50	25	25	70	84	75
実施例 18-4	0	20	0	0	0	50	30	0	30	65	85	64
実施例 18-5	0	20	0	0	0	50	30	30	0	63	73	62
実施例 18-6	0	20	0	0	0	50	30	15	15	64	82	76
実施例 18-7	0	40	0	0	0	50	10	0	10	60	78	73
実施例 18-8	0	40	0	0	0	50	10	10	0	61	72	58
実施例 18-9	0	40	0	0	0	50	10	5	5	58	80	75
実施例 18-10	0	10	0	0	0	60	30	0	30	64	86	78
実施例 18-11	0	0	10	0	0	60	30	0	30	62	85	79
実施例 18-12	10	0	0	0	0	60	30	0	30	68	86	80
実施例 18-13	0	10	0	60	0	0	30	0	30	65	80	68
実施例 18-14	0	10	0	0	60	0	30	0	30	64	83	75
実施例 18-15	0	0	10	60	0	0	30	0	30	63	82	79
実施例 18-16	0	0	10	0	60	0	30	0	30	63	84	77
実施例 18-17	25	0	10	0	0	60	5	0	5	65	88	80
実施例 18-18	25	10	0	0	0	60	5	0	5	65	86	78
実施例 18-19	45	0	0	0	0	50	5	0	5	64	82	77
比較例 18-1	0	50	0	0	0	50	0	0	0	40	65	50
比較例 18-2	50	0	0	0	0	50	0	0	0	50	71	55
比較例 18-3	30	20	0	0	0	50	0	0	0	43	68	55
比較例 18-4	10	40	0	0	0	50	0	0	0	42	68	53

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン EC;炭酸エチレン PC;炭酸プロピレン DMC;炭酸ジメチル
 EMC;炭酸エチルメチル DEC;炭酸ジエチル DFEC; 4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン

[0148] 表18に示したように、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オンを添加した実施例18-1~18-19によれば、添加していない比較例18-1~18-4に比べて、室温サイクル特性、高温保存特性および高温サイクル特性についていずれも向上させることができた。また、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オンの含有量は、5質量%~50質量%の範囲内でいずれも効果が見られた。すなわち、負極活物質としてリチウム金属を用いたリチウム金属二次電池においても、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オンの含有量を、5質量%以上50質量%以下の範囲内とすれば好ましいことが分かった。

[0149] (実施例19-1~19-4)

負極活物質として人造黒鉛粉末を用いて負極52を作製したことを除き、他は実施

例1-1～1-24と同様にして二次電池を作製した。その際、電解液における溶媒の組成は、実施例19-1～19-4で表19に示したように変化させた。なお、本実施例では、溶媒の組成を質量を単位として表している。また、実施例19-1～19-4に対する比較例19-1, 19-2として、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを添加せず、溶媒の組成を表19に示したように変化させたことを除き、他は実施例19-1～19-4と同様にして二次電池を作製した。

[0150] 実施例19-1～19-4および比較例19-1, 19-2の二次電池についても、実施例1-1～1-24と同様にして、充放電試験を行い、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。また、実施例16-1～16-19と同様にして、室温サイクル特性も調べた。その結果を表19に示す。

[0151] [表19]

負極活物質; 人造黒鉛、負極活物質層の形成方法; 塗布

	溶媒の組成(質量%)							容量維持率(%)		
	FEC	EC	PC	DEC	DFEC			室温 サイクル	高温 保存後	高温 サイクル
					合計	シス 体	トランス 体			
実施例 19-1	0	0	0	50	50	0	50	91	65	51
実施例 19-2	0	20	0	50	30	0	30	90	64	50
実施例 19-3	0	40	0	50	10	0	10	89	64	51
実施例 19-4	25	0	10	60	5	0	5	90	63	50
比較例 19-1	0	50	0	50	0	0	0	85	55	43
比較例 19-2	50	0	0	50	0	0	0	90	62	50

FEC; 4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン EC; 炭酸エチレン PC; 炭酸プロピレン
DEC; 炭酸ジエチル DFEC; 4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン

[0152] 表19に示したように、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを添加した実施例19-1～19-4によれば、添加していない比較例19-1, 19-2に比べて、室温サイクル特性、高温保存特性および高温サイクル特性を向上させることができた。但し、その向上の程度は、負極活物質としてスズまたはケイ素を構成元素として含む材料を用いた実施例16-1～16-19, 17-1～17-19、および負極活物質としてリチウム金属を用いた実施例18-1～18-19に比べて低かった。

[0153] (実施例20-1)

