

(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2007-242545

(P2007-242545A)

(43) 公開日 平成19年9月20日(2007.9.20)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40 (2006.01)		HO 1 M 10/40	A	5 HO 2 4
HO 1 M 6/16 (2006.01)		HO 1 M 6/16	A	5 HO 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願2006-66208 (P2006-66208)
 (22) 出願日 平成18年3月10日 (2006.3.10)

(71) 出願人 000002185
 ソニー株式会社
 東京都港区港南1丁目7番1号
 (74) 代理人 100098785
 弁理士 藤島 洋一郎
 (74) 代理人 100109656
 弁理士 三反崎 泰司
 (72) 発明者 井原 将之
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
 ニー株式会社内
 (72) 発明者 窪田 忠彦
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
 ニー株式会社内

最終頁に続く

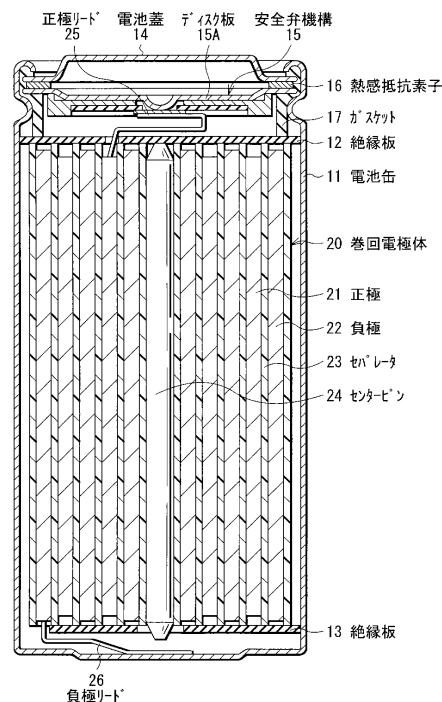
(54) 【発明の名称】 電解質および電池

(57) 【要約】

【課題】高温においても、電池特性を向上させることができる電解質およびそれを用いた電池を提供する。

【解決手段】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。電解液には、溶媒と電解質塩とが含まれている。溶媒には、環状のリン酸エステル化合物が含まれている。この環状のリン酸エステル化合物は、 $-O-(O-P(=O)-O)-$ で表される構造を有しており、かつ不飽和結合を有している。これにより、高温環境下においても、電解液の分解反応を抑制することができ、高温状況下に放置しても、優れた特性を得ることができるようになっている。

【選択図】図1

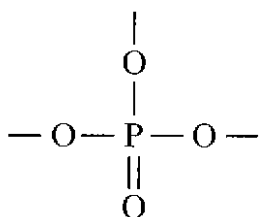


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化 1 に示した構造を有し、かつ不飽和結合を有する環状のリン酸エステル化合物を含む溶媒を含有することを特徴とする電解質。

【化 1】

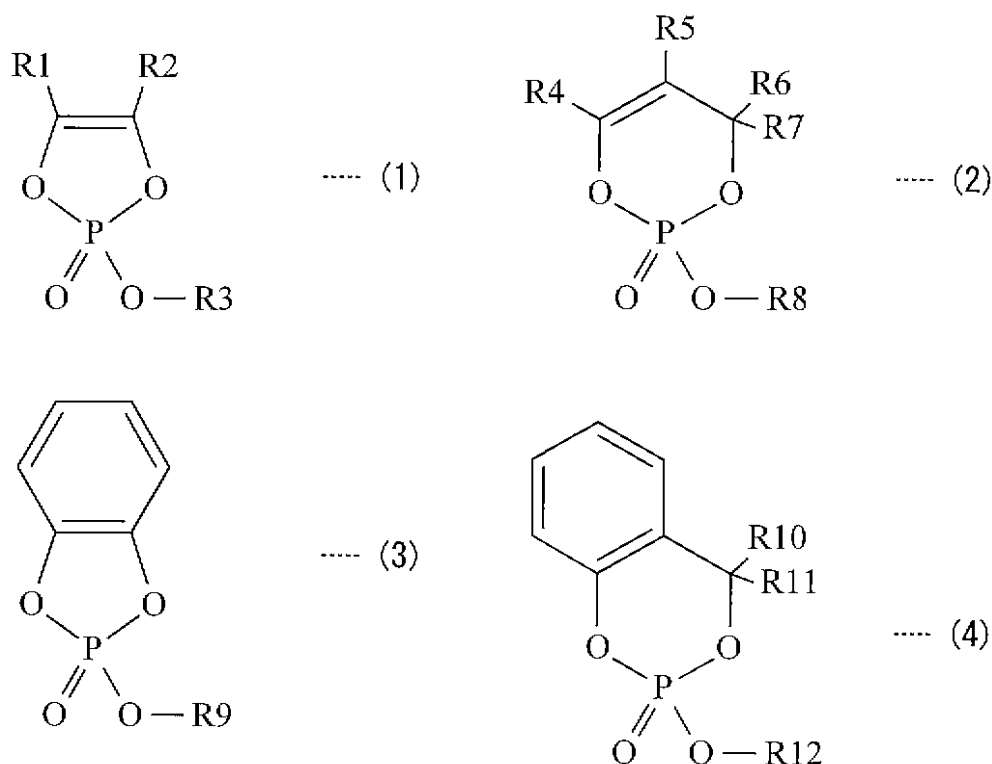


10

【請求項 2】

前記リン酸エステル化合物は、化 2 の (1) から (4) に示した化合物のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電解質。

【化 2】



20

30

(式中、R 1 , R 2 , R 4 , R 5 , R 6 , R 7 , R 1 0 および R 1 1 は、アルキル基 , アリル基 , アリール基 , 複素環基 , アラルキル基 , アルコキシ基あるいはこれらの少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基、または水素基、またはフッ基を表す。R 3 , R 8 , R 9 および R 1 2 は、炭素数 6 以下のアルキル基、炭素数 6 以下のアルキル基の少なくとも一部の水素をアリル基 , ビニル基 , アリール基およびアルコキシ基からなる群のうちの少なくとも 1 種で置換した基、炭素数 6 以下のアルケニル基、炭素数 6 以下のアルケニル基の少なくとも一部の水素をアリル基 , ビニル基 , アリール基およびアルコキシ基からなる群のうちの少なくとも 1 種で置換した基、またはこれらの少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基を表す。)

40

【請求項 3】

前記溶媒における前記リン酸エステル化合物の含有量は、0 . 0 1 質量 % 以上 1 0 質量

50

%以下の範囲内であることを特徴とする請求項1記載の電解質。

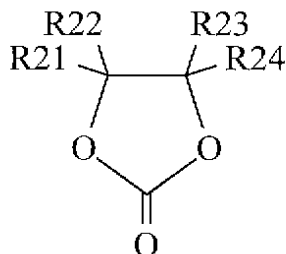
【請求項4】

前記溶媒は、更にハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体を含むことを特徴とする請求項1記載の電解質。

【請求項5】

前記溶媒は、更に化3に示した化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の電解質。

【化3】



10

(R21, R22, R23およびR24は、メチル基, エチル基あるいはそれら少なくとも一部の水素をフッ素(F), 塩素(Cl)若しくは臭素(Br)で置換した基、または水素、またはフッ素基、または塩素基、または臭素基を表す。R21, R22, R23およびR24のうちの少なくとも一つはハロゲンを有する基である。)

【請求項6】

前記溶媒は、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを含むことを特徴とする請求項1記載の電解質。

20

【請求項7】

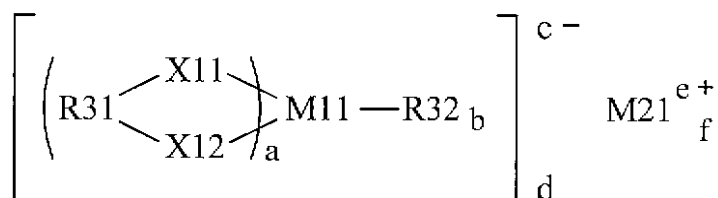
前記溶媒は、更に不飽和結合を有する環式炭酸エステルを含むことを特徴とする請求項1記載の電解質。

【請求項8】

化4に示した軽金属塩, LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, 化5に示したリチウム塩, 化6に示したリチウム塩, 化7に示した環状のイミド塩および化8に示した環状のイミド塩からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1記載の電解質。

30

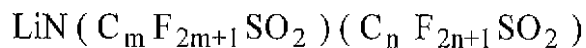
【化4】



(R31は、-C(=O)-R41-C(=O)-基(R41はアルキレン基, ハロゲン化アルキレン基, アリーレン基またはハロゲン化アリーレン基を表す。)、または-C(=O)-C(R43)(R44)-基(R43, R44は、アルキル基, ハロゲン化アルキル基, アリール基またはハロゲン化アリール基を表す。)、または-C(=O)-C(=O)-基を表し、R32は、ハロゲン, アルキル基, ハロゲン化アルキル基, アリール基またはハロゲン化アリール基を表し、X11およびX12は、酸素(O)または硫黄(S)をそれぞれ表し、M11は、遷移金属元素または短周期型周期表における3B族元素, 4B族元素あるいは5B族元素を表し、M21は短周期型周期表における1A族元素あるいは2A族元素またはアルミニウム(Al)を表し、aは1から4の整数であり、bは0から8の整数であり、c, d, eおよびfはそれぞれ1から3の整数である。)

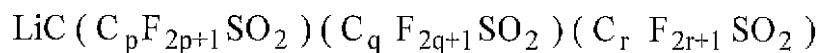
40

【化 5】



(m および n は、 1 以上の整数である。)

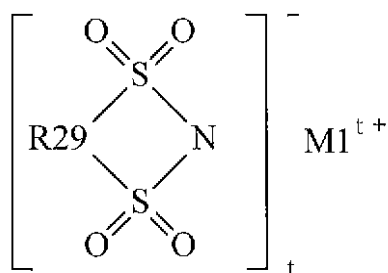
【化 6】



10

(p , q および r は、 1 以上の整数である)

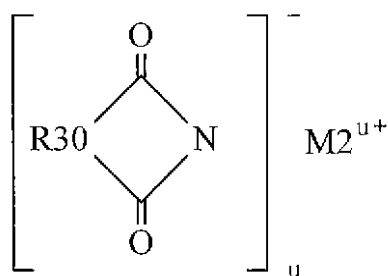
【化 7】



20

(M 1 は短周期型周期表における 1 A 族元素 , 2 A 族元素またはアルミニウムを表す。 R 2 9 は、炭素数 2 から 5 のアルキレン基、あるいはそれらの少なくとも一部の水素をフッ素で置換した基を表す。 t は、 1 , 2 または 3 である。)

【化 8】



30

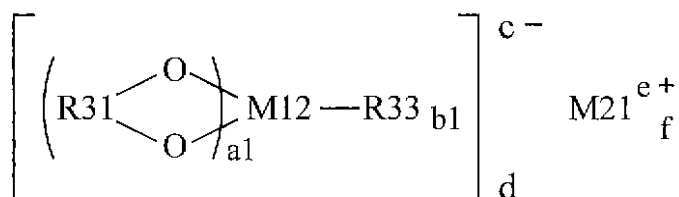
(M 2 は、短周期型周期表における 1 A 族元素 , 2 A 族元素またはアルミニウムを表す。 R 3 0 は、炭素数 2 から 5 のアルキレン基、あるいはそれらの少なくとも一部の水素をフッ素で置換した基を表す。 u は、 1 , 2 または 3 である。)

【請求項 9】

化 9 に示した軽金属塩を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電解質。

40

【化 9】



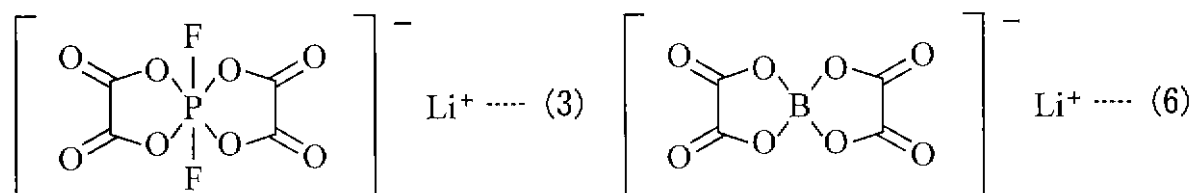
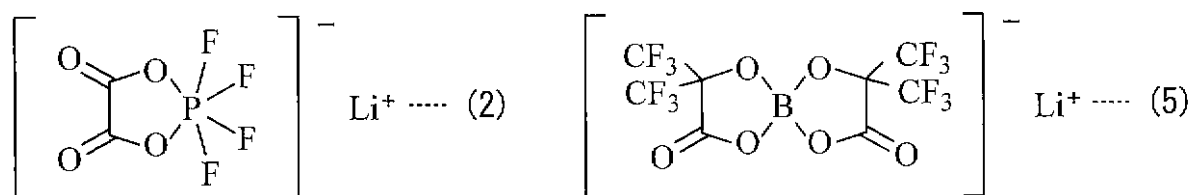
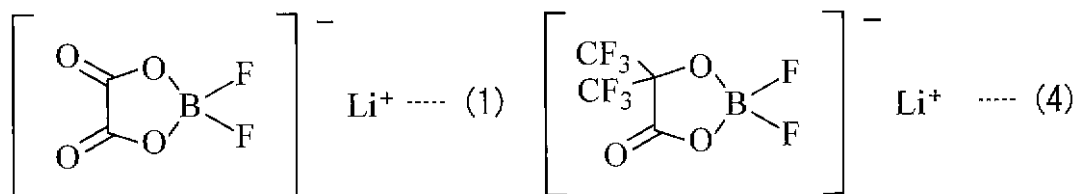
50

(R 3 1 は、 - C (= O) - R 4 1 - C (= O) - 基 (R 4 1 はアルキレン基 , ハロゲン化アルキレン基 , アリーレン基またはハロゲン化アリーレン基を表す。) 、または - C (= O) - C (R 4 3) (R 4 4) - 基 (R 4 3 , R 4 4 は、アルキル基 , ハロゲン化アルキル基 , アリール基またはハロゲン化アリール基を表す。) 、または - C (= O) - C (= O) - 基を表し、 R 3 3 は、ハロゲンを表し、 M 1 2 はリン (P) またはホウ素 (B) を表し、 M 2 1 は、短周期型周期表における 1 A 族元素あるいは 2 A 族元素またはアルミニウムを表し、 a 1 は 1 から 3 の整数であり、 b 1 は 0 , 2 または 4 であり、 c , d , e および f はそれぞれ 1 から 3 の整数である。)

【請求項 1 0】

化 1 0 の (1) に示したジフルオロ [オキシラト - O , O '] ホウ酸リチウム、化 1 0 の (2) に示したテトラフルオロ [オキシラト - O , O '] リン酸リチウム、化 1 0 の (3) に示したジフルオロビス [オキシラト - O , O '] リン酸リチウム、化 1 0 の (4) に示したジフルオロ [3 , 3 , 3 - トリフルオロ - 2 - オキシド - 2 - トリフルオロメチルプロピオナト (2 -) - O , O '] ホウ酸リチウム、化 1 0 の (5) に示したビス [3 , 3 , 3 - トリフルオロ - 2 - オキシド - 2 - トリフルオロメチルプロピオナト (2 -) - O , O '] ホウ酸リチウム、および化 1 0 の (6) に示したビス [オキシラト - O , O '] ホウ酸リチウムからなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電解質。

