

(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2013-131395
(P2013-131395A)

(43) 公開日 平成25年7月4日(2013.7.4)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 5	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 58 頁)

(21) 出願番号	特願2011-280186 (P2011-280186)	(71) 出願人	000002185
(22) 出願日	平成23年12月21日 (2011.12.21)		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	110001357
			特許業務法人つばき国際特許事務所
		(72) 発明者	井原 将之
			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	窪田 忠彦
			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
		Fターム(参考)	5H029 AJ04 AJ05 AK03 AL11 AM03 BJ02 BJ04 EJ07 HJ01
			最終頁に続く

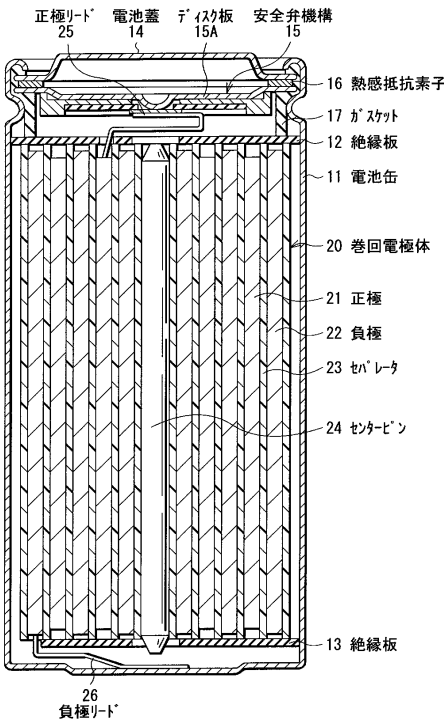
(54) 【発明の名称】 二次電池、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】優れた電池特性を得ることが可能な二次電池を提供する。

【解決手段】二次電池は、正極および負極と共に電解液を備える。負極は、SiおよびSnのうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料を含有し、電解液は、不飽和環状炭酸エステルを含有する。不飽和環状炭酸エステルは2価の基Xを有する。Xはm個の $>C(R1)R2$ とn個の $>C(R3)R4$ とが任意の順に結合された2価の基である。R1~R4は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R1~R4のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。mおよびnはm≧1およびn≧0を満たす。

【選択図】図1



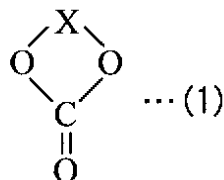
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極および負極と共に電解液を備え、
前記負極は、Si および Sn のうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料を含有し、

前記電解液は、下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含有する、
二次電池。

【化 1】



10

(X は m 個の $>C=C R_1-R_2$ と n 個の $>C R_3 R_4$ とが任意の順に結合された 2 価の基である。R₁ ~ R₄ は水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R₁ ~ R₄ のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。m および n は m = 1 および n = 0 を満たす。)

【請求項 2】

20

前記ハロゲン基はフッ素基、塩素基、臭素基またはヨウ素基であり、

前記 1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は炭素数 = 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 = 6 ~ 18 のアリール基、炭素数 = 3 ~ 18 のシクロアルキル基、炭素数 = 1 ~ 12 のアルコキシ基、それらのうちの 2 つ以上が結合された基、またそれら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基である、

請求項 1 記載の二次電池。

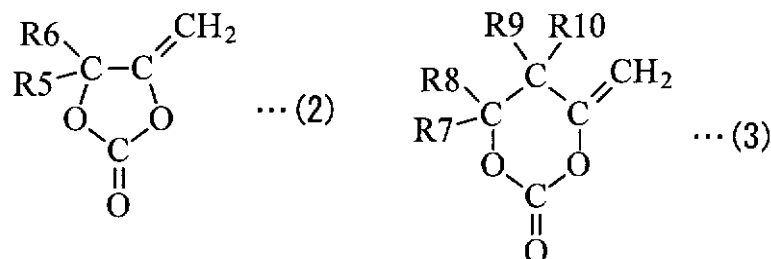
【請求項 3】

30

前記不飽和環状炭酸エステルは下記の式(2)または式(3)で表される、

請求項 1 記載の二次電池。

【化 2】



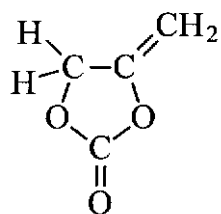
40

(R₅ ~ R₁₀ は水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R₅ および R₆ は互いに結合されていてもよいし、R₇ ~ R₁₀ のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。)

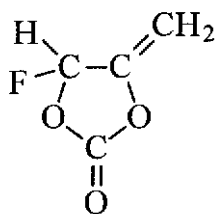
【請求項 4】

前記不飽和環状炭酸エステルは下記の式(1-1) ~ 式(1-56)で表される、
請求項 1 記載の二次電池。

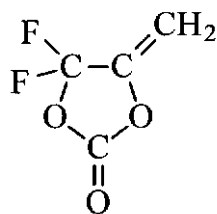
【化 3】



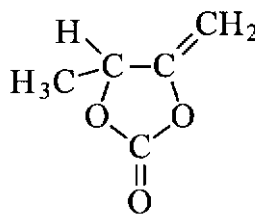
(1-1)



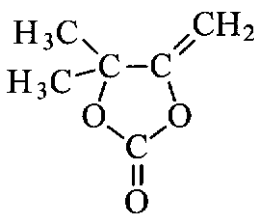
(1-2)



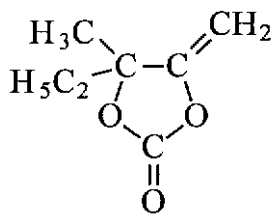
(1-3)



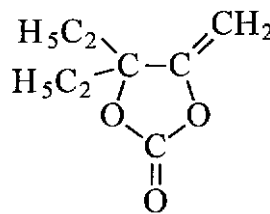
(1-4)



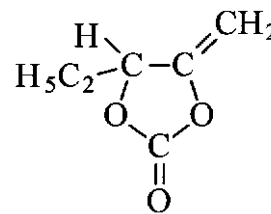
(1-5)



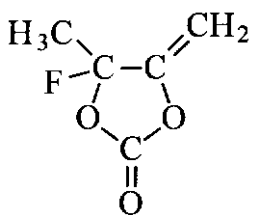
(1-6)



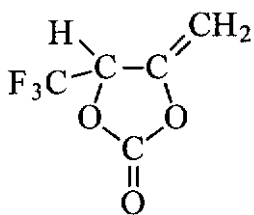
(1-7)



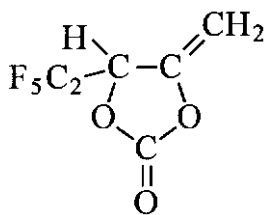
(1-8)



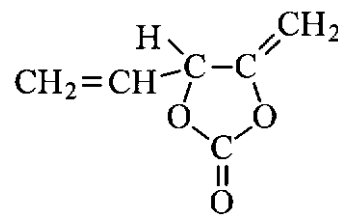
(1-9)



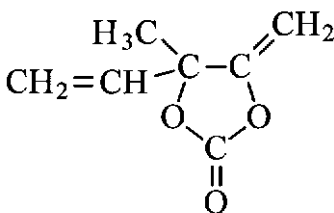
(1-10)



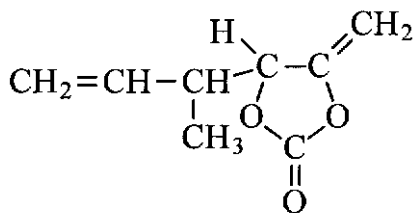
(1-11)



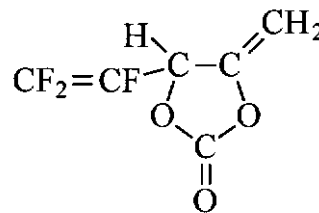
(1-12)



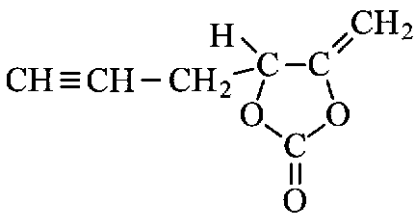
(1-13)



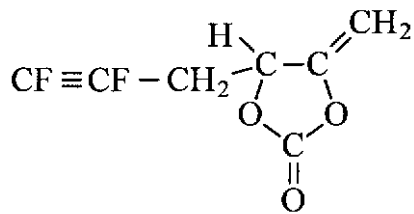
(1-14)



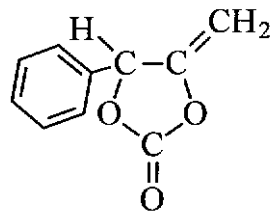
(1-15)



(1-16)



(1-17)



(1-18)

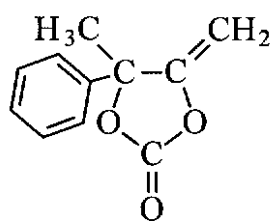
10

20

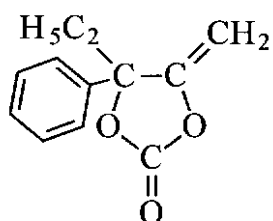
30

40

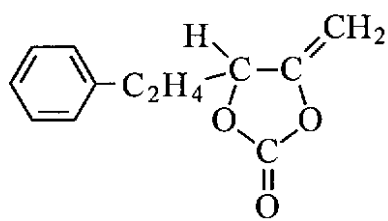
【化 4】



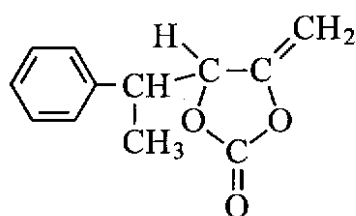
(1-19)



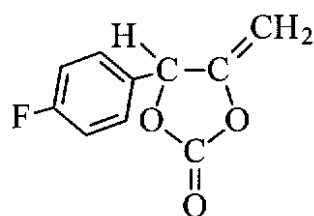
(1-20)



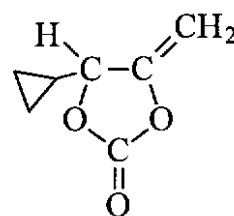
(1-21)



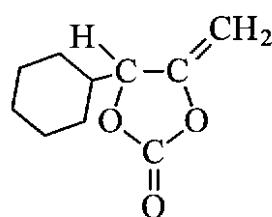
(1-22)



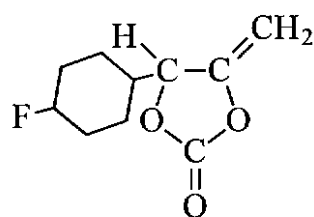
(1-23)



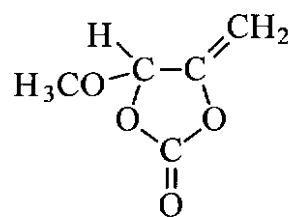
(1-24)



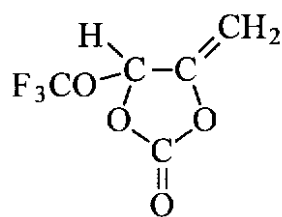
(1-25)



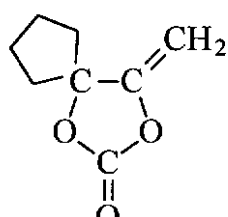
(1-26)



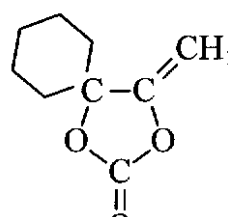
(1-27)



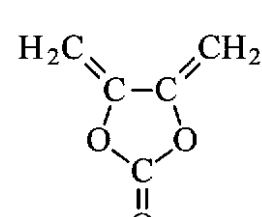
(1-28)



(1-29)



(1-30)



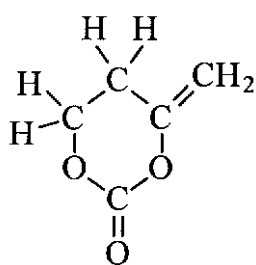
(1-31)

10

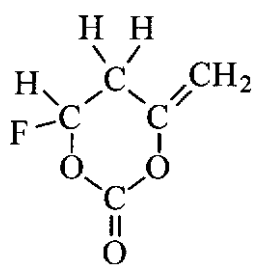
20

30

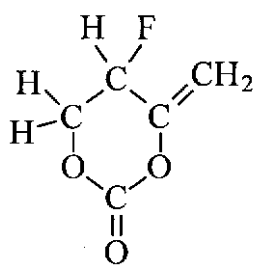
【化 5】



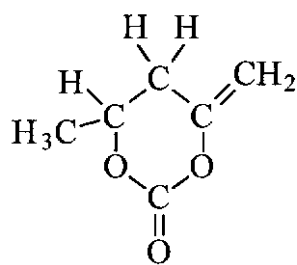
(1-32)



(1-33)

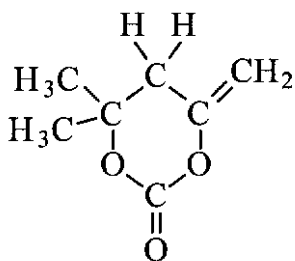


(1-34)

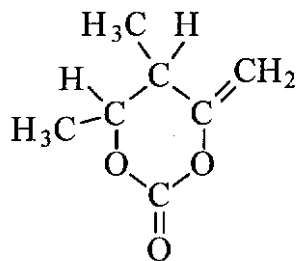


(1-35)

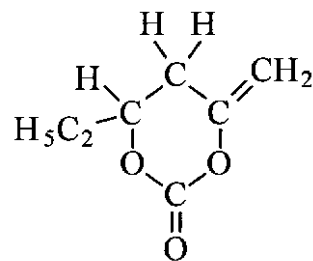
10



(1-36)

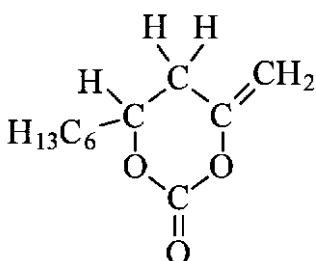


(1-37)

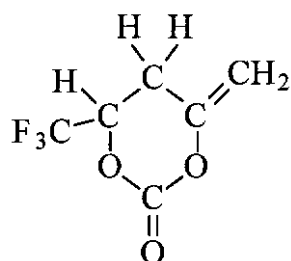


(1-38)

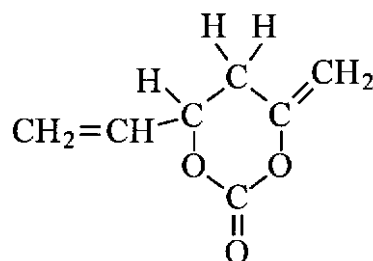
20



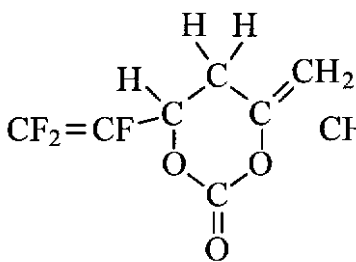
(1-39)



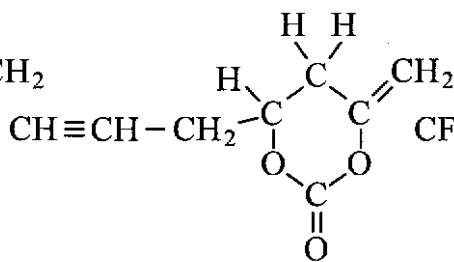
(1-40)



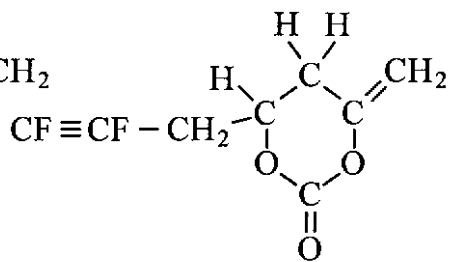
(1-41)



(1-42)



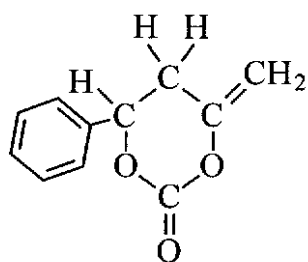
(1-43)



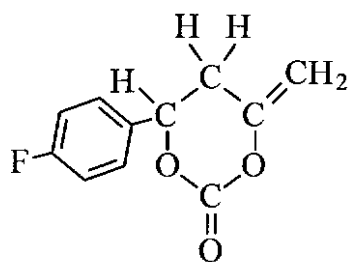
(1-44)

30

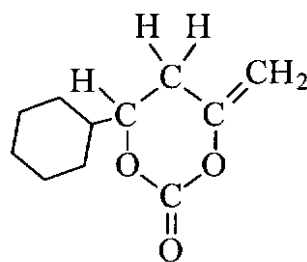
【化 6】



(1-45)

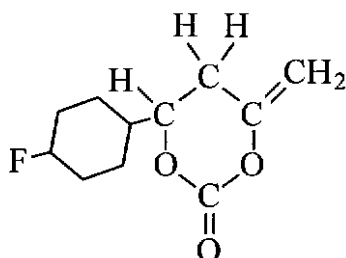


(1-46)

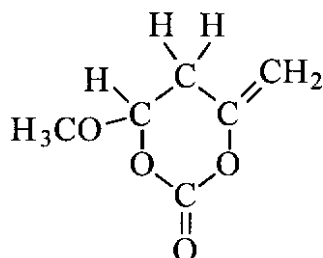


(1-47)

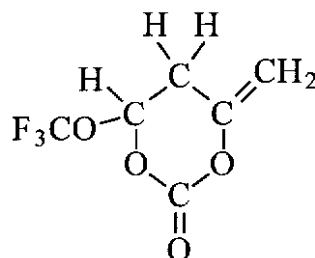
10



(1-48)

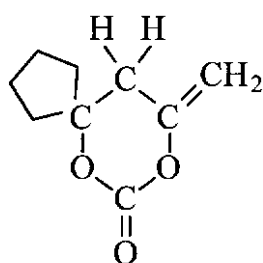


(1-49)

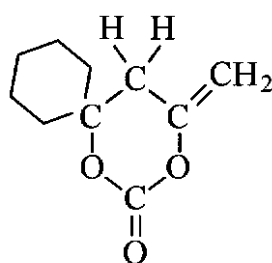


(1-50)

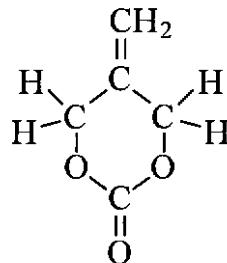
20



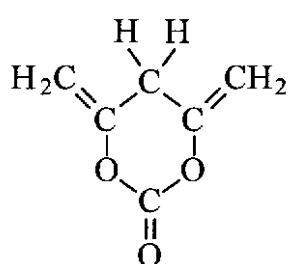
(1-51)



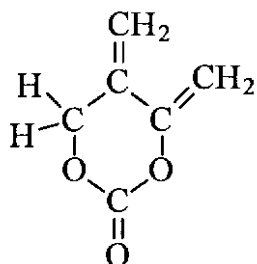
(1-52)



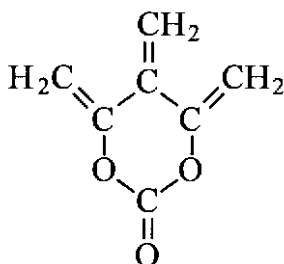
(1-53)



(1-54)



(1-55)



(1-56)

30

【請求項 5】

前記電解液中における前記不飽和環状炭酸エステルの含有量は 0.01 重量% ~ 10 重量%である、

40

請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 6】

前記 Si および Sn のうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料は、Si の単体、合金および化合物、ならびに Sn の単体、合金および化合物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 7】