実施例15-1～15-6と同様にして図3および図4に示したラミネートフィルム型の二次電池を作製した。電解液における溶媒の組成は、表20に示したように変化させた。なお、本実施例では、溶媒の組成を質量を単位として表している。また、実施例20-1に対する比較例20-1として、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンに代えて4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを用いたことを除き、他は実施例20-1と同様にして二次電池を作製した。

[0154] 実施例20-1および比較例20-1の二次電池についても、実施例15-1～15-6と同様にして、充放電試験を行い、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。また、実施例15-1～15-6で説明した条件で23℃において充放電を100サイクル繰り返し、2サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の割合を室温サイクル特性として求めた。得られた結果を表20に示す。

[0155] [表20]

負極活物質; Si、負極活物質層の形成方法; 電子ビーム

	溶媒の組成(質量%)					容量維持率(%)		
	FEC	PC	DFEC			室温 サイクル	高温 保存後	高温 サイクル
			合計	シス 体	トランス 体			
実施例 20-1	0	50	50	0	50	77	79	63
比較例 20-1	50	50	0	0	0	75	60	45

FEC; 4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン PC; 炭酸プロピレン

DFEC; 4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン

[0156] 表20に示したように、実施例20-1によれば、比較例20-1に比べて、室温サイクル特性、高温保存特性および高温サイクル特性を向上させることができた。すなわち、電解液を高分子化合物に保持させてゲル状の電解質とした場合においても、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの含有量を、5質量%以上50質量%以下の範囲内とすれば好ましいことが分かった。

[0157] 以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施

の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、保持体として高分子材料を用いる場合について説明したが、窒化リチウムあるいはリン酸リチウムを含む無機伝導体を保持体として用いてもよく、高分子材料と無機伝導体とを混合して用いてもよい。

[0158] また、上記実施の形態および実施例では、電極反応物質としてリチウムを用いる電池について説明したが、ナトリウム(Na)あるいはカリウム(K)などの他のアルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウム(Ca)などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属を用いる場合についても、本発明を適用することができる。その際、負極活物質としては、例えば上記実施の形態と同様のものなどを用いることができる。

[0159] 更に、上記実施の形態では、円筒型の二次電池およびラミネートフィルムなどの外装部材を用いた二次電池について具体的に挙げて説明し、上記実施例では、コイン型の二次電池についても説明したが、本発明は、ボタン型、角型などの他の形状を有する二次電池、または積層構造などの他の構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。また、本発明は、二次電池に限らず、一次電池などの他の電池についても同様に適用することができる。

