

(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2010-44957

(P2010-44957A)

(43) 公開日 平成22年2月25日(2010.2.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2	5 H O 5 0
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 4	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	
審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 69 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-208365 (P2008-208365)
 (22) 出願日 平成20年8月13日 (2008.8.13)

(71) 出願人 000002185
 ソニー株式会社
 東京都港区港南1丁目7番1号
 (74) 代理人 100098785
 弁理士 藤島 洋一郎
 (74) 代理人 100109656
 弁理士 三反崎 泰司
 (74) 代理人 100130915
 弁理士 長谷部 政男
 (74) 代理人 100155376
 弁理士 田名網 孝昭
 (72) 発明者 山口 裕之
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社社内

最終頁に続く

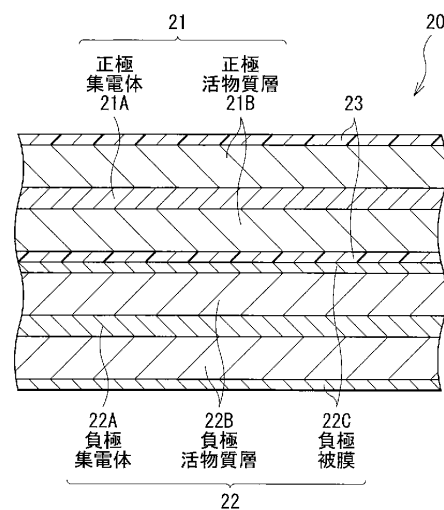
(54) 【発明の名称】 二次電池、負極、正極および電解質

(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性を向上させることが可能な二次電池を提供する。

【解決手段】 正極21および負極22と共に電解液を備え、正極21と負極22との間に設けられたセパレータ23に電解液が含浸されている。負極22は、負極集電体22Aに設けられた負極活物質層22B上に負極被膜22Cを有しており、その負極被膜22Cは、ラジカル捕捉化合物を含んでいる。このラジカル捕捉化合物は、ラジカル捕捉機能を有する基を母体とし、それに1あるいは2以上のカルボン酸金属塩基あるいはスルホン酸金属塩基が導入された化合物である。負極22の化学的安定性が向上するため、充放電時に、負極22においてリチウムイオンが吸蔵および放出されやすくなると共に、電解液の分解反応が抑制される。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

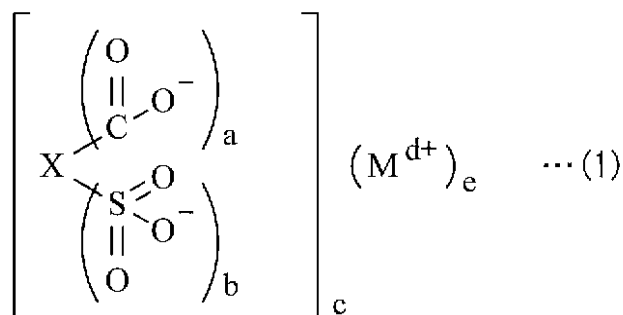
電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な正極活物質を含む正極と、前記電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な負極活物質を含む負極と、溶媒および電解質塩を含む電解質と、を備え、

前記正極、前記負極および前記電解質のうちの少なくとも 1 つは、式 (1) で表される化合物を含む

二次電池。

【化 1】

10



(X はラジカル捕捉機能を有する (a + b) 価の基であり、M は金属元素である。a および b は 0 以上の整数であり、c、d および e は 1 以上の整数である。ただし、(a + b) 1 である。)

20

【請求項 2】

前記式 (1) 中の M は、アルカリ金属元素あるいはアルカリ土類金属元素である請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】

前記式 (1) 中の X は、エダラボンあるいはヒンダードフェノールから少なくとも 1 つの水素基が脱離した基、またはその誘導体である請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 4】

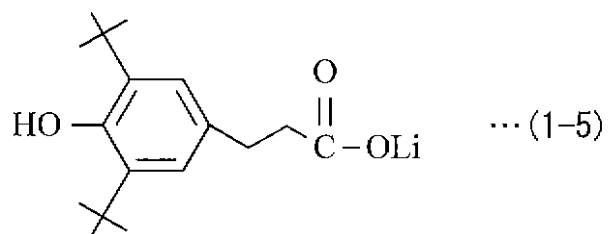
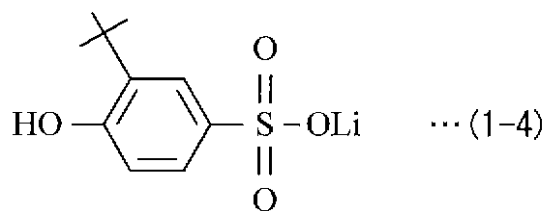
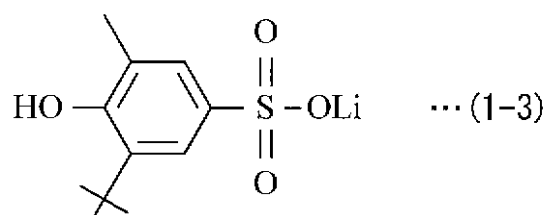
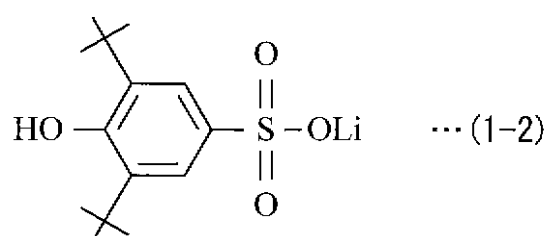
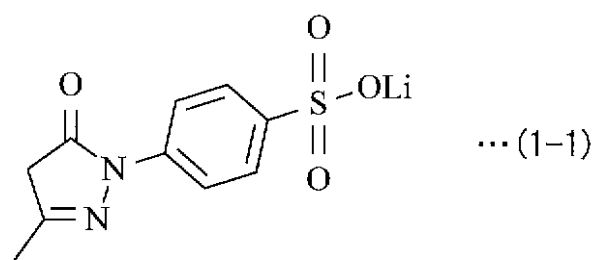
前記電極反応物質は、リチウムイオンであり、前記式 (1) 中の M は、リチウム (Li) である請求項 1 記載の二次電池。

30

【請求項 5】

前記式 (1) に示した化合物は、式 (1 - 1) ~ 式 (1 - 9) で表される化合物である請求項 1 記載の二次電池。

【化 2】



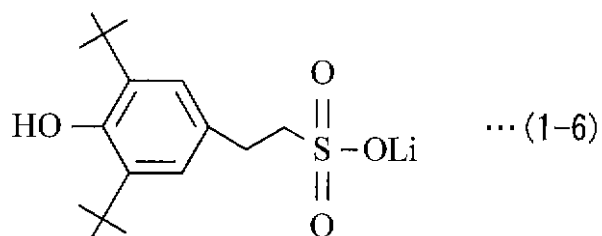
10

20

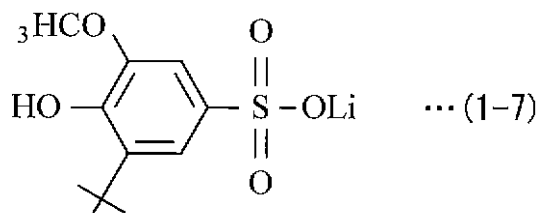
30

40

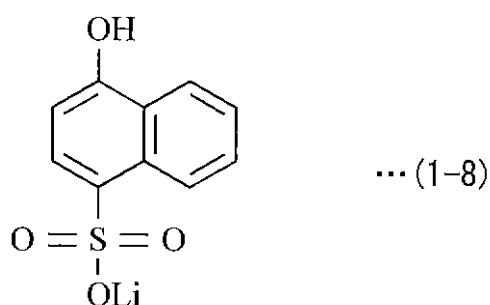
【化 3】



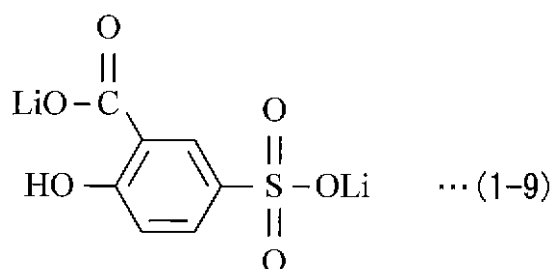
10



20



30



【請求項 6】

前記式 (1) に示した化合物は、前記式 (1 - 1) あるいは前記式 (1 - 2) に示した化合物である請求項 5 記載の二次電池。

【請求項 7】

前記負極は、負極集電体上に負極活物質層が形成されたのち、その負極活物質層上に形成された負極被膜を有し、前記負極被膜は、前記式 (1) に示した化合物を含む請求項 1 記載の二次電池。

40

【請求項 8】

前記負極被膜は、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のうちの少なくとも 1 種 (式 (1) に示した化合物に該当するものを除く) を含む請求項 7 記載の二次電池。

【請求項 9】

前記負極活物質は、複数の粒子状であり、前記負極活物質層は、前記負極活物質の表面を被覆する酸化物含有膜を含み、前記酸化物含有膜は、ケイ素 (Si) の酸化物、ゲルマニウム (Ge) の酸化物、およびスズ (Sn) の酸化物のうちの少なくとも 1 種を含む請求項 7 記載の二次電池。

【請求項 10】

50

前記負極活物質は、複数の粒子状であり、前記負極活物質層は、その内部の隙間に、前記電極反応物質と合金化しない金属材料を含み、前記金属材料は、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、亜鉛（Zn）および銅（Cu）のうちの少なくとも１種を含む請求項７記載の二次電池。

【請求項１１】

前記負極活物質は、ケイ素およびスズのうちの少なくとも一方を構成元素として有する請求項１記載の二次電池。

【請求項１２】

前記正極は、正極集電体上に正極活物質層が形成されたのち、その正極活物質層上に形成された正極被膜を有し、前記正極被膜は、前記式（１）に示した化合物を含む請求項１記載の二次電池。

10

【請求項１３】

前記正極は、正極集電体上に正極活物質層を有し、前記正極活物質は、複数の粒子状であり、前記正極活物質層は、前記正極活物質の表面を被覆する粒子被覆膜を含み、前記粒子被覆膜は、前記式（１）に示した化合物を含む請求項１記載の二次電池。

【請求項１４】

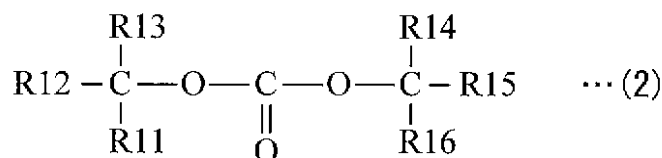
前記電解質は、前記式（１）に示した化合物を含む請求項１記載の二次電池。

【請求項１５】

前記溶媒は、式（２）で表されるハロゲンを構成元素として有する鎖状炭酸エステル、式（３）で表されるハロゲンを構成元素として有する環状炭酸エステル、式（４）～式（６）で表される不飽和炭素結合を有する環状炭酸エステル、スルトン、および酸無水物のうちの少なくとも１種を含む請求項１記載の二次電池。

20

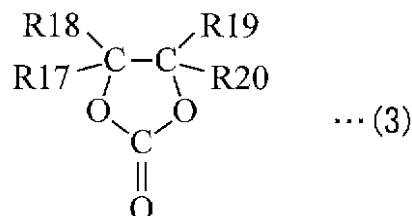
【化４】



（R１１～R１６は水素基、ハロゲン基、アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それらのうちの少なくとも１つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。）

30

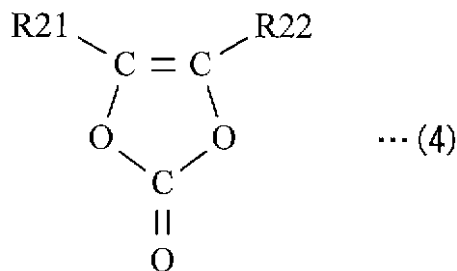
【化５】



（R１７～R２０は水素基、ハロゲン基、アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それらのうちの少なくとも１つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。）

40

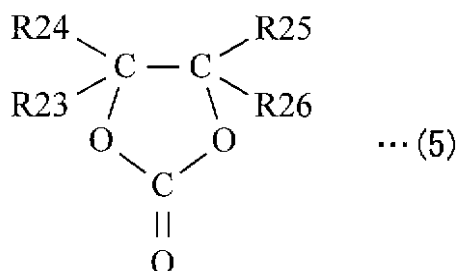
【化 6】



10

(R 2 1 および R 2 2 は水素基あるいはアルキル基である。)

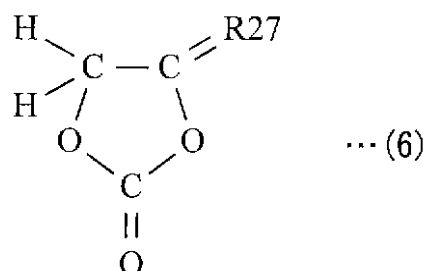
【化 7】



20

(R 2 3 ~ R 2 6 は水素基、アルキル基、ビニル基あるいはアリル基であり、それらのうちの少なくとも 1 つはビニル基あるいはアリル基である。)

【化 8】



30

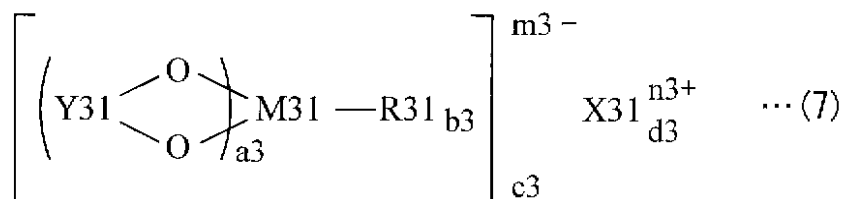
(R 2 7 はアルキレン基である。)

【請求項 16】

前記電解質塩は、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)、式 (7) ~ 式 (9) で表される化合物、および式 (10) ~ 式 (12) で表される化合物のうちの少なくとも 1 種を含む請求項 1 記載の二次電池。

【化 9】

40

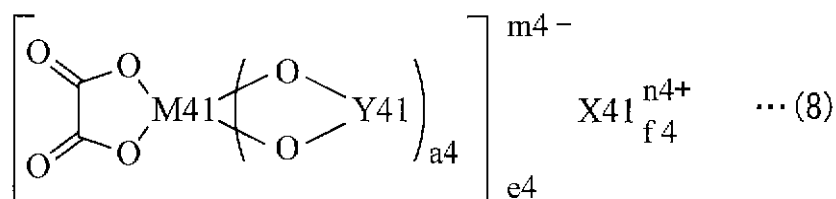


(X 3 1 は長周期型周期表における 1 族元素あるいは 2 族元素、またはアルミニウム (Al) である。 M 3 1 は遷移金属元素、または長周期型周期表における 13 族元素、14 族

50

元素あるいは15族元素である。R31はハロゲン基である。Y31は-(O=)C-R32-C(=O)-、-(O=)C-C(R33)2-あるいは-(O=)C-C(=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、アリーレン基あるいはハロゲン化アリーレン基である。R33はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基あるいはハロゲン化アリール基である。なお、a3は1~4の整数であり、b3は0、2あるいは4であり、c3、d3、m3およびn3は1~3の整数である。)

【化10】

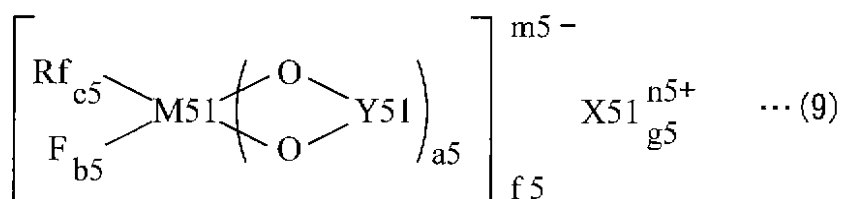


10

(X41は長周期型周期表における1族元素あるいは2族元素である。M41は遷移金属元素、または長周期型周期表における13族元素、14族元素あるいは15族元素である。Y41は-(O=)C-(C(R41)2)b4-C(=O)-、-(R43)2C-(C(R42)2)c4-C(=O)-、-(R43)2C-(C(R42)2)c4-C(R43)2-、-(R43)2C-(C(R42)2)c4-S(=O)2-、-(O=)2S-(C(R42)2)d4-S(=O)2-あるいは-(O=)C-(C(R42)2)d4-S(=O)2-である。ただし、R41およびR43は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるい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つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。R42は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。なお、a4、e4およびn4は1あるいは2であり、b4およびd4は1~4の整数であり、c4は0~4の整数であり、f4およびm4は1~3の整数である。)

20

【化11】

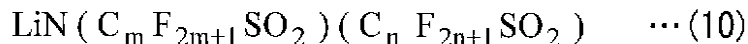


30

(X51は長周期型周期表における1族元素あるいは2族元素である。M51は遷移金属元素、または長周期型周期表における13族元素、14族元素あるいは15族元素である。Rfはフッ素化アルキル基あるいはフッ素化アリール基であり、いずれの炭素数も1~10である。Y51は-(O=)C-(C(R51)2)d5-C(=O)-、-(R52)2C-(C(R51)2)d5-C(=O)-、-(R52)2C-(C(R51)2)d5-C(R52)2-、-(R52)2C-(C(R51)2)d5-S(=O)2-、-(O=)2S-(C(R51)2)e5-S(=O)2-あるいは-(O=)C-(C(R51)2)e5-S(=O)2-である。ただし、R51は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。R52は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるい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つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。なお、a5、f5およびn5は1あるいは2であり、b5、c5およびe5は1~4の整数であり、d5は0~4の整数であり、g5およびm5は1~3の整数である。)

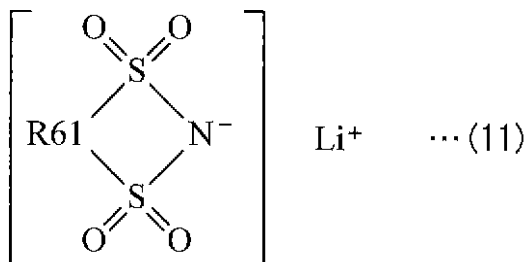
40

【化 1 2】



(m および n は 1 以上の整数である。)

【化 1 3】



10

(R 6 1 は炭素数 2 以上 4 以下の直鎖状あるいは分岐状のパーフルオロアルキレン基である。)

【化 1 4】



20

(p 、 q および r は 1 以上の整数である。)

【請求項 1 7】

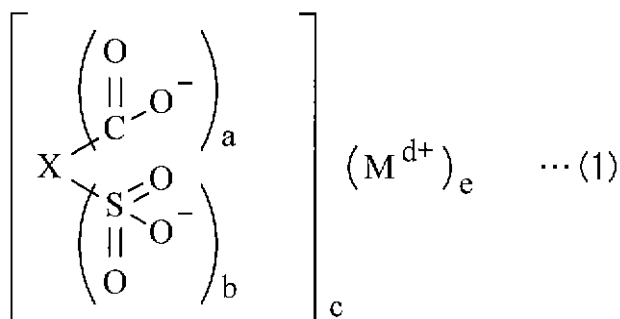
負極集電体上に負極活物質層が形成されたのち、その負極活物質層上に形成された負極被膜を有し、

前記負極活物質層は、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な負極活物質を含み、

前記負極被膜は、式 (1) で表される化合物を含む負極。

30

【化 1 5】



40

(X はラジカル捕捉機能を有する (a + b) 価の基であり、M は金属元素である。 a および b は 0 以上の整数であり、 c 、 d および e は 1 以上の整数である。ただし、 (a + b) 1 である。)

【請求項 1 8】

正極集電体上に正極活物質層が形成されたのち、その正極活物質層上に形成された正極被膜を有し、

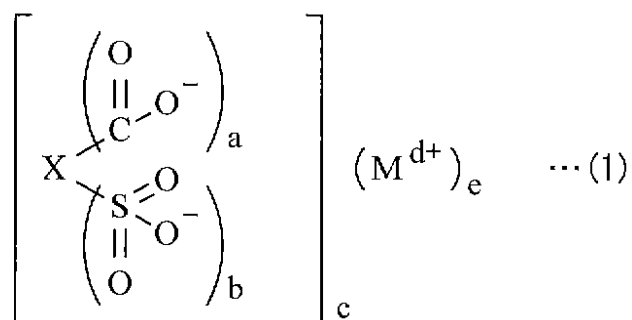
前記正極活物質層は、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な正極活物質を含み、

前記正極被膜は、式 (1) で表される化合物を含む

50

正極。

【化 1 6】



10

(X はラジカル捕捉機能を有する (a + b) 価の基であり、 M は金属元素である。 a および b は 0 以上の整数であり、 c 、 d および e は 1 以上の整数である。ただし、 (a + b) 1 である。)

【請求項 1 9】

正極集電体上に、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な正極活物質を含む正極活物質層を有し、

前記正極活物質は、複数の粒子状であり、

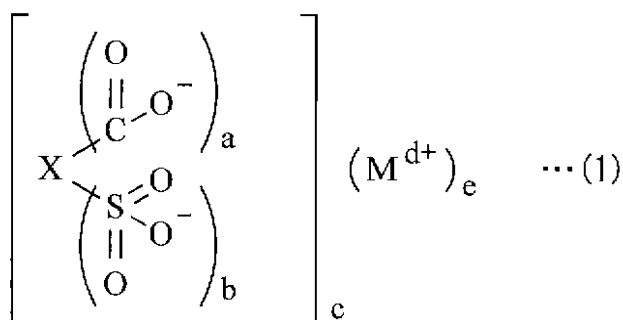
前記正極活物質層は、前記正極活物質の表面を被覆する粒子被覆膜を含み、

前記粒子被覆膜は、式 (1) で表される化合物を含む

20

正極

【化 1 7】



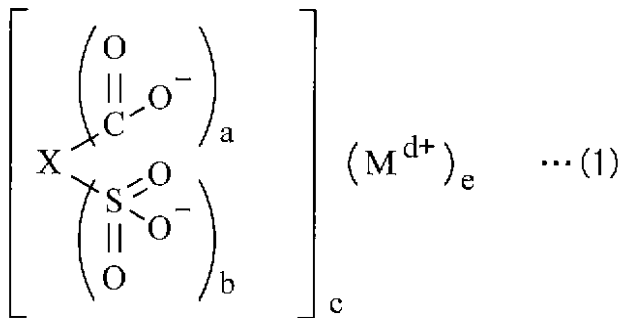
30

(X はラジカル捕捉機能を有する (a + b) 価の基であり、 M は金属元素である。 a および b は 0 以上の整数であり、 c 、 d および e は 1 以上の整数である。ただし、 (a + b) 1 である。)

【請求項 2 0】

溶媒と、電解質塩と、式 (1) で表される化合物と、を含む電解質。

【化 18】



10

(Xはラジカル捕捉機能を有する(a+b)価の基であり、Mは金属元素である。aおよびbは0以上の整数であり、c、dおよびeは1以上の整数である。ただし、(a+b)1である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極および負極と共に電解質を備えた二次電池、ならびに二次電池などの電気化学デバイスに用いられる負極、正極および電解質に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話あるいはノートパソコンなどのポータブル電子機器が広く普及しており、その小型化、軽量化および長寿命化が強く求められている。これに伴い、電源として、電池、特に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。

【0003】

中でも、充放電反応にリチウムイオンの吸蔵および放出を利用する二次電池（いわゆるリチウムイオン二次電池）は、鉛電池およびニッケルカドミウム電池よりも高いエネルギー密度が得られるため、広く実用化されている。

30

【0004】

リチウムイオン二次電池は、正極および負極と共に、電解質を備えている。正極は、正極集電体上に、正極活物質を含む正極活物質層を有している。負極は、負極集電体上に、負極活物質を含む負極活物質層を有している。電解質は、溶媒と、それに溶解された電解質塩とを含んでいる。

【0005】

負極活物質としては、黒鉛などの炭素材料が広く用いられている。炭素材料ではリチウムイオンの吸蔵および放出時における結晶構造の変化が非常に少ないため、電池容量などが安定して得られるからである。

【0006】

また、最近では、ポータブル電子機器の高性能化および多機能化に伴って電池容量のさらなる向上が求められていることから、炭素材料に代えて、ケイ素あるいはスズなどの高容量材料を用いることが検討されている。ケイ素の理論容量(4199mAh/g)あるいはスズの理論容量(994mAh/g)は黒鉛の理論容量(372mAh/g)よりも格段に大きいため、電池容量の大幅な向上を期待できるからである。

40

【0007】

ところが、リチウムイオン二次電池では、充放電時にリチウムイオンを吸蔵した負極活物質が高活性になるため、電解質が分解されやすくなると共に、リチウムイオンの一部が不活性化しやすくなる。これにより、充放電を繰り返すと放電容量が低下するため、サイクル特性が低下しやすくなる。この問題は、特に、負極活物質として高容量材料を用いた