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。

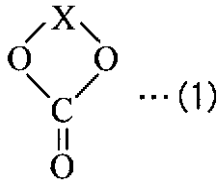
【請求項 8】

50

二次電池と、
 その二次電池の使用状態を制御する制御部と、
 その制御部の指示に応じて前記二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部と
 を備え、
 前記二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、
 前記負極は、SiおよびSnのうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料を含有
 し、
 前記電解液は、下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含有する、
 電池パック。

【化7】

10



(Xはm個の $>C=CR_1-R_2$ とn個の $>CR_3R_4$ とが任意の順に結合された2価の
 基である。R₁～R₄は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化
 水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、
 R₁～R₄のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。mおよびnはm＝1
 およびn＝0を満たす。)

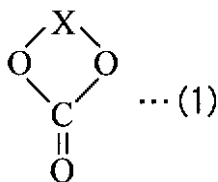
20

【請求項9】

二次電池と、
 その二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、
 その駆動力に応じて駆動する駆動部と、
 前記二次電池の使用状態を制御する制御部と
 を備え、
 前記二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、
 前記負極は、SiおよびSnのうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料を含有
 し、
 前記電解液は、下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含有する、
 電動車両。

30

【化8】



(Xはm個の $>C=CR_1-R_2$ とn個の $>CR_3R_4$ とが任意の順に結合された2価の
 基である。R₁～R₄は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化
 水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、
 R₁～R₄のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。mおよびnはm＝1
 およびn＝0を満たす。)

40

【請求項10】

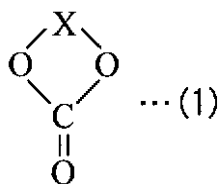
二次電池と、
 その二次電池から電力を供給される1または2以上の電気機器と、
 前記二次電池からの前記電気機器に対する電力供給を制御する制御部と
 を備え、
 前記二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、

50

前記負極は、S i および S n のうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料を含有し、

前記電解液は、下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含有する、電力貯蔵システム。

【化9】



10

(Xはm個の $>C=C R_1-R_2$ とn個の $>C R_3 R_4$ とが任意の順に結合された2価の基である。R₁～R₄は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R₁～R₄のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。mおよびnはm-1およびn-0を満たす。)

【請求項11】

二次電池と、

その二次電池から電力を供給される可動部と

を備え、

20

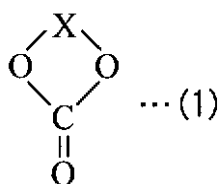
前記二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は、S i および S n のうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料を含有し、

前記電解液は、下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含有する、

電動工具。

【化10】



30

(Xはm個の $>C=C R_1-R_2$ とn個の $>C R_3 R_4$ とが任意の順に結合された2価の基である。R₁～R₄は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R₁～R₄のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。mおよびnはm-1およびn-0を満たす。)

【請求項12】

二次電池を電力供給源として備え、

前記二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、

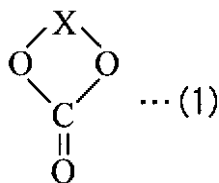
40

前記負極は、S i および S n のうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料を含有し、

前記電解液は、下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含有する、

電子機器。

【化 1 1】



(X は m 個の $>C=C R_1-R_2$ と n 個の $>C R_3 R_4$ とが任意の順に結合された 2 価の基である。 $R_1 \sim R_4$ は水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、 $R_1 \sim R_4$ のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。 m および n は $m \geq 1$ および $n \geq 0$ を満たす。)

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、Si などを構成元素として含む材料を用いた二次電池、ならびにその二次電池を用いた電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器に関する。

【背景技術】

【0002】

20

近年、携帯電話機または携帯情報端末機器 (P D A) などの多様な電子機器が広く普及しており、その電気機器のさらなる小型化、軽量化および長寿命化が要望されている。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、電子機器などに着脱可能に搭載される電池パック、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、または電動ドリルなどの電動工具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して電池容量を得るものが提案されており、中でも、電極反応物質の吸蔵放出を利用する二次電池が有望視されている。鉛電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。

30

【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、その電解液は、溶媒および電解質塩を含んでいる。充放電反応の媒介として機能する電解液は、二次電池の性能に大きな影響を及ぼすことから、その電解液の組成については、さまざまな検討がなされている。具体的には、高電圧充電時の電池劣化または電池内部の圧力上昇による爆発危険性などを抑制するために、電解液の添加剤として、1 または 2 以上の炭素間不飽和結合を有する環状炭酸エステルを用いている (例えば、特許文献 1 ~ 6 参照。) 。この種の環状炭酸エステルは、電解液を用いる電池系 (液体電池) に限らず、電解液を用いない電池系 (固体電池) にも用いられている (例えば、特許文献 7 参照。) 。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2006 - 114388 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 135351 号公報

【特許文献 3】特開平 11 - 191319 号公報

【特許文献 4】特表 2004 - 523073 号公報

【特許文献 5】特開 2000 - 058122 号公報

【特許文献 6】特開 2008 - 010414 号公報

【特許文献 7】特開 2003 - 017121 号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年、二次電池が適用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、電池特性についてさらなる改善が求められている。

【0007】

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、優れた電池特性を得ることが可能な二次電池、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

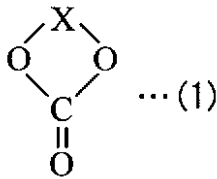
10

【0008】

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、負極がSiおよびSnのうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料を含有し、電解液が下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含有するものである。また、本技術の電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具または電子機器は、二次電池を備え、その二次電池が上記した本技術の二次電池と同様の構成を有するものである。

【0009】

【化1】



20

(Xはm個の $>C=CR_1-R_2$ とn個の $>CR_3R_4$ とが任意の順に結合された2価の基である。R1～R4は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R1～R4のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。mおよびnはm-1およびn-0を満たす。)

【発明の効果】

30

【0010】

本技術の二次電池によれば、負極がSiおよびSnのうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料を含有していると共に、電解液が不飽和環状炭酸エステルを含有しているので、優れた電池特性を得ることができる。また、本技術の二次電池を備えた電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器でも同様の効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【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。

40

【図3】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4】図3に示した巻回電極体のIV-IV線に沿った断面図である。

【図5】二次電池の適用例(電池パック)の構成を表すブロック図である。

【図6】二次電池の適用例(電動車両)の構成を表すブロック図である。

【図7】二次電池の適用例(電力貯蔵システム)の構成を表すブロック図である。

【図8】二次電池の適用例(電動工具)の構成を表すブロック図である。

【図9】XPSによるSnCOCの分析結果である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

50

以下、本技術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．リチウムイオン二次電池（円筒型）

1 - 2．リチウムイオン二次電池（ラミネートフィルム型）

2．二次電池の用途

2 - 1．電池パック

2 - 2．電動車両

2 - 3．電力貯蔵システム

2 - 4．電動工具

10

【0013】

< 1．二次電池 >

まず、本技術の一実施形態の二次電池について説明する。

【0014】

< 1 - 1．リチウムイオン二次電池（円筒型） >

図1および図2は、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。

【0015】

[二次電池の全体構成]

20

ここで説明する二次電池は、電極反応物質であるLi（リチウムイオン）の吸蔵放出により負極22の容量が得られるリチウムイオン二次電池である。

【0016】

この二次電池は、いわゆる円筒型であり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、巻回電極体20および一对の絶縁板12, 13が収納されている。巻回電極体20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たものである。

【0017】

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おり、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。電池缶11の表面には、Niなどの金属材料が鍍金されていてもよい。一对の絶縁板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。

30

【0018】

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（PTC素子）16がガスケット17を介してかしめられており、その電池缶11は密閉されている。この電池蓋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り、温度の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。

40

【0019】

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が接続されていると共に、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、安全弁機構15に取り付けられておりと共に、電池蓋14と電氣的に接続されている。負極リード26は、電池缶11に取り付けられておりと共に、その電池缶11と電氣的に接続されている。

50

【 0 0 2 0 】

〔 正 極 〕

正極 2 1 は、例えば、正極集電体 2 1 A の片面または両面に正極活物質層 2 1 B を有している。正極集電体 2 1 A は、例えば、A l、N i 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。

【 0 0 2 1 】

正極活物質層 2 1 B は、正極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出可能であ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。

【 0 0 2 2 】

正極材料は、リチウム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。このリチウム含有化合物は、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物またはリチウム遷移金属リン酸化合物などである。リチウム遷移金属複合酸化物は、L i と 1 または 2 以上の遷移金属元素とを構成元素として含む酸化物であり、リチウム遷移金属リン酸化合物は、L i と 1 または 2 以上の遷移金属元素とを構成元素として含む化合物である。中でも、遷移金属元素は、C o、N i、M n または F e などのいずれか 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、 $L i_x M 1 O_2$ または $L i_y M 2 P O_4$ で表される。式中、M 1 および M 2 は、1 種類以上の遷移金属元素である。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。

【 0 0 2 3 】

リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、 $L i C o O_2$ 、 $L i N i O_2$ 、または下記の式 (2 0) で表されるリチウムニッケル系複合酸化物などである。リチウム遷移金属リン酸化合物は、例えば、 $L i F e P O_4$ または $L i F e_{1-u} M n_u P O_4$ ($u < 1$) 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。ただし、上記以外のリチウム遷移金属複合酸化物またはリチウム遷移金属リン酸化合物でもよい。

【 0 0 2 4 】

$L i N i_{1-z} M_z O_2 \quad \dots (2 0)$
(M は C o、M n、F e、A l、V、S n、M g、T i、S r、C a、Z r、M o、T c、R u、T a、W、R e、Y b、C u、Z n、B a、B、C r、S i、G a、P、S b および N b のうちの少なくとも 1 種であり、z は $0.005 < z < 0.5$ を満たす。)

【 0 0 2 5 】

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ンなどである。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。ただし、正極材料は、リチウムイオンを吸蔵放出可能であれば、上記した一連の材料以外の材料でもよい。

【 0 0 2 6 】

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 種類以上である。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。

【 0 0 2 7 】

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 種類以上である。この炭素材料は、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。なお、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。

【 0 0 2 8 】

〔負極〕

負極 22 は、例えば、負極集電体 22 A の片面または両面に負極活物質層 22 B を有している。

【0029】

負極集電体 22 A 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 22 A 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 22 A に対する負極活物質層 22 B 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 22 B と対向する領域で負極集電体 22 A の表面が粗面化されていればよい。粗面化の方法は、例えば、電解処理により微粒子を形成する方法などである。この電解処理とは、電解槽中で電解法により負極集電体 22 A 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、一般的に、電解銅箔と呼ばれている。

10

【0030】

負極活物質層 22 B は、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出可能であ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、正極結着剤および正極導電剤と同様である。充放電時の意図しないリチウム金属の析出を防止するために、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いことが好ましい。

20

【0031】

負極材料は、Li と合金を形成可能である金属元素または半金属元素のいずれか 1 種類または 2 種類以上を構成元素として含む材料（金属系材料）であり、より具体的には、Si および Sn のうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料である。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。

【0032】

この金属系材料は、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。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。なお、合金は、非金属元素を構成元素として含んでいてもよい。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。また、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。

30

【0033】

Si の合金は、例えば、Si 以外の構成元素として Sn、Ni、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、In、Ag、Ti、Ge、Bi、Sb または Cr などのいずれか 1 種類または 2 種類以上の元素を含む材料である。Si の化合物は、例えば、Si 以外の構成元素として C または O などのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含む材料である。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。

40

【0034】

Si の合金または化合物は、例えば、 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 、 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 などである。なお、 SiO_v における v は、 $0.2 < v < 1.4$ でもよい。

【0035】

Sn の合金は、例えば、Sn 以外の構成元素として Si、Ni、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、In、Ag、Ti、Ge、Bi、Sb または Cr などの元素のいずれか 1 種類または 2 種類以上を含む材料である。Sn の化合物は、例えば、C または O などのいずれ

50

か 1 種類または 2 種類以上の構成元素として含む材料である。なお、S n の化合物は、例えば、S n 以外の構成元素として、S n 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。S n の合金または化合物は、例えば、 $S n O_w$ ($0 < w \leq 2$)、 $S n S i O_3$ 、 $L i S n O$ または $M g_2 S n$ などである。

【0036】

中でも、S n を含む材料は、例えば、S n 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であることが好ましい。第 2 構成元素は、例えば、C o、F e、M g、T i、V、C r、M n、N i、C u、Z n、G a、Z r、N b、M o、A g、I n、C e、H f、T a、W、B i または S i などのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。第 3 構成元素は、例えば、B、C、A l および P などのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。第 2 および第 3 構成元素を含むことで、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。

10

【0037】

中でも、S n、C o および C を構成元素として含む材料 (S n C o C 含有材料) が好ましい。S n C o C 含有材料の組成としては、例えば、C の含有量が 9 . 9 質量% ~ 29 . 7 質量% であり、S n および C o の含有量の割合 ($C o / (S n + C o)$) 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。

【0038】

この S n C o C 含有材料は、S n、C o 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、L i 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 C u K α 線を用いると共に挿引速度を $1^\circ / \text{min}$ とした場合、回折角 2θ で 1° 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、S n C o C 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。

20

【0039】

X 線回折により得られた回折ピークが L i と反応可能な反応相に対応するものであるかは、L i 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、L i 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、L i と反応可能な反応相に対応するものである。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 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の間に見られる。このような反応相は、例えば、上記した各構成元素を有しており、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ものと考えられる。

30

【0040】

S n C o C 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。S n 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 (X P S) で確認できる。市販の装置では、例えば、軟 X 線として A l - K α 線または M g - 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 1 s 軌道 (C 1 s) の合成波のピークは 284 . 5 e V よりも低い領域に現れる。なお、A u 原子の 4 f 軌道 (A u 4 f) のピークが 84 . 0 e V 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 C 1 s のピークを 284 . 8 e V とし、それをエネルギー基準とする。X P S 測定では、C 1 s のピークの波形が表面汚染炭素のピークと S n C o C 含有材料中の炭素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を用いて解析して、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 e V) とする。

40

【0041】

なお、S n C o C 含有材料は、構成元素が S n、C o および C だけからなる材料 (S n

50

C o C)に限られない。すなわち、S n C o C 含有材料は、例えば、必要に応じて、さらにS i、F e、N i、C r、I n、N b、G e、T i、M o、A l、P、G aまたはB iなどのいずれか1種類または2種類以上を構成元素として含んでいてもよい。

【0042】

このS n C o C 含有材料の他、S n、C o、F eおよびCを構成元素として含む材料(S n C o F e C 含有材料)も好ましい。このS n C o F e C 含有材料の組成は、任意に設定可能である。例えば、F e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%、F eの含有量は0.3質量%~5.9質量%、S nおよびC oの含有量の割合($C o / (S n + C o)$)は30質量%~70質量%である。また、例えば、F e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%、S n、C oおよびF eの含有量の割合($(C o + F e) / (S n + C o + F e)$)は26.4質量%~48.5質量%、C oおよびF eの含有量の割合($C o / (C o + F e)$)は9.9質量%~79.5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。このS n C o F e C 含有材料の物性(半値幅など)は、上記したS n C o C 含有材料と同様である。

10

【0043】

なお、負極活物質層22Bは、負極活物質として上記した負極材料(金属系材料)を含んでいれば、さらにリチウムイオンを吸蔵放出可能である他の負極材料のいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

【0044】

20

他の負極材料は、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、フェノール樹脂また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。

30

【0045】

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。ただし、他の負極材料は、上記以外の他の材料でもよい。

【0046】

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、粒子(粉末)状の負極活物質を負極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、熔融状態または半熔融状態の負極活物質を噴き付ける方法である。焼成法とは、例えば、塗布法により塗布したのち、負極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。焼成法としては、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。

40

【0047】

この二次電池では、上記したように、充電途中で負極22にリチウム金属が意図せずに

50

析出することを防止するために、リチウムイオンを吸蔵放出可能である負極材料の電気化学当量が正極の電気化学当量よりも大きくなっている。また、完全充電時の開回路電圧（すなわち電池電圧）が 4.25 V 以上であると、4.20 V である場合と比較して、同じ正極活物質でも単位質量当たりのリチウムイオンの放出量が多くなるため、それに応じて正極活物質と負極活物質との量が調整されている。これにより、高いエネルギー密度が得られるようになっている。

【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積層膜でもよい。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。

10

【0049】

特に、セパレータ 23 は、例えば、上記した多孔質膜（基材層）と、その基材層の片面または両面に設けられた高分子化合物層とを含んでいてもよい。正極 21 および負極 22 に対するセパレータ 23 の密着性が向上するため、巻回体である巻回電極体 20 の歪みが抑制されるからである。これにより、電解液の分解反応が抑制されると共に、基材層に含浸された電解液の漏液も抑制されるため、充放電を繰り返しても抵抗が上昇しにくくなると共に電池膨れが抑制される。

20

【0050】

高分子化合物層は、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、その溶液を基材層の表面に塗布してから乾燥させることで形成される。なお、基材層を溶液中に浸漬させてから乾燥させてもよい。

【0051】

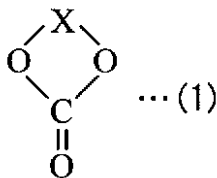
[電解液]

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、下記の式（1）で表される不飽和環状炭酸エステル of のいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。ただし、電解液は、溶媒および電解質塩などの他の材料を含んでいてもよい。

30

【0052】

【化 2】



（X は m 個の $>C=C R_1-R_2$ と n 個の $>C R_3 R_4$ とが任意の順に結合された 2 価の基である。R1 ~ R4 は水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R1 ~ R4 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。m および n は m + n = 1 および n > 0 を満たす。）

40

【0053】

不飽和環状炭酸エステルとは、1 または 2 以上の炭素間二重結合（ $>C=C<$ ）を有する環状炭酸エステルである。電解液が不飽和環状炭酸エステルを含んでいるのは、負極 22 が負極活物質として金属系材料を含んでいても、電解液の化学的安定性が飛躍的に向上するからである。これにより、電解液の分解反応が著しく抑制されるため、サイクル特性および保存特性などの電池特性が向上する。

50

【 0 0 5 4 】

詳細には、負極活物質が低反応性の非金属系材料（例えば炭素材料）である場合には、充放電時において炭素材料の反応性に起因する電解液の分解反応がほとんど問題にならない。このため、電池特性は、電解液中における不飽和環状炭酸エステルの有無に応じてほとんど影響を受けない。

【 0 0 5 5 】

これに対して、負極活物質が高反応性の金属系材料である場合には、高いエネルギー密度が得られる反面、充放電時において金属系材料の反応性に起因する電解液の分解反応が顕著になる。このため、電池特性は、電解液中における不飽和環状炭酸エステルの有無に応じて大きく変化する。すなわち、金属系材料を用いた場合には、電解液が不飽和環状炭酸エステルを含んでいないと、負極活物質の反応性に起因する電解液の分解反応が進行しやすいため、電池特性も低下しやすくなる。この傾向は、特に、高温環境などの厳しい条件下で顕著になる。しかしながら、電解液が不飽和環状炭酸エステルを含んでいると、充放電時において不飽和環状炭酸エステルに起因する強固な被膜が負極 2 2 の表面に形成されるため、その負極 2 2 が電解液から保護される。これにより、負極活物質の反応性に起因する電解液の分解反応が進行しにくくなるため、電池特性が維持されやすくなる。

