

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-238458

(P2012-238458A)

(43) 公開日 平成24年12月6日(2012.12.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2	5 H O 2 1
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L	5 H O 2 9
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	5 H O 5 0
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 1	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 30 頁)		

(21) 出願番号 特願2011-106200 (P2011-106200)
 (22) 出願日 平成23年5月11日 (2011.5.11)

(71) 出願人 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
 (74) 代理人 100130915
 弁理士 長谷部 政男
 (74) 代理人 100155376
 弁理士 田名網 孝昭
 (72) 発明者 山田 一郎
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

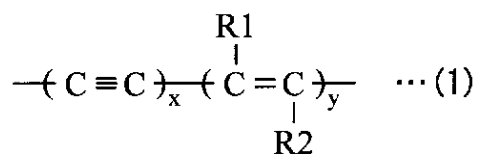
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池、電子機器、電動工具、電動車両および電力貯蔵システム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電池特性を向上させることが可能な二次電池を提供する。

【解決手段】 正極および負極と共に電解液を備え、負極および電解液のうちの少なくとも一方は、式(1)で表される構造を有する、金属アセチリド、金属ビニリデン、金属ビニレン、金属ビニル、金属フェニル、金属シクロペンタジエン等の不飽和炭素結合を有する金属化合物を含む。



【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

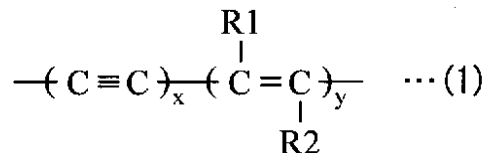
【請求項 1】

正極および負極と共に電解液を備え、前記負極および前記電解液のうちの少なくとも一方は不飽和炭素結合を有する金属塩を含む、二次電池。

【請求項 2】

前記金属塩は、下記の式（１）で表される構造を含む鎖状または環状の金属化合物である、請求項 1 記載の二次電池。

【化 1】



10

（R 1 および R 2 は水素基、ハロゲン基、アルキル基、アルキル基の誘導体、または長周期型周期表における 1 族～15 族に属する金属元素である。x および y は 0 以上の整数であり、 $x + y \geq 1$ を満たす。）

【請求項 3】

前記金属塩はアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のうちの少なくとも一方である、請求項 1 記載の二次電池。

20

【請求項 4】

前記金属塩は金属アセチリド、金属ビニリデン、金属ビニレン、金属ビニル、金属フェニルおよび金属シクロペンタジエンのうちの少なくとも 1 種である、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 5】

前記負極は負極活物質層の表面の少なくとも一部に被覆層を有し、その被覆層は前記金属塩を含む、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 6】

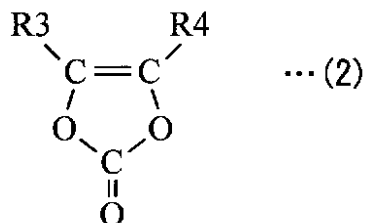
前記電解液は前記金属塩を含み、前記電解液中における前記金属塩の含有量は 0.01 重量%～0.5 重量%である、請求項 1 記載の二次電池。

30

【請求項 7】

前記電解液は非水溶媒を含み、前記非水溶媒は下記の式（２）で表される不飽和炭素結合環状炭酸エステルおよび式（３）で表されるハロゲン化環状炭酸エステル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。

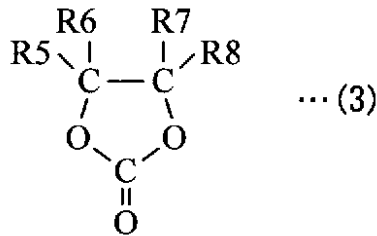
【化 2】



40

（R 3 および R 4 は水素基またはアルキル基である。）

【化 3】



(R 5～R 8は水素基、ハロゲン基、アルキル基、ビニル基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン化ビニル基であり、R 5～R 8のうちの少なくとも1つはハロゲン基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン化ビニル基である。)

10

【請求項 8】

前記不飽和炭素結合環状炭酸エステルは炭酸ビニレンであり、前記ハロゲン化環状炭酸エステルは4-フルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オンおよび4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オンのうちの少なくとも一方である、請求項7記載の二次電池。

【請求項 9】

前記正極および前記負極はセパレータを介して対向され、

前記セパレータは、多孔質膜である基材層と、その基材層の少なくとも一方の面に設けられた高分子化合物層とを含む、

20

請求項1記載の二次電池。

【請求項 10】

前記高分子化合物層はポリフッ化ビニリデンを含む、請求項9記載の二次電池。

【請求項 11】

リチウムイオン二次電池である、請求項1記載の二次電池。

【請求項 12】

請求項1ないし請求項11のいずれか1項に記載の二次電池を用いた電子機器。

【請求項 13】

請求項1ないし請求項11のいずれか1項に記載の二次電池を用いた電動工具。

【請求項 14】

請求項1ないし請求項11のいずれか1項に記載の二次電池を用いた電動車両。

30

【請求項 15】

請求項1ないし請求項11のいずれか1項に記載の二次電池を用いた電力貯蔵システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、正極および負極と共に電解液を備えた二次電池、ならびにそれを用いた電子機器、電動工具、電動車両および電力貯蔵システムに関する。

【背景技術】

40

【0002】

近年、携帯電話機または携帯情報端末機器（PDA）などの多様な電子機器が広く普及しており、そのさらなる小型化、軽量化および長寿命化が強く求められている。これに伴い、電源として、電池、特に小型かつ軽量で高エネルギー密度を得ることが可能な二次電池の開発が進められている。この二次電池は、最近では、上記した電子機器に限らず、電動ドリルなどの電動工具、電気自動車などの電動車両、家庭用電力サーバなどの電力貯蔵システムに代表される多様な他の用途への適用も検討されている。

【0003】

二次電池としては、さまざまな充放電原理を利用するものが広く提案されているが、中でも、リチウムイオンなどのイオンの吸蔵放出を利用するものが有望視されている。鉛電

50

池およびニッケルカドミウム電池などよりも高いエネルギー密度が得られるからである。

【0004】

二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えており、その正極および負極は、それぞれリチウムイオンなどのイオンを吸蔵放出する正極活物質および負極活物質を含んでいる。高い電池容量を得るために、電解液の溶媒としては、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとの混合溶媒などが用いられている。

【0005】

電解液の組成は二次電池の性能に大きな影響を及ぼすため、その組成に関してはさまざまな検討がなされている。具体的には、サイクル特性などを改善するために、電解液に不飽和炭素結合環状炭酸エステルまたはハロゲン化環状炭酸エステルを含有させることが提案されている（例えば、特許文献1～4参照。）。負極の表面に被膜が形成されるため、負極活物質との反応に起因する電解液の分解反応が抑制されるからである。不飽和炭素結合環状炭酸エステルとしては炭酸ビニレンなどが用いられていると共に、ハロゲン化環状炭酸エステルとしては一フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンなどが用いられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2002-289256号公報

【特許文献2】特開2003-297419号公報

【特許文献3】特許第4365013号明細書

【特許文献4】特開2006-086058号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

近年、二次電池が搭載される電子機器などは益々高性能化および多機能化しているため、その電子機器の消費電力が増大すると共に、二次電池の充放電が頻繁に繰り返される傾向にある。そこで、二次電池の電池容量特性およびサイクル特性などに関するさらなる改善が求められている。

【0008】

この点に関して、電解液に不飽和炭素結合環状炭酸エステルなどを含有させると、被膜により負極活物質と電解液との接触が防止される反面、その被膜の存在に起因して負極の抵抗が上昇するため、電池特性の十分な改善を見込めない状況にある。このような傾向は、特に、正負極間におけるイオンの移動速度を改善するために、電解液のイオン伝導度を高くしたり、電解液の粘度を低下させた場合に顕著になる。また、大電流による放電時でも同様である。

【0009】

これらのことから、負極の抵抗上昇を抑えて電池容量特性およびサイクル特性などを十分に改善できる対策が要望されている。この場合には、電池容量特性などの電池本来の特性だけでなく、電解液の分解反応により生じるガスに起因して二次電池が膨れることを抑制することも重要である。

【0010】

本技術はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、電池特性を向上させることが可能な二次電池、電子機器、電動工具、電動車両および電力貯蔵システムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本技術の二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、負極および電解液のうちの少なくとも一方が不飽和炭素結合を有する金属塩を含むものである。また、本発明の電子機器、電動工具、電動車両または電力貯蔵システムは、上記した本技術の二次電池を用い

10

20

30

40

50

たものである。

【0012】

「不飽和炭素結合」とは、炭素間二重結合および炭素間三重結合のうちの少なくとも一方である。すなわち、炭素間二重結合だけでもよいし、炭素間三重結合だけでもよいし、双方でもよい。なお、炭素間二重結合の数は1つでも2つ以上でもよく、炭素間三重結合についても同様である。1つ以上の炭素間二重結合と1つ以上の炭素間三重結合とを有する場合、それらの配列順は任意でよい。上記した不飽和炭素結合を有していれば、金属塩は鎖状でも環状でもよい。

【発明の効果】

【0013】

本技術の二次電池によれば、負極および電解液のうちの少なくとも一方が不飽和炭素結合を有する金属塩を含んでいるので、電池容量特性、サイクル特性および膨れ特性などの電池特性を向上させることができる。また、上記した二次電池を用いた本技術の電子機器、電動工具、電動車両および電力貯蔵システムでも、同様の効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本技術の一実施形態の二次電池（円筒型）の構成を表す断面図である。

【図2】図1に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図3】セパレータの構成を表す断面図である。

【図4】負極の構成を表す断面図である。

【図5】本技術の一実施形態の他の二次電池（ラミネートフィルム型）の構成を表す斜視図である。

【図6】図5に示した巻回電極体のV I - V I 線に沿った断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

1. 二次電池

1-1. 円筒型

1-2. ラミネートフィルム型

2. 二次電池の用途

【0016】

< 1. 二次電池 / 1-1. 円筒型 >

図1および図2は、本技術の一実施形態における二次電池の断面構成を表しており、図2では、図1に示した巻回電極体20の一部を拡大している。

【0017】

[二次電池の全体構成]