50

場合に顕著となる。

【 0 0 0 8 】

そこで、サイクル特性などの電池特性を改善するために、さまざまな検討がなされている。具体的には、電解質中に、1, 5 - ナフタリン - ジスルホン酸ナトリウムなどの有機スルホン酸基を有する化合物（例えば、特許文献 1 参照）や、スルホニル基と不飽和結合とを有する不飽和鎖状スルホン化合物（例えば、特許文献 2 参照。）などを含有させることにより、高温特性、保存特性あるいはサイクル特性などを向上させる技術が提案されている。

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 3 5 7 8 7 4 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 7 - 2 7 3 3 9 5 号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

近年、ポータブル電子機器は益々高性能化および多機能化しており、その消費電力は増大する傾向にあるため、リチウムイオン二次電池の充放電が頻繁に繰り返され、そのサイクル特性が低下しやすい状況にある。このため、サイクル特性に関して、より一層の向上が望まれている。

【 0 0 1 0 】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、サイクル特性を向上させることが可能な二次電池、負極、正極および電解質を提供することにある。

20

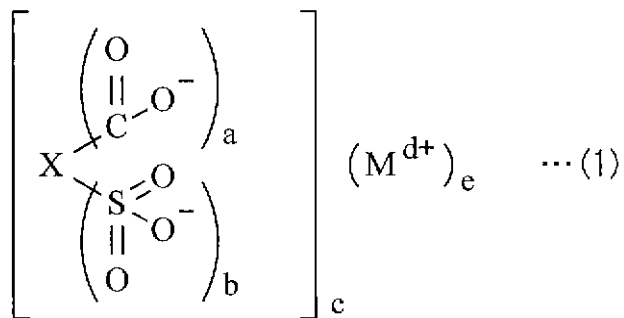
【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明の二次電池は、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な正極活物質を含む正極と、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な負極活物質を含む負極と、溶媒および電解質塩を含む電解質とを備え、正極、負極および電解質のうちの少なくとも 1 つが式 (1) で表される化合物を含むものである。

【 0 0 1 2 】

【化 1】



30

(X はラジカル捕捉機能を有する (a + b) 価の基であり、M は金属元素である。 a および b は 0 以上の整数であり、 c 、 d および e は 1 以上の整数である。ただし、(a + b) 1 である。)

40

【 0 0 1 3 】

本発明の負極は、負極集電体上に負極活物質層が形成されたのち、その負極活物質層上に形成された負極被膜を有し、負極活物質層が電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な負極活物質を含み、負極被膜が式 (1) に示した化合物を含むものである。

【 0 0 1 4 】

本発明の第 1 の正極は、正極集電体上に正極活物質層が形成されたのち、その正極活物質層上に形成された正極被膜を有し、正極活物質層が電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な正極活物質を含み、正極被膜が式 (1) に示した化合物を含むものである。

50

また、本発明の第2の正極は、正極活物質層上に電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な正極活物質を含む正極活物質層を有し、正極活物質が複数の粒子状であり、正極活物質層が正極活物質の表面を被覆する粒子被覆膜を含み、粒子被覆膜が式(1)に示した化合物を含むものである。

【0015】

本発明の電解質は、溶媒と、電解質塩と、式(1)に示した化合物とを含むものである。

【発明の効果】

【0016】

本発明の負極、正極あるいは電解質によれば、式(1)に示した化合物を含んでいるので、それらの化学的安定性が向上する。これにより、電極反応時に、負極あるいは正極において電極反応物質が吸蔵および放出されやすくなると共に、電解質の分解反応が抑制される。よって、本発明の二次電池によれば、サイクル特性を向上させることができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

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。

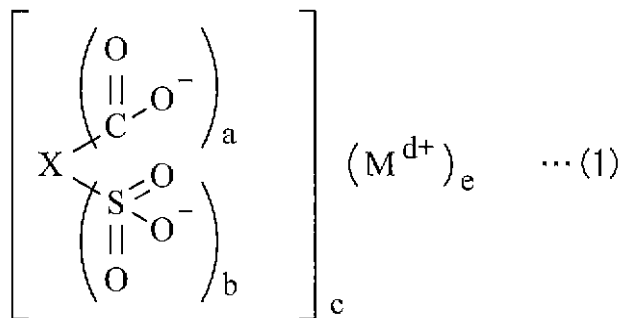
【0018】

本発明の一実施の形態に係る二次電池は、正極および負極と共に、電解質を備えている。正極は、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な正極活物質を含んでおり、負極は、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な負極活物質を含んでいる。また、電解質は、溶媒と、それに溶解された電解質塩とを含んでいる。特に、正極、負極および電解質のうちの少なくとも1つは、式(1)で表される化合物(以下、「ラジカル捕捉化合物」ともいう。)を含んでいる。この場合には、式(1)に示したラジカル捕捉化合物を1種類だけ含んでいてもよいし、2種類以上混合して含んでいてもよい。

20

【0019】

【化2】



30

(Xはラジカル捕捉機能を有する(a+b)価の基であり、Mは金属元素である。aおよびbは0以上の整数であり、c、dおよびeは1以上の整数である。ただし、(a+b)1である。)

40

【0020】

正極がラジカル捕捉化合物を含む場合には、例えば、ラジカル捕捉化合物が被膜として正極中に導入される。具体的には、例えば、正極が正極集電体上に正極活物質層を有する場合には、ラジカル捕捉化合物を含む正極被膜が正極活物質層上に設けられる。

【0021】

負極がラジカル捕捉化合物を含む場合には、例えば、上記した正極の場合と同様に、ラジカル捕捉化合物が被膜として負極中に導入される。具体的には、例えば、負極が負極集電体上に負極活物質層を有する場合には、ラジカル捕捉化合物を含む負極被膜が負極活物質層上に設けられる。

【0022】

50

この他、例えば、ラジカル捕捉化合物が粒子被覆膜として正極あるいは負極中に導入されてもよい。具体的には、例えば、正極活物質あるいは負極活物質が複数の粒子状である場合には、ラジカル捕捉化合物を含む粒子被覆膜が正極活物質あるいは負極活物質の表面を被覆するように設けられる。

【0023】

電解質がラジカル捕捉化合物を含む場合には、例えば、ラジカル捕捉化合物が添加剤として電解質中に導入される。具体的には、例えば、ラジカル捕捉化合物が電解質の溶媒に溶解あるいは分散される。この場合には、ラジカル捕捉化合物の全部が溶解していてもよいし、その一部だけが溶解していてもよい。

【0024】

正極、負極および電解質のうちの少なくとも1つがラジカル捕捉化合物を含んでいるのは、そのラジカル捕捉化合物を含む構成要素の化学的安定性が向上するからである。詳細には、正極あるいは負極がラジカル捕捉化合物を含む場合には、そのラジカル捕捉化合物を含む被膜が保護膜として機能するため、正極あるいは負極が化学的に安定化する。これにより、充放電時に、正極あるいは負極において電極反応物質が吸蔵および放出されやすくなると共に、電解質の分解反応が抑制される。一方、電解質がラジカル捕捉化合物を含む場合には、そのラジカル捕捉化合物が安定化剤として機能するため、電解質が化学的に安定化する。これにより、充放電時に電解質の分解反応が抑制される。

【0025】

正極、負極および電解質のうちの少なくとも1つがラジカル捕捉化合物を含んでいることから、そのラジカル捕捉化合物を含んでいる構成要素は、正極、負極あるいは電解質のうちのいずれか1つだけでもよいし、それらのうちの任意の2つの組み合わせでもよいし、それらの全てであってもよい。

【0026】

正極、負極および電解質のうち、ラジカル捕捉化合物を含む構成要素の数は、多いほど好ましい。より高い効果が得られるからである。

【0027】

式(1)に示したラジカル捕捉化合物は、ラジカル捕捉機能を有する基(X)を母体とし、それに1あるいは2以上のカルボン酸金属塩基($-C(=O)-OM$)あるいはスルホン酸金属塩基($-S(=O)_2-OM$)が導入された化合物である。この場合には、式(1)中のaおよびbが0以上の整数であると共に $(a+b) \geq 1$ を満たすことから、ラジカル捕捉化合物は、カルボン酸金属塩基だけを有しているか、スルホン酸金属塩基だけを有しているか、あるいはカルボン酸金属塩基およびスルホン酸金属塩基の双方を有している。ラジカル捕捉化合物がカルボン酸金属塩基およびスルホン酸金属塩基の双方を有する場合には、両者の基の数が一致していてもよいし、異なってもよい。なお、式(1)中のc、dおよびeは、ラジカル捕捉機能を有する基(X)の価数や、カルボン酸金属塩基およびスルホン酸金属塩基の数や、金属元素(M)の価数などにより決定される。

【0028】

ラジカル捕捉機能を有する基(X)の種類は、ラジカル捕捉機能を有していれば、特に限定されない。このラジカル捕捉機能を有する基としては、例えば、エダラボン、ヒンダードフェノール、オルト-メトキシ-フェノール、1-ナフトール、あるいはフェノールから少なくとも1つの水素基が脱離した基や、それらの誘導体などが挙げられる。

【0029】

上記した「ヒンダードフェノール」とは、フェノール系化合物のうち、水酸基($-OH$)に対するオルト位に、イソブチル基($-C(CH_3)_3$)などの嵩高い基が導入されることにより、フェノール性水酸基の性質が抑制された化合物である。この嵩高い基は、2つのオルト位のうち、一方の位置だけに導入されていてもよいし、双方の位置に導入されていてもよい。

【0030】

また、上記した「誘導体」とは、例えば、エダラボン等のうち、少なくとも1つの水素

10

20

30

40

50

基が脱離した箇所に、アルキレン基あるいはハロゲン化アルキレン基などの他の基が導入されたものである。この他の基がアルキレン基あるいはハロゲン化アルキレン基である場合には、それらの炭素数は、特に限定されないが、できるだけ少ないことが好ましく、例えば、2以下であることが好ましい。なお、「ハロゲン化アルキレン基」とは、アルキレン基のうち、少なくとも1つの水素基がハロゲン基により置換された基である。この場合におけるハロゲン基の種類は、特に限定されないが、例えば、フッ素基(-F)であることが好ましい。

【0031】

中でも、エダラボンあるいはヒンダードフェノールから少なくとも1つの水素基が脱離した基や、それらの誘導体が好ましい。ラジカル捕捉化合物を含む構成要素の化学的安定性が十分に高くなるからである。

10

【0032】

式(1)中のM(金属元素)の種類は、特に限定されないが、中でも、アルカリ金属元素あるいはアルカリ土類金属元素であることが好ましく、アルカリ金属元素であることがより好ましい。ラジカル捕捉化合物を含む構成要素の化学的安定性が十分に高くなるからである。なお、本発明における「アルカリ土類金属」とは、ベリリウム(Be)およびマグネシウム(Mg)を含み、すなわち長周期型周期表における2族元素を意味する。具体的には、2族元素とは、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)およびラジウム(Ra)である。この長周期型周期表とは、IUPAC(国際純正・応用化学連合)が提唱する無機化学命名法改訂版により表されるものである。

20

【0033】

この場合におけるM(金属元素)の種類は、例えば、電極反応物質と同種類の金属元素であることが好ましい。具体的には、例えば、電極反応物質がリチウムイオンである場合には、Mはリチウムであることが好ましい。より高い効果が得られるからである。

【0034】

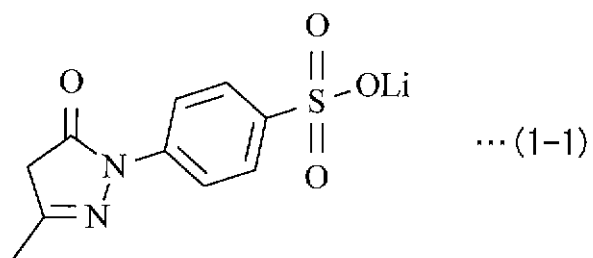
式(1)に示したラジカル捕捉化合物の具体例としては、式(1-1)~式(1-9)で表される化合物が挙げられる。詳細には、式(1-1)は、エダラボンから1つの水素基が脱離した箇所に、スルホン酸リチウム塩基が導入された化合物である。式(1-2)~式(1-4)は、ヒンダードフェノールから1つの水素基が脱離した箇所に、スルホン酸リチウム塩基が導入された化合物である。式(1-5)および式(1-6)は、ヒンダードフェノールのうち、1つの水素基が脱離した箇所にエチレン基が導入され、そのエチレン基の末端にカルボン酸リチウム塩基あるいはスルホン酸リチウム塩基が導入された化合物である。式(1-7)は、オルト-メトキシ-フェノールから1つの水素基が脱離した箇所に、スルホン酸リチウム塩基が導入された化合物である。式(1-8)は、1-ナフトールから1つの水素基が脱離した箇所に、スルホン酸リチウム塩基が導入された化合物である。式(1-9)は、フェノールから2つの水素基が脱離した箇所に、カルボン酸リチウム塩基およびスルホン酸リチウム塩基が導入された化合物である。中でも、上記したように、エダラボンを母体とする式(1-1)に示した化合物、あるいはヒンダードフェノールを母体とする式(1-2)に示した化合物が好ましい。

30

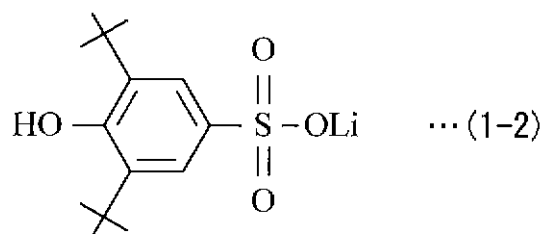
40

【0035】

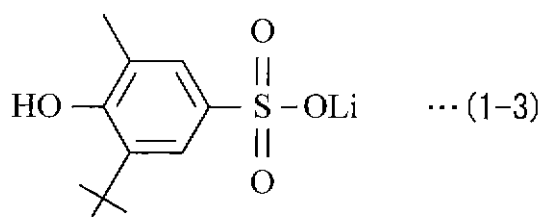
【化 3】



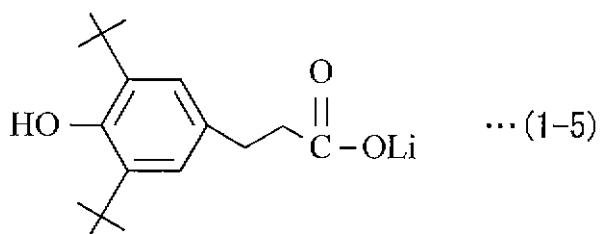
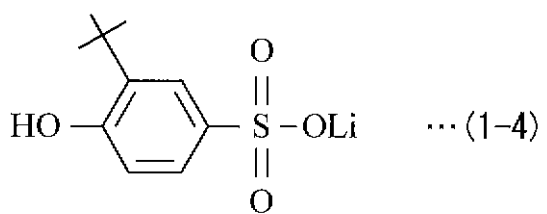
10



20



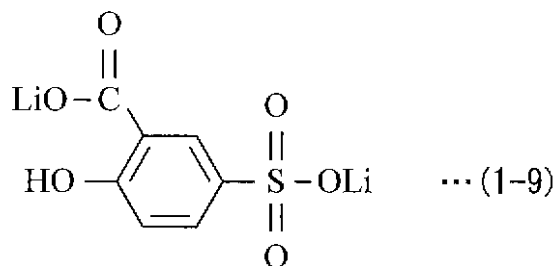
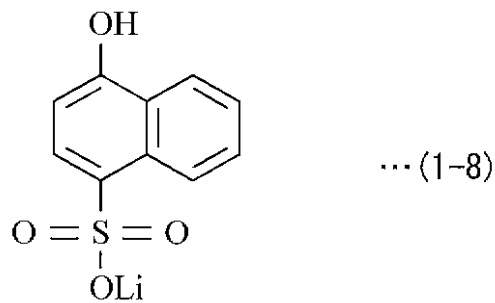
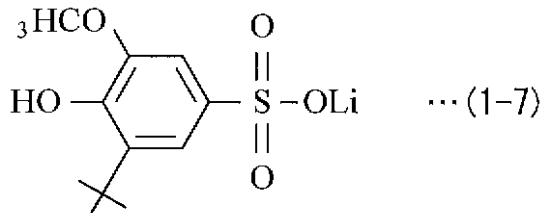
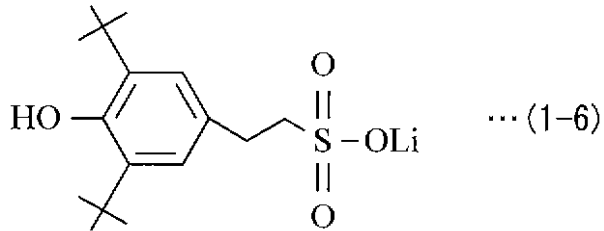
30



40

【 0 0 3 6 】

【化 4】



【 0 0 3 7 】

この二次電池は、ラジカル捕捉化合物を含むように正極、負極および電解質のうちの少なくとも1つを形成あるいは調製することにより製造される。

【 0 0 3 8 】

具体的には、正極あるいは負極がラジカル捕捉化合物を含む場合には、例えば、ラジカル捕捉化合物を含む溶液を用いる。すなわち、正極がラジカル捕捉化合物を含む場合には、例えば、ラジカル捕捉化合物を含む溶液中に正極活物質層を浸漬させたり、あるいはラジカル捕捉化合物を含む溶液を正極活物質層の表面に塗布することにより、そのラジカル捕捉化合物を含む正極被膜を形成する。また、負極がラジカル捕捉化合物を含む場合には、例えば、上記した正極と同様の手順により、ラジカル捕捉化合物を含む溶液中に負極活物質層を浸漬させたり、あるいはラジカル捕捉化合物を含む溶液を負極活物質層の表面に塗布することにより、そのラジカル捕捉化合物を含む負極被膜を形成する。これらの場合には、ラジカル捕捉化合物がカルボン酸金属塩基あるいはスルホン酸金属塩基を含んでおり、いわゆる水溶性であることから、そのラジカル捕捉化合物を分散させる溶媒としては、水などを用いることができる。このため、分散溶媒のコストが安くて済むと共に、排気

10

20

30

40

50

用の施設などが不要である。

【 0 0 3 9 】

電解質がラジカル捕捉化合物を含む場合には、例えば、溶媒にラジカル捕捉化合物を溶解あるいは分散させたのち、その溶媒に電解質塩を溶解させる。

【 0 0 4 0 】

この二次電池およびその製造方法によれば、正極、負極および電解質のうちの少なくとも１つが式（１）に示したラジカル捕捉化合物、すなわちカルボン酸金属塩基あるいはスルホン酸金属塩基を有するラジカル捕捉化合物を含んでいる。この場合には、式（１）に示したラジカル捕捉化合物を含んでいない場合や、カルボン酸金属塩基あるいはスルホン酸金属塩基を有していないラジカル捕捉化合物を含んでいる場合と比較して、正極、負極および電解質の化学的安定性が向上する。したがって、サイクル特性を向上させることができる。

10

【 0 0 4 1 】

この場合には、正極あるいは負極を形成するために、ラジカル捕捉化合物を含む溶液を用いれば、減圧環境などの特殊な環境条件を要する方法を用いる場合と比較して、そのラジカル捕捉化合物を含む正極あるいは負極を安定かつ容易に形成することができる。

【 0 0 4 2 】

特に、ラジカル捕捉化合物が式（１－１）あるいは式（１－２）に示した化合物であれば、優れたサイクル特性を得ることができる。

【 0 0 4 3 】

20

次に、本実施の形態に係る二次電池の詳細について、具体例を挙げて説明する。

【 0 0 4 4 】

ここで説明する二次電池は、例えば、負極の容量が電極反応物質であるリチウムイオンの吸蔵および放出に基づいて表されるリチウムイオン二次電池である。

【 0 0 4 5 】

（第１の二次電池）

図１および図２は第１の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の一部を拡大して示している。この第１の二次電池では、例えば、正極２１、負極２２および電解質のうち、負極２２がラジカル捕捉化合物を含んでいる。

【 0 0 4 6 】

30

この二次電池は、主に、ほぼ中空円柱状の電池缶１１の内部に、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巻回電極体２０と、一對の絶縁板１２，１３とが収納されたものである。この円柱状の電池缶１１を用いた電池構造は、円筒型と呼ばれている。

【 0 0 4 7 】

電池缶１１は、例えば、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、鉄、アルミニウムあるいはそれらの合金などの金属材料により構成されている。なお、電池缶１１が鉄により構成される場合には、例えば、ニッケルなどの鍍金が施されてもよい。一對の絶縁板１２，１３は、巻回電極体２０を上下から挟み、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。

40

【 0 0 4 8 】

電池缶１１の開放端部には、電池蓋１４と、その内側に設けられた安全弁機構１５および熱感抵抗素子（Positive Temperature Coefficient：PTC素子）１６とが、ガスケット１７を介してかしめられることにより取り付けられている。これにより、電池缶１１の内部は密閉されている。電池蓋１４は、例えば、電池缶１１と金属同様の材料により構成されている。安全弁機構１５は、熱感抵抗素子１６を介して電池蓋１４と電氣的に接続されている。この安全弁機構１５では、内部短絡、あるいは外部からの加熱などに起因して内圧が一定以上となった場合に、ディスク板１５Ａが反転して電池蓋１４と巻回電極体２０との間の電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子１６は、温度の上昇に応じて抵抗が増大することにより、電流を制限して大電流に起因する異常な発熱を防止す

50

るものである。ガスケット 17 は、例えば、絶縁材料により構成されており、その表面には、例えば、アスファルトが塗布されている。

【0049】

巻回電極体 20 の巻回中心には、例えば、センターピン 24 が挿入されている。この巻回電極体 20 では、アルミニウムなどの金属材料により構成された正極リード 25 が正極 21 に接続されていると共に、ニッケルなどの金属材料により構成された負極リード 26 が負極 22 に接続されている。正極リード 25 は、安全弁機構 15 に溶接などされて電池蓋 14 と電氣的に接続されており、負極リード 26 は、電池缶 11 に溶接などされて電氣的に接続されている。

【0050】

正極 21 は、例えば、一对の面を有する正極集電体 21A の両面に正極活物質層 21B が設けられたものである。ただし、正極活物質層 21B は、正極集電体 21A の片面だけに設けられていてもよい。

【0051】

正極集電体 21A は、例えば、アルミニウム、ニッケルあるいはステンレス (SUS) などの金属材料により構成されている。

【0052】

正極活物質層 21B は、正極活物質として、リチウムイオンを吸蔵および放出することが可能な正極材料のいずれか 1 種あるいは 2 種以上を含んでおり、必要に応じて正極結着剤あるいは正極導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。

【0053】

リチウムイオン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、リチウム含有化合物が好ましい。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としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを構成元素として有する複合酸化物や、リチウムと遷移金属元素とを構成元素として有するリン酸化合物などが挙げられる。中でも、遷移金属元素としてコバルト、ニッケル、マンガンおよび鉄のうちの少なくとも 1 種を有するものが好ましい。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、 $Li_x M1O_2$ あるいは $Li_y M2PO_4$ で表される。式中、M1 および M2 は、1 種類以上の遷移金属元素を表す。x および y の値は、充放電状態により異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ である。

【0054】

リチウムと遷移金属元素とを有する複合酸化物としては、例えば、リチウムコバルト複合酸化物 ($Li_x CoO_2$)、リチウムニッケル複合酸化物 ($Li_x NiO_2$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($Li_x Ni_{1-z} Co_z O_2$ ($z < 1$))、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($Li_x Ni_{(1-v-w)} Co_v Mn_w O_2$ ($v + w < 1$))、あるいはスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物 ($LiMn_2O_4$) などが挙げられる。中でも、コバルトを有する複合酸化物が好ましい。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。また、リチウムコバルト複合酸化物としては、コバルトの一部をアルミニウムおよびマグネシウムに置き換えた複合酸化物 ($LiCo_{(1-j-k)} Al_j Mg_k O_2$ ($0 < j < 0.1$ 、 $0 < k < 0.1$)) などが挙げられる。さらに、リチウムと遷移金属元素とを有するリン酸化合物としては、例えば、リチウム鉄リン酸化合物 ($LiFePO_4$) あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物 ($LiFe_{1-u} Mn_u PO_4$ ($u < 1$)) などが挙げられる。

【0055】

この他、リチウムイオン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や、二硫化チタンあるいは硫化モリブデンなどの二硫化物や、セレン化ニオブなどのカルコゲン化合物や、硫黄、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。

【0056】

もちろん、リチウムイオンを吸蔵および放出することが可能な正極材料は、上記以外の

10

20

30

40

50

ものであってもよい。また、一連の正極材料は、任意の組み合わせで２種類以上混合されてもよい。

【００５７】

正極導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックあるいはケチエンブラックなどの炭素材料が挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種類が混合されてもよい。なお、正極導電剤は、導電性を有する材料であれば、金属材料あるいは導電性高分子などであってもよい。

【００５８】

正極結着剤としては、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムあるいはエチレンプロピレンジエンなどの合成ゴムや、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料が挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