【 0 0 5 6 】

式 (1) 中の X は、m 個の $>C = CR_1 - R_2$ と n 個の $>CR_3R_4$ とが全体として 2 価となる（両末端に 1 つずつ結合手を有する）ように結合された基である。隣り合う（互いに結合される）基は、 $>C = CR_1 - R_2$ 同士のように同じ種類の基でもよいし、 $>C = CR_1 - R_2$ および $>CR_3R_4$ のように異なる種類の基でもよい。すなわち、2 価の基を形成するために用いられる $>C = CR_1 - R_2$ の数 (m) および $>CR_3R_4$ の数 (n) は任意であり、それらの結合順も任意である。

【 0 0 5 7 】

$>C = CR_1 - R_2$ は、上記した炭素間二重結合を有する 2 価の不飽和基であるのに対して、 $>CR_3R_4$ は、炭素間二重結合を有しない 2 価の飽和基である。ここで、n = 0 であるため、飽和基である $>CR_3R_4$ は X 中に含まれていてもいなくてもよいが、m = 1 であるため、不飽和基である $>C = CR_1 - R_2$ は X 中に必ず 1 つ以上含まれていなければならない。このため、X は、 $>C = CR_1 - R_2$ だけにより構成されていてもよいし、 $>C = CR_1 - R_2$ および $>CR_3R_4$ の双方により構成されていてもよい。不飽和環状炭酸エステルは、その化学的構造中に少なくとも 1 つの不飽和基を有していなければならないからである。

【 0 0 5 8 】

m および n の値は、m = 1 および n = 0 という条件を満たしていれば特に限定されない。中でも、 $>C = CR_1 - R_2$ が $>C = CH_2$ であると共に $>CR_3R_4$ が $>CH_2$ である場合には、(m + n) = 5 という条件を満たしていることが好ましい。X の炭素数が多くなりすぎないため、不飽和環状炭酸エステルの溶解性および相溶性が確保されるからである。

【 0 0 5 9 】

なお、 $>C = CR_1 - R_2$ および $>CR_3R_4$ における R 1 ~ R 4 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されており、その結合された基同士により環が形成されていてもよい。一例を挙げると、R 1 と R 2 とが結合されていてもよいし、R 3 と R 4 とが結合されていてもよいし、R 2 と R 3 または R 4 とが結合されていてもよい。

【 0 0 6 0 】

R 1 ~ R 4 に関する詳細は、以下の通りである。ただし、R 1 ~ R 4 は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよいし、R 1 ~ R 4 のうちの任意の 2 つまたは 3 つが同じ種類の基でもよい。

【 0 0 6 1 】

R 1 ~ R 4 の種類は、水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であれば

、特に限定されない。X が少なくとも 1 つの炭素間二重結合 ($>C=C R_1-R_2$) を有していることで、 $R_1 \sim R_4$ の種類に依存せずに上記した利点が得られるからである。

【0062】

ハロゲン基は、例えば、フッ素基 ($-F$)、塩素基 ($-Cl$)、臭素基 ($-Br$) またはヨウ素基 ($-I$) などのいずれか 1 種類または 2 種類以上であり、中でも、フッ素基が好ましい。不飽和環状炭酸エステルに起因する被膜が形成されやすいからである。

【0063】

「炭化水素基」とは、C および H により構成される基の総称であり、直鎖状でもよいし、1 または 2 以上の側鎖を有する分岐状でもよい。1 価の炭化水素基は、例えば、炭素数 = 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 = 6 ~ 18 のアリール基、または炭素数 = 3 ~ 18 のシクロアルキル基などである。不飽和環状炭酸エステルの溶解性および相溶性などを確保しつつ、上記した利点が得られるからである。

10

【0064】

より具体的には、アルキル基は、例えば、メチル基 ($-CH_3$)、エチル基 ($-C_2H_5$) またはプロピル基 ($-C_3H_7$) などである。アルケニル基は、例えば、ビニル基 ($-CH=CH_2$) またはアリル基 ($-CH_2-CH=CH_2$) などである。アルキニル基は、例えば、エチニル基 ($-C \equiv CH$) などである。アリール基は、例えば、フェニル基またはナフチル基などである。シクロアルキル基は、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基またはシクロオクチル基などである。

20

【0065】

「酸素含有炭化水素基」とは、C および H と共に O により構成される基であり、1 価の酸素含有炭化水素基は、例えば、炭素数 = 1 ~ 12 のアルコキシ基などである。不飽和環状炭酸エステルの溶解性および相溶性などを確保しつつ、上記した利点が得られるからである。より具体的には、アルコキシ基は、例えば、メトキシ基 ($-OCH_3$) またはエトキシ基 ($-OC_2H_5$) などである。

【0066】

「2 つ以上が結合された基」とは、例えば、上記したアルキル基などのうちの 2 種類以上が全体として 1 価となるように結合された基であり、例えば、アルキル基とアリール基とが結合された基、またはアルキル基とシクロアルキル基とが結合された基などである。より具体的には、アルキル基とアリール基とが結合された基は、例えば、ベンジル基などである。

30

【0067】

「ハロゲン化炭化水素基」とは、上記した炭化水素基のうちの少なくとも一部の水素基 ($-H$) がハロゲン基により置換 (ハロゲン化) されたものであり、そのハロゲン基の種類は、上記した通りである。同様に、「ハロゲン化酸素含有炭化水素基」とは、上記した酸素含有炭化水素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、そのハロゲン基の種類は、上記した通りである。

40

【0068】

1 価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、上記したアルキル基などがハロゲン化されたものであり、すなわちアルキル基など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る。より具体的には、アルキル基などがハロゲン化された基は、例えば、トリフルオロメチル基 ($-CF_3$) またはペンタフルオロエチル基 ($-C_2F_5$) などである。また、1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、例えば、上記したアルコキシ基など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る。より具体的には、アルコキシ基などがハロゲン化された基は、例えば、トリフルオロメトキシ基 ($-OCF_3$) またはペンタフルエトキシ基 ($-OC_2F_5$) などである。

【0069】

なお、 $R_1 \sim R_4$ は、上記以外の種類の基でもよい。具体的には、 $R_1 \sim R_4$ は、例え

50

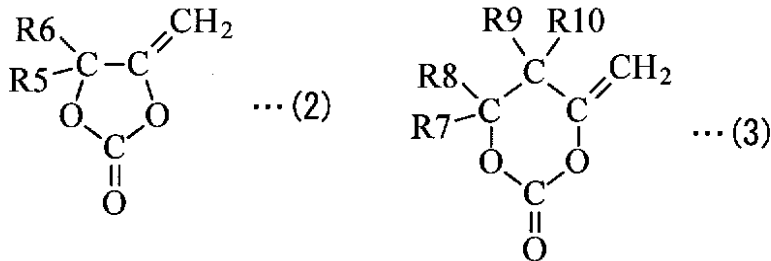
ば、上記した一連の基の誘導体でもよい。この誘導体とは、一連の基に 1 または 2 以上の置換基が導入されたものであり、その置換基の種類は任意でよい。

【0070】

中でも、不飽和環状炭酸エステルは、下記の式(2)または式(3)で表されることが好ましい。上記した利点を得られる上、容易に合成できるからである。

【0071】

【化3】



10

(R5 ~ R10 は水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R5 および R6 は互いに結合されていてもよいし、R7 ~ R10 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。)

【0072】

20

式(1)と式(2)との関係に着目すると、式(2)に示した不飽和環状炭酸エステルは、式(1)中の X として、 $>C=CR1-R2$ に対応する 1 つの不飽和基($>C=CH_2$)と、 $>CR3R4$ に対応する 1 つの飽和基($>CR5R6$)とを有している。一方、式(1)と式(3)との関係に着目すると、式(3)に示した不飽和環状炭酸エステルは、X として、 $>C=CR1-R2$ に対応する 1 つの不飽和基($>C=CH_2$)と、 $>CR3R4$ に対応する 2 つの飽和基($>CR7R8$ および $>CR9R10$)とを有している。ただし、1 つの不飽和基および 2 つの飽和基は、 $>CR7R8$ 、 $>CR9R10$ および $>C=CH_2$ の順に結合されている。

【0073】

式(2)中の R5 および R6、ならびに式(3)中の R7 ~ R10 に関する詳細は、式(1)中の R1 ~ R4 と同様であるため、その説明を省略する。

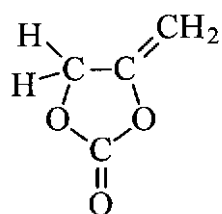
30

【0074】

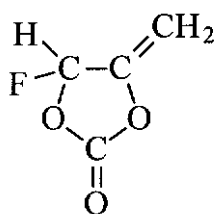
ここで、不飽和環状炭酸エステルの具体例は、下記の式(1-1) ~ 式(1-56)で表され、その不飽和環状炭酸エステルには、幾何異性体も含まれる。ただし、不飽和環状炭酸エステルの具体例は、式(1-1) ~ 式(1-56)に列挙するものに限られない。

【0075】

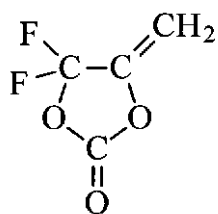
【化 4】



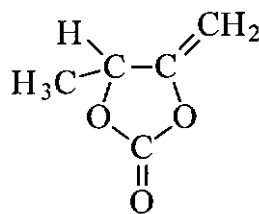
(1-1)



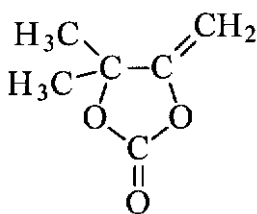
(1-2)



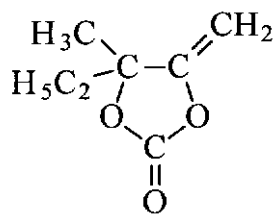
(1-3)



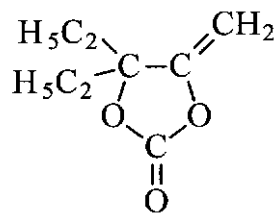
(1-4)



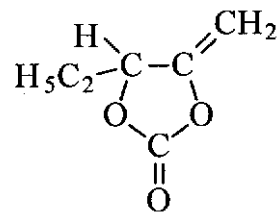
(1-5)



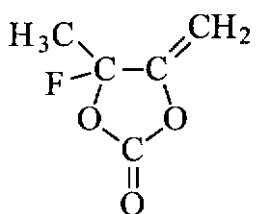
(1-6)



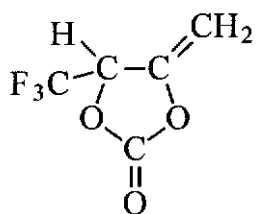
(1-7)



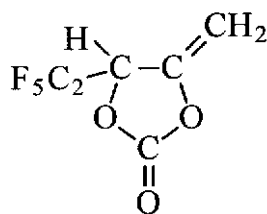
(1-8)



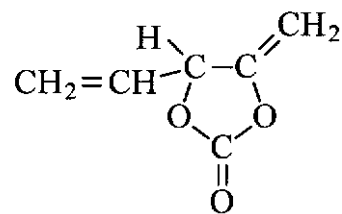
(1-9)



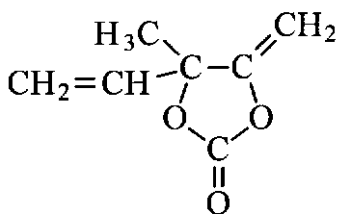
(1-10)



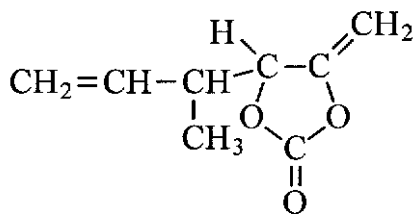
(1-11)



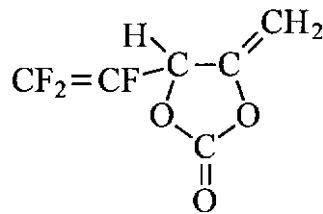
(1-12)



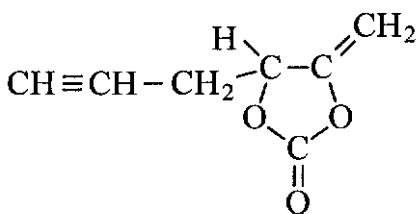
(1-13)



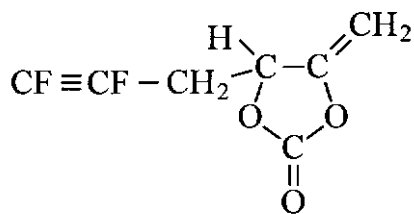
(1-14)



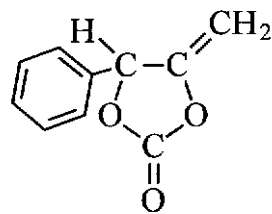
(1-15)



(1-16)



(1-17)



(1-18)

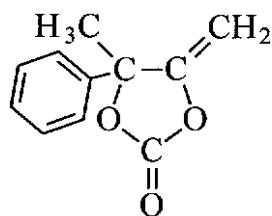
10

20

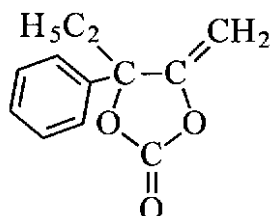
30

40

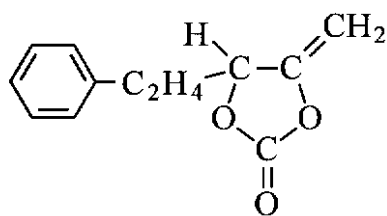
【化 5】



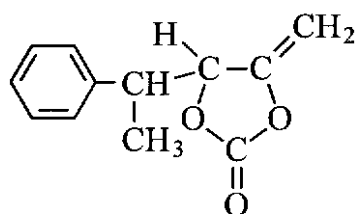
(1-19)



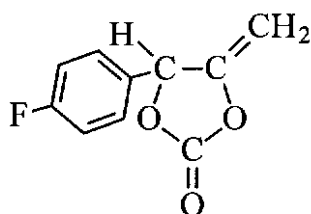
(1-20)



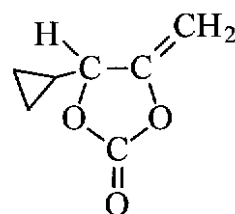
(1-21)



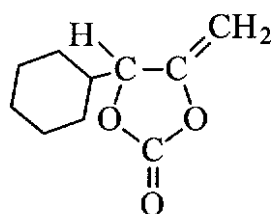
(1-22)



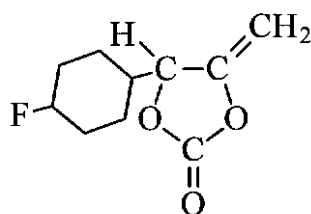
(1-23)



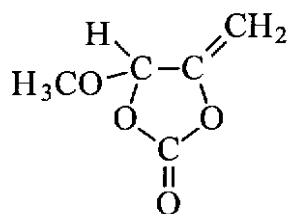
(1-24)



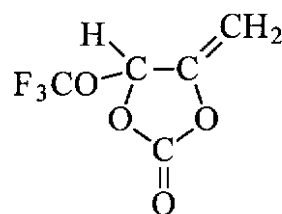
(1-25)



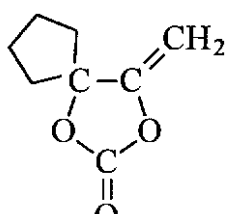
(1-26)



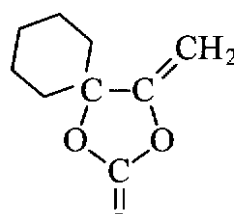
(1-27)



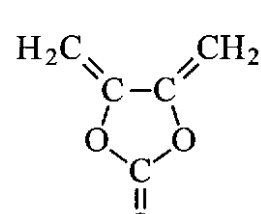
(1-28)



(1-29)



(1-30)



(1-31)

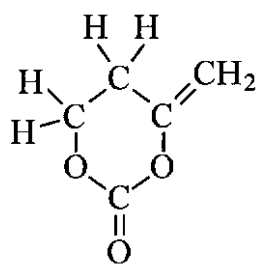
【 0 0 7 7 】

10

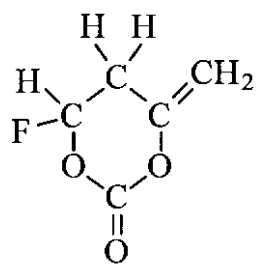
20

30

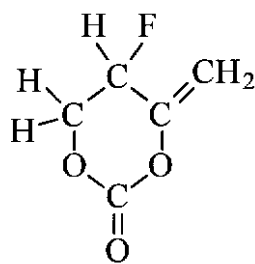
【化 6】



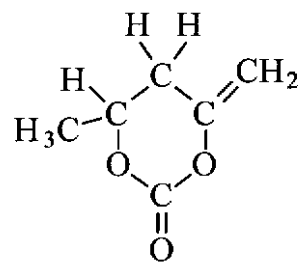
(1-32)



(1-33)

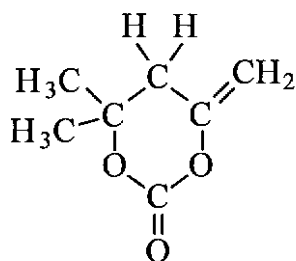


(1-34)

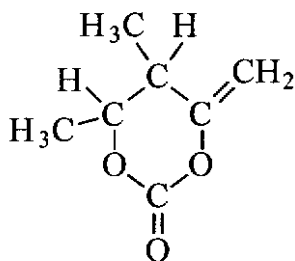


(1-35)

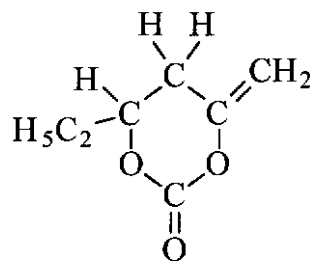
10



(1-36)

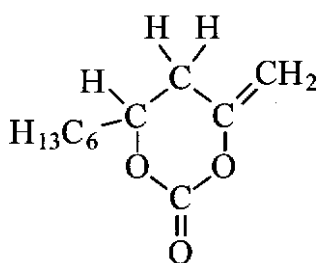


(1-37)

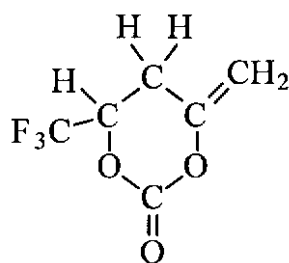


(1-38)

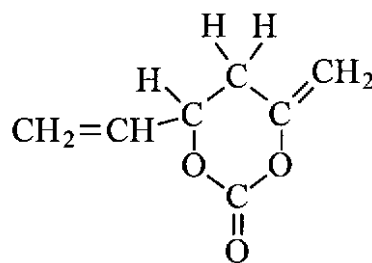
20



(1-39)

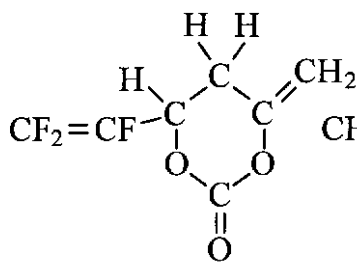


(1-40)

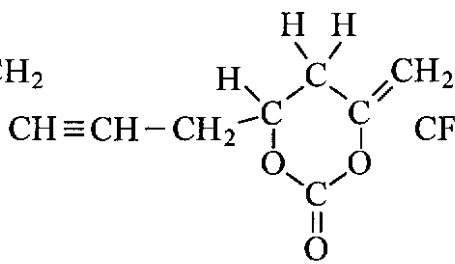


(1-41)

