

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5217254号
(P5217254)

(45) 発行日 平成25年6月19日 (2013. 6. 19)

(24) 登録日 平成25年3月15日 (2013. 3. 15)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/0569 (2010. 01)

H O 1 M 10/0569

H O 1 M 10/0567 (2010. 01)

H O 1 M 10/0567

H O 1 M 10/0568 (2010. 01)

H O 1 M 10/0568

H O 1 M 10/052 (2010. 01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 4/38 (2006. 01)

H O 1 M 4/38

Z

請求項の数 13 (全 59 頁)

(21) 出願番号 特願2007-148262 (P2007-148262)

(22) 出願日 平成19年6月4日 (2007. 6. 4)

(65) 公開番号 特開2008-16445 (P2008-16445A)

(43) 公開日 平成20年1月24日 (2008. 1. 24)

審査請求日 平成22年5月25日 (2010. 5. 25)

(31) 優先権主張番号 特願2006-156637 (P2006-156637)

(32) 優先日 平成18年6月5日 (2006. 6. 5)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002185

ソニー株式会社

東京都港区港南1丁目7番1号

(74) 代理人 100098785

弁理士 藤島 洋一郎

(74) 代理人 100109656

弁理士 三反崎 泰司

(72) 発明者 井原 将之

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 小谷 徹

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】 二次電池用電解質およびこれを用いた二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

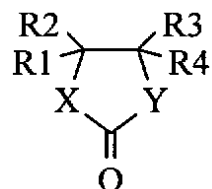
【請求項1】

非水溶媒および電解質塩を含み、

前記非水溶媒は、化1で表された化合物の少なくとも1種と、不飽和結合を有する環状炭酸エステル化合物および化2で表された化合物のうちの少なくとも1種とを含む、

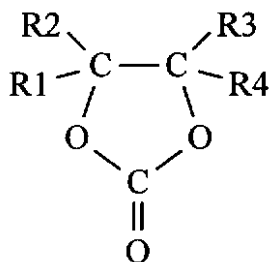
二次電池用電解質。

【化1】



〔式中、R1、R2、R3およびR4は、水素基、またはメチル基、エチル基を表す。X、Yは、硫黄(S)または酸素(O)を表し、X、Yのうちの少なくとも1つは硫黄である。〕

【化 2】



(式中、R 1、R 2、R 3およびR 4は、水素基、ハロゲン基、またはメチル基、エチル基あるいはこれらの一部の水素をハロゲン基で置換した基を表し、それらの少なくとも一つはハロゲンを有する基である。)

10

【請求項 2】

上記化 1 に示した化合物の含有量は、前記非水溶媒に対して、0 . 0 1 重量 % 以上 5 0 重量 % 以下である、

請求項 1 記載の二次電池用電解質。

【請求項 3】

上記化 1 に示した化合物は、化 3 で表された化合物のうちの少なくとも 1 種を含み、

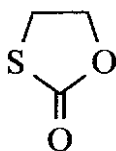
上記不飽和結合を有する環状炭酸エステルは、ビニレンカーボネートおよびビニルエレンカーボネートのうちの少なくとも 1 種を含み、

20

上記化 2 に示した化合物は、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 - オンのうちの少なくとも 1 種を含む、

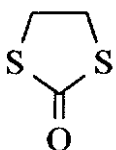
請求項 1 記載の二次電池用電解質。

【化 3】

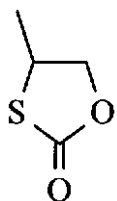


(4-2)

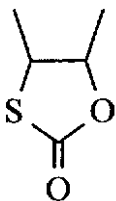
30



(4-4)



(4-5)

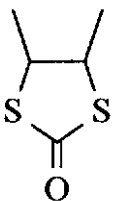


(4-6)

40



(4-7)



(4-8)

【請求項 4】

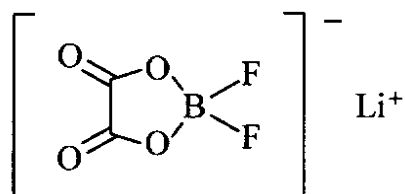
さらに、化 6 で表されたジフルオロ [オキシラト - O , O '] ホウ酸リチウム、化 7 で

50

表されたジフルオロビス[オキサト- O, O']リン酸リチウム、化 8 で表されたジフルオロ[3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - オキシド - 2 - トリフルオロメチルプロピオナト(2 -) - O, O']ホウ酸リチウム、化 9 で表されたビス[3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - オキシド - 2 - トリフルオロメチルプロピオナト(2 -) - O, O']ホウ酸リチウム、化 10 で表されたテトラフルオロ[オキサト- O, O']リン酸リチウム、化 11 で表されたビス[オキサト- O, O']ホウ酸リチウムよりなる群から選ばれた軽金属塩の少なくとも 1 種を含む、

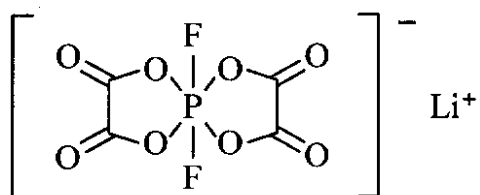
請求項 1 記載の二次電池用電解質。

【化 6】



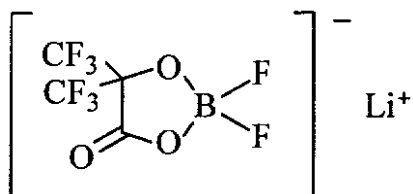
10

【化 7】

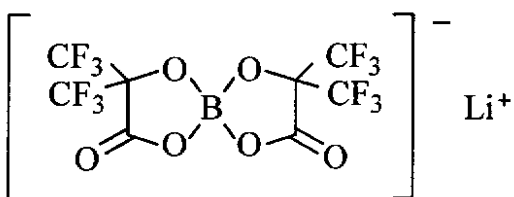


20

【化 8】

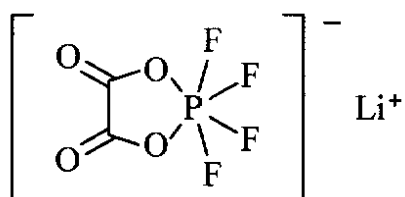


【化 9】



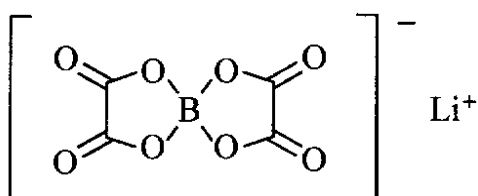
30

【化 10】



40

【化 11】



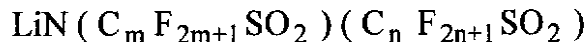
50

【請求項 5】

さらに、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、化 1 2 で表されたりチウム塩、化 1 3 で表されたりチウム塩、化 1 4 で表されたりチウム塩よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含む、

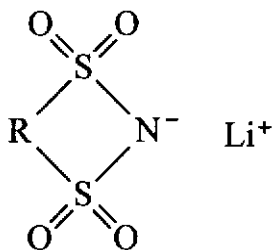
請求項 1 記載の二次電池用電解質。

【化 1 2】



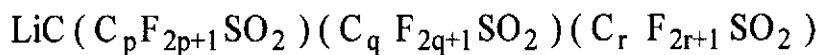
(式中、 m および n は 1 以上の整数である。)

【化 1 3】



(式中、 R は炭素数 2 ~ 4 の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキレン基を表す。)

【化 1 4】



(式中、 p 、 q および r は 1 以上の整数である。)

【請求項 6】

リチウム二次電池に用いられる、

請求項 1 記載の二次電池用電解質。

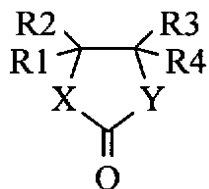
【請求項 7】

正極および負極と、電解質と、を備え、

上記電解質は、非水溶媒および電解質塩を含み、

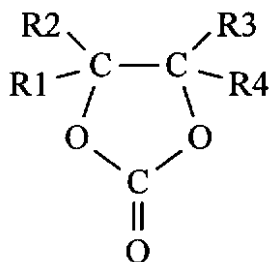
前記非水溶媒は、化 1 5 で表された化合物の少なくとも 1 種と、不飽和結合を有する環状炭酸エステル化合物および化 1 6 で表された化合物のうちの少なくとも 1 種とを含む、
二次電池。

【化 1 5】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、水素基、またはメチル基、エチル基を表す。 X 、 Y は、硫黄(S)または酸素(O)を表し、 X 、 Y のうちの少なくとも 1 つは硫黄である。)

【化 1 6】



(式中、R 1、R 2、R 3 および R 4 は、水素基、ハロゲン基、またはメチル基、エチル基あるいはこれらの一部の水素をハロゲン基で置換した基を表し、それらの少なくとも一つはハロゲンを有する基である。)

10

【請求項 8】

上記化 1 5 に示した化合物の含有量は、前記非水溶媒に対して、0 . 0 1 重量 % 以上 5 0 重量 % 以下である、

請求項 7 記載の二次電池。

【請求項 9】

上記化 1 5 に示した化合物は、化 1 7 で表された化合物のうちの少なくとも 1 種を含み、

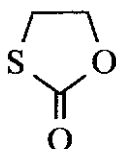
上記不飽和結合を有する環状炭酸エステルは、ビニレンカーボネートおよびビニルエチレンカーボネートのうちの少なくとも 1 種を含み、

20

上記化 1 6 に示した化合物は、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 - オンのうちの少なくとも 1 種を含む、

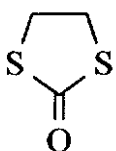
請求項 7 記載の二次電池。

【化 1 7】

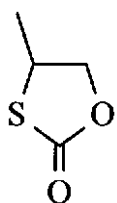


(4-2)

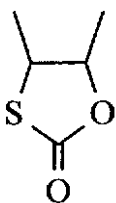
30



(4-4)



(4-5)

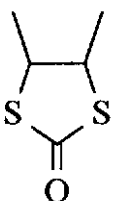


(4-6)

40



(4-7)



(4-8)

【請求項 1 0】

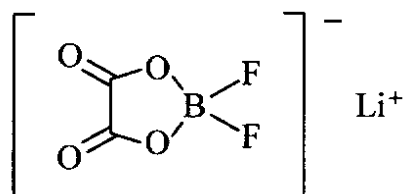
50

上記電解質は、さらに、化 2 0 で表されたジフルオロ[オキソラト - O , O ']ホウ酸リチウム、化 2 1 で表されたジフルオロビス[オキソラト - O , O ']リン酸リチウム、化 2 2 で表されたジフルオロ[3 , 3 , 3 - トリフルオロ - 2 - オキシド - 2 - トリフルオロメチルプロピオナト(2 -) - O , O ']ホウ酸リチウム、化 2 3 で表されたビス[3 , 3 , 3 - トリフルオロ - 2 - オキシド - 2 - トリフルオロメチルプロピオナト(2 -) - O , O ']ホウ酸リチウム、化 2 4 で表されたテトラフルオロ[オキソラト - O , O ']リン酸リチウム、化 2 5 で表されたビス[オキソラト - O , O ']ホウ酸リチウムよりなる群から選ばれた軽金属塩の少なくとも 1 種を含む、

請求項 7 記載の二次電池。

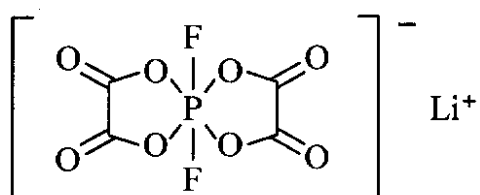
【化 2 0】

10



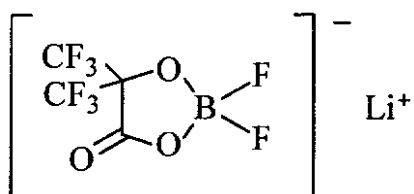
【化 2 1】

20

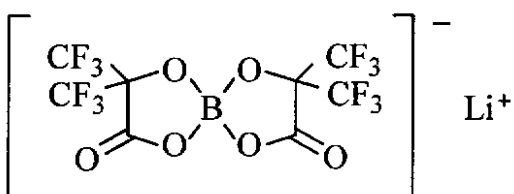


【化 2 2】

30

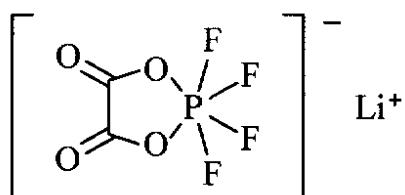


【化 2 3】

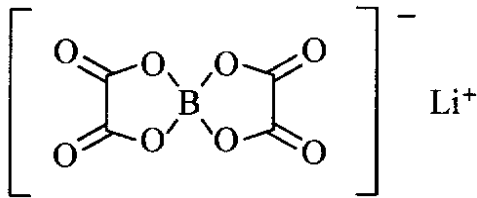


【化 2 4】

40



【化 2 5】



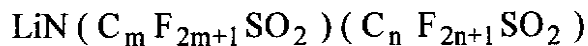
【請求項 1 1】

上記電解質は、さらに、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、化 2 6 で表されたりチウム塩、化 2 7 で表されたりチウム塩、化 2 8 で表されたりチウム塩よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含む、

10

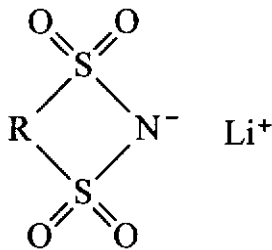
請求項 7 記載の二次電池。

【化 2 6】



(式中、 m および n は 1 以上の整数である。)

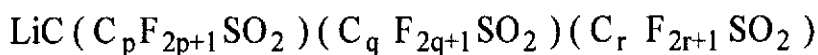
【化 2 7】



20

(式中、 R は炭素数 2 ~ 4 の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキレン基を表す。)

【化 2 8】



(式中、 p 、 q および r は 1 以上の整数である。)

30

【請求項 1 2】

上記負極は、ケイ素 (Si) の単体、合金および化合物、ならびにスズ (Sn) の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む、

請求項 7 記載の二次電池。

【請求項 1 3】

リチウム二次電池である、

請求項 7 記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

この発明は、二次電池用電解質およびこれを用いた二次電池に関し、さらに詳しくは、非水溶媒と、電解質塩とを備える非水電解質およびこれを用いた非水電解質電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、カメラ一体型 VTR (ビデオテープレコーダ)、携帯電話機器あるいはラップトップコンピュータに代表されるポータブル電子機器が広く普及し、それらの小型化、軽量化および長時間連続駆動が強く求められている。それに伴い、それらのポータブル電源として、電池、特に二次電池のエネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。中でも、リチウムイオン二次電池あるいはリチウム金属二次電池は、従来の非

50

水系電解液二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため期待されている。

【 0 0 0 3 】

このようなリチウムイオン二次電池あるいはリチウム金属二次電池では、炭酸プロピレンあるいは炭酸ジエチルなどの炭酸エステル系非水溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を溶解した電解質が、導電率が高く、電位的にも安定であるので広く用いられている。(例えば特許文献 1 参照)

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特許第 3 2 9 4 4 0 0 号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

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で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、室温における特性のみならず、高温においても優れた特性を得ることができる電解質あるいは電池の開発が望まれていた。

【 0 0 0 6 】

したがって、この発明の目的は、高温においても、電池特性を向上させることができる二次電池用電解質およびこれを用いた二次電池を提供することにある。

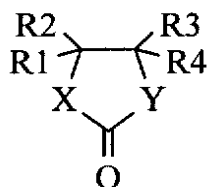
【課題を解決するための手段】

20

【 0 0 0 7 】

上述した課題を解決するために、第 1 の発明は、非水溶媒および電解質塩を含み、その非水溶媒が化 1 で表された化合物の少なくとも 1 種と不飽和結合を有する環状炭酸エステル化合物および化 2 で表された化合物の少なくとも 1 種とを含む二次電池用電解質である。

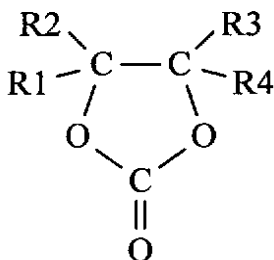
【化 1】



30

〔式中、R 1、R 2、R 3 および R 4 は、水素基、またはメチル基、エチル基を表す。X、Y は、硫黄 (S) または酸素 (O) を表し、X、Y のうちの少なくとも 1 つは硫黄である。〕

【化 2】



40

〔式中、R 1、R 2、R 3 および R 4 は、水素基、ハロゲン基、またはメチル基、エチル基あるいはこれらの一部の水素をハロゲン基で置換した基を表し、それらの少なくとも一つはハロゲンを有する基である。〕

【 0 0 0 8 】

第 2 の発明は、正極および負極と電解質とを備え、電解質は上記した第 1 の発明の二次電池用電解質と同様の構成を有する二次電池である。

50

【 0 0 0 9 】

第 1 の発明では、二次電池用電解質の非水溶媒に化 1 で表された化合物の少なくとも 1 種と不飽和結合を有する環状炭酸エステル化合物および化 2 で表された化合物の少なくとも 1 種とが含まれるので、高温環境下であっても化学安定性を向上できる。