10

【００５９】

負極２２は、例えば、一对の面を有する負極集電体２２Ａの両面に負極活物質層２２Ｂおよび負極被膜２２Ｃがこの順に設けられたものである。ただし、負極活物質層２２Ｂは、負極集電体２２Ａの片面だけに設けられていてもよい。このことは、負極被膜２２Ｃについても同様である。

【００６０】

負極集電体２２Ａは、良好な電気化学的安定性、電気伝導性および機械的強度を有する材料により構成されていることが好ましい。このような材料としては、例えば、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料が挙げられ、中でも、銅が好ましい。高い電気伝導性が得られるからである。

20

【００６１】

特に、負極集電体２２Ａを構成する材料は、リチウムイオンと金属間化合物を形成しない金属元素のいずれか１種あるいは２種以上を構成元素として有していることが好ましい。リチウムイオンと金属間化合物を形成すると、充放電時において負極活物質層２２Ｂの膨張および収縮に伴う応力の影響を受けやすいため、集電性が低下する可能性があると共に、負極活物質層２２Ｂが負極集電体２２Ａから剥離する可能性もあるからである。このような金属元素としては、例えば、銅、ニッケル、チタン（Ｔｉ）、鉄あるいはクロム（Ｃｒ）などが挙げられる。

【００６２】

30

また、負極集電体２２Ａを構成する材料は、負極活物質層２２Ｂと合金化する金属元素のいずれか１種あるいは２種以上を構成元素として有していることが好ましい。負極集電体２２Ａと負極活物質層２２Ｂとの間の密着性が向上するため、その負極活物質層２２Ｂが負極集電体２２Ａから剥離しにくくなるからである。リチウムイオンと金属間化合物を形成せず、しかも負極活物質層２２Ｂと合金化する金属元素としては、例えば、銅、ニッケルあるいは鉄などが挙げられる。これらの金属元素は、物理的強度および導電性の観点からも好ましい。

【００６３】

なお、負極集電体２２Ａは、単層構造を有していてもよいし、多層構造を有していてもよい。負極集電体２２Ａが多層構造を有する場合には、例えば、負極活物質層２２Ｂと隣接する層がそれと合金化する材料により構成され、隣接しない層が他の材料により構成されるのが好ましい。

40

【００６４】

負極集電体２２Ａの表面は、粗面化されていることが好ましい。いわゆるアンカー効果により、負極集電体２２Ａと負極活物質層２２Ｂとの間の密着性が向上するからである。この場合には、少なくとも負極活物質層２２Ｂと対向する領域において、負極集電体２２Ａの表面が粗面化されていればよい。粗面化の方法としては、例えば、電解処理により微粒子を形成する方法などが挙げられる。この電解処理とは、電解槽中において電解法を用いて負極集電体２２Ａの表面に微粒子を形成することにより、その表面に凹凸を設ける方法である。電解処理を使用して作製された銅箔は、一般的に「電解銅箔」と呼ばれている

50

。

【 0 0 6 5 】

負極活物質層 2 2 B は、負極活物質として、リチウムイオン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 種あるいは 2 種以上を含んでおり、必要に応じて負極結着剤あるいは負極導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。なお、負極結着剤および負極導電剤に関する詳細は、例えば、それぞれ正極結着剤および負極導電剤について説明した場合と同様である。

【 0 0 6 6 】

負極材料としては、例えば、リチウムイオンを吸蔵および放出することが可能であると共に金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を構成元素として有する材料が挙げられる。高いエネルギー密度が得られるからである。このような材料は、金属元素あるいは半金属元素の単体でも合金でも化合物でもよく、それらの 1 種類あるいは 2 種類以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。なお、本発明における「合金」には、2 種類以上の金属元素からなるものに加えて、1 種類以上の金属元素と 1 種類以上の半金属元素とを有するものも含まれる。また、「合金」は、非金属元素を有していてもよい。この組織には、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。

10

【 0 0 6 7 】

上記した金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、リチウムと合金を形成することが可能な金属元素あるいは半金属元素が挙げられる。具体的には、マグネシウム（Mg）、ホウ素（B）、アルミニウム、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛（Pb）、ビスマス（Bi）、カドミウム（Cd）、銀（Ag）、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）などである。中でも、ケイ素およびスズのうちの少なくとも一方が好ましく、ケイ素がより好ましい。リチウムイオンを吸蔵および放出する能力が大きいため、高いエネルギー密度が得られるからである。

20

【 0 0 6 8 】

ケイ素およびスズのうちの少なくとも一方を有する材料としては、例えば、ケイ素の単体、合金あるいは化合物や、スズの単体、合金あるいは化合物や、それらの 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。

30

【 0 0 6 9 】

ケイ素の単体を有する材料としては、例えば、ケイ素の単体を主体として有する材料が挙げられる。このような材料を含む負極活物質層 2 2 B は、例えば、ケイ素単体層の間にケイ素以外の他の構成元素と酸素とが存在する構造を有している。この負極活物質層 2 2 B におけるケイ素および酸素の合計の含有量は、50 質量%以上であることが好ましく、特にケイ素単体の含有量が 50 質量%以上であることが好ましい。ケイ素以外の他の構成元素としては、例えば、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、インジウム、銀、マグネシウム、アルミニウム、ゲルマニウム、スズ、ビスマスあるいはアンチモン（Sb）などが挙げられる。ケイ素の単体を主体として有する材料を含む負極活物質層 2 2 B は、例えば、ケイ素と他の構成元素とを共蒸着することにより形成される。

40

【 0 0 7 0 】

ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の他の構成元素として、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（Sb）およびクロムのうちの少なくとも 1 種の金属元素を有するものが挙げられる。ケイ素の化合物としては、例えば、ケイ素以外の他の構成元素として、酸素（O）あるいは炭素（C）などの非金属元素を有するものや、ケイ素の合金について説明した金属元素を有するものなどが挙げられる。ケイ素の合金あるいは化合物の一例としては、 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 、N

50

bSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、あるいは LiSiO などが挙げられる。

【0071】

スズの合金としては、例えば、スズ以外の他の構成元素として、ケイ素、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、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のうちの少なくとも1種の金属元素を有するものが挙げられる。スズの化合物としては、例えば、スズ以外の他の構成元素として、酸素あるいは炭素などの非金属元素を有するものや、スズの合金について説明した金属元素を有するものなどが挙げられる。スズの合金または化合物の一例としては、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 SnSiO_3 、 LiSnO 、あるいは Mg_2Sn などが挙げられる。

10

【0072】

特に、ケイ素およびスズのうちの少なくとも一方を有する材料としては、例えば、スズを第1の構成元素とし、それに加えて第2および第3の構成元素を有するものが好ましい。第2の構成元素は、コバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム(V)、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ(Nb)、モリブデン、銀、インジウム、セリウム(Ce)、ハフニウム、タンタル(Ta)、タングステン(W)、ビスマスおよびケイ素のうちの少なくとも1種である。第3の構成元素は、ホウ素、炭素、アルミニウムおよびリン(P)のうちの少なくとも1種である。第2および第3の構成元素を有することにより、サイクル特性が向上するからである。

20

【0073】

中でも、スズ、コバルトおよび炭素を構成元素として有すると共に、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下、スズおよびコバルト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 SnCoC 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が得られるからである。

【0074】

この SnCoC 含有材料は、必要に応じて、さらに他の構成元素を有していてもよい。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、ゲルマニウム、チタン、モリブデン、アルミニウム、リン、ガリウムあるいはビスマスなどが好ましく、それらの2種以上であってもよい。より高い効果が得られるからである。

30

【0075】

なお、 SnCoC 含有材料は、スズ、コバルトおよび炭素を有する相を含んでおり、その相は、低結晶性あるいは非晶質の構造を有していることが好ましい。この相は、リチウムイオンと反応可能な反応相であり、その相の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 $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、挿引速度を $1^\circ/\text{min}$ とした場合に、回折角 2θ で 1.0° 以上であることが好ましい。リチウムイオンがより円滑に吸蔵および放出されると共に、電解質との反応性が低減されるからである。

【0076】

X線回折により得られた回折ピークがリチウムイオンと反応可能な反応相に対応するものであるか否かは、リチウムイオンとの電気化学的反応の前後におけるX線回折チャートを比較することにより容易に判断することができる。例えば、リチウムイオンとの電気化学的反応の前後において回折ピークの位置が変化すれば、リチウムイオン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、低結晶性あるいは非晶質な反応相の回折ピークが $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の間に見られる。この低結晶性あるいは非晶質な反応相は、例えば、上記した各構成元素を含んでおり、主に、炭素により低結晶化あるいは非晶質化しているものと考えられる。

40

【0077】

なお、 SnCoC 含有材料は、低結晶性あるいは非晶質な相に加えて、各構成元素の単体または一部を含む相を有している場合もある。

【0078】

特に、 SnCoC 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

50

素である金属元素あるいは半金属元素と結合していることが好ましい。スズなどの凝集あるいは結晶化が抑制されるからである。

【0079】

元素の結合状態を調べる測定方法としては、例えば、X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)が挙げられる。このXPSは、軟X線(市販の装置ではAl-K α 線あるいはMg-K α 線を用いる)を試料表面に照射し、その試料表面から飛び出してくる光電子の運動エネルギーを測定することにより、試料表面から数nmの領域の元素組成、および元素の結合状態を調べる方法である。

【0080】

元素の内殻軌道電子の束縛エネルギーは、第1近似的には、元素上の電荷密度と相関して変化する。例えば、炭素元素の電荷密度が、その近傍に存在する元素との相互作用により減少した場合には、2p電子などの外殻電子が減少しているため、炭素元素の1s電子は殻から強い束縛力を受けることになる。すなわち、元素の電荷密度が減少すると、束縛エネルギーは高くなる。XPSでは、束縛エネルギーが高くなると、ピークは高いエネルギー領域にシフトするようになっている。

10

【0081】

XPSでは、金原子の4f軌道(Au4f)のピークが84.0eVに得られるようにエネルギー較正された場合において、炭素の1s軌道(C1s)のピークは、グラファイトであれば284.5eVに現れ、表面汚染炭素であれば284.8eV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、炭素よりも陽性な元素と結合している場合には、C1sのピークは、284.5eVよりも低い領域に現れる。すなわち、SnCoC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あるいは半金属元素などと結合している場合には、SnCoC含有材料について得られるC1sの合成波のピークは284.5eVよりも低い領域に現れる。

20

【0082】

なお、試料表面が表面汚染炭素で覆われている場合には、例えば、XPS装置に付属しているアルゴンイオン銃を用いて試料表面を軽くスパッタすることが好ましい。また、例えば、測定対象のSnCoC含有材料が二次電池の負極中に存在する場合には、二次電池を解体して負極を取り出したのち、炭酸ジメチルなどの揮発性溶媒で洗浄するとよい。負極の表面に存在する揮発性の低い溶媒および電解質塩を除去するためである。これらのサンプリング作業は、不活性雰囲気下において行われることが望ましい。

30

【0083】

また、XPS測定では、スペクトルのエネルギー軸を補正するために、例えば、C1sのピークを用いる。通常、物質表面には表面汚染炭素が存在しているため、表面汚染炭素のC1sのピークを284.8eVとし、それをエネルギー基準とする。なお、XPS測定において、C1sのピークの波形は、表面汚染炭素のピークとSnCoC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ため、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SnCoC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(284.8eV)とする。

40

【0084】

このSnCoC含有材料は、例えば、各構成元素の原料を混合した混合物を電気炉、高周波誘導炉あるいはアーク溶解炉などで溶解させたのちに凝固させることにより形成可能である。また、ガスアトマイズあるいは水アトマイズなどの各種アトマイズ法や、各種ロール法や、メカニカルアロイング法あるいはメカニカルミリング法などのメカノケミカル反応を利用した方法などを用いてもよく、中でも、メカノケミカル反応を利用した方法が好ましい。SnCoC含有材料が低結晶性あるいは非晶質の構造になりやすいからである。メカノケミカル反応を利用した方法では、例えば、遊星ボールミル装置あるいはアトライタなどの製造装置を用いることができる。

【0085】

50

原料には、各構成元素の単体を混合して用いてもよいが、炭素以外の構成元素の一部については合金を用いることが好ましい。合金に炭素を加え、メカニカルアロイング法を利用した方法で合成することにより、低結晶化あるいは非晶質の構造が得られやすいと共に、反応時間が短縮されるからである。なお、原料の形態は、粉体であってもよいし、塊状であってもよい。

【0086】

なお、ケイ素およびスズのうちの少なくとも一方を有する材料としては、上記した SnCoC 含有材料の他に、スズ、コバルト、鉄および炭素を構成元素として有する SnCoFeC 含有材料も好ましい。この SnCoFeC 含有材料の組成は、任意に設定可能である。例えば、鉄の含有量を少なめに設定する場合の組成としては、炭素の含有量が 9.9 質量%以上 29.7 質量%以下、鉄の含有量が 0.3 質量%以上 5.9 質量%以下、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合 ($Co / (Sn + Co)$) が 30 質量%以上 70 質量%以下であることが好ましい。また、例えば、鉄の含有量を多めに設定する場合の組成としては、炭素の含有量が 11.9 質量%以上 29.7 質量%以下、スズとコバルトと鉄との合計に対するコバルトと鉄との合計の割合 ($(Co + Fe) / (Sn + Co + Fe)$) が 26.4 質量%以上 48.5 質量%以下、コバルトと鉄との合計に対するコバルトの割合 ($Co / (Co + Fe)$) が 9.9 質量%以上 79.5 質量%以下であることが好ましい。このような組成範囲において、高いエネルギー密度が得られるからである。この SnCoFeC 含有材料の結晶性、元素の結合状態の測定方法、および形成方法などについては、SnCoC 含有材料について説明した場合と同様である。

【0087】

また、負極材料としては、例えば、炭素材料が挙げられる。この炭素材料とは、例えば、易黒鉛化性炭素、(002)面の面間隔が 0.37 nm 以上の難黒鉛化性炭素、あるいは (002)面の面間隔が 0.34 nm 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、黒鉛類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭あるいはカーボンブラック類などがある。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどが含まれる。黒鉛類には、天然黒鉛、あるいは球状炭素微粒子 (MCMB: meso-carbon micro beads) などの人造黒鉛が含まれる。有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂あるいはフラン樹脂などを適当な温度で焼成することにより炭素化したものである。炭素材料は、リチウムイオンの吸蔵および放出に伴う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が得られると共に、導電剤としても機能するので好ましい。なお、炭素材料の形状は、繊維状、球状、粒状あるいは鱗片状のいずれであってもよい。

【0088】

さらに、負極材料としては、例えば、リチウムイオン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なども挙げられる。金属酸化物は、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、ポリアニリンあるいはポリピロールなどである。

【0089】

もちろん、負極材料は、上記以外ののものであってもよい。また、一連の負極材料は、任意の組み合わせで 2 種類以上混合されてもよい。

【0090】

負極活物質層 22B は、例えば、気相法、液相法、溶射法、塗布法あるいは焼成法、またはそれらの 2 種以上の方法により形成されている。この場合には、負極集電体 22A と負極活物質層 22B 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。詳細には、両者の界面において、負極集電体 22A の構成元素が負極活物質層 22B に拡散していてもよいし、負極活物質層 22B の構成元素が負極集電体 22A に拡散していてもよいし、それらの構成元素が互いに拡散しあってもよい。充放電時における負極活物質層 22B の膨張および収縮に起因する破壊が抑制されると共に、負極集電体 22A と負極活物質層 22B との間の電子伝導性が向上するからである。

【0091】

気相法としては、例えば、物理堆積法あるいは化学堆積法、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（Chemical Vapor Deposition：CVD）法あるいは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、電解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。塗布法とは、例えば、粒子状の負極活物質を結着剤などと混合したのち、溶剤に分散させて塗布する方法である。焼成法とは、例えば、塗布法を用いて塗布したのち、結着剤などの融点よりも高い温度で熱処理する方法である。焼成法に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などが挙げられる。

10

【0092】

この負極活物質層22Bに含まれている負極活物質は、例えば、複数の粒子状である。すなわち、負極活物質層22Bは、複数の粒子状の負極活物質（以下、「負極活物質粒子」ともいう。）を有しており、その負極活物質粒子は、例えば、上記した気相法などにより形成されている。ただし、負極活物質粒子は、気相法以外の方法により形成されていてもよい。

【0093】

負極活物質粒子が気相法などの堆積法により形成される場合には、その負極活物質粒子が単一の堆積工程により形成された単層構造を有していてもよいし、複数回の堆積工程により形成された多層構造を有していてもよい。ただし、堆積時に高熱を伴う蒸着法などを用いて負極活物質粒子を形成する場合には、その負極活物質粒子が多層構造を有していることが好ましい。負極材料の堆積工程を複数回に分割して行う（負極材料を順次薄く形成して堆積させる）ことにより、その堆積工程を1回で行う場合と比較して負極集電体2が高熱に晒される時間が短くなるため、熱的ダメージを受けにくくなるからである。

20

【0094】

この負極活物質粒子は、例えば、負極集電体22Aの表面から負極活物質層22Bの厚さ方向に成長しており、その根元において負極集電体22Aに連結されていることが好ましい。充放電時において負極活物質層22Bの膨張および収縮が抑制されるからである。この場合には、負極活物質粒子が気相法などにより形成されており、上記したように、負極集電体22Aとの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。詳細には、両者の界面において、負極集電体22Aの構成元素が負極活物質粒子に拡散していてもよいし、負極活物質粒子の構成元素が負極集電体22Aに拡散していてもよいし、両者の構成元素が互いに拡散しあってもよい。

30

【0095】

特に、負極活物質層22Bは、必要に応じて、負極活物質粒子の表面（酸化物含有膜を設けなかったとしたならば電解質と接することになる領域）を被覆する酸化物含有膜を有していることが好ましい。酸化物含有膜が保護膜として機能することにより、負極22の化学的安定性が向上するため、充放電時において電解質の分解反応が抑制されるからである。なお、酸化物含有膜は、負極活物質粒子の表面の全部を被覆していてもよいし、一部だけを被覆していてもよく、中でも、全部を被覆していることが好ましい。電解質の分解反応がより抑制されるからである。

40

【0096】

この酸化物含有膜は、例えば、ケイ素の酸化物、ゲルマニウムの酸化物およびスズの酸化物のうちの少なくとも1種を含んでおり、中でも、ケイ素の酸化物を含んでいることが好ましい。負極活物質粒子の表面を全体に渡って容易に被覆しやすいと共に、優れた保護機能が得られるからである。もちろん、酸化物含有膜は、上記したケイ素の酸化物等以外の他の酸化物を含んでいてもよい。

【0097】

また、酸化物含有膜は、例えば、気相法あるいは液相法により形成されており、中でも、液相法により形成されていることが好ましい。負極活物質粒子の表面を広い範囲に渡っ

50

て容易に被覆しやすいからである。液相法としては、液相析出法、ゾルゲル法、塗布法あるいはディップコーティング法などが挙げられ、中でも、液相析出法、ゾルゲル法あるいはディップコーティング法が好ましく、液相析出法がより好ましい。より高い効果が得られるからである。なお、酸化物含有膜は、上記した一連の形成方法のうち、単独の方法により形成されていてもよいし、２種類以上の方法により形成されていてもよい。

【００９８】

また、負極活物質層２２Ｂは、必要に応じて、負極活物質層２２Ｂ内の隙間に、リチウムイオンと合金化しない金属材料を有していることが好ましい。金属材料を介して複数の負極活物質粒子が結着されると共に、上記した隙間に金属材料が存在することにより負極活物質層２２Ｂの膨張および収縮が抑制されるからである。

10

【００９９】

この金属材料は、例えば、リチウムイオンと合金化しない金属元素を構成元素として有している。このような金属元素としては、例えば、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛および銅のうちの少なくとも１種が挙げられる。上記した隙間に金属材料が容易に入り込みやすいと共に、優れた結着性が得られるからである。もちろん、金属材料は、上記した鉄等以外の他の金属元素を有していてもよい。ただし、ここで言う「金属材料」とは、単体に限らず、合金や金属化合物までも含む広い概念である。

【０１００】

また、金属材料は、例えば、気相法あるいは液相法により形成されており、中でも、液相法により形成されていることが好ましい。負極活物質層２２Ｂ内の隙間に金属材料が入り込みやすいからである。液相法としては、例えば、電解鍍金法あるいは無電解鍍金法などが挙げられ、中でも、電解鍍金法が好ましい。上記した隙間に金属材料がより入り込みやすいと共に、その形成時間が短くて済むからである。なお、金属材料は、上記した一連の形成方法のうち、単独の方法により形成されていてもよいし、２種類以上の方法により形成されていてもよい。

20

【０１０１】

さらに、金属材料は、結晶性を有していることが好ましい。結晶性を有していない（非晶質である）場合と比較して、負極２２全体の抵抗が低下すると共に、負極２２においてリチウムイオンが吸蔵および放出されやすくなるからである。また、初期充電時においてリチウムイオンが均一に吸蔵および放出されることにより、負極２２に局所的な応力がかかりにくくなるため、しわの発生が抑制されるからである。

30

【０１０２】

なお、負極活物質層２２Ｂは、上記した酸化物含有膜あるいは金属材料のいずれか一方だけを有していてもよいし、双方を有していてもよい。ただし、より高い効果を得るためには、双方を有していることが好ましい。また、いずれか一方だけを有する場合において、より高い効果を得るためには、酸化物含有膜を有していることが好ましい。なお、酸化物含有膜および金属材料の双方を有する場合には、どちらを先に形成してもよいが、より高い効果を得るためには、酸化物含有膜を先に形成することが好ましい。

【０１０３】

ここで、図３～図６を参照して、負極の詳細な構成について説明する。

40

【０１０４】

まず、負極活物質層２２Ｂが複数の負極活物質粒子と共に酸化物含有膜を含む場合について説明する。図３は本発明の負極の断面構成を模式的に表しており、図４は参考例の負極の断面構成を模式的に表している。なお、図３および図４では、負極活物質粒子が単層構造を有している場合を示している。

【０１０５】

本発明の負極では、図３に示したように、例えば、蒸着法などの気相法を用いて負極集電体２２Ａ上に負極材料が堆積されると、その負極集電体２２Ａ上に複数の負極活物質粒子２２１が形成される。この場合には、負極集電体２２Ａの表面が粗面化され、その表面に複数の突起部（例えば電解処理により形成された微粒子）が存在すると、負極活物質粒

50

子 2 2 1 が上記した突起部ごとに厚さ方向に成長するため、複数の負極活物質粒子 2 2 1 が負極集電体 2 2 A 上において配列されると共に根元において負極集電体 2 2 A の表面に連結される。このうち、例えば、液相析出法などの液相法を用いて負極活物質粒子 2 2 1 の表面に酸化物含有膜 2 2 2 が形成されると、その酸化物含有膜 2 2 2 は負極活物質粒子 2 2 1 の表面をほぼ全体に渡って被覆し、特に、負極活物質粒子 2 2 1 の頭頂部から根元に至る広い範囲を被覆する。この酸化物含有膜 2 2 2 による広範囲な被覆状態は、その酸化物含有膜 2 2 2 が液相法により形成された場合に見られる特徴である。すなわち、液相法を用いて酸化物含有膜 2 2 2 を形成すると、その被覆作用が負極活物質粒子 2 2 1 の頭頂部だけでなく根元まで広く及ぶため、その根元まで酸化物含有膜 2 2 2 により被覆される。

10

【0106】

これに対して、参考例の負極では、図 4 に示したように、例えば、気相法を用いて複数の負極活物質粒子 2 2 1 が形成されたのち、同様に気相法を用いて酸化物含有膜 2 2 3 が形成されると、その酸化物含有膜 2 2 3 は負極活物質粒子 2 2 1 の頭頂部だけを被覆する。この酸化物含有膜 2 2 3 による狭範囲な被覆状態は、その酸化物含有膜 2 2 3 が気相法により形成された場合に見られる特徴である。すなわち、気相法を用いて酸化物含有膜 2 2 3 を形成すると、その被覆作用が負極活物質粒子 2 2 1 の頭頂部に及ぶものの根元まで及ばないため、その根元までは酸化物含有膜 2 2 3 により被覆されない。

【0107】

なお、図 3 では、気相法を用いて負極活物質層 2 2 B が形成される場合について説明したが、塗布法あるいは焼結法などの他の方法を用いて負極活物質層 2 2 B が形成される場合においても同様に、複数の負極活物質粒子 2 2 1 の表面をほぼ全体に渡って被覆するように酸化物含有膜 2 2 2 が形成される。

20

【0108】

次に、負極活物質層 2 2 B が複数の負極活物質粒子と共にリチウムイオンと合金化しない金属材料を含む場合について説明する。図 5 は負極の断面構成を拡大して表しており、(A) は走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope: SEM) 写真 (二次電子像)、(B) は (A) に示した SEM 像の模式絵である。なお、図 5 では、複数の負極活物質粒子 2 0 1 が粒子内に多層構造を有している場合を示している。