【化 1 0】

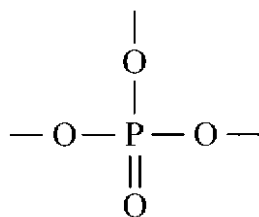


【請求項 1 1】

正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記電解質は、化 1 1 に示した構造を有し、かつ不飽和結合を有する環状のリン酸エステル化合物を含む溶媒を含有することを特徴とする電池。

【化 1 1】

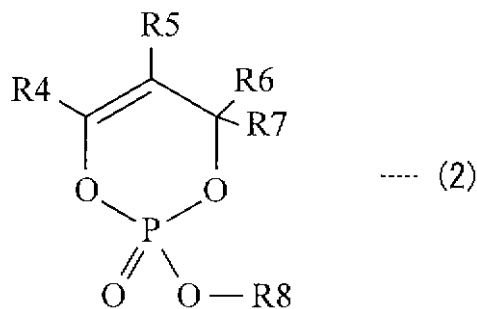
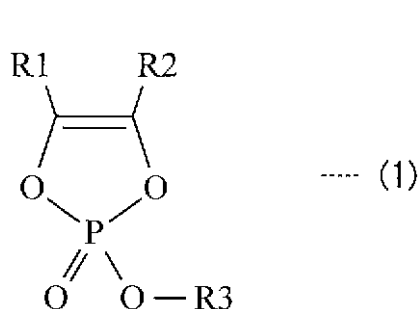


【請求項 1 2】

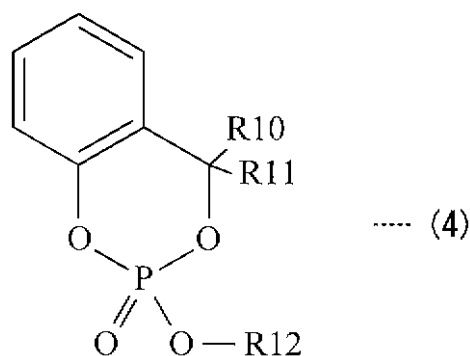
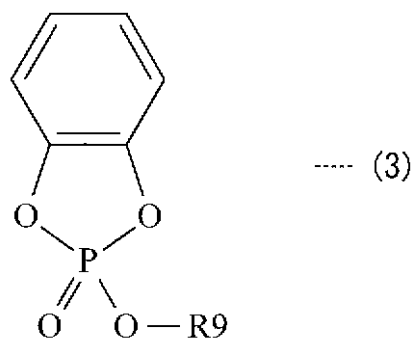
10

前記リン酸エステル化合物は、化 1 2 の (1) から (4) に示した化合物のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 1 記載の電池。

【化 1 2】



20



30

(式中、R 1 , R 2 , R 4 , R 5 , R 6 , R 7 , R 1 0 および R 1 1 は、アルキル基 , アリル基 , アリール基 , 複素環基 , アラルキル基 , アルコキシ基あるいはこれらの少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基、または水素基、またはフッ基を表す。R 3 , R 8 , R 9 および R 1 2 は、炭素数 6 以下のアルキル基、炭素数 6 以下のアルキル基の少なくとも一部の水素をアリル基 , ビニル基 , アリール基およびアルコキシ基からなる群のうちの少なくとも 1 種で置換した基、炭素数 6 以下のアルケニル基、炭素数 6 以下のアルケニル基の少なくとも一部の水素をアリル基 , ビニル基 , アリール基およびアルコキシ基からなる群のうちの少なくとも 1 種で置換した基、またはこれらの少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基を表す。)

40

【請求項 1 3】

前記溶媒における前記リン酸エステル化合物の含有量は、0 . 0 1 質量 % 以上 1 0 質量 % 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 1 1 記載の電池。

【請求項 1 4】

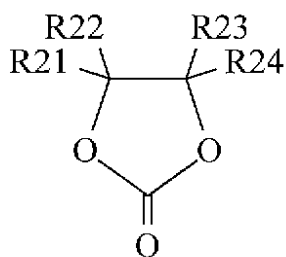
前記溶媒は、更にハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体を含むことを特徴とする請求項 1 1 記載の電池。

50

【請求項 15】

前記溶媒は、更に化 13 に示した化合物を含むことを特徴とする請求項 11 記載の電池。

【化 13】



10

(R21, R22, R23 および R24 は、メチル基, エチル基あるいはそれら少なくとも一部の水素をフッ素 (F), 塩素 (Cl) 若しくは臭素 (Br) で置換した基、または水素、またはフッ素基、または塩素基、または臭素基を表す。R21, R22, R23 および R24 のうちの少なくとも一つはハロゲンを含む基である。)

【請求項 16】

前記溶媒は、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを含むことを特徴とする請求項 11 記載の電池。

20

【請求項 17】

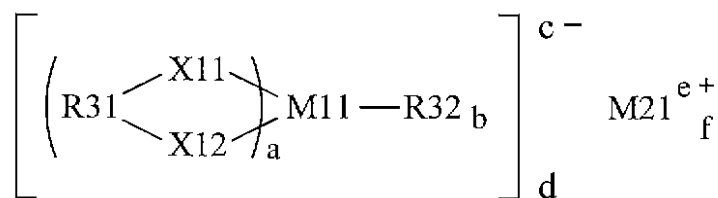
前記溶媒は、更に不飽和結合を有する環式炭酸エステルを含むことを特徴とする請求項 11 記載の電池。

【請求項 18】

前記電解質は、化 14 に示した軽金属塩, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , 化 15 に示したリチウム塩, 化 16 に示したリチウム塩, 化 17 に示した環状のイミド塩および化 18 に示した環状のイミド塩からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 11 記載の電池。

【化 14】

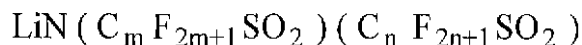
30



(R31 は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R41}-\text{C}(=\text{O})-$ 基 (R41 はアルキレン基, ハロゲン化アルキレン基, アリーレン基またはハロゲン化アリーレン基を表す。)、または $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{R43})(\text{R44})-$ 基 (R43, R44 は、アルキル基, ハロゲン化アルキル基, アリール基またはハロゲン化アリール基を表す。)、または $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$ 基を表し、R32 は、ハロゲン, アルキル基, ハロゲン化アルキル基, アリール基またはハロゲン化アリール基を表し、X11 および X12 は、酸素 (O) または硫黄 (S) をそれぞれ表し、M11 は、遷移金属元素または短周期型周期表における 3B 族元素, 4B 族元素あるいは 5B 族元素を表し、M21 は短周期型周期表における 1A 族元素あるいは 2A 族元素またはアルミニウム (Al) を表し、a は 1 から 4 の整数であり、b は 0 から 8 の整数であり、c, d, e および f はそれぞれ 1 から 3 の整数である。)

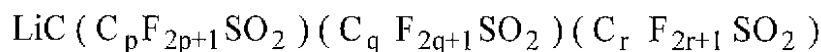
40

【化 1 5】



(mおよび n は、 1 以上の整数である。)

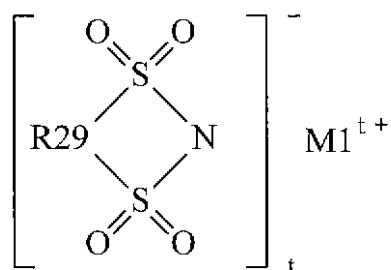
【化 1 6】



10

(p , q および r は、 1 以上の整数である)

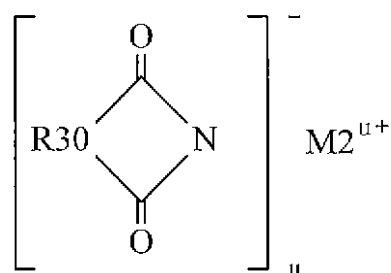
【化 1 7】



20

(M 1 は短周期型周期表における 1 A 族元素 , 2 A 族元素またはアルミニウムを表す。 R 2 9 は、炭素数 2 から 5 のアルキレン基、あるいはそれらの少なくとも一部の水素をフッ素で置換した基を表す。 t は、 1 , 2 または 3 である。)

【化 1 8】



30

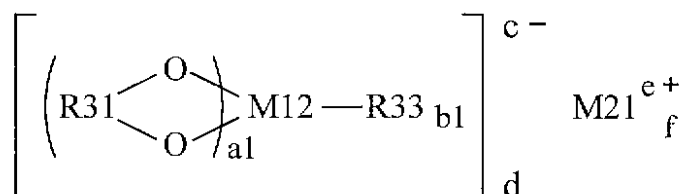
(M 2 は、短周期型周期表における 1 A 族元素 , 2 A 族元素またはアルミニウムを表す。 R 3 0 は、炭素数 2 から 5 のアルキレン基、あるいはそれらの少なくとも一部の水素をフッ素で置換した基を表す。 u は、 1 , 2 または 3 である。)

【請求項 1 9】

前記電解質は、化 1 9 に示した軽金属塩を含むことを特徴とする請求項 1 1 記載の電池

40

【化 1 9】



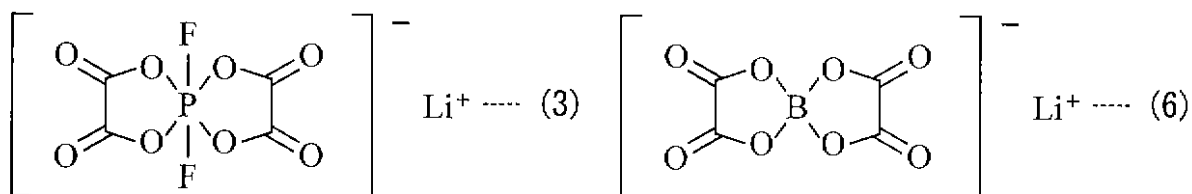
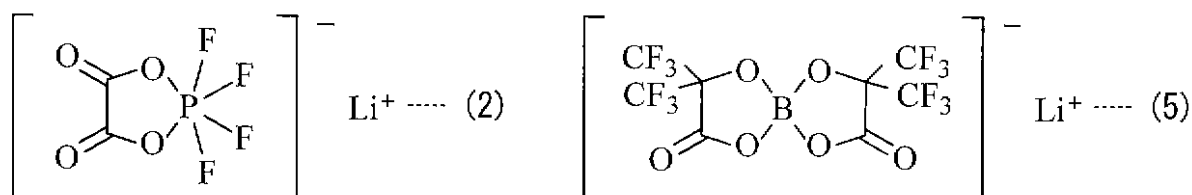
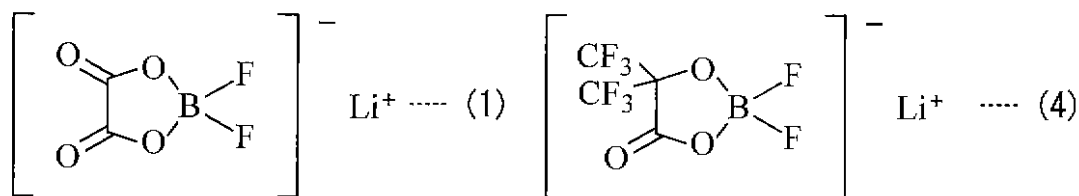
50

(R 3 1 は、 - C (= O) - R 4 1 - C (= O) - 基 (R 4 1 はアルキレン基 , ハロゲン化アルキレン基 , アリーレン基またはハロゲン化アリーレン基を表す。) 、または - C (= O) - C (R 4 3) (R 4 4) - 基 (R 4 3 , R 4 4 は、アルキル基 , ハロゲン化アルキル基 , アリール基またはハロゲン化アリール基を表す。) 、または - C (= O) - C (= O) - 基を表し、 R 3 3 は、ハロゲンを表し、 M 1 2 はリン (P) またはホウ素 (B) を表し、 M 2 1 は、短周期型周期表における 1 A 族元素あるいは 2 A 族元素またはアルミニウムを表し、 a 1 は 1 から 3 の整数であり、 b 1 は 0 , 2 または 4 であり、 c , d , e および f はそれぞれ 1 から 3 の整数である。)

【請求項 2 0】

前記電解質は、化 2 0 の (1) に示したジフルオロ [オキサト - O , O '] ホウ酸リチウム、化 2 0 の (2) に示したテトラフルオロ [オキサト - O , O '] リン酸リチウム、化 2 0 の (3) に示したジフルオロビス [オキサト - O , O '] リン酸リチウム、化 2 0 の (4) に示したジフルオロ [3 , 3 , 3 - トリフルオロ - 2 - オキシド - 2 - トリフルオロメチルプロピオナト (2 -) - O , O '] ホウ酸リチウム、化 2 0 の (5) に示したビス [3 , 3 , 3 - トリフルオロ - 2 - オキシド - 2 - トリフルオロメチルプロピオナト (2 -) - O , O '] ホウ酸リチウム、および化 2 0 の (6) に示したビス [オキサト - O , O '] ホウ酸リチウムからなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 1 記載の電池。

【化 2 0】



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶媒を含む電解質およびそれを用いた電池に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

近年、カメラ一体型 V T R (Videotape Recorder ; ビデオテープレコーダ) , 携帯電話あるいはラップトップコンピューターに代表されるポータブル電子機器が広く普及し、それらの小型化、軽量化および長時間連続駆動が強く求められている。それに伴い、これらの電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池のエネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。中でも、リチウムイオン二次電池あるいはリチウム金属二次電池は、従来の鉛電池あるいはニッケルカドミウム電池などの水系二次電池と比べて、大きなエネルギー密度を得ることができるので期待されている。

【 0 0 0 3 】

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

10

【特許文献 1】特許第 3 2 9 4 4 0 0 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

しかしながら、携帯型電子機器の利用が多くなるに従い、最近では、輸送時あるいは使用時などに高温状況下に置かれることが多くなり、それによる電池特性の低下が問題となってきた。よって、室温における特性のみならず、高温においても優れた特性を得ることができる電解質あるいは電池の開発が望まれていた。

20

【 0 0 0 5 】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高温においても、電池特性を向上させることができる電解質およびそれを用いた電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

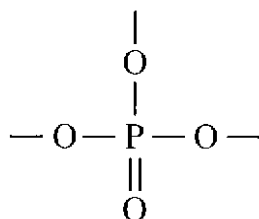
【 0 0 0 6 】

本発明の電解質は、化 1 に示した構造を有し、かつ不飽和結合を有する環状のリン酸エステル化合物を含む溶媒を含有するものである。

【 0 0 0 7 】

【化 1】

30



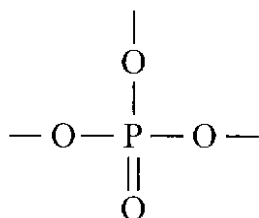
【 0 0 0 8 】

本発明の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、電解質は、化 2 に示した構造を有し、かつ不飽和結合を有する環状のリン酸エステル化合物を含む溶媒を含有するものである。

40

【 0 0 0 9 】

【化 2】



【発明の効果】

10

【0010】

本発明の電解質によれば、化1に示した構造を有し、かつ不飽和結合を有する環状のリン酸エステル化合物を含むようにしたので、高温環境下であっても、化学的安定性を向上させることができる。よって、この電解質を用いた本発明の電池によれば、高温環境下においても、負極における電解質の分解反応を抑制することができ、高温状況下に放置しても、優れた特性を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0012】

