

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4264567号
(P4264567)

(45) 発行日 平成21年5月20日(2009.5.20)

(24) 登録日 平成21年2月27日(2009.2.27)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/58	(2006.01)
HO 1 M 4/38	(2006.01)
HO 1 M 10/36	(2006.01)
	HO 1 M 4/58 1 O 1
	HO 1 M 4/38 Z
	HO 1 M 10/00 1 1 2
	HO 1 M 10/00 1 O 2

請求項の数 7 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2005-121214 (P2005-121214)
 (22) 出願日 平成17年4月19日 (2005.4.19)
 (65) 公開番号 特開2006-156331 (P2006-156331A)
 (43) 公開日 平成18年6月15日 (2006.6.15)
 審査請求日 平成18年1月6日 (2006.1.6)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-322740 (P2004-322740)
 (32) 優先日 平成16年11月5日 (2004.11.5)
 (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 山口 晃
 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地
 の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社
 内
 (72) 発明者 高木 久美子
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
 ニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極および負極と共に電解液を備えた二次電池であつて、
 前記負極は、C_oS_nC含有材料を負極活性物質として含み、
 前記C_oS_nC含有材料は、構成元素としてスズ(Sb)と、コバルト(Co)と、炭素(C)とを含み、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下であり、
 前記電解液は、酸無水物およびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種の添加物を含む二次電池。

【請求項 2】

前記添加物は、環に-C(=O)-O-C(=O)-基を含む環式化合物である請求項1記載の二次電池。

【請求項 3】

前記電解液における添加物の含有量は、0.001質量%以上10質量%以下の範囲内である請求項1記載の二次電池。

【請求項 4】

前記電解液は、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体を含む請求項1記載の二次電池。

【請求項 5】

前記電解液は、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンおよび4-クロロ-1

10

20

, 3 - ジオキソラン - 2 - オンのうちの少なくとも一方を含む請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 6】

前記 C o S n C 含有材料は、構成元素として更に、ケイ素 (S i) , ニッケル (N i) , 銅 (C u) , 鉄 (F e) , マンガン (M n) , 亜鉛 (Z n) , インジウム (I n) , 銀 (A g) , チタン (T i) , ゲルマニウム (G e) , ピスマス (B i) , アンチモン (S b) およびクロム (C r) からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 7】

前記 C o S n C 含有材料は、X 線光電子分析法により 284.5 eV よりも低い領域に前記炭素の 1 s ピークが得られる請求項 1 記載の二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、構成元素としてスズ (S n) を含む負極活物質を用いた二次電池に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

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

20

【0 0 0 3】

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

【0 0 0 4】

しかし、インターカレーションによる負極容量は第 1 ステージ黒鉛層間化合物の組成 $C_6 L i$ に規定されるように上限が存在する。また、炭素質材料の微小な細孔構造を制御することは工業的に困難であると共に炭素質材料の比重の低下をもたらし、単位体積当たりの負極容量ひいては単位体積当たりの電池容量向上の有効な手段とはなり得ない。ある種の低温焼成炭素質材料では 1000 mAh/g を越える負極放電容量を示すことが知られているが、対リチウム金属において 0.8 V 以上の貴な電位で大きな容量を有するため金属酸化物等を正極に用い電池を構成した場合に放電電圧が低下する等の問題があった。

30

【0 0 0 5】

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

【0 0 0 6】

40

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

【0 0 0 7】

そこで、このような合金の微粉化を抑制するために、例えば、リチウムの吸蔵および放出に伴う膨張収縮に関与しない元素で一部を置換することが検討されてきた。例えば、 $L i_{1-x} S i_x O_b$ ($0 < a, 0 < b < 2$) (特許文献 2 参照)、 $L i_{1-x} S i_x M_d O_e$ (M

50

はアルカリ金属を除く金属元素もしくはケイ素を除く半金属元素を表し、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 2$ である）（特許文献3参照）、リチウム-銀-テルル系合金（特許文献4参照）などが提案されている。また、1種以上の非金属元素と、長周期型周期表における14族の金属元素または半金属元素とを含む化合物（特許文献5参照）も提案されている。

【特許文献1】米国特許第4950566号明細書

【特許文献2】特開平6-325765号公報

【特許文献3】特開平7-230800号公報

【特許文献4】特開平7-288130号公報

【特許文献5】特開平11-102705号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、これらの負極活物質を用いても、膨張収縮に由来するサイクル特性の劣化が大きく、サイクル特性を重視する携帯機器に用いるには不十分であるという問題があった。また、携帯機器は高温環境下に放置されることも多く、高温保存特性の向上も求められていた。

【0009】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、サイクル特性および高温保存特性などの電池特性を向上させることができる二次電池を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明による二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えたものであって、負極は、 CoS_nC 含有材料を負極活物質として含み、構成元素としてスズと、コバルトと、炭素とを含むと共に、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下である。また、電解液は、酸無水物およびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種の添加物を含むものである。

【発明の効果】

【0011】

30

本発明の二次電池によれば、負極は、 CoS_nC 含有材料を負極活物質として含み、構成元素としてスズと、コバルトと、炭素とを含むと共に、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下であるようにした。また、電解液に、酸無水物およびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種の添加物を含むようにしたので、充放電の際に、その添加物に基づく被膜が負極に形成され、電解液の分解を抑制することができる。よって、 CoS_nC 含有材料を負極活物質として用いても、サイクル特性および高温保存特性などの電池特性を向上させることができる。

【0012】

特に、電解液における添加物の含有量を0.001質量%以上10質量%以下の範囲内とすれば、または、電解液にハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体を含むようにはすれば、より高い効果を得ることができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、以下の実施の形態では、電極反応物質としてリチウムを用いる二次電池について具体的に説明する。

【0014】

(第1の実施の形態)

図1は、本実施の形態に係る二次電池の断面構成を表すものである。この二次電池は、

50

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対の絶縁板12, 13がそれぞれ配置されている。

【0015】

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

【0016】

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

【0017】

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。

【0018】

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接着剤を含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および放出可能な正極材料としては、例えば、硫化チタン(TiS₂)、硫化モリブデン(MoS₂)、セレン化ニオブ(NbSe₂)あるいは酸化バナジウム(V₂O₅)などのリチウムを含有しない金属硫化物、金属セレン化物あるいは金属酸化物など、またはリチウムを含有するリチウム含有化合物が挙げられる。

【0019】

中でも、リチウム含有化合物は、高電圧および高エネルギー密度を得ることができるものがあるので好ましい。このようなりチウム含有化合物としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物、またはリチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物が挙げられ、特にコバルト(Co)、ニッケルおよびマンガン(Mn)のうちの少なくとも1種を含むものが好ましい。より高い電圧を得ることができるからである。その化学式は、例えば、Li_xM_IO₂あるいはLi_yM_{II}P_O₄で表される。式中、M_IおよびM_{II}は1種類以上の遷移金属元素を表す。xおよびyの値は電池の充放電状態によって異なり、通常、0.05 < x < 1.10、0.05 < y < 1.10である。

【0020】

リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物の具体例としては、リチウムコバルト複合酸化物(Li_xCoO₂)、リチウムニッケル複合酸化物(Li_xNiO₂)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物(Li_xNi_{1-z}Co_zO₂(z < 1))、あるいはスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物(LiMn₂O₄)などが挙げられる。中