ここで説明する二次電池は、例えば、リチウムイオンの吸蔵放出により電池容量が得られるリチウムイオン二次電池であり、いわゆる円筒型である。この二次電池は、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、巻回電極体20と、一対の絶縁板12, 13とが収納されたものである。巻回電極体20では、例えば、セパレータ23を介して正極21と負極22とが積層および巻回されている。

【0018】

電池缶11は、一端部が閉鎖されると共に他端部が開放された中空構造を有していると共に、例えば、Fe、Alまたはそれらの合金などにより形成されている。なお、電池缶11の表面にNiなどの金属材料が鍍金されていてもよい。一対の絶縁板12, 13は、巻回電極体20を上下から挟むと共にその巻回周面に対して垂直に延在するように配置されている。

【0019】

電池缶 11 の開放端部には、電池蓋 14、安全弁機構 15 および熱感抵抗素子 (positive temperature coefficient: PTC 素子) 16 がガスケット 17 を介してかしめられている。これにより、電池缶 11 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形成されている。安全弁機構 15 および熱感抵抗素子 16 は、電池蓋 14 の内側に設けられており、その安全弁機構 15 は、熱感抵抗素子 16 を介して電池蓋 14 と電氣的に接続されている。この安全弁機構 15 では、内部短絡、または外部からの加熱などに起因して内圧が一定以上になると、ディスク板 15A が反転して電池蓋 14 と巻回電極体 20 との間の電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子 16 は、大電流に起因する異常な発熱を防止するものである。この熱感抵抗素子 16 では、温度上昇に応じて抵抗が増加するようになっている。ガスケット 17 は、例えば、絶縁材料により形成されており、その表面にアスファルトが塗布されていてもよい。

10

【0020】

巻回電極体 20 の中心には、センターピン 24 が挿入されていてもよい。正極 21 には、例えば、Al などの導電性材料により形成された正極リード 25 が接続されている。負極 22 には、例えば、Ni などの導電性材料により形成された負極リード 26 が接続されている。正極リード 25 は、例えば、安全弁機構 15 に溶接されており、電池蓋 14 と電氣的に接続されている。負極リード 26 は、例えば、電池缶 11 に溶接されており、その電池缶 11 と電氣的に接続されている。

【0021】

[正極]

20

正極 21 は、例えば、正極集電体 21A の片面または両面に正極活物質層 21B が設けられたものである。正極集電体 21A は、例えば、Al、Ni またはステンレスなどの導電性材料により形成されている。

【0022】

正極活物質層 21B は、正極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出する正極材料のいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでおり、必要に応じて正極結着剤または正極導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。

【0023】

正極材料は、Li 含有化合物であることが好ましい。高いエネルギー密度が得られるからである。この Li 含有化合物は、例えば、Li と遷移金属元素とを構成元素として含む複合酸化物や、Li と遷移金属元素とを構成元素として含むリン酸化合物などである。中でも、遷移金属元素は、Co、Ni、Mn および Fe のいずれか 1 種類または 2 種類以上であることが好ましい。より高い電圧が得られるからである。その化学式は、例えば、 $\text{Li}_x \text{MIO}_2$ または $\text{Li}_y \text{MIPO}_4$ で表される。式中、MI および MII は、1 種類以上の遷移金属元素を表す。x および y の値は、充放電状態に応じて異なるが、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ である。

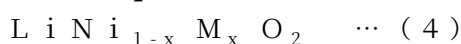
30

【0024】

Li と遷移金属元素とを含む複合酸化物は、例えば、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ 、 LiMn_2O_4 、または下記の式 (4) で表される LiNi 系複合酸化物などである。Li と遷移金属元素とを含むリン酸化合物は、例えば、 LiFePO_4 または $\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($u < 1$) などである。高い電池容量が得られると共に、優れたサイクル特性も得られるからである。なお、正極材料は、上記以外の材料でもよい。

40

【0025】



(M は Co、Mn、Fe、Al、V、Sn、Mg、Ti、Sr、Ca、Zr、Mo、Tc、Ru、Ta、W、Re、Yb、Cu、Zn、Ba、B、Cr、Si、Ga、P、Sb および Nb のうちの少なくとも 1 種であり、x は $0.005 < x < 0.5$ である。)

【0026】

この他、正極材料は、例えば、酸化物、二硫化物、カルコゲン化物または導電性高分子などでもよい。酸化物は、例えば、酸化チタン、酸化バナジウムまたは二酸化マンガナ

50

どである。二硫化物は、例えば、二硫化チタンまたは硫化モリブデンなどである。カルコゲン化物は、例えば、セレン化ニオブなどである。導電性高分子は、例えば、硫黄、ポリアニリンまたはポリチオフェンなどである。

【0027】

正極結着剤は、例えば、合成ゴムまたは高分子材料などのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。合成ゴムは、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムまたはエチレンプロピレンジエンなどである。高分子材料は、例えば、ポリフッ化ビニリデンまたはポリイミドなどである。

【0028】

正極導電剤は、例えば、炭素材料などのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。炭素材料は、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックまたはケチエンブラックなどである。ただし、正極導電剤は、導電性を有する材料であれば、金属材料または導電性高分子などでもよい。

【0029】

[負極]

負極22は、例えば、負極集電体22Aの片面または両面に負極活物質層22Bが設けられたものである。

【0030】

負極集電体22Aは、例えば、Cu、Niまたはステンレスなどの導電性材料により形成されている。この負極集電体22Aの表面は、粗面化されていることが好ましい。いわゆるアンカー効果により、負極集電体22Aに対する負極活物質層22Bの密着性が向上するからである。この場合には、少なくとも負極活物質層22Bと対向する領域で負極集電体22Aの表面が粗面化されていればよい。粗面化の方法としては、例えば、電解処理により微粒子を形成する方法などが挙げられる。この電解処理とは、電解槽中で電解法により負極集電体22Aの表面に微粒子を形成して凹凸を設ける方法である。電解法により作製された銅箔は、一般に電解銅箔と呼ばれている。

【0031】

負極活物質層22Bは、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出する負極材料のいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、必要に応じて負極結着剤または負極導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。負極結着剤および負極導電剤に関する詳細は、例えば、それぞれ正極結着剤および正極導電剤と同様である。なお、充放電時に意図せずにLi金属が析出することを防止するために、負極材料の充電可能な容量は正極21の放電容量よりも大きくなっていることが好ましい。

【0032】

負極材料は、例えば、炭素材料である。リチウムイオンの吸蔵放出時における結晶構造の変化が非常に少ないため、高いエネルギー密度および優れたサイクル特性が得られるからである。また、負極導電剤としても機能するからである。この炭素材料は、例えば、易黒鉛化性炭素、(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化性炭素、または(002)面の面間隔が0.34nm以下の黒鉛などである。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭またはカーボンブラック類などである。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスまたは石油コークスなどが含まれる。有機高分子化合物焼成体は、フェノール樹脂あるいはフラン樹脂などの高分子化合物が適当な温度で焼成(炭素化)されたものである。この他、炭素材料は、約1000℃以下で熱処理された低結晶性炭素または非晶質炭素でもよい。なお、炭素材料の形状は、繊維状、球状、粒状または鱗片状のいずれでもよい。

【0033】

また、負極材料は、例えば、金属元素および半金属元素のいずれか1種類または2種類を構成元素として含む材料(金属系材料)である。高いエネルギー密度が得られるからである。この金属系材料は、金属元素または半金属元素の単体、合金または化合物でもよいし、それらの2種類以上でもよいし、それらの1種類または2種類以上の相を少なくとも

10

20

30

40

50

一部に有するものでもよい。この合金には、2種類以上の金属元素からなる材料に加えて、1種類以上の金属元素と1種類以上の半金属元素とを含む材料も含まれる。ただし、合金は、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、またはそれらの2種類以上の共存物などがある。

【0034】

上記した金属元素または半金属元素は、例えば、Liと合金を形成可能な金属元素または半金属元素であり、具体的には、以下の元素の1種類または2種類以上である。Mg、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、Y、PdまたはPtである。中でも、SiおよびSnのうちの少なくとも一方が好ましい。リチウムイオンを吸蔵放出する能力が優れているため、高いエネルギー密度が得られるからである。

10

【0035】

SiおよびSnのうちの少なくとも一方を含む材料は、SiまたはSnの単体、合金または化合物でもよいし、それらの2種類以上でもよいし、それらの1種類または2種類以上の相を少なくとも一部に有するものでもよい。なお、単体とは、あくまで一般的な意味合いでの単体（微量の不純物を含んでいてもよい）であり、必ずしも純度100%を意味しているわけではない。

【0036】

Siの合金は、例えば、Si以外の構成元素として以下の元素の1種類または2種類以上を含む材料である。Sn、Ni、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、In、Ag、Ti、Ge、Bi、SbまたはCrである。Siの化合物としては、例えば、Si以外の構成元素としてCまたはOを含む材料などが挙げられる。なお、Siの化合物は、例えば、Si以外の構成元素として、Siの合金について説明した元素のいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

20

【0037】

Siの合金または化合物は、例えば、以下の材料などである。 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 または TaSi_2 である。 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v （ $0 < v \leq 2$ ）または LiSiO である。なお、 SiO_v における v は、 $0.2 < v < 1.4$ でもよい。

30

【0038】

Snの合金は、例えば、Sn以外の構成元素として以下の元素の1種類または2種類以上を含む材料などである。Si、Ni、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、In、Ag、Ti、Ge、Bi、SbまたはCrである。Snの化合物としては、例えば、CまたはOを構成元素として含む材料などが挙げられる。なお、Snの化合物は、例えば、Sn以外の構成元素としてSnの合金について説明した元素のいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。Snの合金または化合物としては、例えば、 SnO_w （ $0 < w \leq 2$ ）、 SnSiO_3 、 LiSnO または Mg_2Sn などが挙げられる。

【0039】

また、Snを含む材料としては、例えば、Snを第1構成元素とし、それに加えて第2および第3構成元素を含む材料が好ましい。第2構成元素は、例えば、以下の元素の1種類または2種類以上である。Co、Fe、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Ce、Hf、Ta、W、BiまたはSiである。第3構成元素は、例えば、B、C、AlおよびPの1種類または2種類以上である。第2および第3構成元素を含むと、高い電池容量および優れたサイクル特性などが得られるからである。

40

【0040】

中でも、Sn、CoおよびCを含む材料（ SnCoC 含有材料）が好ましい。 SnCoC 含有材料とは、少なくともSnとCoとCとを構成元素として含む材料であり、後述す