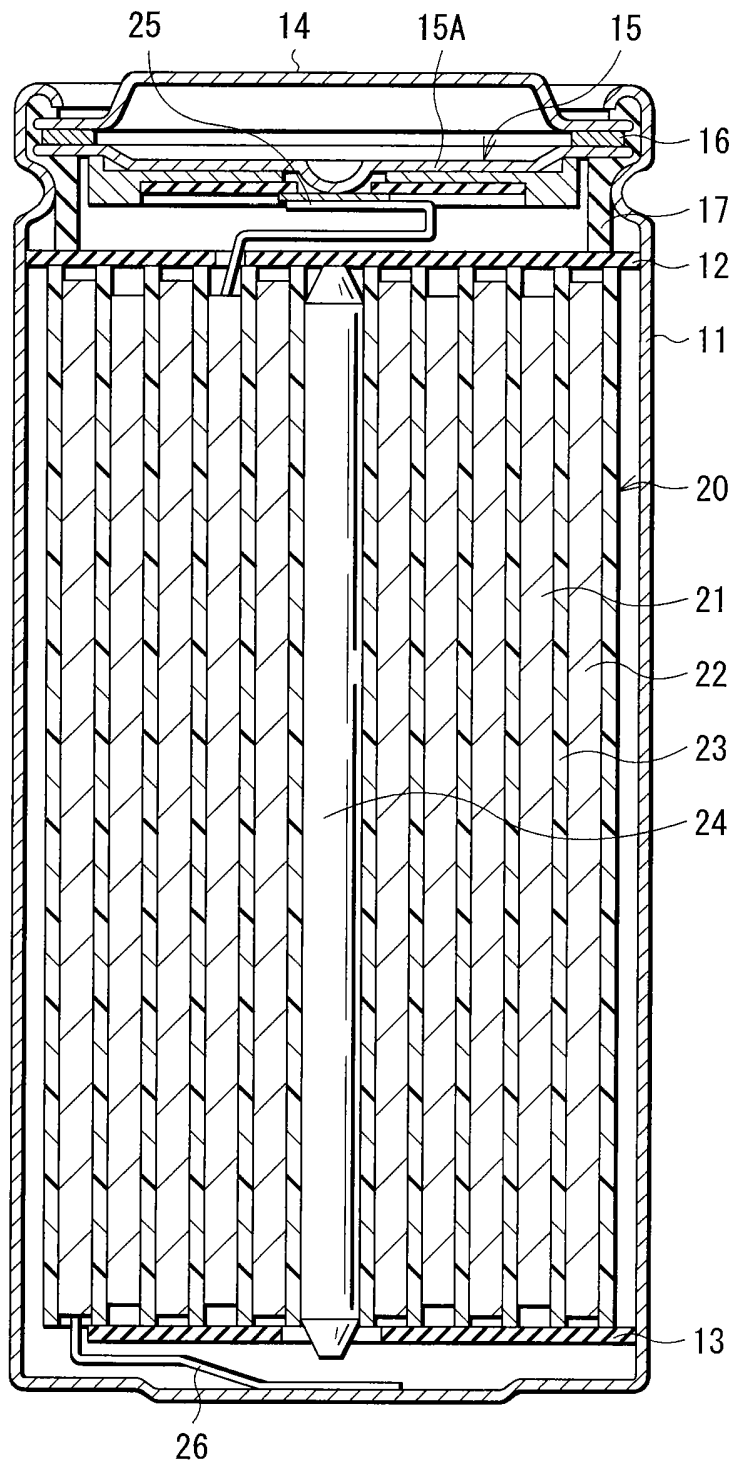
請求の範囲

- [1] 4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含む溶媒を含有することを特徴とする電解液。
- [2] 前記溶媒における4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの含有量は、5質量%以上50質量%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電解液。
- [3] 前記溶媒は、更に、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の電解液。
- [4] 前記溶媒における4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの含有量は、5体積ppm以上2000体積ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第3項記載の電解液。
- [5] 前記4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンは、シス異性体とトランス異性体とを共に含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の電解液。
- [6] 正極および負極と共に電解液を備えた電池であって、
前記電解質は、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含む溶媒を含有することを特徴とする電池。
- [7] 前記溶媒における4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの含有量は、5質量%以上50質量%以下であることを特徴とする請求の範囲第6項記載の電池。
- [8] 前記溶媒は、更に、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含むことを特徴とする請求の範囲第6項記載の電池。
- [9] 前記溶媒における4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの含有量は、5体積ppm以上2000体積ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第8項記載の電池。
- [10] 前記4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンは、シス異性体とトランス異性体とを共に含むことを特徴とする請求の範囲第6項記載の電池。
- [11] 前記負極は、構成元素としてケイ素(Si)およびスズ(Sn)の少なくとも一方を含む材料を含有することを特徴とする請求の範囲第6項記載の電池。
- [12] 前記負極は、負極集電体と、この負極集電体に設けられ、界面の少なくとも一部に

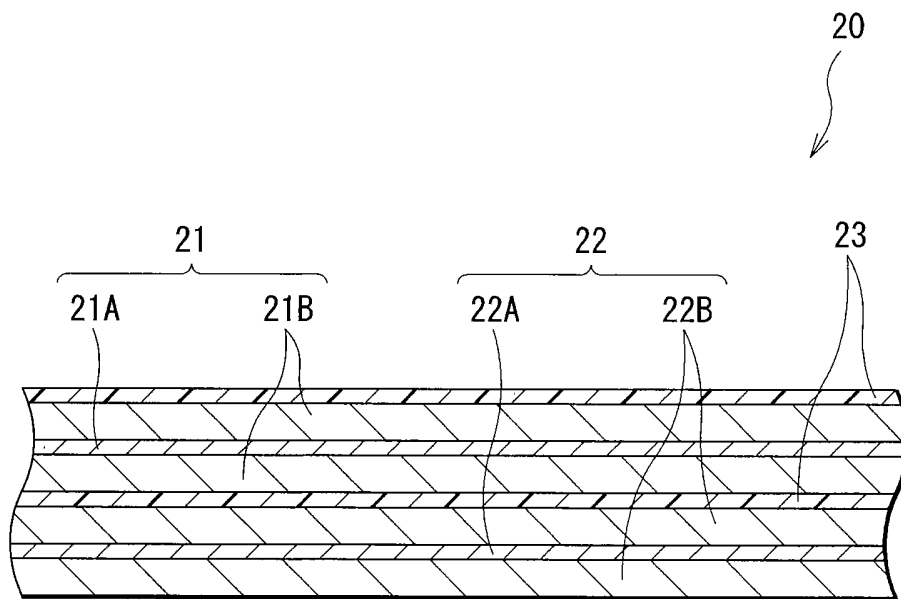
において負極集電体と合金化している負極活物質層とを有することを特徴とする請求の範囲第6項記載の電池。