【 0 0 1 0 】

第 2 の発明では、二次電池用電解質の非水溶媒に化 1 で表された化合物の少なくとも 1 種と不飽和結合を有する環状炭酸エステル化合物および化 2 で表された化合物の少なくとも 1 種とが含まれたものを用いるので、高温環境下においても、負極における二次電池用電解質の分解反応を抑制することができ、高温においても、優れた特性を得ることができる。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

この発明の二次電池用電解質によれば、高温においても化学安定性を向上できる。また、この二次電池用電解質を用いたこの発明による二次電池によれば、高温においても、優れた特性を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

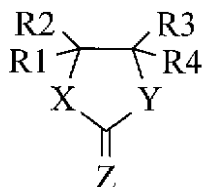
【 0 0 1 2 】

以下、この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。この発明の一実施形態による電解質は、例えば溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩とを含むいわゆる液状の電解液を含む。溶媒は、例えば有機溶媒などの非水溶媒が好ましく、化 3 で表された化合物を含有するものである。

20

【 0 0 1 3 】

【化 3】



30

〔式中、R 1、R 2、R 3 および R 4 は、水素基、またはメチル基、エチル基を表す。X、Y、Z は、硫黄 (S) または酸素 (O) を表す。ただし、X、Y、Z の全てが硫黄 (S) である場合 (X = Y = Z = S) および X、Y、Z の全てが酸素 (O) である場合 (X = Y = Z = O) を除く。〕

【 0 0 1 4 】

この溶媒は、化 3 で表された化合物を含有するので、高温においても電解液の分解反応などを抑制できる。よって、電池に用いた場合には、高温においても、サイクル特性を向上させることができるとともに、高温保存特性も向上できる。したがって、この溶媒を用いた電池を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。

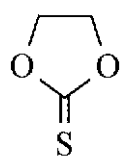
40

【 0 0 1 5 】

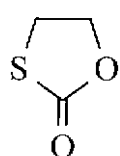
化 3 で表された化合物としては、具体的に例えば化 4 の (4 - 1) ~ (4 - 12) で表された化合物を挙げることができる。

【 0 0 1 6 】

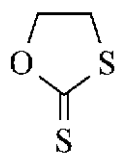
【化 4】



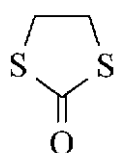
(4-1)



(4-2)

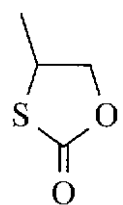


(4-3)

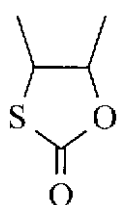


(4-4)

10

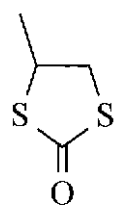


(4-5)

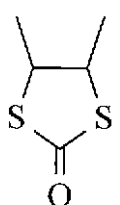


(4-6)

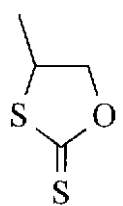
20



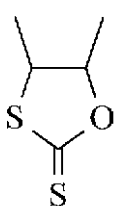
(4-7)



(4-8)

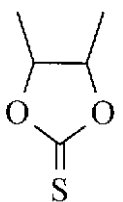


(4-9)

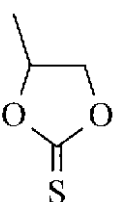


(4-10)

30



(4-11)



(4-12)

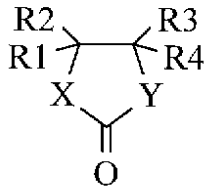
40

【 0 0 1 7 】

また、化 3 で表された化合物のなかでも、化 5 で表された化合物がより優れた高温特性を得ることができる点から好ましい。

【 0 0 1 8 】

【化 5】



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、水素基、またはメチル基、エチル基を表す。 X 、 Y は、硫黄（ S ）または酸素（ O ）を表す。 X 、 Y の全てが酸素（ O ）である場合（ $X = Y = O$ ）を除く。〕

10

【0019】

また、化3で表された化合物の含有量は、より優れた高温特性を得ることができる点から、溶媒に対して、0.01重量%以上50重量%以下が好ましい。

【0020】

さらに、溶媒としては、ビニレンカーボネート（ VC ）、ビニルエチレンカーボネート（ VEC ）などの不飽和結合を有する環状炭酸エステルをさらに含むことが好ましい。電解液の化学安定性を向上でき、優れた高温特性を得ることができるからである。さらに、不飽和結合を有する環状炭酸エステルの含有量は、0.01重量%以上5重量%以下が好ましい。

20

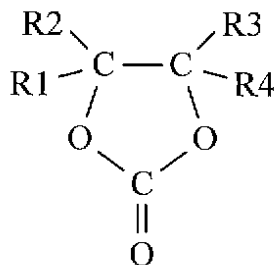
【0021】

さらに溶媒としては、化6で表された環状炭酸エステルの R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 中の水素原子の一部または全部をフッ素（ F ）原子、塩素（ Cl ）原子または臭素（ Br ）原子で置換した化7で表されたハロゲン化環状炭酸エステルをさらに含むものであることが好ましい。高温においても例えば電解液の分解反応などを、さらに抑制できるからである。よって、例えばこの溶媒を電池に用いた場合には、サイクル特性をさらに向上できるとともに、高温保存特性および高温使用特性もさらに向上できる。したがって、この溶媒を用いた電池を高温状況下に放置しても、また高温状況下で使用しても、さらに優れた特性を得ることができる。

【0022】

30

【化 6】

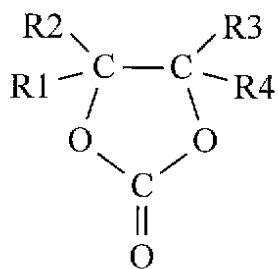


40

（式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、水素原子、メチル基またはエチル基である。）

【0023】

【化 7】



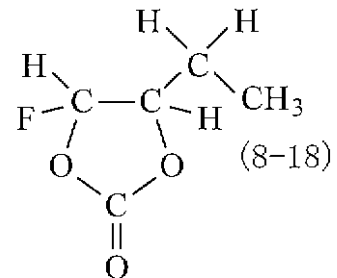
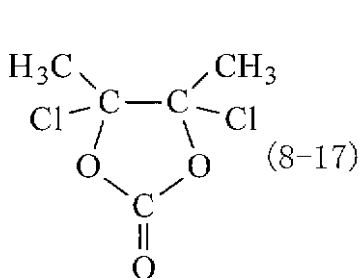
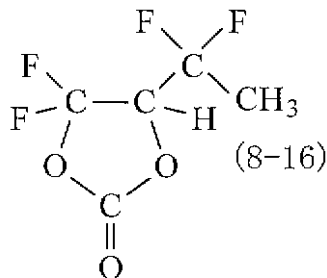
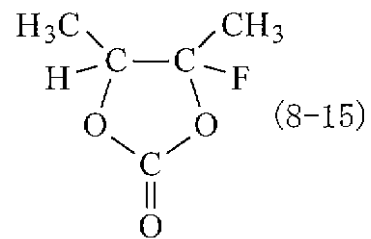
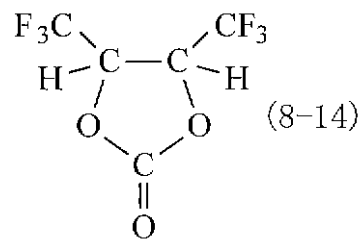
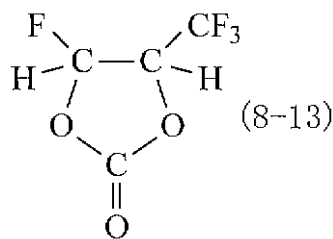
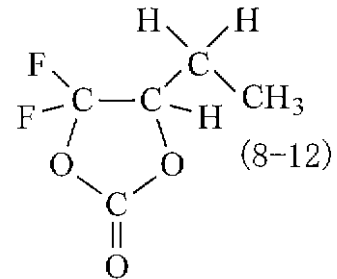
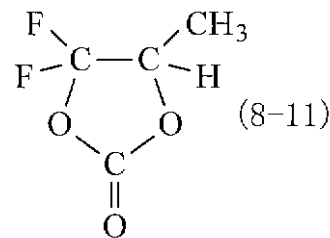
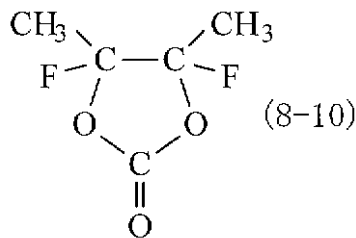
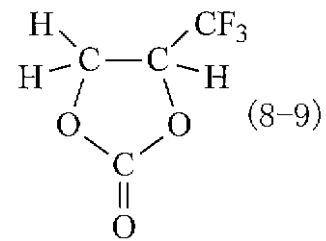
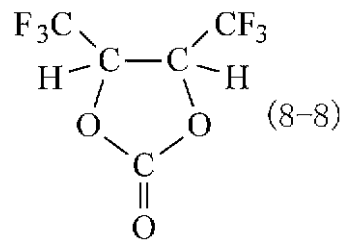
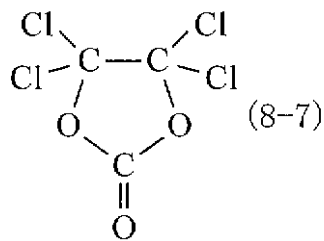
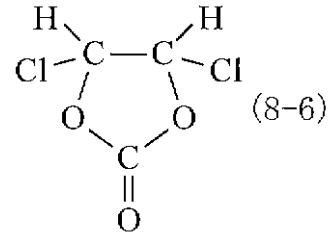
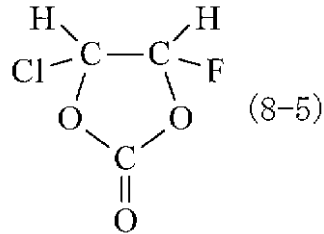
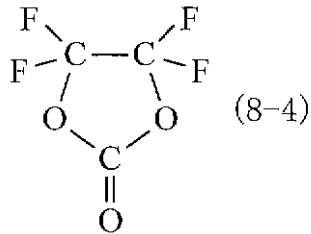
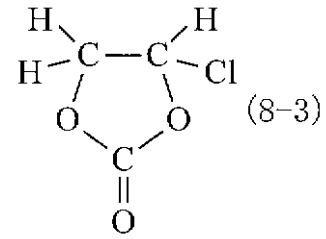
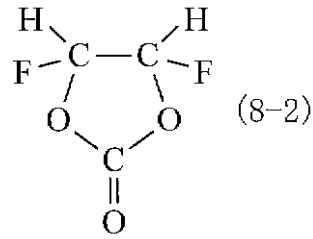
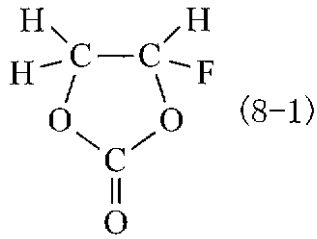
10

(式中、R 1、R 2、R 3 および R 4 は、水素基、ハロゲン基、またはメチル基、エチル基あるいはこれらの一部の水素をハロゲン基で置換した基を表し、それらの少なくとも一つはハロゲンを有する基である。)

【0024】

化 7 で表された化合物として、具体的には、例えば化 8 の (8 - 1) ~ (8 - 1 8) を挙げるができる。

【化 8】



【 0 0 2 5 】

また、溶媒としては、化 7 で表された化合物のなかで、化 8 の (8 - 1) で表された 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンおよび化 8 の (8 - 2) で表された 4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンのうちの少なくとも 1 種を含むことが好ましい。より優れた高温特性が得られるからである。さらに、4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンは、トランス体が好ましい。特に優れた高温特性が得られる

10

20

30

40

50

からである。

【 0 0 2 6 】

さらに、従来より使用されている種々の非水溶媒を混合して用いてもよい。このような非水溶媒としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、
- ブチロラクトン、 - バレロラクトン、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、1, 3 - ジオキソラン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、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、3 - メトキシプロピロニトリル、N, N - ジメチルフォルムアミド、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、ジメチルスルフォキシド、リン酸トリメチルなどが挙げられる。これらは単独で混合して使用してもよく、複数種を混合して用いてもよい。また、複数種の溶媒を混合して用いる場合には、比誘電率が30以上の高誘電率溶媒と、粘度が1 m P a ・ s 以下の低粘度溶媒とを混合して用いることが好ましい。これにより高いイオン伝導性を得ることができるからである。

【 0 0 2 7 】

さらに、より優れた充放電容量特性および充放電サイクル特性を実現するためには、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む溶媒を用いることが好ましい。

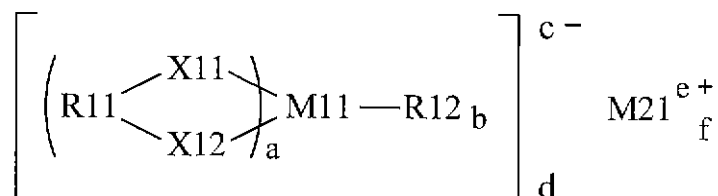
【 0 0 2 8 】

[電 解 質 塩]

電解質塩としては、化9で表された軽金属塩を含むことが好ましい。この化9で表された軽金属塩は、負極の表面に安定な被膜を形成し、溶媒の分解反応を抑制することができるからである。化9で表された軽金属塩は、1種を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 2 9 】

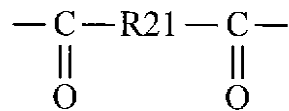
【 化 9 】



(式中、R 1 1 は化 1 0、化 1 1 または化 1 2 に示した基を表し、R 1 2 はハロゲン基、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を表し、X 1 1 および X 1 2 は酸素 (O) または硫黄 (S) をそれぞれ表し、M 1 1 は遷移金属元素または短周期型周期表における3 B 族元素、4 B 族元素あるいは5 B 族元素を表し、M 2 1 は短周期型周期表における1 A 族元素あるいは2 A 族元素またはアルミニウム (A l) を表し、a は1 ~ 4 の整数であり、b は0 ~ 8 の整数であり、c、d、e および f はそれぞれ1 ~ 3 の整数である。)

【 0 0 3 0 】

【化 1 0】

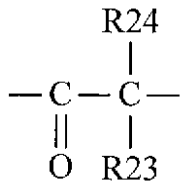


(式中、R 2 1 は、アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基またはハロゲン化アリーレン基を表す。)

【0 0 3 1】

【化 1 1】

10

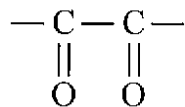


(式中、R 2 3、R 2 4 は、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはハロゲン化アリール基を表す。)

【0 0 3 2】

20

【化 1 2】



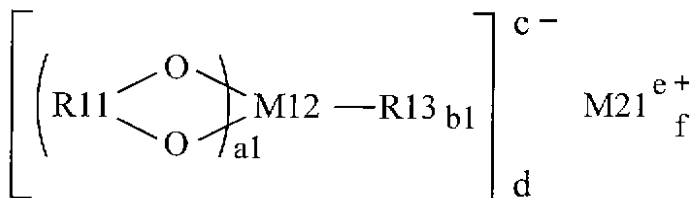
【0 0 3 3】

また、化 9 で表された軽金属塩としては、化 1 3 で表された化合物が好ましい。

30

【0 0 3 4】

【化 1 3】

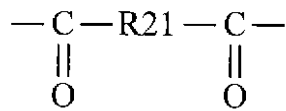


40

(式中、R 1 1 は化 1 4、化 1 5 または化 1 6 に示した基を表し、R 1 3 はハロゲンを表し、M 1 2 はリン(P)またはホウ素(B)を表し、M 2 1 は短周期型周期表における 1 A 族元素あるいは 2 A 族元素またはアルミニウム(Al)を表し、a 1 は 1 ~ 4 の整数であり、b 1 は 0、2 または 4 であり、c、d、e および f はそれぞれ 1 ~ 3 の整数である。)

【0 0 3 5】

【化 1 4】

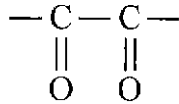


(式中、R₂₁は、アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基またはハロゲン化アリーレン基を表す。)

【0036】

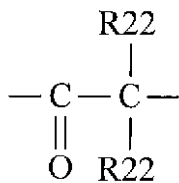
【化 1 5】

10



【0037】

【化 1 6】



20

(式中、R₂₂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を表す。)

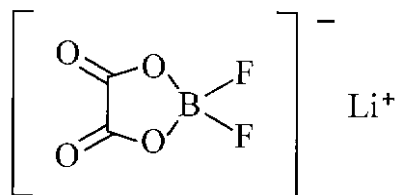
【0038】

化13で表された軽金属塩として、より具体的には、化17で表されたジフルオロ[オキソラト- O, O']ホウ酸リチウム、化18で表されたジフルオロビス[オキソラト- O, O']リン酸リチウム、化19で表されたジフルオロ[3, 3, 3-トリフルオロ-2-オキシド-2-トリフルオロメチルプロピオナト(2-)- O, O']ホウ酸リチウム、化20で表されたビス[3, 3, 3-トリフルオロ-2-オキシド-2-トリフルオロメチルプロピオナト(2-)- O, O']ホウ酸リチウム、化21で表されたテトラフルオロ[オキソラト- O, O']リン酸リチウム、および化22で表されたビス[オキソラト- O, O']ホウ酸リチウムが挙げられる。