50

るように、必要に応じてそれ以外の他の元素を含んでいてもよい。SnCoC含有材料の組成は、例えば、以下の通りである。Cの含有量は9.9質量%~29.7質量%、SnおよびCoの含有量の割合($Co / (Sn + Co)$)が20質量%~70質量%である。このような組成範囲で高いエネルギー密度が得られるからである。

【0041】

このSnCoC含有材料は、Sn、CoおよびCを含む相を有しており、その相は、低結晶性または非晶質であることが好ましい。この相は、Liと反応可能な反応相であり、その反応相の存在により優れた特性が得られる。この相のX線回折により得られる回折ピークの半値幅は、特定X線としてCuK α 線を用いると共に挿引速度を1°/minとした場合に、回折角2 θ で1.0°以上であることが好ましい。リチウムイオンがより円滑に吸蔵放出されると共に、電解液との反応性が低減するからである。なお、SnCoC含有材料は、低結晶性または非晶質の相に加えて、各構成元素の単体または一部を含む相を含んでいる場合もある。

10

【0042】

X線回折により得られた回折ピークがLiと反応可能な反応相に対応するか否かについては、Liとの電気化学的反応の前後におけるX線回折チャートと比較すれば容易に判断できる。例えば、Liとの電気化学的反応の前後で回折ピークの位置が変化すれば、Liと反応可能な反応相に対応している。この場合には、例えば、低結晶性または非晶質の反応相の回折ピークが2 θ = 20°~50°の間に見られる。この反応相は、例えば、上記した各構成元素を含んでおり、主に、Cの存在に起因して低結晶化または非晶質化していると考えられる

20

【0043】

SnCoC含有材料では、構成元素であるC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。Snなどの凝集または結晶化が抑制されるからである。元素の結合状態については、例えば、X線光電子分光法(XPS : x-ray photoelectron spectroscopy)で確認できる。市販の装置では、例えば、軟X線としてAl-K α 線またはMg-K α 線などが用いられる。Cの少なくとも一部が金属元素または半金属元素などと結合している場合には、Cの1s軌道(C1s)の合成波のピークは284.5 eVよりも低い領域に現れる。なお、Au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ているものとする。この際、通常、物質表面には表面汚染炭素が存在しているため、表面汚染炭素のC1sのピークを284.8 eVとし、それをエネルギー基準とする。XPS測定では、C1sのピークの波形が表面汚染炭素のピークとSnCoC含有材料中のCのピークとを含んだ形で得られるため、例えば、市販のソフトウェアで解析して両者のピークを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準(284.8 eV)とする。

30

【0044】

なお、SnCoC含有材料は、必要に応じて、さらに他の構成元素を含んでいてもよい。この他の構成元素としては、Si、Fe、Ni、Cr、In、Nb、Ge、Ti、Mo、Al、P、GaおよびBiの1種または2種以上などが挙げられる。

40

【0045】

このSnCoC含有材料の他、Sn、Co、FeおよびCを構成元素として含む材料(SnCoFeC含有材料)も好ましい。このSnCoFeC含有材料の組成は、任意に設定可能である。例えば、Feの含有量を少なめに設定する場合の組成は、以下の通りである。Cの含有量は9.9質量%~29.7質量%、Feの含有量は0.3質量%~5.9質量%、SnおよびCoの含有量の割合($Co / (Sn + Co)$)は30質量%~70質量%である。また、例えば、Feの含有量を多めに設定する場合の組成は、以下の通りである。Cの含有量は11.9質量%~29.7質量%、Sn、CoおよびFeの含有量の割合($(Co + Fe) / (Sn + Co + Fe)$)は26.4質量%~48.5質量%、CoおよびFeの含有量の割合($Co / (Co + Fe)$)は9.9質量%~79.5質量%

50

である。このような組成範囲で高いエネルギー密度が得られるからである。この SnCoFeC 含有材料の物性（半値幅など）は、上記した SnCoC 含有材料と同様である。

【0046】

また、他の負極材料は、例えば、金属酸化物または高分子化合物などでもよい。金属酸化物は、例えば、酸化鉄、酸化ルテニウムまたは酸化モリブデンなどである。高分子化合物は、例えば、ポリアセチレン、ポリアニリンまたはポリピロールなどである。

【0047】

負極活物質層 22B は、例えば、塗布法、気相法、液相法、溶射法または焼成法（焼結法）、あるいはそれらの 2 種類以上の方法により形成されている。塗布法とは、例えば、粉末（粒子）状の負極活物質を結着剤などと混合したのち、有機溶剤などの溶媒に分散させてから塗布する方法である。気相法は、例えば、物理堆積法または化学堆積法などである。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、熱化学気相成長、化学気相成長（CVD）法またはプラズマ化学気相成長法などである。液相法は、例えば、電解鍍金法または無電解鍍金法などである。溶射法とは、溶融状態または半溶融状態の負極活物質を吹き付ける方法である。焼成法とは、例えば、塗布法と同様の手順で塗布したのち、結着剤などの融点よりも高い温度で熱処理する方法である。焼成法については、公知の手法を用いることができる。一例としては、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法またはホットプレス焼成法などが挙げられる。

【0048】

〔セパレータ〕

セパレータ 23 は、正極 21 と負極 22 とを隔離して、両極の接触に起因する電流の短絡を防止しながらリチウムイオンを通過させるものであり、そのセパレータ 23 には、液状の電解質（電解液）が含浸されている。このセパレータ 23 は、例えば、合成樹脂またはセラミックなどの多孔質膜であり、2 種類以上の多孔質膜が積層されたものでもよい。合成樹脂は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンまたはポリエチレンなどである。

【0049】

特に、セパレータ 23 は、単層構造に限らず、以下で説明する多層構造を有していてもよい。図 3 は、セパレータ 23 の断面構成を表しており、図 2 に対応している。この多層構造を有するセパレータ 23 は、例えば、図 3 に示したように、上記した多孔質膜からなる基材層 23A と、その基材層 23A の少なくとも一方の面に設けられた高分子化合物層 23B とを含んでいることが好ましい。正極 21 および負極 22 に対するセパレータ 23 の密着性が向上して、巻回電極体 20 の歪みが抑制されるため、電解液の分解反応がより抑制されるからである。また、基材層 23A に含浸された電解液の漏液が抑制されるからである。これにより、充放電を繰り返しても二次電池の抵抗が上昇しにくくなると共に、電池膨れが抑制される。

【0050】

高分子化合物層 23 は、例えば、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料を含んでいる。物理的強度に優れていると共に、電気化学的に安定だからである。ただし、高分子材料は、ポリフッ化ビニリデン以外の他の材料でもよい。この高分子化合物層 23 は、例えば、高分子材料が溶解された溶液を準備したのち、その溶液を基材層 23A の表面に塗布し、または基材層 23A を溶液中に浸漬してから乾燥させることで形成される。

【0051】

〔電解液〕

電解液は、溶媒および電解質塩を含んでおり、必要に応じて各種添加剤などの他の材料を含んでいてもよい。

【0052】

〔溶媒〕

溶媒は、例えば、以下の有機溶剤などの非水溶媒のいずれか 1 種類あるいは 2 種類以上を含んでいる。炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジェ

10

20

30

40

50

チル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1, 2-ジメトキシエタンまたはテトラヒドロフランである。2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサンまたは1, 4-ジオキサンである。酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチルまたはトリメチル酢酸エチルである。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-メトキシプロピオニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノンまたはN-メチルオキサゾリジノンである。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、リン酸トリメチルまたはジメチルスルホキシドである。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。

10

【0053】

中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルのうちの少なくとも1種が好ましい。より優れた特性が得られるからである。この場合には、環状炭酸エステルである炭酸エチレンなどの高粘度（高誘電率）溶媒（例えば比誘電率 $\epsilon \geq 30$ ）と、鎖状炭酸エステルである炭酸ジメチルなどの低粘度溶媒（例えば粘度 $\leq 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）との組み合わせがより好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するからである。

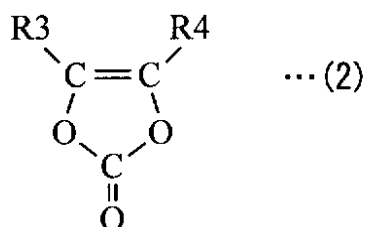
【0054】

特に、溶媒は、下記の式（2）で表される不飽和炭素結合環状炭酸エステルおよび式（3）で表されるハロゲン化環状炭酸エステルのうちの少なくとも一方を含んでいることが好ましい。

20

【0055】

【化1】

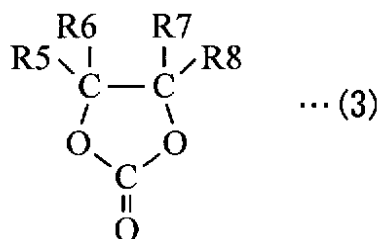


30

（R³およびR⁴は水素基またはアルキル基である。）

【0056】

【化2】



40

（R⁵～R⁸は水素基、ハロゲン基、アルキル基、ビニル基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン化ビニル基であり、R⁵～R⁸のうちの少なくとも1つはハロゲン基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン化ビニル基である。）

【0057】

不飽和炭素結合環状炭酸エステルは、1または2以上の不飽和炭素結合（炭素間二重結合）を有する環状炭酸エステルである。溶媒が不飽和炭素結合環状炭酸エステルを含んでいるのは、充放電時に負極22の表面に安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応が抑制されるからである。これにより、充放電を繰り返しても負極22の抵抗がより上昇しにくくなる。

50

【0058】

式(2)中のR3およびR4は、水素基またはアルキル基であり、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよい。アルキル基は、直鎖状でもよいし、分岐状でもよい。このアルキル基の炭素数は、特に限定されないが、中でも、4以下であることが好ましい。すなわち、アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基であることが好ましい。優れた溶解性および相溶性などが得られるからである。