20

本発明の一実施の形態に係る電解質は、例えば、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩とを含む電解液を含有している。

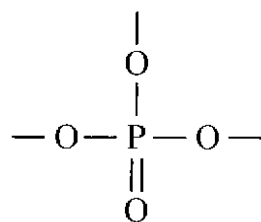
【0013】

溶媒は、化3に示した構造を有し、かつ不飽和結合を有する環状のリン酸エステル化合物を含んでいる。これにより、高温環境下においても、化学的安定性を向上させることができるようになっていく。リン酸エステル化合物は、1種を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

【0014】

【化 3】

30



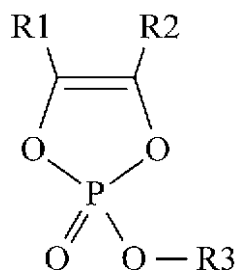
【0015】

このようなリン酸エステルとしては、化4の(1)から(4)に示した化合物が好ましい。より高い効果を得ることができるからである。

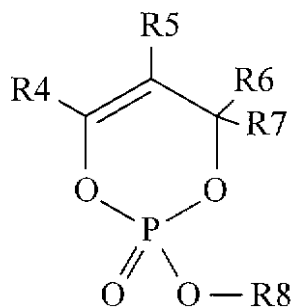
40

【0016】

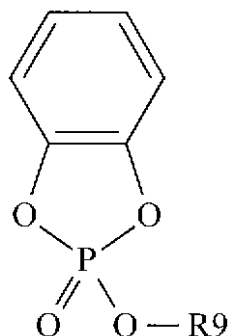
【化 4】



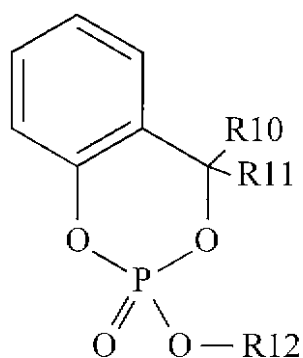
----- (1)



----- (2)



----- (3)



----- (4)

10

20

(式中、R1, R2, R4, R5, R6, R7, R10およびR11は、アルキル基, アリル基, アリール基, 複素環基, アラルキル基, アルコキシ基あるいはこれらの少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基、または水素基、またはフッ基を表す。R1, R2, R4, R5, R6, R7, R10およびR11は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。R3, R8, R9およびR12は、炭素数6以下のアルキル基、炭素数6以下のアルキル基の少なくとも一部の水素をアリル基, ビニル基, アリール基およびアルコキシ基からなる群のうちの少なくとも1種で置換した基、炭素数6以下のアルケニル基、炭素数6以下のアルケニル基の少なくとも一部の水素をアリル基, ビニル基, アリール基およびアルコキシ基からなる群のうちの少なくとも1種で置換した基、またはこれらの少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基を表す。R3, R8, R9およびR12は鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。)

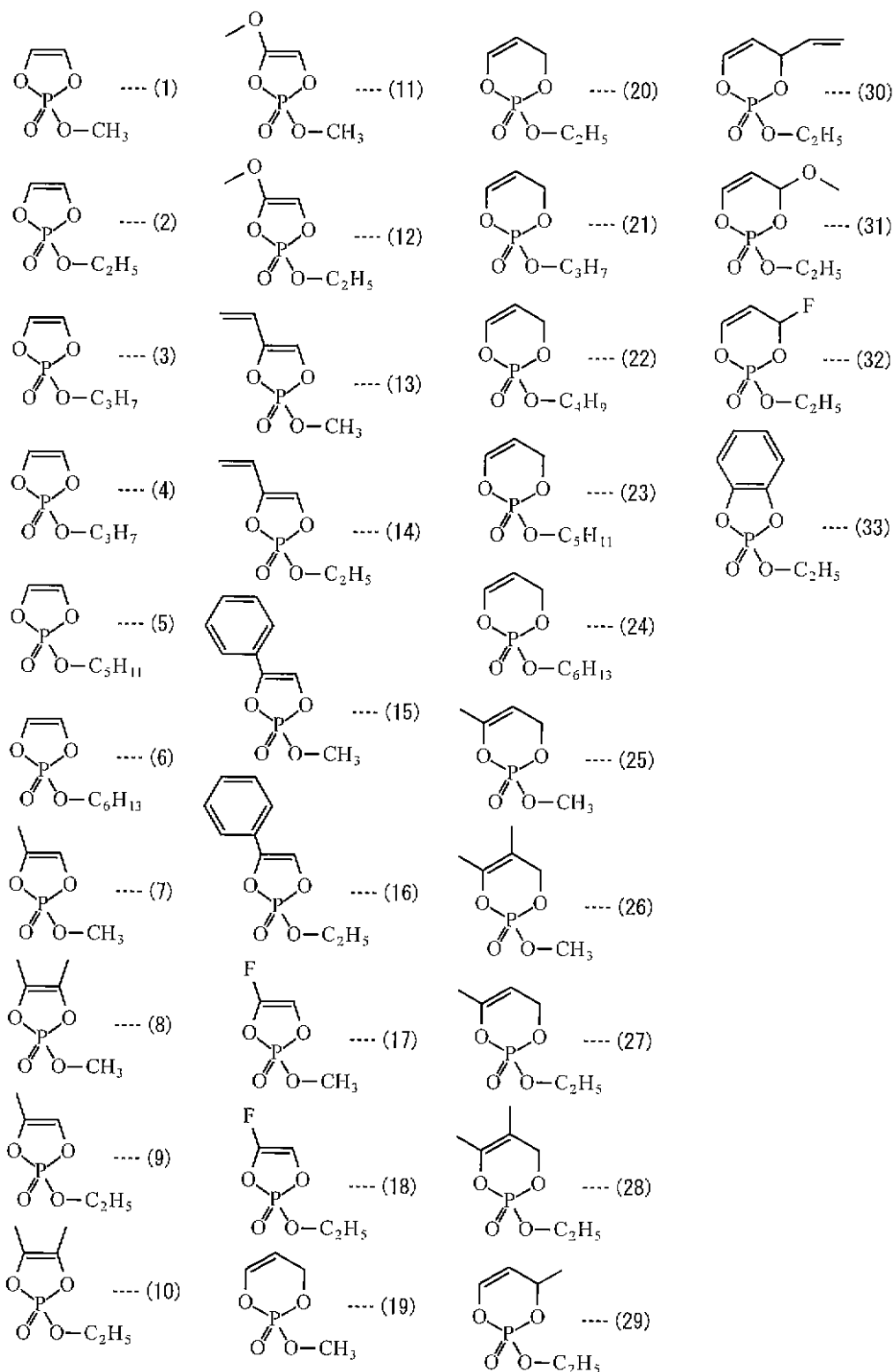
30

【0017】

化4の(1)から(4)に示した化合物について、具体的に例を挙げれば、化5の(1)から(33)に示した化合物などがある。

【0018】

【化 5】



10

20

30

40

【0019】

このようなリン酸エステル化合物の含有量は、溶媒において、0.01質量%以上10質量%以下であることが好ましい。この範囲内でより高い効果を得ることができ、特に、10質量%以下とすれば、例えば、電池に用いて高温状況下で使用しても、優れた電池特性を得ることができるからである

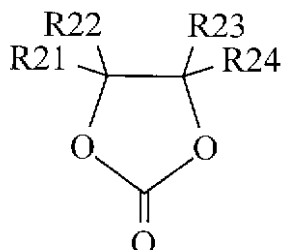
【0020】

50

溶媒としては、このようなリン酸エステル化合物に加えて、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体を含むことが好ましく、中でも、化6に示した環式炭酸エステル誘導体が望ましい。常温のみならず、高温環境下においても、電解液の化学的安定性を向上させることができるからである。環式炭酸エステル誘導体は、1種を単独で用いてよく、複数種を混合して用いてもよい。

【0021】

【化6】



10

(R21, R22, R23およびR24は、メチル基, エチル基あるいはそれら少なくとも一部の水素をフッ素(F), 塩素(Cl)若しくは臭素(Br)で置換した基、または水素、またはフッ素基、または塩素基、または臭素基を表す。R21, R22, R23およびR24のうちの少なくとも一つはハロゲンを有する基である。R21, R22, R23およびR24は、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。)

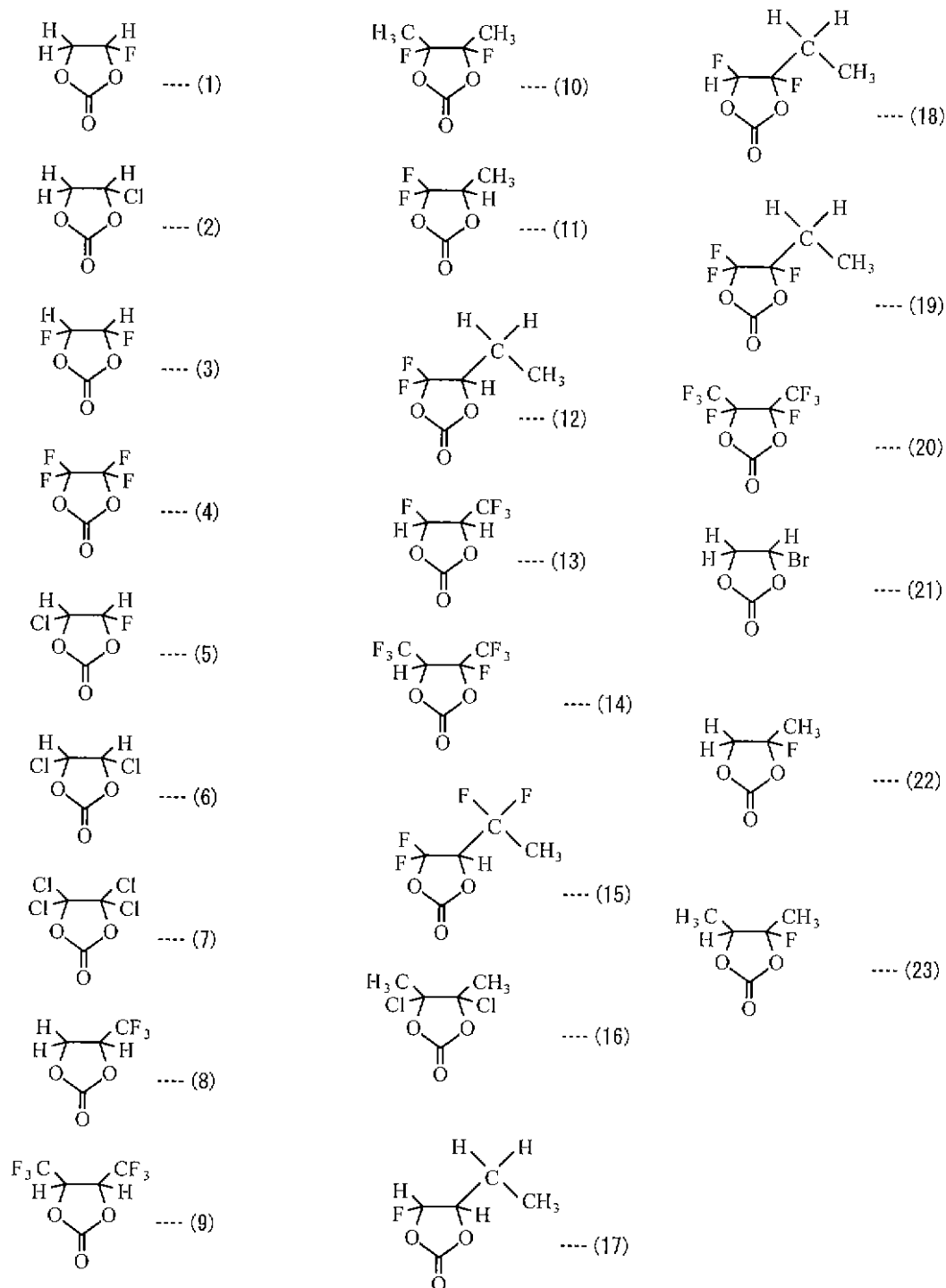
20

【0022】

化6に示した環式炭酸エステル誘導体について具体的に例を挙げれば、化7の(1)から(23)に示した化合物などがある。中でも、化7の(1)に示した4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オンが好ましい。より高い効果を得ることができるからである。

【0023】

【化 7】

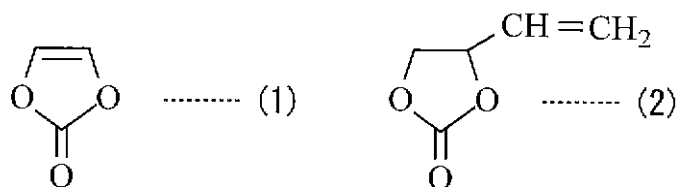


【0024】

溶媒としては、また化 8 の (1) に示した 1, 3 - ジオキソール - 2 - オンあるいは化 8 の (2) に示した 4 - ビニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンなどの不飽和結合を有する環式炭酸エステルも好ましい。電解液の化学的安定性を向上させることができ、高温においても高い効果を得ることができるからである。溶媒に不飽和結合を有する環式炭酸エステルを含む場合には、その含有量は 0.01 質量% 以上 10 質量% 以下の範囲内であることが好ましい。これらの範囲内でより高い効果を得ることができるからである。不飽和結合を有する環状の炭酸エステルは、1 種を単独で用いてよく、複数種を混合して用いてもよい。

【0025】

【化 8】



【0026】

10

溶媒としては、これらの他にも、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、N,N-ジメチルフォルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシド、磷酸トリメチルが挙げられる。これらの溶媒は、1種を単独で混合してもよく、複数種を混合して用いてもよい。

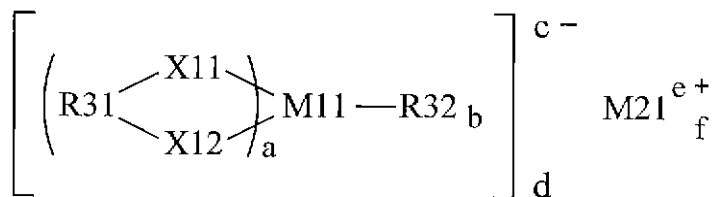
20

【0027】

電解質塩としては、化9に示した軽金属塩を含むことが好ましい。この軽金属塩は、例えば、電池に用いた場合に、負極の表面に安定な被膜を形成し、溶媒の分解反応を抑制することができ、サイクル特性などの電池特性を向上させることができるからである。化9に示した軽金属塩は、1種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。

【0028】

【化 9】



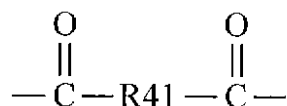
30

(R31は、化10、化11または化12に示した基を表し、R32は、ハロゲン、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはハロゲン化アリール基を表し、X11およびX12は、酸素(O)または硫黄(S)をそれぞれ表し、M11は、遷移金属元素または短周期型周期表における3B族元素、4B族元素あるいは5B族元素を表し、M11は、短周期型周期表における1A族元素あるいは2A族元素またはアルミニウムを表し、aは1から4の整数であり、bは0から8の整数であり、c、d、eおよびfはそれぞれ1から3の整数である。)

40

【0029】

【化 10】



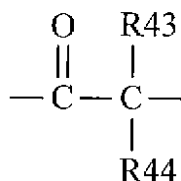
(R41は、アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基またはハロゲン化ア