- [13] 前記負極は、負極集電体と、この負極集電体に気相法、液相法および焼成法からなる群のうちの少なくとも1つの方法により形成された負極活物質層とを有することを特徴とする請求の範囲第6項記載の電池。
- [14] 前記負極は、リチウム金属を含有することを特徴とする請求の範囲第6項記載の電池。
- [15] 前記負極は、炭素材料を含有することを特徴とする請求の範囲第6項記載の電池。
- [16] 前記溶媒は、更に、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含み、
前記溶媒における4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの含有量は、
5体積ppm以上2000体積ppm以下である
ことを特徴とする請求の範囲第15項記載の電池。

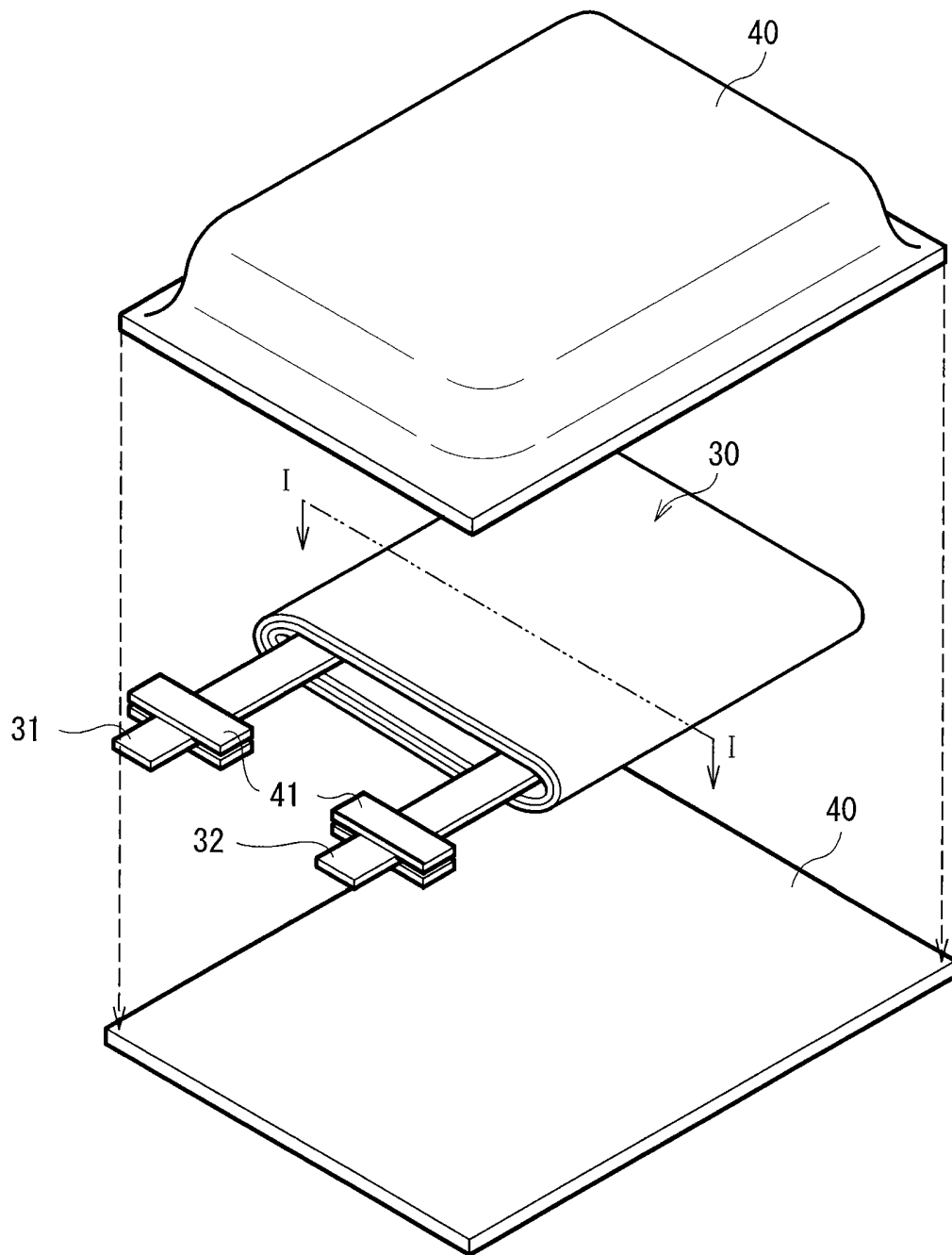
[図1]