10

20

30

40

50

でも、ニッケルを含む複合酸化物が好ましい。高い容量を得ることができると共に、優れたサイクル特性も得ることができるからである。リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物の具体例としては、例えばリチウム鉄リン酸化合物 (LiFePO_4) あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物 ($\text{LiFe}_{1-v}\text{Mn}_v\text{PO}_4$ ($v < 1$)) が挙げられる。

【0021】

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、例えば、銅(Cu)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。

【0022】

負極活物質層22Bは、例えば、負極活物質として、スズまたはケイ素を構成元素として含む負極材料を含んでいる。スズおよびケイ素はリチウムなどを吸収および放出する能力が大きく、大きな容量を得ることができるからである。この負極材料は、構成元素としてスズとケイ素とを共に含んでいてもよい。また、1種を単独で用いてもよいが、組成の異なる2種以上を混合して用いてもよい。

【0023】

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

【0024】

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、亜鉛(Zn)、インジウム(In)、銀(Ag)、チタン(Ti)、ゲルマニウム(Ge)、ビスマス(Bi)、アンチモン(Sb)およびクロム(Cr)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。

【0025】

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。

【0026】

中でも、この負極材料としては、スズと、コバルトと、炭素とを構成元素として含み、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下である 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。

【0027】

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、鉄、ニッケル、クロム、インジウム、ニオブ(Nb)、ゲルマニウム、チタン、モリブデン(Mo)、アルミニウム、リン(P)、ガリウム(Ga)またはビスマスが好ましく、2種以上を含んでいてもよい。容量またはサイクル特性を更に向上させることができるからである。

【0028】

なお、この CoSnC 含有材料は、スズと、コバルトと、炭素とを含む相を有しており、この相は結晶性の低いまたは非晶質な構造を有していることが好ましい。また、この 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など

10

20

30

40

50

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。

【0029】

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(C 1s)のピークは、グラファイトであれば、金原子の4f軌道(Au 4f)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 1sのピークは、284.5 eVよりも低い領域に現れる。すなわち、CoSnC含有材料について得られるC 1sの合成波のピークが284.5 eVよりも低い領域に現れる場合には、CoSnC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。10

【0030】

なお、XPS測定では、スペクトルのエネルギー軸の補正に、例えばC 1s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 1sのピークを284.8 eVとし、これをエネルギー基準とする。XPS測定では、C 1sのピークの波形は、表面汚染炭素のピークとCoSnC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、CoSnC含有材料中の炭素のピークとを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準(284.8 eV)とする。20

【0031】

負極活性物質層12は、更に、他の負極活性物質を含んでいてもよく、また、導電剤、接着剤あるいは粘度調整剤などの充電に寄与しない他の材料を含んでいてもよい。他の負極活性物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化炭素あるいは易黒鉛化炭素などの炭素材料が挙げられる。導電剤としては、黒鉛纖維、金属纖維あるいは金属粉末などが挙げられる。接着剤としては、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系高分子化合物、またはスチレンブタジエンゴムあるいはエチレンプロピレンジエンゴムなどの合成ゴムなどが挙げられる。粘度調整剤としては、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。30

【0032】

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

【0033】

セパレータ23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、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。

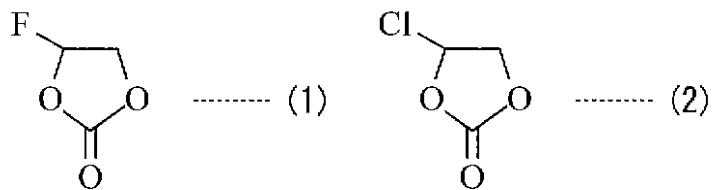
【0034】

溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルエチル、化1(1)に示した4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、化1(2)に示した4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、-ブチロラクトン、-バレロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキソール-2-オン、4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル、フルオロベンゼン、あるいはエチレンスルフィトなどの非水溶媒が挙げられる。溶媒は1種を単独で用いてもよ4050

いが、2種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 3 5 】

【化 1】



10

【 0 0 3 6 】

中でも、比誘電率が30以上の高誘電率溶媒と、粘度が1mPa・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。高誘電率溶媒としては、例えば、環式化合物が挙げられ、炭酸エチレンあるいは炭酸プロピレンなどの環状炭酸エステル、または4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オンあるいは4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オンなどのハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体が好ましく、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンあるいは4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オンがより好ましく、特に、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンが望ましい。耐還元性が高く、分解されにくいためである。また、低粘度溶媒としては、例えば、鎖式化合物が挙げられ、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鎖状炭酸エステルが好ましい。高誘電率溶媒および低粘度溶媒についても、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。

20

[0 0 3 7]

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

30

[0 0 3 8]

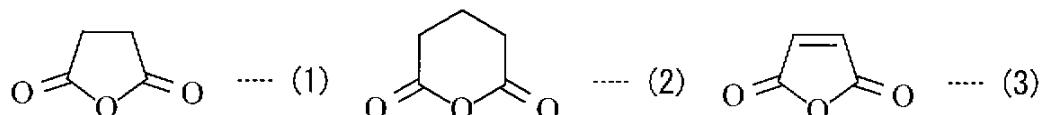
更に、この電解液には、酸無水物およびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種の添加物が含まれている。これにより負極22の表面に被膜が形成され、電解液の分解反応を抑制することができるからである。この添加物としては、環に- C(=O) - O - C(=O) - 基を含む環式化合物が好ましく、例えば、化2(1)に示した無水コハク酸、化2(2)に示した無水グルタル酸、化2(3)に示した無水マレイン酸、化2(4)に示した無水フタル酸、化2(5)に示した無水2-スルホ安息香酸、化2(6)に示した無水シトラコン酸、化2(7)に示した無水イタコン酸、化2(8)に示した無水ジグリコール酸、化2(9)に示した無水ヘキサフルオログルタル酸、または化2(10)に示した無水3-フルオロフタル酸あるいは化2(11)に示した無水4-フルオロフタル酸などの無水フタル酸誘導体、または化2(12)に示した無水3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸、または化2(13)に示した無水1,8-ナフタル酸、または化2(14)に示した無水2,3-ナフタレンカルボン酸、または無水1,2-シクロペンタンジカルボン酸あるいは1,2-シクロヘキサンジカルボン酸などの無水1,2-シクロアルカンジカルボン酸、またはシス-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物あるいは3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物などのテトラヒドロフタル酸無水物、またはヘキサヒドロフタル酸無水物(シス異性体、トランス異性体)、3,4,5,6-テトラクロロフタル酸無水物、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸無水物、二無水ピロメリット酸、またはこれらの誘導体などが挙げられる。なお、このような環

40

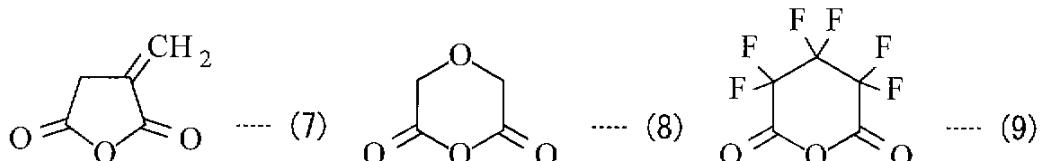
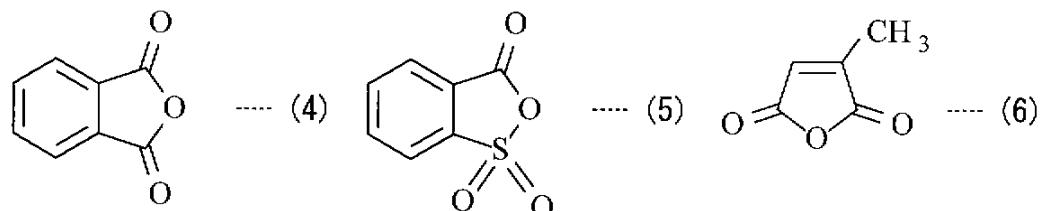
式化合物は、例えば、カルボン酸同士が脱水することにより形成されたものでもよいし、カルボン酸とスルホン酸、またはスルホン酸とスルホン酸などの化合物が脱水することにより形成されたものでもよい。