【0059】

不飽和炭素結合環状炭酸エステルの具体例は、炭酸ビニレン(1,3-ジオキソール-2-オン)、炭酸メチルビニレン(4-メチル-1,3-ジオキソール-2-オン)、炭酸エチルビニレン(4-エチル-1,3-ジオキソール-2-オン)、4,5-ジメチル-1,3-ジオキソール-2-オン、4,5-ジエチル-1,3-ジオキソール-2-オン、4-フルオロ-1,3-ジオキソール-2-オン、または4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソール-2-オンなどである。これらは単独でもよいし、2種類以上が混合されてもよい。中でも、炭酸ビニレンが好ましい。容易に入手可能であると共に、高い効果が得られるからである。ただし、式(2)に示した化学式の条件を満たしていれば、他の化合物でもよい。溶媒中における不飽和炭素結合環状炭酸エステルの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.01重量%~30重量%、好ましくは0.5重量%~10重量%である。電池容量などを低下させすぎずに、電解液の分解反応が抑制されるからである。

【0060】

ハロゲン化環状炭酸エステルは、1または2以上のハロゲンを構成元素として含む環状炭酸エステルである。溶媒がハロゲン化環状炭酸エステルを含んでいるのは、充放電時に負極22の表面に安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応が抑制されるからである。これにより、充放電を繰り返しても負極22の抵抗がより上昇しにくくなる。ハロゲンの種類は、特に限定されないが、中でも、F、ClまたはBrが好ましく、Fがより好ましい。より高い効果が得られるからである。ただし、ハロゲンの数は、1つよりも2つが好ましく、さらに3つ以上でもよい。より強固で安定な保護膜が形成されるからである。

【0061】

式(3)中のR5~R8は、水素基、ハロゲン基、アルキル基、ビニル基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン化ビニル基であり、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよい。アルキル基およびハロゲン化アルキル基は、直鎖状でもよいし、分岐状でもよい。ただし、R5~R8のうちの少なくとも1つは、ハロゲン基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン化ビニル基である。ハロゲン化アルキル基とは、アルキル基のうちの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換されたものであり、ハロゲン化ビニル基も同様である。アルキル基、ビニル基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン化ビニル基の炭素数は、式(2)中のR3およびR4と同様である。

【0062】

ハロゲン化環状炭酸エステルの具体例は、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-クロロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、テトラフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-クロロ-5-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、の4,5-ジクロロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、テトラクロロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,5-ビストリフルオロメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,5-ジフルオロ-4,5-ジメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4-ジフルオロ-5-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-5,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-フルオロ-5-トリフルオロメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-5-トリフルオロメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-フルオロ-4,5-ジメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、5-(1,1-ジフルオロエチル)-4,4-ジフルオロ-1

、3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ジクロロ-4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-5-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-4, 5, 5-トリフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、または4-フルオロ-4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンなどである。これらは単独でもよいし、2種類以上が混合されてもよい。中でも、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンまたは4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンが好ましい。容易に入手可能であると共に、高い効果が得られるからである。ただし、式(3)に示した化学式の条件を満たしていれば、他の化合物でもよい。溶媒中におけるハロゲン化環状炭酸エステルの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.01重量%~30重量%、好ましくは0.5重量%~10重量%である。電池容量などを低下させすぎずに、電解液の分解反応が抑制されるからである。

【0063】

なお、溶媒が不飽和炭素結合環状炭酸エステルおよびハロゲン化環状炭酸エステルの双方を含む場合には、溶媒中における双方の含有量の総和が0.01重量%~30重量%、好ましくは0.5重量%~10重量%であることが好ましい。

【0064】

この他、溶媒は、ハロゲン化鎖状炭酸エステルを含んでいてもよい。ハロゲン化環状炭酸エステルと同様に、充放電時に負極22の表面に形成される保護膜により電解液の分解反応が抑制されるからである。このハロゲン化鎖状炭酸エステルは、1または2以上のハロゲンを構成元素として含む鎖状炭酸エステルであり、そのハロゲンの種類および数は、ハロゲン化環状炭酸エステルと同様である。ハロゲン化鎖状炭酸エステルの具体例は、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ビス(フルオロメチル)または炭酸ジフルオロメチルメチルなどであり、これらは単独でもよいし、2種類が混合物されてもよい。なお、溶媒中におけるハロゲン化鎖状炭酸エステルの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.01重量%~30重量%である。電池容量などを低下させすぎずに、電解液の分解反応が抑制されるからである。

【0065】

また、溶媒は、スルトン(環状スルホン酸エステル)を含んでいてもよい。電解液の化学的安定性が向上するからである。スルトンは、例えば、プロパンスルトンまたはプロペンスルトンなどである。なお、非水溶媒中におけるスルトンの含有量は、例えば、0.5重量%~5重量%である。電池容量などを低下させすぎずに、電解液の分解反応が抑制されるからである。

【0066】

さらに、溶媒は、酸無水物を含んでいてもよい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。酸無水物は、例えば、例えば、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物またはカルボン酸スルホン酸無水物などである。ジカルボン酸無水物は、例えば、無水コハク酸、無水グルタル酸または無水マレイン酸などである。ジスルホン酸無水物は、例えば、無水エタンジスルホン酸または無水プロパンジスルホン酸などである。カルボン酸スルホン酸無水物は、例えば、無水スルホ安息香酸、無水スルホプロピオン酸または無水スルホ酪酸などである。なお、非水溶媒中における酸無水物の含有量は、例えば、0.5重量%~5重量%である。電池容量などを低下させすぎずに、電解液の分解反応が抑制されるからである。

【0067】

[電解質塩]

電解質塩は、例えば、以下のリチウム塩のいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiB(C₆H₅)₄、LiCH₃SO₃、LiCF₃SO₃、LiAlCl₄、Li₂SiF₆、LiCl、またはLiBrなどである。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。中でも、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄ およびLiAsF₆ のうちの

10

20

30

40

50

少なくとも1種が好ましく、 LiPF_6 がより好ましい。内部抵抗が低下するため、より高い効果が得られるからである。ただし、電解質塩は、リチウム塩以外の他の塩（例えばリチウム塩以外の軽金属塩）でもよい。

【0068】

電解質塩の含有量は、溶媒に対して 0.3 mol/kg 以上 3.0 mol/kg 以下であることが好ましい。高いイオン伝導性が得られるからである。

【0069】

[金属塩]

この二次電池において、負極22および電解液のうちの少なくとも一方は、不飽和炭素結合を有する金属塩（以下、単に「金属塩」ともいう。）のいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。主に初回の充放電時において負極22の表面に形成されるSEI（Solid Electrolyte Interface）膜が安定化するからである。これにより、初回の充放電時から電解液の分解反応が抑制されると共に、電池容量の低下も抑制される。しかも、負極22の抵抗上昇が抑制されると共に、イオン伝導度の低下も抑制される。

10

【0070】

金属塩は、不飽和炭素結合（炭素間多重結合）として炭素間二重結合（ $>\text{C}=\text{C}<$ ）および炭素間三重結合（ $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ）のうちの少なくとも一方を有する鎖状または環状の金属化合物である。この炭素間二重結合の数は、1つでもよいし、2つ以上でもよい。炭素間三重結合についても同様である。なお、1つ以上の炭素間二重結合と1つ以上の炭素間三重結合とを有する場合、それらの配列順は任意でよい。金属塩が不飽和炭素結合を有しているのは、その不飽和結合を有していない場合と比較して、負極22の抵抗上昇および電解液の分解反応と一緒に抑制されるからである。

20

【0071】

すなわち、金属塩は、1または2以上の不飽和炭素結合を有する炭素アニオンと、1または2以上の金属元素（金属カチオン）とにより形成される塩である。炭素アニオンの具体例は、アセチリド基（ $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ）、エチニル基（ $\text{HC}\equiv\text{C}-$ ）、ビニリデン基（ $-\text{HC}=\text{C}<$ ）、ビニレン基（ $-\text{HC}=\text{CH}-$ ）、ビニル基（ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ ）、フェニル基（ C_6H_5- ）またはシクロペンタジエニル基（ C_5H_5- ）などである。これらの炭素アニオンを有する金属塩は、それぞれ金属アセチリド、金属ビニリデン、金属ビニレン、金属ビニル、金属フェニルまたは金属シクロペンタジエンなどである。このうち、金属アセチリド、金属ビニリデン、金属ビニレンまたは金属ビニルは鎖状の金属塩であると共に、金属フェニルまたは金属シクロペンタジエンは環状の金属塩である。ただし、1または2以上の不飽和炭素結合を有していれば、上記以外の他の炭素アニオンでもよい。

30

【0072】

なお、金属塩は、1つの金属元素を有していてもよいし、2つ以上または2種類以上の金属元素を有していてもよい。一例として金属アセチリドを挙げると、その金属アセチリドは、1つの金属元素を有するモノ金属アセチリドでもよいし、2つの金属元素を有するジ金属アセチリドでもよい。

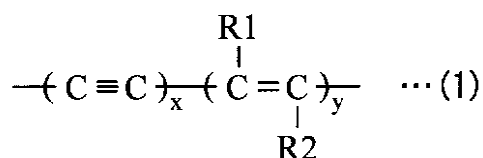
【0073】

より具体的には、金属塩は、例えば、下記の式（1）で表される構造（不飽和炭素結合を有する炭素鎖）を含む鎖状または環状の金属化合物である。

40

【0074】

【化3】



（R1およびR2は水素基、ハロゲン基、アルキル基、アルキル基の誘導体、または長周

50

期型周期表における 1 族～15 族に属する金属元素である。x および y は 0 以上の整数であり、 $x + y \geq 1$ を満たす。)

【0075】

式 (1) 中の R1 および R2 は、同じ種類でもよいし、異なる種類でもよい。アルキル基およびその誘導体の炭素数は、特に限定されないが、中でも、4 以下であることが好ましい。優れた溶解性および相溶性などが得られるからである。アルキル基の誘導体とは、アルキル基にハロゲン基またはシリル基などの 1 または 2 以上の置換基が導入されたものである。

【0076】

鎖状の金属塩は、式 (1) に示した構造 (不飽和炭素結合を有する炭素鎖) のうちの一方または両方の末端に金属元素を有してもよいし、両末端の代わりに R1 (または R2) 中に金属元素を有していてもよいし、双方に金属元素を有していてもよい。なお、金属塩は、金属元素を有していない末端に、水素基、シリル基、トリアルキルシリル基などを有していてもよい。一方、環状の金属塩では、式 (1) に示した不飽和炭素結合を有する炭素鎖の末端同士が互いに結合されると共に、その環の一部に金属元素を有する。不飽和炭素結合の数を表す x および y は、いずれも 0 以上の整数であるが、 $x + y \geq 1$ を満たす。すなわち、金属塩は、炭素間二重結合および炭素間三重結合のいずれかを最低 1 つは必ず有する。