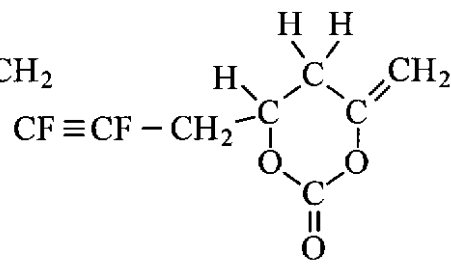
30



(1-42)



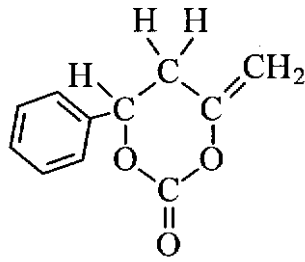
(1-43)



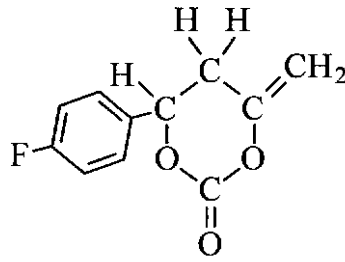
(1-44)

【 0 0 7 8 】

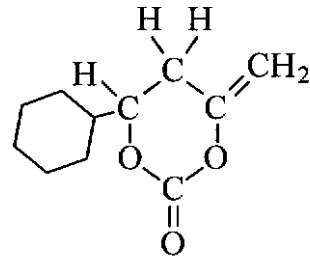
【化 7】



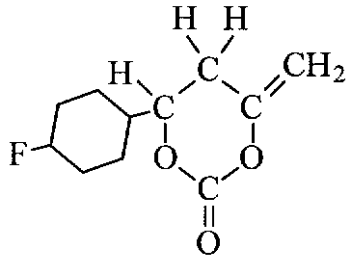
(1-45)



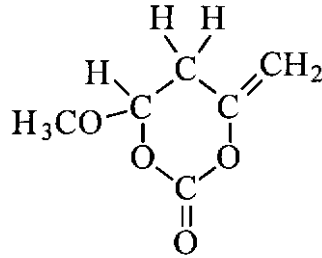
(1-46)



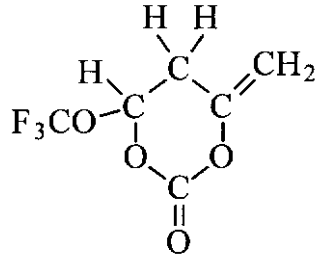
(1-47)



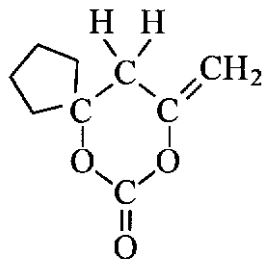
(1-48)



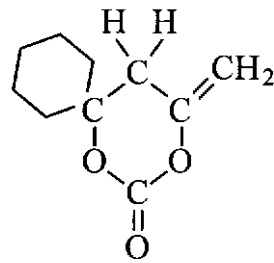
(1-49)



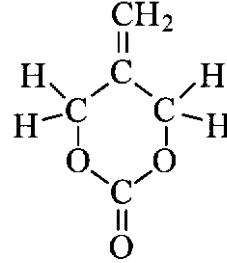
(1-50)



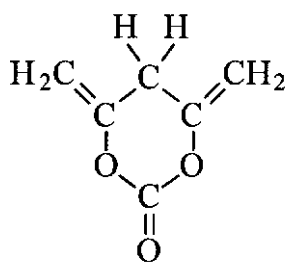
(1-51)



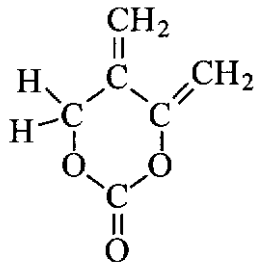
(1-52)



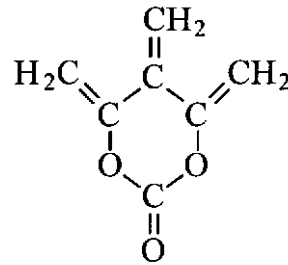
(1-53)



(1-54)



(1-55)



(1-56)

【0079】

中でも、式(2)に該当する式(1-1)など、または式(3)に該当する式(1-3

【0080】

電解液中における不飽和環状炭酸エステルの含有量は、特に限定されないが、中でも、0.01重量%~10重量%であることが好ましく、0.1重量%~5重量%であることがより好ましい。より高い効果が得られるからである。

【0081】

電解液に用いられる溶媒は、有機溶媒などの非水溶媒(上記した不飽和環状炭酸エステルを除く)のいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。

【0082】

この非水溶媒は、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ラクトン、鎖状カル

10

20

30

40

50

ボン酸エステルまたはニトリルなどである。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。環状炭酸エステルは、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレンまたは炭酸ブチレンなどであり、鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルまたは炭酸メチルプロピルなどである。ラク톤は、例えば、 γ -ブチロラクトンまたは γ -バレロラクトンなどである。カルボン酸エステルは、例えば、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などである。ニトリルは、例えば、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または3-メトキシプロピオニトリルなどである。

【0083】

この他、非水溶媒は、例えば、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、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、1,4-ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、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、燐酸トリメチル、またはジメチルスルホキシドなどでもよい。同様に優れた電池容量などが得られるからである。

【0084】

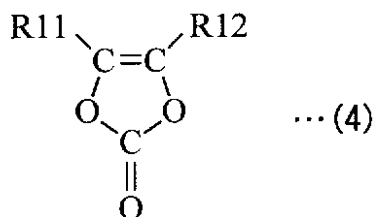
中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルのうちの少なくとも1種が好ましい。より優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。この場合には、炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンなどの高粘度（高誘電率）溶媒（例えば比誘電率 ϵ 30）と、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルまたは炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒（例えば粘度 1 mPa・s）との組み合わせがより好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するからである。

【0085】

特に、溶媒は、下記の式(4)および式(5)で表される他の不飽和環状炭酸エステルのいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。充放電時において主に負極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。R11およびR12は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよい。また、R13～R16は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよいし、R13～R16のうちの一部が同じ種類の基でもよい。溶媒中における他の不飽和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%～10重量%である。ただし、他の不飽和環状炭酸エステルの具体例は、以下で説明する化合物に限られず、式(4)および式(5)に該当する他の化合物でもよい。

【0086】

【化8】



(R11およびR12は水素基またはアルキル基である。)

【0087】

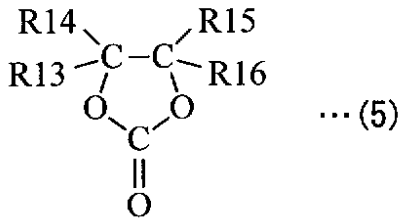
10

20

30

40

【化 9】



(R 1 3 ~ R 1 6 は水素基、アルキル基、ビニル基またはアリル基であり、 R 1 3 ~ R 1 6 のうちの少なくとも 1 つはビニル基またはアリル基である。)

10

【 0 0 8 8 】

式 (4) に示した他の不飽和環状炭酸エステルは、炭酸ビニレン系化合物である。 R 1 1 および R 1 2 の種類は、水素基またはアルキル基であれば、特に限定されない。アルキル基は、例えば、メチル基またはエチル基などであり、そのアルキル基の炭素数は、 1 ~ 1 2 であることが好ましい。優れた溶解性および相溶性が得られるからである。炭酸ビニレン系化合物の具体例は、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、または 4 , 5 - ジエチル - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オンなどである。なお、 R 2 1 および R 2 2 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基でもよい。この場合における炭酸ビニレン系化合物の具体例は、 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。中でも、炭酸ビニレンが好ましい。容易に入手できると共に、高い効果が得られるからである。

20

【 0 0 8 9 】

式 (5) に示した他の不飽和環状炭酸エステルは、炭酸ビニルエチレン系化合物である。 R 1 3 ~ R 1 6 の種類は、水素基、アルキル基、ビニル基またはアリル基であれば、特に限定されない。ただし、 R 1 3 ~ R 1 6 のうちの少なくとも 1 つがビニル基またはアリル基であることを条件とする。アルキル基の種類および炭素数は、 R 1 1 および R 1 2 と同様である。炭酸ビニルエチレン系化合物の具体例は、炭酸ビニルエチレン (4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン)、 4 - メチル - 4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、 4 - エチル - 4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、 4 - n - プロピル - 4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、 5 - メチル - 4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、 4 , 4 - ジビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、または 4 , 5 - ジビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンなどである。中でも、炭酸ビニルエチレンが好ましい。容易に入手できると共に、高い効果が得られるからである。もちろん、 R 1 3 ~ R 1 6 としては、全てがビニル基でもよいし、全てがアリル基でもよいし、ビニル基とアリル基とが混在してもよい。

30

【 0 0 9 0 】

なお、他の不飽和環状炭酸エステルは、式 (4) および式 (5) に示した化合物の他、ベンゼン環を有する炭酸カテコール (カテコールカーボネート) でもよい。

40

【 0 0 9 1 】

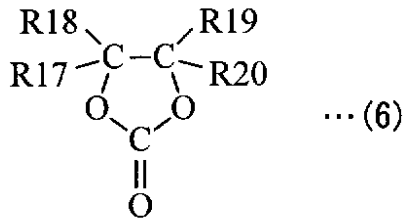
また、溶媒は、下記の式 (6) および式 (7) で表されるハロゲン化炭酸エステルのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいることが好ましい。充放電時において主に負極 2 2 の表面に安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応が抑制されるからである。式 (6) に示したハロゲン化炭酸エステルは、 1 または 2 以上のハロゲンを構成元素として含む環状の炭酸エステル (ハロゲン化環状炭酸エステル) である。式 (7) に示したハロゲン化炭酸エステルは、 1 または 2 以上のハロゲンを構成元素として含む鎖状の炭酸エステル (ハロゲン化鎖状炭酸エステル) である。なお、 R 1 7 ~ R 2 0 は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよいし、 R 1 7 ~ R 2 0 のうちの一部が同じ種類の基

50

でもよい。このことは、 $R_{21} \sim R_{26}$ についても同様である。溶媒中におけるハロゲン化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%～ 50 重量%である。ただし、ハロゲン化炭酸エステルの具体例は、以下で説明する化合物に限られず、式(6)および式(7)に該当する他の化合物でもよい。

【0092】

【化10】

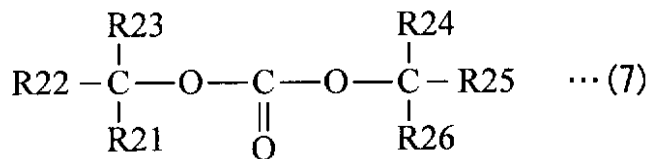


10

($R_{17} \sim R_{20}$ は水素基、ハロゲン基、アルキル基またはハロゲン化アルキル基であり、 $R_{17} \sim R_{20}$ のうちの少なくとも1つはハロゲン基またはハロゲン化アルキル基である。)

【0093】

【化11】



20

($R_{21} \sim R_{26}$ は水素基、ハロゲン基、アルキル基またはハロゲン化アルキル基であり、 $R_{21} \sim R_{26}$ のうちの少なくとも1つはハロゲン基またはハロゲン化アルキル基である。)

【0094】

ハロゲンの種類は、特に限定されないが、中でも、フッ素(F)、塩素(Cl)または臭素(Br)が好ましく、フッ素がより好ましい。他のハロゲンよりも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。保護膜を形成する能力が高くなり、より強固で安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応がより抑制されるからである。

30

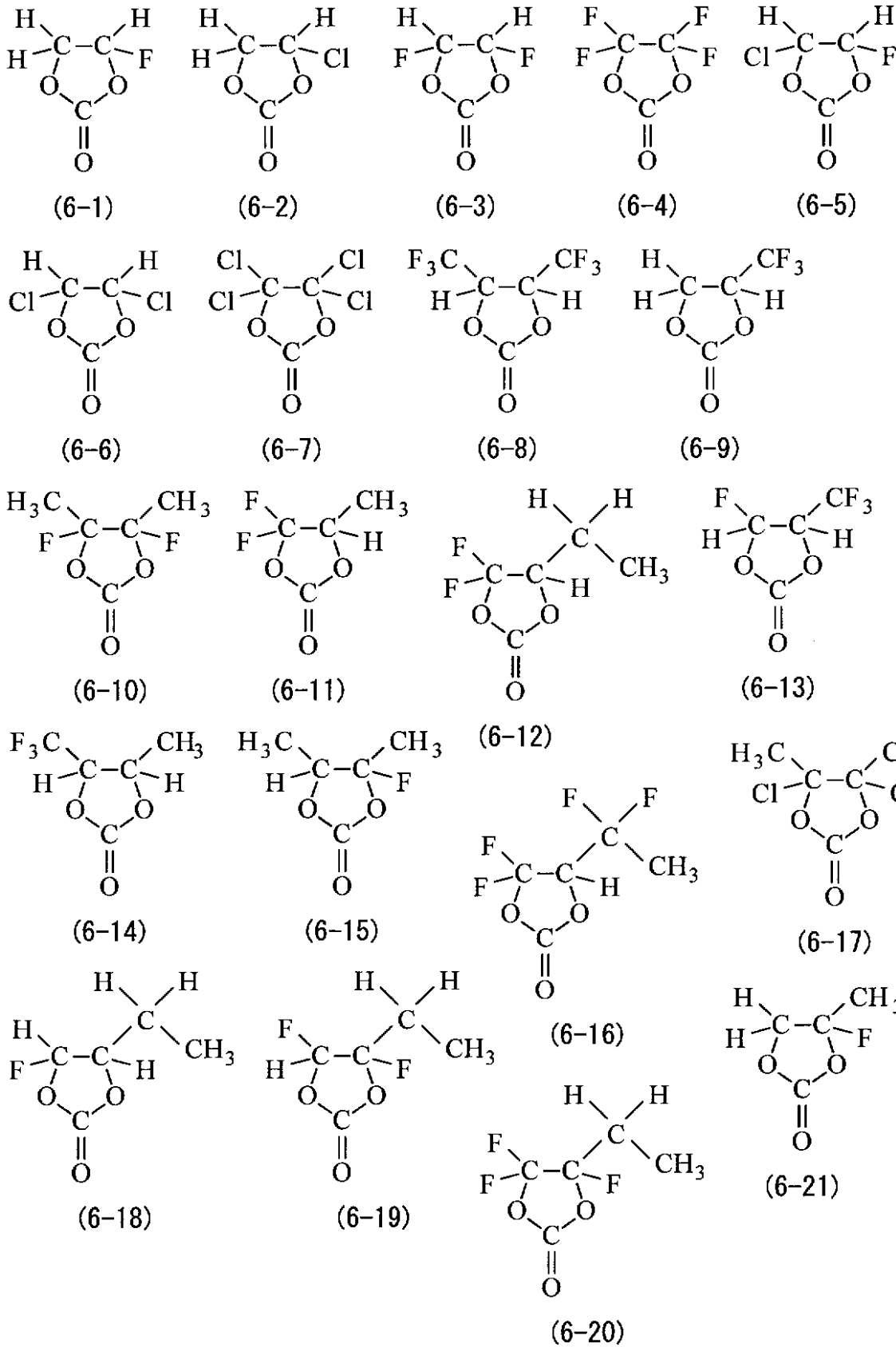
【0095】

ハロゲン化環状炭酸エステルは、例えば、下記の式(6-1)～式(6-21)で表される化合物などである。このハロゲン化環状炭酸エステルには、幾何異性体も含まれる。中でも、式(6-1)に示した4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オンまたは式(6-3)に示した4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オンが好ましく、後者がより好ましい。また、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オンとしては、シス異性体よりもトランス異性体が好ましい。容易に入手できると共に、高い効果が得られるからである。ハロゲン化鎖状炭酸エステルは、例えば、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る。

40

【0096】

【化 1 2】



【0097】

また、溶媒は、スルトン（環状スルホン酸エステル）を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。このスルトンは、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。溶媒中におけるスルトンの含有量は、特に限定

10

20

30

40

50

されないが、例えば、0.5重量%～5重量%である。ただし、スルトンの具体例は、上記した化合物に限られず、他の化合物でもよい。

【0098】

さらに、溶媒は、酸無水物を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。この酸無水物、例えば、例えば、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。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。溶媒中における酸無水物の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.5重量%～5重量%である。ただし、酸無水物の具体例は、上記した化合物に限られず、他の化合物でもよい。

10

【0099】

電解液に用いられる電解質塩は、例えば、リチウム塩などの塩のいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、電解質塩は、例えば、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）を含んでいてもよい。

【0100】

このリチウム塩は、例えば、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、六フッ化ヒ酸リチウム（ LiAsF_6 ）、テトラフェニルホウ酸リチウム（ $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ）、メタンスルホン酸リチウム（ LiCH_3SO_3 ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）、テトラクロロアルミン酸リチウム（ LiAlCl_4 ）、六フッ化ケイ酸リチウム（ Li_2SiF_6 ）、塩化リチウム（ LiCl ）、または臭化リチウム（ LiBr ）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。ただし、リチウム塩の具体例は、上記した化合物に限られず、他の化合物でもよい。

20

【0101】

中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 および LiAsF_6 のうちの少なくとも1種類が好ましく、 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。

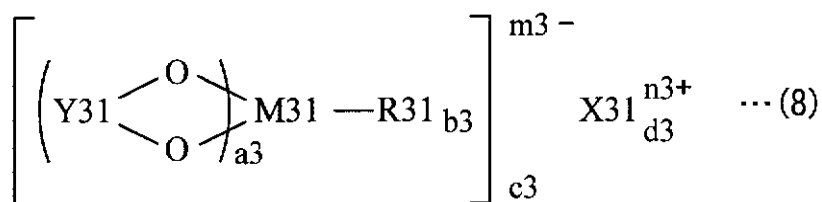
【0102】

特に、電解質塩は、下記の式（8）～式（10）で表される化合物のいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。より高い効果が得られるからである。なお、R31およびR33は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよい。このことは、R41～R43、R51およびR52についても同様である。ただし、式（8）～式（10）に示した化合物の具体例は、以下で説明する化合物に限られず、式（8）～式（10）に該当する他の化合物でもよい。

30

【0103】

【化13】



40

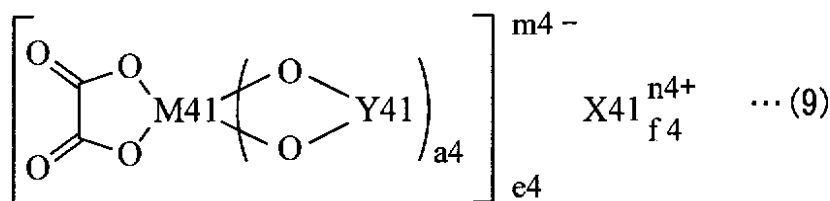
（X31は長周期型周期表における1族元素または2族元素、またはAlである。M31は遷移金属、または長周期型周期表における13族元素、14族元素または15族元素である。R31はハロゲン基である。Y31は $-\text{C}(=\text{O})-\text{R32}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{CR33}_2-$ 、または $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$ である。ただし、R32はアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基またはハロゲン化アリーレン基で

50

ある。R 3 3 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である。なお、a 3 は 1 ~ 4 の整数であり、b 3 は 0、2 または 4 の整数であり、c 3、d 3、m 3 および n 3 は 1 ~ 3 の整数である。)