50

リーレン基を表す。)

【 0 0 3 0 】

【 化 1 1 】

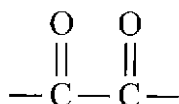


10

(R 4 3 , R 4 4 は、アルキル基 , ハロゲン化アルキル基 , アリール基またはハロゲン化アリール基を表す。 R 4 3 , R 4 4 は、同一であっても異なってもよい。)

【 0 0 3 1 】

【 化 1 2 】



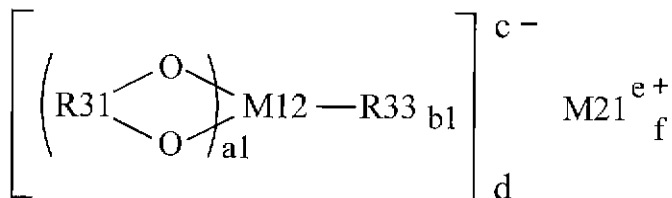
20

【 0 0 3 2 】

化 9 に示した軽金属塩としては、例えば、化 1 3 に示した化合物が好ましい。

【 0 0 3 3 】

【 化 1 3 】

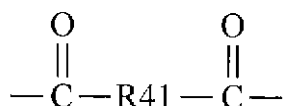


30

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

【 0 0 3 4 】

【 化 1 4 】

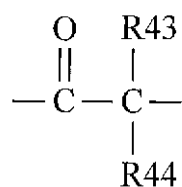


40

(R 4 1 は、アルキレン基 , ハロゲン化アルキレン基 , アリーレン基またはハロゲン化アリーレン基を表す。)

【 0 0 3 5 】

【化 1 5】

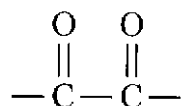


(R 4 3 , R 4 4 は、アルキル基 , ハロゲン化アルキル基 , アリール基またはハロゲン化アリール基を表す。 R 4 3 , R 4 4 は、同一であっても異なってもよい。)

10

【 0 0 3 6】

【化 1 6】



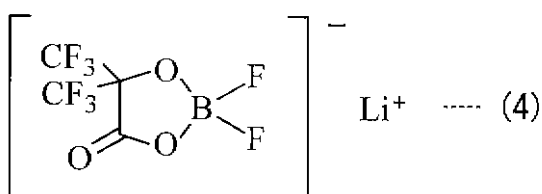
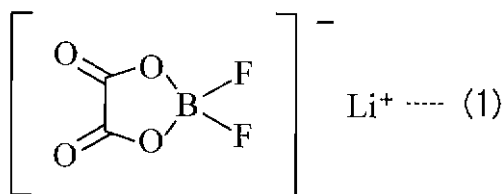
【 0 0 3 7】

化 1 3 に示した化合物について具体的に例を挙げれば、化 1 7 の (1) に示したジフルオロ [オキシラト - O , O '] ホウ酸リチウム、化 1 7 の (2) に示したテトラフルオロ [オキシラト - O , O '] リン酸リチウム、化 1 7 の (3) に示したジフルオロビス [オキシラト - O , O '] リン酸リチウム、化 1 7 の (4) に示したジフルオロ [3 , 3 , 3 - トリフルオロ - 2 - オキシド - 2 - トリフルオロメチルプロピオナト (2 -) - O , O '] ホウ酸リチウム、化 1 7 の (5) に示したビス [3 , 3 , 3 - トリフルオロ - 2 - オキシド - 2 - トリフルオロメチルプロピオナト (2 -) - O , O '] ホウ酸リチウム、あるいは化 1 7 の (6) に示したビス [オキシラト - O , O '] ホウ酸リチウムなどがある。

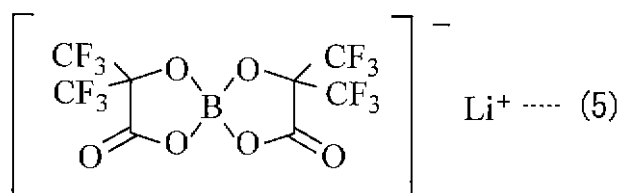
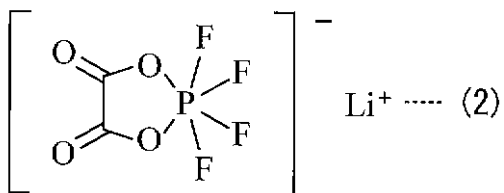
20

【 0 0 3 8】

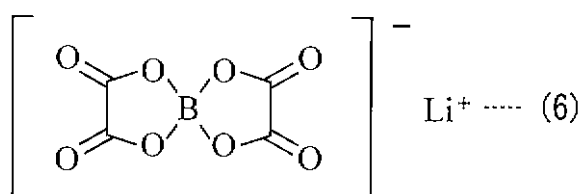
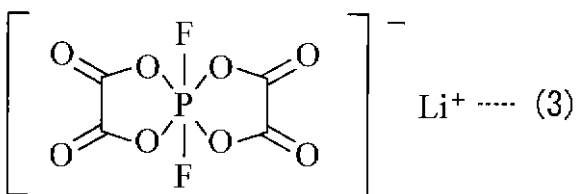
【化 17】



10



20



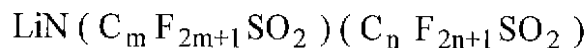
【0039】

電解質塩としては、また、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、または $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ あるいは $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ などの化18に示したリチウム塩、または $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ などの化19に示したリチウム塩、または化20に示した環状のイミド塩、または化21に示した環状のイミド塩も好ましい。

30

【0040】

【化18】

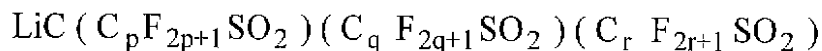


(m および n は、1以上の整数である。)

【0041】

40

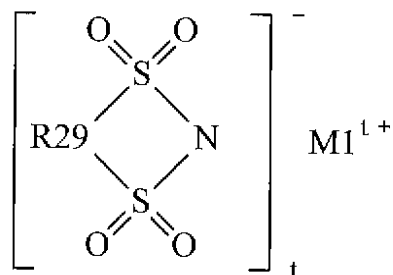
【化19】



(p 、 q および r は、1以上の整数である)

【0042】

【化 2 0】

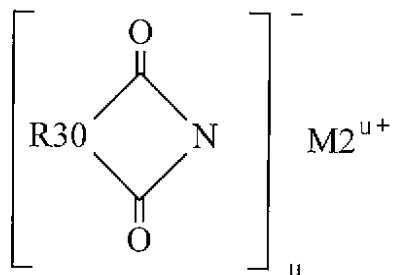


10

(M 1 は短周期型周期表における 1 A 族元素 , 2 A 族元素またはアルミニウムを表す。 R 2 9 は、炭素数 2 から 5 のアルキレン基、またはそれらの少なくとも一部の水素をフッ素で置換した基を表す。 R 2 9 は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。 t は、 1 , 2 または 3 である。)

【 0 0 4 3】

【化 2 1】



20

(M 2 は、短周期型周期表における 1 A 族元素 , 2 A 族元素またはアルミニウムを表す。 R 3 0 は、炭素数 2 から 5 のアルキレン基、またはそれらの少なくとも一部の水素をフッ素で置換した基を表す。 R 3 0 は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。 u は、 1 , 2 または 3 である。)

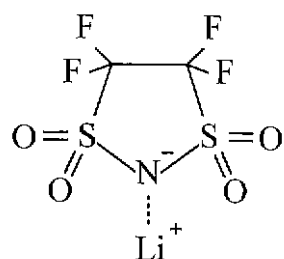
【 0 0 4 4】

30

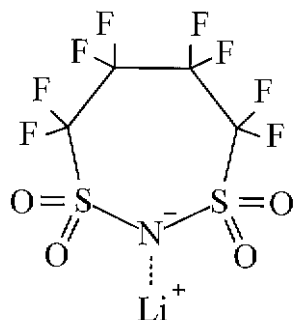
化 2 0 に示した環状のイミド塩および化 2 1 に示した環状のイミド塩としては、例えば、化 2 2 の (1) に示した 1 , 2 - パーフルオロエタンジスルホニルイミドリチウム、化 2 2 の (2) に示した 1 , 3 - パーフルオロプロパンジスルホニルイミドリチウム、化 2 2 の (3) に示した 1 , 3 - パーフルオロブタンジスルホニルイミドリチウム、化 2 2 の (4) に示した 1 , 4 - パーフルオロブタンジスルホニルイミドリチウム、あるいは化 2 2 の (5) に示したパーフルオロヘプタンニ酸イミドリチウムが挙げられる。これらの環状のイミド塩は、 1 種を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

【 0 0 4 5】

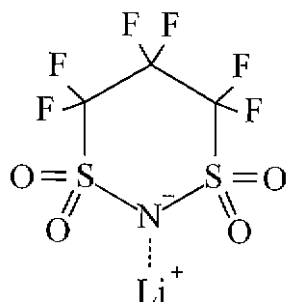
【化 2 2】



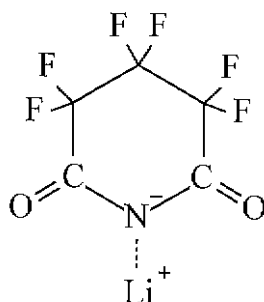
----- (1)



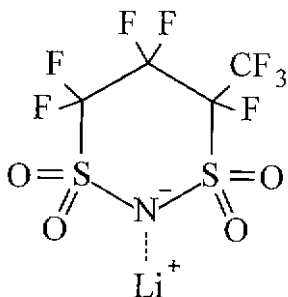
----- (4)



----- (2)



----- (5)



----- (3)

10

20

30

【0046】

特に、 LiPF_6 と、化9に示した軽金属塩、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、化18に示したリチウム塩、化19に示したリチウム塩、化20に示した環状のイミド塩、および化21に示した環状のイミド塩からなる群のうちの少なくとも1種とを混合して用いることが好ましい。イオン伝導性を向上させることができると共に、常温のみならず、高温環境下においても、電解液の化学的安定性を向上させることができるからである。

【0047】

電解質塩としては、これらの他にも、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{OCOCF}_3)_4$ あるいは $\text{LiB}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)$ などが挙げられ、1種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。

【0048】

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

40

50

。

【 0 0 4 9 】

この電解質は、上述した電解液をそのまま液状の電解質として用いてもよいが、電解液を高分子化合物に保持させて、いわゆるゲル状の電解質として用いてもよい。高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、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、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン - ブタジエンゴム、ニトリル - ブタジエンゴム、ポリスチレンあるいはポリカーボネートが挙げられる。特に、電気化学的安定性の点からは、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドの構造を持つ高分子化合物を用いることが望ましい。

10

【 0 0 5 0 】

この電解質は、例えば、次のようにして二次電池に用いられる。

【 0 0 5 1 】

(第 1 の二次電池)

図 1 は、第 1 の二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池は、電極反応物質としてリチウム (L i) を用い、負極の容量が、リチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池である。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶 1 1 の内部に、帯状の正極 2 1 と負極 2 2 とがセパレータ 2 3 を介して積層し巻回された巻回電極体 2 0 を有している。電池缶 1 1 は、例えばニッケル (N i) のめっきがされた鉄 (F e) により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶 1 1 の内部には、巻回電極体 2 0 を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板 1 2 , 1 3 がそれぞれ配置されている。

20

【 0 0 5 2 】

電池缶 1 1 の開放端部には、電池蓋 1 4 と、この電池蓋 1 4 の内側に設けられた安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient ; P T C 素子) 1 6 とが、ガスケット 1 7 を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶 1 1 の内部は密閉されている。電池蓋 1 4 は、例えば、電池缶 1 1 と同様の材料により構成されている。安全弁機構 1 5 は、熱感抵抗素子 1 6 を介して電池蓋 1 4 と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板 1 5 A が反転して電池蓋 1 4 と巻回電極体 2 0 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 1 6 は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものである。ガスケット 1 7 は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

30

【 0 0 5 3 】

巻回電極体 2 0 の中心には、例えば、センターピン 2 4 が挿入されている。巻回電極体 2 0 の正極 2 1 にはアルミニウムなどよりなる正極リード 2 5 が接続されており、負極 2 2 にはニッケルなどよりなる負極リード 2 6 が接続されている。正極リード 2 5 は安全弁機構 1 5 に溶接されることにより電池蓋 1 4 と電氣的に接続されており、負極リード 2 6 は電池缶 1 1 に溶接され電氣的に接続されている。

40

【 0 0 5 4 】

図 2 は、図 1 に示した巻回電極体 2 0 の一部を拡大して表すものである。正極 2 1 は、例えば、対向する一对の面を有する正極集電体 2 1 A と、正極集電体 2 1 A の両面あるいは片面に設けられた正極活物質層 2 1 B とを有している。正極集電体 2 1 A は、例えば、アルミニウム、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料により構成されている。正極活物質層 2 1 B は、例えば、正極活物質として、電極反応物質であるリチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料を含んで構成されている。

【 0 0 5 5 】

50

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、あるいはこれらを含む固溶体 ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$) (x, y および z の値は $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, x + y + z = 1$ である。)、あるいはマンガンスピネル (LiMn_2O_4) などのリチウム複合酸化物、またはリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) などのオリビン構造を有するリン酸化合物が好ましい。高いエネルギー密度を得ることができるからである。また、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、酸化チタン、酸化バナジウムあるいは二酸化マンガンなどの酸化物、二硫化鉄、二硫化チタンあるいは硫化モリブデンなどの二硫化物、ポリアニリンあるいはポリチオフェンなどの導電性高分子も挙げられる。正極材料は 1 種を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

10

【0056】

正極活物質層 21B は、また、例えば導電材を含んでおり、必要に応じて更に結着材を含んでいてもよい。導電材としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックあるいはケッチェンブラックなどの炭素材料が挙げられ、そのうちの 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。また、炭素材料の他にも、導電性を有する材料であれば金属材料あるいは導電性高分子材料などを用いるようにしてもよい。結着材としては、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムあるいはエチレンプロピレンジエンゴムなどの合成ゴム、またはポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料が挙げられ、そのうちの 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。例えば、図 1 に示したように正極 21 および負極 22 が巻回されている場合には、結着材として柔軟性に富むスチレンブタジエン系ゴムあるいはフッ素系ゴムなどを用いることが好ましい。

20

【0057】

負極 22 は、例えば、対向する一对の面を有する負極集電体 22A と、負極集電体 22A の両面あるいは片面に設けられた負極活物質層 22B とを有している。

【0058】

負極 22 は、例えば、対向する一对の面を有する負極集電体 22A の両面あるいは片面に負極活物質層 22B が設けられた構造を有している。負極集電体 22A は、例えば、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料により構成されている。特に、銅は高い電気伝導性を有するので好ましい。

【0059】

負極活物質層 22B は、例えば、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んでおり、必要に応じて、例えば、正極活物質 21B と同様の結着材を含んでいてもよい。

30

【0060】

なお、この二次電池では、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の充電容量が、正極 21 の充電容量よりも大きくなっており、充電の途中において負極 22 にリチウム金属が析出しないようになっている。

【0061】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、スズ (Sn) またはケイ素 (Si) を構成元素として含む材料が挙げられる。スズおよびケイ素はリチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。