【0039】

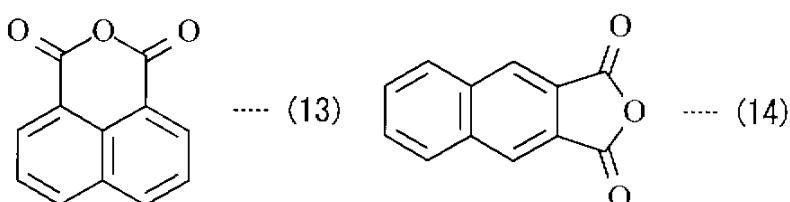
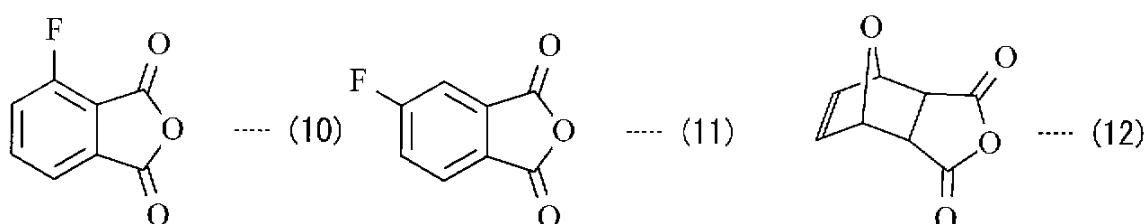
【化2】



10



20



30

【0040】

電解液における添加物の含有量は、0.001質量%以上10質量%以下の範囲内であることが好ましく、0.005質量%以上4質量%以下の範囲内、更には0.01質量%以上3質量%以下の範囲内であればより好ましい。含有量が少ないと十分な効果を得ることができず、多いとこれらに基づく被膜の量が増加して電池の内部抵抗が大きくなり、各種特性が低下してしまうからである。

40

【0041】

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。

【0042】

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

50

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。

【0043】

次いで、正極集電体21Aに正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22Aに負極リード26を溶接などにより取り付ける。続いて、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一対の絶縁板12, 13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解液を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。その後、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。

【0044】

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に吸収される。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に吸収される。その際、電解液には、酸無水物またはその誘導体が含まれているので、それに基づく被膜が負極22に形成され、電解液の分解が抑制される。よって、サイクル特性および高温保存特性などの電池特性が向上する。

【0045】

このように本実施の形態によれば、電解液に、添加物として酸無水物またはその誘導体を含むようにしたので、負極22に被膜が形成され、電解液の分解を抑制することができる。よって、構成元素としてスズおよびケイ素のうちの少なくとも一方を含有する負極活性物質を用いても、サイクル特性および高温保存特性などの電池特性を向上させることができる。

【0046】

特に、電解液における添加物の含有量を0.001質量%以上10質量%以下の範囲内、更には0.005質量%以上4質量%以下の範囲内とすれば、または、電解液にハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体を含むようにすれば、より高い効果を得ることができる。

【0047】

(第2の実施の形態)

図3は、第2の実施の形態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。

【0048】

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は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、例えは、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。

【0049】

外装部材40は、例えは、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、例えは、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、例えは、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

20

30

40

50

【0050】

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。

【0051】

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

【0052】

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の実施の形態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。

10

【0053】

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。

20

【0054】

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。

【0055】

30

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

40

【0056】

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。

【0057】

50

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。

【0058】

この二次電池の作用および効果は、上述した第1の実施の形態と同様である。すなわち、電解液に酸無水物またはその誘導体を含むようにしたので、電解液の分解を抑制することができる。

【実施例】

【0059】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

10

【0060】

(参考例1-1~1-12)

図1に示したような円筒型の二次電池を作製した。

【0061】

まず、炭酸リチウム0.5molと炭酸コバルト1molとを混合し、この混合物を空気雰囲気下890℃で5時間焼成して正極活物質であるリチウムコバルト複合酸化物(LiCoO₂)を合成した後、これを平均粒径10μmの粉末にした。なお、得られたリチウムコバルト複合酸化物についてX線回折測定を行った結果、JCPDSファイルに登録されたリチウムコバルト複合酸化物(LiCoO₂)のスペクトルと良く一致していた。

【0062】

20

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

【0063】

一方、銅粉末10gとスズ粉末90gとを混合し、この混合物を石英ポートに入れ、アルゴンガス雰囲気中において1000℃に加熱し、室温まで放冷した。これにより得られた塊を、アルゴンガス雰囲気でボールミルにて粉碎し、銅-スズ合金粉末(10Cu-90Sn)を得た。なお、化学記号の前に示した数字は質量比である。次いで、この銅-スズ合金粉末を負極活物質として用い、銅-スズ合金粉末80質量部と、導電剤および負極活物質であるグラファイト(ロンザ製KS-15)11質量部およびアセチレンブラック1質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン8質量部とを混合して負極合剤を調製したのち、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーを作製した。次いで、厚さ10μmの銅箔よりなる負極集電体22Aの両面に塗布し乾燥させたのち圧縮成型して負極活物質層22Bを形成することにより帯状の負極22を作製した。

30

【0064】

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

40

【0065】

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

【0066】

50

次に、無水コハク酸と、炭酸エチレンと、炭酸ジメチルと、LiPF₆とを混合して電解液を調製した。その際、電解液の組成は、炭酸エチレンを40質量%、LiPF₆を15質量%で一定とし、無水コハク酸と炭酸ジメチルとの含有量を参考例1-1~1-12で変化させた。具体的には、表1に示したように、参考例1-1~1-12で無水コハク酸の含有量を0.001質量%~10質量%の範囲内で変化させ、それに応じて炭酸ジメチルの含有量を44.999質量%~35質量%の範囲内で変化させた。

【0067】

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

10

【0068】

また、参考例1-1~1-12に対する比較例1-1として、電解液に無水コハク酸を混合せずに炭酸ジメチルの含有量を45質量%としたことを除き、他は参考例1-1~1-12と同様にして二次電池を作製した。更に、比較例1-2、1-3として、負極活物質に銅-スズ合金を用いずに、グラファイト(ロンザ製KS-44)90質量部とアセチレンブラック2質量部とポリフッ化ビニリデン8質量部とを混合して負極合剤を調製し、更に、比較例1-2では電解液に無水コハク酸を混合せず、比較例1-3では無水コハク酸を5質量%混合したことを除き、他は参考例1-1~1-12と同様にして二次電池を作製した。