【0077】

金属元素の種類は、長周期型周期表における 1 族～15 族に属する金属元素のうちの少なくとも 1 種であれば特に限定されないが、中でも、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素のうちの少なくとも一方であることが好ましい。より高い効果が得られるからである。また、金属塩の合成などが容易であると共に、優れた溶解性および相溶性などが得られるからである。アルカリ金属元素は、例えば、Li、Na、K、Rb または Cs などであり、アルカリ土類金属元素は、例えば、Be、Mg、Ca、Sr または Ba などである。このため、金属塩は、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のうちの少なくとも一方であることが好ましい。

【0078】

金属塩の具体例は、以下の通りである。金属アセチリドは、ジリチウムアセチリド、リチウムアセチリド、リチウムトリメチルシリルアセチリドまたはエチニルマグネシウムクロライドなどである。金属ビニリデンは、ビニリデンジリチウム (1, 1-ジリチウムエテン) などである。金属ビレンは、ビレンジリチウム (1, 2-ジリチウムエテン) などである。金属ビニルは、ビニルリチウムまたはビニルマグネシウムクロライドなどである。金属フェニルは、フェニルリチウムなどである。金属シクロペンタジエンは、シクロペンタジエニルリチウムなどである。

【0079】

ここで、負極 22 が金属塩を含む場合には、例えば、図 2 に対応する図 4 に示したように、その金属塩は被覆層 22C に含有される。この被覆層 22C は、負極活物質層 22B の表面のうちの少なくとも一部を被覆するように形成されており、金属塩を含んでいる。この被覆層 22 の存在により、充放電を繰り返しても負極 22 の抵抗上昇を抑制しつつ電解液の分解反応が抑制される。

【0080】

この被覆層 22C を形成する場合には、例えば、金属塩が任意の分散用溶媒に分散された溶液を準備したのち、その溶液を負極活物質層 22B の表面に塗布してから乾燥させる。または、負極活物質層 22B を溶液中に浸漬させたのち、その負極活物質層 22B を溶液中から取り出して乾燥させる。いずれの方法でも、負極活物質層 22B の表面に、金属塩を含む被覆層 22C が形成される。この被覆層 22C の形成量は任意であり、溶液の塗布量または溶液中への浸漬時間などに応じて調整可能である。

【0081】

または、金属塩を含む被覆層 22C を形成する代わりに、その金属塩は、例えば、負極

10

20

30

40

50

合剤の調製時に負極活物質などと一緒に混合されることにより、負極活物質層 2 2 B に含有されてもよい。この場合でも、負極 2 2 の抵抗上昇を抑制しつつ電解液の分解反応が抑制される。もちろん、負極活物質層 2 2 B に金属塩を含有させた上で、金属塩を含む被覆層 2 2 C を形成してもよい。

【0082】

一方、電解液が金属塩を含む場合には、その金属塩は電解液の調製時に溶媒および電解質塩などと一緒に混合される。これにより、金属塩は電解液に含有される。負極 2 2 に接する電解液に金属塩が含有されていると、充放電時に負極 2 2 の表面に金属塩を含む被膜が形成されるため、金属塩を含む被覆層 2 2 C を形成した場合と同様の作用が得られる。

【0083】

電解液中における金属塩の含有量は、特に限定されないが、中でも、0.01 重量%～0.5 重量%であることが好ましい。より高い効果が得られるからである。

【0084】

負極 2 2 および電解液のうちの少なくとも一方が金属塩を含むため、負極 2 2 および電解液の双方が金属塩を含んでいてもよいし、いずれか一方だけが金属塩を含んでいてもよい。いずれの場合でも、負極 2 2 の抵抗上昇を抑制しつつ電解液の分解反応が抑制されるからである。中でも、負極 2 2 および電解液の双方が金属塩を含んでいることが好ましい。なぜなら、負極 2 2 だけが金属塩を含んでいると、充放電を繰り返すことで被覆層 2 2 C 自体が次第に分解されていくため、電解液の分解抑制作用が次第に低下する可能性がある。これに対して、負極 2 2 および電解液の双方が金属塩を含んでいると、被覆層 2 2 C 自体が次第に分解されても、電解液に含有されている金属塩により被覆層 2 2 C が補充形成されるため、電解液の分解抑制作用が持続しやすいからである。

【0085】

なお、負極活物質層 2 2 B の表面に金属塩を含む被膜（または被覆層 2 2 C）が存在するか否かについては、既存の元素分析方法で確認できる。具体的には、例えば、二次電池を解体して負極 2 2 を取り出したのち、エネルギー分散型 X 線分光法（SEM-EDX）または飛行時間二次イオン分析法（TOF-SIMS）などで負極 2 2 の表面を分析すればよい。この場合には、意図せずに電解液中の不要成分が分析されることを防止するために、負極 2 2 の表面を炭酸ジメチルなどの有機溶剤で洗浄してから分析することが好ましい。

【0086】

〔二次電池の動作〕

この二次電池では、例えば、充電時において、正極 2 1 から放出されたりリチウムイオンが電解液を介して負極 2 2 に吸蔵されると共に、放電時において、負極 2 2 から放出されたりリチウムイオンが電解液を介して正極 2 1 に吸蔵される。

【0087】

〔二次電池の製造方法〕

この二次電池は、例えば、以下の手順により製造される。

【0088】

正極 2 1 を作製する場合には、正極活物質と、必要に応じて正極結着剤および正極導電剤などと一緒に混合して、正極合剤とする。続いて、有機溶剤などに正極合剤を分散させて、ペースト状の正極合剤スラリーとする。続いて、正極集電体 2 1 A の両面に正極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて、正極活物質層 2 1 B を形成する。続いて、必要に応じて加熱しながら、ロールプレス機などで正極活物質層 2 1 B を圧縮成型する。この場合には、圧縮成型を複数回繰り返してもよい。

【0089】

負極 2 2 を作製する場合には、上記した正極 2 1 と同様の手順を用いる。具体的には、負極活物質と、必要に応じて負極結着剤および負極導電剤などと一緒に混合した負極合剤を有機溶剤などに分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとする。続いて、負極集電体 2 2 A の両面に負極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて負極活物質層 2 2 B を形成した

のち、必要に応じて負極活物質層 2 2 B を圧縮成型する。なお、蒸着法などの気相法を用いて負極集電体 2 2 A の両面に負極材料を堆積させて、負極活物質層 2 2 B を形成してもよい。この負極 2 2 を作成する場合には、必要に応じて、負極活物質層 2 2 B に金属塩を含有させたり、その負極活物質層 2 2 B の表面に金属塩を含む被覆層 2 2 C を形成する。

【0090】

電解液を調製する場合には、溶媒に電解質塩を溶解させたのち、必要に応じて金属塩を加える。

【0091】

二次電池を組み立てる場合には、溶接法などで、正極集電体 2 1 A に正極リード 2 5 を取り付けると共に、負極集電体 2 2 A に負極リード 2 6 を取り付け。続いて、セパレータ 2 3 を介して正極 2 1 と負極 2 2 とを積層してから巻回させて巻回電極体 2 0 を作製したのち、その巻回中心にセンターピン 2 4 を挿入する。このセパレータ 2 3 としては、多孔質膜をそのまま用いてもよいし、多孔質膜である基材層 2 3 A の表面に高分子化合物層 2 3 B が形成されたものを用いてもよい。続いて、一对の絶縁板 1 2, 1 3 で挟みながら、巻回電極体 2 0 を電池缶 1 1 の内部に収納する。この場合には、溶接法などで、正極リード 2 5 の先端部を安全弁機構 1 5 に取り付けると共に、負極リード 2 6 の先端部を電池缶 1 1 に取り付け。続いて、電池缶 1 1 の内部に電解液を注入してセパレータ 2 3 に含浸させる。続いて、ガスケット 1 7 を介して電池缶 1 1 の開口端部に電池蓋 1 4、安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 をかしめる。

【0092】

[二次電池の作用および効果]

この円筒型の二次電池によれば、負極 2 2 および電解液のうちの少なくとも一方が不飽和炭素結合を有する金属塩を含んでいるので、上記したように、充放電により負極 2 2 の表面に被膜（または被覆層 2 2 C）が形成される。よって、充放電を繰り返しても負極 2 2 の抵抗上昇を抑制しつつ電解液の分解反応が抑制されるため、電池容量特性、サイクル特性および膨れ特性などの電池特性を向上させることができる。

【0093】

特に、金属塩が式（1）に示した構造を含む鎖状または環状の金属化合物であり、より具体的には金属アセチリド、金属ビニリデン、金属ビニレン、金属ビニル、金属フェニルまたは金属シクロペンタジエンであれば、高い効果を得ることができる。

【0094】

また、電解液が金属塩を含み、その電解液中における金属塩の含有量が 0.01 重量%～0.5 重量%であれば、より高い効果を得ることができる。

【0095】

また、電解液の溶媒が不飽和炭素結合環状炭酸エステルおよびハロゲン化環状炭酸エステルのうちの少なくとも一方を含んでいれば、より高い効果を得ることができる。

【0096】

また、セパレータ 2 3 が多孔質膜である基材層 2 3 A の表面に高分子化合物層 2 3 B を含んでいれば、より高い効果を得ることができる。

【0097】

<1-2. ラミネートフィルム型>

図 5 は、本技術の一実施形態における他の二次電池の分解斜視構成を表しており、図 6 は、図 5 に示した巻回電極体 3 0 の V I - V I 線に沿った断面を拡大して示している。以下では、既に説明した円筒型の二次電池の構成要素を随時引用する。

【0098】

[二次電池の全体構成]

ここで説明する二次電池は、例えば、いわゆるラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池であり、フィルム状の外装部材 4 0 の内部に巻回電極体 3 0 が収納されたものである。この巻回電極体 3 0 では、セパレータ 3 5 および電解質層 3 6 を介して正極 3 3 と負極 3 4 とが積層および巻回されている。正極 3 3 には正極リード 3 1 が取り付けられて