【0104】

【化14】



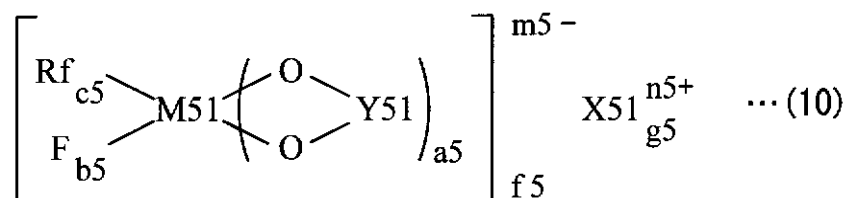
10

(X 4 1 は長周期型周期表における 1 族元素または 2 族元素である。M 4 1 は遷移金属、または長周期型周期表における 1 3 族元素、1 4 族元素または 1 5 族元素である。Y 4 1 は - C (= O) - (C R 4 1 2) _ { b 4 } - C (= O) - 、 - R 4 3 2 C - (C R 4 2 2) _ { c 4 } - C (= O) - 、 - R 4 3 2 C - (C R 4 2 2) _ { c 4 } - C R 4 3 2 - 、 - R 4 3 2 C - (C R 4 2 2) _ { c 4 } - S (= O) _ 2 - 、 - S (= O) _ 2 - (C R 4 2 2) _ { d 4 } - S (= O) _ 2 - 、または - C (= O) - (C R 4 2 2) _ { d 4 } - S (= O) _ 2 - である。ただし、R 4 1 および R 4 3 は水素基、アルキル基、ハロゲン基またはハロゲン化アルキル基であり、それぞれのうちの少なくとも 1 つはハロゲン基またはハロゲン化アルキル基である。R 4 2 は水素基、アルキル基、ハロゲン基またはハロゲン化アルキル基である。なお、a 4、e 4 および n 4 は 1 または 2 の整数であり、b 4 および d 4 は 1 ~ 4 の整数であり、c 4 は 0 ~ 4 の整数であり、f 4 および m 4 は 1 ~ 3 の整数である。)

20

【0105】

【化15】



30

(X 5 1 は長周期型周期表における 1 族元素または 2 族元素である。M 5 1 は遷移金属、または長周期型周期表における 1 3 族元素、1 4 族元素または 1 5 族元素である。R f はフッ素化アルキル基またはフッ素化アリール基であり、いずれの炭素数も 1 ~ 1 0 である。Y 5 1 は - C (= O) - (C R 5 1 2) _ { d 5 } - C (= O) - 、 - R 5 2 2 C - (C R 5 1 2) _ { d 5 } - C (= O) - 、 - R 5 2 2 C - (C R 5 1 2) _ { d 5 } - C R 5 2 2 - 、 - R 5 2 2 C - (C R 5 1 2) _ { d 5 } - S (= O) _ 2 - 、 - S (= O) _ 2 - (C R 5 1 2) _ { e 5 } - S (= O) _ 2 - 、または - C (= O) - (C R 5 1 2) _ { e 5 } - S (= O) _ 2 - である。ただし、R 5 1 は水素基、アルキル基、ハロゲン基またはハロゲン化アルキル基である。R 5 2 は水素基、アルキル基、ハロゲン基またはハロゲン化アルキル基であり、そのうちの少なくとも 1 つはハロゲン基またはハロゲン化アルキル基である。なお、a 5、f 5 および n 5 は 1 または 2 の整数であり、b 5、c 5 および e 5 は 1 ~ 4 の整数であり、d 5 は 0 ~ 4 の整数であり、g 5 および m 5 は 1 ~ 3 の整数である。)

40

【0106】

なお、1 族元素とは、H、Li、Na、K、Rb、Cs および Fr である。2 族元素とは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba および Ra である。1 3 族元素とは、B、Al、Ga、In および Tl である。1 4 族元素とは、C、Si、Ge、Sn および Pb である。1 5 族元素とは、N、P、As、Sb および Bi である。

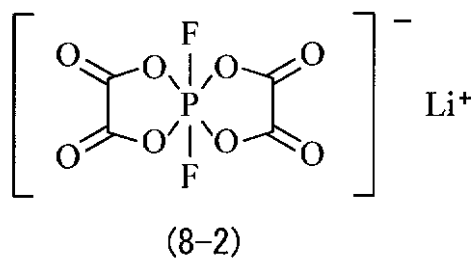
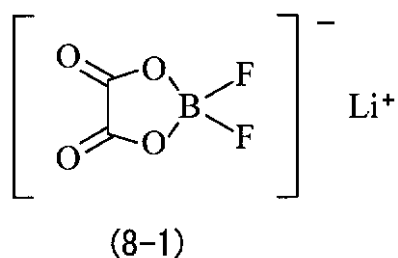
【0107】

50

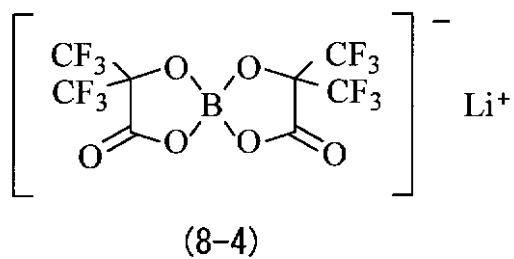
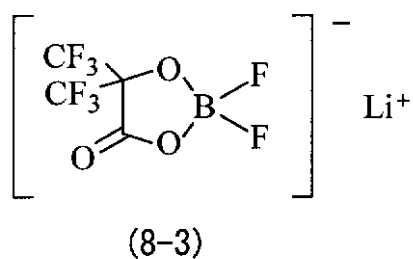
式(8)に示した化合物は、例えば、式(8-1)～式(8-6)で表される化合物などである。式(9)に示した化合物は、例えば、式(9-1)～式(9-8)で表される化合物などである。式(10)に示した化合物は、例えば、式(10-1)で表される化合物などである。

【0108】

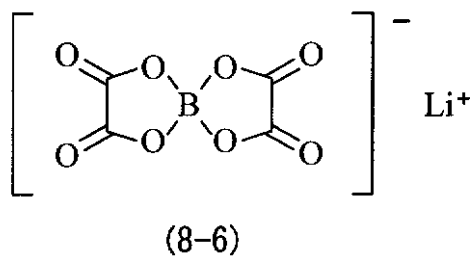
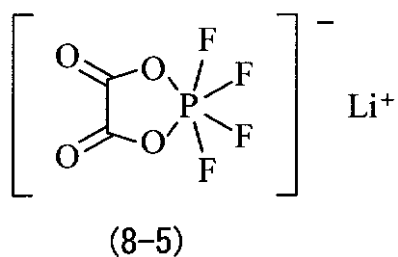
【化16】



10



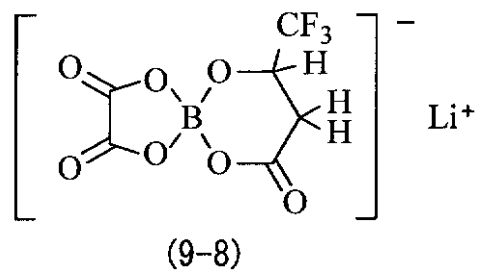
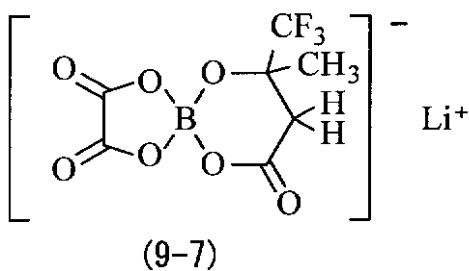
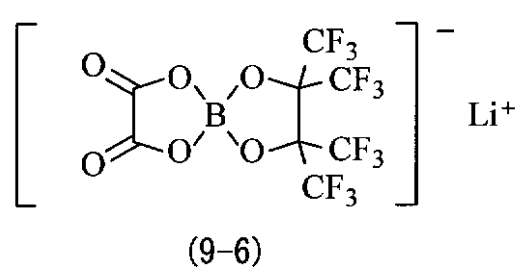
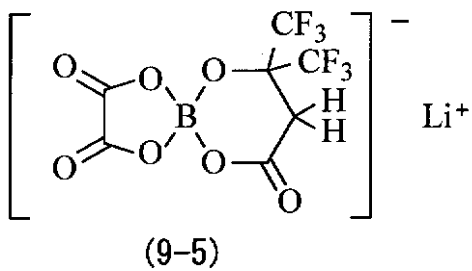
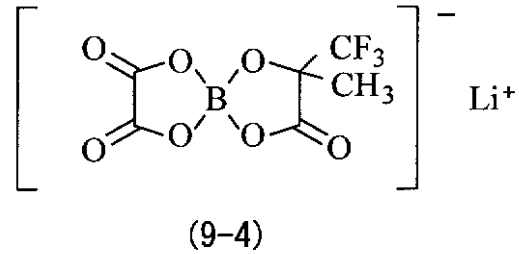
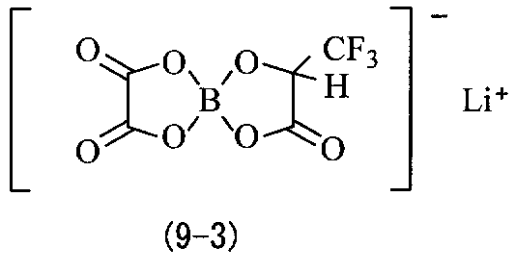
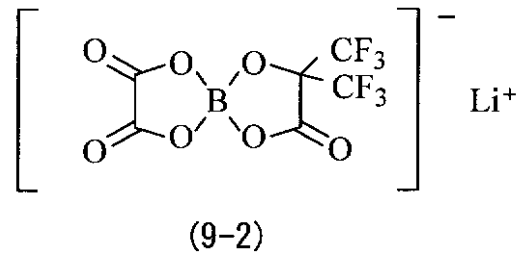
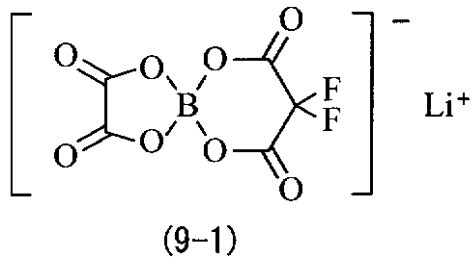
20



【0109】

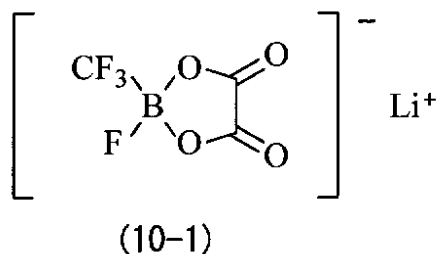
30

【化 17】



【0110】

【化 18】



【0111】

また、電解質塩は、下記の式(11)～式(13)で表される化合物のいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。より高い効果が得られるからである。なお、mおよびnは、同じ値でもよいし、異なる値でもよい。このことは、p、qおよびrについても、同様である。ただし、式(11)～式(13)に示した化合物の具体例は、以下で説明する化合物に限られず、式(11)～式(13)に該当する他の化合物でもよい。

【0112】

10

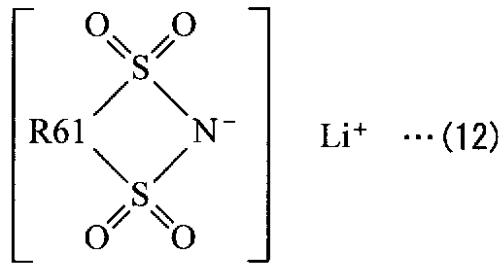
20

30

40

50

$\text{Li N}(\text{C}_m \text{F}_{2m+1} \text{SO}_2)(\text{C}_n \text{F}_{2n+1} \text{SO}_2) \dots (11)$
 (m および n は 1 以上の整数である。)
 【 0 1 1 3 】
 【 化 1 9 】



10

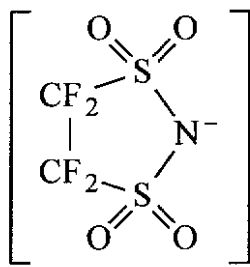
(R61 は炭素数 = 2 ~ 4 の直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキレン基である。)
 【 0 1 1 4 】
 $\text{Li C}(\text{C}_p \text{F}_{2p+1} \text{SO}_2)(\text{C}_q \text{F}_{2q+1} \text{SO}_2)(\text{C}_r \text{F}_{2r+1} \text{SO}_2) \dots (13)$
 (p 、 q および r は 1 以上の整数である。)
 【 0 1 1 5 】

式 (1 1) に示した化合物は、鎖状のイミド化合物であり、例えば、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム ($\text{Li N}(\text{CF}_3 \text{SO}_2)_2$)、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム ($\text{Li N}(\text{C}_2 \text{F}_5 \text{SO}_2)_2$)、(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム ($\text{Li N}(\text{CF}_3 \text{SO}_2)(\text{C}_2 \text{F}_5 \text{SO}_2)$)、(トリフルオロメタンスルホニル)(ヘプタフルオロプロパンスルホニル)イミドリチウム ($\text{Li N}(\text{CF}_3 \text{SO}_2)(\text{C}_3 \text{F}_7 \text{SO}_2)$)、または(トリフルオロメタンスルホニル)(ノナフルオロブタンスルホニル)イミドリチウム ($\text{Li N}(\text{CF}_3 \text{SO}_2)(\text{C}_4 \text{F}_9 \text{SO}_2)$) などである。

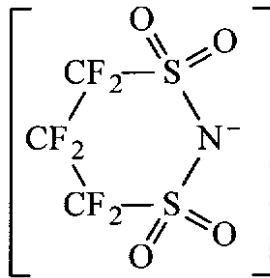
20

【 0 1 1 6 】
 式 (1 2) に示した化合物は、環状のイミド化合物であり、例えば、式 (1 2 - 1) ~ 式 (1 2 - 4) で表される化合物などである。
 【 0 1 1 7 】

【化 2 0】



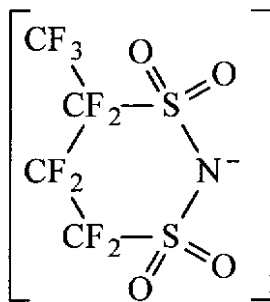
(12-1)

Li⁺

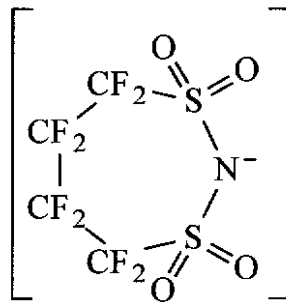
(12-2)

Li⁺

10



(12-3)

Li⁺

(12-4)

Li⁺

20

【0 1 1 8】

式(13)に示した化合物は、鎖状のメチド化合物であり、例えば、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド(LiC(CF₃SO₂)₃)などである。

【0 1 1 9】

電解質塩の含有量は、特に限定されないが、中でも、非水溶媒に対して0.3mol/kg～3.0mol/kg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。

【0 1 2 0】

[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21から放出されたりチウムイオンが電解液を介して負極22に吸蔵されると共に、放電時において、負極22から放出されたりチウムイオンが電解液を介して正極21に吸蔵される。

【0 1 2 1】

[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。

【0 1 2 2】

最初に、正極21を作製する。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を混合して、正極合剤とする。続いて、正極合剤を有機溶剤などに分散させて、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21A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21Bを形成する。こののち、必要に応じて加熱しながら、ロールプレス機などを用いて正極活物質層21B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。

40

【0 1 2 3】

また、上記した正極21と同様の手順により、負極22を作製する。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が混合され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22A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22Bを形成したのち、必要に応じて負極活物質層22Bを圧縮成型する。

50

【 0 1 2 4 】

また、溶媒に電解質塩を分散させたのち、不飽和環状炭酸エステルを加えて電解液を調製する。

【 0 1 2 5 】

最後に、正極 2 1 および負極 2 2 を用いて二次電池を組み立てる。最初に、溶接法などを用いて、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。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、溶接法などを用いて、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。

10

【 0 1 2 6 】

[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 が金属系材料を含有していると共に、電解液が不飽和環状炭酸エステルを含有している。この場合には、上記したように、電解液の化学的安定性が特異的に向上するため、負極活物質として高反応性の金属系材料を用いても電解液の分解反応が著しく抑制される。よって、二次電池が充放電または保存されても電解液が分解しにくくなるため、優れた電池特性を得ることができる。

20

【 0 1 2 7 】

特に、電解液中における不飽和環状炭酸エステルの含有量が 0 . 0 1 重量 % ~ 1 0 重量 % であれば、より高い効果を得ることができる。また、不飽和環状炭酸エステルが式 (1 - 1) ~ 式 (1 - 5 6) に示したものであり、特に式 (2) または式 (3) に示したものであれば、より高い効果を得ることができる。

【 0 1 2 8 】

< 1 - 2 . リチウムイオン二次電池 (ラミネートフィルム型) >

図 3 は、他の二次電池の分解斜視構成を表しており、図 4 は、図 3 に示した巻回電極体 3 0 の I V - I V 線に沿った断面を拡大している。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。

30

【 0 1 2 9 】

[二次電池の全体構成]

この二次電池は、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 が収納されている。この巻回電極体 3 0 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 とが積層されてから巻回されたものである。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 3 4 には負極リード 3 2 が取り付けられている。この巻回電極体 3 0 の最外周部は、保護テープ 3 7 により保護されている。

【 0 1 3 0 】

正極リード 3 1 および負極リード 3 2 は、例えば、外装部材 4 0 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 3 1 は、例えば、A 1 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 3 2 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。この導電性材料は、例えば、薄板状または網目状になっている。

40

【 0 1 3 1 】

外装部材 4 0 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 3 0 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、または接着剤などにより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

50

などのフィルムである。金属層は、例えば、A 1 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。

【 0 1 3 2 】

中でも、外装部材 4 0 としては、ポリエチレンフィルム、A 1 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 4 0 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。

【 0 1 3 3 】

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に密着フィルム 4 1 が挿入されている。この密着フィルム 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により形成されている。この密着性の材料は、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。

10

【 0 1 3 4 】

正極 3 3 は、例えば、正極集電体 3 3 A の両面に正極活物質層 3 3 B を有していると共に、負極 3 4 は、例えば、負極集電体 3 4 A の両面に負極活物質層 3 4 B を有している。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 および負極活物質層 3 4 B の構成は、それぞれ正極集電体 2 1 A、正極活物質層 2 1 B、負極集電体 2 2 A および負極活物質層 2 2 B の構成と同様である。このため、負極活物質層 2 2 B は、負極活物質として金属系材料を含有している。また、セパレータ 3 5 の構成は、セパレータ 2 3 の構成と同様である。

20

【 0 1 3 5 】

電解質層 3 6 は、高分子化合物により電解液が保持されたものであり、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 m S / c m 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。この電解質層 3 6 は、必要に応じて、添加剤などの他の材料を含んでいてもよい。

【 0 1 3 6 】

高分子化合物は、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、ポリフッ化ビニル、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、ポリカーボネート、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などのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。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。

30

【 0 1 3 7 】

電解液の組成は、円筒型の場合と同様であり、その電解液は、不飽和環状炭酸エステルを含有している。ただし、ゲル状の電解質である電解質層 3 6 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。

40

【 0 1 3 8 】

なお、ゲル状の電解質層 3 6 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 3 5 に含浸される。

【 0 1 3 9 】

[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 3 3 から放出されたりチウムイオンが電解質層 3 6 を介して負極 3 4 に吸蔵されると共に、放電時において、負極 3 4 から放出されたりチウムイオンが電解質層 3 6 を介して正極 3 3 に吸蔵される。

50

【 0 1 4 0 】

[二次電池の製造方法]