20

【0069】

作製した参考例1-1~1-12および比較例1-1~1-3の二次電池について、サイクル特性および高温保存特性を次のようにして評価した。それらの結果を表1に示す。

【0070】

サイクル特性

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

【0071】

30

高温保存特性

25 の環境中において、電流値1000mA、上限電圧4.2Vの定電流定電圧充電を行ったのち、電流値1000mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行い、保存前の放電容量を求めた。次いで、25 の環境中において、電流値1000mA、上限電圧4.2Vの定電流定電圧充電を行い、60 の恒温槽に30日間保存した。その後、再び、保存前と同一の条件で充放電を行い、保存後の放電容量を求め、保存前の放電容量を100とした場合の保存後の容量維持率(%)を求めた。

【0072】

【表1】

	負極活物質	酸無水物		サイクル特性 (%)	高温保存 特性 (%)
		種類	含有量 (質量%)		
参考例 1-1	10Cu-90Sn	無水コハク酸	0.001	4	85
参考例 1-2			0.005	9	87
参考例 1-3			0.01	15	88
参考例 1-4			0.05	20	89
参考例 1-5			0.1	23	90
参考例 1-6			0.2	27	92
参考例 1-7			0.5	27	95
参考例 1-8			1	27	95
参考例 1-9			1.5	23	94
参考例 1-10			3	15	91
参考例 1-11			4	9	88
参考例 1-12			10	5	85
比較例 1-1	10Cu-90Sn	—	—	1	84
比較例 1-2	グラファイト	—	—	60	85
比較例 1-3	グラファイト	無水コハク酸	0.5	55	81

【0073】

表1に示したように、無水コハク酸を混合した参考例1-1～1-12によれば、無水コハク酸を混合していない比較例1-1に比べて、サイクル特性および高温保存特性を共に向上させることができた。これに対して、負極活物質にグラファイトを用いた比較例1-2, 1-3では、無水コハク酸を混合するとサイクル特性および高温保存特性が低下した。すなわち、構成元素としてスズを含む負極活物質を用いる場合において、電解液に酸無水物を混合すれば、サイクル特性および高温保存特性などの電池特性を向上させることができることが分かった。

【0074】

また、電解液における無水コハク酸の含有量を増加させると、サイクル特性および高温保存特性は、極大値まで向上しそれ以降は低下に転じる傾向が見られた。すなわち、電解液における酸無水物の含有量を0.001質量%以上10質量%以下の範囲内とすれば好ましく、0.005質量%以上4質量%以下の範囲内、更には0.01質量%以上3質量%以下の範囲内とすればより好ましいことが分かった。

【0075】

(参考例2-1～2-3)

電解液に添加する酸無水物の種類を変えたことを除き、他は参考例1-7と同様にして二次電池を作製した。具体的には、参考例2-1では無水マレイン酸を用い、参考例2-2では無水フタル酸を用い、参考例2-3では無水イタコン酸を用いると共に、電解液に

10

20

30

40

50

おける含有量は0.5質量%とした。

【0076】

参考例2-1～2-3の二次電池についても、参考例1-7と同様にしてサイクル特性および高温保存特性を評価した。それらの結果を、参考例1-7および比較例1-1の結果と合わせて表2に示す。

【0077】

【表2】

	負極活物質	酸無水物		サイクル特性 (%)	高温保存 特性 (%)
		種類	含有量 (質量%)		
参考例1-7	10Cu-90Sn	無水コハク酸	0.5	27	95
参考例2-1		無水マレイン酸		28	95
参考例2-2		無水フタル酸		26	95
参考例2-3		無水イタコン酸		22	93
比較例1-1	10Cu-90Sn	—	—	1	84

【0078】

表2に示したように、参考例2-1～2-3によれば、参考例1-7と同様に、酸無水物を含まない比較例1-1に比べて、サイクル特性および高温保存特性を向上させることができた。すなわち、他の酸無水物を用いても同様の効果を得られることが分かった。

【0079】

(参考例3-1, 3-2)

溶媒の組成を変えたことを除き、他は参考例1-7と同様にして二次電池を作製した。具体的には、参考例3-1では炭酸エチレンに代えて4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを40質量%混合し、参考例3-2では炭酸エチレン20質量%と4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン20質量%とを混合して用いた。

【0080】

参考例3-1, 3-2の二次電池についても、参考例1-7と同様にしてサイクル特性および高温保存特性を評価した。それらの結果を、参考例1-7の結果と合わせて表3に示す。

【0081】

10

20

30

【表3】

負極活物質		電解液の組成 (質量%)				サイクル特性 (%)	高温保存 特性 (%)
		無水 コハク酸	FEC	EC	DMC		
参考例 3-1	10Cu-90Sn	0.5	40	—	44.5	50	96
参考例 3-2			20	20	44.5	47	96
参考例 1-7			—	40	44.5	27	95

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

【0082】

表3に示したように、電解液に4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを混合した参考例3-1,3-2によれば、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを混合していない参考例1-7に比べて、サイクル特性および高温保存特性をより向上させることができた。すなわち、電解液に酸無水物と4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンとを共に含むようにすれば、サイクル特性および高温保存特性などの電池特性をより向上させることができることが分かった。

【0083】

(参考例4-1~4-12)

負極活物質として、銅-スズ合金粉末に代えて、他のスズ含有合金粉末を用いたことを除き、他は参考例1-7と同様にして二次電池を作製した。具体的には、参考例4-1ではコバルト-スズ(10Co-90Sn)合金粉末、参考例4-2ではコバルト-チタン-スズ(9Co-1Ti-90Sn)合金粉末、参考例4-3ではコバルト-ゲルマニウム-スズ(9Co-1Ge-90Sn)合金粉末、参考例4-4ではコバルト-ビスマス-スズ(9Co-1Bi-90Sn)合金粉末、参考例4-5ではコバルト-アンチモン-スズ(9Co-1Sb-90Sn)合金粉末、参考例4-6ではコバルト-亜鉛-スズ(9Co-1Zn-90Sn)合金粉末、参考例4-7ではコバルト-鉄-スズ(9Co-1Fe-90Sn)合金粉末、参考例4-8ではコバルト-銅-スズ(9Co-1Cu-90Sn)合金粉末、参考例4-9ではコバルト-ニッケル-スズ(9Co-1Ni-90Sn)合金粉末、参考例4-10ではコバルト-クロム-スズ(9Co-1Cr-90Sn)合金粉末、参考例4-11ではコバルト-銀-スズ(9Co-1Ag-90Sn)合金粉末、参考例4-12ではコバルト-マンガン-スズ(9Co-1Mn-90Sn)合金粉末を用いた。化学記号の前に示した数字は質量比である。なお、これらのスズ含有合金粉末は、参考例1-7と同様に、溶融法により作製した。

【0084】

参考例4-1~4-12の二次電池についても、参考例1-7と同様にして、サイクル特性および高温保存特性を評価した。それらの結果を表4に示す。

【0085】

10

20

30

40

【表4】

	負極活物質	酸無水物		サイクル特性 (%)	高温保存 特性 (%)
		種類	含有量 (質量%)		
参考例 1-7	10Cu-90Sn	無水コハク酸	0.5	27	95
参考例 4-1	10Co-90Sn			32	95
参考例 4-2	9Co-1Ti-90Sn			36	94
参考例 4-3	9Co-1Ge-90Sn			36	93
参考例 4-4	9Co-1Bi-90Sn			36	95
参考例 4-5	9Co-1Sb-90Sn			28	92
参考例 4-6	9Co-1Zn-90Sn			32	95
参考例 4-7	9Co-1Fe-90Sn			35	96
参考例 4-8	9Co-1Cu-90Sn			30	94
参考例 4-9	9Co-1Ni-90Sn			33	94
参考例 4-10	9Co-1Cr-90Sn			30	95
参考例 4-11	9Co-1Ag-90Sn			38	96
参考例 4-12	9Co-1Mn-90Sn			33	95