いると共に、負極 34 には負極リード 32 が取り付けられている。この巻回電極体 30 の最外周部は、保護テープ 37 により保護されている。

【0099】

正極リード 31 および負極リード 32 は、例えば、外装部材 40 の内部から外部に向かって同一方向に導出されている。正極リード 31 は、例えば、Al などの導電性材料により形成されていると共に、負極リード 32 は、例えば、Cu、Ni またはステンレスなどの導電性材料により形成されている。これらの材料は、例えば、薄板状または網目状になっている。

【0100】

外装部材 40 は、例えば、融着層、金属層および表面保護層がこの順に積層されたラミネートフィルムである。このラミネートフィルムでは、例えば、融着層が巻回電極体 30 と対向するように、2 枚のフィルムの融着層における外周縁部同士が融着、または接着剤などで貼り合わされている。融着層は、例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレンなどのフィルムである。金属層は、例えば、Al 箔などである。表面保護層は、例えば、ナイロンまたはポリエチレンテレフタレートなどのフィルムである。

【0101】

中でも、外装部材 40 としては、ポリエチレンフィルム、アルミニウム箔およびナイロンフィルムがこの順に積層されたアルミラミネートフィルムが好ましい。ただし、外装部材 40 は、他の積層構造を有するラミネートフィルムでもよいし、ポリプロピレンなどの高分子フィルム、または金属フィルムでもよい。

【0102】

外装部材 40 と正極リード 31 および負極リード 32 との間には、外気の侵入を防止するために密着フィルム 41 が挿入されている。この密着フィルム 41 は、正極リード 31 および負極リード 32 に対して密着性を有する材料により形成されている。このような材料は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンまたは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂である。

【0103】

正極 33 は、例えば、正極集電体 33A の両面に正極活物質層 33B が設けられたものである。負極 34 は、例えば、負極集電体 34A の両面に負極活物質層 34B が設けられたものである。正極集電体 33A、正極活物質層 33B、負極集電体 34A および負極活物質層 34B の構成は、それぞれ正極集電体 21A、正極活物質層 21B、負極集電体 22A および負極活物質層 22B の構成と同様である。このため、必要に応じて、負極活物質層 34B に不飽和結合を有する金属塩が含有されており、または負極活物質層 34B に金属塩を含有する被覆層が形成されている。また、セパレータ 35 の構成は、セパレータ 23 の構成と同様である。

【0104】

電解質層 36 は、高分子化合物により電解液が保持されたものであり、必要に応じて添加剤などの他の材料を含んでもよい。この電解質層 36 は、いわゆるゲル状の電解質である。高いイオン伝導率（例えば、室温で 1 mS/cm 以上）が得られると共に、電解液の漏液が防止されるからである。

【0105】

高分子化合物は、例えば、以下の高分子材料などのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサンまたはポリフッ化ビニルである。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、ポリスチレンまたはポリカーボネートである。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である。中でも、ポリフッ化ビニリデン、またはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体が好ましく、ポリフッ化ビニリデンがより好ましい。電気化学的に安定だからである。電解液

10

20

30

40

50

中におけ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、0.5重量%～50重量%であることが好ましい。

【0106】

電解液の組成は、円筒型の場合と同様である。このため、電解液は、必要に応じて、不飽和結合を有する金属塩を含んでいる。ただし、ゲル状の電解質である電解質層36において、電解液の溶媒とは、液状の溶媒だけでなく、電解質塩を解離させることが可能なイオン伝導性を有する材料まで含む広い概念である。よって、イオン伝導性を有する高分子化合物を用いる場合には、その高分子化合物も溶媒に含まれる。

【0107】

なお、ゲル状の電解質層36に代えて、電解液をそのまま用いてもよい。この場合には、電解液がセパレータ35に含浸される。

10

【0108】

[二次電池の動作]

この二次電池では、例えば、充電時に、正極33から放出されたりチウムイオンが電解質層36を介して負極34に吸蔵されると共に、放電時に、負極34から放出されたりチウムイオンが電解質層36を介して正極53に吸蔵される。

【0109】

[二次電池の製造方法]

このゲル状の電解質層36を備えた二次電池は、例えば、以下の3種類の手順により製造される。

20

【0110】

第1手順では、正極21および負極22と同様の作製手順により、正極33および負極34を作製する。この場合には、正極集電体33Aの両面に正極活物質層33Bを形成して、正極33を作製する。また、負極集電体34Aの両面に負極活物質層34Bを形成したのち、必要に応じて不飽和結合を有する金属塩を含む被覆層を形成して、負極34を作製する。続いて、必要に応じて不飽和結合を有する金属塩を含む電解液と、高分子化合物と、有機溶剤などを含む前駆溶液を調製したのち、その前駆溶液を正極33および負極34に塗布してゲル状の電解質層36を形成する。続いて、溶接法などで、正極集電体33Aに正極リード31を取り付けると共に、負極集電体34Aに負極リード32を取り付ける。続いて、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を介して積層してから巻回させて巻回電極体30を作製したのち、その最外周部に保護テープ37を貼り付ける。続いて、2枚のフィルム状の外装部材40の間に巻回電極体30を挟み込んだのち、熱融着法などで外装部材40の外周縁部同士を接着させて巻回電極体30を封入する。この場合には、正極リード31および負極リード32と外装部材40との間に密着フィルム41を挿入する。

30

【0111】

第2手順では、正極33に正極リード31を取り付けると共に、負極34に負極リード52を取り付ける。続いて、セパレータ35を介して正極33および負極34を積層してから巻回させて巻回電極体30の前駆体である巻回体を作製したのち、その最外周部に保護テープ37を貼り付ける。続いて、2枚のフィルム状の外装部材40の間に巻回体を挟み込んだのち、熱融着法などで一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を接着させて、袋状の外装部材40の内部に巻回体を収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を調製して袋状の外装部材40の内部に注入したのち、熱融着法などで外装部材40を密封する。続いて、モノマーを熱重合させる。これにより、高分子化合物が形成されるため、ゲル状の電解質層36が形成される。

40

【0112】

第3手順では、高分子化合物が両面に塗布されたセパレータ35を用いることを除き、上記した第2手順と同様に、巻回体を作製して袋状の外装部材40の内部に収納する。このセパレータ35に塗布する高分子化合物としては、例えば、フッ化ビニリデンを成分と

50

する重合体（単独重合体、共重合体または多元共重合体など）が挙げられる。具体的には、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンを成分とする二元系共重合体、またはフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびクロトリフルオロエチレンを成分とする三元系共重合体などである。なお、フッ化ビニリデンを成分とする重合体と一緒に、他の１種または２種以上の高分子化合物を用いてもよい。続いて、電解液を調製して外装部材４０の内部に注入したのち、熱融着法などで外装部材４０の開口部を密封する。続いて、外装部材４０に加重をかけながら加熱して、高分子化合物を介してセパレータ３５を正極３３および負極３４に密着させる。これにより、電解液が高分子化合物に含浸するため、その高分子化合物がゲル化して電解質層３６が形成される。

10

【０１１３】

この第３手順では、第１手順よりも二次電池の膨れが抑制される。また、第３手順では、第２手順よりも高分子化合物の原料であるモノマーまたは溶媒などが電解質層３６中にほとんど残らないため、高分子化合物の形成工程が良好に制御される。このため、正極３３、負極３４およびセパレータ３５と電解質層３６との間で十分な密着性が得られる。

【０１１４】

〔二次電池の作用および効果〕

このラミネートフィルム型の二次電池によれば、負極３４および電解液のうちの少なくとも一方が不飽和炭素結合を有する金属塩を含んでいる。これにより、円筒型の二次電池と同様の理由により、充放電を繰り返しても負極２２の抵抗上昇を抑制しつつ電解液の分解反応が抑制される。よって、電池容量特性、サイクル特性および抵抗特性などの電池特性を向上させることができる。特に、ラミネートフィルム型では、電解液の分解反応に起因して発生するガスの影響を受けて電池膨れが生じやすいため、その電池膨れを抑制できる。これ以外の作用および効果は、円筒型と同様である。

20

【０１１５】

< ２．二次電池の用途 >

次に、上記した二次電池の適用例について説明する。

【０１１６】

この二次電池の用途は、それを駆動用の電源または電力蓄積用の電力貯蔵源などとして用いることが可能な機械、機器、器具、装置またはシステム（複数の機器などの集合体）などであれば、特に限定されない。二次電池が電源として用いられる場合、それは主電源（優先的に使用される電源）でもよいし、補助電源（主電源に代えて、または主電源から切り換えて使用される電源）でもよい。後者の場合、主電源は二次電池に限られない。

30

【０１１７】

二次電池の用途としては、例えば、以下の用途などが挙げられる。ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノートパソコン、コードレス電話機、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオ、携帯用テレビまたは携帯用情報端末（ＰＤＡ：personal digital assistant）などの電子機器である。なお、電子機器には、電気シェーバなどの生活用電気器具、バックアップ電源またはメモリーカードなどの記憶用装置、ペースメーカーまたは補聴器などの医療用電子機器も含まれる。電動ドリルまたは電動のこぎりなどの電動工具である。電気自動車などの電動車両（ハイブリッド自動車を含む）である。非常時などに備えて電力を蓄積しておく家庭用バッテリーシステムなどの電力貯蔵システムである。

40

【０１１８】

中でも、二次電池は、電子機器、電動工具、電動車両または電力貯蔵システムなどに適用されることが有効である。二次電池について優れた特性が要求されるため、本技術の二次電池を用いることで有効に特性向上を図ることができるからである。なお、電子機器は、二次電池を駆動用の電源として各種機能（音楽再生など）を実行するものである。電動工具は、二次電池を駆動用の電源として可動部（例えばドリルなど）を可動させるものである。電動車両は、二次電池を駆動用電源として走行するものであり、上記したように、二次電池以外の駆動源も併せて備えた自動車（ハイブリッド自動車など）でもよい。電力

50

貯蔵システムは、二次電池を電力貯蔵源として用いるシステムである。例えば、家庭用の電力貯蔵システムでは、電力貯蔵源である二次電池に電力が蓄積されており、その二次電池に貯蔵された電力が必要に応じて消費されることにより、家庭用電気製品などの各種機器が使用可能になる。

【実施例】

【0119】

本発明の具体的な実施例について、詳細に説明する。

【0120】

(実験例1-1～1-6)