30

【0039】

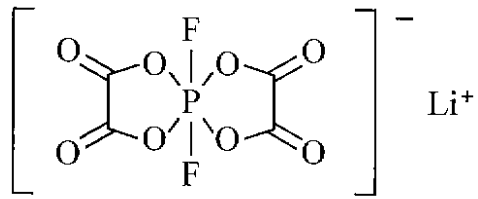
【化 1 7】



40

【0040】

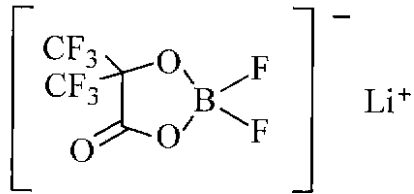
【化 18】



【0041】

【化 19】

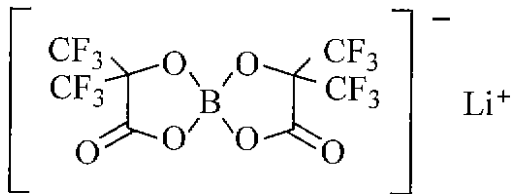
10



【0042】

【化 20】

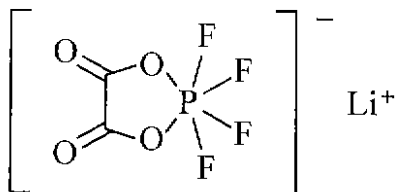
20



【0043】

【化 21】

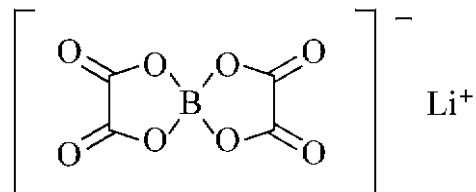
30



【0044】

【化 22】

40



【0045】

さらに、電解質塩としては、上述した軽金属塩に加えて、他の軽金属塩のいずれか1種または2種以上を混合して用いることが好ましい。保存特性などの電池特性を向上させることができると共に、内部抵抗を低減させることができるからである。

【0046】

他の軽金属塩としては、例えば、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF

50

LiSO_3 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{OCOCF}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_4$ 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 や、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ あるいは $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ などの化 23 に示したりチウム塩、または $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ などの化 24 で表されるリチウム塩を挙げることができる。

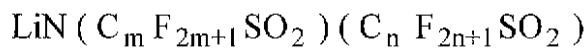
【0047】

また、他の軽金属塩としては、化 25 で表されるリチウム塩を挙げることができ、化 25 で表されたりチウム塩としては、例えば、化 26 で表された 1, 2 - パーフルオロエタンジスルホニルイミドリチウム、化 27 で表された 1, 3 - パーフルオロプロパンジスルホニルイミドリチウム、化 28 で表された 1, 3 - パーフルオロブタンジスルホニルイミドリチウム、化 29 で表された 1, 4 - パーフルオロブタンジスルホニルイミドリチウムがより好ましく挙げられる。さらに化 30 で表されたパーフルオロヘプタン二酸イミドリチウムのようなリチウム塩が挙げられる。

10

【0048】

【化 23】

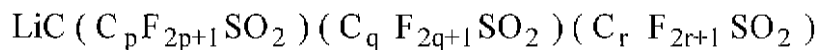


(式中、 m および n は 1 以上の整数である。)

20

【0049】

【化 24】

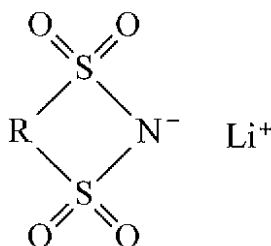


(式中、 p 、 q および r は 1 以上の整数である。)

【0050】

【化 25】

30

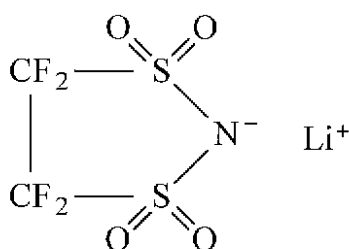


(式中、 R は炭素数 2 ~ 4 の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキレン基を表す。)

【0051】

40

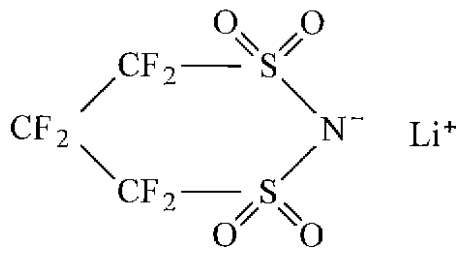
【化 26】



50

【 0 0 5 2 】

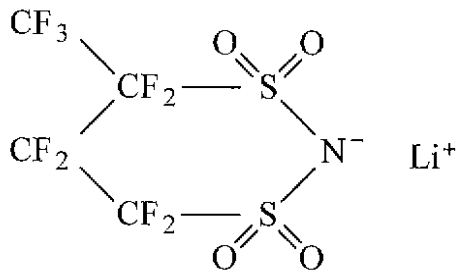
【 化 2 7 】



10

【 0 0 5 3 】

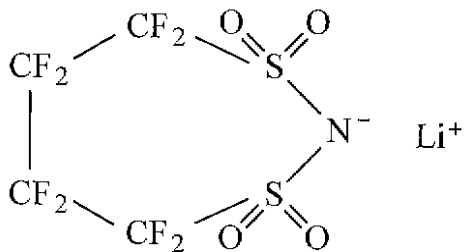
【 化 2 8 】



20

【 0 0 5 4 】

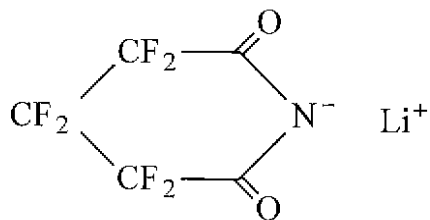
【 化 2 9 】



30

【 0 0 5 5 】

【 化 3 0 】



40

【 0 0 5 6 】

中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、化23で表されたりチウム塩、化24で表されたりチウム塩、化25で表されたりチウム塩からなる群のうちの少なくとも1種を含むようにすれば、より高い効果を得ることができると共に、高い導電率を得ることができるので好ましく、 LiPF_6 と、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、化23で表されたりチウム塩、化24で表されたりチウム塩および化25で表されたりチウム塩よりなる群のうちの少なくとも1種とを混合して用いるようにすれば、

50

さらに好ましい。

【0057】

電解質塩の含有量（濃度）は、溶媒に対して、 0.3 mol/kg 以上 3.0 mol/kg 以下の範囲内であることが好ましい。この範囲外ではイオン伝導度の極端な低下により十分な電池特性が得られなくなるおそれがあるからである。そのうち、化9に示した軽金属塩の含有量は、溶媒に対して 0.01 mol/kg 以上 2.0 mol/kg 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。

【0058】

なお、電解質は、高分子化合物に電解液を保持させたゲル状の電解質を用いてもよい。ゲル状の電解質は、イオン伝導度が室温で 1 mS/cm 以上であるものであればよく、組成および高分子化合物の構造に特に限定はない。電解液（すなわち液状の溶媒および電解質塩）については上述のとおりである。高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとポリヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、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、ポリスチレンあるいはポリカーボネートが挙げられる。特に、電気化学的安定性の点からは、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキシドの構造を持つ高分子化合物を用いることが望ましい。電解液に対する高分子化合物の添加量は、両者の相溶性によっても異なるが、通常、電解液の5質量%以上50質量%未満に相当する高分子化合物を添加することが好ましい。

【0059】

また、電解質塩の含有量は、電解液の場合と同様である。但し、ここで溶媒というのは、液状の溶媒のみを意味するのではなく、電解質塩を解離させることができ、イオン伝導性を有するものを広く含む概念である。よって、高分子化合物にイオン伝導性を有するものを用いる場合には、その高分子化合物も溶媒に含まれる。

【0060】

上述したような電解質を用いて、例えば、種々の形状およびサイズのリチウム電池などの二次電池を作製することが可能である。以下にこの発明の一実施形態による電解質を用いた電池の第1の例について説明する。

【0061】

（電池の第1の例）

図1は、この発明の一実施形態による電解質を用いた二次電池の第1の例の断面構造を示す。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を介して積層し巻回された巻回電極体20を有している。

【0062】

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。

【0063】

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、ガスカート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。

【0064】

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1

10

20

30

40

50

5 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。

【0065】

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。

【0066】

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 (Ni) などよりなる負極リード 26 が接続されている。正極リード 25 は安全弁機構 15 に溶接されることにより電池蓋 14 と電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。

【0067】

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 と、正極集電体 21A の両面に設けられた正極活物質層 21B とを有している。なお、正極活物質層 21B が片面のみに存在する領域を有するようによい。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。正極活物質層 21B は、例えば、正極活物質として、電極反応物質であるリチウム (Li) を吸蔵および放出することが可能な正極材料を含んで構成されている。

【0068】

リチウム (Li) を吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、あるいはこれらを含む固溶体 ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$) (x, y および z の値は $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $x + y + z = 1$ である。)、あるいはマンガンスピネル (LiMn_2O_4) などのリチウム複合酸化物、またはリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) などのオリビン構造を有するリン酸化合物が好ましい。高いエネルギー密度を得ることができるからである。

【0069】

また、リチウム (Li) を吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、酸化チタン、酸化バナジウムあるいは二酸化マンガンの酸化物、二硫化鉄、二硫化チタンあるいは硫化モリブデンなどの二硫化物、ポリアニリンあるいはポリチオフェンなどの導電性高分子も挙げられる。正極材料は 1 種を単独で用いてもよいが、2 種以上を混合して用いてもよい。

【0070】

正極活物質層 21B は、また、例えば導電剤を含んでおり、必要に応じてさらに結着剤を含んでいてもよい。導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックあるいはケッチェンブラックなどの炭素材料が挙げられ、そのうちの 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。また、炭素材料の他にも、導電性を有する材料であれば金属材料あるいは導電性高分子材料などを用いるようにしてもよい。

【0071】

結着剤としては、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムあるいはエチレンプロピレンジエンゴムなどの合成ゴム、またはポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料が挙げられ、そのうちの 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。例えば、図 1 に示したように正極 21 および負極 22 が巻回されている場合には、結着剤として柔軟性に富むスチレンブタジエン系ゴムあるいはフッ素系ゴムなどを用いることが好ましい。

【0072】

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 と、負極集電体 22A の両面に設けられた負極活物質層 22B とを有している。なお、負極活物質層 22B が片面のみ存在する領域を有するようによい。

【0073】

負極集電体22Aは、例えば、良好な電気化学的安定性、電気伝導性および機械的強度を有する銅箔、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。特に、銅箔は高い電気伝導性を有するので最も好ましい。

【0074】

また、負極集電体22Aは、リチウム(Li)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場合もある。リチウム(Li)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から脱落する場合があるからである。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からなる合金も含める。リチウム(Li)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(Ni)、チタン(Ti)、鉄あるいはクロム(Cr)が挙げられる。

【0075】

負極活物質層22Bは、負極活物質として、リチウム(Li)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種以上を含んで構成されており、必要に応じて、例えば正極活物質層21Bと同様の結着剤を含んでいてもよい。

【0076】

リチウム(Li)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、炭素材料、金属酸化物あるいは高分子化合物などが挙げられる。炭素材料としては、例えば、易黒鉛化炭素、(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化炭素、あるいは(002)面の面間隔が0.340nm以下の黒鉛が挙げられる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維あるいは活性炭などがある。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子化合物を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。また、金属酸化物としては、酸化鉄、酸化ルテニウムあるいは酸化モリブデンなどが挙げられ、高分子化合物としてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

【0077】

また、負極活物質層22Bは、例えば、負極活物質として、電極反応物質であるリチウム(Li)を吸蔵および放出することが可能な金属元素の単体、合金および化合物と、リチウム(Li)を吸蔵および放出することが可能な半金属元素の単体、合金および化合物とからなる群のうちの少なくとも1種の負極材料を含んでいてもよい。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る。さらに、上述した炭素材料と、共に用いるようにしてもよい。炭素材料は、充放電時に生じる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。なお、本明細書において、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とからなるものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には固溶体、共晶(共融混合物)、金属間化合物あるいはそれらのうちの2種以上が共存するものがある。

【0078】

この負極材料を構成する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(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、鉛(Pb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、亜鉛(Zn)、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。これらは結晶質のものでアモルファスのものでよい。

【0079】

また、これらの金属元素あるいは半金属元素の合金または化合物としては、例えば、化学式 $Ma_s Mb_t Li_u$ 、あるいは化学式 $Ma_p Mc_q Md_r$ で表されるものが挙げられる。これらの化学式において、 Ma はリチウム (Li) と合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を表し、 Mb はリチウム (Li) および Ma 以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を表し、 Mc は非金属元素の少なくとも 1 種を表し、 Md は Ma 以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を表す。また、 s 、 t 、 u 、 p 、 q および r の値はそれぞれ $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ 、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $r \geq 0$ である。

【0080】

中でも、この負極材料としては、短周期型周期表における 4 B 族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素 (Si) あるいはスズ (Sn) の単体、またはこれらの合金あるいは化合物である。ケイ素 (Si) あるいはスズ (Sn) の単体、合金および化合物は、リチウム (Li) を吸蔵および放出する能力が大きく、組み合わせによっては、従来の黒鉛と比較して負極 22 のエネルギー密度を高くすることができるからである。

【0081】

このような合金または化合物について具体的に例を挙げれば、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VS_i_2 、 WS_i_2 、 $ZnSi_2$ 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 $SnSiO_3$ 、 $LiSiO$ 、 $LiSnO$ 、 Mg_2Sn 、あるいはスズ (Sn) とコバルト (Co) とを含む合金などがある。

【0082】

中でも、この負極材料としては、スズ (Sn) と、コバルト (Co) と、炭素 (C) とを構成元素として含み、炭素の含有量が 9.9 質量%以上 29.7 質量%以下であり、かつスズ (Sn) とコバルト (Co) との合計に対するコバルト (Co) の割合 $Co / (Sn + Co)$ が 30 質量%以上 70 質量%以下である $CoSnC$ 含有材料が好ましい。このような組成範囲において高いエネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるからである。

【0083】

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

【0084】

なお、この $CoSnC$ 含有材料は、スズ (Sn) と、コバルト (Co) と、炭素 (C) とを含む相を有しており、この相は結晶性の低いまたは非晶質な構造を有していることが好ましい。また、この $CoSnC$ 含有材料では、構成元素である炭素の少なくとも一部が、他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合していることが好ましい。サイクル特性の低下はスズ (Sn) などが凝集あるいは結晶化することによるものであると考えられるが、炭素が他の元素と結合することにより、そのような凝集あるいは結晶化を抑制することができるからである。

【0085】

元素の結合状態を調べる測定方法としては、例えば X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) が挙げられる。XPS では、炭素の 1s 軌道 ($C1s$) のピークは、グラファイトであれば、金原子の 4f 軌道 ($Au4f$) のピークが 84.0 eV に得られるようにエネルギー較正された装置において、284.5 eV に現れる。また、表面汚染炭素であれば、284.8 eV に現れる。これに対して、炭素元素の電荷密度

10

20

30

40

50

が高くなる場合、例えば炭素が金属元素または半金属元素と結合している場合には、C 1 s のピークは、2 8 4 . 5 e V よりも低い領域に現れる。すなわち、C o S n C 含有材料について得られる C 1 s の合成波のピークが 2 8 4 . 5 e V よりも低い領域に現れる場合には、C o S n C 含有材料に含まれる炭素の少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合している。

【 0 0 8 6 】

なお、X P S 測定では、スペクトルのエネルギー軸の補正に、例えば C 1 s のピークを用いる。通常、表面には表面汚染炭素が存在しているので、表面汚染炭素の C 1 s のピークを 2 8 4 . 8 e V とし、これをエネルギー基準とする。X P S 測定では、C 1 s のピークの波形は、表面汚染炭素のピークと C o S n C 含有材料中の炭素のピークとを含んだ形として得られるので、例えば市販のソフトウェアを用いて解析することにより、表面汚染炭素のピークと、C o S n C 含有材料中の炭素のピークとを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準 (2 8 4 . 8 e V) とする。

10

【 0 0 8 7 】

負極活物質層 2 2 B 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。焼成法というのは、粒子状の負極活物質を結着剤あるいは溶剤などと混合して成形したのち、例えば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。

【 0 0 8 8 】

20

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 2 2 B と負極集電体 2 2 A 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り好ましい。さらに、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。具体的には、界面において負極集電体 2 2 A の構成元素が負極活物質層 2 2 B に、または負極活物質の構成元素が負極集電体 2 2 A 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 2 2 B 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 2 2 B と負極集電体 2 2 A 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。

【 0 0 8 9 】

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 C V D (Chemical Vapor Deposition ; 化学気相成長) 法あるいはプラズマ C V D 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。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 2 1 と同様にして形成することができる。