40

【0062】

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

【0063】

50

スズの合金としては、例えば、スズ以外の第2の構成元素として、ケイ素，ニッケル，銅（C u），鉄，コバルト（C o），マンガン（M n），亜鉛（Z n），インジウム（I n），銀（A g），チタン（T i），ゲルマニウム（G e），ビスマス（B i），アンチモン（S b）およびクロム（C r）からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第2の構成元素として、スズ，ニッケル，銅，鉄，コバルト，マンガン，亜鉛，インジウム，銀，チタン，ゲルマニウム，ビスマス，アンチモンおよびクロムからなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。

【0064】

スズの化合物あるいはケイ素の化合物としては、例えば、酸素あるいは炭素を含むものが挙げられ、スズまたはケイ素に加えて、上述した第2の構成元素を含んでいてもよい。

10

【0065】

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

【0066】

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

20

【0067】

なお、このC o S n C含有材料は、スズと、コバルトと、炭素とを含む相を有しており、この相は結晶性の低いまたは非晶質な構造を有していることが好ましい。また、このC o S n 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。サイクル特性の低下はスズなどが凝集あるいは結晶化することによるものであると考えられるが、炭素が他の元素と結合することにより、そのような凝集あるいは結晶化を抑制することができるからである。

30

【0068】

元素の結合状態を調べる測定方法としては、例えばX線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy；X P S）が挙げられる。X P Sでは、炭素の1 s軌道（C 1 s）のピークは、グラファイトであれば、金原子の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た装置において、284.5 e Vに現れる。また、表面汚染炭素であれば、284.8 e Vに現れる。これに対して、炭素元素の電荷密度が高くなる場合、例えば炭素が金属元素または半金属元素と結合している場合には、C 1 sのピークは、284.5 e Vよりも低い領域に現れる。すなわち、C o S n C含有材料について得られるC 1 sの合成波のピークが284.5 e Vよりも低い領域に現れる場合には、C o S n C含有材料に含まれる炭素の少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合している。

40

【0069】

なお、X P S測定では、スペクトルのエネルギー軸の補正に、例えばC 1 sのピークを用いる。通常、表面には表面汚染炭素が存在しているので、表面汚染炭素のC 1 sのピークを284.8 e Vとし、これをエネルギー基準とする。X P S測定では、C 1 sのピークの波形は、表面汚染炭素のピークとC o S n C含有材料中の炭素のピークとを含んだ形として得られるので、例えば市販のソフトウェアを用いて解析することにより、表面汚染炭素のピークと、C o S n C含有材料中の炭素のピークとを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準（284.8 e V）とする。

50

【0070】

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

【0071】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、また更に、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能な炭素材料も挙げられる。このような炭素材料としては、易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維あるいは活性炭などが挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがある。有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂等の高分子化合物を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。また、このような炭素材料は、リチウムの吸蔵および放出に伴う結晶構造の変化が非常に少なく、上述した負極材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができ、更に導電材としても機能するので好ましい。

【0072】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、更にまた、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能な金属酸化物あるいは高分子化合物が挙げられる。金属酸化物としては、例えば、酸化鉄、酸化ルテニウムあるいは酸化モリブデンが挙げられ、高分子化合物としては、例えば、ポリアセチレンあるいはポリピロールが挙げられる。

【0073】

セパレータ23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜はショート防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。特に、ポリエチレンは、100以上1600以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性にも優れているので、セパレータ23を構成する材料として好ましい。また、ポリプロピレンも好ましく、他にも化学的安定性を備えた樹脂であればポリエチレンあるいはポリプロピレンと共重合させたり、またはブレンド化することで用いることができる。

【0074】

セパレータ23には、上述した電解液が含浸されている。これにより、高温においても、負極22における電解液の分解反応を抑制することができ、高温状況下に放置しても、優れた特性を得ることができるようになっている。

【0075】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0076】

まず、例えば、正極集電体21Aに正極活物質層21Bを形成し正極21を作製する。正極活物質層21Bは、例えば、正極活物質の粉末と導電材と結着材とを混合して正極合剤を調製したのち、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーとし、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aに塗布し乾燥させ、圧縮成型することにより形成する。また、例えば、正極21と同様にして、負極集電体22Aに負極活物質層22Bを形成し負極22を作製する。

【0077】

次いで、正極集電体21Aに正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22Aに負極リード26を溶接などにより取り付ける。続いて、正極21と負極2

2 とをセパレータ 2 3 を介して巻回し、正極リード 2 5 の先端部を安全弁機構 1 5 に溶接すると共に、負極リード 2 6 の先端部を電池缶 1 1 に溶接して、巻回した正極 2 1 および負極 2 2 を一對の絶縁板 1 2 , 1 3 で挟み電池缶 1 1 の内部に収納する。正極 2 1 および負極 2 2 を電池缶 1 1 の内部に収納したのち、電解液を電池缶 1 1 の内部に注入し、セパレータ 2 3 に含浸させる。そののち、電池缶 1 1 の開口端部に電池蓋 1 4 , 安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 をガasket 1 7 を介してかしめることにより固定する。これにより、図 1 , 2 に示した二次電池が完成する。

【0078】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 2 1 からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極 2 2 に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極 2 2 からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極 2 1 に吸蔵される。その際、電解液には、化 3 に示した構造を有し、かつ不飽和結合を有する環状のリン酸エステル化合物が含まれているので、高温においても、負極 2 2 における電解液の分解反応が抑制される。

10

【0079】

このように本実施の形態の電解質によれば、化 3 に示した構造を有し、かつ不飽和結合を有する環状のリン酸エステル化合物を含むようにしたので、高温環境下であっても、化学的安定性を向上させることができる。よって、この電解質を用いた第 1 の二次電池によれば、高温環境下においても、負極 2 2 における電解質の分解反応を抑制することができる。高温状況下に放置しても、優れた特性を得ることができる。

【0080】

20

(第 2 の二次電池)

第 2 の二次電池は、負極の構成が異なることを除き、他は第 1 の二次電池と同様の構成および作用を有しており、同様にして製造することができる。よって、図 1 および図 2 を参照し、対応する構成要素には同一の符号を付して同一の部分の説明は省略する。

【0081】

負極 2 2 は、第 1 の二次電池と同様に、負極集電体 2 2 A の両面に負極活物質層 2 2 B が設けられた構造を有している。負極活物質層 2 2 B は、例えば、負極活物質としてスズまたはケイ素を構成元素として含む材料を含有している。具体的には、例えば、スズの単体、合金、あるいは化合物、またはケイ素の単体、合金、あるいは化合物を含有しており、それらの 2 種以上を含有していてもよい。

30

【0082】

また、負極活物質層 2 2 B は、例えば、気相法、液相法、溶射法あるいは焼成法、またはそれらの 2 以上の方法を用いて形成されたものであり、負極活物質層 2 2 B と負極集電体 2 2 A とが界面の少なくとも一部において合金化していることが好ましい。具体的には、界面において負極集電体 2 2 A の構成元素が負極活物質層 2 2 B に、または負極活物質の構成元素が負極集電体 2 2 A に、またはそれらが互いに拡散していることが好ましい。充放電に伴う負極活物質層 2 2 B の膨張・収縮による破壊を抑制することができると共に、負極活物質層 2 2 B と負極集電体 2 2 A との間の電子伝導性を向上させることができるからである。

【0083】

40

なお、気相法としては、例えば、物理堆積法あるいは化学堆積法を用いることができ、具体的には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱化学気相成長 (CVD; Chemical Vapor Deposition) 法、プラズマ化学気相成長法などが挙げられる。液相法としては、電気鍍金あるいは無電解鍍金などの公知の手法を用いることができる。焼成法というのは、例えば、粒子状の負極活物質を結着材などと混合して溶剤に分散させ、塗布したのち、結着材などの融点よりも高い温度で熱処理する方法である。焼成法に関しても公知の手法が利用可能であり、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法あるいはホットプレス焼成法が挙げられる。

【0084】

50

(第 3 の二次電池)

第 3 の二次電池は、負極の容量がリチウムの析出および溶解による容量成分により表される、いわゆるリチウム金属二次電池である。

【 0 0 8 5 】

この二次電池は、負極活物質層 2 2 B の構成が異なることを除き、他は第 1 あるいは第 2 の二次電池と同様の構成および効果を有している。したがって、図 1 および図 2 を参照し、対応する構成要素には同一の符号を付して同一の部分の説明は省略する。

【 0 0 8 6 】

負極活物質層 2 2 B は、負極活物質であるリチウム金属により形成されており、高いエネルギー密度を得ることができるようになっている。この負極活物質層 2 2 B は、組み立て時から既に有するように構成してもよいが、組み立て時には存在せず、充電時に析出したリチウム金属により構成するようにしてもよい。また、この負極活物質層 2 2 B を集電体としても利用し、負極集電体 2 2 A を削除するようにしてもよい。

10

【 0 0 8 7 】

この二次電池は、負極 2 2 を負極集電体 2 2 A のみ、またはリチウム金属のみ、または負極集電体 2 2 A にリチウム金属箔を貼り付けて負極活物質層 2 2 B を形成したものとしたことを除き、他は第 1 の二次電池と同様にして製造することができる。

【 0 0 8 8 】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 2 1 からリチウムイオンが放出され、電解液を介して、負極集電体 2 2 A の表面にリチウム金属となって析出し、図 2 に示したように、負極活物質層 2 2 B を形成する。放電を行うと、例えば、負極活物質層 2 2 B からリチウム金属がリチウムイオンとなって溶出し、電解液を介して正極 2 1 に吸蔵される。その際、電解液には、化 3 に示した構造を有し、かつ不飽和結合を有する環状のリン酸エステル化合物が含まれているので、高温においても、負極 2 2 における電解液の分解反応が抑制される。

20

【 0 0 8 9 】

このように第 3 の二次電池においても、化 3 に示した構造を有し、かつ不飽和結合を有する環状のリン酸エステル化合物を含むようにしたので、高温状況下に放置しても、優れた特性を得ることができる。

【 0 0 9 0 】

(第 4 の二次電池)

図 3 は、第 4 の二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、いわゆるラミネートフィルム型といわれるものであり、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 が取り付けられた巻回電極体 3 0 をフィルム状の外装部材 4 0 の内部に収容したものである。

30

【 0 0 9 1 】

正極リード 3 1 および負極リード 3 2 は、それぞれ、外装部材 4 0 の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。正極リード 3 1 および負極リード 3 2 は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

【 0 0 9 2 】

外装部材 4 0 は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材 4 0 は、例えば、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体 3 0 とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材 4 0 と正極リード 3 1 および負極リード 3 2 との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム 4 1 が挿入されている。密着フィルム 4 1 は、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

40

【 0 0 9 3 】

なお、外装部材 4 0 は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムによ

50

り構成するようにしてもよい。

【0094】

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

【0095】

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

10

【0096】

電解質36は、上述した電解液と、この電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。ゲル状の電解質は高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液を防止することができるので好ましい。

【0097】

なお、電解質36には、電解液を高分子化合物に保持させるのではなく、液状の電解質としてそのまま用いてもよい。この場合、電解液はセパレータ35に含浸されている。

20

【0098】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0099】

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

30

【0100】

また、この二次電池は、次のようにして作製してもよい。まず、上述したようにして正極33および負極34を作製し、正極33および負極34に正極リード31および負極リード32を取り付けたのち、正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ37を接着して、巻回電極体30の前駆体である巻回体を形成する。次いで、この巻回体を外装部材40に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材40の内部に収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、必要に応じて重合開始剤あるいは重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材40の内部に注入したのち、外装部材40の開口部を熱融着して密封する。そののち、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状の電解質36を形成し、図3、4に示した二次電池を組み立てる。

40

【0101】

この二次電池は、第1から第3の二次電池と同様に作用し、同様の効果を得ることができる。

【実施例】

【0102】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0103】

50

(実施例 1 - 1 ~ 1 - 10)

図 3, 4 に示したラミネートフィルム型の二次電池を作製した。その際、負極の容量が、リチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池を作製した。まず、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と炭酸コバルト (CoCO_3) とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$ (モル比) の割合で混合し、空気中において 900 で 5 時間焼成して、正極活物質としてのリチウム・コバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を得た。次いで、このリチウム・コバルト複合酸化物 91 質量部と、導電材としてグラファイト 6 質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン 3 質量部とを混合して正極合剤を調製したのち、溶剤としての N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとした。続いて、この正極合剤スラリーを厚み 12 μm の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体 33A に均一に塗布して乾燥させたのち圧縮成型して正極活物質層 33B を形成した。そののち、正極集電体 33A の一端にアルミニウム製の正極リード 31 を取り付け付けた。

10

【0104】

また、負極活物質として炭素材料である人造黒鉛粉末 90 質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン 10 質量部とを混合して負極合剤を調製したのち、溶剤としての N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとした。続いて、この負極合剤スラリーを厚み 15 μm の帯状銅箔よりなる負極集電体 34A に均一に塗布して乾燥させたのち、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層 34B を形成した。その際、正極活物質と負極活物質との充填量を調整して、負極の容量が、リチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるようにした。そののち、負極集電体 34A の一端にニッケル製の負極リード 32 を取り付け付けた。

20

【0105】

正極 33 および負極 34 を作製したのち、正極 33 と負極 34 とが対向するようにセパレータ 35 を介して積層し、巻回して巻回電極体 30 の前駆体である巻回体を形成した。

【0106】

得られた巻回体を、ラミネートフィルムよりなる外装部材 40 に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状として外装部材 40 の内部に収納し、電解液を外装部材 40 の内部に注入した。ラミネートフィルムは、外側からナイロン - アルミニウム - 無延伸ポリプロピレンからなるものを用い、その厚みは、それぞれ順に 30 μm 、40 μm 、30 μm とし、合計で 100 μm とした。

30

【0107】

電解液は、実施例 1 - 1, 1 - 4, 1 - 5 では、溶媒として炭酸エチレン (EC) と、炭酸ジエチル (DEC) と、リン酸エステル化合物と、電解質塩として LiPF_6 とを混合して作製した。その際、炭酸エチレンと炭酸ジエチルとの混合比 (質量比) は、炭酸エチレン : 炭酸ジエチル = 2 : 3 とした。また、溶媒におけるリン酸エステル化合物の含有量は 2 質量% とし、電解液における LiPF_6 の濃度は 1.0 mol/kg とした。更に、リン酸エステル化合物は、実施例 1 - 1 では化 5 の (1) に示した化合物 (英名 2-Methoxy-[1,3,2]dioxaphosphole2-oxide) とし、実施例 1 - 4 では化 5 の (2) に示した化合物 (英名 2-Ethoxy-[1,3,2]dioxaphosphole2-oxide) とし、実施例 1 - 5 では化 5 の (10) に示した化合物 (英名 2-Ethoxy-4,5-dimethyl-[1,3,2]dioxaphosphole2-oxide) とした。なお、これらのリン酸エステル化合物は、化 3 に示した構造を有し、かつ不飽和結合を有する環状の化合物である。

40

【0108】

また、実施例 1 - 2, 1 - 3 では、溶媒として炭酸エチレンと、炭酸ジエチルと、リン酸エステル化合物と、不飽和結合を有する環式炭酸エステルと、電解質塩として LiPF_6 とを混合して電解液を作製した。その際、炭酸エチレンと炭酸ジエチルとの混合比 (質量比) は、炭酸エチレン : 炭酸ジエチル = 2 : 3 とした。また、溶媒におけるリン酸エステル化合物の含有量は 2 質量% とし、電解液における LiPF_6 の濃度は 1.0 mol/kg とした。更に、リン酸エステル化合物は、化 5 の (1) に示した化合物とした。加え