【0086】

表4に示したように、参考例4-1～4-12によれば、参考例1-7よりもサイクル特性をより向上させることができた。すなわち、構成元素として、スズに加えてニッケル、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種を含む負極活物質を用いるようにすれば、好ましいことが分かった。

【0087】

(参考例5-1, 5-6～5-7, 5-11、実施例5-2～5-5, 5-8～5-10)

負極活物質として、銅-スズ合金粉末に代えて、参考例5-1, 5-6, 5-11、実施例5-2～5-5, 5-8～5-10ではCoSnC含有材料粉末、参考例5-7ではCoSn合金粉末を用いたことを除き、他は参考例1-1～1-12と同様にして二次電池を作製した。なお、電解液には無水コハク酸0.5質量%と、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン10質量%と、炭酸エチレン30質量%と、炭酸ジメチル44.5質量%と、LiPF₆15質量%とを混合したものを用いた。

【0088】

また、CoSnC含有材料粉末は次のようにして作製した。まず、原料としてコバルト粉末と、スズ粉末と、炭素粉末とを用意し、コバルト粉末とスズ粉末とを合金化してコバルト・スズ合金粉末を作製したのち、この合金粉末に炭素粉末を加えて乾式混合した。次いで、この混合物を直径9mmの鋼玉約400gと共に、伊藤製作所製の遊星ボールミルの反応容器中にセットした。続いて、反応容器中をアルゴン雰囲気に置換し、毎分250回転の回転速度による10分間の運転と、10分間の休止とを運転時間の合計が30時間

10

20

30

40

50

になるまで繰り返し、メカノケミカル反応を利用して Co-Sn-C 含有材料を合成した。その後、反応容器を室温まで冷却して合成された Co-Sn-C 含有材料粉末を取り出し、280 メッシュのふるいを通して粗粉を取り除いた。その際、参考例 5-1, 5-6, 実施例 5-2 ~ 5-5 では、炭素の含有量を一定とし、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合（以下、Co / (Sn+Co) 比という）を変化させ、実施例 5-8 ~ 5-10, 参照例 5-11 では、Co / (Sn+Co) 比を一定とし、炭素の含有量を変化させた。

【0089】

Co-Sn 合金粉末は Co / (Sn+Co) 比を 37 質量 % とし、炭素を添加しなかったことを除き、Co-Sn-C 含有材料粉末と同様にして作製した。

【0090】

得られた Co-Sn-C 含有材料および Co-Sn 合金について組成の分析を行った。炭素の含有量は、炭素・硫黄分析装置により測定し、コバルトおよびスズの含有量は、ICP (Inductively Coupled Plasma : 誘導結合プラズマ) 発光分析により測定した。それらの結果を表 5, 6 に示す。また、得られた Co-Sn-C 含有材料について X 線回折を行ったところ、回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の間に、回折角 2θ が 1.0° 以上の広い半値幅を有する回折ピークが観察された。更に、この Co-Sn-C 含有材料について XPS を行ったところ、図 5 に示したようにピーク P1 が得られた。ピーク P1 を解析すると、表面汚染炭素のピーク P2 と、ピーク P2 よりも低エネルギー側に Co-Sn-C 含有材料中における C1s のピーク P3 とが得られた。このピーク P3 は、284.5 eV よりも低い領域に得られた。すなわち、Co-Sn-C 含有材料中の炭素が他の元素と結合していることが確認された。

【0091】

参考例 5-1, 5-6 ~ 5-7, 5-11, 実施例 5-2 ~ 5-5, 5-8 ~ 5-10 に対する比較例 5-1 ~ 5-11 として、電解液に無水コハク酸を混合せず、炭酸ジメチルの含有量を 45 質量 % としたことを除き、他は参考例 5-1, 5-6 ~ 5-7, 5-11, 実施例 5-2 ~ 5-5, 5-8 ~ 5-10 と同様にして二次電池を作製した。負極活性物質の組成は、参考例 5-1, 5-6 ~ 5-7, 5-11, 実施例 5-2 ~ 5-5, 5-8 ~ 5-10 と同様にして変化させた。

【0092】

作製した参考例 5-1, 5-6 ~ 5-7, 5-11, 実施例 5-2 ~ 5-5, 5-8 ~ 5-10 および比較例 5-1 ~ 5-11 の二次電池についても、参考例 1-1 ~ 1-12 と同様にしてサイクル特性および高温保存特性を評価した。それらの結果を表 5, 6 に示す。なお、表 5, 6 には 1 サイクル目の放電容量を初回放電容量として合わせて示した。

【0093】

10

20

30

【表5】

	負極活物質の組成 (質量%)				無水コハク酸 の含有量 (質量%)	サイクル 特性 (%)	高温保存 特性 (%)	初回放電 容量 (mAh)
	Co	Sn	C	$\frac{Co}{Sn+Co}$				
参考例 5-1	66.8	22.3	9.9	75	0.5	91	95	1600
実施例 5-2	62.4	26.7		70		90	96	2260
実施例 5-3	53.5	35.6		60		89	96	2355
実施例 5-4	33	56.1		37		87	97	2855
実施例 5-5	26.7	63		30		85	97	2945
参考例 5-6	17.8	71.3		20		35	95	3150
比較例 5-1	66.8	22.3	9.9	75	—	89	86	1660
比較例 5-2	62.4	26.7		70		88	86	2250
比較例 5-3	53.5	35.6		60		86	85	2350
比較例 5-4	33	56.1		37		84	86	2850
比較例 5-5	26.7	63		30		83	86	2940
比較例 5-6	17.8	71.3		20		33	85	3100

【0094】

10

20

【表6】

	負極活物質の組成 (質量%)				無水コハク酸 の含有量 (質量%)	サイクル 特性 (%)	高温保存 特性 (%)	初回放電 容量 (mAh)
	Co	Sn	C	$\frac{Co}{Sn+Co}$				
参考例 5-7	36.6	62.4	0	37	0.5	32	93	2035
実施例 5-4	33	56.1	9.9			87	97	2855
実施例 5-8	31.1	53	14.9			91	96	3065
実施例 5-9	29.3	49.9	19.8			84	95	3280
実施例 5-10	25.6	43.7	29.7			80	95	2995
参考例 5-11	22	37.4	39.6			36	93	2175
比較例 5-7	36.6	62.4	0	37	—	28	83	2030
比較例 5-4	33	56.1	9.9			84	86	2850
比較例 5-8	31.1	53	14.9			88	85	3060
比較例 5-9	29.3	49.9	19.8			82	84	3270
比較例 5-10	25.6	43.7	29.7			78	85	2990
比較例 5-11	22	37.4	39.6			33	82	2170

【0095】

表5, 6に示したように、参考例5-1, 5-6～5-7, 5-11、実施例5-2～5-5, 5-8～5-10によれば、参考例1-1～1-12と同様に、酸無水物を含まない比較例5-1～5-11に比べて、サイクル特性および高温保存特性を向上させることができた。すなわち、構成元素としてスズを含む他の負極活物質を用いても、同様の効果を得られることが分かった。