30

【 0 0 9 0 】

また、負極活物質層 2 2 B は、例えば、負極活物質であるリチウム金属により形成してもよい。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るからである。この場合、負極活物質層 2 2 B 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 2 2 B を集電体としても利用し、負極集電体 2 2 A を削除するようにしてもよい。

40

【 0 0 9 1 】

セパレータ 2 3 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の合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これら 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。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜はショート防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。特に、ポリエチレンは、1 0 0 以上 1 6 0 以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性

50

にも優れているので、セパレータ 2 3 を構成する材料として好ましい。また、ポリプロピレンも好ましく、他にも化学的安定性を備えた樹脂であればポリエチレンあるいはポリプロピレンと共重合させたり、またはブレンド化することで用いることができる。

【 0 0 9 2 】

セパレータ 2 3 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、液状の溶媒、例えば有機溶剤などの非水溶媒と、この非水溶媒に溶解された電解質塩とを含んでおり、必要に応じて各種添加剤を含んでいてもよい。液状の非水溶媒というのは、例えば、非水化合物よりなり、25 における固有粘度が $10.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下のものを言う。なお、電解質塩を溶解した状態での固有粘度が $10.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下のものでもよく、複数種の非水化合物を混合して溶媒を構成する場合には、混合した状態での固有粘度が $10.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であればよい。

10

【 0 0 9 3 】

次に、電池の第 1 の例の製造方法の一例について説明する。まず、例えば、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、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を作製する。次いで、この正極合剤スラリーを正極集電体 2 1 A に塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより正極活物質層 2 1 B を形成する。これにより、正極 2 1 が得られる。

【 0 0 9 4 】

また、例えば、負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を 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負極合剤スラリーを作製する。次いで、この負極合剤スラリーを負極集電体 2 2 A に塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより負極活物質層 2 2 B を形成する。これにより、負極 2 2 が得られる。

20

【 0 0 9 5 】

続いて、正極集電体 2 1 A に正極リード 2 5 を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体 2 2 A に負極リード 2 6 を溶接などにより取り付け。そののち、正極 2 1 と負極 2 2 とをセパレータ 2 3 を介して巻回し、正極リード 2 5 の先端部を安全弁機構 1 5 に溶接すると共に、負極リード 2 6 の先端部を電池缶 1 1 に溶接して、巻回した正極 2 1 および負極 2 2 を一対の絶縁板 1 2、1 3 で挟み電池缶 1 1 の内部に収納する。正極 2 1 および負極 2 2 を電池缶 1 1 の内部に収納したのち、電解液を電池缶 1 1 の内部に注入し、セパレータ 2 3 に含浸させる。そののち、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 をガasket 1 7 を介してかしめることにより固定する。これにより、図 2 に示した二次電池が得られる。

30

【 0 0 9 6 】

この二次電池では、例えば、充電を行うと、正極活物質層 2 1 B からリチウムイオンが放出され、電解液を介して、負極活物質層 2 2 B に含まれるリチウム (Li) を吸蔵および放出することが可能な負極材料に吸蔵される。次に、放電を行うと、負極活物質層 2 2 B 中のリチウム (Li) を吸蔵および放出することが可能な負極材料に吸蔵されたリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極活物質層 2 1 B に吸蔵される。

40

【 0 0 9 7 】

(電池の第 2 の例)

次に、電池の第 2 の例について説明する。図 3 は、電池の第 2 の例の一構成例を示す断面図である。この二次電池は、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 が取り付けられた巻回電極体 3 0 をフィルム状の外装部材 4 0 の内部に収容したものであり、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

【 0 0 9 8 】

正極リード 3 1 および負極リード 3 2 はそれぞれ、外装部材 4 0 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 3 1 および負極リード 3 2 は、例えば、アルミニウム (Al)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni) あるいはステンレス (SUS) な

50

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。

【 0 0 9 9 】

外装部材 4 0 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 4 0 は、例えば、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体 3 0 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 4 0 と正極リード 3 1 および負極リード 3 2 との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム 4 1 が挿入されている。密着フィルム 4 1 は、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 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。

10

【 0 1 0 0 】

なお、外装部材 4 0 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。

【 0 1 0 1 】

図 4 は、図 3 に示した巻回電極体 3 0 の I - I 線に沿った断面図である。巻回電極体 3 0 は、正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 および電解質層 3 6 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 3 7 により保護されている。

20

【 0 1 0 2 】

正極 3 3 は、正極集電体 3 3 A の片面あるいは両面に正極活物質層 3 3 B が設けられた構造を有している。負極 3 4 は、負極集電体 3 4 A の片面あるいは両面に負極活物質層 3 4 B が設けられた構造を有しており、負極活物質層 3 4 B と正極活物質層 3 3 B とが対向するように配置されている。正極集電体 3 3 A、正極活物質層 3 3 B、負極集電体 3 4 A、負極活物質層 3 4 B およびセパレータ 3 5 の構成は、それぞれ第 1 の例で説明した正極集電体 2 1 A、正極活物質層 2 1 B、負極集電体 2 2 A、負極活物質層 2 2 B およびセパレータ 2 3 と同様である。

【 0 1 0 3 】

電解質層 3 6 は、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。ゲル状の電解質層 3 6 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。なお、電解質には、電解液を高分子化合物に保持させることなく、液状の電解質としてそのまま用いてもよい。

30

【 0 1 0 4 】

次に、電池の第 2 の例の製造方法の一例について説明する。まず、正極 3 3 および負極 3 4 のそれぞれに、溶媒と、電解質塩と、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ゲル状の電解質層 3 6 を形成する。そののち、正極集電体 3 3 A の端部に正極リード 3 1 を溶接により取り付けると共に、負極集電体 3 4 A の端部に負極リード 3 2 を溶接により取り付ける。

【 0 1 0 5 】

次に、ゲル状の電解質層 3 6 が形成された正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 を介して積層し積層体としたのち、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 3 7 を接着して巻回電極体 3 0 を形成する。最後に、例えば、外装部材 4 0 の間に巻回電極体 3 0 を挟み込み、外装部材 4 0 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 3 1 および負極リード 3 2 と外装部材 4 0 との間には密着フィルム 4 1 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得られる。

40

【 0 1 0 6 】

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 3 3 および負極 3 4 を作製し、正極 3 3 および負極 3 4 に正極リード 3 1 および負極リード 3 2 を取り付けただのち、正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 を介して積層して巻

50

回し、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。次に、この巻回電極体 30 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、溶媒と、電解質塩と、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。

【0107】

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。次に、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 を形成する。以上により、図 4 に示した二次電池が得られる。

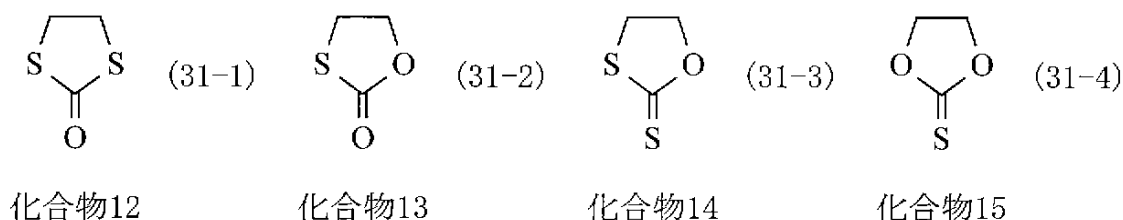
【実施例】

【0108】

さらに、この発明の具体的な実施例について図 3 および図 4 を参照しながら説明する。ただし、この発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の説明で化合物 12 ~ 化合物 15 とは、それぞれ以下に示す化 31 の (31-1) ~ (31-4) で表された化合物である。

【0109】

【化 31】



【0110】

< 実験例 1 - 1 ~ 実験例 1 - 32、比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 7 >

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、空气中において 900 で 5 時間焼成して、正極材料としてのリチウム・コバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を得た。

【0111】

次に、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。続いて、この正極合剤を溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) に分散させて正極合剤スラリーとし、厚み 12 μm の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体 33A の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層 33B を形成し正極 33 を作製した。そののち、正極集電体 33A の一端にアルミニウム製の正極リード 31 を取り付け付けた。

【0112】

実験例 1 - 1 ~ 実験例 1 - 32 および比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 7 では、負極 34 は、以下に説明するようにして作製した。

【0113】

まず、負極材料として人造黒鉛粉末を用意し、この人造黒鉛粉末 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。次に、この負極合剤を溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとしたのち、厚み 15 μm の帯状銅箔よりなる負極集電体 34A の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層 34B を形成し負極 34 を作製した。そののち、負極集電体 34A の一端にニッケル製の負極リード 32 を取り付け付けた。

【0114】

次に、作製した正極 3 3 と負極 3 4 とを多孔質ポリエチレンフィルムよりなるセパレータ 3 5 を介して積層し、扁平巻回したのち、得られた巻回電極体 3 0 を、ラミネートフィルムよりなる外装部材 4 0 に挟み、一边を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材 4 0 の内部に収納し、以下に説明する電解液を外装部材 4 0 の内部に注入した。次に、外装部材 4 0 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封した。以上に説明したように、実験例 1 - 1 ~ 実験例 1 - 3 2 および 比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 7 の二次電池を作製した。なお、ラミネートフィルムは、外側からナイロン - アルミニウム - 無延伸ポリプロピレンよりなるものを用い、それらの厚みは、それぞれ、30 μm 、40 μm 、30 μm とし、合計で 100 μm とした。

【0115】

実験例 1 - 1 ~ 実験例 1 - 8、実験例 1 1 ~ 実験例 1 3 では、電解液としては、エチレンカーボネート (EC) と、ジエチルカーボネート (DEC) とを、重量比 (EC : DEC) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、以下に説明する化合物を添加した後、電解質塩として、 LiPF_6 を 1.0 mol / kg となるように溶解させたものを用いた。なお、溶媒は、添加した化合物を含有した溶媒を 100 重量%としており、以降においても同様である。

【0116】

実験例 1 - 9、実験例 1 - 1 0、実験例 1 - 1 4、実験例 1 - 1 5 では、電解液としては、溶媒であるジエチルカーボネート (DEC) に、以下に説明する化合物を添加した後、電解質塩として、 LiPF_6 を 1.0 mol / kg となるように溶解させたものを用いた。

【0117】

実験例 1 - 1 では化合物 1 2 を 1 重量%添加した。実験例 1 - 2 では化合物 1 3 を 1 重量%添加した。実験例 1 - 3 では化合物 1 5 を 1 重量%添加した。実験例 1 - 4 では化合物 1 2 を 1 重量%およびビニレンカーボネート (VC) を 1 重量%添加した。実験例 1 - 5 では化合物 1 2 を 1 重量%およびビニルエチレンカーボネート (VEC) を 1 重量%添加した。実験例 1 - 6 ~ 実験例 1 - 1 0 では化合物 1 2 を 0.01 重量%、5 重量%、10 重量%、30 重量%、50 重量%添加した。実験例 1 - 1 1 ~ 実験例 1 - 1 5 では化合物 1 3 を 0.01 重量%、5 重量%、10 重量%、30 重量%、50 重量%添加した。

【0118】

実験例 1 - 1 6 ~ 実験例 1 - 2 3 では、電解液としては、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (FEC) と、ジエチルカーボネート (DEC) とを、重量比 (FEC : DEC) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、以下に説明する化合物を添加した後、電解質塩である LiPF_6 を 1.0 mol / kg となるように溶解させたものを用いた。

【0119】

実験例 1 - 1 6 では化合物 1 2 を 1 重量%添加した。実験例 1 - 1 7 では化合物 1 5 を 1 重量%添加した。実験例 1 - 1 8 では化合物 1 2 を 1 重量%およびビニレンカーボネート (VC) を 1 重量%添加した。実験例 1 - 1 9 では化合物 1 2 を 1 重量%およびビニルエチレンカーボネート (VEC) を 1 重量%添加した。実験例 1 - 2 0 ~ 実験例 1 - 2 2 では化合物 1 2 を 0.01 重量%、5 重量%、10 重量%添加した。実験例 1 - 2 3 では化合物 1 3 を 10 重量%添加した。

【0120】

実験例 1 - 2 4 ~ 実験例 1 - 2 8 では、電解液としては、エチレンカーボネート (EC) と 4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (DFEC) とジエチルカーボネート (DEC) とを重量比 (EC : DFEC : DEC) 2 : 1 : 7 の組成で混合した溶媒に、以下に説明する化合物を添加した後、電解質塩である LiPF_6 を 1.0 mol / kg となるように溶解させたものを用いた。

【0121】

実験例 1 - 2 4 では化合物 1 2 を 1 重量%添加した。実験例 1 - 2 5 では化合物 1 2 を 1 重量%およびビニレンカーボネート (VC) を 1 重量%添加した。実験例 1 - 2 6 では

10

20

30

40

50

化合物 12 を 1 重量 % およびビニルエチレンカーボネート (V E C) を 1 重量 % 添加した。実験例 1 - 27 では化合物 12 を 10 重量 % 添加した。実験例 1 - 28 では化合物 13 を 10 重量 % 添加した。

【 0 1 2 2 】

実験例 1 - 29 ~ 実験例 1 - 32 では、電解液としては、エチレンカーボネート (E C) と、ジエチルカーボネート (D E C) とを、重量比 (E C : D E C) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、化合物 12 を 1 重量 % 添加した後、以下に説明する電解質塩を 1 m o l / k g となるように溶解させたものを用いた。

【 0 1 2 3 】

実験例 1 - 29 では、電解質塩としては、 LiPF_6 0.9 m o l / k g および化 17 で表された化合物 0.1 m o l / k g を用いた。実験例 1 - 30 では、 LiPF_6 0.9 m o l / k g および化 22 で表された化合物 0.1 m o l / k g を用いた。実験例 1 - 31 では、 LiPF_6 0.9 m o l / k g および化 27 で表された化合物 0.1 m o l / k g を用いた。実験例 1 - 32 では、 LiPF_6 0.8 m o l / k g、化 22 で表された化合物 0.1 m o l / k g および化 27 で表された化合物 0.1 m o l / k g を用いた。

【 0 1 2 4 】

比較例 1 - 1 では、電解液としては、エチレンカーボネート (E C) とジエチルカーボネート (D E C) とを、重量比 (E C : D E C) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、電解質塩である LiPF_6 を 1.0 m o l / k g となるように溶解させたものを用いた。

【 0 1 2 5 】

比較例 1 - 2 では、電解液としては、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) とジエチルカーボネート (D E C) とを、重量比 (F E C : D E C) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、電解質塩である LiPF_6 を 1.0 m o l / k g となるように溶解させたものを用いた。

【 0 1 2 6 】

比較例 1 - 3 では、電解液としては、エチレンカーボネート (E C) と 4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) とジエチルカーボネート (D E C) とを、重量比 (E C : D F E C : D E C) 2 : 1 : 7 の組成で混合した溶媒に電解質塩である LiPF_6 を 1.0 m o l / k g となるように溶解させたものを用いた。

【 0 1 2 7 】

比較例 1 - 4 では、電解液としては、エチレンカーボネート (E C) とジエチルカーボネート (D E C) とを、重量比 (E C : D E C) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、ビニレンカーボネート (V C) を 1 重量 % 添加した後、電解質塩である LiPF_6 を 1.0 m o l / k g となるように溶解させたものを用いた。

【 0 1 2 8 】

比較例 1 - 5 では、電解液としては、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) とジエチルカーボネート (D E C) とを、重量比 (F E C : D E C) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、ビニレンカーボネート (V C) を 1 重量 % 添加した後、電解質塩である LiPF_6 を 1.0 m o l / k g となるように溶解させたものを用いた。

【 0 1 2 9 】

比較例 1 - 6 では、電解液としては、エチレンカーボネート (E C) と 4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) とジエチルカーボネート (D E C) とを、重量比 (E C : D F E C : D E C) 2 : 1 : 7 の組成で混合した溶媒に、ビニレンカーボネート (V C) を 1 重量 % 添加した後、電解質塩である LiPF_6 を 1.0 m o l / k g となるように溶解させたものを用いた。

【 0 1 3 0 】

比較例 1 - 7 では、電解液としては、エチレンカーボネート (E C) とジエチルカーボネート (D E C) とを、重量比 (E C : D E C) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、電解質塩として、 LiPF_6 0.9 m o l / k g、化 17 で表された化合物 0.1 m o l / k g となるように溶解させたものを用いた。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 1 】

次に、作製した実験例 1 - 1 ~ 実験例 1 - 3 2、比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 7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」）× 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。

【 0 1 3 2 】

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50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50サイクル目の放電容量の割合、すなわち（「高温における50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」）× 100 から求めた。得られた結果を表1 ~ 表3に示す。