このゲル状の電解質層 3 6 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。

【 0 1 4 1 】

第 1 手順では、正極 2 1 および負極 2 2 と同様の作製手順により、正極 3 3 および負極 3 4 を作製する。この場合には、正極集電体 3 3 A の両面に正極活物質層 3 3 B を形成して正極 3 3 を作製すると共に、負極集電体 3 4 A の両面に負極活物質層 3 4 B を形成して負極 3 4 を作製する。続いて、電解液と、高分子化合物と、有機溶剤などの溶媒とを含む前駆溶液を調製したのち、その前駆溶液を正極 3 3 および負極 3 4 に塗布してゲル状の電解質層 3 6 を形成する。続いて、溶接法などを用いて、正極集電体 3 3 A に正極リード 3 1 を取り付けると共に、負極集電体 3 4 A に負極リード 3 2 を取り付け。続いて、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 を介して積層してから巻回させて巻回電極体 3 0 を作製したのち、その最外周部に保護テープ 3 7 を貼り付ける。続いて、2 枚のフィルム状の外装部材 4 0 の間に巻回電極体 3 0 を挟み込んだのち、熱融着法などを用いて外装部材 4 0 の外周縁部同士を接着させて巻回電極体 3 0 を封入する。この場合には、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 と外装部材 4 0 との間に密着フィルム 4 1 を挿入する。

10

【 0 1 4 2 】

第 2 手順では、正極 3 3 に正極リード 3 1 を取り付けると共に、負極 3 4 に負極リード 5 2 を取り付け。続いて、セパレータ 3 5 を介して正極 3 3 および負極 3 4 を積層してから巻回させて、巻回電極体 3 0 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 3 7 を貼り付ける。続いて、2 枚のフィルム状の外装部材 4 0 の間に巻回体を挟み込んだのち、熱融着法などを用いて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 4 0 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 4 0 の内部に注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材 4 0 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 3 6 が形成される。

20

【 0 1 4 3 】

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 3 5 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 4 0 の内部に収納する。このセパレータ 3 5 に塗布する高分子化合物は、例えば、フッ化ビニリデンを成分とする重合体（単独重合体、共重合体または多元共重合体）などである。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 種類または 2 種類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 4 0 の内部に注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材 4 0 の開口部を密封する。続いて、外装部材 4 0 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 3 5 を正極 3 3 および負極 3 4 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 3 6 が形成される。

30

40

【 0 1 4 4 】

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 3 6 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 3 3、負極 3 4 およびセパレータ 3 5 と電解質層 3 6 との十分な密着性が得られる。

【 0 1 4 5 】

[二次電池の作用および効果]

50

このラミネートフィルム型の二次電池によれば、負極 3 4 が金属系材料を含有していると共に、電解質層 3 6 の電解液が不飽和環状炭酸エステルを含有しているので、円筒型の二次電池と同様の理由により、優れた電池特性を得ることができる。これ以外の作用および効果は、円筒型と同様である。

【 0 1 4 6 】

< 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。

【 0 1 4 7 】

二次電池の用途は、その二次電池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使用可能な機械、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。電源として使用される二次電池は、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、主電源の種類は二次電池に限られない。

10

【 0 1 4 8 】

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、ノート型パソコン、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などの携帯用電子機器である。電気シェーバなどの携帯用生活器具である。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である。電動ドリルまたは電動のこぎりなどの電動工具である。ノート型パソコンなどの電源として用いられる電池パックである。ペースメーカーまたは補聴器などの医療用電子機器である。電気自動車（ハイブリッド自動車を含む）などの電動車両である。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。もちろん、上記以外の用途でもよい。

20

【 0 1 4 9 】

中でも、二次電池は、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具または電子機器などに適用されることが有効である。優れた電池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、有効に性能向上を図ることができるからである。なお、電池パックは、二次電池を用いた電源であり、いわゆる組電池などである。電動車両は、二次電池を駆動用電源として作動（走行）する車両であり、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、その電力が必要に応じて消費されるため、家庭用の電気製品などが使用可能になる。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）が可動する工具である。電子機器は、二次電池を駆動用の電源（電力供給源）として各種機能を発揮する機器である。

30

【 0 1 5 0 】

ここで、二次電池のいくつかの適用例について具体的に説明する。なお、以下で説明する各適用例の構成はあくまで一例であるため、適宜変更可能である。

【 0 1 5 1 】

< 2 - 1 . 電池パック >

40

図 5 は、電池パックのブロック構成を表している。この電池パックは、例えば、図 5 に示したように、プラスチック材料などにより形成された筐体 6 0 の内部に、制御部 6 1 と、電源 6 2 と、スイッチ部 6 3 と、電流測定部 6 4 と、温度検出部 6 5 と、電圧検出部 6 6 と、スイッチ制御部 6 7 と、メモリ 6 8 と、温度検出素子 6 9 と、電流検出抵抗 7 0 と、正極端子 7 1 および負極端子 7 2 とを備えている。

【 0 1 5 2 】

制御部 6 1 は、電池パック全体の動作（電源 6 2 の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、中央演算処理装置（CPU）などを含んでいる。電源 6 2 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この電源 6 2 は、例えば、2 以上の二次電池を含む組電池であり、それらの接続形式は、直列でもよいし、並列でもよいし、双方の混

50

合型でもよい。一例を挙げると、電源 6 2 は、2 並列 3 直列となるように接続された 6 つの二次電池を含んでいる。

【0153】

スイッチ部 6 3 は、制御部 6 1 の指示に応じて電源 6 2 の使用状態（電源 6 2 と外部機器との接続の可否）を切り換えるものである。このスイッチ部 6 3 は、例えば、充電制御スイッチ、放電制御スイッチ、充電用ダイオードおよび放電用ダイオード（いずれも図示せず）などを含んでいる。充電制御スイッチおよび放電制御スイッチは、例えば、金属酸化物半導体を用いた電界効果トランジスタ（MOSFET）などの半導体スイッチである。

【0154】

電流測定部 6 4 は、電流検出抵抗 7 0 を用いて電流を測定して、その測定結果を制御部 6 1 に出力するものである。温度検出部 6 5 は、温度検出素子 6 9 を用いて温度を測定して、その測定結果を制御部 6 1 に出力するようになっている。この温度測定結果は、例えば、異常発熱時に制御部 6 1 が充放電制御を行う場合や、制御部 6 1 が残容量の算出時に補正処理を行うために用いられる。電圧検出部 6 6 は、電源 6 2 中における二次電池の電圧を測定して、その測定電圧アナログ / デジタル変換（A / D）変換して制御部 6 1 に供給するものである。

【0155】

スイッチ制御部 6 7 は、電流測定部 6 6 および電圧測定部 6 6 から入力される信号に応じて、スイッチ部 6 3 の動作を制御するものである。

【0156】

このスイッチ制御部 6 7 は、例えば、電池電圧が過充電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部 6 7（充電制御スイッチ）を切断して、電源 6 2 の電流経路に充電電流が流れないように制御するようになっている。これにより、電源 6 2 では、放電用ダイオードを介して放電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部 6 7 は、例えば、充電時に大電流が流れた場合に、充電電流を遮断するようになっている。

【0157】

また、スイッチ制御部 6 7 は、例えば、電池電圧が過放電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部 6 7（放電制御スイッチ）を切断して、電源 6 2 の電流経路に放電電流が流れないように制御するようになっている。これにより、電源 6 2 では、充電用ダイオードを介して充電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部 6 7 は、例えば、放電時に大電流が流れた場合に、放電電流を遮断するようになっている。

【0158】

なお、二次電池では、例えば、過充電検出電圧は $4.2\text{ V} \pm 0.05\text{ V}$ であり、過放電検出電圧は $2.4\text{ V} \pm 0.1\text{ V}$ である。

【0159】

メモリ 6 8 は、例えば、不揮発性メモリである EEPROM などである。このメモリ 6 8 には、例えば、制御部 6 1 により演算された数値や、製造工程段階で測定された二次電池の情報（例えば、初期状態の内部抵抗など）が記憶されている。なお、メモリ 6 8 に二次電池の満充電容量を記憶させておけば、制御部 1 0 が残容量などの情報を把握できる。

【0160】

温度検出素子 6 9 は、電源 6 2 の温度を測定して、その測定結果を制御部 6 1 に出力するものであり、例えば、サーミスタなどである。

【0161】

正極端子 7 1 および負極端子 7 2 は、電池パックを用いて稼働される外部機器（例えばノート型のパーソナルコンピュータなど）または電池パックを充電するために用いられる外部機器（例えば充電器など）に接続される端子である。電源 6 2 の充放電は、正極端子 7 1 および負極端子 7 2 を介して行われる。

【0162】

< 2 - 2 . 電動車両 >

10

20

30

40

50

図 6 は、電動車両の一例であるハイブリッド自動車のブロック構成を表している。この電動車両は、例えば、図 6 に示したように、金属製の筐体 73 の内部に、制御部 74 と、エンジン 75 と、電源 76 と、駆動用のモータ 77 と、差動装置 78 と、発電機 79 と、トランスミッション 80 およびクラッチ 81 と、インバータ 82, 83 と、各種センサ 84 とを備えている。この他、電動車両は、例えば、差動装置 78 およびトランスミッション 80 に接続された前輪用駆動軸 85 および前輪 86 と、後輪用駆動軸 87 および後輪 88 とを備えている。

【0163】

この電動車両は、エンジン 75 またはモータ 77 のいずれか一方を駆動源として走行可能である。エンジン 75 は、主要な動力源であり、例えば、ガソリンエンジンなどである。エンジン 75 を動力源とする場合、エンジン 75 の駆動力（回転力）は、例えば、駆動部である差動装置 78、トランスミッション 80 およびクラッチ 81 を介して前輪 86 または後輪 88 に伝達される。なお、エンジン 75 の回転力は発電機 79 にも伝達され、その回転力により発電機 79 が交流電力を発生させると共に、その交流電力はインバータ 83 を介して直流電力に変換され、電源 76 に蓄積される。一方、変換部であるモータ 77 を動力源とする場合、電源 76 から供給された電力（直流電力）がインバータ 82 を介して交流電力に変換され、その交流電力によりモータ 77 が駆動する。このモータ 77 により電力から変換された駆動力（回転力）は、例えば、駆動部である差動装置 78、トランスミッション 80 およびクラッチ 81 を介して前輪 86 または後輪 88 に伝達される。

10

【0164】

なお、図示しない制動機構により電動車両が減速すると、その減速時の抵抗力がモータ 77 に回転力として伝達され、その回転力によりモータ 77 が交流電力を発生させるようにしてもよい。この交流電力はインバータ 82 を介して直流電力に変換され、その直流再生電力は電源 76 に蓄積されることが好ましい。

20

【0165】

制御部 74 は、電動車両全体の動作を制御するものであり、例えば、CPU などを含んでいる。電源 76 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この電源 76 は、外部電源と接続され、その外部電源から電力供給を受けることで電力を蓄積可能になっていてもよい。各種センサ 84 は、例えば、エンジン 75 の回転数を制御したり、図示しないスロットルバルブの開度（スロットル開度）を制御するために用いられる。この各種センサ 84 は、例えば、速度センサ、加速度センサ、エンジン回転数センサなどを含んでいる。

30

【0166】

なお、上記では電動車両としてハイブリッド自動車について説明したが、電動車両は、エンジン 75 を用いずに電源 76 およびモータ 77 だけを用いて作動する車両（電気自動車）でもよい。

【0167】

< 2 - 3 . 電力貯蔵システム >

図 7 は、電力貯蔵システムのブロック構成を表している。この電力貯蔵システムは、例えば、図 7 に示したように、一般住宅または商業用ビルなどの家屋 89 の内部に、制御部 90 と、電源 91 と、スマートメータ 92 と、パワーハブ 93 とを備えている。

40

【0168】

ここでは、電源 91 は、例えば、家屋 89 の内部に設置された電気機器 94 に接続されていると共に、家屋 89 の外部に停車された電動車両 96 に接続可能になっている。また、電源 91 は、例えば、家屋 89 に設置された自家発電機 95 にパワーハブ 93 を介して接続されていると共に、スマートメータ 92 およびパワーハブ 93 を介して外部の集中型電力系統 97 に接続可能になっている。

【0169】

なお、電気機器 94 は、例えば、冷蔵庫、エアコン、テレビまたは給湯器などの 1 または 2 以上の家電製品を含んでいる。自家発電機 95 は、例えば、太陽光発電機または風力

50

発電機などの１種類または２種類以上である。電動車両９６は、例えば、電気自動車、電気バイクまたはハイブリッド自動車などの１種類または２種類以上である。集中型電力系統９７は、例えば、火力発電所、原子力発電所、水力発電所または風力発電所などの１種類または２種類以上である。

【０１７０】

制御部９０は、電力貯蔵システム全体の動作（電源９１の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、ＣＰＵなどを含んでいる。電源９１は、１または２以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。スマートメータ９２は、例えば、電力需要側の家屋８９に設置されるネットワーク対応型の電力計であり、電力供給側と通信可能になっている。これに伴い、スマートメータ９２は、例えば、必要に応じて外部と通信しながら、家屋８９における需要・供給のバランスを制御し、効率的で安定したエネルギー供給を可能にするようになっている。

10

【０１７１】

この電力貯蔵システムでは、例えば、外部電源である集中型電力系統９７からスマートメータ９２およびパワーハブ９３を介して電源９１に電力が蓄積されると共に、独立電源である太陽光発電機９５からパワーハブ９３を介して電源９１に電力が蓄積される。この電源９１に蓄積された電力は、制御部９１の指示に応じて、必要に応じて電気機器９４または電動車両９６に供給されるため、その電気機器９４が稼働可能になると共に、電動車両９６が充電可能になる。すなわち、電力貯蔵システムは、電源９１を用いて、家屋８９内における電力の蓄積および供給を可能にするシステムである。

20

【０１７２】

電源９１に蓄積された電力は、任意に利用可能である。このため、例えば、電気使用量が安い深夜に集中型電力系統９７から電源９１に電力を蓄積しておき、その電源９１に蓄積しておいた電力を電気使用量が高い日中に用いることができる。

【０１７３】

なお、上記した電力貯蔵システムは、１戸（１世帯）ごとに設置されていてもよいし、複数戸（複数世帯）ごとに設置されていてもよい。

【０１７４】

< ２ - ４ . 電動工具 >

図８は、電動工具のブロック構成を表している。この電動工具は、例えば、図８に示したように、電動ドリルであり、プラスチック材料などにより形成された工具本体９８の内部に、制御部９９と、電源１００とを備えている。この工具本体９８には、例えば、可動部であるドリル部１０１が稼働（回転）可能に取り付けられている。

30

【０１７５】

制御部９９は、電動工具全体の動作（電源１００の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、ＣＰＵなどを含んでいる。電源１００は、１または２以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この制御部９９は、図示しない動作スイッチの操作に応じて、必要に応じて電源１００からドリル部１０１に電力を供給して可動させるようになっている。

40

【実施例】

【０１７６】

本技術の具体的な実施例について、詳細に説明する。

【０１７７】

（実験例１ - １ ~ １ - １４）

以下の手順により、図１および図２に示した円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【０１７８】

正極２１を作製する場合には、最初に、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）と炭酸コバルト（ CoCO_3 ）とを $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$ のモル比で混合した。続いて、空气中で混合物を焼成（ 900×5 時間）して、リチウムコバルト複合酸化物（ Li

50

CoO_2)を得た。続いて、正極活物質(LiCoO_2) 91質量部と、正極結着剤(ポリフッ化ビニリデン:P V D F) 3質量部と、正極導電剤(黒鉛) 6質量部とを混合して、正極合剤とした。続いて、正極合剤を有機溶剤(N - メチル - 2 - ピロリドン:N M P)に分散させて、ペースト状の正極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置を用いて帯状の正極集電体21A(20 μm 厚のAl箔)の両面に正極合剤スラリーを均一に塗布してから乾燥させて、正極活物質層21Bを形成した。最後に、ロールプレス機を用いて正極活物質層21Bを圧縮成型した。

【0179】

負極22を作製する場合には、負極活物質として金属系材料(Si)を用いて蒸着法により負極活物質層22Bを形成した。この場合には、電子ビーム蒸着法を用いて負極集電体22A(15 μm 厚の電解Cu箔)の両面に負極活物質(Si)を堆積させた。なお、10回の堆積工程を繰り返して、負極集電体22Aの片面側における負極活物質層22Bの厚さを6 μm とした。

10

【0180】

比較のために、負極活物質として非金属系材料(炭素材料:C)を用いて塗布法により負極活物質層22Bを形成した。この場合には、負極活物質(人造黒鉛) 90質量部と、負極結着剤(P V D F) 10質量部とを混合して、負極合剤とした。続いて、負極合剤を有機溶剤(N M P)に分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置を用いて帯状の負極集電体22Aの両面に負極合剤スラリーを均一に塗布してから乾燥させて、負極活物質層22Bを形成した。最後に、ロールプレス機を用いて負極活物質層22Bを圧縮成型した。

20

【0181】

電解液を調製する場合には、溶媒(炭酸エチレン(E C)および炭酸ジメチル(D M C))に電解質塩(LiPF_6)を溶解させたのち、表1に示したように、必要に応じて不飽和環状炭酸エステルを加えた。この場合には、溶媒の組成を重量比でE C : D M C = 50 : 50、電解質塩の含有量を溶媒に対して1mol/kgとした。

【0182】

二次電池を組み立てる場合には、最初に、正極集電体21AにAl製の正極リード25を溶接すると共に、負極集電体22AにNi製の負極リード26を溶接した。続いて、セパレータ23(25 μm 厚の微多孔性ポリプロピレンフィルム)を介して正極21と負極22とを積層してから巻回したのち、粘着テープで巻き終わり部分を固定して巻回電極体20を作製した。続いて、巻回電極体20の巻回中心にセンターピン24を挿入した。続いて、Ni鍍金された鉄製の電池缶11の内部に、巻回電極体20を一对の絶縁板12, 13で挟みながら収納した。この場合には、正極リード25の一端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の一端部を電池缶11に溶接した。続いて、減圧方式により電池缶11の内部に電解液を注入してセパレータ23に含浸させた。最後に、ガスケット17を介して電池缶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をかしめた。これにより、円筒型の二次電池が完成した。なお、二次電池を作製する場合には、正極活物質層21Bの厚さを調節して、満充電時にリチウム金属が負極22に析出しないようにした。

30

40

【0183】

二次電池の電池特性(サイクル特性および保存特性)を調べたところ、表1に示した結果が得られた。

【0184】

サイクル特性を調べる場合には、電池状態を安定化させるために常温環境中(23)で二次電池を1サイクル充放電させたのち、同環境中で二次電池をさらに1サイクル充放電させて放電容量を測定した。続いて、同環境中でサイクル数の合計が100サイクルに到達するまで充放電を繰り返して放電容量を測定した。この結果から、サイクル維持率(%) = (100サイクル目の放電容量 / 2サイクル目の放電容量) × 100を算出した。充電時には、0.2Cの電流で上限電圧4.2Vまで定電流定電圧充電し、さらに定電圧

50

で電流が 0.05 C に到達するまで充電した。放電時には、0.2 C の電流で終始電圧 2.5 V に到達するまで定電流放電した。なお、「0.2 C」および「0.05 C」とは、それぞれ電池容量（理論容量）を 5 時間および 20 時間で放電しきる電流値である。

【0185】

保存特性を調べる場合には、サイクル特性を調べた場合と同様の手順により電池状態を安定化した二次電池を用いて、常温環境中（23℃）で二次電池を 1 サイクル充放電させて放電容量を測定した。続いて、二次電池を再び充電させた状態で恒温槽中（80℃）に 10 日間保存したのち、常温環境中（23℃）で二次電池を放電させて放電容量を測定した。この結果から、保存維持率（%）＝（保存後の放電容量 / 保存前の放電容量）× 100 を算出した。充放電条件は、サイクル特性を調べた場合と同様である。