【0096】

また、表5に示したように、Co / (Sn+Co) 比を増加させると、サイクル特性は向上し、初回放電容量は低下する傾向が見られた。更に、表6に示したように、炭素の含有量を増加させると、容量維持率および初回放電容量は共に向上升し、極大値を示したのち低下する傾向が見られた。すなわち、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつCo / (Sn+Co) 比が30質量%以上70質量%以下のCoSnC含有材料を用いるようすれば、高いエネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができ好ましいことが分かった。

【0097】

(実施例6-1, 6-2)

CoSnC含有材料の組成を変化させたことを除き、他は参考例5-1, 5-6～5-7, 5-11、実施例5-2～5-5, 5-8～5-10と同様にして二次電池を作製した。その際、実施例6-1では、原料としてコバルト粉末と、スズ粉末と、炭素粉末と、ケイ素粉末とを用意し、コバルト粉末とスズ粉末とを合金化してコバルト・スズ合金粉末を作製したのち、この合金粉末に炭素粉末およびケイ素粉末を加えて混合したことを除き、他は参考例5-1, 5-6～5-7, 5-11、実施例5-2～5-5, 5-8～5-10と同様にしてCoSnC含有材料を作製した。実施例6-2では、原料としてコバルト粉末と、スズ粉末と、炭素粉末と、チタン粉末とを用意し、コバルト粉末とスズ粉末と

10

20

30

40

50

チタン粉末とを合金化してコバルト・スズ・チタン合金粉末を作製したのち、この合金粉末に炭素粉末を加えて混合したことを除き、他は参考例 5 - 1 , 5 - 6 ~ 5 - 7 , 5 - 1
1、実施例 5 - 2 ~ 5 - 5 , 5 - 8 ~ 5 - 10と同様にして CoSnC 含有材料を作製した。

【0098】

得られた CoSnC 含有材料について、参考例 5 - 1 , 5 - 6 ~ 5 - 7 , 5 - 11、実施例 5 - 2 ~ 5 - 5 , 5 - 8 ~ 5 - 10と同様にして組成の分析を行った。その結果を表 7 , 8 に示す。また、得られた CoSnC 含有材料について X 線回折を行ったところ、回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の間に、回折角 2θ が 1.0° 以上の広い半値幅を有する回折ピークが観察された。更に、この CoSnC 含有材料について XPS を行ったところ、参考例 5 - 1 , 5 - 6 , 5 - 11、実施例 5 - 2 ~ 5 - 5 , 5 - 8 ~ 5 - 10と同様に、CoSnC 含有材料中における C 1s のピーク P3 は 284.5 eV よりも低い領域に得られた。すなわち、CoSnC 含有材料中の炭素が他の元素と結合していることが確認された。
10

【0099】

なお、電解液の組成は、参考例 5 - 1 , 5 - 6 ~ 5 - 7 , 5 - 11、実施例 5 - 2 ~ 5 - 5 , 5 - 8 ~ 5 - 10と同様に、無水コハク酸 0.5 質量%、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン 10 質量%、炭酸エチレン 30 質量%、炭酸ジメチル 44.5 質量%、LiPF₆ 15 質量%である。

【0100】

実施例 6 - 1 , 6 - 2 に対する比較例 6 - 1 , 6 - 2 として、電解液に無水コハク酸を混合せず、炭酸ジメチルの含有量を 45 質量%としたことを除き、他は実施例 6 - 1 , 6 - 2 と同様にして二次電池を作製した。
20

【0101】

作製した実施例 6 - 1 , 6 - 2 および比較例 6 - 1 , 6 - 2 の二次電池についても、参考例 5 - 1 , 5 - 6 ~ 5 - 7 , 5 - 11、実施例 5 - 2 ~ 5 - 5 , 5 - 8 ~ 5 - 10と同様にしてサイクル特性および高温保存特性を評価した。それらの結果を初回放電容量も合わせて表 7 , 8 に示す。

【0102】

【表 7】

	負極活物質の組成 (質量%)					無水コハク酸 の含有量 (質量%)	サイクル 特性 (%)	高温保存 特性 (%)	初回放電 容量 (mAh)
	Co	Sn	C	Si	$\frac{\text{Co}}{\text{Sn}+\text{Co}}$				
実施例 6-1	27.8	47.4	19.8	4	37	0.5	85	96	3420
比較例 6-1	27.8	47.4	19.8	4	37	—	84	84	3400

30

【0103】

40

【表8】

	負極活物質の組成 (質量%)					無水コハク酸 の含有量 (質量%)	サイクル 特性 (%)	高温保存 特性 (%)	初回放電 容量 (mAh)
	Co	Sn	C	Ti	$\frac{Co}{Sn+Co}$				
実施例 6-2	26.3	48.9	19.8	4	35	0.5	89	96	3390
比較例 6-2	26.3	48.9	19.8	4	35	—	88	85	3350

10

【0104】

表7, 8に示したように、実施例6-1, 6-2によれば、参考例5-1, 5-6~5-7, 5-11、実施例5-2~5-5, 5-8~5-10と同様に、酸無水物を含まない比較例6-1, 6-2に比べて、サイクル特性および高温保存特性を向上させることができた。また、実施例6-1, 6-2と表6に示した実施例5-9とを比較すれば分かるように、ケイ素またはチタンを含有させると、特性を更に向上させることができた。すなわち、必要に応じて、CoSnC含有材料にケイ素またはチタンなどの他の構成元素を含ませるようすれば、特性をより向上させることができ好ましいことが分かった。

20

【0105】

(実施例7-1~7-17)

図6に示したコイン型の二次電池を作製した。この二次電池は、正極51と、負極52とを電解液を含浸させたセパレータ53を介して積層し、外装缶54と外装カップ55との間に挟み、ガスケット56を介してかしめたものである。まず、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物(LiCoO₂)94質量部と、導電剤としてグラファイト3質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3質量部とを混合したのち、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを添加し正極合剤スラリーを得た。次いで、得られた正極合剤スラリーを、厚み20μmのアルミニウム箔よりなる正極集電体51Aに均一に塗布し乾燥させて厚み70μmの正極活物質層51Bを形成した。そののち、正極活物質層51Bが形成された正極集電体51Aを直径15mmの円形に打ち抜き、正極51を作製した。

30

【0106】

また、負極活物質として、CoSnC含有材料粉末を用い、このCoSnC含有材料粉末94質量部と、導電剤である黒鉛3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、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させたのち、厚み15μmの銅箔よりなる負極集電体52Aに均一に塗布し乾燥させて厚み70μmの負極活物質層52Bを形成した。そののち、負極活物質層52Bが形成された負極集電体52Aを直径16mmの円形に打ち抜き、負極52を作製した。

【0107】

その際、原料としてコバルト・スズ・インジウム・チタン合金粉末と炭素粉末とを用意し、この合金粉末に炭素粉末を加えて混合したことを除き、他は参考例5-1, 5-6~5-7, 5-11、実施例5-2~5-5, 5-8~5-10と同様にしてCoSnC含有材料を作製した。得られたCoSnC含有材料について、参考例5-1, 5-6~5-7, 5-11、実施例5-2~5-5, 5-8~5-10と同様にして組成の分析を行ったところ、スズの含有量は48.0質量%、コバルトの含有量は23.0質量%、インジウムの含有量は5.0質量%、チタンの含有量は2.0質量%、炭素の含有量は20.0質量%、Co/(Sn+Co)は32質量%であった。また、CoSnC含有材料についてX線回折を行ったところ、回折角2θ = 20°~50°の間に、回折角2θが1.0°以上の広い半値幅を有する回折ピークが観察された。更に、XPSを行ったところ、参考例5-1, 5-6, 5-11、実施例5-2~5-5, 5-8~5-10と同様に、CoSnC含有