以下の手順により、図5および図6に示したラミネートフィルム型の二次電池を作製したのち、その二次電池の諸特性を調べたところ、表1に示した結果が得られた。

10

【0121】

正極33を作製する場合には、正極活物質(LiCoO₂)94質量部と、正極結着剤(ポリフッ化ビニリデン:PVDF)3質量部と、正極導電剤(黒鉛)3質量部とを混合して、正極合剤とした。続いて、有機溶剤(N-メチル-2-ピロリドン:NMP)に正極合剤を分散させて、正極合剤スラリーとした。続いて、正極集電体33A(Al箔:厚さ=10μm)の両面に正極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて正極活物質層33Bを形成したのち、圧縮成型(片面側の厚さ=30μm, 体積密度=3.4g/cm³)した。こののち、正極活物質層33Bが形成された正極集電体33Aを帯状(幅=50mm×長さ=300mm)に切断した。

20

【0122】

負極34を作製する場合には、負極活物質(炭素材料であるメソカーボンマイクロビーズ)97質量部と、負極結着剤(PVDF)3質量部とを混合して、負極合剤とした。続いて、有機溶剤(NMP)に負極合剤を分散させて、負極合剤スラリーとした。続いて、負極集電体34A(Cu箔:厚さ=10μm)の両面に負極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて負極活物質層34Bを形成したのち、圧縮成型(片面側の厚さ=30μm, 体積密度=1.8g/cm³)した。こののち、負極活物質層34Bが形成された負極集電体34Aを帯状(幅=50mm×長さ=300mm)に切断した。

【0123】

電解液を調製する場合には、溶媒(炭酸エチレン(EC)および炭酸ジエチル(DEC))に電解質塩(LiPF₆)を溶解させたのち、必要に応じて金属塩を加えた。この場合には、溶媒の混合比を重量比でEC:DEC=30:70、電解質塩の含有量を溶媒に対して1mol/kgとした。また、金属塩としてジリチウムアセチリド(DLA)を用いると共に、電解液中における金属塩の濃度を表1に示したように設定した。

30

【0124】

二次電池を組み立てる場合には、正極集電体33Aの一端にAl製の正極リード51を溶接すると共に、負極集電体34Aの一端にNi製の負極リード52を溶接した。続いて、正極33と、セパレータ35と、負極34と、セパレータ35とをこの順に積層した。このセパレータ35としては、基材層(多孔質膜である微多孔性ポリエチレンフィルム:厚さ=7μm)の両面に高分子化合物層(PVDF:厚さ=2μm)が形成されたものを用いた。続いて、積層体を長手方向に巻回させて、巻回電極体30の前駆体である巻回体を形成したのち、その巻き終わり部分を保護テープ57(粘着テープ)で固定した。続いて、外装部材60の間に巻回体を挟み込んだのち、一辺を除く外周縁部同士を熱融着して、袋状の外装部材60の内部に巻回体を収納した。この外装部材60として、外側からナイロンフィルム(厚さ=30μm)、アルミニウム箔(厚さ=40μm)と無延伸ポリプロピレンフィルム(厚さ=30μm)とが積層されたアルミラミネートフィルムを用いた。続いて、外装部材60の開口部から電解液2gを注入してセパレータ55に含浸させて、巻回電極体50を作製した。最後に、真空雰囲気中で外装部材60の開口部を熱融着して封止した。これにより、二次電池が完成した。

40

【0125】

50

電池容量特性を調べる場合には、23℃の雰囲気中で二次電池を充放電させて初回の放電容量（mA h）を測定した。充放電時には、1 Cの電流で上限電圧4.2 Vに達するまで定電流定電圧充電したのち、1 Cの電流で終止電圧3.0 Vに達するまで定電流放電した。「1 C」とは、理論容量を1時間で放電しきる電流値である。

【0126】

サイクル特性を調べる場合には、上記した初回の充放電が完了した二次電池を1サイクル充放電させて放電容量（mA h）を測定したのち、サイクルの総数が300回になるまで充放電を繰り返して放電容量（mA h）を測定した。この結果から、容量維持率（%）＝（300サイクル目の放電容量／1サイクル目の放電容量×100）を算出した。充放電条件は、電池容量特性を調べた場合と同様である。

10

【0127】

膨れ特性を調べる場合には、23℃の雰囲気中で二次電池の厚さ（mm）を測定したのち、同雰囲気中で二次電池を充放電させてから再び厚さ（mm）を測定した。この結果から、初回の膨れ率（%）＝〔（充放電後の厚さ－充放電前の厚さ）／充放電前の厚さ〕×100を算出した。充放電時には、800 mAの電流で上限電圧4.2 Vに達するまで3時間充電したのち、800 mAの電流で終止電圧3.0 Vに達するまで放電した。

【0128】

抵抗特性を調べる場合には、上記したサイクル特性を調べる際に、1サイクル目の充電後に充電状態の二次電池の抵抗（1 kHz 交流インピーダンス：mΩ）を測定したのち、300サイクル目の充電後に再び抵抗（mΩ）を測定した。この結果から、抵抗変化量（mΩ）＝300サイクル充電後の抵抗－1サイクル目充電後の抵抗を算出した。

20

【0129】

【表1】

金属塩の含有場所:電解液

表 1	金属塩		放電 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)	膨れ率 (%)	抵抗 変化量 (mΩ)
	種類	含有量 (重量%)				
実験例 1-1	DLA	0.01	805	84	11.0	25
実験例 1-2		0.1	808	83	11.1	25
実験例 1-3		0.5	806	82	11.1	26
実験例 1-4		1	802	81	11.5	27
実験例 1-5		2	800	81	11.7	27
実験例 1-6	—	—	799	80	11.8	27

30

【0130】

電解液が金属塩（DLA）を含んでいると、その金属塩を含んでいない場合と比較して、抵抗変化量を同等以下としつつ、高い放電容量および容量維持率が得られると共に膨れ率が抑えられた。特に、電解液中における金属塩の含有量が0.01重量%～0.5重量%であると、より高い効果が得られた。

40

【0131】

（実験例 2-1～2-6）

溶媒として4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン（FEC）を加えたことを除き、実験例 1-1～1-6と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べたところ、表 2 に示した結果が得られた。この場合には、溶媒中における FEC の含有量を5重量%とし、ECの一部をFECに置き換えた。

【0132】

【表 2】

金属塩の含有場所:電解液

表 2	金属塩		溶媒		放電 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)	膨れ率 (%)	抵抗 変化量 (mΩ)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)				
実験例 2-1	DLA	0.01	FEC	5	819	84	5.0	14
実験例 2-2		0.1			824	84	5.1	15
実験例 2-3		0.5			828	84	5.4	17
実験例 2-4		1			813	83	5.7	19
実験例 2-5		2			808	83	5.7	20
実験例 2-6	—	—	FEC	5	798	82	5.8	25

10

【0133】

溶媒の組成を変更しても、表 1 とほぼ同様の結果が得られた。すなわち、電解液が金属塩（DLA）を含んでいると、その金属塩を含んでいない場合と比較して、放電容量および容量維持率が高くなると共に膨れ率が小さくなり、さらに抵抗変化量も減少した。特に、溶媒が FEC を含んでいると、放電容量および容量維持率がより高くなると共に、膨れ率がより小さくなった。

20

【0134】

(実験例 3-1～3-14, 4-1～4-14)

金属塩の種類を変更したことを除き、実験例 1-2, 1-3, 2-2, 2-3 と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べたところ、表 3 および表 4 に示した結果が得られた。金属塩としては、リチウムアセチリド（LA）、リチウムトリメチルシリルアセチリド（LSA）、エチルマグネシウムクロライド（EMC）、ビニルリチウム（VL）、ビニルマグネシウムクロライド（VMC）、フェニルリチウム（PL）またはシクロペンタジエニルリチウム（CPL）を用いた。

30

【0135】

【表 3】

金属塩の含有場所:電解液

表 3	金属塩		放電 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)	膨れ率 (%)	抵抗 変化量 (mΩ)
	種類	含有量 (重量%)				
実験例 3-1	LA	0.1	804	82	11.2	24
実験例 3-2		0.5	805	82	11.4	26
実験例 3-3	LSA	0.1	802	83	11.2	23
実験例 3-4		0.5	804	83	11.2	23
実験例 3-5	EMC	0.1	801	81	10.5	25
実験例 3-6		0.5	802	81	10.9	26
実験例 3-7	VL	0.1	810	82	10.7	25
実験例 3-8		0.5	811	82	9.4	25
実験例 3-9	VMC	0.1	803	83	10.5	25
実験例 3-10		0.5	803	83	10.1	226
実験例 3-11	PL	0.1	805	82	11.0	24
実験例 3-12		0.5	806	81	11.2	25
実験例 3-13	CPL	0.1	805	82	10.6	24
実験例 3-14		0.5	807	82	10.1	24

【 0 1 3 6 】

10

20

【表 4】

金属塩の含有場所:電解液

表 4	金属塩		溶媒		放電 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)	膨れ率 (%)	抵抗 変化量 (mΩ)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)				
実験例 4-1	LA	0.1	FEC	5	820	83	8.3	18
実験例 4-2		0.5			822	83	9.7	18
実験例 4-3	LSA	0.1			818	85	7.8	17
実験例 4-4		0.5			821	83	8.1	16
実験例 4-5	EMC	0.1			818	83	7.2	18
実験例 4-6		0.5			818	83	7.9	19
実験例 4-7	VL	0.1			824	83	7.5	18
実験例 4-8		0.5			830	82	6.9	21
実験例 4-9	VMC	0.1			820	83	8.0	18
実験例 4-10		0.5			821	84	7.7	20
実験例 4-11	PL	0.1			822	82	8.3	20
実験例 4-12		0.5			825	82	8.7	20
実験例 4-13	CPL	0.1			826	83	7.9	18
実験例 4-14		0.5			827	82	7.6	20

【0137】

金属塩の種類を変更しても、表 1 および表 2 とほぼ同様の結果が得られた。すなわち、電解液が金属塩（LA 等）を含んでいると、抵抗変化量の上昇を抑制しつつ、高い放電容量および同等以上の容量維持率が得られると共に、膨れ率はやや増加したが 1 桁台に抑えられた。

【0138】

（実験例 5-1～5-6）

溶媒として 4，5-ジフルオロ-1，3-ジオキソラン-2-オン（DFEC）または炭酸ビニレン（VC）を加えたことを除き、実験例 2-3，4-6，4-8 と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べたところ、表 5 に示した結果が得られた。