【0109】

負極活物質粒子 2 2 1 が多層構造を有する場合には、複数の負極活物質粒子 2 2 1 の配列構造、多層構造および表面構造に起因して、負極活物質層 2 2 B 中に複数の隙間 2 2 4 が生じている。この隙間 2 2 4 は、主に、発生原因に応じて分類された 2 種類の隙間 2 2 4 A, 2 2 4 B を含んでいる。隙間 2 2 4 A は、隣り合う負極活物質粒子 2 2 1 間に生じるものであり、隙間 2 2 4 B は、負極活物質粒子 2 2 1 内の各階層間に生じるものである。

30

【0110】

なお、負極活物質粒子 2 2 1 の露出面 (最表面) には、空隙 2 2 5 が生じる場合がある。この空隙 2 2 5 は、負極活物質粒子 2 2 1 の表面にひげ状の微細な突起部 (図示せず) が生じることに伴い、その突起部間に生じるものである。この空隙 2 2 5 は、負極活物質粒子 2 2 1 の露出面において、全体に渡って生じる場合もあれば、一部だけに生じる場合もある。ただし、上記したひげ状の突起部は、負極材料の堆積時ごとにその表面に生じるため、空隙 2 2 5 は、負極活物質粒子 2 2 1 の露出面だけでなく、各階層間にも生じる場合がある。

40

【0111】

図 6 は負極の他の断面構成を表しており、図 5 に対応している。負極活物質層 2 2 B は、隙間 2 2 4 A, 2 2 4 B に、リチウムイオンと合金化しない金属材料 2 2 6 を有している。この場合には、隙間 2 2 4 A, 2 2 4 B のうちのいずれか一方だけに金属材料 2 2 6 を有していてもよいが、双方に金属材料 2 2 6 を有して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。

50

【0112】

この金属材料226は、隣り合う負極活物質粒子221間の隙間224Aに入り込んでいる。詳細には、気相法などにより負極活物質粒子221が形成される場合には、上記したように、負極集電体22Aの表面に存在する突起部ごとに負極活物質粒子221が成長するため、隣り合う負極活物質粒子221間に隙間224Aが生じる。この隙間224Aは、負極活物質層22Bの結着性を低下させる原因となるため、その結着性を高めるために、隙間224Aに金属材料226が埋め込まれている。この場合には、隙間224Aの一部でも埋め込まれていればよいが、その埋め込み量が多いほど好ましい。負極活物質層22Bの結着性がより向上するからである。金属材料226の埋め込み量は、20%以上が好ましく、40%以上がより好ましく、80%以上がさらに好ましい。

10

【0113】

また、金属材料226は、負極活物質粒子221内の隙間224Bに入り込んでいる。詳細には、負極活物質粒子221が多層構造を有する場合には、各階層間に隙間224Bが生じる。この隙間224Bは、上記した隙間224Aと同様に、負極活物質層22Bの結着性を低下させる原因となるため、その結着性を高めるために、上記した隙間224Bに金属材料226が埋め込まれている。この場合には、隙間224Bの一部でも埋め込まれていればよいが、その埋め込み量が多いほど好ましい。負極活物質層22Bの結着性がより向上するからである。

【0114】

なお、負極活物質層22Bは、負極活物質粒子221の露出面（最表面）に生じるひげ状の微細な突起部（図示せず）が負極の性能に悪影響を及ぼすことを抑制するために、空隙225に金属材料226を有していてもよい。詳細には、気相法などにより負極活物質粒子221が形成される場合には、その表面にひげ状の微細な突起部が生じるため、その突起部間に空隙225が生じる。この空隙225は、負極活物質粒子221の表面積を増加させると共に、その表面に形成される不可逆性の被膜の量も増加させるため、充放電反応の進行度を低下させる原因となる可能性がある。したがって、充放電反応の進行度の低下を抑制するために、空隙225に金属材料226が埋め込まれている。この場合には、空隙225の一部でも埋め込まれていればよいが、その埋め込み量が多いほど好ましい。充放電反応の進行度の低下がより抑えられるからである。図6において、負極活物質粒子221の露出面に金属材料226が点在していることは、その点在箇所に上記した微細な突起部が存在していること表している。もちろん、金属材料226は、必ずしも負極活物質粒子221の表面に点在していなければならないわけではなく、その表面全体を被覆していてもよい。

20

30

【0115】

特に、隙間224Bに入り込んだ金属材料226は、各階層における空隙225を埋め込む機能も果たしている。詳細には、負極材料が複数回に渡って堆積される場合には、その堆積時ごとに上記した微細な突起部が生じる。このため、金属材料226は、各階層における隙間224Bに埋め込まれているだけでなく、各階層における空隙225にも埋め込まれている。

【0116】

40

なお、図5および図6では、負極活物質粒子221が多層構造を有しており、負極活物質層22B中に隙間224A、224Bの双方が存在している場合について説明したため、負極活物質層22Bが隙間224A、224Bに金属材料226を有している。これに対して、負極活物質粒子221が単層構造を有しており、負極活物質層22B中に隙間224Aだけが存在する場合には、負極活物質層22Bが隙間224Aだけに金属材料226を有することになる。もちろん、空隙225は両者の場合において生じるため、いずれの場合においても空隙225に金属材料226を有することとなる。

【0117】

負極被膜22Cは、負極集電体22A上に負極活物質層22Bが形成されたのち、その負極活物質層22B上に形成されたものであり、上記したように、式(1)に示したラジ

50

カル捕捉化合物を含んでいる。負極 22 の化学的安定性が向上するからである。これにより、充放電時に、負極 22 においてリチウムイオンが効率よく吸蔵および放出されると共に、電解質の分解反応が抑制される。

【0118】

この負極被膜 22C は、負極活物質層 22B の全面を覆うように設けられていてもよいし、その表面の一部を覆うように設けられていてもよい。この場合には、負極被膜 22C の一部が負極活物質層 22B の内部に入り込んでいてもよい。

【0119】

特に、負極被膜 22C は、ラジカル捕捉化合物と共に、アルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩（ラジカル捕捉化合物に該当するものを除く）のいずれか 1 種あるいは 2 種以上を含んでいることが好ましい。被膜抵抗が抑制されるため、サイクル特性がより向上するからである。

【0120】

このようなアルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩としては、例えば、アルカリ金属元素あるいはアルカリ土類金属元素の炭酸塩、ハロゲン化物塩、ホウ酸塩、リン酸塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩あるいはオキソカーボン酸塩などが挙げられる。具体的には、例えば、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、フッ化リチウム (LiF)、四ホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、メタホウ酸リチウム (LiBO_2)、ピロリン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$)、トリポリリン酸リチウム ($\text{Li}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)、オルトケイ酸リチウム (Li_4SiO_4)、メタケイ酸リチウム (Li_2SiO_3)、エタンジスルホン酸ニリチウム、プロパンジスルホン酸ニリチウム、スルホ酢酸ニリチウム、スルホプロピオン酸ニリチウム、スルホブタン酸ニリチウム、スルホ安息香酸ニリチウム、コハク酸ニリチウム、スルホコハク酸ニリチウム、スクエア酸ニリチウム、エタンジスルホン酸マグネシウム、プロパンジスルホン酸マグネシウム、スルホ酢酸マグネシウム、スルホプロピオン酸マグネシウム、スルホブタン酸マグネシウム、スルホ安息香酸マグネシウム、コハク酸マグネシウム、ニスルホコハク酸三マグネシウム、エタンジスルホン酸カルシウム、プロパンジスルホン酸カルシウム、スルホ酢酸カルシウム、スルホプロピオン酸カルシウム、スルホブタン酸カルシウム、スルホ安息香酸カルシウム、コハク酸カルシウム、あるいはニスルホコハク酸三カルシウムなどである。

【0121】

負極被膜 22C を形成する方法としては、例えば、塗布法、浸漬法、ディップコーティング法あるいはスプレー法などの液相法や、蒸着法、スパッタ法あるいは CVD 法などの気相法が挙げられる。これらの方法については、単独で用いてもよいし、2 種以上の方法を併用してもよい。中でも、例えば、液相法では、ラジカル捕捉化合物を含む溶液を用いて負極被膜 22C を形成することが好ましい。具体的には、例えば、浸漬法では、ラジカル捕捉化合物を含む溶液中に負極活物質層 22B を浸漬させたのち、引き上げて乾燥させる。また、塗布法では、ラジカル捕捉化合物を含む溶液を負極活物質層 22B の表面に塗布したのち、乾燥させる。高い化学的安定性を有する良好な負極被膜 22B が安定かつ容易に形成されるからである。ラジカル捕捉化合物を溶解させる溶媒としては、上記したように、例えば、水などの極性の高い溶媒が挙げられる。

【0122】

セパレータ 23 は、正極 21 と負極 22 とを隔離し、両極の接触に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、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からなる多孔質膜や、セラミックからなる多孔質膜などにより構成されており、これらの 2 種以上の多孔質膜が積層されたものであってもよい。

【0123】

このセパレータ 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、溶媒と、それに溶解された電解質塩とを含んでいる。

【0124】

10

20

30

40

50

溶媒は、例えば、有機溶剤などの非水溶媒の 1 種あるいは 2 種以上を含んでいる。以下で説明する一連の溶媒は、任意に組み合わせられてもよい。

【0125】

非水溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、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、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、トリメチル酢酸エチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、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、あるいはジメチルスルホキシドなどが挙げられる。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。この場合には、炭酸エチレンあるい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 $\epsilon = 30$ ）と炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒（例えば粘度 $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）との組み合わせがより好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するからである。

10

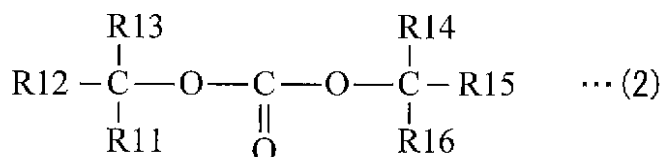
【0126】

20

特に、溶媒は、式（2）で表されるハロゲンを構成元素として有する鎖状炭酸エステルおよび式（3）で表されるハロゲンを構成元素として有する環状炭酸エステルのうちの少なくとも 1 種を含んでいることが好ましい。充放電時において負極 22 の表面に安定な保護膜が形成されるため、電解質の分解反応が抑制されるからである。

【0127】

【化 5】

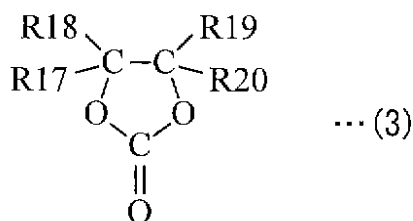


30

（R11～R16 は水素基、ハロゲン基、アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それらのうちの少なくとも 1 つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。）

【0128】

【化 6】



40

（R17～R20 は水素基、ハロゲン基、アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それらのうちの少なくとも 1 つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。）

【0129】

式（2）中の R11～R16 は、同一でもよいし、異なってもよい。すなわち、R11

50

～ R 1 6 の種類については、上記した一連の基の範囲内において個別に設定可能である。
式 (3) 中の R 1 7 ～ R 2 0 についても、同様である。

【 0 1 3 0 】

ハロゲンの種類は、特に限定されないが、中でも、フッ素、塩素あるいは臭素が好ましく、フッ素がより好ましい。高い効果が得られるからである。他のハロゲンと比較して、高い効果が得られるからである。

【 0 1 3 1 】

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 つ以上であってもよい。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。

10

【 0 1 3 2 】

式 (2) に示したハロゲンを構成元素として有する鎖状炭酸エステルとしては、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) あるいは炭酸ジフルオロメチルメチルなどが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

【 0 1 3 3 】

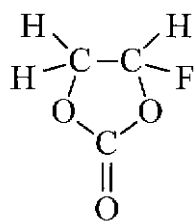
式 (3) に示したハロゲンを構成元素として有する環状炭酸エステルとしては、例えば、下記の式 (3 - 1) ～ 式 (3 - 2 1) で表される一連の化合物が挙げられる。すなわち、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - クロロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、テトラフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 , 5 - ジクロロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、テトラクロロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 , 5 - ビストリフルオロメチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - トリフルオロメチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 , 5 - ジフルオロ - 4 , 5 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 , 4 - ジフルオロ - 5 - メチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - エチル - 5 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - フルオロ - 5 - トリフルオロメチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - メチル - 5 - トリフルオロ - メチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - フルオロ - 4 , 5 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、5 - (1 , 1 - ジフルオロエチル) - 4 , 4 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 , 5 - ジクロロ - 4 , 5 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - エチル - 5 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - エチル - 4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - エチル - 4 , 5 , 5 - トリフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - フルオロ - 4 - メチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンなどである。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

20

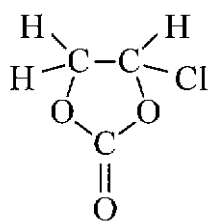
30

【 0 1 3 4 】

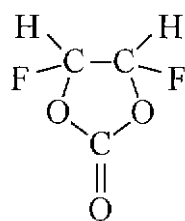
【化 7】



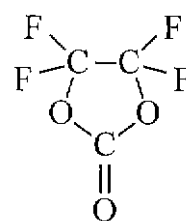
(3-1)



(3-2)

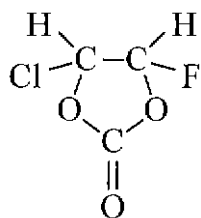


(3-3)

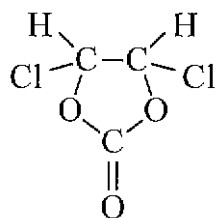


(3-4)

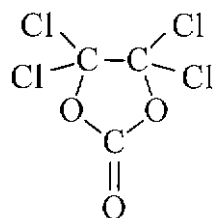
10



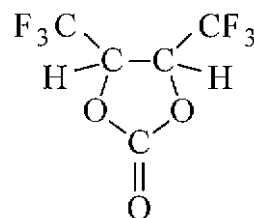
(3-5)



(3-6)

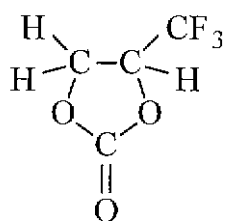


(3-7)

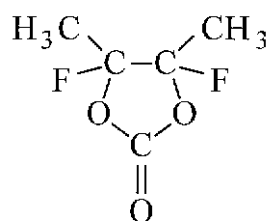


(3-8)

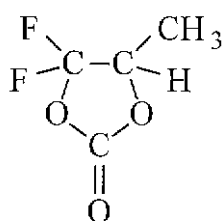
20



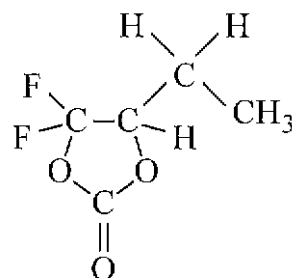
(3-9)



(3-10)



(3-11)

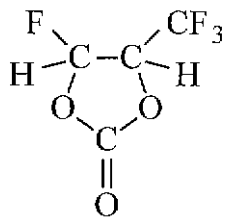


(3-12)

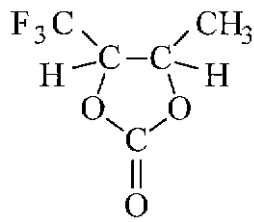
【 0 1 3 5 】

30

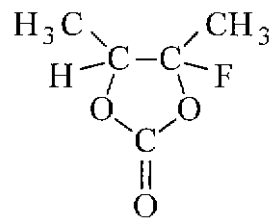
【化 8】



(3-13)

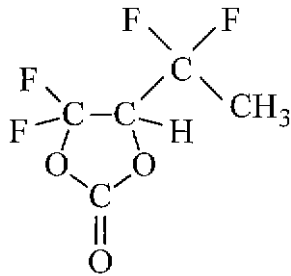


(3-14)

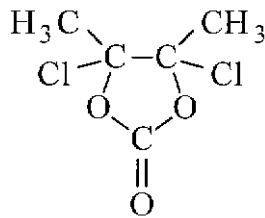


(3-15)

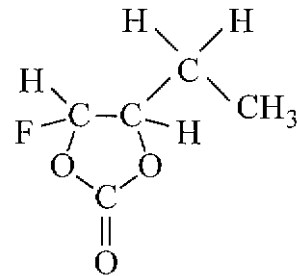
10



(3-16)

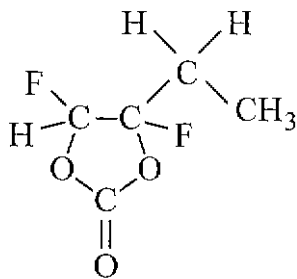


(3-17)

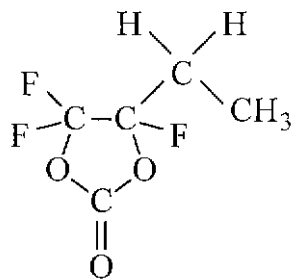


(3-18)

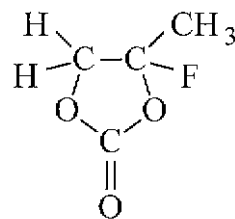
20



(3-19)



(3-20)



(3-21)

30

【 0 1 3 6 】

中でも、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンあるいは 4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンが好ましく、4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンがより好ましい。特に、4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 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。容易に入手可能であると共に、高い効果が得られるからである。

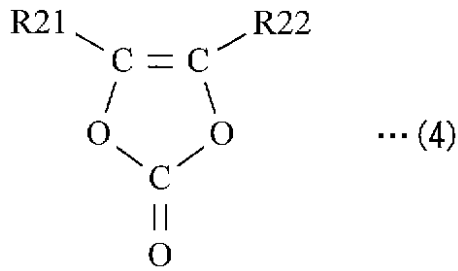
【 0 1 3 7 】

また、溶媒は、式 (4) ~ 式 (6) で表される不飽和炭素結合を有する環状炭酸エステルのうちの少なくとも 1 種を含んでいることが好ましい。充放電時において負極 2 2 の表面に安定な保護膜が形成されるため、電解質の分解反応が抑制されるからである。

40

【 0 1 3 8 】

【化 9】

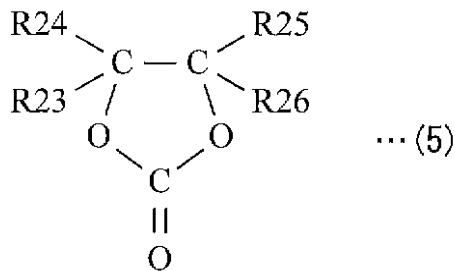


10

(R 2 1 および R 2 2 は水素基あるいはアルキル基である。)

【 0 1 3 9 】

【化 1 0】

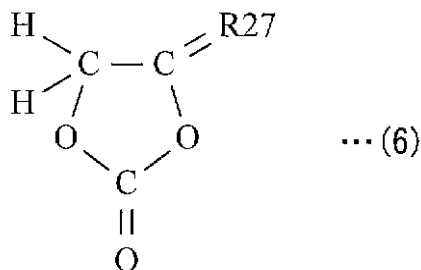


20

(R 2 3 ~ R 2 6 は水素基、アルキル基、ビニル基あるいはアリル基であり、それらのうちの少なくとも1つはビニル基あるいはアリル基である。)

【 0 1 4 0 】

【化 1 1】



30

(R 2 7 はアルキレン基である。)

【 0 1 4 1 】

式 (4) に示した不飽和炭素結合を有する環状炭酸エステルは、炭酸ビニレン系化合物である。この炭酸ビニレン系化合物としては、例えば、炭酸ビニレン (1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン)、炭酸メチルビニレン (4 - メチル - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン)、炭酸エチルビニレン (4 - エチル - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン)、4 , 5 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン、4 , 5 - ジエチル - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン、あるいは4 - トリフルオロメチル - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オンなどが挙げられ、中でも、炭酸ビニレンが好ましい。容易に入手可能であると共に、高い効果が得られるからである。

40

【 0 1 4 2 】

式 (5) に示した不飽和炭素結合を有する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。炭酸ビニルエチレン系化合物としては、例えば、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 -

50

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、あるいは4 , 5 - ジビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンなどが挙げられ、中でも、炭酸ビニルエチレンが好ましい。容易に入手可能であると共に、高い効果が得られるからである。もちろん、R 2 3 ~ R 2 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いてもよい。

【 0 1 4 3 】

式 (6) に示した不飽和炭素結合を有する環状炭酸エステルは、炭酸メチレンエチレン系化合物である。炭酸メチレンエチレン系化合物としては、4 - メチレン - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 , 4 - ジメチル - 5 - メチレン - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、あるいは4 , 4 - ジエチル - 5 - メチレン - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンなどが挙げられる。この炭酸メチレンエチレン系化合物としては、1つのメチレン基を有するもの (式 (6) に示した化合物) の他、2つのメチレン基を有するものであってもよい。

10

【 0 1 4 4 】

なお、不飽和炭素結合を有する環状炭酸エステルとしては、式 (4) ~ 式 (6) に示したものの他、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) などであってもよい。

【 0 1 4 5 】

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。電解質の化学的安定性がより向上するからである。スルトンとしては、例えば、プロパンスルトンあるいはプロペンスルトンなどが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。溶媒中におけるスルトンの含有量は、例えば、0 . 5 重量 % 以上 5 重量 % 以下である。

20

【 0 1 4 6 】

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。酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水グルタル酸あるいは無水マレイン酸などのカルボン酸無水物や、無水エタンジスルホン酸あるいは無水プロパンジスルホン酸などのジスルホン酸無水物や、無水スルホ安息香酸、無水スルホプロピオン酸あるいは無水スルホ酪酸などのカルボン酸とスルホン酸との無水物などが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種類が混合されてもよい。溶媒中における酸無水物の含有量は、例えば、0 . 5 重量 % 以上 5 重量 % 以下である。

30

【 0 1 4 7 】

電解質塩は、例えば、リチウム塩などの軽金属塩のいずれか 1 種類あるいは 2 種類以上を含有している。以下で説明する一連の電解質塩は、任意に組み合わせてもよい。

【 0 1 4 8 】

リチウム塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウム、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)、六フッ化ケイ酸二リチウム (Li_2SiF_6)、塩化リチウム (LiCl)、あるいは臭化リチウム (LiBr) などが挙げられる。

40

【 0 1 4 9 】

中でも、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウムおよび六フッ化ヒ酸リチウムのうちの少なくとも 1 種が好ましく、六フッ化リン酸リチウムがより好ましい。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。

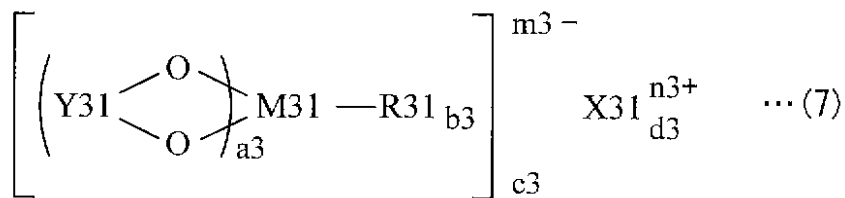
【 0 1 5 0 】

特に、電解質塩は、式 (7) ~ 式 (9) で表される化合物のうちの少なくとも 1 種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、式 (7) の R 3 1 および R 3 3 は、同一でもよいし、異なってもよい。このことは、式 (8) 中の R 4 1 ~ R 4 3 および式 (9) 中の R 5 1 および R 5 2 についても同様である。

50

【 0 1 5 1 】

【 化 1 2 】

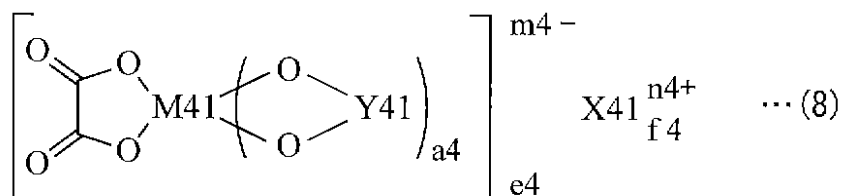


(X 3 1 は長周期型周期表における 1 族元素あるいは 2 族元素、またはアルミニウムである。 M 3 1 は遷移金属元素、または長周期型周期表における 1 3 族元素、 1 4 族元素あるいは 1 5 族元素である。 R 3 1 はハロゲン基である。 Y 3 1 は - (O =) C - R 3 2 - C (= O) - 、 - (O =) C - C (R 3 3)₂ - あるいは - (O =) C - C (= O) - である。ただし、 R 3 2 はアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基あるいはハロゲン化アリーレン基である。 R 3 3 はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基あるい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 あるいは 4 であり、 c 3、 d 3、 m 3 および n 3 は 1 ~ 3 の整数である。)