【0186】

【表 1】

実験例	負極活物質	電解質塩	溶媒	不飽和環状炭酸エステル		サイクル維持率 (%)	保存維持率 (%)
				種類	含有量 (重量%)		
1-1	Si (蒸着法)	LiPF ₆	EC+DMC	式(1-1)	0.01	55	78
1-2					0.1	58	80
1-3					0.5	60	82
1-4					1	62	85
1-5					2	64	86
1-6					5	70	86
1-7					10	72	80
1-8				式(1-4)	2	60	84
1-9				式(1-16)	2	62	84
1-10				式(1-18)	2	62	82
1-11				式(1-32)	2	62	84
1-12	Si (蒸着法)	LiPF ₆	EC+DMC	—	—	52	74
1-13	C (塗布法)	LiPF ₆	EC+DMC	—	—	90	92
1-14				式(1-1)	2	90	92

【0187】

負極活物質として非金属系材料（炭素材料）を用いた場合には、電解液が不飽和環状炭酸エステルを含有しているか否かにかかわらず、高いサイクル維持率および保存維持率が得られた。すなわち、炭素材料を用いた場合には、電解液中における不飽和環状炭酸エステルの有無に応じてサイクル維持率および保存維持率に変化が生じなかった。

【0188】

これに対して、金属系材料を用いた場合には、電解液が不飽和環状炭酸エステルを含有していると、その不飽和環状炭酸エステルを含有していない場合と比較して、サイクル維持率および保存維持率の双方が高くなった。

【0189】

これらの結果は、以下のことを表している。低反応性の炭素材料を用いた場合には、その炭素材料が電解液の化学的安定性（分解反応の進行性）にほとんど影響を与えない。こ

れにより、不飽和環状炭酸エステルの有無によらずに高いサイクル維持率および保存維持率が得られるため、その不飽和環状炭酸エステルを用いてもサイクル維持率および保存維持率が改善されない。これに対して、高反応性の金属系材料を用いた場合には、その金属系材料が電解液の化学的安定性に大きな影響を及ぼす。このため、不飽和環状炭酸エステルを用いないと低いサイクル維持率および保存維持率しか得られないのに対して、その不飽和環状炭酸エステルを用いるとサイクル維持率および保存維持率が大きく改善される。

【0190】

特に、不飽和環状炭酸エステルを用いた場合には、その含有量が0.01重量%～10重量%、さらに0.01重量%～5重量%であると、サイクル維持率および保存維持率がより高くなった。

10

【0191】

(実験例2-1～2-16)

表2に示したように溶媒の組成を変更したことを除き、実験例1-5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。

【0192】

ECと組み合わせた溶媒は、炭酸ジエチル(DEC)、炭酸エチルメチル(EMC)または炭酸プロピル(PC)である。この他、他の不飽和環状炭酸エステルは炭酸ビニレン(VC)、ハロゲン化炭酸エステルは4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)、シス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(c-DFEC)、トランス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(t-DFEC)、または炭酸ビス(フルオロメチル)(DFDMC)である。また、スルトンはプロペンスルトン(PRS)、酸無水物は無水コハク酸(SCAH)または無水スルホプロピオン酸(PSAH)である。

20

【0193】

溶媒の組成は、重量比でEC:PC:DMC=10:20:70である。溶媒中の含有量は、VCが2重量%、FEC、c-DFEC、t-DFECまたはDFDMCが5重量%、PRS、SCAHまたはPSAHが1重量%である。

【0194】

【表 2】

実験 例	負極 活物質	電解質 塩	溶媒		不飽和環状 炭酸エステル		サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)
					種類	含有量 (重量%)		
2-1	Si (蒸着法)	LiPF ₆	EC+DEC		式(1-1)	2	64	86
2-2			EC+EMC				64	87
2-3			EC+PC+DMC				64	87
2-4			FEC+DMC				82	88
2-5			EC +DMC	VC			80	88
2-6				FEC			80	86
2-7				c-DFEC			85	86
2-8				t-DFEC			85	86
2-9				DFDMC			78	84
2-10				PRS			64	90
2-11				SCAH			66	90
2-12				PSAH			68	95
2-13	Si (蒸着法)	LiPF ₆	FEC+DMC		—	—	80	72
2-14			EC +DMC	VC			75	76
2-15				FEC			75	74
2-16				t-DFEC			82	74

【0195】

溶媒の組成を変更しても、高いサイクル維持率および保存維持率が得られた。特に、電解液が他の不飽和環状炭酸エステル、ハロゲン化炭酸エステル、スルトンまたは酸無水物を含んでいると、サイクル維持率および保存維持率の一方または双方がより高くなった。

【0196】

(実験例 3 - 1 ~ 3 - 3)

表 3 に示したように電解質塩の組成を変更したことを除き、実験例 1 - 5 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。

【0197】

LiPF₆ と組み合わせた電解質塩は、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF₄)、式 (8 - 6) に示したビス [オキシラト - O, O'] ホウ酸リチウム (LiBOB)、またはビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドリチウム (LiN(CF₃SO₂)₂: LiTFSI) である。この場合には、LiPF₆ の含有量を溶媒に対して 0.9 mol / kg、LiBF₄ 等の含有量を非水溶媒に対して 0.1 mol / kg とした。

【0198】

【表 3】

実験 例	負極 活物質	電解質塩		溶媒	不飽和環状 炭酸エステル		サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)
					種類	含有量 (重量%)		
3-1	Si (蒸着法)	LiPF ₆	LiBF ₄	EC+DMC	式(1-1)	2	64	88
3-2			LiBOB				65	90
3-3			LiTFSI				65	90

10

【0199】

電解質塩の組成を変更しても、高いサイクル維持率および保存維持率が得られた。特に、電解液がLiBF₄などの他の電解質塩を含んでいると、サイクル維持率および保存維持率がより高くなった。

【0200】

(実験例4-1～4-12, 5-1～5-16, 6-1～6-3)

表4～表6に示したように、焼結法を用いて負極活物質層22Bを形成したことを除き、実験例1-1～1-12、2-1～2-16, 3-1～3-3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。

20

【0201】

負極22を作製する場合には、負極活物質(Si粉末)90質量部と、負極結着剤(PVDF)10質量部とを混合して、負極合剤とした。続いて、負極合剤を有機溶剤(NMP)に分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置を用いて帯状の負極集電体22Aの両面に負極合剤スラリーを均一に塗布したのち、焼成(350×3時間)した。

【0202】

【表 4】

実験 例	負極 活物質	電解質 塩	溶媒	不飽和環状 炭酸エステル		サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)
				種類	含有量 (重量%)		
4-1	Si (焼結法)	LiPF ₆	EC+DMC	式(1-1)	0.01	40	77
4-2					0.1	45	78
4-3					0.5	48	80
4-4					1	50	84
4-5					2	52	86
4-6					5	60	86
4-7					10	62	80
4-8				式(1-4)	2	49	84
4-9				式(1-16)	2	50	84
4-10				式(1-18)	2	50	82
4-11				式(1-32)	2	51	84
4-12	Si (焼結法)	LiPF ₆	EC+DMC	—	—	32	74

10

20

【 0 2 0 3 】

【表 5】

実験 例	負極 活物質	電解質 塩	溶媒		不飽和環状 炭酸エステル		サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)
					種類	含有量 (重量%)		
5-1	Si (焼結法)	LiPF ₆	EC+DEC		式(1-1)	2	52	86
5-2			EC+EMC				53	87
5-3			EC+PC+DMC				52	87
5-4			FEC+DMC				68	88
5-5			EC +DMC	VC			65	88
5-6				FEC			66	86
5-7				c-DFEC			70	86
5-8				t-DFEC			70	86
5-9				DFDMC			66	84
5-10				PRS			52	90
5-11				SCAH			54	89
5-12				PSAH			56	95
5-13	Si (焼結法)	LiPF ₆	FEC+DEC		—	—	60	72
5-14			EC +DMC	VC			55	76
5-15				FEC			55	74
5-16				t-DFEC			62	74

【 0 2 0 4 】

【表 6】

実験 例	負極 活物質	電解質塩		溶媒	不飽和環状 炭酸エステル		サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)
					種類	含有量 (重量%)		
6-1	Si (焼結法)	LiPF ₆	LiBF ₄	EC+DMC	式(1-1)	2	52	88
6-2			LiBOB				52	90
6-3			LiTFSI				53	90

【 0 2 0 5 】

負極活物質層 2 2 B の形成方法を変更しても、表 1 ～ 表 3 と同様の結果が得られた。すなわち、電解液が不飽和環状炭酸エステルを含有していると、高いサイクル維持率および保存維持率が得られた。これ以外の傾向は、表 1 ～ 表 3 の結果について説明した場合と同様であるため、その説明を省略する。

【 0 2 0 6 】

(実験例 7 - 1 ～ 7 - 4)

表 7 に示したように、金属系材料として S n C o C 含有材料 (S n C o C) を用いたことを除き、実験例 1 - 5 , 1 - 1 2 , 2 - 6 , 2 - 1 5 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。

【 0 2 0 7 】

負極 2 2 を作製する場合には、最初に、C o 粉末および S n 粉末を合金化して C o S n 粉末としたのち、C 粉末を加えて乾式混合した。続いて、伊藤製作所製の遊星ボールミルの反応容器中に、上記した混合物 1 0 g を直径 9 m m の鋼玉約 4 0 0 g と一緒にセットした。続いて、反応容器中を A r 雰囲気置換したのち、毎分 2 5 0 回転の回転速度による 1 0 分間の運転と 1 0 分間の休止とを運転時間の合計が 2 0 時間になるまで繰り返した。続いて、反応容器を室温まで冷却して S n C o C を取り出したのち、2 8 0 メッシュのふるいを通して粗粉を取り除いた。

10

【 0 2 0 8 】

得られた S n C o C の組成を分析したところ、S n の含有量は 4 9 . 5 質量 % 、C o の含有量は 2 9 . 7 質量 % 、C の含有量は 1 9 . 8 質量 % 、S n および C o の割合 (C o / (S n + C o)) は 3 7 . 5 質量 % であった。この際、S n および C o の含有量は誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma : I C P) 発光分析で測定し、C の含有量は炭素・硫黄分析装置で測定した。また、X 線回折法により S n C o C を分析したところ、 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に半値幅を有する回折ピークが観察された。さらに、X P S により S n C o C 含有材料を分析したところ、図 9 に示したように、ピーク P 1 が得られた。このピーク P 1 を解析すると、表面汚染炭素のピーク P 2 と、それよりも低エネルギー側 (2 8 4 . 5 e V よりも低い領域) に S n C o C 中における C 1 s のピーク P 3 とが得られた。この結果から、S n C o C 中の C は他の元素と結合していることが確認された。

20

【 0 2 0 9 】

S n C o C を得たのち、負極活物質 (S n C o C) 8 0 質量部と、負極結着剤 (P V D F) 8 質量部と、負極導電剤 (グラファイト 1 1 質量部およびアセチレンブラック 1 質量部) 1 2 質量部とを混合して、負極合剤とした。続いて、負極合剤を有機溶剤 (N M P) に分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置を用いて負極集電体 2 2 A の両面に負極合剤スラリーを均一に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、ロールプレス機を用いて負極活物質層 2 2 B を圧縮成型した。

30

【 0 2 1 0 】

【 表 7 】

実験例	負極活物質	電解質塩	溶媒		不飽和環状炭酸エステル		サイクル維持率 (%)	保存維持率 (%)
					種類	含有量 (重量%)		
7-1	SnCoC (塗布法)	LiPF ₆	EC+DMC		式(1-1)	2	80	85
7-2			EC+DMC	FEC			86	92
7-3	SnCoC (塗布法)	LiPF ₆	EC+DMC		—	—	76	70
7-4			EC+DMC	FEC			82	80

40

【 0 2 1 1 】

金属系材料の種類を変更しても、表 1 および表 2 と同様の結果が得られた。すなわち、電解液が不飽和環状炭酸エステルを含有していると、高いサイクル維持率および保存維持

50

率が得られた。これ以外の傾向は、表 1 および表 2 の結果について説明した場合と同様であるため、その説明を省略する。

【0212】

以上、実施形態および実施例を挙げて本技術について説明したが、本技術は実施形態および実施例で説明した態様に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、二次電池の種類としてリチウムイオン二次電池について説明したが、これに限られない。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、かつ、それらの容量の和により電池容量が表される二次電池についても、同様に適用可能である。この場合には、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出可能である負極材料が用いられると共に、その負極材料の充電可能な容量は、正極の放電容量よりも小さくなるように設定される。

10

【0213】

また、電池構造が円筒型またはラミネートフィルム型であると共に、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、角型、コイン型またはボタン型などの他の電池構造を有する場合や、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、同様に適用可能である。

【0214】

また、電極反応物質としてLiを用いる場合について説明したが、これに限られない。この電極反応物質は、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、電極反応物質の種類に依存せずに得られるはずであるため、その電極反応物質の種類を変更しても同様の効果を得ることができる。

20

【0215】

また、不飽和環状炭酸エステルの含有量について、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、あくまで本技術の効果を得る上で特に好ましい範囲であるため、本技術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。

【0216】

なお、本技術は以下のような構成を取ることとも可能である。

30

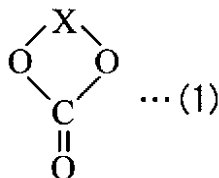
(1)

正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は、SiおよびSnのうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料を含有し、

前記電解液は、下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含有する、二次電池。

【化21】



40

(Xはm個の $>C=CR_1-R_2$ とn個の $>CR_3R_4$ とが任意の順に結合された2価の基である。R1~R4は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R1~R4のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。mおよびnはm-1およびn-0を満たす。)

(2)

50

前記ハロゲン基はフッ素基、塩素基、臭素基またはヨウ素基であり、

前記 1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は炭素数 = 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 = 6 ~ 18 のアリール基、炭素数 = 3 ~ 18 のシクロアルキル基、炭素数 = 1 ~ 12 のアルコキシ基、それらのうちの 2 つ以上が結合された基、またそれら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基である、

上記 (1) に記載の二次電池。

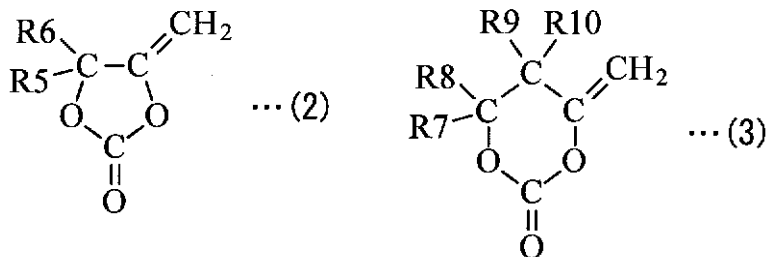
(3)

前記不飽和環状炭酸エステルは下記の式 (2) または式 (3) で表される、

10

上記 (1) または (2) に記載の二次電池。

【化 2 2】



20

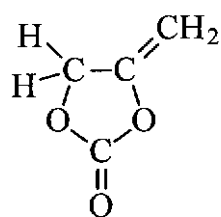
(R 5 ~ R 1 0 は水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R 5 および R 6 は互いに結合されていてもよいし、R 7 ~ R 1 0 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。)

(4)

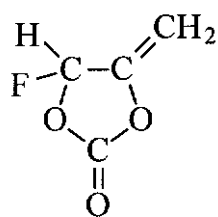
前記不飽和環状炭酸エステルは下記の式 (1 - 1) ~ 式 (1 - 56) で表される、

上記 (1) または (2) に記載の二次電池。

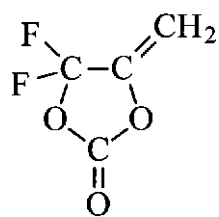
【化 2 3】



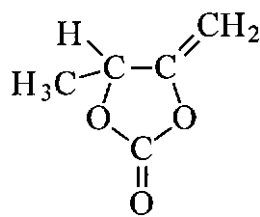
(1-1)



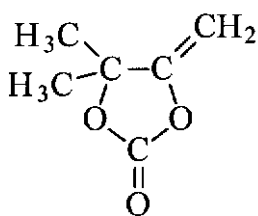
(1-2)



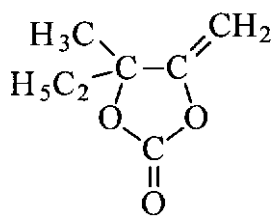
(1-3)



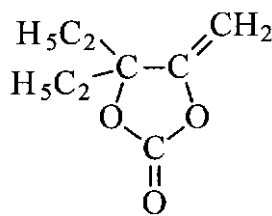
(1-4)



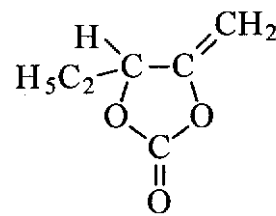
(1-5)



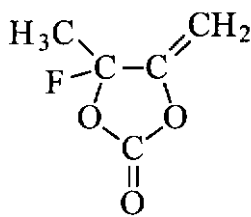
(1-6)



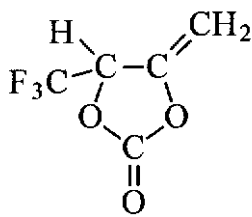
(1-7)



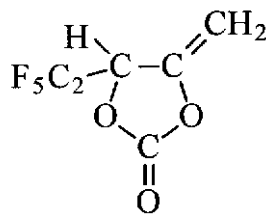
(1-8)



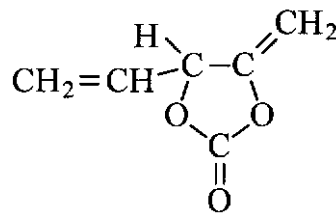
(1-9)



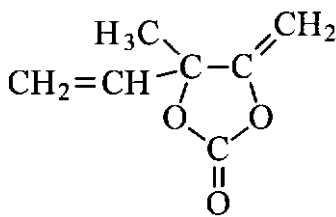
(1-10)



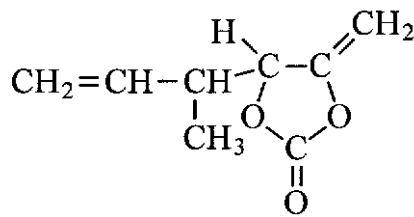
(1-11)



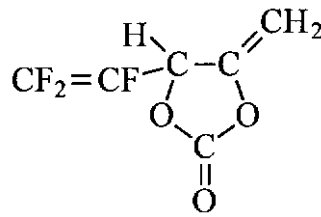
(1-12)



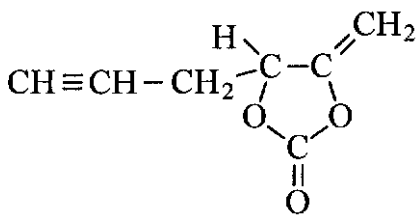
(1-13)



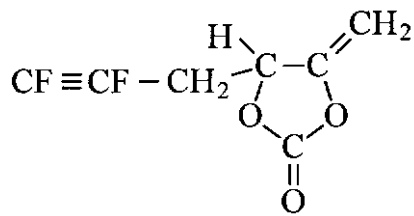
(1-14)



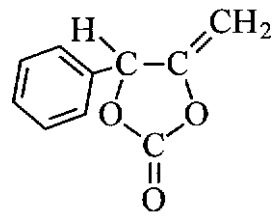
(1-15)



(1-16)



(1-17)



(1-18)