10

【 0 1 3 3 】

【 表 1 】

電池形状: マニネート型, 負極活物質: 人造黒鉛

	リチウム塩		溶媒			放電容量維持率[%]	
	第1化合物	第2化合物	種類	種類	重量%	高温保存後	高温サイクル後
実験例 1-1	LiPF ₆ : 1.0mol/kg	—	EC	DEC	化合物 12	85	72
実験例 1-2		—			化合物 13	87	75
実験例 1-3		—			化合物 15	83	71
実験例 1-4		—			化合物 12+VC	87	82
実験例 1-5		—			化合物 12+VEC	86	78
実験例 1-6		—			化合物 12	82	70
実験例 1-7		—	—	DEC	化合物 12	86	70
実験例 1-8		—			化合物 12	87	70
実験例 1-9		—			化合物 12	89	74
実験例 1-10		—			化合物 12	88	71
実験例 1-11		—	EC	DEC	化合物 13	83	71
実験例 1-12		—			化合物 13	88	75
実験例 1-13		—			化合物 13	89	76
実験例 1-14		—			化合物 13	89	76
実験例 1-15		—			化合物 13	88	74

【 0 1 3 4 】

10

20

30

40

【表 2】

電池形状: マネー型, 負極活物質: 人造黒鉛

	リチウム塩		溶媒				放電容量維持率[%]	
	第1化合物	第2化合物	種類	種類	種類	重量%	高温保存後	高温サイクル後
実験例 1-16	LiPF ₆ : 1.0mol/kg	—	FEC	DEC	化合物 12	1	88	75
実験例 1-17		—			化合物 15	1	86	74
実験例 1-18		—			化合物 12+VC	1+1	89	84
実験例 1-19		—			化合物 12+VEC	1+1	88	82
実験例 1-20		—			化合物 12	0.01	85	74
実験例 1-21		—			化合物 12	5	89	72
実験例 1-22		—			化合物 12	10	89	76
実験例 1-23		—			化合物 13	10	90	77
実験例 1-24	LiPF ₆ : 1.0mol/kg	—	EC	DFEC	化合物 12	1	89	75
実験例 1-25		—			化合物 12+VC	1+1	90	84
実験例 1-26		—			化合物 12+VEC	1+1	90	82
実験例 1-27		—			化合物 12	10	90	77
実験例 1-28		—			化合物 13	10	91	78

【 0 1 3 5 】

10

20

30

40

【表 3】

電池形状:ラミネート型, 負極活物質:人造黒鉛

	リチウム塩		溶媒			放電容量維持率[%]	
	第1化合物	第2化合物	種類	種類	重量%	高温保存後	高温サイクル後
実験例 1-29	LiPF ₆ : 0.9mol/kg	化 17:0.1mol/kg	EC	DEC	1	86	73
実験例 1-30	LiPF ₆ : 0.9mol/kg	化 22:0.1mol/kg			1	90	75
実験例 1-31	LiPF ₆ : 0.9mol/kg	化 27:0.1mol/kg			1	87	72
実験例 1-32	LiPF ₆ : 0.8mol/kg	化 22:0.1mol/kg 化 27:0.1mol/kg			1	92	78
比較例 1-1	LiPF ₆ : 1.0mol/kg	—	EC	DEC	—	81	70
比較例 1-2		—	FEC	DEC	—	84	74
比較例 1-3		—	EC	DFEC	—	85	74
比較例 1-4		—	EC	DEC	1	82	80
比較例 1-5		—	FEC	DEC	1	85	82
比較例 1-6		—	EC	DFEC	1	87	82
比較例 1-7	LiPF ₆ : 0.9mol/kg	化 17:0.1mol/kg	EC	DEC	—	82	72

【0136】

表1～表3に示すように、化合物12、化合物13または化合物15を含む電解液を用いた実験例1-1～実験例1-32において、化合物12、化合物13または化合物15を含まないことのみ異なる電解液を用いた、それぞれの比較例1-1～比較例1-7と比べると、高温保存特性は、若干向上し、高温サイクル特性は、若干向上若しくは同等だった。すなわち、負極に炭素材料を用いる場合において、化3で表された化合物を含む電解液を用いることで、高温特性を向上できることがわかった。

【0137】

さらに、化合物12、化合物13を含む電解液を用いた実験例1-1、実験例1-2で

10

20

30

40

50

は、化合物 1 2、化合物 1 3 の代わりに化合物 1 5 を含むことのみ異なる電解液を用いた実験例 1 - 3に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性が向上した。さらに、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) を含む電解液を用いた実験例 1 - 1 6と実験例 1 - 1 7との比較でも同様の結果が得られた。さらに、4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) を含む電解液についても同様の結果が得られる傾向にある。すなわち、負極に炭素材料を用いる場合において、化 3 で表された化合物の中でも、化 5 で表された化合物を含む電解液を用いることで、より優れた高温特性を得られることがわかった。

【0138】

さらに、化合物 1 2 に加えて、ビニレンカーボネート (V C) またはビニルエチレンカーボネート (V E C) を含む電解液を用いた実験例 1 - 4、実験例 1 - 5では、化合物 1 2、ビニレンカーボネート (V C)、ビニルエチレンカーボネート (V E C) を含まないことのみ異なる電解液を用いた比較例 1 - 1 に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性が向上した。さらに、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) を含む電解液を用いた実験例 1 - 1 8、実験例 1 - 1 9、比較例 1 - 2 との比較でも同様の結果が得られた。さらに 4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) を含む電解液を用いた実験例 1 - 2 5、実験例 1 - 2 6、比較例 1 - 3 との比較でも同様の結果が得られた。

【0139】

さらに、実験例 1 - 4では、ビニレンカーボネート (V C) を含まないことのみ異なる電解液を用いた実験例 1 - 1および化合物 1 2 を含まないことのみ異なる電解液を用いた比較例 1 - 4 に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性が向上した。さらに、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) を含む電解液を用いた実験例 1 - 1 8と、実験例 1 - 1 6および比較例 1 - 5 との比較でも同様の結果が得られた。さらに、4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) を含む電解液を用いた実験例 1 - 2 5と、実験例 1 - 2 4および比較例 1 - 6 との比較でも同様の結果が得られた。さらに、ビニルエチレンカーボネート (V E C) についても同様の結果が得られる傾向にある。さらに、化合物 1 3 ~ 化合物 1 5 でも同様の結果が得られる傾向にある。

【0140】

すなわち、負極に炭素材料を用いる場合において、化 3 で表された化合物に加えて、さらに不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含む電解液を用いることで、より優れた高温特性を得ることができることがわかった。

【0141】

さらに、実験例 1 - 1 ~ 実験例 1 - 1 5と、実験例 1 - 1 6 ~ 実験例 1 - 2 3、実験例 1 - 2 4 ~ 実験例 1 - 2 8との比較から、化 3 で表された化合物に加えて、さらに 4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C)、4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) の少なくとも 1 種を含む電解液を用いることで、より高温特性を向上できることが確認できた。すなわち、負極に炭素材料を用いる場合において、化 3 で表された化合物に加えて、さらに化 7 で表された化合物を含む電解液を用いることで、より優れた高温特性を得られることがわかった。

【0142】

さらに、実験例 1 - 1、実験例 1 - 6 ~ 実験例 1 - 1 0より、化合物 1 2 の含有量は、0.01 重量%以上 50 重量%以下で良好な高温保存特性、高温サイクル特性が得られることが確認できた。実験例 1 - 2、実験例 1 - 1 1 ~ 実験例 1 - 1 5より、化合物 1 3 の含有量についても同様の結果が得られる傾向にある。さらに、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) を含む電解液を用いた実験例 1 - 1 6、実験例 1 - 2 0 ~ 実験例 1 - 2 2で同様の結果が得られた。さらに、4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) を含む電解液を用いた実験例 1 - 2 4、実験例 1 - 2 7で同様の結果が得られた。さらに、化合物 1 3 ~ 化合物 1 5 の含有量でも、同様の結果が得られる傾向にある。すなわち、負極に炭素材料を用いる場合において、化 3 で表された

化合物の含有量は、0.01重量%以上50重量%以下が好ましいことがわかった。

【0143】

さらに、実験例1-29～実験例1-32では、化合物12を含み、且つリチウム塩として、第1化合物であるLiPF₆。および表3に示す第2化合物の軽金属塩を含む電解液を用いており、化合物12および表3に示す第2化合物を含まないことのみ異なる電解液を用いた比較例1-1より優れた高温保存特性および高温サイクル特性を得ることが確認できた。

【0144】

さらに、実験例1-29～実験例1-32では、リチウム塩として、表3に示す第2化合物を含まないことのみ異なる電解液を用いた実験例1-1より、高温保存特性がさらに向上したことおよび高温サイクル特性がさらに向上したこと若しくは同等であったことが確認できた。

【0145】

さらに、実験例1-29では、化合物12を含まないことが異なる電解液を用いた比較例1-7より、高温保存特性および高温サイクル特性をさらに向上できることが確認できた。

【0146】

さらに、実験例1-29～実験例1-32の比較より、化合物12を含み、且つ化22の軽金属塩および化27の軽金属塩を含む電解液を用いた実験例1-32が、実験例1-29～実験例1-32のなかでも、特に優れた高温保存特性および高温サイクル特性を得られることが確認できた。

【0147】

すなわち、負極に炭素材料を用いる場合において、化3で表された化合物を含み、さらに化9で表された軽金属塩および化25で表された軽金属塩のうちの少なくとも1種を含む電解液を用いることで、より優れた高温特性を得られることがわかった。さらに、化3で表された化合物を含み、且つ化9で表された軽金属塩および化25で表された軽金属塩の両方を含む電解液を用いることで、特に優れた高温特性を得られることがわかった。

【0148】

<実験例2-1～実験例2-35、比較例2-1～比較例2-7>

実験例2-1～実験例2-35および比較例2-1～比較例2-7では、負極34を以下に説明するように作製した。また、以下に説明する電解液を用いた。

【0149】

厚み15μmの帯状銅箔よりなる負極集電体34Aに厚み30μmのリチウム金属を貼り付けて負極活物質層34Bを形成し、負極34を作製した。

【0150】

実験例2-1～実験例2-9、実験例2-12～実験例2-14では、電解液としては、エチレンカーボネート(EC)と、ジエチルカーボネート(DEC)とを、重量比(EC:DEC)2:3の組成で混合した溶媒に、以下に説明する化合物を添加した後、電解質塩として、LiPF₆を1.0mol/kgとなるように溶解させたものを用いた。

【0151】

実験例2-10、実験例2-11、実験例2-15、実験例2-16では、電解液としては、溶媒であるジエチルカーボネート(DEC)に、以下に説明する化合物を添加した後、電解質塩として、LiPF₆を1.0mol/kgとなるように溶解させたものを用いた。

【0152】

実験例2-1では化合物12を1重量%添加した。実験例2-2では化合物13を1重量%添加した。実験例2-3では化合物14を1重量%添加した。実験例2-4では化合物15を1重量%添加した。実験例2-5では化合物12を1重量%およびビニレンカーボネート(VC)を1重量%添加した。実験例2-6では化合物12を1重量%およびビニルエチレンカーボネート(VEC)を1重量%添加した。実験例2-7～実験例2-1

10

20

30

40

50

1では化合物12を0.01重量%、5重量%、10重量%、30重量%、50重量%添加した。実験例2-12～実験例2-16では化合物13を0.01重量%、5重量%、10重量%、30重量%、50重量%添加した。

【0153】

実験例2-17～実験例2-26では、電解液としては、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)と、ジエチルカーボネート(DEC)とを、重量比(FEC:DEC)2:3の組成で混合した溶媒に、以下に説明する化合物を添加した後、電解質塩として、 LiPF_6 を1.0mol/kgとなるように溶解させたものを用いた。

【0154】

実験例2-17では化合物12を1重量%添加した。実験例2-18では化合物13を1重量%添加した。実験例2-19では化合物14を1重量%添加した。実験例2-20では化合物15を1重量%添加した。実験例2-21では化合物12を1重量%およびビニレンカーボネート(VC)を1重量%添加した。実験例2-22では化合物12を1重量%およびビニルエチレンカーボネート(VEC)を1重量%添加した。実験例2-23～実験例2-25では化合物12を0.01重量%、5重量%、10重量%添加した。実験例2-26では化合物13を10重量%添加した。

【0155】

実験例2-27～実験例2-31では、電解液としては、エチレンカーボネート(EC)と、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(DFEC)と、ジエチルカーボネート(DEC)とを、重量比(EC:DFEC:DEC)2:1:7の組成比で混合した溶媒に、以下に説明する化合物を添加した後、電解質塩として、 LiPF_6 を1.0mol/kgとなるように溶解させたものを用いた。

【0156】

実験例2-27では化合物12を1重量%添加した。実験例2-28では化合物12を1重量%およびビニレンカーボネート(VC)を1重量%添加した。実験例2-29では化合物12を1重量%およびビニルエチレンカーボネート(VEC)を1重量%添加した。実験例2-30では化合物12を10重量%添加した。実験例2-31では化合物13を10重量%添加した。

【0157】

実験例2-32～実験例2-35では、電解液としては、エチレンカーボネート(EC)と、ジエチルカーボネート(DEC)とを、重量比(EC:DEC)2:3の組成で混合した溶媒に、化合物12を1重量%添加した後、以下に説明する電解質塩を1.0mol/kgとなるように溶解させたものを用いた。

【0158】

実験例2-32では、電解質塩としては、 LiPF_6 0.9mol/kgおよび化17で表された化合物0.1mol/kgを用いた。実験例2-33では、 LiPF_6 0.9mol/kgおよび化22で表された化合物0.1mol/kgを用いた。実験例2-34では、 LiPF_6 0.9mol/kgおよび化27で表された化合物0.1mol/kgを用いた。実験例2-35では、 LiPF_6 0.8mol/kg、化22で表された化合物0.1mol/kgおよび化27で表された化合物0.1mol/kgを用いた。

【0159】

比較例2-1では、電解液としては、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを、重量比(EC:DEC)2:3の組成で混合した溶媒に、電解質塩である LiPF_6 を1.0mol/kgとなるように溶解させたものを用いた。

【0160】

比較例2-2では、電解液としては、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)とジエチルカーボネート(DEC)とを、重量比(FEC:DEC)2:3の組成で混合した溶媒に、電解質塩である LiPF_6 を1.0mol/kgとなるように溶解させたものを用いた。

【0161】

10

20

30

40

50

比較例 2 - 3 では、電解液としては、エチレンカーボネート (EC) と 4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (DFEC) とジエチルカーボネート (DEC) とを、重量比 (EC : DFEC : DEC) 2 : 1 : 7 の組成で混合した溶媒に電解質塩である LiPF_6 を 1.0 mol / kg となるように溶解させたものを用いた。

【0162】

比較例 2 - 4 では、電解液としては、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを、重量比 (EC : DEC) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、ビニレンカーボネート (VC) を 1 重量 % 添加した後、電解質塩である LiPF_6 を 1.0 mol / kg となるように溶解させたものを用いた。

【0163】

比較例 2 - 5 では、電解液としては、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (FEC) とジエチルカーボネート (DEC) とを、重量比 (FEC : DEC) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、ビニレンカーボネート (VC) を 1 重量 % 添加した後、電解質塩である LiPF_6 を 1.0 mol / kg となるように溶解させたものを用いた。

【0164】

比較例 2 - 6 では、電解液としては、エチレンカーボネート (EC) と 4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (DFEC) とジエチルカーボネート (DEC) とを、重量比 (EC : DFEC : DEC) 2 : 1 : 7 の組成で混合した溶媒に、ビニレンカーボネート (VC) を 1 重量 % 添加した後、電解質塩である LiPF_6 を 1.0 mol / kg となるように溶解させたものを用いた。

【0165】

比較例 2 - 7 では、電解液としては、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを、重量比 (EC : DEC) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、電解質塩として、 LiPF_6 0.9 mol / kg 、化 17 で表された化合物 0.1 mol / kg となるように溶解させたものを用いた。

【0166】

次に、作製した実験例 2 - 1 ~ 実験例 2 - 35 および比較例 2 - 1 ~ 比較例 2 - 7 の二次電池について、実験例 1 - 1 ~ 実験例 1 - 32、比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 7 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。表 4 ~ 表 6 に測定結果を示す

【0167】

10

20

30

【表 4】

電池形状:ラミネート型, 負極活物質:リチウム金属

	リチウム塩		溶媒			放電容量維持率[%]	
	第1化合物	第2化合物	種類	種類	重量%	高温保存後	高温サイクル後
実験例 2-1	LiPF ₆ : 1.0mol/kg	—	EC	DEC	化合物 12	86	58
実験例 2-2		—			化合物 13	86	58
実験例 2-3		—			化合物 14	82	57
実験例 2-4		—			化合物 15	84	56
実験例 2-5		—			化合物 12+VC	88	65
実験例 2-6		—			化合物 12+VEC	87	62
実験例 2-7		—			化合物 12	82	56
実験例 2-8		—			化合物 12	88	54
実験例 2-9		—			化合物 12	87	69
実験例 2-10		—			化合物 12	88	75
実験例 2-11		—			化合物 12	85	73
実験例 2-12		—			化合物 13	81	57
実験例 2-13		—			化合物 13	87	65
実験例 2-14		—			化合物 13	89	72
実験例 2-15		—			化合物 13	90	78
実験例 2-16		—			化合物 13	87	75