10

【 0 1 5 2 】

【 化 1 3 】

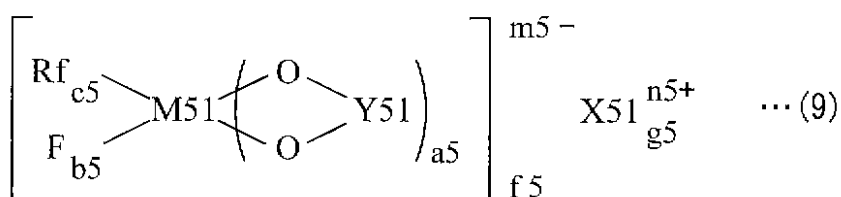


(X 4 1 は長周期型周期表における 1 族元素あるいは 2 族元素である。 M 4 1 は遷移金属元素、または長周期型周期表における 1 3 族元素、 1 4 族元素あるいは 1 5 族元素である。 Y 4 1 は - (O =) C - (C (R 4 1)₂)_{b4} - C (= O) - 、 - (R 4 3)₂ C - (C (R 4 2)₂)_{c4} - C (= O) - 、 - (R 4 3)₂ C - (C (R 4 2)₂)_{c4} - C (R 4 3)₂ - 、 - (R 4 3)₂ C - (C (R 4 2)₂)_{c4} - S (= O)₂ - 、 - (O =)₂ S - (C (R 4 2)₂)_{d4} - S (= O)₂ - あるいは - (O =) C - (C (R 4 2)₂)_{d4} - 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、ハロゲン基あるい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 つはハロゲン基あるい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、ハロゲン基あるい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 あるいは 2 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。)

30

【 0 1 5 3 】

【 化 1 4 】



(X 5 1 は長周期型周期表における 1 族元素あるいは 2 族元素である。 M 5 1 は遷移金属元素、または長周期型周期表における 1 3 族元素、 1 4 族元素あるいは 1 5 族元素である。 R f はフッ素化アルキル基あるいはフッ素化アリール基であり、いずれの炭素数も 1 ~

50

10である。Y51は $-(O=)C-(C(R51)_2)_{d5}-C(=O)-$ 、 $-(R52)_2C-(C(R51)_2)_{d5}-C(=O)-$ 、 $-(R52)_2C-(C(R51)_2)_{d5}-C(R52)_2-$ 、 $-(R52)_2C-(C(R51)_2)_{d5}-S(=O)_2-$ 、 $-(O=)_2S-(C(R51)_2)_{e5}-S(=O)_2-$ あるいは $-(O=)C-(C(R51)_2)_{e5}-S(=O)_2-$ である。ただし、R51は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。R52は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるい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つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。なお、a5、f5およびn5は1あるいは2であり、b5、c5およびe5は1～4の整数であり、d5は0～4の整数であり、g5およびm5は1～3の整数である。)

10

【0154】

なお、1族元素とは、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびフランシウムである。2族元素とは、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよびラジウムである。13族元素とは、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウムおよびタリウムである。14族元素とは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズおよび鉛である。15族元素とは、窒素、リン、ヒ素、アンチモンおよびビスマスである。

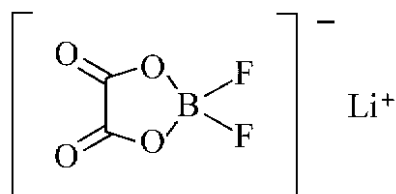
【0155】

式(7)に示した化合物としては、例えば、式(7-1)～式(7-6)で表される化合物などが挙げられる。式(8)に示した化合物としては、例えば、式(8-1)～(8-8)で表される化合物などが挙げられる。式(9)に示した化合物としては、例えば、式(9-1)で表される化合物などが挙げられる。なお、式(7)～式(9)に示した構造を有する化合物であれば、上記した化合物に限定されないことは言うまでもない。

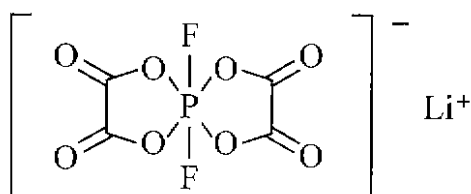
20

【0156】

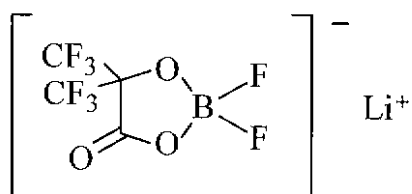
【化15】



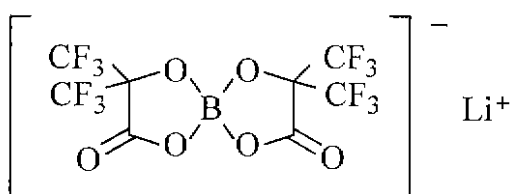
(7-1)



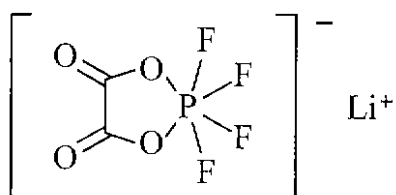
(7-2)



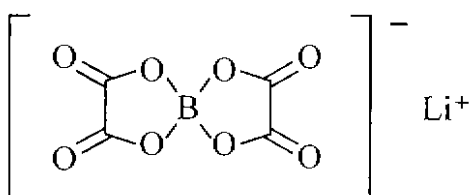
(7-3)



(7-4)



(7-5)



(7-6)

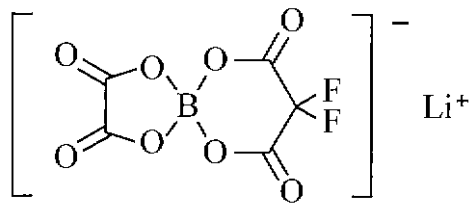
30

40

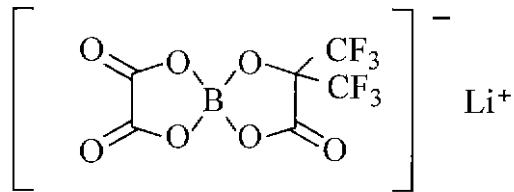
50

【 0 1 5 7 】

【 化 1 6 】

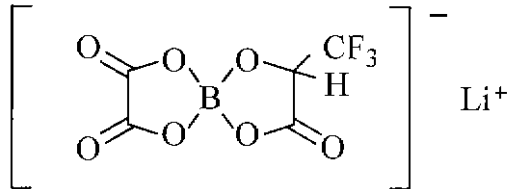


(8-1)

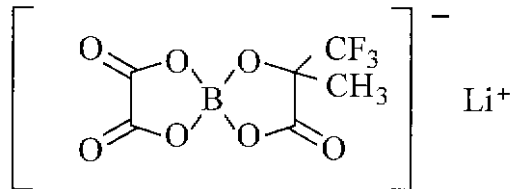


(8-2)

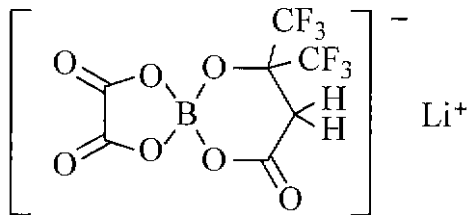
10



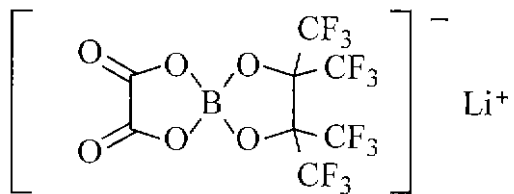
(8-3)



(8-4)

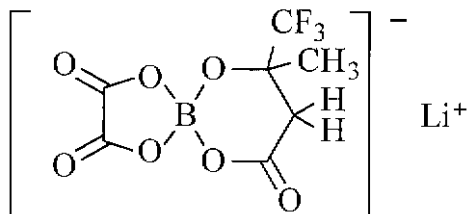


(8-5)

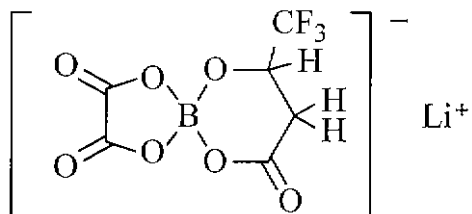


(8-6)

20



(8-7)

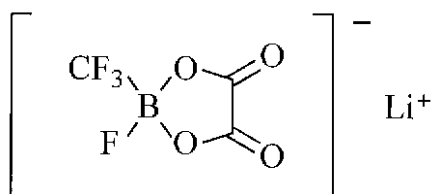


(8-8)

30

【 0 1 5 8 】

【 化 1 7 】



(9-1)

40

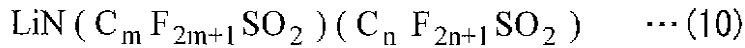
【 0 1 5 9 】

また、電解質塩は、下記の式(10)～式(12)で表される化合物のうちの少なくとも1種を含有していてもよい。より高い効果が得られるからである。なお、式(10)中のmおよびnは、同一でもよいし、異なってもよい。このことは、式(12)中のp、qおよびrについても同様である。

【 0 1 6 0 】

50

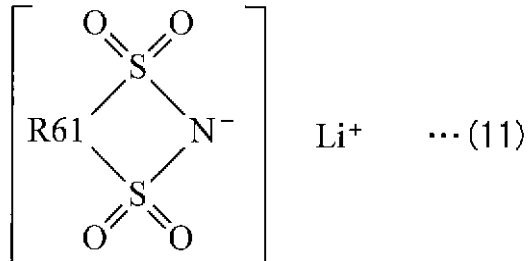
【化 1 8】



(mおよびnは1以上の整数である。)

【0 1 6 1】

【化 1 9】



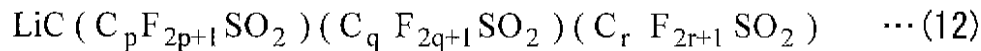
10

(R61は炭素数が2以上4以下の直鎖状あるいは分岐状のパーフルオロアルキレン基である。)

【0 1 6 2】

【化 2 0】

20



(p、qおよびrは1以上の整数である。)

【0 1 6 3】

式(10)に示した鎖状の化合物としては、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($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、(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($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$)、(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($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$)、あるいは(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($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$)などが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

30

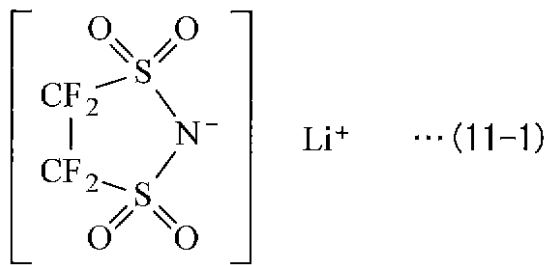
【0 1 6 4】

式(11)に示した環状の化合物としては、例えば、下記の式(11-1)~式(11-4)で表される一連の化合物が挙げられる。すなわち、1,2-パーフルオロエタンジスルホニルイミドリチウム、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、1,3-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1,4-パーフルオロブタンジスルホニルイミドリチウムなどである。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

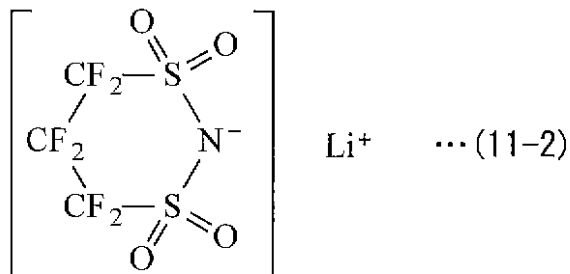
40

【0 1 6 5】

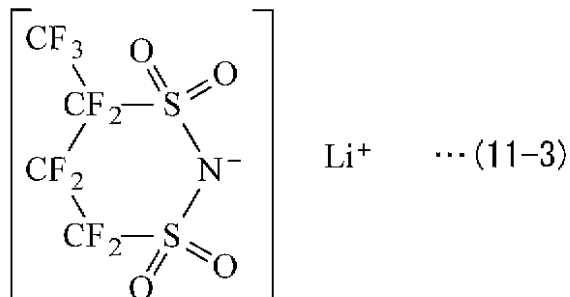
【化 2 1】



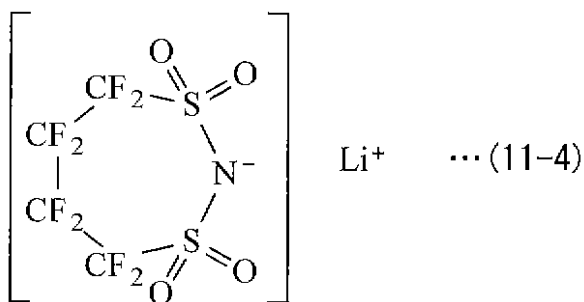
10



20



30



【 0 1 6 6 】

式(12)に示した鎖状の化合物としては、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($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)などが挙げられる。

40

【 0 1 6 7 】

電解質塩の含有量は、溶媒に対して0.3mol/kg以上3.0mol/kg以下であることが好ましい。この範囲外では、イオン伝導性が極端に低下する可能性があるからである。

【 0 1 6 8 】

この二次電池では、充電時において、例えば、正極21からリチウムイオンが放出され、セパレータ23に含浸された電解液を介して負極22に吸蔵される。一方、放電時において、例えば、負極22からリチウムイオンが放出され、セパレータ23に含浸された電解液を介して正極21に吸蔵される。

【 0 1 6 9 】

50

この円筒型の二次電池は、例えば、以下の手順により製造される。

【0170】

まず、正極21を作製する。最初に、正極活物質と、正極結着剤と、正極導電剤とを混合して正極合剤としたのち、有機溶剤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、ドクタブレードあるいはバーコータなどを用いて正極集電体21Aの両面に正極合剤スラリーを均一に塗布したのち、有機溶剤を揮発させて乾燥させることにより、正極活物質層21Bを形成する。最後に、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、圧縮成型を複数回に渡って繰り返してもよい。

【0171】

次に、負極22を作製する。最初に、電解銅箔などからなる負極集電体22Aを準備したのち、蒸着法などの気相法を用いて負極集電体22Aの両面に負極材料を堆積させることにより、複数の負極活物質粒子を形成する。続いて、必要に応じて、液相析出法などの液相法を用いて酸化物含有膜を形成し、あるいは電解鍍金法などの液相法を用いて金属材料を形成し、または双方を形成することにより、負極活物質層22Bを形成する。最後に、ラジカル捕捉化合物を含む溶液中に、負極活物質層22Bが形成された負極集電体22Aを浸漬させたのち、引き上げて乾燥させることにより、そのラジカル捕捉化合物を含む負極被膜22Cを負極活物質層22B上に形成する。この負極被膜22Cを形成する場合には、ラジカル捕捉化合物を含む溶液を負極活物質層22Bの表面に塗布して乾燥させるようにしてもよい。

【0172】

二次電池の組み立ては、以下のようにして行う。最初に、正極21に正極リード25を溶接などして取り付けると共に、負極22に負極リード26を溶接などして取り付ける。続いて、セパレータ23を介して正極21と負極22とを積層および巻回させて巻回電極体20を作製する。続いて、巻回電極体20の巻回中心にセンターピン24を挿入する。続いて、一对の絶縁板12, 13で挟みながら巻回電極体20を電池缶11の内部に収納すると共に、正極リード25の先端部を安全弁機構25に溶接し、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接する。続いて、電池缶11の内部に電解質を注入してセパレータ23に含浸させる。最後に、電池缶11の開口端部に、ガスケット37を介して電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をかしめることにより、固定する。これにより、図1～図6に示した円筒型の二次電池が完成する。

【0173】

この第1の二次電池およびその製造方法によれば、負極活物質層22B上に、式(1)に示したラジカル捕捉化合物を含む負極被膜22Cが設けられているので、その負極22の化学的安定性が向上する。これにより、充放電時に、負極22においてリチウムイオンが吸蔵および放出されやすくなると共に、電解質の分解反応が抑制される。したがって、サイクル特性を向上させることができる。

【0174】

この場合には、ラジカル捕捉化合物を含む溶液を用いて負極被膜22Cを形成し、具体的には浸漬処理あるいは塗布処理などの簡単な処理を用いれば、減圧環境などの特殊な環境条件を要する方法を用いる場合と比較して、良好な負極被膜22Cを安定かつ簡単に形成することができる。

【0175】

特に、負極22が負極活物質として高容量材料を含む場合においてサイクル特性が向上するため、負極活物質として炭素材料などを含む場合よりも高い効果を得ることができる。

【0176】

また、電解質の溶媒が、式(2)に示したハロゲンを構成元素として有する鎖状炭酸エステルおよび式(3)に示したハロゲンを構成元素として有する環状炭酸エステルのうちの少なくとも1種や、式(4)～式(6)に示した不飽和炭素結合を有する環状炭酸エス

10

20

30

40

50

テルのうちの少なくとも１種や、スルトンや、酸無水物を含んでいれば、より高い効果を得ることができる。

【０１７７】

また、電解質の電解質塩が、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウムおよび六フッ化ヒ酸リチウムのうちの少なくとも１種や、式（７）～式（９）に示した化合物のうちの少なくとも１種や、式（１０）～式（１２）に示した化合物のうちの少なくとも１種を含んでいれば、より高い効果を得ることができる。

【０１７８】

なお、上記では、二次電池の電池構造が円筒型である場合について説明したが、必ずしもこれに限られず、その電池構造は円筒型以外であってもよい。

10

【０１７９】

図７は他の第１の二次電池の分解斜視構成を表しており、図８は図７に示した巻回電極体３０のⅤⅠⅠⅠ－ⅤⅠⅠⅠ線に沿った断面を拡大して表し、図９は図８に示した巻回電極体３０の一部を拡大して表している。

【０１８０】

この二次電池は、例えば、上記した第１の二次電池と同様にリチウムイオン二次電池であり、主に、フィルム状の外装部材４０の内部に、正極リード３１および負極リード３２が取り付けられた巻回電極体３０が収納されたものである。このフィルム状の外装部材４０を用いた電池構造は、ラミネートフィルム型と呼ばれている。

【０１８１】

20

正極リード３１および負極リード３２は、例えば、外装部材４０の内部から外部に向かって同一方向に導出されている。正極リード３１は、例えば、アルミニウムなどの金属材料により構成されており、負極リード３２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。これらの金属材料は、例えば、薄板状あるいは網目状になっている。

【０１８２】

外装部材４０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がこの順に貼り合わされたアルミラミネートフィルムにより構成されている。この外装部材４０は、例えば、ポリエチレンフィルムが巻回電極体３０と対向するように、２枚の矩形型のアルミラミネートフィルムの外縁部同士が融着あるいは接着剤により互いに接着された構造を有している。

30

【０１８３】

外装部材４０と正極リード３１および負極リード３２との間には、外気の侵入を防止するために密着フィルム４１が挿入されている。この密着フィルム４１は、正極リード３１および負極リード３２に対して密着性を有する材料により構成されている。このような材料としては、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が挙げられる。

【０１８４】

なお、外装部材４０は、上記したアルミラミネートフィルムに代えて、他の積層構造を有するラミネートフィルムにより構成されていてもよいし、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成されていてもよい。

40

【０１８５】

巻回電極体３０は、セパレータ３５および電解質層３６を介して正極３３と負極３４とが積層および巻回されたものであり、その最外周部は、例えば、保護テープ３７により保護されている。

【０１８６】

正極３３は、例えば、一对の面を有する正極集電体３３Ａの両面に正極活物質層３３Ｂが設けられたものである。負極３４は、例えば、一对の面を有する負極集電体３４Ａの両面に負極活物質層３４Ｂおよび負極被膜３４Ｃがこの順に設けられたものである。正極集電体３３Ａ、正極活物質層３３Ｂ、負極集電体３４Ａ、負極活物質層３４Ｂ、負極被膜３

50

4 C およびセパレータ 3 5 の構成は、それぞれ上記した第 1 の二次電池における正極集電体 2 1 A、正極活物質層 2 1 B、負極集電体 2 2 A、負極活物質層 2 2 B、負極被膜 2 2 C およびセパレータ 2 3 の構成と同様である。

【0187】

電解質層 3 6 は、電解液と、それを保持する高分子化合物とを含んでおり、いわゆるゲル状の電解質である。ゲル状の電解質は、高いイオン伝導率（例えば、室温で $1 \text{ mS} / \text{cm}$ 以上）が得られると共に漏液が防止されるので好ましい。

【0188】

高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとポリヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレン、あるいはポリカーボネートなどが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。中でも、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が好ましい。電気化学的に安定だからである。

【0189】

電解液の組成は、上記した第 1 の二次電池における電解液の組成と同様である。ただし、この場合の溶媒とは、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ものまで含む広い概念である。したがって、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。

【0190】

なお、電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質層 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。

【0191】

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 種類の方法により製造される。

【0192】

第 1 の製造方法では、最初に、例えば、上記した第 1 の二次電池における正極 2 1 および負極 2 2 と同様の手順により、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 および負極被膜 3 4 C をこの順に形成して負極 3 4 を作製する。続いて、電解液と、高分子化合物と、溶剤とを含む前駆溶液を調製し、正極 3 3 および負極 3 4 に塗布したのち、溶剤を揮発させることにより、ゲル状の電解質層 3 6 を形成する。続いて、正極集電体 3 3 A に正極リード 3 1 を溶接などして取り付けると共に、負極集電体 3 4 A に負極リード 3 2 を溶接などして取り付け。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 を介して積層させてから長手方向に巻回し、その最外周部に保護テープ 3 7 を接着させることにより、巻回電極体 3 0 を作製する。最後に、例えば、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、その外装部材 4 0 の外縁部同士を熱融着などで接着させることにより、巻回電極体 3 0 を封入する。この際、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 と外装部材 4 0 との間に、密着フィルム 4 1 を挿入する。これにより、図 7 ~ 図 9 に示したラミネートフィルム型の二次電池が完成する。

【0193】

第 2 の製造方法では、最初に、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 3 2 を取り付けたのち、セパレータ 3 5 を介して正極 3 3 と負極 3 4 とを積層および巻回させると共に、その最外周部に保護テープ 3 7 を接着させることにより、巻回電極体 3 0 の前駆体である巻回体を作製する。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、一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を熱融着などで接着させることにより、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、袋状の外装部材 40 の内部に注入したのち、外装部材 40 の開口部を熱融着などで密封する。最後に、モノマーを熱重合させて高分子化合物とすることにより、ゲル状の電解質層 36 を形成する。これにより、二次電池が完成する。

【0194】

第3の製造方法では、最初に、高分子化合物が両面に塗布されたセパレータ 35 を用いることを除き、上記した第2の製造方法と同様に、巻回体を形成して袋状の外装部材 40 の内部に収納する。このセパレータ 35 に塗布する高分子化合物としては、例えば、フッ化ビニリデンを成分とする重合体、すなわち単独重合体、共重合体あるいは多元共重合体などが挙げられる。具体的には、ポリフッ化ビニリデンや、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や、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、高分子化合物は、上記したフッ化ビニリデンを成分とする重合体と共に、他の1種あるいは2種以上の高分子化合物を含んでいてもよい。続いて、電解液を調製して外装部材 40 の内部に注入したのち、その外装部材 40 の開口部を熱融着などで密封する。最後に、外装部材 40 に加重をかけながら加熱し、高分子化合物を介してセパレータ 35 を正極 33 および負極 34 に密着させる。これにより、電解液が高分子化合物に含浸し、その高分子化合物がゲル化することにより電解質層 36 が形成されるため、二次電池が完成する。

【0195】

この第3の製造方法では、第1の製造方法と比較して、二次電池の膨れが抑制される。また、第3の製造方法では、第2の製造方法と比較して、高分子化合物の原料であるモノマーや重合開始剤などが電解質層 36 中にほとんど残らず、しかも高分子化合物の形成工程が良好に制御されるため、正極 33、負極 34 およびセパレータ 35 と電解質層 36 との間において十分な密着性が得られる。

【0196】

この他の第1の二次電池およびその製造方法によれば、負極活物質層 34B 上に、式(1)に示したラジカル捕捉化合物を含む負極被膜 34C が設けられているので、上記した第1の二次電池と同様の作用により、サイクル特性を向上させることができる。この二次電池およびその製造方法に関する他の効果は、上記した第1の二次電池およびその製造方法について説明した場合と同様である。

【0197】

図10はさらに他の第1の二次電池の断面構成を表している。この二次電池は、例えば、上記した第1の二次電池と同様にリチウムイオン二次電池であり、正極 51 を外装缶 54 に貼り付けると共に、負極 52 を外装カップ 55 に収容し、それらを電解液が含浸されたセパレータ 53 を介して積層したのちにガasket 56 を介してかしめたものである。これらの外装缶 54 および外装カップ 55 を用いた電池構造は、コイン型と呼ばれている。

【0198】

正極 51 は、正極集電体 51A の一面に正極活物質層 51B が設けられたものである。負極 52 は、負極集電体 52A の一面に負極活物質層 52B および負極被膜 52C がこの順に設けられたものである。正極集電体 51A、正極活物質層 51B、負極集電体 52A、負極活物質層 52B、負極被膜 52C およびセパレータ 53 の構成は、それぞれ上記した第1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、負極被膜 22C およびセパレータ 23 の構成と同様である。また、セパレータ 53 に含浸された電解液の組成も、上記した第1の二次電池における電解液の組成と同様である。