40

50

材料中におけるC 1 s 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、CoS_nC含有材料中の炭素が他の元素と結合していることが確認された。

【0108】

次いで、正極51と負極52とを厚み25 μmの微多孔性ポリプロピレンフィルムによるセパレータ53を介して積層したのち、セパレータ53に電解液0.1 gを注液して、これらをステンレスよりなる外装カップ55と外装缶54との中にに入れ、それらをかじめることにより、図6に示した二次電池を得た。

【0109】

電解液は、高誘電率溶媒と、低粘度溶媒として炭酸ジメチルと、電解質塩としてLiPF₆とを、高誘電率溶媒：炭酸ジメチル：LiPF₆=42:42:16の質量比で混合し、更に、添加物として酸無水物を添加して調製した。その際、高誘電率溶媒は、実施例7-1では4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オンとし、実施例7-2~7-17では4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンとした。また、酸無水物は、実施例7-1~7-5では無水グルタル酸とし、実施例7-6では無水マレイン酸とし、実施例7-7では無水フタル酸とし、実施例7-8では無水2-スルホ安息香酸とし、実施例7-9では無水シトラコン酸とし、実施例7-10では無水イタコン酸とし、実施例7-11では無水ジグリコール酸とし、実施例7-12では無水ヘキサフルオログタル酸とし、実施例7-13では無水3-フルオロフタル酸とし、実施例7-14では無水4-フルオロフタル酸とし、実施例7-15では無水3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸とし、実施例7-16では無水1,8-ナフトル酸とし、実施例7-17では無水2,3-ナフタレンカルボン酸とした。更に、電解液における酸無水物の含有量は、表9に示したように0.1質量%，1質量%，2質量%または2.5質量%とした。

【0110】

実施例7-1~7-17に対する比較例7-1,7-2として、酸無水物を添加しなかったことを除き、他は実施例7-1~7-17と同様にして二次電池を作製した。その際、高誘電率溶媒は、比較例1-1では4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オンとし、比較例1-2では4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンとした。

【0111】

作製した実施例7-1~7-17および比較例7-1,7-2の二次電池について、サイクル特性を次のようにして評価した。まず、1.77 mAで4.2 Vを上限として12時間充電し、その後10分間休止して1.77 mAで2.5 Vに達するまで放電するという充放電を100サイクル行い、1サイクル目の放電容量を100とした場合の100サイクル目の放電容量維持率を求めた。結果を表9に示す。

【0112】

【表9】

負極活性物質；23Co-5In-2Ti-20C-48Sn

	高誘電率溶媒	酸無水物		サイクル特性(%)
		種類	含有量(質量%)	
実施例 7-1	CIEC	無水グルタル酸	1	76.2
実施例 7-2	FEC	無水グルタル酸	0.1	70.4
実施例 7-3			1	88.9
実施例 7-4			2	66.9
実施例 7-5			2.5	64.0
実施例 7-6		無水マレイン酸	1	88.4
実施例 7-7		無水フタル酸	1	92.9
実施例 7-8		無水 2-スルホ安息香酸	1	88.7
実施例 7-9		無水シトラコニ酸	1	85.6
実施例 7-10		無水イタコニ酸	1	95.8
実施例 7-11		無水ジグリコール酸	1	92.5
実施例 7-12	FEC	無水ヘキサフルオログルタル酸	1	92.9
実施例 7-13		無水 3-フルオロフタル酸	1	89.5
実施例 7-14		無水 4-フルオロフタル酸	1	89.7
実施例 7-15		無水 3,6-エボキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸	1	87.0
実施例 7-16		無水 1,8-ナフト酸	1	85.6
実施例 7-17		無水 2,3-ナフタレンカルボン酸	1	89.1
比較例 7-1	CIEC	無	0	51.8
比較例 7-2	FEC	無	0	63.4

CIEC;4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

【0113】

表9から分かるように、実施例7-1～7-17によれば、参考例5-1, 5-6～5-7, 5-11、実施例5-2～5-5, 5-8～5-10と同様に、酸無水物を含まない比較例7-1, 7-2に比べて、サイクル特性を向上させることができた。特に、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを用いた実施例7-2～7-17において、優れたサイクル特性が得られた。

【0114】

すなわち、インジウムおよびチタンなどの他の構成元素を含むC_oS_nC含有材料を用いると共に、酸無水物を用いるようにすれば、サイクル特性などの電池特性を向上させることができることが分かった。また、他のハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体を用いた場合にも、サイクル特性などの電池特性をより向上させることができることが分かった。但し、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含むようにすれば、

10

20

30

40

50

好ましいことが分かった。

【0115】

(参考例8-1~8-4)

負極活物質として、銅-スズ合金粉末に代えて、ケイ素含有合金粉末を用いたことを除き、他は参考例1-7と同様にして二次電池を作製した。具体的には、参考例8-1では銅-ケイ素(20Co-80Si)合金粉末、参考例8-2ではコバルト-ケイ素(20Co-80Si)合金粉末、参考例8-3ではコバルト-インジウム-ケイ素(18Co-2In-80Si)合金粉末、参考例8-4ではコバルト-インジウム-チタン-ケイ素(16Co-2In-2Ti-80Si)合金粉末を用いた。化学記号の前に示した数字は質量比である。これらのケイ素含有合金粉末は、参考例1-7と同様に、溶融法により作製した。10

【0116】

なお、電解液の組成は、参考例1-7と同様に、無水コハク酸0.5質量%、炭酸エチレン4.0質量%、炭酸ジメチル4.4.5質量%、LiPF₆1.5質量%である。

【0117】

また、参考例8-1に対する比較例8-1として、電解液に無水コハク酸を混合せず、炭酸ジメチルの含有量を4.5質量%としたことを除き、他は参考例8-1と同様にして二次電池を作製した。

【0118】

作製した参考例8-1~8-4および比較例8-1の二次電池についても、参考例1-7と同様にしてサイクル特性および高温保存特性を評価した。それらの結果を表10に示す。20

【0119】

【表10】

	負極活物質	無水コハク酸の含有量(質量%)	サイクル特性(%)	高温保存特性(%)
参考例8-1	20Cu-80Si	0.5	28	95
参考例8-2	20Co-80Si		30	94
参考例8-3	18Co-2In-80Si		37	95
参考例8-4	16Co-2In-2Ti-80Si		40	95
比較例8-1	20Cu-80Si	—	25	85

【0120】

表10に示したように、参考例8-1によれば、参考例1-7と同様に、酸無水物を含まない比較例8-1に比べて、サイクル特性および高温保存特性を向上させることができた。すなわち、構成元素としてケイ素を含む他の負極活物質を用いても、同様の効果を得られることが分かった。30

【0121】

また、参考例8-2~8-4によれば、参考例8-1よりもサイクル特性をより向上させることができた。すなわち、必要に応じて他の構成元素を含ませるようすれば、サイクル特性をより向上させることができ好ましいことが分かった。