【0139】

10

20

30

【表 5】

金属塩の含有場所:電解液

表 5	金属塩		溶媒		放電 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)	膨れ率 (%)	抵抗 変化量 (mΩ)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)				
実験例 5-1	DLA	0.5	DFEC	5	813	82	7.0	17
実験例 5-2	EMC				812	82	6.8	20
実験例 5-3	VL				815	82	6.1	23
実験例 5-4	DLA	0.5	VC	5	825	84	7.8	15
実験例 5-5	EMC				825	82	7.4	18
実験例 5-6	VL				827	84	6.2	16

10

【0140】

溶媒の組成を変更しても、表 2 および表 3 と同様の結果が得られた。すなわち、電解液が金属塩（DLA 等）を含んでいると、抵抗変化量の上昇を抑制しつつ、高い放電容量および同等以上の容量維持率が得られると共に、膨れ率はごく僅かに増加する程度に抑えられた。特に、溶媒が DFEC または VC を含んでいると、放電容量がより高くなると共に、膨れ率がより小さくなった。

20

【0141】

(実験例 6-1～6-6, 7-1～7-6)

金属塩の含有場所を電解液から負極 34 に変更したことを除き、実験例 1-1～1-6, 2-1～2-6 と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べたところ、表 6 および表 7 に示した結果が得られた。この場合には、負極活物質層 34B を形成する際に、電解液に含有させた場合と同量の金属塩を負極合剤に含有させた。

【0142】

【表 6】

金属塩の含有場所:負極

30

表 6	金属塩		放電 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)	膨れ率 (%)	抵抗 変化量 (mΩ)
	種類	含有量 (重量%)				
実験例 6-1	DLA	0.01	802	82	11.3	25
実験例 6-2		0.1	804	82	11.3	26
実験例 6-3		0.5	806	82	11.3	26
実験例 6-4		1	805	81	11.5	27
実験例 6-5		2	803	81	11.6	27
実験例 6-6	—	—	799	80	11.8	27

40

【0143】

【表 7】

金属塩の含有場所:負極

表 7	金属塩		溶媒		放電 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)	膨れ率 (%)	抵抗 変化量 (mΩ)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)				
実験例 7-1	DLA	0.01	FEC	5	812	84	5.3	17
実験例 7-2		0.1			822	84	5.2	17
実験例 7-3		0.5			825	84	5.4	17
実験例 7-4		1			820	83	5.6	19
実験例 7-5		2			814	83	5.6	21
実験例 7-6	—	—	FEC	5	798	82	5.8	25

【0144】

負極 3 4 に金属塩を含有させても、表 1 および表 2 と同様の結果が得られた。すなわち、負極 3 4 が金属塩（DLA）を含んでいると、その金属塩を含んでいない場合と比較して、抵抗変化量の上昇を抑制しつつ、高い放電容量および容量維持率が得られると共に、膨れ率が抑えられた。特に、電解液中における金属塩の含有量が 0.01 重量%～0.5 重量%であると、より高い効果が得られた。

【0145】

表 1～表 7 の結果から、電解液が不飽和炭素結合を有する金属塩を含んでいると、電池特性が向上した。

【0146】

以上、実施形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本技術は、上記した態様に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、本技術の二次電池は、負極の容量がリチウムイオンの吸蔵放出による容量とリチウム金属の析出溶解に伴う容量とを含み、それらの容量の和により表される二次電池についても適用可能である。この場合には、負極材料の充電可能な容量が正極の放電容量よりも小さくなるように設定される。

【0147】

また、実施形態および実施例では、電池構造が円筒型またはラミネートフィルム型である場合、あるいは電池素子が巻回構造を有する場合を例に挙げて説明したが、これに限られない。本技術の二次電池は、コイン型、角型またはボタン型などの他の電池構造を有する場合、あるいは電池素子が積層構造などの他の構造を有する場合についても適用可能である。

【0148】

また、実施形態および実施例では、電極反応物質の元素としてリチウムを用いる場合について説明したが、必ずしもこれに限られない。電極反応物質の元素は、例えば、Na または K などの他の 1 族元素や、Mg または Ca などの 2 族元素や、Al などの他の軽金属でもよい。本技術の効果は、電極反応物質の元素の種類に依存せずに行われるはずであるため、その種類を変更しても同様の効果を得ることができる。

【0149】

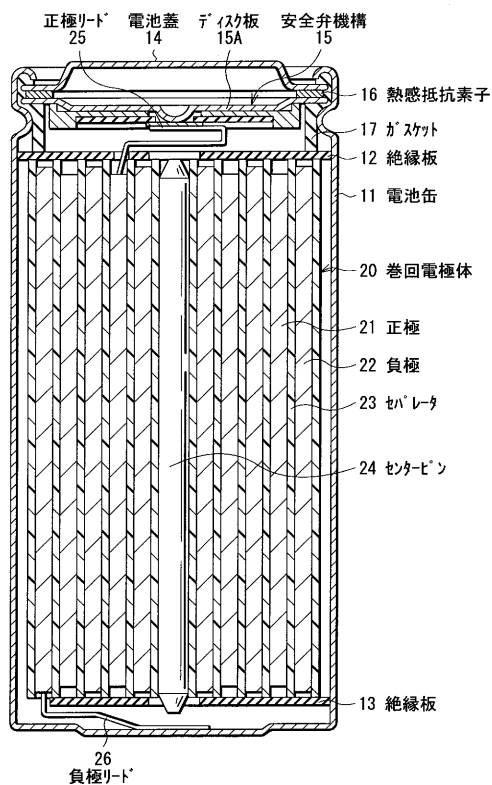
また、実施形態および実施例では、電解液中における金属塩の含有量について、実施例の結果から導き出された適正範囲を説明している。しかしながら、その説明は、含有量が上記した範囲外となる可能性を完全に否定するものではない。すなわち、上記した適正範囲は、あくまで本発明の効果を得る上で特に好ましい範囲であるため、本発明の効果が得られるのであれば、上記した範囲から含有量が多少外れてもよい。

【符号の説明】

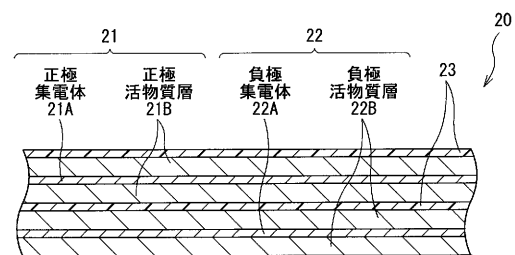
【0150】

11…電池缶、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、22C…被覆層、23、35…セパレータ、23A…基材層、23B…高分子化合物層、36…電解質層、40…外装部材。

【図1】



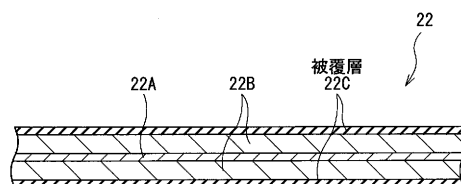
【図2】



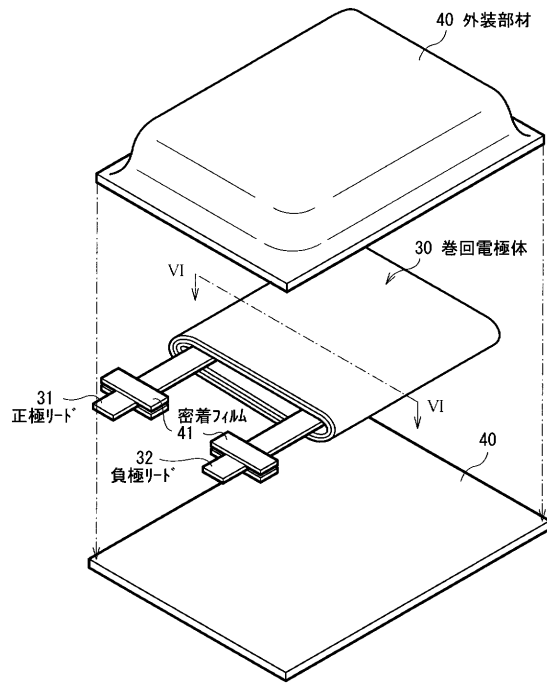
【図3】



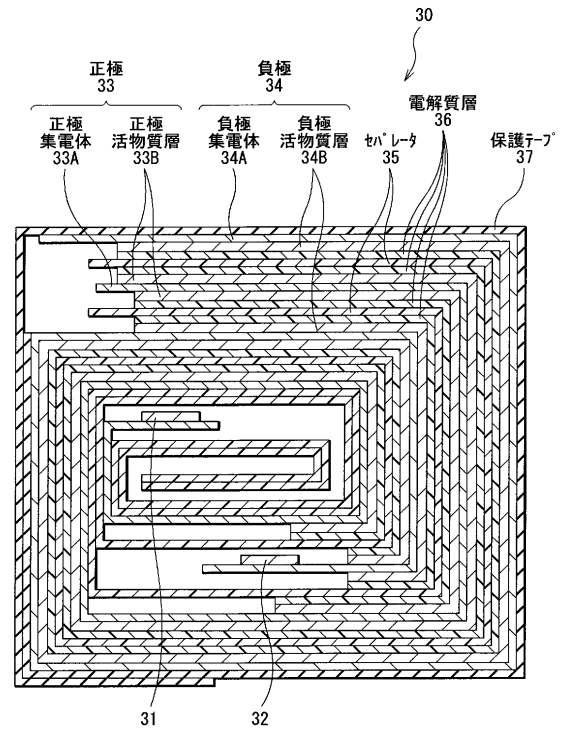
【図4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 中井 秀樹
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 西 寿朗
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

F ターム(参考) 5H021 CC04 EE02 EE03 EE10

5H029 AJ03 AJ05 AJ12 AK01 AK02 AK03 AK05 AK16 AL02 AL06

AL07 AL11 AL12 AL16 AM02 AM03 AM05 AM07 BJ02 DJ04

DJ08 EJ03 HJ01 HJ02

5H050 AA07 AA08 AA15 BA15 BA16 BA17 CA01 CA02 CA05 CA08

CA09 CA11 CA20 CA21 CA22 CA25 CA26 CB02 CB07 CB08

CB11 CB12 CB20 CB21 CB22 CB23 CB25 DA02 DA03 DA09

DA19 EA11 EA15 HA01 HA02