【0199】

このさらに他の第1の二次電池によれば、負極活物質層 52B 上に、式(1)に示した

ラジカル捕捉化合物を含む負極被膜 5 2 C が設けられているので、上記した第 1 の二次電池と同様の作用により、サイクル特性を向上させることができる。この二次電池およびその製造方法に関する他の効果は、上記した第 1 の二次電池およびその製造方法について説明した場合と同様である。

【0200】

(第 2 の二次電池)

図 1 1 は第 2 の二次電池の構成を表しており、図 2 に対応する断面構成を示している。この第 2 の二次電池は、例えば、負極 2 2 に代えて正極 2 1 が式 (1) に示したラジカル捕捉化合物を含んでいることを除き、上記した第 1 の二次電池と同様の構成を有している。

10

【0201】

正極 2 1 は、例えば、正極集電体 2 1 A の両面に正極活物質層 2 1 B および正極被膜 2 1 C がこの順に設けられたものである。ただし、正極被膜 2 1 C は、正極集電体 2 1 A の片面側だけに設けられていてもよい。

【0202】

正極被膜 2 1 C は、正極集電体 2 1 A 上に正極活物質層 2 1 B が形成されたのち、その正極活物質層 2 1 B 上に形成されたものである。この正極被膜 2 1 C の構成は、上記した第 1 の二次電池における負極被膜 2 2 C の構成と同様である。すなわち、正極被膜 2 1 C は、式 (1) に示したラジカル捕捉化合物を含んでいる。正極 2 1 の化学的安定性が向上するからである。これにより、充放電時に、正極 2 1 においてリチウムイオンが効率よく吸蔵および放出されると共に、電解質の分解反応が抑制される。

20

【0203】

負極 2 2 は、例えば、負極集電体 2 2 A の両面に負極活物質層 2 2 B が設けられたものである。

【0204】

この二次電池は、正極集電体 2 1 A の両面に正極活物質層 2 1 B および正極被膜 2 1 C をこの順に形成して正極 2 1 を作製すると共に、負極集電体 2 2 A の両面に負極活物質層 2 2 B を形成して負極 2 2 を作製することを除き、上記した第 1 の二次電池と同様の手順により製造される。

【0205】

この第 2 の二次電池およびその製造方法によれば、正極活物質層 2 1 B 上に、式 (1) に示したラジカル捕捉化合物を含む正極被膜 2 1 C が設けられているので、その正極 2 1 の化学的安定性が向上する。したがって、サイクル特性を向上させることができる。この場合には、特に、負極 2 2 の抵抗成分が低くなるため、抵抗特性も向上させることができる。この二次電池およびその製造方法に関する他の効果は、上記した第 1 の二次電池およびその製造方法について説明した場合と同様である。

30

【0206】

なお、上記では、二次電池の電池構造が円筒型である場合について説明したが、必ずしもこれに限られず、その電池構造は円筒型以外であってもよい。

【0207】

図 1 2 は他の第 2 の二次電池の構成を表しており、図 9 に対応する断面構成を示している。この二次電池は、例えば、負極 3 4 に代えて正極 3 3 が式 (1) に示したラジカル捕捉化合物を含んでいることを除き、上記した他の第 1 の二次電池と同様の構成を有している。

40

【0208】

正極 3 3 は、上記した第 2 の二次電池における正極 2 1 と同様の構成を有しており、例えば、正極集電体 3 3 A の両面に正極活物質層 3 3 B および正極被膜 3 3 C がこの順に設けられたものである。負極 3 4 は、上記した第 2 の二次電池における負極 2 2 と同様の構成を有しており、例えば、負極集電体 3 4 A の両面に負極活物質層 3 4 B が設けられたものである。

50

【 0 2 0 9 】

この二次電池は、正極集電体 3 3 A の両面に正極活物質層 3 3 B および正極被膜 3 3 C をこの順に形成して正極 3 3 を作製すると共に、負極集電体 3 4 A の一面に負極活物質層 3 4 B を形成して負極 3 4 を作製することを除き、上記した他の第 1 の二次電池と同様の手順により製造される。

【 0 2 1 0 】

この他の第 2 の二次電池およびその製造方法によれば、正極活物質層 3 3 B 上に、式 (1) に示したラジカル捕捉化合物を含む正極被膜 3 3 C が設けられているので、上記した第 2 の二次電池と同様の作用により、サイクル特性を向上させることができる。この二次電池およびその製造方法に関する他の効果は、上記した第 2 の二次電池およびその製造方法について説明した場合と同様である。

10

【 0 2 1 1 】

図 1 3 はさらに他の第 2 の二次電池の構成を表しており、図 1 0 に対応する断面構成を示している。この二次電池は、例えば、負極 5 2 に代えて正極 5 1 が式 (1) に示したラジカル捕捉化合物を含んでいることを除き、上記したさらに他の第 1 の二次電池と同様の構成を有している。

【 0 2 1 2 】

正極 5 1 は、上記した第 2 の二次電池における正極 2 1 と同様の構成を有しており、例えば、正極集電体 5 1 A の一面に正極活物質層 5 1 B および正極被膜 5 1 C がこの順に設けられたものである。負極 5 2 は、上記した第 2 の二次電池における負極 2 2 と同様の構成を有しており、例えば、負極集電体 5 2 A の一面に負極活物質層 5 2 B が設けられたものである。

20

【 0 2 1 3 】

この二次電池は、正極集電体 5 1 A の一面に正極活物質層 5 1 B および正極被膜 5 1 C をこの順に形成して正極 5 1 を作製すると共に、負極集電体 5 2 A の一面に負極活物質層 5 2 B を形成して負極 5 2 を作製することを除き、上記したさらに他の第 1 の二次電池と同様の手順により製造される。

【 0 2 1 4 】

このさらに他の第 2 の二次電池およびその製造方法によれば、正極活物質層 5 1 B 上に、式 (1) に示したラジカル捕捉化合物を含む正極被膜 5 1 C が設けられているので、上記した第 2 の二次電池と同様の作用により、サイクル特性を向上させることができる。この二次電池およびその製造方法に関する他の効果は、上記した第 2 の二次電池およびその製造方法について説明した場合と同様である。

30

【 0 2 1 5 】

なお、上記では、ラジカル捕捉化合物を含む正極被膜が正極活物質層上に設けられる場合について説明したが、正極がラジカル捕捉化合物を含んでいれば、そのラジカル捕捉化合物は正極中のどこに含まれていてもよい。

【 0 2 1 6 】

例えば、図 1 4 に示したように、正極活物質が複数の粒子状 (正極活物質粒子 2 1 1) である場合には、正極活物質層上に正極被膜を形成する代わりに、ラジカル捕捉化合物を含む粒子被覆膜 2 1 2 が正極活物質粒子 2 1 1 の表面を被覆するように設けられてもよい。この場合には、粒子被覆膜 2 1 2 により、正極活物質粒子 2 1 1 の表面の全部が被覆されていてよいし、その表面の一部が被覆されていてよい。この場合においても、正極の化学的安定性が向上するため、サイクル特性を向上させることができる。

40

【 0 2 1 7 】

この粒子被覆膜 2 1 2 を含む正極は、例えば、以下の手順により、ラジカル捕捉化合物を含む溶液を用いて形成される。具体的には、最初に、ラジカル捕捉化合物を含む溶液に正極活物質粒子 2 1 1 を浸漬させたのち、その溶液中から引き上げて乾燥させることにより、そのラジカル捕捉化合物を含む粒子被覆膜 2 1 2 を正極活物質粒子 2 1 1 の表面に形成する。続いて、粒子被覆膜 2 1 2 が形成された正極活物質粒子 2 1 1 と、正極導電剤と

50

、正極結着剤とを混合した正極合剤を溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーとする。最後に、正極合剤スラリーを正極集電体に塗布して乾燥させたのち、圧縮成型することにより、正極活物質層を形成する。

【0218】

(第3の二次電池)

図15は第3の二次電池の構成を表しており、図2に対応する断面構成を示している。この第3の二次電池は、例えば、負極22に代えて電解質が式(1)に示したラジカル捕捉化合物を含んでいることを除き、上記した第1の二次電池と同様の構成を有している。

【0219】

正極21は、例えば、正極集電体21Aの両面に正極活物質層21Bが設けられたものである。負極22は、例えば、負極集電体22Aの両面に負極活物質層22Bが設けられたものである。

【0220】

電解質は、溶媒および電解質塩と共に、式(1)に示したラジカル捕捉化合物を含んでおり、そのラジカル捕捉化合物は、溶媒に溶解あるいは分散されている。

【0221】

この二次電池は、正極集電体21Aの両面に正極活物質層21Bを形成して正極21を作製し、負極集電体22Aの両面に負極活物質層22Bを形成して負極22を作製すると共に、ラジカル捕捉化合物が分散された溶媒に電解質塩を溶解させて電解質を調製することを除き、上記した第1の二次電池と同様の手順により製造される。

【0222】

この第3の二次電池およびその製造方法によれば、電解質が式(1)に示したラジカル捕捉化合物を含んでいるので、その電解質の化学的安定性が向上する。これにより、充放電時において、電解質の分解反応が抑制される。したがって、サイクル特性を向上させることができる。この二次電池およびその製造方法に関する他の効果は、上記した第1の二次電池およびその製造方法について説明した場合と同様である。

【0223】

なお、上記では、二次電池の電池構造が円筒型である場合について説明したが、必ずしもこれに限られず、その電池構造は円筒型以外であってもよい。

【0224】

図16は他の第3の二次電池の構成を表しており、図9に対応する断面構成を示している。この二次電池は、例えば、負極34に代えて電解質(電解質層36)が式(1)に示したラジカル捕捉化合物を含んでいることを除き、上記した他の第1の二次電池と同様の構成を有している。

【0225】

正極33は、上記した第3の二次電池における正極21と同様の構成を有しており、例えば、正極集電体33Aの両面に正極活物質層33Bが設けられたものである。負極34は、上記した第3の二次電池における負極22と同様の構成を有しており、例えば、負極集電体34Aの両面に負極活物質層34Bが設けられたものである。

【0226】

電解質は、上記した第3の二次電池における電解質と同様の組成を有しており、例えば、溶媒、電解質塩および高分子化合物と共に、式(1)に示したラジカル捕捉化合物を含んでいる。

【0227】

この二次電池は、正極集電体33Aの両面に正極活物質層33Bを形成して正極33を作製し、負極集電体34Aの両面に負極活物質層34Bを形成して負極34を作製すると共に、ラジカル捕捉化合物が分散された溶媒に電解質塩を溶解させて電解液を調製することを除き、上記した他の第1の二次電池と同様の手順により製造される。

【0228】

この他の第3の二次電池およびその製造方法によれば、電解質が式(1)に示したラジ

10

20

30

40

50

カル捕捉化合物を含んでいるので、上記した第3の二次電池と同様の作用により、サイクル特性を向上させることができる。この二次電池およびその製造方法に関する他の効果は、上記した第3の二次電池およびその製造方法について説明した場合と同様である。

【0229】

図17はさらに他の第3の二次電池の構成を表しており、図10に対応する断面構成を示している。この二次電池は、例えば、負極52に代えて電解質が式(1)に示したラジカル捕捉化合物を含んでいることを除き、上記したさらに他の第1の二次電池と同様の構成を有している。

【0230】

正極51は、上記した第3の二次電池における正極21と同様の構成を有しており、例えば、正極集電体51Aの一面に正極活物質層51Bが設けられたものである。負極52は、上記した第3の二次電池における負極22と同様の構成を有しており、例えば、負極集電体52Aの一面に負極活物質層52Bが設けられたものである。

10

【0231】

電解質は、上記した第3の二次電池における電解質と同様の組成を有しており、例えば、溶媒、電解質塩および高分子化合物と共に、式(1)に示したラジカル捕捉化合物を含んでいる。

【0232】

この二次電池は、正極集電体51Aの両面に正極活物質層51Bを形成して正極51を作製し、負極集電体52Aの両面に負極活物質層52Bを形成して負極52を作製すると共に、ラジカル捕捉化合物が分散された溶媒に電解質塩を溶解させて電解液を調製することを除き、上記したさらに他の第1の二次電池と同様の手順により製造される。

20

【0233】

このさらに他の第3の二次電池およびその製造方法によれば、電解質が式(1)に示したラジカル捕捉化合物を含んでいるので、上記した第3の二次電池と同様の作用により、サイクル特性を向上させることができる。この二次電池およびその製造方法に関する他の効果は、上記した第3の二次電池およびその製造方法について説明した場合と同様である。

【0234】

なお、上記した第1～第3の二次電池では、正極21、負極22あるいは電解質のいずれかがラジカル捕捉化合物を含むようにしたが、必ずしもこれに限られず、そのラジカル捕捉化合物を含む正極21、負極22あるいは電解質を2種類以上組み合わせてもよい。このことは、上記した他の第1～第3の二次電池、あるいはさらに他の第1～第3の二次電池についても同様である。

30

【0235】

また、上記した第1～第3の二次電池では、正極21、負極22および電解質のうちの少なくとも1つがラジカル捕捉化合物を含むようにしたが、必ずしもこれに限られず、それら以外の他の構成要素がラジカル捕捉化合物を含むようにしてもよい。このような他の構成要素としては、例えば、セパレータ23などが挙げられる。セパレータ23がラジカル捕捉化合物を含む場合には、例えば、正極21および負極22がラジカル捕捉化合物を含む場合と同様に、ラジカル捕捉化合物が被膜としてセパレータ23中に導入される。具体的には、例えば、セパレータ23の両面に、ラジカル捕捉化合物を含む被膜が設けられる。このことは、上記した他の第1～第3の二次電池、あるいはさらに他の第1～第3の二次電池についても同様である。

40

【実施例】

【0236】

本発明の実施例について詳細に説明する。

【0237】

(実験例1-1～1-11)

以下の手順により、図10に示したコイン型の二次電池を作製した。この際、負極52

50

の容量がリチウムイオンの吸蔵および放出に基づいて表されるリチウムイオン二次電池となるようにした。

【0238】

まず、正極51を作製した。最初に、炭酸リチウム(Li_2CO_3)と炭酸コバルト(CoCO_3)とを0.5:1のモル比で混合したのち、空气中において900℃で5時間焼成してリチウムコバルト複合酸化物(LiCoO_2)を得た。続いて、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物91質量部と、正極導電剤としてグラファイト6質量部と、正極結着剤としてポリフッ化ビニリデン3質量部とを混合して正極合剤としたのち、N-メチル-2-ピロリドン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、バーコータを用いて帯状のアルミニウム箔からなる正極集電体51A(厚さ=12 μm)の一面に正極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させることにより、正極活物質層51Bを形成した。続いて、ロールプレス機を用いて、正極活物質層51Bを圧縮成型した。最後に、正極活物質層51Bが形成された正極集電体51Aを直径15.5mmのペレットとなるように打ち抜いた。

10

【0239】

次に、負極52を作製した。最初に、粗面化された電解銅箔からなる負極集電体52A(厚さ=10 μm)を準備したのち、気相法(電子ビーム蒸着法)を用いて負極集電体52Aの一面に負極活物質としてケイ素を堆積させることにより、複数の負極活物質粒子を含む負極活物質層52Bを5 μm の厚さとなるように形成した。続いて、溶媒としての水に対して、式(1)に示したラジカル捕捉化合物を含有量が3重量%となるように分散させることにより、そのラジカル捕捉化合物を含む水溶液を準備した。この場合には、ラジカル捕捉化合物として、実験例1-1~1-10では式(1-1)に示した化合物を用い、実験例1-11では式(1-2)に示した化合物を用いた。続いて、負極活物質層52Bが形成された負極集電体52Aを水溶液中に数秒間浸漬してから引き上げたのち、60℃の減圧環境中において乾燥させることにより、ラジカル捕捉化合物を含む負極被膜52Cを負極活物質層52B上に形成した。最後に、負極被膜52Cおよび負極活物質層52Bが形成された負極集電体52Aを直径16mmのペレットとなるように打ち抜いた。

20

【0240】

次に、電解液を調製した。最初に、表1に示した組成となるように、溶媒を混合した。この場合には、溶媒として、炭酸エチレン(EC)、炭酸プロピレン(PC)、炭酸ジエチル(DEC)、式(2)に示したハロゲンを構成元素として有する鎖状炭酸エステルである炭酸ビス(フルオロメチル)(DFDMC)、式(3)に示したハロゲンを構成元素として有する環状炭酸エステルである4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)あるいは4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(DFEC)、または式(4)に示した不飽和炭素結合を有する環状炭酸エステルである炭酸ビニレン(VC)を用いた。こののち、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を溶媒に溶解させた。この場合には、電解質塩の含有量が溶媒に対して1mol/kgとなるようにした。

30

【0241】

最後に、正極51および負極52と共に電解液を用いて二次電池を組み立てた。最初に、微多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ53とを介して正極51と負極52とを積層したのち、外装缶54に収容した。この場合には、正極活物質層51Bと負極活物質層52Bとがセパレータ53を介して対向するようにした。続いて、電解液を注入してセパレータ53に含浸させた。最後に、正極51および負極52が収容された外装缶54に外装カップ55を被せたのち、ガスケット56を介して外装カップ55および外装缶56をかしめることにより、コイン型の二次電池が完成した。この二次電池を製造する場合には、負極52の充放電容量が正極51の充放電容量よりも大きくなるように正極活物質層51Bの厚さを調整することにより、満充電時において負極52にリチウム金属が析出しないようにした。

40

【0242】

50

(実験例 1 - 12 ~ 1 - 14)

負極被膜 52C を形成しなかったことを除き、実験例 1 - 1, 1 - 3, 1 - 5 と同様の手順を経た。

【0243】

これらの実験例 1 - 1 ~ 1 - 14 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 1 に示した結果が得られた。

【0244】

サイクル特性を調べる際には、23 の雰囲気中において 2 サイクル充放電させて放電容量を測定し、引き続き同雰囲気中においてサイクル数の合計が 100 サイクルとなるまで充放電させて放電容量を測定したのち、放電容量維持率 (%) = (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。この際、1 サイクルの充放電条件としては、1 mA / cm² の定電流密度で電池電圧が 4.2 V に達するまで充電し、さらに 4.2 V の定電圧で電流密度が 0.02 mA / cm² に達するまで充電したのち、1 mA / cm² の定電流密度で電池電圧が 2.5 V に達するまで放電した。なお、上記したサイクル特性を調べる際の手順および条件は、以降の一連の実験例についても同様である。

【0245】

【表 1】

電池構造: コイン型

正極活物質: LiCoO₂, 負極活物質: Si(電子ビーム蒸着法)

	負極	電解液							放電 容量 維持率 (%)	
	負極 被膜	溶媒 (重量比)								電解質塩 (mol/kg)
		EC	PC	DEC	FEC	DFEC	DFDMC	VC		
実験例 1-1	式(1-1)	30	—	70	—	—	—	—	LiPF ₆ :1	59
実験例 1-2		10	20	70	—	—	—	—		60
実験例 1-3		—	—	70	30	—	—	—		84
実験例 1-4		10	10	70	10	—	—	—		83
実験例 1-5		10	—	70	—	20	—	—		90
実験例 1-6		10	10	70	—	10	—	—		88
実施例 1-7		5	20	50	15	10	—	—		90
実験例 1-8		—	—	65	30	—	5	—		88
実験例 1-9		10	19	70	—	—	—	1		61
実験例 1-10		10	10	70	—	—	—	10		62
実験例 1-11	式(1-2)	5	20	50	15	10	—	—	90	
実験例 1-12	—	30	—	70	—	—	—	—	LiPF ₆ :1	25
実験例 1-13		—	—	70	30	—	—	—		62
実験例 1-14		10	—	70	—	20	—	—		63

【0246】

表 1 に示したように、負極活物質としてケイ素を用いると共に気相法(電子ビーム蒸着法)を用いて負極活物質層 52B を形成した場合には、式(1-1)あるいは式(1-2)に示した化合物を含む負極被膜 52C を形成した実験例 1 - 1 ~ 1 - 11 において、それを形成しなかった実験例 1 - 12 ~ 1 - 14 よりも放電容量維持率が高くなった。

【0247】

詳細には、ラジカル捕捉化合物として式(1-1)に示した化合物を用いた実験例1-1~1-10では、溶媒の組成に依存せずに、それを用いなかった実験例1-12~1-14よりも放電容量維持率が高くなった。また、ラジカル捕捉化合物として式(1-2)に示した化合物を用いた実験例1-11では、それを用いなかった実験例1-12~1-14よりも放電容量維持率が高くなると共に、式(1-1)に示した化合物を用いた実験例1-7と同等の放電容量維持率が得られた。

【0248】

この場合には、溶媒としてPC等を加えた実験例1-2~1-10において、それを加えなかった実験例1-1よりも放電容量維持率が高くなった。詳細には、溶媒としてFEC、DFEC、DFDMCおよびVCを加えた場合において放電容量維持率がより高くなり、FEC、DFECおよびDFDMCを加えた場合において放電容量維持率がさらに高くなった。特に、FEC、DFECおよびDFDMCを用いた場合には、ハロゲンの数が2つであるDFECあるいはDFDMCを用いた場合において、ハロゲンの数が1であるFECを用いた場合よりも放電容量維持率が高くなった。なお、上記した一連の溶媒を加えることにより放電容量維持率が高くなる傾向は、各溶媒を加える量が多くなるほど顕著になった。

10

【0249】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質としてケイ素を用いると共に気相法(電子ビーム蒸着法)を用いて負極活物質層52Bを形成した場合に、式(1)に示したラジカル捕捉化合物を含む負極被膜52Cを負極活物質層52B上に設けることにより、サイクル特性が向上することが確認された。この場合には、電解液の溶媒として、式(2)に示したハロゲンを構成元素として有する鎖状炭酸エステル、式(3)に示したハロゲンを構成元素として有する環状炭酸エステル、あるいは式(4)に示した不飽和炭素結合を有する環状炭酸エステルを用いることにより、サイクル特性がより向上することも確認された。

20

【0250】

(実験例2-1~2-7)

溶媒の組成および電解質塩の種類を表2に示したように変更したことを除き、実験例1-1, 1-3と同様の手順を経た。この場合には、溶媒として、スルトンであるプロペンスルトン(PRS)、または酸無水物である無水コハク酸(SCAH)あるいは無水-2-スルホ安息香酸(SBAH)を用いると共に、それらの含有量を1重量%とした。また、電解質塩として、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、式(7)に示した化合物である式(7-6)に示した化合物、式(8)に示した化合物である式(8-2)に示した化合物、あるいは式(11)に示した化合物である式(11-2)に示した化合物を用いると共に、溶媒中におけるLiPF₆の含有量を溶媒に対して0.9mol/kg、溶媒中におけるLiBF₄等の含有量を溶媒に対して0.1mol/kgとした。

30

【0251】

(実験例2-8)

負極被膜52Cを形成しなかったことを除き、実験例2-1と同様の手順を経た。

40

【0252】

これらの実験例2-1~2-8の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表2に示した結果が得られた。

【0253】

【表 2】

電池構造:コイン型

正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:Si(電子ビーム蒸着法)

	負極	電解液						放電容量維持率 (%)
	負極被膜	溶媒 (重量比)			その他 (重量%)	電解質塩 (mol/kg)		
		EC	DEC	FEC				
実験例 1-1	式(1-1)	30	70	—	—	LiPF ₆ :1		59
実験例 1-3		—	70	30	—			84
実験例 2-1		—	70	30	PRS:1			86
実験例 2-2		—	70	30	SCAH:1			88
実験例 2-3		—	70	30	SBAH:1			87
実験例 2-4		—	70	30	—	LiPF ₆ :0.9	LiBF ₄ :0.1	86
実施例 2-5		30	70	—	—	LiPF ₆ :0.9	式(7-6):0.1	65
実験例 2-6		30	70	—	—	LiPF ₆ :0.9	式(8-2):0.1	65
実験例 2-7		—	70	30	—	LiPF ₆ :0.9	式(11-2):0.1	86
実験例 1-12	—	30	70	—	—	LiPF ₆ :1		25
実験例 1-13		—	70	30	—			62
実験例 2-8		30	70	—	PRS:1			23

【0254】

表 2 に示したように、溶媒として P R S 等を加えると共に電解質塩として L i B F₄ 等を加えた場合においても、表 1 と同様の結果が得られた。すなわち、式 (1 - 1) に示した化合物を含む負極被膜 5 2 C を形成した実験例 2 - 1 ~ 2 - 7 では、それを形成しなかった実験例 2 - 8 よりも放電容量維持率が高くなった。

【0255】

この場合には、溶媒として P C 等を加えた実験例 2 - 1 ~ 2 - 3、および電解質塩として L i B F₄ 等を加えた実験例 2 - 4 ~ 2 - 7 において、それを加えなかった実験例 1 - 1, 1 - 3 よりも放電容量維持率が高くなった。