【 0 1 6 8 】

10

20

30

40

【 表 5 】

電池形状:ラニート型, 負極活物質:リチウム金属

	リチウム塩		溶媒				放電容量維持率[%]	
	第1化合物	第2化合物	種類	種類	種類	重量%	高温保存後	高温サイクル後
実験例 2-17	LiPF ₆ : 1.0mol/kg	—	FEC	DEC	化合物 12	1	88	72
実験例 2-18		—			化合物 13	1	88	72
実験例 2-19		—			化合物 14	1	86	71
実験例 2-20		—			化合物 15	1	86	70
実験例 2-21		—			化合物 12+VC	1+1	90	74
実験例 2-22		—			化合物 12+VEC	1+1	89	73
実験例 2-23		—			化合物 12	0.01	86	70
実験例 2-24		—			化合物 12	5	88	70
実験例 2-25		—			化合物 12	10	88	75
実験例 2-26		—			化合物 13	10	89	76
実験例 2-27	LiPF ₆ : 1.0mol/kg	—	EC	DFEC	化合物 12	1	88	73
実験例 2-28		—			化合物 12+VC	1+1	89	75
実験例 2-29		—			化合物 12+VEC	1+1	89	74
実験例 2-30		—			化合物 12	10	89	76
実験例 2-31		—			化合物 13	10	90	77

【 0 1 6 9 】

10

20

30

40

【表 6】

電池形状:リチウム型、負極活物質:リチウム金属

	リチウム塩		溶媒				放電容量維持率[%]	
	第1化合物	第2化合物	種類	種類	種類	重量%	高温保存後	高温サイクル後
実験例 2-32	LiPF ₆ : 0.9mol/kg	化 17:0.1mol/kg	EC	DEC	化合物 12	1	88	78
実験例 2-33	LiPF ₆ : 0.9mol/kg	化 22:0.1mol/kg						
実験例 2-34	LiPF ₆ : 0.9mol/kg	化 27:0.1mol/kg						
実験例 2-35	LiPF ₆ : 0.8mol/kg	化 22:0.1mol/kg 化 27:0.1mol/kg						
比較例 2-1	LiPF ₆ : 1.0mol/kg	—	EC	DEC	—	—	80	56
比較例 2-2		—	FEC	DEC	—	—	84	70
比較例 2-3		—	EC	DFEC	—	—	85	72
比較例 2-4		—	EC	DEC	VC	1	81	65
比較例 2-5		—	FEC	DEC	VC	1	85	71
比較例 2-6		—	EC	DFEC	VC	1	86	73
比較例 2-7	LiPF ₆ : 0.9mol/kg	化 17:0.1mol/kg	EC	DEC	—	—	85	77

【0170】

表4～表6に示すように、化合物12、化合物13、化合物14、または化合物15を含む電解液を用いた実験例2-1～実験例2-35において、化合物12、化合物13、化合物14、または化合物15を含まないことのみ異なる電解液を用いた、それぞれの比較例2-1～比較例2-7と比べると、高温保存特性は、若干向上し、高温サイクル特性は、若干向上若しくは同等だった。すなわち、負極活物質としてリチウム金属を用いる場合において、化3で表された化合物を含む電解液を用いることで、高温特性を向上できることがわかった。

【0171】

10

20

30

40

50

さらに、化合物 1 2 を含む電解液を用いた実験例 2 - 1および化合物 1 3 を含む電解液を用いた実験例 2 - 2では、化合物 1 2 または化合物 1 3 の代わりに化合物 1 4 を含むことのみ異なる電解液を用いた実験例 2 - 3および化合物 1 5 を含むことのみ異なる電解液を用いた実験例 2 - 4に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性が向上した。さらに、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) を含む電解液を用いた実験例 2 - 1 7および実験例 2 - 1 8と、実験例 2 - 1 9および実験例 2 - 2 0との比較でも同様の結果が得られた。さらに、4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) を含む電解液についても同様の結果が得られる傾向にある。

【 0 1 7 2 】

すなわち、負極活物質としてリチウム金属を用いる場合において、化 3 で表された化合物の中でも、化 5 で表された化合物を含む電解液を用いることで、より優れた高温特性を得られることがわかった。

【 0 1 7 3 】

さらに、化合物 1 2 に加えて、ビニレンカーボネート (V C) またはビニルエチレンカーボネート (V E C) を含む電解液を用いた実験例 2 - 5、実験例 2 - 6では、化合物 1 2、ビニレンカーボネート (V C)、ビニルエチレンカーボネート (V E C) を含まないことのみ異なる電解液を用いた比較例 2 - 1 に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性が向上した。

【 0 1 7 4 】

さらに、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) を含む電解液を用いた実験例 2 - 2 1、実験例 2 - 2 2、比較例 2 - 2 との比較でも同様の結果が得られた。さらに 4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) を含む電解液を用いた実験例 2 - 2 8、実験例 2 - 2 9、比較例 2 - 3 との比較でも同様の結果が得られた。

【 0 1 7 5 】

さらに、実験例 2 - 5では、ビニレンカーボネート (V C) を含まないことのみ異なる電解液を用いた実験例 2 - 1に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性が向上した。さらに、実験例 2 - 5では、化合物 1 2 を含まないことのみ異なる電解液を用いた比較例 2 - 4 に比べて、高温保存特性が向上し、高温サイクル特性が同等だった。さらに、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) を含む電解液を用いた実験例 2 - 2 1と、実験例 2 - 1 7および比較例 2 - 5 との比較によると、実験例 2 - 2 1では、実験例 2 - 1 7および比較例 2 - 5 より、高温保存特性および高温サイクル特性が向上した。さらに、4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) を含む電解液を用いた実験例 2 - 2 8と、実験例 2 - 2 7および比較例 2 - 6 との比較によると、実験例 2 - 2 8では、実験例 2 - 2 7および比較例 2 - 6 より、高温保存特性および高温サイクル特性が向上した。さらに、ビニルエチレンカーボネート (V E C) についても同様の結果が得られる傾向にある。さらに、化合物 1 3 ~ 化合物 1 5 についても同様の結果が得られる傾向にある。

【 0 1 7 6 】

すなわち、負極活物質としてリチウム金属を用いる場合において、化 3 で表された化合物に加えて、さらに不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含む電解液を用いることで、より優れた高温特性を得られることがわかった。

【 0 1 7 7 】

さらに、実験例 2 - 1 ~ 実験例 2 - 1 6と、実験例 2 - 1 7 ~ 実験例 2 - 2 6、実験例 2 - 2 7 ~ 実験例 2 - 3 1との比較から、化 3 で表された化合物に加えて、さらに 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C)、4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) の少なくとも 1 種を含む電解液を用いることで、より高温特性を向上できることが確認できた。すなわち、負極活物質としてリチウム金属を用いる場合において、化 3 で表された化合物に加えて、さらに化 7 で表された化合物を含む電解液を用いることで、より優れた高温特性を得られることがわかった。

【0178】

さらに、実験例 2 - 1、実験例 2 - 7 ~ 実験例 2 - 11 より、化合物 12 の含有量は、0.01 重量% 以上 50 重量% 以下で良好な高温保存特性、高温サイクル特性が得られることが確認できた。実験例 2 - 2、実験例 2 - 12 ~ 実験例 2 - 16 より、化合物 13 の含有量についても同様の結果が得られる傾向にある。さらに、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) を含む電解液を用いた 実験例 2 - 17、実験例 2 - 23 ~ 実験例 2 - 25 で同様の結果が得られた。さらに、4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) を含む電解液を用いた 実験例 2 - 27、実験例 2 - 30 で同様の結果が得られた。さらに、化合物 13 ~ 化合物 15 の含有量でも、同様の結果が得られる傾向にある。すなわち、負極活物質としてリチウム金属を用いる場合において、化 3 で表された化合物の含有量は、0.01 重量% 以上 50 重量% 以下が好ましいことがわかった。

10

【0179】

さらに、実験例 2 - 32 ~ 実験例 2 - 35 では、化合物 12 を含み、且つリチウム塩として、第 1 化合物である LiPF_6 。および表 6 に示す第 2 化合物の軽金属塩を含む電解液を用いており、化合物 12 および表 6 に示す第 2 化合物を含まないことのみ異なる電解液を用いた比較例 2 - 1 より優れた高温保存特性および高温サイクル特性を得ることが確認できた。

【0180】

さらに、実験例 2 - 32 ~ 実験例 2 - 35 では、リチウム塩として、表 6 に示す第 2 化合物を含まないことのみ異なる電解液を用いた 実験例 2 - 1 より、高温保存特性がさらに向上したことおよび高温サイクル特性がさらに向上したこと若しくは同等であったことが確認できた。

20

【0181】

さらに、実験例 2 - 32 では、化合物 12 を含まないことが異なる電解液を用いた比較例 2 - 7 より、高温保存特性および高温サイクル特性をさらに向上できることが確認できた。

【0182】

さらに、実験例 2 - 32 ~ 実験例 2 - 35 の比較より、化合物 12 を含み、且つ化 22 の軽金属塩および化 27 の軽金属塩を含む電解液を用いた 実験例 2 - 35 が、実験例 2 - 32 ~ 実験例 2 - 35 のなかでも、特に優れた高温保存特性および高温サイクル特性を得られることが確認できた。

30

【0183】

すなわち、負極活物質としてリチウム金属を用いる場合において、化 3 で表された化合物を含み、さらに化 9 で表された軽金属塩および化 25 で表された軽金属塩のうちの少なくとも 1 種を含む電解液を用いることで、より優れた高温特性を得られることがわかった。さらに、化 3 で表された化合物を含み、且つ化 9 で表された軽金属塩および化 25 で表された軽金属塩の両方を含む電解液を用いることで、特に優れた高温特性を得られることがわかった。

【0184】

< 実験例 3 - 1 ~ 実験例 3 - 35、比較例 3 - 1 ~ 比較例 3 - 7 >

実験例 3 - 1 ~ 実験例 3 - 35 および比較例 3 - 1 ~ 3 - 7 では、負極 34 を以下に説明するように作製した。また、表 7 ~ 表 9 に示すように、実験例 2 - 1 ~ 実験例 2 - 35、比較例 2 - 1 ~ 比較例 2 - 7 と同様の電解液を用いた。

40

【0185】

厚み 15 μm の銅箔よりなる負極集電体 34 A の上に負極活物質としてケイ素 (Si) を用い、電子ビーム蒸着法を用いて、負極活物質層 34 B を形成した。

【0186】

作製した 実験例 3 - 1 ~ 実験例 3 - 35、比較例 3 - 1 ~ 比較例 3 - 7 の二次電池について、実験例 1 - 1 ~ 実験例 1 - 32、比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 7 と同様にして、充放

50

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。表 7 ～ 表 9 に測定結果を示す。

【 0 1 8 7 】

【 表 7 】

電池形状: リチウム型, 負極活物質: ケイ素 (Si)

	リチウム塩		溶媒			放電容量維持率 [%]	
	第 1 化合物	第 2 化合物	種類	種類	種類	高温保存後	高温サイクル後
実験例 3-1	LiPF ₆ : 1.0mol/kg	—	EC	DEC	化合物 12	78	66
実験例 3-2		—			化合物 13	76	66
実験例 3-3		—			化合物 14	76	65
実験例 3-4		—			化合物 15	75	65
実験例 3-5		—			化合物 12+VC	80	68
実験例 3-6		—			化合物 12+VEC	79	67
実験例 3-7		—			化合物 12	72	65
実験例 3-8		—	EC	DEC	化合物 12	78	65
実験例 3-9		—			化合物 12	79	65
実験例 3-10		—			化合物 12	81	66
実験例 3-11		—			化合物 12	79	64
実験例 3-12		—	EC	DEC	化合物 13	73	65
実験例 3-13		—			化合物 13	80	70
実験例 3-14		—			化合物 13	84	75
実験例 3-15		—			化合物 13	88	82
実験例 3-16		—	—	DEC	化合物 13	85	80

【 0 1 8 8 】

10

20

30

40

【 表 8 】

電池形状:リチウム型, 負極活物質:ケイ素 (Si)

	リチウム塩		溶媒			放電容量維持率[%]	
	第 1 化合物	第 2 化合物	種類	種類	重量%	高温保存後	高温サイクル後
実験例 3-17	LiPF ₆ : 1.0mol/kg	—	FEC	DEC	化合物 12	84	76
実験例 3-18		—			化合物 13	83	75
実験例 3-19		—			化合物 14	82	75
実験例 3-20		—			化合物 15	82	75
実験例 3-21		—			化合物 12+VC	85	78
実験例 3-22		—			化合物 12+VEC	85	77
実験例 3-23		—			化合物 12	80	75
実験例 3-24		—			化合物 12	84	75
実験例 3-25		—			化合物 12	86	77
実験例 3-26		—			化合物 13	89	77
実験例 3-27	LiPF ₆ : 1.0mol/kg	—	EC	DFEC	化合物 12	88	79
実験例 3-28		—			化合物 12+VC	90	82
実験例 3-29		—			化合物 12+VEC	89	79
実験例 3-30		—			化合物 12	89	79
実験例 3-31		—			化合物 13	91	80

【 0 1 8 9 】

10

20

30

40

【表 9】

電池形状:ラミネート型, 負極活物質:ケイ素 (Si)

	リチウム塩		溶媒				放電容量維持率[%]	
	第1化合物	第2化合物	種類	種類	種類	重量%	高温保存後	高温サイクル後
実験例 3-32	LiPF ₆ : 0.9mol/kg	化 17:0.1mol/kg	EC	DEC	化合物 12	1	85	74
実験例 3-33	LiPF ₆ : 0.9mol/kg	化 22:0.1mol/kg						
実験例 3-34	LiPF ₆ : 0.9mol/kg	化 27:0.1mol/kg						
実験例 3-35	LiPF ₆ : 0.8mol/kg	化 22:0.1mol/kg 化 27:0.1mol/kg						
比較例 3-1	LiPF ₆ : 1.0mol/kg	—	EC	DEC	—	—	70	65
比較例 3-2		—	FEC	DEC	—	—	78	75
比較例 3-3		—	EC	DFEC	—	—	84	78
比較例 3-4		—	EC	DEC	VC	1	72	70
比較例 3-5		—	FEC	DEC	VC	1	82	76
比較例 3-6		—	EC	DFEC	VC	1	85	80
比較例 3-7	LiPF ₆ : 0.9mol/kg	化 17:0.1mol/kg	EC	DEC	—	—	80	72

【0190】

表 7 ~ 表 9 に示すように、化合物 1 2、化合物 1 3、化合物 1 4、または化合物 1 5 を含む電解液を用いた実験例 3 - 1 ~ 実験例 3 - 3 5 において、化合物 1 2、化合物 1 3、化合物 1 4、または化合物 1 5 を含まないことのみ異なる電解液を用いた、それぞれの比較例 3 - 1 ~ 比較例 3 - 7 と比べると、高温保存特性は、若干向上し、高温サイクル特性は、若干向上若しくは同等だった。すなわち、負極活物質として、ケイ素 (Si) を構成元素として含む材料を用いる場合において、化 3 で表された化合物を含む電解液を用いることで、高温特性を向上できることがわかった。

【0191】

10

20

30

40

50

さらに、化合物 1 2 を含む電解液を用いた実験例 3 - 1および化合物 1 3 を含む電解液を用いた実験例 3 - 2では、化合物 1 2 または化合物 1 3 の代わりに化合物 1 4 を含むことのみ異なる電解液を用いた実験例 3 - 3および化合物 1 5 を含むことのみ異なる電解液を用いた実験例 3 - 4に比べて、高温保存特性が向上若しくは同等および高温サイクル特性が向上した。さらに、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) を含む電解液を用いた実験例 3 - 1 7および実験例 3 - 1 8と、実験例 3 - 1 9および実験例 3 - 2 0との比較でもほぼ同様の結果が得られた。さらに、4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) を含む電解液についても同様の結果が得られる傾向にある。

【 0 1 9 2 】

すなわち、ケイ素 (S i) を構成元素として含む材料を用いる場合において、化 3 で表された化合物の中でも、化 5 で表された化合物を含む電解液を用いることで、より優れた高温特性を得られることがわかった。

【 0 1 9 3 】

さらに、化合物 1 2 に加えて、ビニレンカーボネート (V C) またはビニルエチレンカーボネート (V E C) を含む電解液を用いた実験例 3 - 5、実験例 3 - 6では、化合物 1 2、ビニレンカーボネート (V C)、ビニルエチレンカーボネート (V E C) を含まないことのみ異なる溶媒を用いた比較例 3 - 1 に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性が向上した。

【 0 1 9 4 】

さらに、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) を含む電解液を用いた実験例 3 - 2 1、実験例 3 - 2 2、比較例 3 - 2 との比較でも同様の結果が得られた。さらに 4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) を含む電解液を用いた実験例 3 - 2 8、実験例 3 - 2 9、比較例 3 - 3 との比較でも同様の結果が得られた。