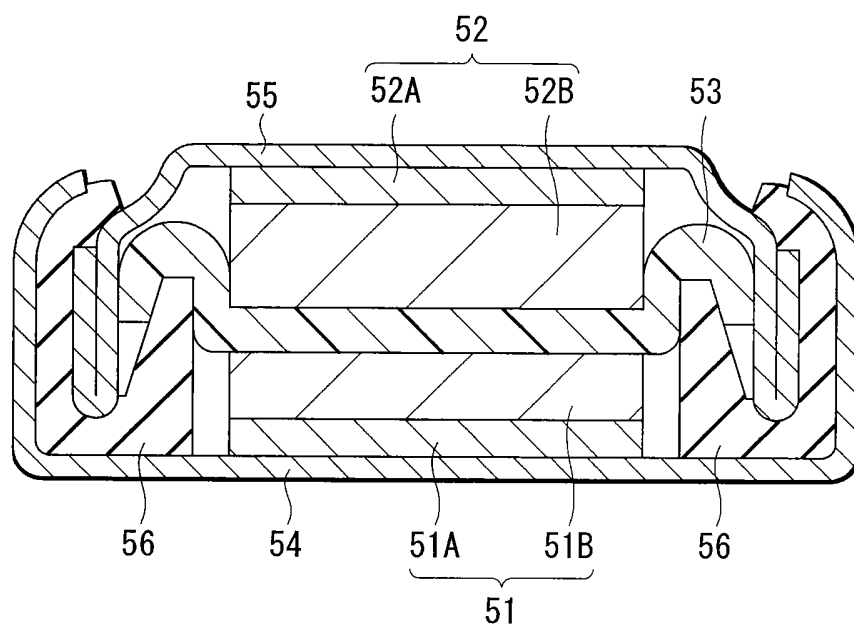
[図2]



[図3]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M10/40 (2006.01), H01M4/02 (2006.01), H01M4/04 (2006.01), H01M4/38 (2006.01), H01M4/58 (2006.01), H01M6/16 (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M10/40 (2006.01), H01M4/00-4/62 (2006.01), H01M6/16 (2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-240232 A (Sony Corp.), 12 September, 1995 (12.09.95),	1, 2, 6, 7, 14, 15
Y	Full text	11-13
A	(Family: none)	3-5, 8-10, 16
X	JP 5-325985 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 10 December, 1993 (10.12.93),	1, 2, 6, 7, 14, 15
Y	Full text	11-13
A	(Family: none)	3-5, 8-10, 16
X	JP 10-189043 A (Hitachi, Ltd.), 21 July, 1998 (21.07.98),	1, 3, 6, 8, 15
Y	Full text	11-13
A	(Family: none)	2, 4, 5, 7, 9, 10, 14, 16
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 December, 2005 (09.12.05)		Date of mailing of the international search report 20 December, 2005 (20.12.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017397

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2003-168480 A (Hitachi, Ltd.), 13 June, 2003 (13.06.03), Full text (Family: none)	1, 6, 14, 15 11-13 2-5, 7-10, 16
Y	JP 2004-171875 A (Sony Corp.), 17 June, 2004 (17.06.04), Claims 1 to 4 (Family: none)	11-13
P, X	JP 2004-319317 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 11 November, 2004 (11.11.04), Full text (Family: none)	1, 2, 5-7, 10, 15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/40 (2006.01), H01M4/02 (2006.01), H01M4/04 (2006.01), H01M4/38 (2006.01), H01M4/58 (2006.01), H01M6/16 (2006.01)		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/40 (2006.01), H01M4/00-4/62 (2006.01), H01M6/16 (2006.01)		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 7-240232 A (ソニー株式会社) 1995.09.12, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 6, 7, 14 , 15 11-13 3-5, 8-10, 16
X Y A	JP 5-325985 A (三洋電機株式会社) 1993.12.10, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 6, 7, 14 , 15 11-13 3-5, 8-10, 16
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09.12.2005	国際調査報告の発送日 20.12.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 高木 正博 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 9541

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 10-189043 A (株式会社日立製作所) 1998. 07. 21, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 6, 8, 15 11-13 2, 4, 5, 7, 9, 10 , 14, 16
X Y A	JP 2003-168480 A (株式会社日立製作所) 2003. 06. 13, 全文 (ファミリーなし)	1, 6, 14, 15 11-13 2-5, 7-10, 16
Y	JP 2004-171875 A (ソニー株式会社) 2004. 06. 17, 請求項 1 - 4 (ファミリーなし)	11-13
P, X	JP 2004-319317 A (日立マクセル株式会社) 2004. 11. 11, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7, 10 , 15