【0256】

これらのことから、負極活物質としてケイ素を用いると共に気相法 (電子ビーム蒸着法) を用いて負極活物質層 5 2 B を形成した本発明の二次電池では、溶媒の組成および電解質塩の種類を変更した場合においても、サイクル特性が向上することが確認された。この場合には、電解液の溶媒としてスルトンあるいは酸無水物を用い、または電解質塩として L i B F₄、式 (7)、式 (8) あるいは式 (1 1) に示した化合物を用いることにより、特性がより向上することも確認された。

【0257】

(実験例 3 - 1)

負極被膜 5 2 C 中に、アルカリ土類金属塩であるスルホプロピオン酸マグネシウム (S P H M g) を含有させたことを除き、実験例 1 - 3 と同様の手順を経た。この負極被膜 5 2 C を形成する場合には、式 (1 - 1) に示した化合物を含む水溶液中に、含有量が 3 重量 % となるように S P H M g を溶解させた。

【0258】

(実験例 3 - 2 ~ 3 - 4)

10

20

30

40

50

負極活物質層 5 2 B を形成する場合に、複数の負極活物質粒子を形成したのち、表 3 に示したように、酸化物含有膜および金属材料を形成したことを除き、実験例 1 - 3 と同様の手順を経た。酸化物含有膜を形成する場合には、ケイフッ化水素酸にアニオン捕捉剤としてホウ素を溶解させた溶液中に、負極活物質粒子が形成された負極集電体 5 2 A を 3 時間浸漬し、その負極活物質粒子の表面にケイ素の酸化物 (SiO_2) を析出させたのち、水洗して減圧乾燥した。また、金属材料を形成する場合には、鍍金浴にエアーを供給しながら通電することにより、負極集電体 5 2 A の表面にコバルトの鍍金膜を堆積させた。この場合には、鍍金液として日本高純度化学株式会社製のコバルト鍍金液を用いると共に、電流密度を $2 \text{ A} / \text{dm}^2 \sim 5 \text{ A} / \text{dm}^2$ 、鍍金速度を $10 \text{ nm} / \text{秒}$ とした。

【0259】

10

(実験例 3 - 5 ~ 3 - 7)

負極被膜 5 2 C を形成しなかったことを除き、実験例 3 - 2 ~ 3 - 4 と同様の手順を経た。

【0260】

これらの実験例 3 - 1 ~ 3 - 7 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 3 に示した結果が得られた。

【0261】

【表 3】

電池構造:コイン型

20

正極活物質: LiCoO_2 , 負極活物質: Si (電子ビーム蒸着法)

	負極			電解液			放電容量維持率 (%)
	酸化物含有膜	金属材料	負極被膜	溶媒 (重量比)		電解質塩 (mol/kg)	
				DEC	FEC		
実験例 1-3	—	—	式(1-1)	70	30	LiPF ₆ :1	84
実験例 3-1	—	—	式(1-1)+SPHMG	70	30		88
実験例 3-2	SiO ₂	—	式(1-1)	70	30		92
実験例 3-3	—	Co		70	30		91
実験例 3-4	SiO ₂	Co		70	30		94
実験例 1-13	—	—	—	70	30	LiPF ₆ :1	62
実験例 3-5	SiO ₂	—		70	30		90
実験例 3-6	—	Co		70	30		90
実験例 3-7	SiO ₂	Co		70	30		92

30

40

【0262】

表 3 に示したように、負極被膜 5 2 C 中にアルカリ土類金属塩を含有させたり、その負極被膜 5 2 C の形成前に酸化物含有膜および金属材料を形成した場合においても、表 1 と同様の結果が得られた。すなわち、式 (1 - 1) に示した化合物を含む負極被膜 5 2 C を形成した実験例 3 - 1 ~ 3 - 4 では、それを形成しなかった実験例 3 - 5 ~ 3 - 7 よりも放電容量維持率が高くなった。

【0263】

この場合には、負極被膜 5 2 中に SPHMG を加えた実験例 3 - 1 において、それを加えなかった実験例 1 - 3 よりも放電容量維持率が高くなった。また、酸化物含有膜および

50

金属材料を形成した実験例 3 - 2 ~ 3 - 4 において、それらを形成しなかった実験例 1 - 3 よりも放電容量維持率が高くなった。特に、酸化物含有膜および金属材料の双方を形成した場合において、それらのうちのいずれか一方だけを形成した場合よりも放電容量維持率がより高くなった。

【0264】

これらのことから、負極活物質としてケイ素を用いると共に気相法（電子ビーム蒸着法）を用いて負極活物質層 5 2 B を形成した本発明の二次電池では、負極被膜 5 2 C 中にアルカリ金属塩を含有させたり、または酸化物含有膜あるいは金属材料を形成した場合においても、サイクル特性が向上すると共に、それらの場合には、特性がより向上することが確認された。

10

【0265】

（実験例 4 - 1）

負極被膜 5 2 C を形成する代わりに、正極活物質層 5 1 B 上に正極被膜 5 1 C を形成したことを除き、実験例 1 - 1 と同様の手順を経た。正極被膜 5 1 C を形成する場合には、負極被膜 5 2 C を形成する場合に用いた水溶液を準備し、正極活物質層 5 1 B が形成された正負極集電体 5 1 A を水溶液中に数秒間浸漬させてから引き上げたのち、60 の減圧環境中において乾燥させた。

【0266】

（実験例 4 - 2）

負極被膜 5 2 C に加えて、正極活物質層 5 1 B 上に正極被膜 5 1 C を形成したことを除き、実験例 1 - 7 と同様の手順を経た。正極被膜 5 1 C の形成手順は、実験例 4 - 1 と同様である。

20

【0267】

（実験例 4 - 3）

負極被膜 5 2 C を形成する代わりに、式（1 - 1）に示した化合物を電解液中に分散させたことを除き、実験例 1 - 1 と同様の手順を経た。電解液を調製する場合には、式（1 - 1）に示した化合物を溶媒に飽和するまで溶解させた。

【0268】

（実験例 4 - 4）

式（1 - 1）に示した化合物に代えて、エダラボンを電解液中に分散させたことを除き、実験例 4 - 3 と同様の手順を経た。なお、エダラボンとは、式（1 - 1）に示した化合物のうち、スルホン酸リチウム塩基を水素基に置き換えた化合物である。

30

【0269】

これらの実験例 4 - 1 ~ 4 - 4 の二次電池について、サイクル特性を調べたところ、表 4 に示した結果が得られた。

【0270】

【表 4】

電池構造:コイン型

正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:Si(電子ビーム蒸着法)

	負極	正極	電解液						放電 容量 維持率 (%)	
	負極 被膜	正極 被膜	溶媒 (重量比)					電解質塩 (mol/kg)		その他
			EC	PC	DEC	FEC	DFEC			
実験例 1-1	式(1-1)	—	30	—	70	—	—	LiPF ₆ :1	—	59
実験例 1-3			—	—	70	30	—		—	84
実験例 1-7			5	20	50	15	10		—	90
実験例 4-1	—	式(1-1)	30	—	70	—	—		—	26
実験例 4-2	式(1-1)		5	20	50	15	10		—	91
実験例 4-3	—		—	30	—	70	—		—	式(1-1)
実験例 1-12	—	—	30	—	70	—	—	LiPF ₆ :1	—	25
実験例 1-13			—	—	70	30	—		—	62
実験例 4-4			30	—	70	—	—		エタラボン	10

【0271】

表 4 に示したように、式 (1 - 1) に示した化合物を含む正極被膜 5 1 C を形成した実験例 4 - 1 , 4 - 2 では、それを形成しなかった実験例 1 - 1 2 , 1 - 1 3 よりも放電容量維持率が高くなった。

【0272】

また、式 (1 - 1) に示した化合物を電解液中に分散させた実験例 4 - 3 では、それを分散させなかった実験例 1 - 1 2 , 1 - 1 3 よりも放電容量維持率が高くなった。特に、エダラボンを電解液中に分散させた実験例 4 - 4 では、それを分散させなかった実験例 1 - 1 2 よりも放電容量維持率が低くなったが、式 (1 - 1) に示した化合物を電解液中に分散させた実験例 4 - 4 では、それを分散させなかった実験例 1 - 1 2 よりも放電容量維持率が高くなった。この結果は、以下のことを表している。すなわち、電解液に加える添加剤として、スルホン酸金属塩基が導入されていないエダラボンを用いた場合には、放電容量維持率を向上させることができず、むしろ放電容量維持率を低下させてしまう。これに対して、エダラボンにスルホン酸金属塩基が導入された化合物 (式 (1 - 1) に示した化合物) を用いた場合には、放電容量維持率を大幅に向上させることができる。

【0273】

これらのことから、負極活物質としてケイ素を用いると共に気相法 (電子ビーム蒸着法) を用いて負極活物質層 5 2 B を形成した本発明の二次電池では、式 (1) に示したラジカル捕捉化合物を含む正極被膜 5 1 C を正極活物質層 5 1 B 上に設けたり、あるいは式 (1) に示したラジカル捕捉化合物尾を電解液中に含有させることにより、サイクル特性が向上することが確認された。

【0274】

(実験例 5 - 1 ~ 5 - 1 4)

気相法 (電子ビーム蒸着法) に代えて、焼結法を用いて負極活物質層 5 2 B を 1 0 μ m の厚さとなるように形成したことを除き、実験例 1 - 1 ~ 1 - 1 4 と同様の手順を経た。負極活物質層 5 2 B を形成する際には、最初に、負極活物質としてケイ素 (メジアン径 = 1 μ m) 9 5 質量部と、負極結着剤としてポリイミド 5 質量部とを混合して負極合剤とし

たのち、その負極合剤をN-メチル-2-ピロリドン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、パーコータを用いて電解銅箔（厚さ＝18 μ m）からなる負極集電体52Aの一面に均一に塗布して乾燥させたのち、ロールプレス機を用いて圧縮成型した。最後に、真空雰囲気中において400 $\times$ 12時間の条件で加熱した。

【0275】

これらの実験例5-1～5-14の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表5に示した結果が得られた。

【0276】

【表5】

電池構造:コイン型

10

正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:Si(焼結法)

	負極	電解液							放電容量維持率 (%)	
	負極被膜	溶媒 (重量比)								電解質塩 (mol/kg)
		EC	PC	DEC	FEC	DFEC	DFDMC	VC		
実験例 5-1	式(1-1)	30	—	70	—	—	—	—	LiPF ₆ :1	49
実験例 5-2		10	20	70	—	—	—	—		50
実験例 5-3		—	—	70	30	—	—	—		84
実験例 5-4		10	10	70	10	—	—	—		83
実験例 5-5		10	—	70	—	20	—	—		87
実験例 5-6		10	10	70	—	10	—	—		86
実施例 5-7		5	20	50	15	10	—	—		88
実験例 5-8		—	—	65	30	—	5	—		86
実験例 5-9		10	19	70	—	—	—	1		51
実験例 5-10		10	10	70	—	—	—	10		53
実験例 5-11	式(1-2)	5	20	50	15	10	—	—	87	
実験例 5-12	—	30	—	70	—	—	—	—	LiPF ₆ :1	21
実験例 5-13		—	—	70	30	—	—	—		80
実験例 5-14		10	—	70	—	20	—	—		81

20

30

【0277】

表5に示したように、負極活物質としてケイ素を用いると共に焼結法を用いて負極活物質層52Bを形成した場合においても、表1と同様の結果が得られた。すなわち、式(1-1)あるいは式(1-2)に示した化合物を含む負極被膜52Cを形成した実験例5-1～5-11では、それらを形成しなかった実験例5-12～5-14よりも放電容量維持率が高くなった。また、溶媒としてPC等を加えた実験例5-2～5-10では、それらを加えなかった実験例5-1よりも放電容量維持率がより高くなった。

40

【0278】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質としてケイ素を用いると共に焼結法を用いて負極活物質層52Bを形成した場合に、式(1)に示したラジカル捕捉化合物を含む負極被膜52Cを負極活物質層52B上に設けることにより、サイクル特性が向上することが確認された。

【0279】

(実験例6-1～6-8)

50

実験例 5 - 1 ~ 5 - 14 と同様に焼結法を用いて負極活物質層 5 2 B を形成したことを除き、実験例 2 - 1 ~ 2 - 8 と同様の手順を経た。

【0280】

これらの実験例 6 - 1 ~ 6 - 8 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 6 に示した結果が得られた。

【0281】

【表 6】

電池構造:コイン型

正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:Si(焼結法)

	負極	電解液						放電 容量 維持率 (%)
	負極 被膜	溶媒 (重量比)			その他 (重量%)	電解質塩 (mol/kg)		
		EC	DEC	FEC				
実験例 5-1	式(1-1)	30	70	—	—	LiPF ₆ :1		49
実験例 5-3		—	70	30	—			84
実験例 6-1		—	70	30	PRS:1			85
実験例 6-2		—	70	30	SCAH:1			86
実験例 6-3		—	70	30	SBAH:1			86
実験例 6-4		—	70	30	—	LiPF ₆ :0.9	LiBF ₄ :0.1	85
実施例 6-5		30	70	—	—	LiPF ₆ :0.9	式(7-6):0.1	59
実験例 6-6		30	70	—	—	LiPF ₆ :0.9	式(8-2):0.1	60
実験例 6-7		—	70	30	—	LiPF ₆ :0.9	式(11-2):0.1	86
実験例 5-12	—	30	70	—	—	LiPF ₆ :1		21
実験例 5-13		—	70	30	—			80
実験例 6-8		30	70	—	PRS:1			21

【0282】

表 6 に示したように、焼結法を用いて負極活物質層 5 2 B を形成した場合においても、表 2 と同様の結果が得られた。すなわち、式 (1 - 1) に示した化合物を含む負極被膜 5 2 C を形成した実験例 6 - 1 ~ 6 - 7 では、それを形成しなかった実験例 6 - 8 よりも放電容量維持率が高くなった。また、溶媒として PC 等を加え、あるいは電解質塩として LiBF₄ 等を加えた実験例 6 - 1 ~ 6 - 7 では、それらを加えなかった実験例 5 - 1 , 5 - 3 よりも放電容量維持率が高くなった。

【0283】

これらのことから、負極活物質としてケイ素を用いると共に焼結法を用いて負極活物質層 5 2 B を形成した本発明の二次電池では、電解液の溶媒としてスルトンあるいは酸無水物を用い、または電解質塩として LiBF₄、式 (7)、式 (8) あるいは式 (11) に示した化合物を用いることにより、サイクル特性がより向上することが確認された。

【0284】

(実験例 7)

実験例 5 - 1 ~ 5 - 14 と同様に焼結法を用いて負極活物質層 5 2 B を形成したことを除き、実験例 3 - 1 と同様の手順を経た。

【0285】

この実験例 7 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 7 に示した結果が得

られた。

【 0 2 8 6 】

【 表 7 】

電池構造:コイン型

正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:Si(焼結法)

	負極	電解液		放電 容量 維持率 (%)	
	負極 被膜	溶媒 (重量比)			電解質塩 (mol/kg)
		DEC	FEC		
実験例 5-3	式(1-1)	70	30	LiPF ₆ :1	84
実験例 7	式(1-1) +SPHMg	70	30		88

10

【 0 2 8 7 】

表 7 に示したように、焼結法を用いて負極活物質層 5 2 B を形成した場合においても、表 3 と同様の結果が得られた。すなわち、式 (1 - 1) に示した化合物を含む負極被膜 5 2 C を形成した場合には、負極被膜 5 2 C 中にアルカリ土類金属塩を含有させた実験例 7 において、それを含有させなかった実験例 5 - 3 よりも放電容量維持率が高くなった。

20

【 0 2 8 8 】

このことから、負極活物質としてケイ素を用いると共に焼結法を用いて負極活物質層 5 2 B を形成した本発明の二次電池では、負極被膜 5 2 C 中にアルカリ金属塩を含有させた場合においても、サイクル特性が向上すると共に、その場合には、特性がより向上することが確認された。

【 0 2 8 9 】

(実験例 8 - 1)

負極活物質としてケイ素に代えて S n C o C 含有材料を用い、気相法に代えて塗布法を用いて負極活物質層 5 2 B を形成し、溶媒の組成を表 8 に示したように変更したことを除き、実験例 1 - 1 ~ 1 - 1 0 と同様の手順を経た。

30

【 0 2 9 0 】

負極活物質を準備する場合には、最初に、スズ粉末とコバルト粉末とを合金化してスズコバルト合金粉末としたのち、炭素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 2 0 g と、直径 9 m m の鋼玉約 4 0 0 g とをセットした。続いて、反応容器中をアルゴン (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 5 0 時間になるまで繰り返した。最後に、反応容器を室温まで冷却したのち、合成された負極活物質粉末を取り出し、280メッシュのふるいを通して粗粉を取り除いた。得られた S n C o C 含有材料の組成を分析したところ、スズの含有量は 4 8 質量 %、コバルトの含有量は 2 3 質量 %、炭素の含有量は 2 0 質量 %、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合 (C o / (S n + C o)) は 3 2 質量 % であった。S n C o C 含有材料の組成を分析する場合には、炭素の含有量については炭素・硫黄分析装置を用い、スズおよびコバルトの含有量については I C P (Inductively Coupled Plasma : 誘導結合プラズマ) 発光分析を用いた。また、得られた S n C o C 含有材料を X 線回折分析したところ、回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の間に、回折角 2θ が 1.0° 以上の広い半値幅を有する回折ピークが観察された。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 1 8 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に S n C o C 含有材料中における C 1 s のピーク P 3 とが得られた。このピーク P 3 は、284.5 e V よりも低い領域に得られた。すなわち、

40

50

SnCoC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。

【0291】

負極活物質層52Bを形成する場合には、最初に、負極活物質としてSnCoC含有材料粉末80質量部と、負極導電剤としてグラファイト11質量部およびアセチレンブラック1質量部と、負極結着剤としてポリフッ化ビニリデン8質量部とを混合して負極合剤としたのち、N-メチル-2-ピロリドン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、電解銅箔からなる負極集電体52A(厚さ=10 μ m)の一面に負極合剤スラリーを均一に塗布したのち、乾燥させた。最後に、ロールプレス機を用いて圧縮成型した。

【0292】

溶媒としては、EC、PCおよびFECと共に、炭酸ジメチル(DMC)を用いた。

【0293】

(実験例8-2)

負極被膜52Cを形成しなかったことを除き、実験例8-1と同様の手順を経た。

【0294】

これらの実験例8-1, 8-2の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表8に示した結果が得られた。

【0295】

【表8】

電池構造:コイン型

正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:SnCoC含有材料(塗布法)

	負極	電解液					放電 容量 維持率 (%)
	負極 被膜	溶媒 (重量比)				電解質塩 (mol/kg)	
		EC	PC	DMC	FEC		
実験例 8-1	式(1-1)	20	10	69	1	LiPF ₆ :1	90
実験例 8-2	—	20	10	69	1	LiPF ₆ :1	89

【0296】

表8に示したように、負極活物質としてSnCoC含有材料を用いると共に塗布法を用いて負極活物質層52Bを形成した場合においても、表1と同様の結果が得られた。すなわち、式(1-1)に示した化合物を含む負極被膜52Cを形成した実験例8-1では、それを形成しなかった実験例8-2よりも放電容量維持率が高くなった。

【0297】

このことから、本発明の二次電池では、負極活物質としてSnCoC含有材料を用いると共に塗布法を用いて負極活物質層52Bを形成した場合に、式(1)に示したラジカル捕捉化合物を含む負極被膜52Cを負極活物質層52B上に設けることにより、サイクル特性が向上することが確認された。

【0298】

(実験例9-1)

負極活物質としてケイ素に代えて人造黒鉛を用いると共に、塗布法を用いて負極活物質層52Bを70 μ mの厚さとなるように形成したことを除き、実験例8-1と同様の手順を経た。負極52を作製する場合には、最初に、負極活物質として人造黒鉛粉末97質量部と、負極結着剤としてポリフッ化ビニリデン3質量部とを混合して負極合剤としたのち、N-メチル-2-ピロリドン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、パーコータを用いて電解銅箔からなる負極集電体52A(厚さ=15 μ m)の一面に

均一に塗布したのち、乾燥させることにより、負極活物質層 5 2 B を形成した。続いて、ロールプレス機を用いて、負極活物質層 5 2 B を圧縮成型した。続いて、式 (1 - 1) に示した化合物を含有量が 3 重量%となるように水に分散させることにより、その化合物を含む水溶液を調製したのち、界面活性剤としてパーフルオロブタンスルホン酸リチウムを含有量が 0 . 5 重量%となるように添加した。最後に、負極活物質層 5 2 B が形成された負極集電体 5 2 A を水溶液中に数秒間浸漬してから引き上げたのち、6 0 の減圧環境中において乾燥させることにより、式 (1 - 1) に示した化合物を含む負極被膜 5 2 C を負極活物質層 5 2 B 上に形成した。

【 0 2 9 9 】

(実験例 9 - 2)

負極被膜 5 2 C を形成しなかったことを除き、実験例 9 - 1 と同様の手順を経た。

【 0 3 0 0 】

これらの実験例 9 - 1 , 9 - 2 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 9 に示した結果が得られた。

【 0 3 0 1 】

【表 9】

電池構造:コイン型

正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:人造黒鉛

	負極	電解液					放電 容量 維持率 (%)
	負極 被膜	溶媒 (重量比)				電解質塩 (mol/kg)	
		EC	PC	DMC	FEC		
実験例 9-1	式(1-1)	20	10	69	1	LiPF ₆ :1	93
実験例 9-2	—	20	10	69	1	LiPF ₆ :1	92

【 0 3 0 2 】

表 9 に示したように、負極活物質として人造黒鉛を用いると共に塗布法を用いて負極活物質層 5 2 B を形成した場合においても、表 1 と同様の結果が得られた。すなわち、式 (1 - 1) に示した化合物を含む負極被膜 5 2 C を形成した実験例 9 - 1 では、それを形成しなかった実験例 9 - 2 よりも放電容量維持率が高くなった。

【 0 3 0 3 】

このことから、本発明の二次電池では、負極活物質として人造黒鉛を用いると共に塗布法を用いて負極活物質層 5 2 B を形成した場合に、式 (1) に示したラジカル捕捉化合物を含む負極被膜 5 2 C を負極活物質層 5 2 B 上に設けることにより、サイクル特性が向上することが確認された。

【 0 3 0 4 】

(実験例 1 0 - 1)

正極活物質として LiCoO₂ に代えて LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O₂ を用いると共に、負極活物質層 5 2 B 上に負極被膜 5 2 C を形成する代わりに正極活物質層 5 1 B 上に正極被膜 5 1 C を形成したことを除き、実験例 1 - 3 と同様の手順を経た。正極被膜 5 1 C の形成手順は、実験例 4 - 1 と同様である。

【 0 3 0 5 】

(実験例 1 0 - 2)

正極活物質層 5 1 B 上に正極被膜 5 1 C を形成する代わりに、粒子状の正極活物質 (正極活物質粒子 2 1 1) の表面に粒子被覆膜 2 1 2 を形成したことを除き、実験例 1 0 - 1 と同様の手順を経た。正極 5 1 を作製する場合には、最初に、正極活物質として LiCo

10

20

30

40

50

$0.98\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 100質量部と、式(1-1)に示した化合物1質量部とを100 cm^3 の純水中に投入し、1時間攪拌しながら混合した。続いて、エバポレータを用いて混合物から水分を除去したのち、オープン中において120～12時間乾燥させた。これにより、式(1-1)に示した化合物を含む粒子被覆膜212が正極活物質粒子211の表面を被覆するように形成された。続いて、粒子被覆膜212が形成された正極活物質粒子211($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$)91質量部と、正極導電剤としてグラファイト6質量部と、正極結着剤としてポリフッ化ビニリデン3質量部とを混合して正極合剤としたのち、N-メチル-2-ピロリドン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、パーコータを用いて帯状のアルミニウム箔からなる正極集電体51A(厚さ=12 μm)の一面に正極合剤スラリーを均一に塗布したのち、乾燥させることにより、正極活物質層51B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51Bを圧縮成型した。

【0306】

(実験例10-3)

正極被膜51Cあるいは粒子被覆膜212を形成しなかったことを除き、実験例10-1, 10-2と同様の手順を経た。

【0307】

これらの実験例10-1～10-3の二次電池について、サイクル特性および抵抗特性を調べたところ、表10に示した結果が得られた。

【0308】

反応抵抗特性を調べる際には、最初に、サイクル特性を調べた場合と同様の条件で100サイクル充放電させたのち、23℃の雰囲気中において交流インピーダンス法を用いて10⁻²Hz～10⁶Hzの周波数帯における二次電池の複素インピーダンスを測定した。続いて、横軸をインピーダンスの実数部(Z')、縦軸をインピーダンスの虚数部(Z'')として、複素インピーダンスをコール・コール・プロットした。最後に、抵抗成分(負極52)の円弧を半円として近似して、その極大値である反応抵抗を求めた。

【0309】

【表10】

電池構造:コイン型

正極活物質: $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$, 負極活物質:Si(電子ビーム蒸着法)