【 0 1 9 5 】

さらに、実験例 3 - 5では、ビニレンカーボネート (V C) を含まないことのみ異なる電解液を用いた実験例 3 - 1に比べて高温保存特性および高温サイクル特性が向上した。さらに、実験例 3 - 5では、化合物 1 2 を含まないことのみ異なる電解液を用いた比較例 3 - 4 に比べて、高温保存特性が向上した。さらに、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) を含む電解液を用いた実験例 3 - 2 1と、実験例 3 - 1 7および比較例 3 - 5 との比較によると、実験例 3 - 2 1では、実験例 3 - 1 7および比較例 3 - 5 に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性が向上した。さらに、4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) を含む電解液を用いた実験例 3 - 2 8と、実験例 3 - 2 7および比較例 3 - 6 との比較によると、実験例 3 - 2 8では、実験例 3 - 2 7および比較例 3 - 6 に比べて高温保存特性および高温サイクル特性が向上した。さらに、ビニルエチレンカーボネート (V E C) についても同様の結果が得られる傾向にある。さらに、化合物 1 3 ~ 化合物 1 5 についても同様の結果が得られる傾向にある。

【 0 1 9 6 】

すなわち、ケイ素 (S i) を構成元素として含む材料を用いる場合において、化 3 で表された化合物に加えて、さらに不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含む電解液を用いることで、より優れた高温特性を得られることがわかった。

【 0 1 9 7 】

さらに、実験例 3 - 1 ~ 実験例 3 - 1 6と、実験例 3 - 1 7 ~ 実験例 3 - 2 6、実験例 3 - 2 7 ~ 実験例 3 - 3 1との比較から、化 3 で表された化合物に加えて、さらに 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C)、4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) の少なくとも 1 種を含む電解液を用いることで、より高温特性を向上できることが確認できた。すなわち、ケイ素 (S i) を構成元素として含む材料を用いる場合において、化 3 で表された化合物に加えて、さらに化 7 で表された化合物を含む電解液を用いることで、より優れた高温特性を得られることがわかった。

【 0 1 9 8 】

さらに、実験例 3 - 1、実験例 3 - 7 ~ 実験例 3 - 11 より、化合物 12 の含有量は、0.01 重量% 以上 50 重量% 以下で良好な高温保存特性、高温サイクル特性が得られることが確認できた。実験例 3 - 2、実験例 3 - 12 ~ 実験例 3 - 16 より、化合物 13 の含有量についても同様の結果が得られる傾向にある。さらに、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) を含む電解液を用いた 実験例 3 - 17、実験例 3 - 23 ~ 実験例 3 - 25 で同様の結果が得られた。さらに、4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) を含む電解液を用いた 実験例 3 - 27、実験例 3 - 30 で同様の結果が得られた。さらに、化合物 13 ~ 化合物 15 の含有量でも、同様の結果が得られる傾向にある。すなわち、ケイ素 (S i) を構成元素として含む材料を用いる場合において、化 3 で表された化合物の含有量は、0.01 重量% 以上 50 重量% 以下が好ましいことがわかった。

10

【 0 1 9 9 】

さらに、実験例 3 - 32 ~ 実験例 3 - 35 では、化合物 12 を含み、且つリチウム塩として、第 1 化合物である L i P F₆。および表 9 に示す第 2 化合物の軽金属塩を含む電解液を用いており、化合物 12 および表 9 に示す第 2 化合物を含まないことのみ異なる電解液を用いた比較例 3 - 1 より優れた高温保存特性および高温サイクル特性を得ることが確認できた。

【 0 2 0 0 】

さらに、実験例 3 - 32 ~ 実験例 3 - 35 では、リチウム塩として、表 9 に示す第 2 化合物を含まないことのみ異なる電解液を用いた 実験例 3 - 1 より、高温保存特性および高温サイクル特性をさらに向上できることが確認できた。

20

【 0 2 0 1 】

さらに、実験例 3 - 32 では、化合物 12 を含まないことが異なる電解液を用いた比較例 3 - 7 より、高温保存特性および高温サイクル特性をさらに向上できることが確認できた。

【 0 2 0 2 】

さらに、実験例 3 - 32 ~ 実験例 3 - 35 の比較より、化合物 12 を含み、且つ化 22 の軽金属塩および化 27 の軽金属塩を含む電解液を用いた 実験例 3 - 35 が、実験例 3 - 32 ~ 実験例 3 - 35 のなかでも、特に優れた高温保存特性および高温サイクル特性を得られることが確認できた。

30

【 0 2 0 3 】

すなわち、ケイ素 (S i) を構成元素として含む材料を用いる場合において、化 3 で表された化合物を含み、且つ化 9 で表された軽金属塩および化 25 で表された軽金属塩のうちの少なくとも 1 種を含む電解液を用いることで、より優れた高温特性を得られることがわかった。また、特に、化 3 で表された化合物を含み、且つ化 9 で表された軽金属塩および化 25 で表された軽金属塩の両方を含む電解液を用いることで、特に優れた高温特性を得られることがわかった。

【 0 2 0 4 】

< 実験例 4 - 1 ~ 実験例 4 - 35、比較例 4 - 1 ~ 比較例 4 - 7 >

40

実験例 4 - 1 ~ 実験例 4 - 35 では、負極 34 を以下に説明するように作製した。また、以下に説明する電解液を用いた。

【 0 2 0 5 】

まず、原料である C o - S n 合金粉末と、炭素粉末とを所定の割合で混合し、全体の投入粉末量を 10 g として乾式混合した。この混合物を直径 9 mm の鋼玉約 400 g とともに、伊藤製作所製の遊星ボールミルの反応容器中にセットした。反応容器中をアルゴン雰囲気置換し、毎分 250 回転の回転速度による 10 分間の運転と、10 分間の休止とを、運転時間の合計が 20 時間になるまで繰り返した。そののち、反応容器を室温まで冷却して合成された負極活物質粉末について組成分析を行ったところ、スズ (S n) の含有量は 49.5 質量%、コバルト (C o) の含有量は 29.7 質量%、炭素の含有量は 19.8 質量%、

50

8 質量%、スズ (S n) とコバルト (C o) との合計に対するコバルト (C o) の割合 $C o / (S n + C o)$ は 37.5 質量%であった。なお、炭素の含有量は、炭素・硫黄分析装置により測定し、スズ (S n)、コバルト (C o) の含有量は、I C P (Inductively Coupled Plasma : 誘導結合プラズマ) 発光分析により測定した。また、X 線回折を行ったところ、回折角 $2 \theta = 20^{\circ} \sim 50^{\circ}$ の間に、回折角 2θ が 1° 以上の広い半値幅を有する回折ピークが観察された。さらに、X P S (X-ray Photoelectron Spectroscopy) を行ったところ、図 5 に示したようにピーク P 1 が得られた。ピーク P 1 を解析すると、表面汚染炭素のピーク P 2 と、ピーク P 2 よりも低エネルギー側に負極活物質粉末中における C 1 s のピーク P 3 とが得られた。このピーク P 3 は、284.5 eV よりも低い領域に得られた。すなわち、負極活物質粉末中の炭素が他の元素と結合していることが確認された。

10

【0206】

次に、負極活物質粉末 80 質量部と、導電剤としてグラファイト (ロンザ製 K S - 15) 11 質量部およびアセチレンブラック 1 質量部と、結着剤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負極合剤スラリーとした。そののち、この負極合剤スラリーを厚み $10 \mu m$ の帯状銅箔よりなる負極集電体 34A の両面に均一に塗布して乾燥させ、一定圧力で圧縮成型して負極活物質層 34B を形成した。以上により負極 34 を作製した。

【0207】

実験例 4 - 1 ~ 実験例 4 - 9、実験例 4 - 12 ~ 実験例 4 - 14 では、電解液としては、エチレンカーボネート (E C) と、ジエチルカーボネート (D E C) とを、重量比 (E C : D E C) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、以下に説明する化合物を添加した後、電解質塩として、 $LiPF_6$ を $1.0 mol / kg$ となるように溶解させたものを用いた。

20

【0208】

実験例 4 - 10、実験例 4 - 11、実験例 4 - 15、実験例 4 - 16 では、電解液としては、溶媒であるジエチルカーボネート (D E C) に、以下に説明する化合物を添加した後、電解質塩として、 $LiPF_6$ を $1.0 mol / kg$ となるように溶解させたものを用いた。

【0209】

実験例 4 - 1 では化合物 12 を 1 重量% 添加した。実験例 4 - 2 では化合物 13 を 1 重量% 添加した。実験例 4 - 3 では化合物 14 を 1 重量% 添加した。実験例 4 - 4 では化合物 15 を 1 重量% 添加した。実験例 4 - 5 では化合物 12 を 1 重量% およびビニレンカーボネート (V C) を 1 重量% 添加した。実験例 4 - 6 では化合物 12 を 1 重量% およびビニルエチレンカーボネート (V E C) を 1 重量% 添加した。実験例 4 - 7 ~ 実験例 4 - 11 では化合物 12 を 0.01 重量%、5 重量%、10 重量%、30 重量%、50 重量% 添加した。実験例 4 - 12 ~ 実験例 4 - 16 では化合物 13 を 0.01 重量%、5 重量%、10 重量%、30 重量%、50 重量% 添加した。

30

【0210】

実験例 4 - 17 ~ 実験例 4 - 26 では、電解液としては、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) と、ジエチルカーボネート (D E C) とを、重量比 (F E C : D E C) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、以下に説明する化合物を添加した後、電解質塩として、 $LiPF_6$ を $1.0 mol / kg$ となるように溶解させたものを用いた。

40

【0211】

実験例 4 - 17 では化合物 12 を 1 重量% 添加した。実験例 4 - 18 では化合物 13 を 1 重量% 添加した。実験例 4 - 19 では化合物 12 を 1 重量% およびビニレンカーボネート (V C) を 1 重量% 添加した。実験例 4 - 20 では化合物 12 を 1 重量% およびビニルエチレンカーボネート (V E C) を 1 重量% 添加した。実験例 4 - 21 ~ 実験例 4 - 23 では化合物 12 を 0.01 重量%、5 重量%、10 重量% 添加した。実験例 4 - 24 ~ 実験例 4 - 26 では化合物 13 を 0.01 重量%、5 重量%、10 重量% 添加した。

【0212】

50

実験例 4 - 27 ~ 実験例 4 - 31 では、電解液としては、エチレンカーボネート (EC) と、4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (DFEC) と、ジエチルカーボネート (DEC) とを、重量比 (EC : DFEC : DEC) 2 : 1 : 7 の組成比で混合した溶媒に、以下に説明する化合物を添加した後、電解質塩として、 LiPF_6 を 1.0 mol / kg となるように溶解させたものを用いた。

【0213】

実験例 4 - 27 では化合物 12 を 1 重量 % 添加した。実験例 4 - 28 では化合物 12 を 1 重量 % およびビニレンカーボネート (VC) を 1 重量 % 添加した。実験例 4 - 29 では化合物 12 を 1 重量 % およびビニルエチレンカーボネート (VEC) を 1 重量 % 添加した。実験例 4 - 30 では化合物 12 を 10 重量 % 添加した。実験例 4 - 31 では化合物 13

10

【0214】

実験例 4 - 32 ~ 実験例 4 - 35 では、電解液としては、エチレンカーボネート (EC) と、ジエチルカーボネート (DEC) とを、重量比 (EC : DEC) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、化合物 12 を 1 重量 % 添加した後、以下に説明する電解質塩を 1.0 mol / kg となるように溶解させたものを用いた。

【0215】

実験例 4 - 32 では、電解質塩としては、 LiPF_6 0.9 mol / kg および化 17 で表された化合物 0.1 mol / kg を用いた。実験例 4 - 33 では、 LiPF_6 0.9 mol / kg および化 22 で表された化合物 0.1 mol / kg を用いた。実験例 4 - 34 では、 LiPF_6 0.9 mol / kg および化 27 で表された化合物 0.1 mol / kg を用いた。実験例 4 - 35 では、 LiPF_6 0.8 mol / kg 、化 22 で表された化合物 0.1 mol / kg および化 27 で表された化合物 0.1 mol / kg を用いた。

20

【0216】

比較例 4 - 1 では、電解液としては、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを、重量比 (EC : DEC) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、電解質塩である LiPF_6 を 1.0 mol / kg となるように溶解させたものを用いた。

【0217】

比較例 4 - 2 では、電解液としては、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (FEC) とジエチルカーボネート (DEC) とを、重量比 (FEC : DEC) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、電解質塩である LiPF_6 を 1.0 mol / kg となるように溶解させたものを用いた。

30

【0218】

比較例 4 - 3 では、電解液としては、エチレンカーボネート (EC) と 4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (DFEC) とジエチルカーボネート (DEC) とを、重量比 (EC : DFEC : DEC) 2 : 1 : 7 の組成で混合した溶媒に電解質塩である LiPF_6 を 1.0 mol / kg となるように溶解させたものを用いた。

【0219】

比較例 4 - 4 では、電解液としては、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを、重量比 (EC : DEC) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、ビニレンカーボネート (VC) を 1 重量 % 添加した後、電解質塩である LiPF_6 を 1.0 mol / kg となるように溶解させたものを用いた。

40

【0220】

比較例 4 - 5 では、電解液としては、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (FEC) とジエチルカーボネート (DEC) とを、重量比 (FEC : DEC) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、ビニレンカーボネート (VC) を 1 重量 % 添加した後、電解質塩である LiPF_6 を 1.0 mol / kg となるように溶解させたものを用いた。

【0221】

比較例 4 - 6 では、電解液としては、エチレンカーボネート (EC) と 4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (DFEC) とジエチルカーボネート (DEC)

50

とを、重量比 (EC : DFEC : DEC) 2 : 1 : 7 の組成で混合した溶媒に、ビニレンカーボネート (VC) を 1 重量 % 添加した後、電解質塩である LiPF_6 を 1.0 mol / kg となるように溶解させたものを用いた。

【0222】

比較例 4 - 7 では、電解液としては、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを、重量比 (EC : DEC) 2 : 3 の組成で混合した溶媒に、電解質塩として、 LiPF_6 0.9 mol / kg 、化 17 で表された化合物 0.1 mol / kg となるように溶解させたものを用いた。

【0223】

作製した実験例 4 - 1 ~ 実験例 4 - 35、比較例 4 - 1 ~ 比較例 4 - 7 の二次電池について、実験例 1 - 1 ~ 実験例 1 - 32、比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 7 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。表 10 ~ 表 12 に測定結果を示す。

【0224】

【表 10】

電池形状:ラミネート型, 負極活物質:Co-Sn 含有

	リチウム塩		溶媒			放電容量維持率[%]	
	第1化合物	第2化合物	種類	種類	重量%	高温保存後	高温サイクル後
実験例 4-1	LiPF ₆ : 1.0mol/kg	—	EC	DEC	化合物 12	84	66
実験例 4-2		—			化合物 13	85	72
実験例 4-3		—			化合物 14	79	66
実験例 4-4		—			化合物 15	80	68
実験例 4-5		—			化合物 12+VC	85	74
実験例 4-6		—			化合物 12+VEC	83	72
実験例 4-7		—			化合物 12	79	65
実験例 4-8		—			化合物 12	85	68
実験例 4-9		—			化合物 12	86	75
実験例 4-10		—			化合物 12	87	83
実験例 4-11		—			化合物 12	86	82
実験例 4-12		—			化合物 13	80	70
実験例 4-13		—			化合物 13	84	80
実験例 4-14		—			化合物 13	86	82
実験例 4-15		—			化合物 13	89	86
実験例 4-16		—			化合物 13	87	85

【 0 2 2 5 】

10

20

30

40

【表 1 1】

電池形状: マリネット型, 負極活物質: Co-Sn 含有

	リチウム塩		溶媒			放電容量維持率[%]	
	第 1 化合物	第 2 化合物	種類	種類	重量%	高温保存後	高温サイクル後
実験例 4-17	LiPF ₆ : 1.0mol/kg	—	FEC	DEC	化合物 12	88	82
実験例 4-18		—			化合物 13	89	85
実験例 4-19		—			化合物 12+VC	90	83
実験例 4-20		—			化合物 12+VEC	88	83
実験例 4-21		—			化合物 12	84	78
実験例 4-22		—			化合物 12	89	84
実験例 4-23		—			化合物 12	90	86
実験例 4-24		—			化合物 13	85	79
実験例 4-25		—			化合物 13	90	86
実験例 4-26		—			化合物 13	92	87
実験例 4-27	LiPF ₆ : 1.0mol/kg	—	EC	DEC	化合物 12	91	82
実験例 4-28		—			化合物 12+VC	92	84
実験例 4-29		—			化合物 12+VEC	92	83
実験例 4-30		—			化合物 12	93	84
実験例 4-31		—			化合物 13	94	85