50

て、不飽和結合を有する環式炭酸エステルは、実施例 1 - 2 では化 8 の (1) に示した 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン (V C) とし、実施例 1 - 3 では化 8 の (2) に示した 4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (V E C) とし、溶媒における含有量をそれぞれ 1 質量 % とした。

【 0 1 0 9 】

また、実施例 1 - 6 ~ 1 - 1 0 では、炭酸エチレンに代えて、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体である 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (F E C) を用いたことを除き、他は実施例 1 - 1 ~ 1 - 5 と同様にして電解液を作製した。

【 0 1 1 0 】

電解液を注入したのち、外装部材 4 0 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封することにより、図 3 および図 4 に示したラミネートフィルム型の二次電池を作製した。 10

【 0 1 1 1 】

各実施例に対する比較例 1 - 1 として、リン酸エステル化合物を用いなかったことを除き、他は実施例 1 - 1 , 1 - 4 , 1 - 5 と同様にして電解液および二次電池を作製した。

【 0 1 1 2 】

比較例 1 - 2 では、リン酸エステル化合物を用いなかったことを除き、他は実施例 1 - 2 と同様にして電解液および二次電池を作製した。

【 0 1 1 3 】

比較例 1 - 3 では、リン酸エステル化合物を用いなかったことを除き、他は実施例 1 - 6 , 1 - 9 , 1 - 1 0 と同様にして電解液および二次電池を作製した。 20

【 0 1 1 4 】

比較例 1 - 4 では、リン酸エステル化合物を用いなかったことを除き、他は実施例 1 - 7 と同様にして電解液および二次電池を作製した。

【 0 1 1 5 】

作製した実施例 1 - 1 ~ 1 - 1 0 および比較例 1 - 1 ~ 1 - 4 の二次電池について、高温保存特性および高温サイクル特性を次のようにして調べた。

【 0 1 1 6 】

まず、23 において、充放電を 2 サイクル行い、2 サイクル目の放電容量 (保存前の放電容量) を求めた。続いて、再度充電を行い、80 の恒温槽において 10 日間保存したのち、23 において放電を行い、保存後の放電容量を求めた。その際、充電は、0 . 2 C の定電流定電圧充電を、上限電圧 4 . 2 V まで行い、放電は、0 . 2 C の定電流放電を終止電圧 2 . 5 V まで行った。高温保存特性は、保存前の放電容量に対する保存後の放電容量の割合、すなわち、(保存後の放電容量 / 保存前の放電容量) × 100 (%) から求めた。結果を表 1 に示す。なお、0 . 2 C は、理論容量を 5 時間で放電しきる電流値である。 30

【 0 1 1 7 】

また、23 において、充放電を 2 サイクル行い、2 サイクル目の放電容量 (23 における 2 サイクル目の放電容量) を求めた。続いて、60 の恒温槽において、充放電を 50 サイクル行い、50 サイクル目の放電容量 (60 における 50 サイクル目の放電容量) を求めた。その際、充電は、0 . 2 C の定電流定電圧充電を、上限電圧 4 . 2 V まで行い、放電は、0 . 2 C の定電流放電を終止電圧 2 . 5 V まで行った。高温サイクル特性は、23 における 2 サイクル目の放電容量に対する 60 における 50 サイクル目の放電容量の割合、すなわち、(60 における 50 サイクル目の放電容量 / 23 における 2 サイクル目の放電容量) × 100 (%) から求めた。結果を表 1 に示す。 40

【 0 1 1 8 】

【表 1】

電池形状；ラミネートフィルム型

負極活物質；人造黒鉛

	電解液							放電容量維持率 (%)	
	電解質塩 (mol/kg)	溶媒							
		種類	種類	種類	質量%	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 1-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	化 5(1)	2	—	—	89	71
実施例 1-2					2	VC	1	90	82
実施例 1-3					2	VEC	1	89	75
実施例 1-4				化 5(2)	2	—	—	87	70
実施例 1-5				化 5(10)	2	—	—	85	70
実施例 1-6	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	化 5(1)	2	—	—	92	75
実施例 1-7					2	VC	1	93	84
実施例 1-8					2	VEC	1	92	80
実施例 1-9				化 5(2)	2	—	—	90	76
実施例 1-10				化 5(10)	2	—	—	89	76
比較例 1-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	—	—	—	—	81	70
比較例 1-2				—	—	VC	1	82	80
比較例 1-3	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	—	—	—	—	84	74
比較例 1-4				—	—	VC	1	85	82

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

VC；1,3-ジオキソール-2-オン VEC；4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン

【0119】

表 1 に示したように、化 3 に示した構造を有し、かつ不飽和結合を有する環状のリン酸エステル化合物を用いた実施例 1 - 1 , 1 - 4 , 1 - 5 あるいは実施例 1 - 6 , 1 - 9 , 1 - 10 によれば、これを含まない比較例 1 - 1 あるいは比較例 1 - 3 よりも、高温保存特性がそれぞれ向上した。また、1 , 3 - ジオキソール - 2 - オンを用いた実施例 1 - 2 , 1 - 7 においても、同様に、比較例 1 - 2 , 1 - 4 よりも、高温保存特性が向上した。

【0120】

更に、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンを用いた実施例 1 - 6 ~ 1 - 10 によれば、これを用いていない実施例 1 - 1 ~ 1 - 5 よりも、高温保存特性および高温サイクル特性が向上した。

【0121】

加えて、不飽和結合を有する環式炭酸エステルを用いた実施例 1 - 2 , 1 - 3、あるいは実施例 1 - 7 , 1 - 8 によれば、これを用いていない実施例 1 - 1、あるいは実施例 1 - 5 よりも、それぞれ高温保存特性あるいは高温サイクル特性が向上した。

【0122】

すなわち、電解液に化 3 に示した構造を有し、かつ不飽和結合を有する環状のリン酸エステル化合物を含むようにすれば、高温状況下に放置しても、優れた特性を得ることがで

10

20

30

40

50

き、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体、あるいは不飽和結合を有する環状の炭酸エステルを含むようにすれば、より高い効果を得ることができる場合もあると共に、高温状況下で使用しても、優れた特性を得ることができることが分かった。

【0123】

(実施例2-1~2-10, 3-1~3-6)

実施例2-1~2-10では、負極活物質としてケイ素を用い、厚み15 μ mの銅箔よりなる負極集電体34Aの上に、電子ビーム蒸着法によりケイ素よりなる負極活物質層34Bを形成したことを除き、他は実施例1-1~1-10と同様にして二次電池を作製した。その際、正極活物質と負極活物質との充填量を調整して、負極の容量が、リチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるようにした。

10

【0124】

実施例3-1~3-6では、負極活物質にCoSnC含有材料粉末を用い、このCoSnC含有材料粉末80質量部と、負極活物質であり導電材でもあるグラファイト11質量部と、アセチレンブラック1質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン8質量部とを、溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドンに分散させたのち、厚み10 μ mの帯状銅箔よりなる負極集電体34Aに均一に塗布し乾燥させて、一定圧力で成型して負極活物質層34Bを形成したことを除き、他は実施例1-1~1-3, 1-6~1-8と同様にして二次電池を作製した。その際、正極活物質と負極活物質との充填量を調整して、負極の容量が、リチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるようにした。

【0125】

なお、CoSnC含有材料粉末は、スズ・コバルト合金粉末と、炭素粉末とを混合し、メカノケミカル反応を利用して合成した。得られたCoSnC含有材料について組成の分析を行ったところ、スズの含有量は49.5質量%、コバルトの含有量は29.7質量%、炭素の含有量は19.8質量%、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合Co/(Sn+Co)は37.5質量%であった。なお、炭素の含有量は、炭素・硫黄分析装置により測定し、スズ、コバルトの含有量は、ICP(Inductively Coupled Plasma:誘導結合プラズマ)発光分析により測定した。また、得られたCoSnC含有材料についてX線回折を行ったところ、回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の間に、回折角 2θ が 1° 以上の広い半値幅を有する回折ピークが観察された。更に、このCoSnC含有材料についてXPSを行ったところ、図5に示したようにピークP1が得られた。ピークP1を解析すると、表面汚染炭素のピークP2と、ピークP2よりも低エネルギー側にCoSnC含有材料中におけるC1sのピークP3とが得られた。このピークP3は、284.5eVよりも低い領域に得られた。すなわち、CoSnC含有材料中の炭素が他の元素と結合していることが確認された。

20

30

【0126】

実施例2-1~2-10, 3-1~3-6に対する比較例2-1~2-4, 3-1~3-4として、比較例1-1~1-4と同様の電解液を用いたことを除き、他は実施例2-1~2-10, 3-1~3-6とそれぞれ同様にして二次電池を作製した。

【0127】

各実施例および各比較例の二次電池について、実施例1-1~1-10と同様にして、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。結果を表2, 3に示す。

40

【0128】

【表 2】

電池形状；ラミネートフィルム型

負極活物質；Si

	電解液							放電容量維持率 (%)	
	電解質塩 (mol/kg)	溶媒							
		種類	種類	種類	質量%	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 2-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	化 5(1)	2	—	—	80	66
実施例 2-2					2	VC	1	81	73
実施例 2-3					2	VEC	1	80	70
実施例 2-4				化 5(2)	2	—	—	77	65
実施例 2-5				化 5(10)	2	—	—	77	65
実施例 2-6	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	化 5(1)	2	—	—	86	78
実施例 2-7					2	VC	1	87	82
実施例 2-8					2	VEC	1	86	81
実施例 2-9				化 5(2)	2	—	—	84	75
実施例 2-10				化 5(10)	2	—	—	83	75
比較例 2-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	—	—	—	—	70	65
比較例 2-2				—	—	VC	1	72	70
比較例 2-3	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	—	—	—	—	78	75
比較例 2-4				—	—	VC	1	82	76

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

VC；1,3-ジオキソール-2-オン VEC；4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン

【 0 1 2 9 】

【表 3】

電池形状；ラミネートフィルム型
負極活物質；CoSnC 含有材料

	電解液							放電容量維持率 (%)	
	電解質塩 (mol/kg)	溶媒							
		種類	種類	種類	質量%	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 3-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	化 5(1)	2	—	—	81	66
実施例 3-2					2	VC	1	82	74
実施例 3-3					2	VEC	1	81	72
実施例 3-4	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	化 5(1)	2	—	—	90	79
実施例 3-5					2	VC	1	91	83
実施例 3-6					2	VEC	1	90	81
比較例 3-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	—	—	—	—	76	65
比較例 3-2				—	—	VC	1	76	73
比較例 3-3	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	—	—	—	—	84	78
比較例 3-4				—	—	VC	1	86	82

EC；炭酸エチレン DEC；炭酸ジエチル FEC；4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン
VC；1,3-ジオキソール-2-オン VEC；4-ヒニル-1,3-ジオキソラン-2-オン

【0130】

表 2，3 に示したように、実施例 1 - 1 ~ 1 - 10 と同様の結果が得られた。すなわち、他の負極活物質を用いても、電解液に化 3 に示した構造を有し、かつ不飽和結合を有する環状のリン酸エステル化合物を含むようにすれば、高温状況下に放置しても、優れた特性を得ることができ、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体、あるいは不飽和結合を有する環状の炭酸エステルを含むようにすれば、より高い効果を得ることができる場合もあると共に、高温状況下で使用しても、優れた特性を得ることができることが分かった。

【0131】

(実施例 4 - 1 ~ 4 - 10)

負極の容量が、リチウムの析出および溶解による容量成分により表されるいわゆるリチウム金属二次電池を作製した。具体的には、負極活物質にリチウム金属を用い、厚み 15 μm の帯状銅箔よりなる負極集電体 34 A に、厚み 30 μm のリチウム金属を貼り付けて負極活物質層 34 B を形成したことを除き、他は実施例 1 - 1 ~ 1 - 10 と同様にして二次電池を作製した。

【0132】

実施例 4 - 1 ~ 4 - 10 に対する比較例 4 - 1 ~ 4 - 4 として、比較例 1 - 1 ~ 1 - 4 と同様の電解液を用いたことを除き、他は実施例 4 - 1 ~ 4 - 10 と同様にして二次電池を作製した。

【0133】

作製した実施例 4 - 1 ~ 4 - 10 および比較例 4 - 1 ~ 4 - 4 の二次電池について、実施例 1 - 1 ~ 1 - 10 と同様にして、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。結果を表 4 に示す。

【0134】

10

20

30

40

50

【表 4】

電池形状；ラミネートフィルム型
負極活物質；リチウム金属

	電解液							放電容量維持率	
	電解質塩 (mol/kg)	溶媒						(%)	
		種類	種類	種類	質量%	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 4-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	化 5(1)	2	—	—	88	57
実施例 4-2					2	VC	1	89	70
実施例 4-3					2	VEC	1	88	65
実施例 4-4				化 5(2)	2	—	—	86	57
実施例 4-5				化 5(10)	2	—	—	85	56
実施例 4-6	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	化 5(1)	2	—	—	92	71
実施例 4-7					2	VC	1	92	82
実施例 4-8					2	VEC	1	92	78
実施例 4-9				化 5(2)	2	—	—	89	70
実施例 4-10				化 5(10)	2	—	—	88	70
比較例 4-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	—	—	—	—	80	56
比較例 4-2				—	—	VC	1	81	65
比較例 4-3	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	—	—	—	—	84	70
比較例 4-4				—	—	VC	1	82	71

EC；炭酸エチレン DEC；炭酸ジエチル FEC；4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン
VC；1,3-ジオキソール-2-オン VEC；4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン

【0135】

表 4 に示したように、実施例 1 - 1 ~ 1 - 10 と同様の結果が得られた。すなわち、負極の容量が、リチウムの析出および溶解による容量成分により表されるリチウム金属二次電池の場合にも、電解液に化 3 に示した構造を有し、かつ不飽和結合を有する環状のリン酸エステル化合物を含むようにすれば、高温状況下に放置しても、優れた特性を得ることができ、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体、あるいは不飽和結合を有する環状の炭酸エステルを含むようにすれば、より高い効果を得ることができる場合もあると共に、高温状況下で使用しても、優れた特性を得ることができることが分かった。

【0136】

(実施例 5 - 1 ~ 5 - 6 , 6 - 1 ~ 6 - 6 , 7 - 1 ~ 7 - 6 , 8 - 1 ~ 8 - 6)

溶媒における化 5 の (1) に示した化合物 (英名 2-Methoxy-[1,3,2]dioxaphosphole2-oxide) の含有量を、0.01 質量% , 5 質量% または 10 質量% としたことを除き、他は実施例 1 - 1 , 1 - 6 , 2 - 1 , 2 - 6 , 3 - 1 , 3 - 4 , 4 - 1 , 4 - 6 とそれぞれ同様にして二次電池を作製した。

【0137】

作製した各二次電池について、実施例 1 - 1 ~ 1 - 10 と同様にして、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。結果を表 5 ~ 表 8 に示す。