【0122】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は実施の形態および実施例に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、電解質として電解液を用いる場合について説明し、更に上記実施の形態では、電解40

10

20

30

40

50

液を高分子化合物に保持させたゲル状電解質を用いる場合についても説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などのイオン伝導性無機化合物と電解液とを混合したもの、または他の無機化合物と電解液とを混合したもの、またはこれらの無機化合物とゲル状電解質とを混合したものが挙げられる。

【0123】

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二次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

10

。

【0124】

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

【図面の簡単な説明】

【0125】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係る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。

20

【図3】本発明の第2の実施の形態に係る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】実施例で作製したC_oS_nC含有材料に係るX線光電子分光法により得られたピークの一例を表すものである。

【図6】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。

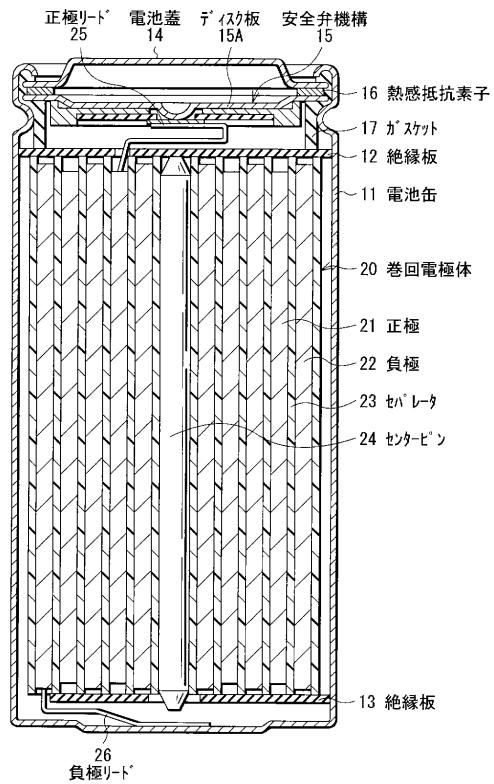
【符号の説明】

【0126】

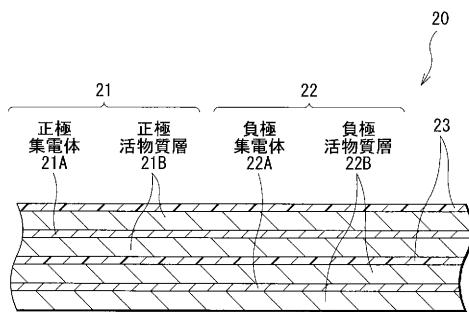
11...電池缶、12, 13...絶縁板、14...電池蓋、15...安全弁機構、15A...ディスク板、16...熱感抵抗素子、17, 56...ガスケット、20, 30...巻回電極体、21, 33, 51...正極、21A, 33A, 51A...正極集電体、21B, 33B, 51B...正極活物質層、22, 34, 52...負極、22A, 34A, 52A...負極集電体、22B, 34B, 52B...負極活物質層、23, 35, 53...セパレータ、24...センターピン、25, 31...正極リード、26, 32...負極リード、36...電解質層、37...保護テープ、40...外装部材、41...密着フィルム、54...外装缶、55...外装カップ。

30

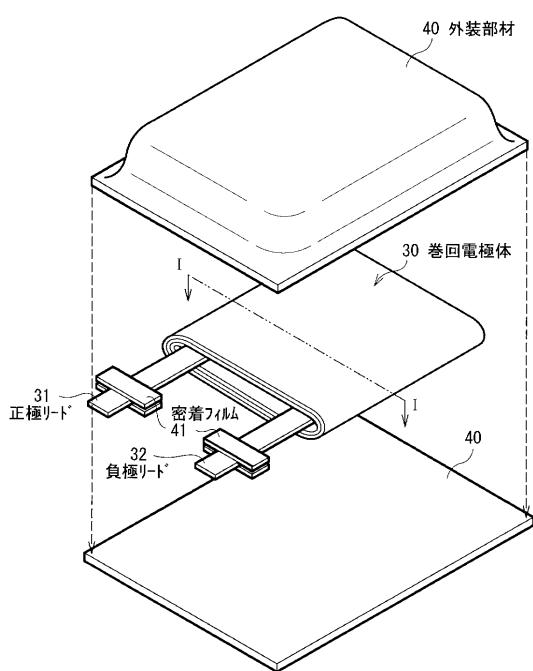
【図1】



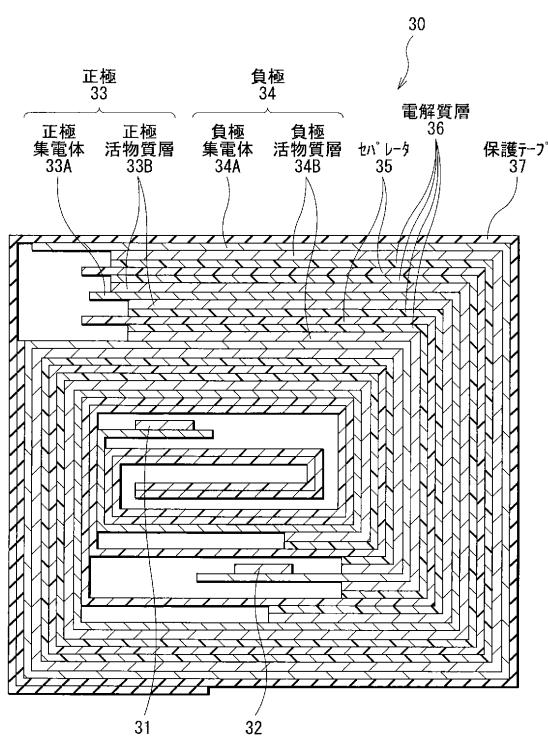
【図2】



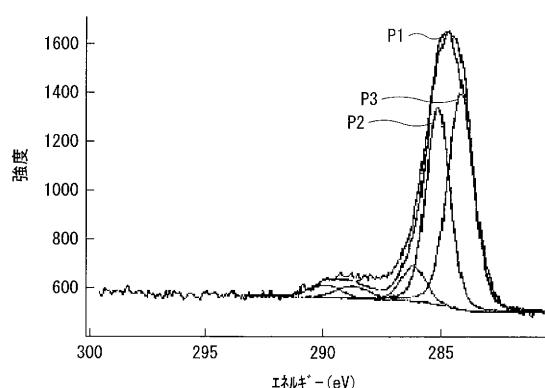
【図3】



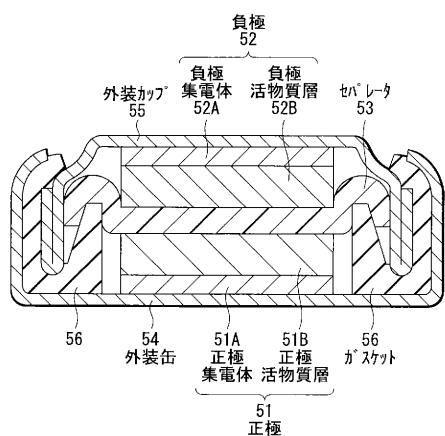
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

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

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

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

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

審査官 山下 裕久

(56)参考文献 特開平09-219217(JP,A)
特開2004-296103(JP,A)
特開2004-296115(JP,A)
特開2003-092137(JP,A)
特開平09-251861(JP,A)
特開平07-240232(JP,A)
特開平08-321313(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/02-58
H01M 10/40