【 0 2 2 6 】

10

20

30

40

【表 1 2】

電池形状: マネー型, 負極活物質: Co-Sn 含有

	リチウム塩		溶媒				放電容量維持率[%]	
	第 1 化合物	第 2 化合物	種類	種類	種類	重量%	高温保存後	高温サイクル後
実験例 4-32	LiPF ₆ : 0.9mol/kg	化 17:0.1mol/kg	EC	DEC	化合物 12	1	84	76
実験例 4-33	LiPF ₆ : 0.9mol/kg	化 22:0.1mol/kg						
実験例 4-34	LiPF ₆ : 0.9mol/kg	化 27:0.1mol/kg						
実験例 4-35	LiPF ₆ : 0.8mol/kg	化 22:0.1mol/kg 化 27:0.1mol/kg						
比較例 4-1	LiPF ₆ : 1.0mol/kg	—	EC	DEC	—	—	76	65
比較例 4-2		—	FEC	DEC	—	—	84	78
比較例 4-3		—	EC DFEC	DEC	—	—	86	80
比較例 4-4		—	EC	DEC	VC	1	76	73
比較例 4-5		—	FEC	DEC	VC	1	86	82
比較例 4-6		—	EC DFEC	DEC	VC	1	88	82
比較例 4-7	LiPF ₆ : 0.9mol/kg	化 17:0.1mol/kg	EC	DEC	—	—	80	76

【 0 2 2 7 】

表 1 0 ~ 表 1 2 に示すように、化合物 1 2、化合物 1 3、化合物 1 4、または化合物 1 5 を含む電解液を用いた実験例 4 - 1 ~ 実験例 4 - 3 5 において、化合物 1 2、化合物 1 3、化合物 1 4、または化合物 1 5 を含まないことのみ異なる電解液を用いた、それぞれの比較例 4 - 1 ~ 比較例 4 - 7 と比べると、高温保存特性は、若干向上し、高温サイクル特性は、若干向上若しくは同等だった。すなわち、負極活物質として、コバルト - スズを構成元素として含む材料を用いる場合において、化 3 で表された化合物を含む電解液を用いることで、高温特性を向上できることがわかった。

【 0 2 2 8 】

10

20

30

40

50

さらに、化合物 1 2 を含む電解液を用いた実験例 4 - 1および化合物 1 3 を含む電解液を用いた実験例 4 - 2では、化合物 1 2 または化合物 1 3 の代わりに化合物 1 4 を含むことのみ異なる電解液を用いた実験例 4 - 3および化合物 1 5 を含むことのみ異なる電解液を用いた実験例 4 - 4に比べて、高温保存特性が向上若しくは同等および高温サイクル特性が向上した。さらに、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) を含む電解液を用いた実験例 3 - 1 7および実験例 3 - 1 8、4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) を含む電解液を用いた実験例 4 - 2 7についても同様の結果が得られる傾向にある。

【 0 2 2 9 】

すなわち、負極活物質として、コバルト - スズを構成元素として含む材料を用いる場合において、化 3 で表された化合物の中でも、化 5 で表された化合物を含む電解液を用いることで、より優れた高温特性を得られることがわかった。

【 0 2 3 0 】

さらに、化合物 1 2 に加えて、ビニレンカーボネート (V C) またはビニルエチレンカーボネート (V E C) を含む電解液を用いた実験例 4 - 5、実験例 4 - 6では、化合物 1 2、ビニレンカーボネート (V C)、ビニルエチレンカーボネート (V E C) を含まないことのみ異なる電解液を用いた比較例 4 - 1 に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性が向上した。

【 0 2 3 1 】

さらに、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) を含む電解液を用いた実験例 4 - 1 9、実験例 4 - 2 0、比較例 4 - 2 との比較でも同様の結果が得られた。さらに4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) を含む電解液を用いた実験例 4 - 2 8、実験例 4 - 2 9、比較例 4 - 3 との比較でも同様の結果が得られた。

【 0 2 3 2 】

さらに、実験例 4 - 5では、ビニレンカーボネート (V C) を含まないことのみ異なる電解液を用いた実験例 4 - 1および化合物 1 2 を含まないことのみ異なる電解液を用いた比較例 4 - 4 に比べて、高温保存特性および高温サイクル特性が向上した。さらに、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) を含む電解液を用いた実験例 4 - 1 9と、実験例 4 - 1 7および比較例 4 - 5 との比較でも同様の結果が得られた。さらに、4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) を含む電解液を用いた実験例 4 - 2 8と、実験例 4 - 2 7および比較例 4 - 6 との比較でも同様の結果が得られた。さらに、ビニルエチレンカーボネート (V E C) についても同様の結果が得られる傾向にある。さらに、化合物 1 3 ~ 化合物 1 5 についても同様の結果が得られる傾向にある。

【 0 2 3 3 】

すなわち、負極活物質として、コバルト - スズを構成元素として含む材料を用いる場合において、化 3 で表された化合物 1 2 に加えて、さらに不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含む電解液を用いることで、より優れた高温特性を得られることがわかった。

【 0 2 3 4 】

さらに、実験例 4 - 1 ~ 実験例 4 - 1 6と、実験例 4 - 1 7 ~ 実験例 4 - 2 6、実験例 4 - 2 7 ~ 実験例 4 - 3 1との比較から、化 3 で表された化合物に加えて、さらに4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C)、4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (D F E C) の少なくとも 1 種を含む電解液を用いることで、より優れた高温特性を向上できることが確認できた。すなわち、負極活物質として、コバルト - スズを構成元素として含む材料を用いる場合において、化 3 で表された化合物に加えて、さらに化 7 で表された化合物を含む電解液を用いることで、より優れた高温特性を得られることがわかった。

【 0 2 3 5 】

さらに、実験例 4 - 1、実験例 4 - 7 ~ 実験例 4 - 1 1より、化合物 1 2 の含有量は、

10

20

30

40

50

0.01重量%以上50重量%以下で良好な高温保存特性、高温サイクル特性が得られることが確認できた。実験例4-2、実験例4-12～実験例4-16より、化合物13の含有量についても同様の結果が得られる傾向にある。さらに、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)を含む電解液を用いた実験例4-17、実験例4-21～実験例4-23で同様の結果が得られた。さらに、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(DFEC)を含む電解液を用いた実験例4-27、実験例4-30で同様の結果が得られた。さらに、化合物13～化合物15の含有量でも、同様の結果が得られる傾向にある。すなわち、負極活物質として、コバルト-スズを構成元素として含む材料を用いる場合において、化3で表された化合物の含有量は、0.01重量%以上50重量%以下が好ましいことがわかった。

10

【0236】

さらに、実験例4-32～実験例4-35では、化合物12を含み、且つリチウム塩として、第1化合物であるLiPF₆。および表12に示す第2化合物の軽金属塩を含む電解液を用いており、化合物12および表12に示す第2化合物を含まないことのみ異なる電解液を用いた比較例4-1より優れた高温保存特性および高温サイクル特性を得ることが確認できた。

【0237】

さらに、実験例4-32～実験例4-35では、リチウム塩として、表12に示す第2化合物を含まないことのみ異なる電解液を用いた実験例4-1より、高温保存特性および高温サイクル特性がさらに向上したこと若しくは同等であったことが確認できた。

20

【0238】

さらに、実験例4-32では、化合物12を含まないことのみ異なる電解液を用いた比較例4-7より、高温保存特性がさらに向上したことおよび高温サイクル特性が同等であったことが確認できた。

【0239】

さらに、実験例4-32～実験例4-35の比較より、化合物12を含み、且つ化22の軽金属塩および化27の軽金属塩を含む電解液を用いた実験例4-35が、実験例4-32～実験例4-35のなかでも、特に優れた高温保存特性および高温サイクル特性を得られることが確認できた。

30

【0240】

すなわち、負極活物質として、コバルト-スズを構成元素として含む材料を用いる場合において、化3で表された化合物を含み、さらに化9で表された軽金属塩および化25で表された軽金属塩のうちの少なくとも1種を含む電解液を用いることで、より優れた高温特性を得られることがわかった。また、化3で表された化合物を含み、さらに化9で表された軽金属塩および化25で表された軽金属塩の両方を含む電解液を用いることで、特に優れた高温特性を得られることがわかった。

【0241】

負極活物質として、コバルト-スズを構成元素として含む材料を用いる場合においても、負極に炭素材料、リチウム金属、ケイ素(Si)を用いる場合と同様に、化3で表された化合物の中でも、化5で表された化合物を含む電解液を用いることで、より優れた高温特性を得られる傾向にある。さらに、負極活物質として、コバルト-スズを構成元素として含む材料を用いる場合にも、負極に炭素材料、リチウム金属、ケイ素(Si)を用いる場合と同様に、化3で表された化合物の含有量は、0.01重量%以上50重量%以下が好ましい傾向にある。

40

【0242】

また、上述した実施例では、電解液を用いる場合について説明したが、ゲル状の電解質を用いても同様の結果を得ることができる。

【0243】

以上、説明したように、この発明によると、負極全般において、化3で表された化合物

50

の少なくとも１種を含む電解質を用いることで、高温特性を向上できることがわかった。また、負極全般において、化３で表された化合物の中でも、化５で表された化合物を含む電解質を用いることで、より優れた高温特性を得られることがわかった。さらに、負極全般において、化３で表された化合物に加えて、さらに不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含む電解質を用いることで、より優れた高温特性を得られることがわかった。さらに、負極全般において、より優れた高温特性を得ることができる点からは、化３で表された化合物の含有量は、溶媒に対して、０．０１重量％以上５０重量％以下が好ましいことがわかった。さらに、負極全般において、化３で表された化合物を含み、さらに電解質塩として、化９で表された軽金属塩および化２５で表された軽金属塩のうちの少なくとも１種を含む電解質を用いることで、より優れた高温特性を得られることがわかった。さらに、化９で表された軽金属塩および化２５で表された軽金属塩の両方を含む電解質を用いることで、特に優れた高温特性を得られることがわかった。

10

【０２４４】

以上、この発明を実施形態および実施例を挙げて説明したが、この発明は、上述した実施形態および実施例に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、上述した実施形態および実施例では、巻回構造の二次電池を具体的に挙げて説明したが、この発明は、角型、シート型あるいはカード型、または正極および負極を複数積層した積層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。

【０２４５】

また、上述した実施形態においては、円筒型の二次電池および外装材にラミネートフィルムを用いた二次電池を例に挙げて説明したが、これらに限定されることはない。例えば、コイン型、角型、ボタン型等、外装材に金属製容器等を用いた二次電池、薄型電池等、種々の形状や大きさした非水電解質電池にも適用可能である。

20

【０２４６】

さらに、上述した実施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場合について説明したが、ナトリウム（Na）あるいはカリウム（K）などの長周期型周期表における他の１族の元素、またはマグネシウム（Mg）あるいはカルシウム（Ca）などの長周期型周期表における２族の元素、またはアルミニウム（Al）などの他の軽金属、またはリチウム（Li）あるいはこれらの合金を用いる場合についても、この発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。その際、負極活物質には、実施形態で説明したような負極材料を同様にして用いることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【０２４７】

【図１】この発明の一実施形態による電解質を用いた二次電池の第１の例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】この発明の一実施形態による電解質を用いた二次電池の第２の例の構成を表す分解斜視図である。

【図４】図３で示した巻回電極体のⅠ－Ⅰ線に沿った断面図である。

【図５】実施例で作製した負極材料について、X線光電子分光法により得られたピークの一例を表すものである。

40

【符号の説明】

【０２４８】

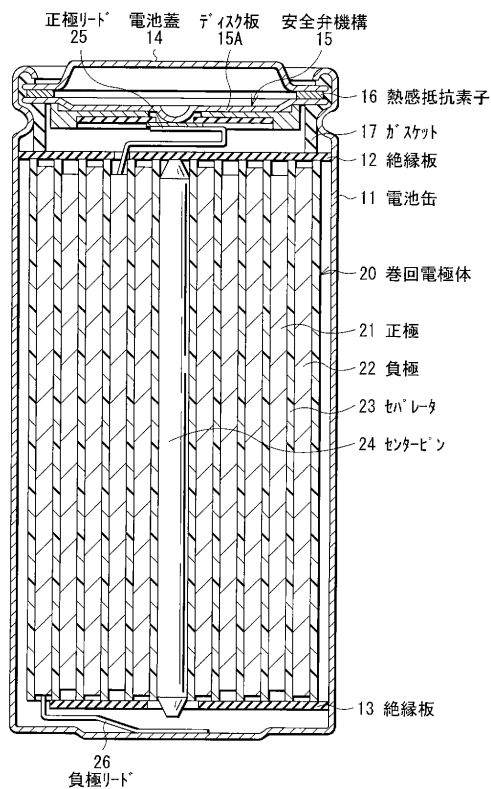
- １１…電池缶
- １２，１３…絶縁板
- １４…電池蓋
- １５…安全弁機構
- １５Ａ…ディスク板
- １６…熱感抵抗素子
- １７…ガasket

50

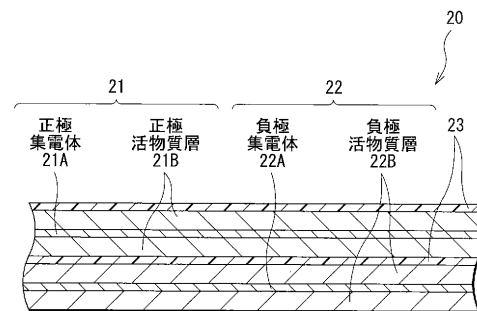
- 20, 30 ... 巻回電極体
- 21, 33 ... 正極
- 21A, 33A ... 正極集電体
- 21B, 33B ... 正極活物質層
- 22, 34 ... 負極
- 22A, 34A ... 負極集電体
- 22B, 34B ... 負極活物質層
- 23, 35 ... セパレータ
- 24 ... センターピン
- 25, 31 ... 正極リード
- 26, 32 ... 負極リード
- 36 ... 電解質層
- 37 ... 保護テープ
- 40 ... 外装部材
- 41 ... 密着フィルム

10

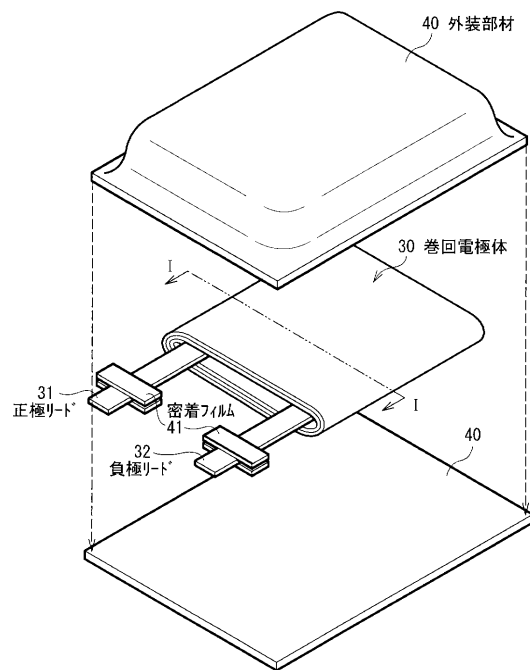
【図1】



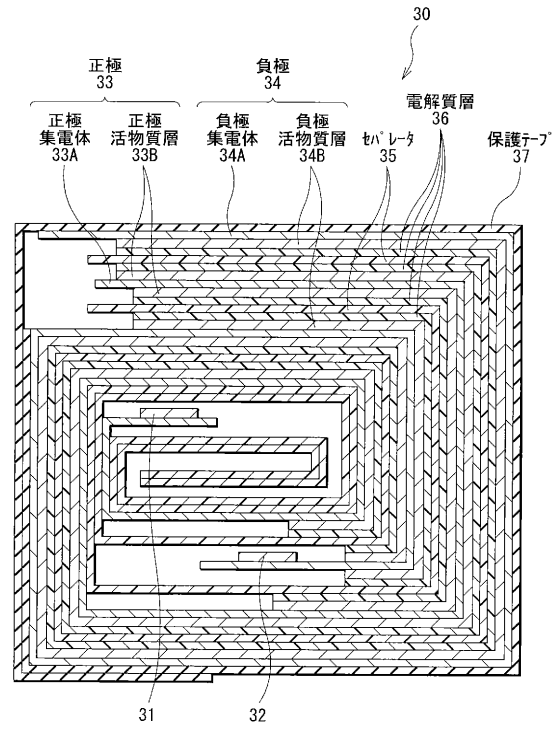
【図2】



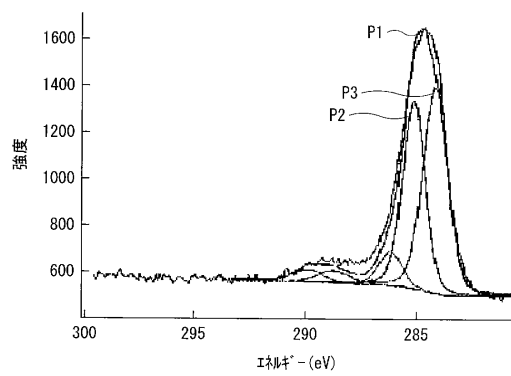
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 山口 裕之
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

審査官 小森 利永子

- (56)参考文献 特開平05-211070(JP,A)
特開2002-075452(JP,A)
特開2002-170564(JP,A)
特開平08-045545(JP,A)
特開2006-012806(JP,A)
特開2003-031259(JP,A)
特開平04-206471(JP,A)
特開平04-277469(JP,A)

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