【0138】

【表 5】

電池形状；ラミネートフィルム型
負極活物質；人造黒鉛

	電解液					放電容量維持率 (%)	
	電解質塩 (mol/kg)	溶媒					
		種類	種類	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 5-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	化 5(1)	0.01	83	70
実施例 1-1					2	89	71
実施例 5-2					5	90	69
実施例 5-3					10	90	65
実施例 5-4	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	化 5(1)	0.01	86	74
実施例 1-6					2	92	75
実施例 5-5					5	93	72
実施例 5-6					10	93	70
比較例 1-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	—	—	81	70
比較例 1-3	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	—	—	84	74

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

【 0 1 3 9 】

【表 6】

電池形状；ラミネートフィルム型

負極活物質；Si

	電解液					放電容量維持率 (%)	
	電解質塩 (mol/kg)	溶媒					
		種類	種類	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 6-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	化 5(1)	0.01	74	65
実施例 2-1					2	80	66
実施例 6-2					5	82	64
実施例 6-3					10	82	60
実施例 6-4	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	化 5(1)	0.01	82	75
実施例 2-6					2	86	78
実施例 6-5					5	87	74
実施例 6-6					10	87	72
比較例 2-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	—	—	70	65
比較例 2-3	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	—	—	78	75

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

10

20

【 0 1 4 0 】

【表 7】

電池形状；ラミネートフィルム型

負極活物質；CoSnC 含有材料

	電解液					放電容量維持率	
	電解質塩 (mol/kg)	溶媒				(%)	
		種類	種類	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 7-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	化 5(1)	0.01	79	65
実施例 3-1					2	81	66
実施例 7-2					5	83	65
実施例 7-3					10	84	62
実施例 7-4	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	化 5(1)	0.01	88	78
実施例 3-4					2	90	79
実施例 7-5					5	92	76
実施例 7-6					10	92	72
比較例 3-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	—	—	76	65
比較例 3-3	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	—	—	84	78

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

【 0 1 4 1 】

【表 8】

電池形状；ラミネートフィルム型
負極活物質；リチウム金属

	電解液					放電容量維持率 (%)	
	電解質塩 (mol/kg)	溶媒				高温 保存後	高温 サイクル後
		種類	種類	種類	質量%		
実施例 8-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	化 5(1)	0.01	82	56
実施例 4-1					2	88	57
実施例 8-2					5	90	55
実施例 8-3					10	90	52
実施例 8-4	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	化 5(1)	0.01	86	70
実施例 4-6					2	92	71
実施例 8-5					5	93	68
実施例 8-6					10	92	65
比較例 4-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	—	—	80	56
比較例 4-3	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	—	—	84	70

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

【0142】

表 6～表 10 に示したように、化 5 (1) に示した化合物の含有量が 0 . 0 1 質量 % 以上 1 0 質量 % 以下の範囲内において、高温保存特性および高温サイクル特性について共に高い値が得られた。

【0143】

すなわち、溶媒における環状のスルホン化合物の含有量を 0 . 0 1 質量 % 以上 1 0 質量 % 以下とするようにすれば、高温状況下で保存しても、高温状況下で使用しても、優れた特性を得ることができることが分かった。

【0144】

(実施例 9 - 1 ～ 9 - 7 , 1 0 - 1 ～ 1 0 - 7 , 1 1 - 1 ～ 1 1 - 3 , 1 2 - 1 ～ 1 2 - 7)

電解質塩として、LiPF₆に加えて、化 9 に示した軽金属塩である化 1 7 の (1) に示したジフルオロ [オキシラト - O , O '] ホウ酸リチウム、または化 9 に示した軽金属塩である化 1 7 の (6) に示したビス [オキシラト - O , O '] ホウ酸リチウム、または化 1 7 の (6) に示したビス [オキシラト - O , O '] ホウ酸リチウムおよび化 2 0 に示した環状のイミド塩である化 2 2 の (2) に示した 1 , 3 - パーフルオロプロパンジスルホニルイミドリチウムを用いたことを除き、他は実施例 1 - 1 , 1 - 4 , 1 - 5 , 2 - 1 , 2 - 4 , 2 - 5 , 3 - 1 , 4 - 1 , 4 - 4 , 4 - 5 と同様にして二次電池を作製した。その際、電解液における各電解質塩の濃度は、表 9～表 12 に示すようにした。

【0145】

【表 9】

電池形状；ラミネートフィルム型

負極活物質；人造黒鉛

	電解液						放電容量維持率	
	電解質塩		溶媒				(%)	
	種類	mol/kg	種類	種類	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 1-1	LiPF ₆	1.0	EC	DEC	化 5(1)	2	89	71
実施例 1-4					化 5(2)	2	87	70
実施例 1-5					化 5(10)	2	85	70
実施例 9-1	LiPF ₆ 化 17(1)	0.8	EC	DEC	化 5(1)	2	89	73
実施例 9-2		0.2			化 5(2)	2	86	72
実施例 9-3					化 5(10)	2	85	72
実施例 9-4	LiPF ₆ 化 17(6)	0.8	EC	DEC	化 5(1)	2	90	75
実施例 9-5		0.2			化 5(2)	2	87	72
実施例 9-6					化 5(10)	2	86	73
実施例 9-7	LiPF ₆	0.8	EC	DEC	化 5(1)	2	92	75
	化 17(6)	0.2						
	化 22(2)	0.1						
比較例 9-1	LiPF ₆ 化 17(1)	0.8 0.2	EC	DEC	—	—	82	72

EC；炭酸エチレン DEC；炭酸ジエチル

化 17(1)；ジフルオロ[オキソラト-O,O']ホウ酸リチウム

化 17(6)；ビス[オキソラト-O,O']ホウ酸リチウム

化 22(2)；1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミトリチウム

10

20

30

【表 10】

電池形状；ラミネートフィルム型

負極活物質；Si

	電解液						放電容量維持率 (%)	
	電解質塩		溶媒					
	種類	mol/kg	種類	種類	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 2-1	LiPF ₆	1.0	EC	DEC	化 5(1)	2	80	66
実施例 2-4					化 5(2)	2	77	65
実施例 2-5					化 5(10)	2	77	65
実施例 10-1	LiPF ₆ 化 17(1)	0.8	EC	DEC	化 5(1)	2	88	77
実施例 10-2		0.2			化 5(2)	2	85	76
実施例 10-3					化 5(10)	2	84	76
実施例 10-4	LiPF ₆ 化 17(6)	0.8	EC	DEC	化 5(1)	2	89	84
実施例 10-5		0.2			化 5(2)	2	88	82
実施例 10-6					化 5(10)	2	86	82
実施例 10-7	LiPF ₆ 化 17(6) 化 22(2)	0.8 0.2 0.1	EC	DEC	化 5(1)	2	90	85
比較例 10-1	LiPF ₆ 化 17(1)	0.8 0.2	EC	DEC	—	—	80	76

EC；炭酸エチレン DEC；炭酸ジエチル

化 17(1)；ジフルオロ[オキソラト-O,O']ホウ酸リチウム

化 17(6)；ビス[オキソラト-O,O']ホウ酸リチウム

化 22(2)；1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミドリチウム

10

20

30

【 0 1 4 7 】

【表 1 1】

電池形状；ラミネートフィルム型

負極活物質；CoSnC 含有材料

	電解液						放電容量維持率 (%)	
	電解質塩		溶媒					
	種類	mol/kg	種類	種類	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 3-1	LiPF ₆	1.0	EC	DEC	化 5(1)	2	81	66
実施例 11-1	LiPF ₆	0.8	EC	DEC	化 5(1)	2	85	76
	化 17(1)	0.2						
実施例 11-2	LiPF ₆	0.8	EC	DEC	化 5(1)	2	88	81
	化 17(6)	0.2						
実施例 11-3	LiPF ₆	0.8	EC	DEC	化 5(1)	2	90	82
	化 17(6)	0.2						
	化 22(2)	0.1						
比較例 11-1	LiPF ₆ 化 17(1)	0.8 0.2	EC	DEC	—	—	80	76

EC；炭酸エチレン DEC；炭酸ジエチル

化 17(1)；ジフルオロ[オキソト-O,O']ホウ酸リチウム

化 17(6)；ビス[オキソト-O,O']ホウ酸リチウム

化 22(2)；1,3-パーフルオロプロパンジルスルホニルイミドリチウム

【 0 1 4 8 】

10

20

【表 1 2】

電池形状；ラミネートフィルム型
負極活物質；リチウム金属

	電解液						放電容量維持率 (%)	
	電解質塩		溶媒					
	種類	mol/kg	種類	種類	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 4-1	LiPF ₆	1.0	EC	DEC	化 5(1)	2	88	57
実施例 4-4					化 5(2)	2	86	57
実施例 4-5					化 5(10)	2	85	56
実施例 12-1	LiPF ₆ 化 17(1)	0.8 0.2	EC	DEC	化 5(1)	2	90	78
実施例 12-2					化 5(2)	2	88	77
実施例 12-3					化 5(10)	2	88	77
実施例 12-4	LiPF ₆ 化 17(6)	0.8 0.2	EC	DEC	化 5(1)	2	91	83
実施例 12-5					化 5(2)	2	89	82
実施例 12-6					化 5(10)	2	87	81
実施例 12-7	LiPF ₆ 化 17(6) 化 22(2)	0.8 0.2 0.1	EC	DEC	化 5(1)	2	93	84
比較例 12-1	LiPF ₆ 化 17(1)	0.8 0.2	EC	DEC	—	—	85	77

EC；炭酸エチレン DEC；炭酸ジエチル
化 17(1)；ジフルオロ[オキソラト-O,O']ホウ酸リチウム
化 17(6)；ビス[オキソラト-O,O']ホウ酸リチウム
化 22(2)；1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミドリチウム

【0149】

比較例 9 - 1 , 10 - 1 , 11 - 1 , 12 - 1 として、リン酸エステル化合物を用いなかったことを除き、他は実施例 9 - 1 ~ 9 - 3 , 10 - 1 ~ 10 - 3 , 11 - 1 , 12 - 1 ~ 12 - 3 と同様にして二次電池を作製した。

【0150】

作製した各二次電池について、実施例 1 - 1 ~ 1 - 10 と同様にして、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。結果を表 9 ~ 表 12 に示す。

【0151】

表 9 ~ 12 に示したように、リチウム塩として LiPF₆ に加えて、ジフルオロ[オキソラト-O,O']ホウ酸リチウム、あるいはビス[オキソラト-O,O']ホウ酸リチウム、あるいはビス[オキソラト-O,O']ホウ酸リチウムおよび 1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミドリチウムを用いた実施例 9 - 1 ~ 9 - 7 , 10 - 1 ~ 10 - 7 , 11 - 1 ~ 11 - 3 , 12 - 1 ~ 12 - 7 によれば、これらを用いていない実施例 1 - 1 , 1 - 4 , 1 - 5 , 2 - 1 , 2 - 4 , 2 - 5 , 3 - 1 , 4 - 1 , 4 - 4 , 4 - 5 よりも、それぞれ高温保存特性あるいは高温サイクル特性が向上した。また、ジフルオロ[オキソラト-O,O']ホウ酸リチウムと共にリン酸エステル化合物を用いた実施例 9 - 1 ~ 9 - 3 , 10 - 1 ~ 10 - 3 , 11 - 1 , 12 - 1 ~ 12 - 3 では、リン酸エステル化合物を用いていない比較例 9 - 1 , 10 - 1 , 11 - 1 , 12 - 1 よりも、それぞれ高

10

20

30

40

50

温保存特性あるいは高温サイクル特性が向上した。

【0152】

すなわち、 LiPF_6 、化9に示した軽金属塩、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、化18に示したリチウム塩、化19に示したリチウム塩、化20に示した環状のイミド塩、および化21に示した環状のイミド塩からなる群のうちの少なくとも1種を用いるようにすれば、好ましい場合もあることが分かった。

【0153】

(実施例13-1, 13-2, 14-1, 14-2, 15-1, 15-2, 16-1, 16-2)

図1および図2に示した円筒型の二次電池を作製した。まず、実施例1-1~1-10, 2-1~2-10, 3-1~3-6, 4-1~4-10と同様にして正極21および負極22を作製し、それぞれにアルミニウム製の正極リード25およびニッケル製の負極リード26と取り付けた。その際、実施例13-1, 13-2, 14-1, 14-2, 15-1, 15-2では、負極の容量が、リチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるようにした。また、実施例16-1, 16-2では、負極の容量が、リチウムの析出および溶解による容量成分により表されるようにした。更に、正極集電体21Aの厚みは20 μm とした。

【0154】

正極21および負極22をそれぞれ作製したのち、厚み25 μm の微孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ23を用意し、負極22, セパレータ23, 正極21, セパレータ23の順に積層してこの積層体を渦巻状に多数回巻回し、巻回電極体20を作製した。

【0155】

巻回電極体20を作製したのち、巻回電極体20を一对の絶縁板12, 13で挟み、負極リード26を電池缶11に溶接すると共に、正極リード25を安全弁機構15に溶接して、巻回電極体20をニッケルめっきした鉄製の電池缶11の内部に収納した。そののち、電池缶11の内部に電解液を減圧方式により注入した。電解液には、実施例1-1, 1-6, 2-1, 2-6, 3-1, 3-4, 4-1, 4-6と同様のものを用いた。

【0156】

電池缶11の内部に電解液を注入したのち、ガスケット17を介して電池蓋14を電池缶11にかしめることにより円筒型二次電池を得た。

【0157】

各実施例に対する比較例13-1, 13-2, 14-1, 14-2, 15-1, 15-2, 16-1, 16-2として、リン酸エステル化合物を用いなかったことを除き、具体的には、比較例1-1, 1-3, 2-1, 2-3, 3-1, 3-3, 4-1, 4-3と同様の電解液を用いたことを除き、他は実施例13-1, 13-2, 14-1, 14-2, 15-1, 15-2, 16-1, 16-2と同様にして二次電池を作製した。

【0158】

作製した各二次電池について、実施例1-1~1-10と同様にして高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。結果を表13~表16に示す。

【0159】

10

20

30

40

【表 1 3】

電池形状；円筒型

負極活物質；人造黒鉛

	電解液					放電容量維持率	
	電解質塩 (mol/kg)	溶媒				(%)	
		種類	種類	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 13-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	化 5(1)	2	86	72
実施例 13-2	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	化 5(1)	2	90	76
比較例 13-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	—	—	80	71
比較例 13-2	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	—	—	85	76

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

10

20

【0 1 6 0】

【表 1 4】

電池形状；円筒型

負極活物質；Si

	電解液					放電容量維持率	
	電解質塩 (mol/kg)	溶媒				(%)	
		種類	種類	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 14-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	化 5(1)	2	80	66
実施例 14-2	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	化 5(1)	2	87	77
比較例 14-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	—	—	68	66
比較例 14-2	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	—	—	78	76

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

30

40

【0 1 6 1】

【表 15】

電池形状；円筒型

負極活物質；CoSnC 含有材料

	電解液					放電容量維持率 (%)	
	電解質塩 (mol/kg)	溶媒					
		種類	種類	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 15-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	化 5(1)	2	80	63
実施例 15-2	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	化 5(1)	2	89	78
比較例 15-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	—	—	74	62
比較例 15-2	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	—	—	82	77

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

10

20

【0162】

【表 16】

電池形状；円筒型

負極活物質；リチウム金属

	電解液					放電容量維持率 (%)	
	電解質塩 (mol/kg)	溶媒					
		種類	種類	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 16-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	化 5(1)	2	84	56
実施例 16-2	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	化 5(1)	2	89	72
比較例 16-1	LiPF ₆ (1.0)	EC	DEC	—	—	80	55
比較例 16-2	LiPF ₆ (1.0)	FEC	DEC	—	—	84	71