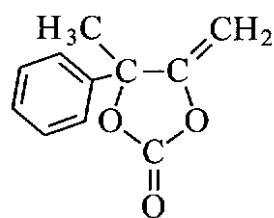
10

20

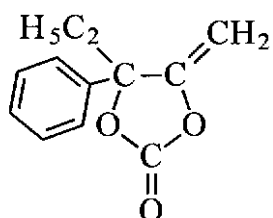
30

40

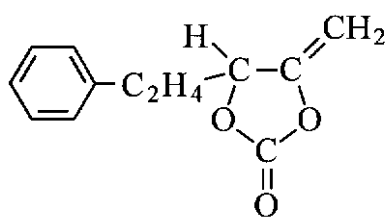
【化 2 4】



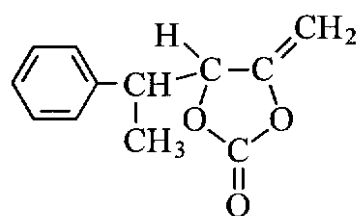
(1-19)



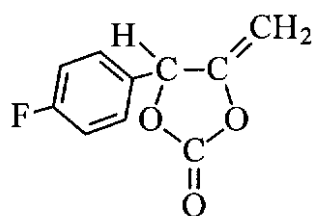
(1-20)



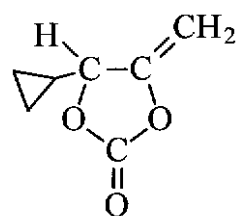
(1-21)



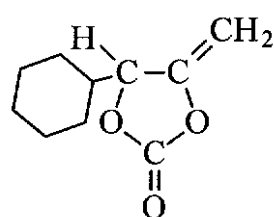
(1-22)



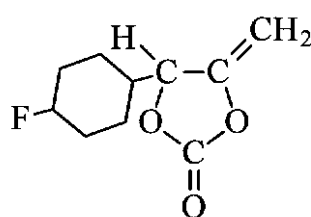
(1-23)



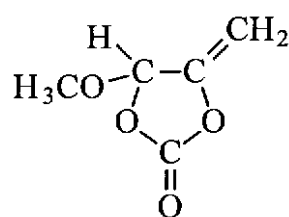
(1-24)



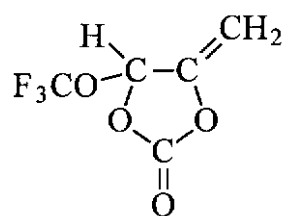
(1-25)



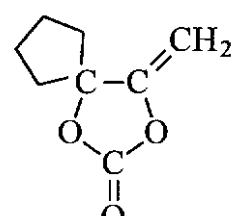
(1-26)



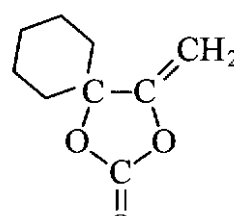
(1-27)



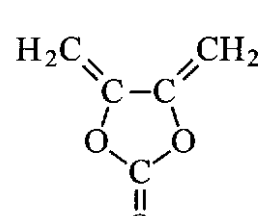
(1-28)



(1-29)



(1-30)



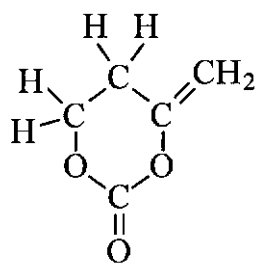
(1-31)

10

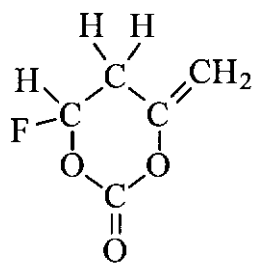
20

30

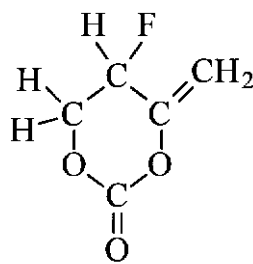
【化 2 5】



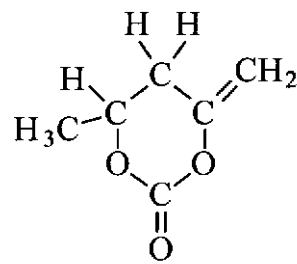
(1-32)



(1-33)

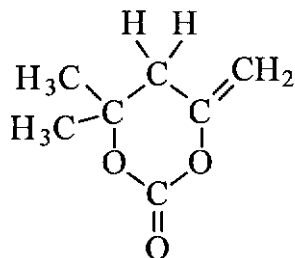


(1-34)

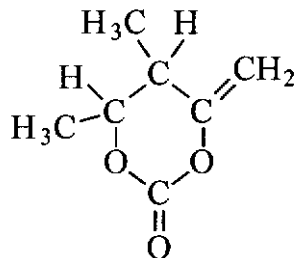


(1-35)

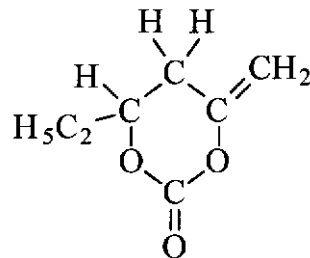
10



(1-36)

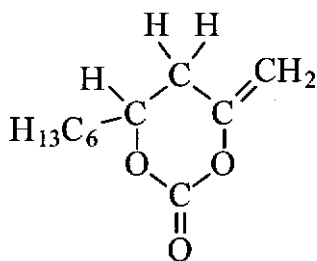


(1-37)

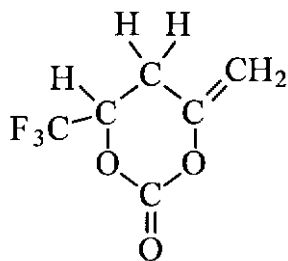


(1-38)

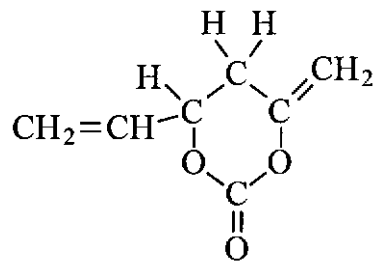
20



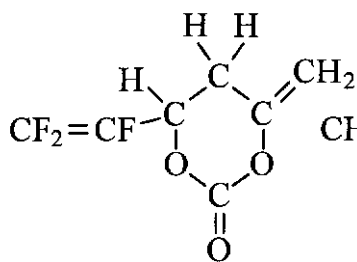
(1-39)



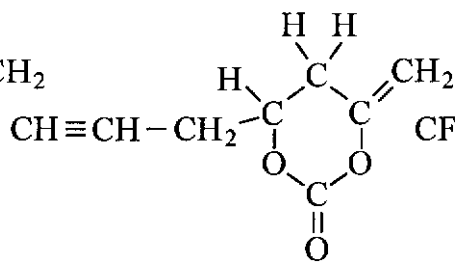
(1-40)



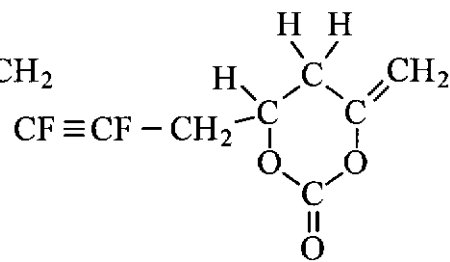
(1-41)



(1-42)



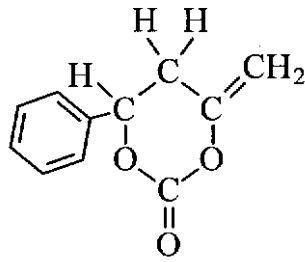
(1-43)



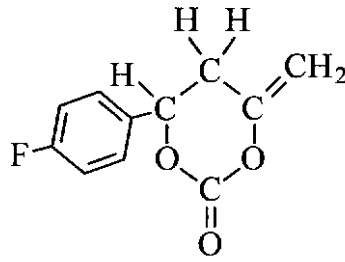
(1-44)

30

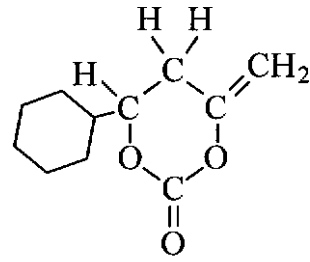
【化 2 6】



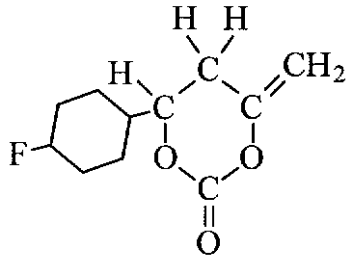
(1-45)



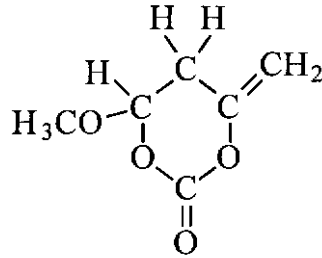
(1-46)



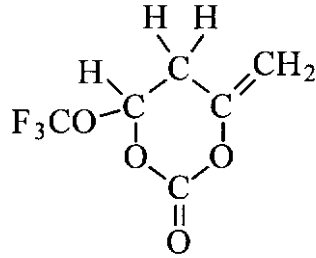
(1-47)



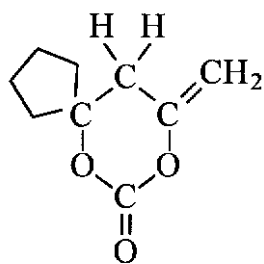
(1-48)



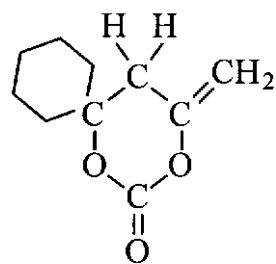
(1-49)



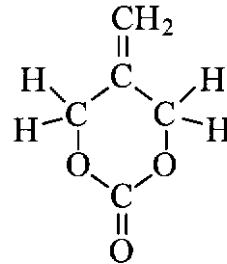
(1-50)



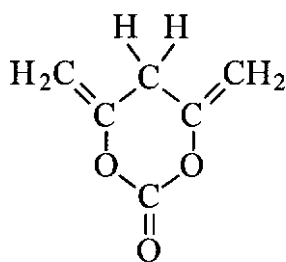
(1-51)



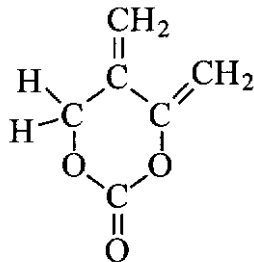
(1-52)



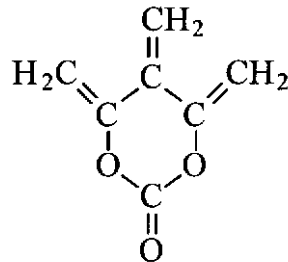
(1-53)



(1-54)



(1-55)



(1-56)

(5)

前記電解液中における前記不飽和環状炭酸エステルの含有量は 0.01 重量% ~ 10 重量%である、

上記 (1) ないし (4) のいずれかに記載の二次電池。

(6)

前記 Si および Sn のうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料は、Si の単体、合金および化合物、ならびに Sn の単体、合金および化合物のうちの少なくとも 1 種である、

上記 (1) ないし (5) のいずれかに記載の二次電池。

(7)

リチウムイオン二次電池である、

上記 (1) ないし (6) のいずれかに記載の二次電池。

(8)

上記 (1) ないし (7) のいずれかに記載の二次電池と、
その二次電池の使用状態を制御する制御部と、
その制御部の指示に応じて前記二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部と
を備えた、電池パック。

(9)

上記 (1) ないし (7) のいずれかに記載の二次電池と、
その二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、
その駆動力に応じて駆動する駆動部と、
前記二次電池の使用状態を制御する制御部と
を備えた、電動車両。

10

(1 0)

上記 (1) ないし (7) のいずれかに記載の二次電池と、
その二次電池から電力を供給される 1 または 2 以上の電気機器と、
前記二次電池からの前記電気機器に対する電力供給を制御する制御部と
を備えた、電力貯蔵システム。

(1 1)

上記 (1) ないし (7) のいずれかに記載の二次電池と、
その二次電池から電力を供給される可動部と
を備えた、電動工具。

20

(1 2)

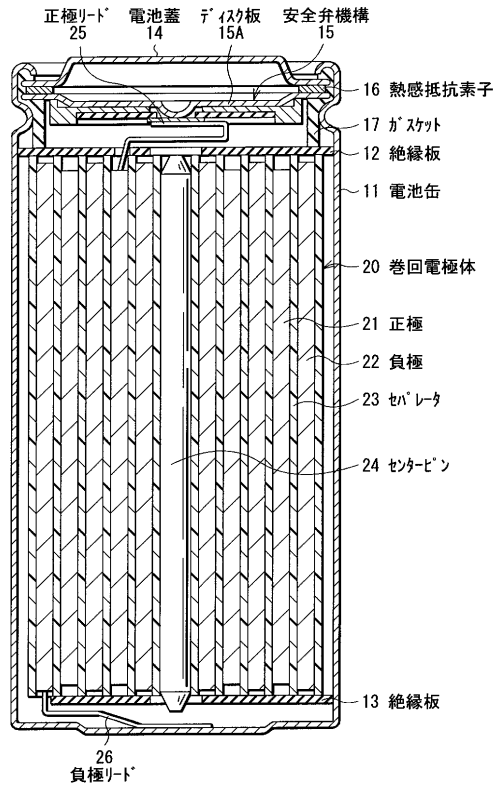
上記 (1) ないし (7) のいずれかに記載の二次電池を電力供給源として備えた、電子機器。

【符号の説明】

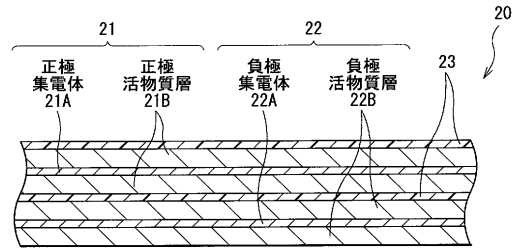
【 0 2 1 7 】

1 1 ... 電池缶、2 0 , 3 0 ... 巻回電極体、2 1 , 3 3 ... 正極、2 1 A , 3 3 A ... 正極集電体、2 1 B , 3 3 B ... 正極活物質層、2 2 , 3 4 ... 負極、2 2 A , 3 4 A ... 負極集電体、2 2 B , 3 4 B ... 負極活物質層、2 3 , 3 5 ... セパレータ、3 6 ... 電解質層、4 0 ... 外装部材。

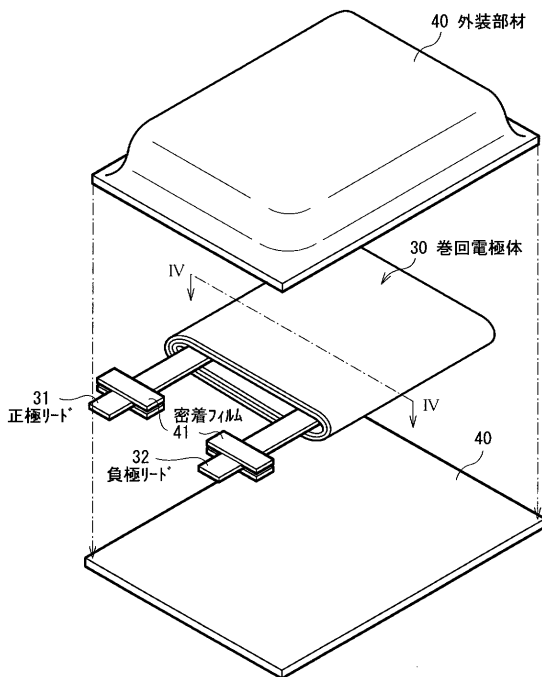
【図 1】



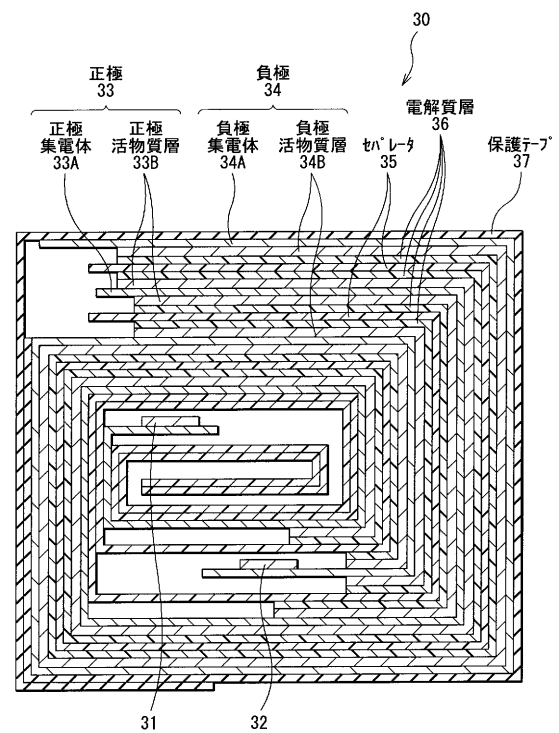
【図 2】



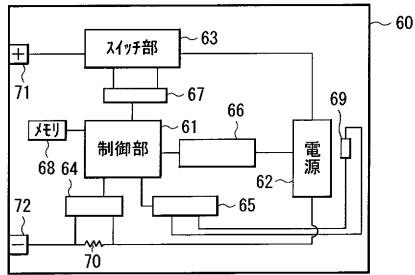
【図 3】



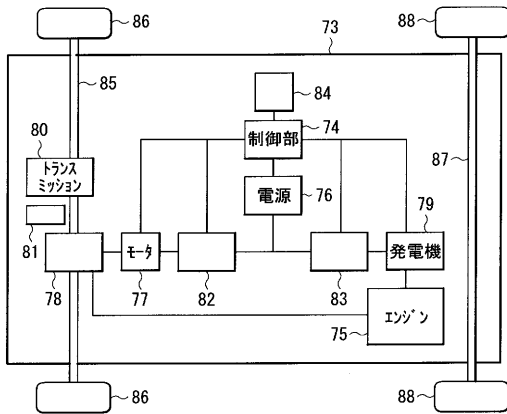
【図 4】



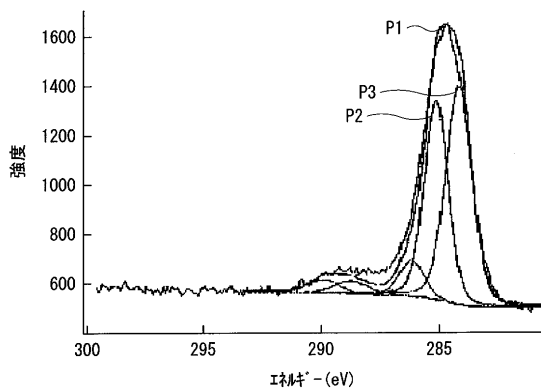
【図 5】



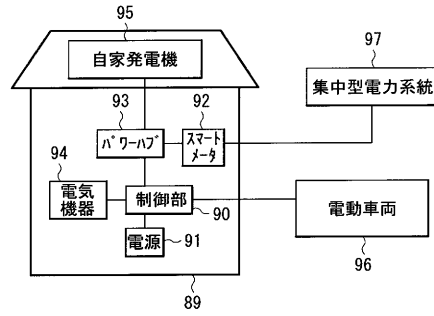
【図 6】



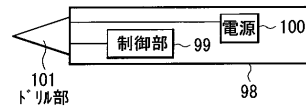
【図 9】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA10 BA17 CA07 CB11 DA18 EA22 FA02 FA05 HA01