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

30

40

【0163】

表 13～表 16 に示したように、実施例 1-1, 1-6, 2-1, 2-6, 3-1, 3-4, 4-1, 4-6 と同様の結果が得られた。すなわち、他の形状を有する二次電池の場合にも、電解液に、化 3 に示した構造を有し、かつ不飽和結合を有する環状のリン酸エステル化合物を含むようにすれば、高温状況下に放置しても、優れた特性を得ることができ、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体を含むようにすれば、より高い効果を得ることができる場合もあると共に、高温状況下で使用しても、優れた特性を得ることができることが分かった。

【0164】

50

(実施例 17-1 ~ 17-3, 18-1 ~ 18-3, 19-1 ~ 19-3, 20-1 ~ 20-3)

電解質塩として、 LiPF_6 に加えて、化 9 に示した軽金属塩である化 17 の (1) に示したジフルオロ[オキソラト-O, O']ホウ酸リチウム、または化 9 に示した軽金属塩である化 17 の (6) に示したビス[オキソラト-O, O']ホウ酸リチウム、または化 17 の (6) に示したビス[オキソラト-O, O']ホウ酸リチウムおよび化 20 に示した環状のイミド塩である化 22 の (2) に示した 1, 3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミドリチウムを用いたことを除き、具体的には、実施例 9-1, 9-4, 9-7, 10-1, 10-4, 10-7, 11-1, 11-2, 11-3, 12-1, 12-4, 12-7 と同様の電解液を用いたことを除き、他は実施例 13-1, 14-1, 15-1, 16-1 と同様にして二次電池を作製した。

10

【0165】

比較例 17-1, 18-1, 19-1, 20-1 として、リン酸エステル化合物を用いなかったことを除き、具体的には、比較例 9-1, 10-1, 11-1, 12-1 と同様の電解液を用いたことを除き、他は実施例 17-1, 18-1, 19-1, 20-1 と同様にして二次電池を作製した。

【0166】

作製した各二次電池について、実施例 1-1 ~ 1-10 と同様にして、高温保存特性および高温サイクル特性を調べた。結果を表 17 ~ 表 20 に示す。

【0167】

20

【表 17】

電池形状;円筒型
負極活物質;人造黒鉛

	電解液						放電容量維持率 (%)	
	電解質塩		溶媒					
	種類	mol/kg	種類	種類	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 13-1	LiPF ₆	1.0	EC	DEC	化 5(1)	2	86	72
実施例 17-1	LiPF ₆	0.8	EC	DEC	化 5(1)	2	88	72
	化 17(1)	0.2						
実施例 17-2	LiPF ₆	0.8	EC	DEC	化 5(1)	2	89	76
	化 17(6)	0.2						
実施例 17-3	LiPF ₆	0.8	EC	DEC	化 5(1)	2	91	76
	化 17(6)	0.2						
	化 22(2)	0.1						
比較例 17-1	LiPF ₆ 化 17(1)	0.8 0.2	EC	DEC	—	—	82	72

30

EC;炭酸エチレン DEC;炭酸ジエチル
化 17(1);ジフルオロ[オキソラト-O, O']ホウ酸リチウム
化 17(6);ビス[オキソラト-O, O']ホウ酸リチウム
化 22(2);1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミドリチウム

40

【0168】

【表 18】

電池形状；円筒型

負極活物質；Si

	電解液						放電容量維持率 (%)	
	電解質塩		溶媒					
	種類	mol/kg	種類	種類	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 14-1	LiPF ₆	1.0	EC	DEC	化 5(1)	2	80	66
実施例 18-1	LiPF ₆ 化 17(1)	0.8 0.2	EC	DEC	化 5(1)	2	85	70
実施例 18-2	LiPF ₆ 化 17(6)	0.8 0.2	EC	DEC	化 5(1)	2	89	74
実施例 18-3	LiPF ₆ 化 17(6) 化 22(2)	0.8 0.2 0.1	EC	DEC	化 5(1)	2	91	75
比較例 18-1	LiPF ₆ 化 17(1)	0.8 0.2	EC	DEC	—	—	82	70

EC；炭酸エチレン DEC；炭酸ジエチル

化 17(1)；ジフルオロ[オキソト-O,O']ホウ酸リチウム

化 17(6)；ビス[オキソト-O,O']ホウ酸リチウム

化 22(2)；1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミトリチウム

10

20

【0169】

【表 19】

電池形状；円筒型

負極活物質；CoSnC 含有材料

	電解液						放電容量維持率 (%)	
	電解質塩		溶媒					
	種類	mol/kg	種類	種類	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 15-1	LiPF ₆	1.0	EC	DEC	化 5(1)	2	80	63
実施例 19-1	LiPF ₆ 化 17(1)	0.8 0.2	EC	DEC	化 5(1)	2	85	76
実施例 19-2	LiPF ₆ 化 17(6)	0.8 0.2	EC	DEC	化 5(1)	2	89	78
実施例 19-3	LiPF ₆ 化 17(6) 化 22(2)	0.8 0.2 0.1	EC	DEC	化 5(1)	2	91	78
比較例 19-1	LiPF ₆ 化 17(1)	0.8 0.2	EC	DEC	—	—	82	75

EC；炭酸エチレン DEC；炭酸ジエチル

化 17(1)；シフルオロ[オキソラト-O,O']ホウ酸リチウム

化 17(6)；ビス[オキソラト-O,O']ホウ酸リチウム

化 22(2)；1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミトリチウム

【0170】

10

20

【表 20】

電池形状；円筒型

負極活物質；リチウム金属

	電解液						放電容量維持率 (%)	
	電解質塩		溶媒					
	種類	mol/kg	種類	種類	種類	質量%	高温 保存後	高温 サイクル後
実施例 16-1	LiPF ₆	1.0	EC	DEC	化 5(1)	2	84	56
実施例 20-1	LiPF ₆ 化 17(1)	0.8 0.2	EC	DEC	化 5(1)	2	88	74
実施例 20-2	LiPF ₆ 化 17(6)	0.8 0.2	EC	DEC	化 5(1)	2	89	79
実施例 20-3	LiPF ₆ 化 17(6) 化 22(2)	0.8 0.2 0.1	EC	DEC	化 5(1)	2	91	79
比較例 20-1	LiPF ₆ 化 17(1)	0.8 0.2	EC	DEC	—	—	84	74

EC；炭酸エチレン DEC；炭酸ジエチル

化 17(1)；ジフルオロ[オキソト- O, O']ホウ酸リチウム化 17(6)；ビス[オキソト- O, O']ホウ酸リチウム

化 22(2)；1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミドリチウム

10

20

【0171】

表 17～表 20 に示したように、実施例 9-1, 9-4, 9-7, 10-1, 10-4, 10-7, 11-1, 11-2, 11-3, 12-1, 12-4, 12-7 と同様の結果が得られた。すなわち、他の形状を有する二次電池の場合にも、LiPF₆、化 9 に示した軽金属塩、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、化 18 に示したリチウム塩、化 19 に示したリチウム塩、化 20 に示した環状のイミド塩、および化 21 に示した環状のイミド塩からなる群のうちの少なくとも 1 種を用いるようにすれば、好ましい場合もあることが分かった。

30

【0172】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は実施の形態および実施例に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、電解質として電解液または電解液を高分子化合物に保持させたゲル状電解質を用いる場合についても説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などのイオン伝導性無機化合物と電解液とを混合したもの、または他の無機化合物と電解液とを混合したもの、またはこれらの無機化合物とゲル状電解質とを混合したものが挙げられる。

40

【0173】

また、上記実施の形態および実施例では、電極反応物質としてリチウムを用いる電池について説明したが、ナトリウム(Na)あるいはカリウム(K)などの他のアルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウム(Ca)などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属を用いる場合についても、本発明を適用することができる。その際、正極活物質などは電極反応物質に応じて適宜選択することができる。

【0174】

更に、上記実施の形態および実施例では、負極の容量が、リチウムの吸蔵および放出に

50

よる容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池、あるいは、負極活物質にリチウム金属を用い、負極の容量が、リチウムの析出および溶解による容量成分により表されるいわゆるリチウム金属二次電池について説明したが、本発明は、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の充電容量を正極の充電容量よりも小さくすることにより、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表されるようにした二次電池についても同様に適用することができる。

【 0 1 7 5 】

加えて、上記実施の形態または実施例では、円筒型あるいはラミネートフィルム型の二次電池を具体的に挙げて説明したが、本発明は角型、シート型、カード型、ボタン型、薄型あるいはコイン型などの他の形状や大きさを有する二次電池、または積層構造などの他の構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。また、本発明は、二次電池に限らず、一次電池などの他の電池についても同様に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 7 6 】

【図 1】本発明の第 1 の二次電池の構成を表す断面図である。

【図 2】図 1 に示した二次電池における巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図 3】本発明の第 4 の二次電池の構成を表す分解斜視図である。

【図 4】図 3 に示した巻回電極体の I - I 線に沿った構成を表す断面図である。

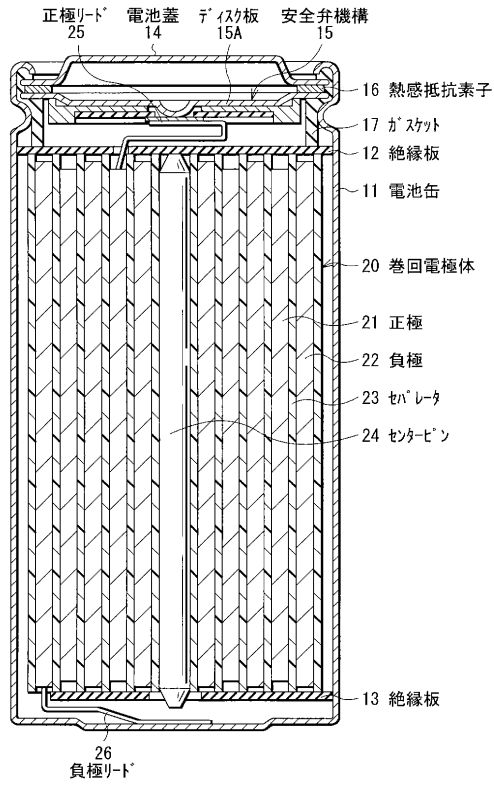
【図 5】実施例で作製した C o S n C 含有材料に係る X 線光電子分光法により得られたピークの一例を表すものである。

【符号の説明】

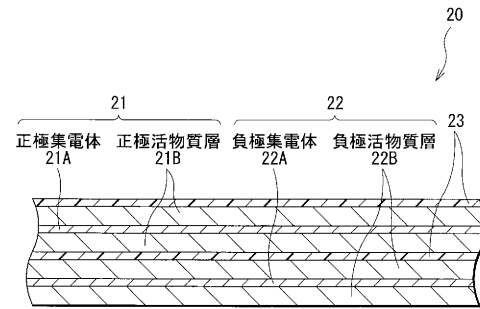
【 0 1 7 7 】

1 1 ... 電池缶、1 2 , 1 3 ... 絶縁板、1 4 ... 電池蓋、1 5 ... 安全弁機構、1 5 A ... ディスク板、1 6 ... 熱感抵抗素子、1 7 ... ガスケット、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、2 4 ... センターピン、2 5 , 3 1 ... 正極リード、2 6 , 3 2 ... 負極リード、3 6 ... 電解質、3 7 ... 保護テープ、4 0 ... 外装部材、4 1 ... 密着フィルム。

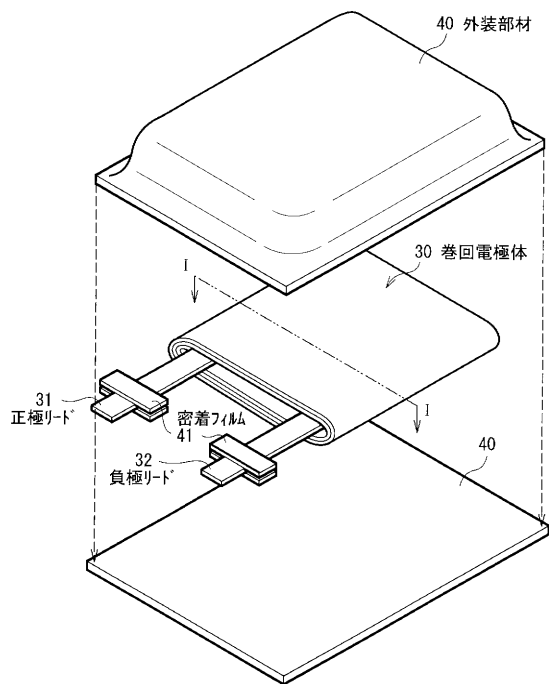
【図 1】



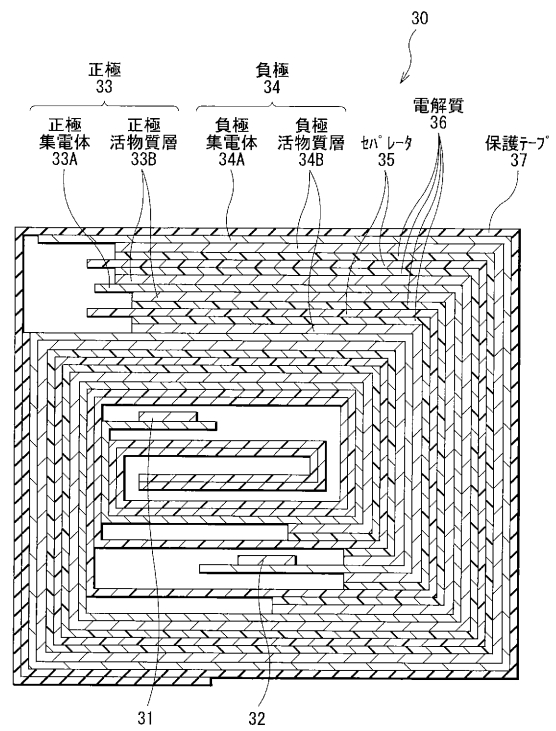
【図 2】



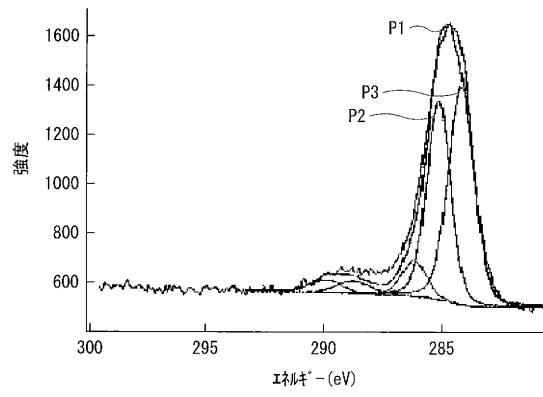
【図 3】



【図 4】



【 図 5 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H024 AA01 AA11 CC02 CC12 FF14 FF15 FF16 FF17 FF18 FF32
FF34 FF38 HH02
5H029 AJ04 AJ07 AK03 AL02 AL06 AL07 AL08 AL11 AL16 AM03
AM04 AM05 AM07 AM16 BJ02 BJ14 HJ01 HJ02