	正極		電解液			放電 容量 維持率 (%)	反応 抵抗 (Ω)
	正極 被膜	粒子 被覆膜	溶媒 (重量比)		電解質塩 (mol/kg)		
			DEC	FEC			
実験例 10-1	式(1-1)	—	70	30	LiPF ₆ :1	66	14
実験例 10-2	—	式(1-1)	70	30		65	14
実験例 10-3	—	—	70	30	LiPF ₆ :1	62	23

【0310】

表10に示したように、正極活物質として $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ を用いると共に式(1-1)に示した化合物を含む正極被膜51Cあるいは粒子被覆膜212を形成した場合においても、表4と同様の結果が得られた。すなわち、式(1-1)に示した化合物を含む正極被膜51Cあるいは粒子被覆膜212を形成した実験例10-1, 10-2では、それらを形成しなかった実験例10-3よりも放電容量維持率が高くなった。

【0311】

この場合には、正極被膜51Cを形成した実験例10-1において、粒子被覆膜212

を形成した実験例 10 - 2 よりも放電容量維持率が高くなった。この結果は、放電容量維持率を高くするためには、粒子被覆膜 212 よりも正極 51C が有利であることを表している。

【0312】

また、正極被膜 51C あるいは粒子被覆膜 212 を形成した実験例 10 - 1, 10 - 2 では、それらを形成しなかった実験例 10 - 3 よりも反応抵抗が低くなった。この結果は、負極 52 における抵抗成分の増加が抑制されたことを表している。すなわち、正極被膜 51C あるいは粒子被膜 212 を設けることにより、負極 52 に対する分解物の付着が抑制される。

【0313】

これらのことから、本発明の二次電池では、式(1)に示したラジカル捕捉化合物を含む正極被膜 51C あるいは粒子被覆膜 212 を設けることにより、サイクル特性が向上すると共に、反応抵抗特性も向上することが確認された。

【0314】

(実験例 11 - 1)

コイン型に代えて、図 7 および図 8 に示したラミネートフィルム型の二次電池を作製すると共に、溶媒の組成を表 11 に示したように変更したことを除き、実験例 10 - 2 と同様の手順を経た。

【0315】

ラミネートフィルム型の二次電池を作製する場合には、最初に、正極 51 および負極 52 と同様の作製手順により、正極集電体 33A の両面に正極活物質層 33B (粒子被覆膜 212 を含む) を形成して正極 33 を作製すると共に、負極集電体 34A の両面に負極活物質層 34B を形成して負極 34 を作製した。続いて、正極集電体 33A の一端にアルミニウム製の正極リード 31 を溶接すると共に、負極集電体 34A の一端にニッケル製の負極リード 32 を溶接した。続いて、正極 33 と、セパレータ 35 と、負極 34 と、セパレータ 35 とをこの順に積層してから長手方向に巻回させたのち、粘着テープからなる保護テープ 37 で巻き終わり部分を固定することにより、巻回電極体 30 の前駆体である巻回体を形成した。この場合には、セパレータ 35 として、多孔性ポリプロピレンを主成分とするフィルムにより多孔性ポリエチレンを主成分とするフィルムが挟まれた 3 層構造品 (厚さ = 12 μm) を用いた。続いて、外装部材 40 の間に巻回体を挟み込んだのち、一辺を除く外縁部同士を熱融着して、袋状の外装部材 40 の内部に巻回体を収納した。この場合には、外装部材 40 として、外側から、ナイロンフィルム (厚さ = 30 μm) と、アルミニウム箔 (厚さ = 40 μm) と、無延伸ポリプロピレンフィルム (厚さ = 30 μm) とが積層された 3 層構造のラミネートフィルム (総厚 = 100 μm) を用いた。続いて、外装部材 40 の開口部から電解液を注入してセパレータ 35 に含浸させることにより、巻回電極体 30 を作製した。この場合には、電解液の溶媒として EC および DEC を用いた。最後に、真空雰囲気中において外装部材 40 の開口部を熱融着して封止することにより、ラミネートフィルム型の二次電池が完成した。この二次電池を製造する場合には、負極 34 の充放電容量が正極 33 の充放電容量よりも大きくなるように正極活物質層 33B の厚さを調整することにより、満充電時において負極 34 にリチウム金属が析出しないようにした。

【0316】

(実験例 11 - 2)

粒子被覆膜 212 を形成しなかったことを除き、実験例 11 - 1 と同様の手順を経た。

【0317】

これらの実験例 11 - 1 ~ 11 - 2 の二次電池について、サイクル特性および膨れ特性を調べたところ、表 11 に示した結果が得られた。

【0318】

膨れ特性を調べる際には、電池状態を安定化させるために、23 の雰囲気中において 1 サイクル充放電させることにより、二次電池の保存前の厚さを測定した。続いて、同雰

10

20

30

40

50

囲気中において再び充電させた状態の二次電池を 80 の恒温槽中に 8 時間投入したのち、その二次電池の保存後の厚さを測定した。最後に、膨れ率 (%) = [(保存後の厚さ - 保存前の厚さ) / 保存前の厚さ] × 100 を算出した。この際、充電条件としては、800 mA の定電流密度で電池電圧が 4.2 V に達するまで 2.5 時間に渡って充電し、放電条件としては、400 mA の放電電流で電池電圧が 3.0 V cm^2 に達するまで放電した。

【0319】

【表 11】

電池構造:ラミネートフィルム型

正極活物質: $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$, 負極活物質: Si(電子ビーム蒸着法)

	正極	電解液			放電 容量 維持率 (%)	膨れ (mm)
	粒子 被覆膜	溶媒 (重量比)		電解質塩 (mol/kg)		
		EC	DEC			
実験例 11-1	式(1-1)	50	50	LiPF ₆ :1	88	0.2
実験例 11-2	—	50	50	LiPF ₆ :1	85	0.4

10

20

【0320】

表 11 に示したように、電池構造がラミネートフィルム型である場合においても、表 10 と同様の結果が得られた。すなわち、式 (1-1) に示した化合物を含む粒子被覆膜 212 を形成した実験例 11-1 では、それを形成しなかった実験例 11-2 よりも放電容量維持率が高くなった。

【0321】

この場合には、粒子被覆膜 212 を形成した実験例 11-1 において、それを形成しなかった実験例 11-2 よりも膨れが小さくなった。この結果は、粒子被覆膜 212 により電解液の分解反応が抑制されたため、分解ガスの発生量が低く抑えられたことを表している。

30

【0322】

これらのことから、本発明の二次電池では、電池構造をラミネートフィルム型に変更した場合においても、サイクル特性が向上する共に、その場合には、膨れ特性も向上することも確認された。

【0323】

なお、上記した表 1 ~ 表 11 では、式 (1) に示したラジカル捕捉化合物として、式 (1-1) 等 に示した化合物を用いた場合の結果だけを示しており、それ例外の他の化合物 (例えば、式 (1-3) に示した化合物など) を用いた場合の結果を示していない。しかしながら、式 (1-3) に示した化合物は、式 (1-1) 等 に示した化合物と同様の機能を果たすことから、他の化合物を用いたり、一連の化合物を複数種類混合した場合においても、同様の結果が得られる。

40

【0324】

式 (1) に示したラジカル捕捉化合物について上記したことは、式 (2) に示したハロゲン を構成元素として有する鎖状炭酸エステル、式 (3) に示したハロゲン を構成元素として有する環状炭酸エステル、式 (4) ~ 式 (6) に示した不飽和炭素結合を有する環状炭酸エステル、あるいは式 (7) ~ 式 (12) に示した化合物についても、同様である。すなわち、上記した式 (2) に示したハロゲン を構成元素として有する鎖状炭酸エステル等に該当する化合物を溶媒あるいは電解質塩として用いれば、その化合物が表 1 ~ 表 11

50

において実際に用いられていない化合物であったとしても、表 1 ~ 表 11 において実際に用いられている化合物を用いた場合と同様の結果が得られる。

【0325】

上記した表 1 ~ 表 11 の結果から、本発明の二次電池では、正極、負極および電解質のうちの少なくとも 1 つが式 (1) に示したラジカル捕捉化合物を含むことにより、電解質の組成や、負極活物質および正極活物質の種類や、正極活物質層および負極活物質層の形成方法などに依存せずに、サイクル特性を向上させることができる。この場合には、特に、負極がラジカル補足化合物を含むようにすれば、特性をより向上させることができる。

【0326】

しかも、負極活物質として、人造黒鉛などの炭素材料を用いた場合よりも、ケイ素あるいはスズコバルト合金などの高容量材料を用いた場合において、放電容量維持率の増加率が大きくなったことから、後者の場合において、より高い効果を得ることができる。この結果は、負極活物質として高容量材料を用いると、炭素材料を用いる場合よりも電解質が分解しやすくなるため、電解質の分解抑制効果が際立って発揮されたものと考えられる。

【0327】

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、本発明は上記した実施の形態および実施例において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、本発明の負極、正極および電解質の使用用途は、必ずしも二次電池に限らず、二次電池以外の他の電気化学デバイスであっても良い。他の用途としては、例えば、キャパシタなどが挙げられる。

【0328】

また、上記した実施の形態および実施例では、二次電池の種類として、負極の容量がリチウムイオンの吸蔵および放出に基づいて表されるリチウムイオン二次電池について説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。本発明の二次電池は、リチウムイオン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イオンの吸蔵および放出に伴う容量とリチウムの析出および溶解に伴う容量とを含み、かつ、それらの容量の和により表される二次電池についても、同様に適用可能である。

【0329】

また、上記した実施の形態および実施例では、本発明の二次電池の電解質として、電解液や、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説明したが、他の種類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や、他の無機化合物と電解液とを混合したものや、これらの無機化合物とゲル状電解質とを混合したものや、電解質塩とイオン伝導性の高分子化合物とを混合した固体電解質などが挙げられる。

【0330】

また、上記した実施の形態および実施例では、電池構造が円筒型、ラミネートフィルム型あるいはコイン型である場合、ならび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、本発明の二次電池は、角型および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。

【0331】

また、上記した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（リチウムイオン）を用いる場合について説明したが、ナトリウムあるいはカリウムなどの他の 1 族元素や、マグネシウムあるいはカルシウムなどの 2 族元素や、アルミニウムなどの他の軽金属を用いてもよい。本発明の効果は、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た場合においても、同様の効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0332】

10

20

30

40

50

【図 1】本発明の一実施の形態に係る二次電池（第 1 の二次電池）の構成を表す断面図である。

【図 2】図 1 に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図 3】図 2 に示した負極の一部を拡大して表す断面図である。

【図 4】図 3 に示した負極に対する参考例の負極を表す断面図である。

【図 5】図 2 に示した負極の断面構造を表す S E M 写真およびその模式図である。

【図 6】図 2 に示した負極の他の断面構造を表す S E M 写真およびその模式図である。

【図 7】本発明の一実施の形態に係る二次電池（他の第 1 の二次電池）の変形例の構成を表す断面図である。

【図 8】図 7 に示した巻回電極体の V I I I - V I I I 線に沿った断面図である。

【図 9】図 8 に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図 10】本発明の一実施の形態に係る二次電池（さらに他の第 1 の二次電池）の他の変形例の構成を表す断面図である。

【図 11】本発明の一実施の形態に係る二次電池（第 2 の二次電池）の主要部の構成を表す断面図である。

【図 12】本発明の一実施の形態に係る二次電池（他の第 2 の二次電池）の変形例の構成を表す断面図である。

【図 13】本発明の一実施の形態に係る二次電池（さらに他の第 2 の二次電池）の他の変形例の構成を表す断面図である。

【図 14】本発明の一実施の形態に係る二次電池（第 2 の二次電池）の主要部の構成を表す断面図である。

【図 15】本発明の一実施の形態に係る二次電池（第 3 の二次電池）の変形例の構成を表す断面図である。

【図 16】本発明の一実施の形態に係る二次電池（他の第 3 の二次電池）の他の変形例の構成を表す断面図である。

【図 17】本発明の一実施の形態に係る二次電池（さらに他の第 3 の二次電池）の他の変形例の構成を表す断面図である。

【図 18】X 線光電子分光法による S n C o C 含有材料の分析結果を表す図である。

【符号の説明】

【0333】

11 ... 電池缶、12, 13 ... 絶縁板、14 ... 電池蓋、15 ... 安全弁機構、15A ... ディスク板、16 ... 熱感抵抗素子、17, 56 ... ガスケット、20, 30 ... 巻回電極体、21, 33, 51 ... 正極、21A, 33A, 51A ... 正極集電体、21B, 33B, 51B ... 正極活物質層、21C, 33C, 51C ... 正極被膜、22, 34, 52 ... 負極、22A, 34A, 52A ... 負極集電体、22B, 34B, 52B ... 負極活物質層、22C, 34C, 52C ... 負極被膜、23, 35, 53 ... セパレータ、24 ... センターピン、25, 31 ... 正極リード、26, 32 ... 負極リード、36 ... 電解質層、37 ... 保護テープ、40 ... 外装部材、41 ... 密着フィルム、54 ... 外装缶、55 ... 外装カップ、211 ... 正極活物質粒子、212 ... 粒子被覆膜、221 ... 負極活物質粒子、222 ... 酸化物含有膜、224 (224A, 224B) ... 隙間、225 ... 空隙、226 ... 金属材料。

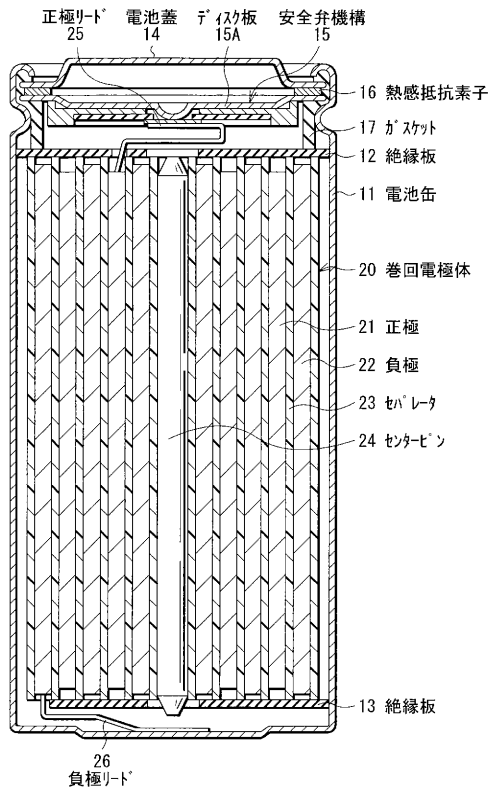
10

20

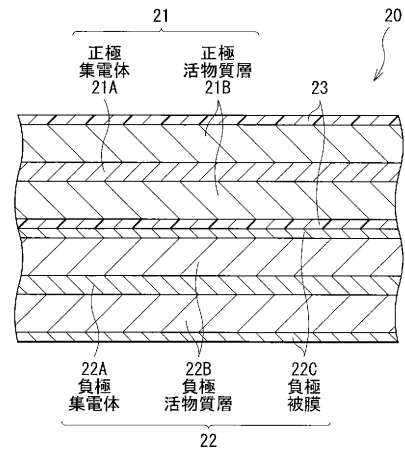
30

40

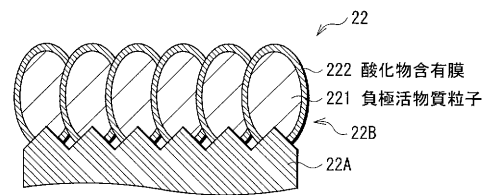
【図 1】



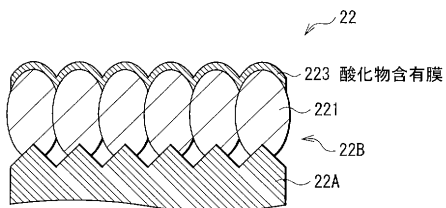
【図 2】



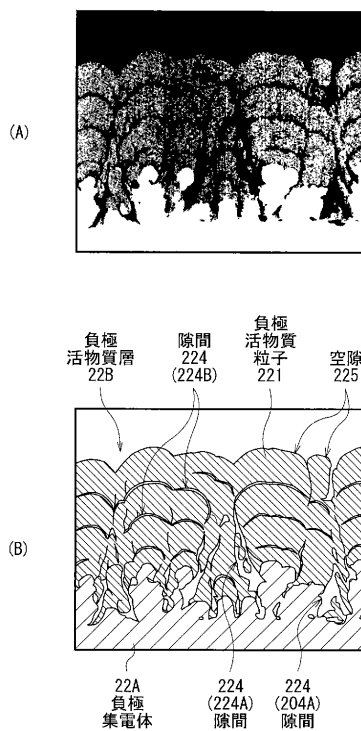
【図 3】



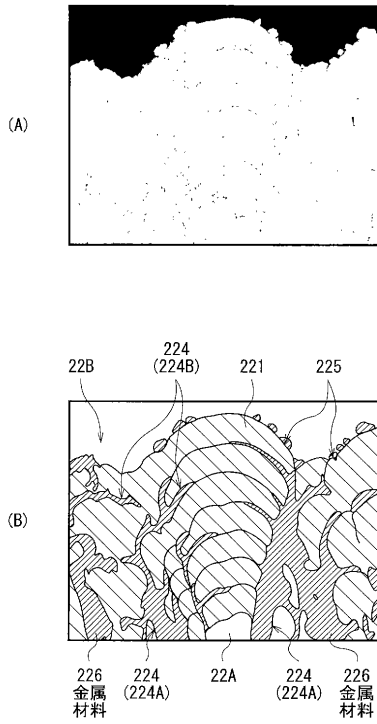
【図 4】



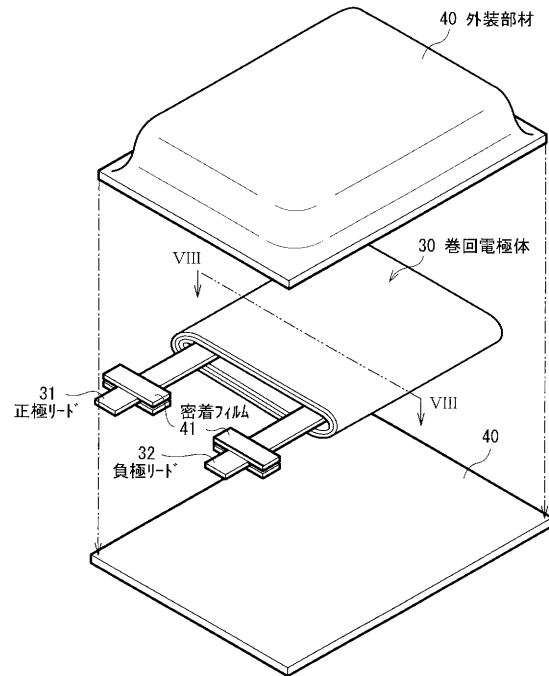
【図 5】



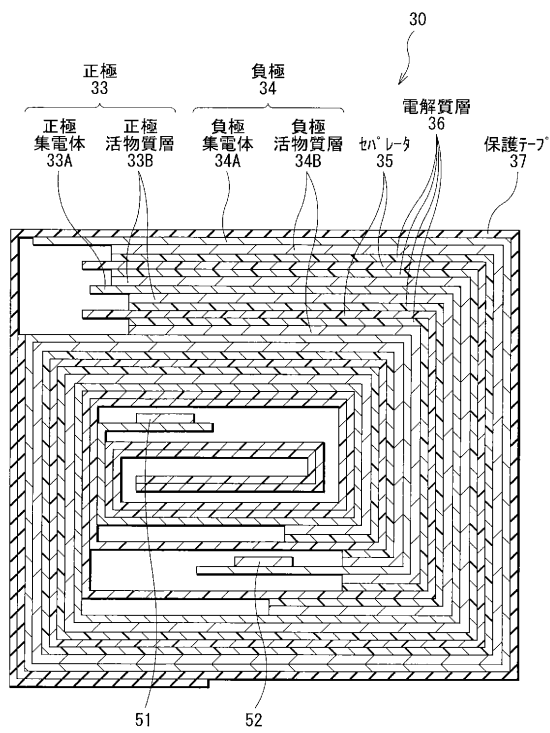
【図 6】



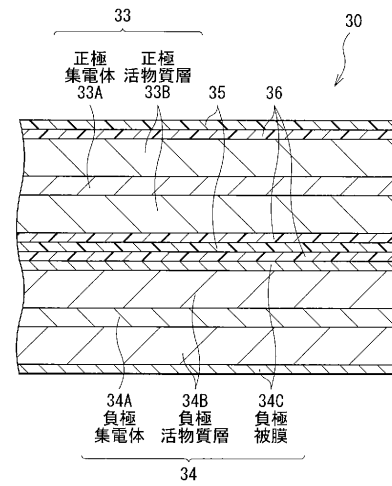
【図 7】



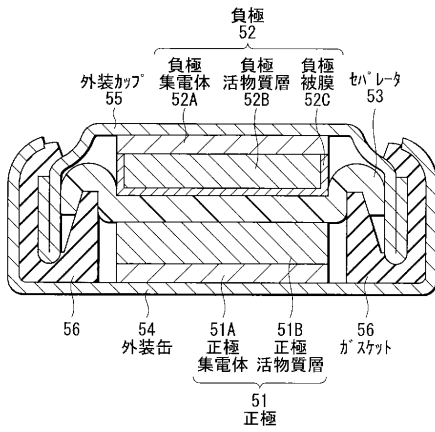
【図 8】



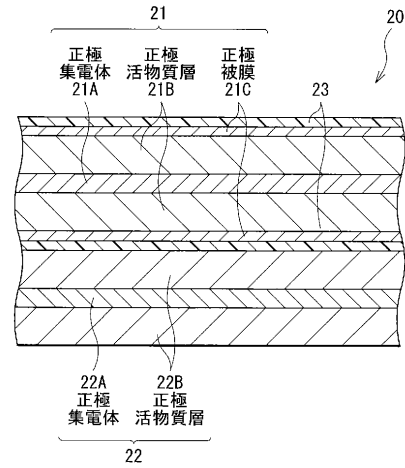
【図 9】



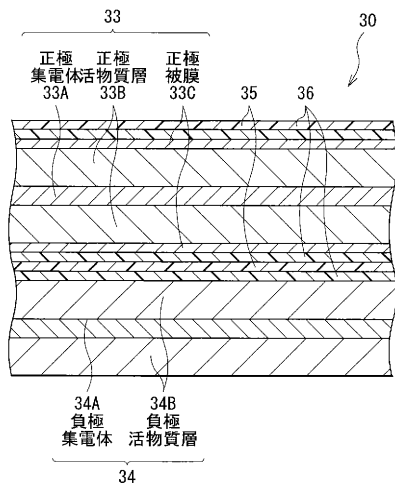
【図 10】



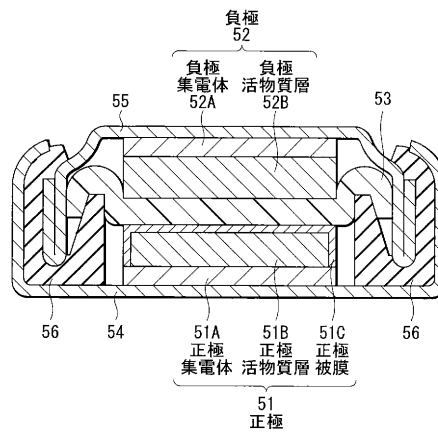
【図 11】



【図 12】

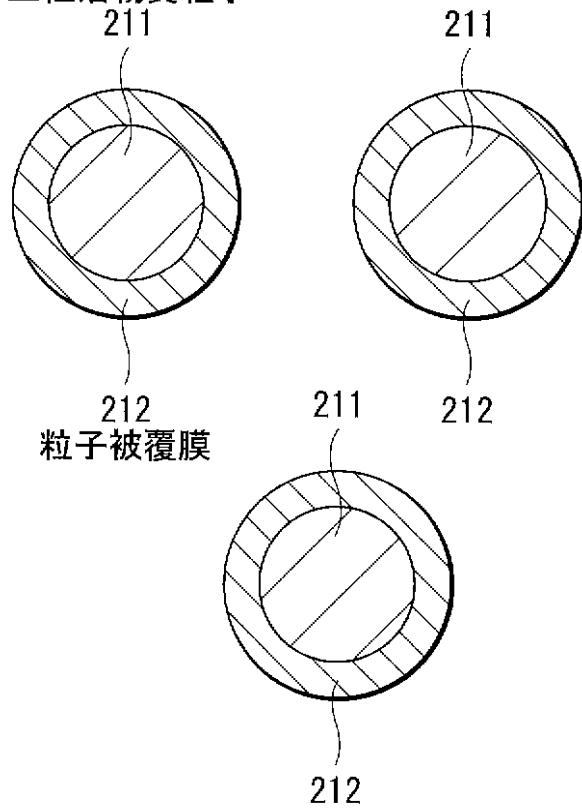


【図 13】

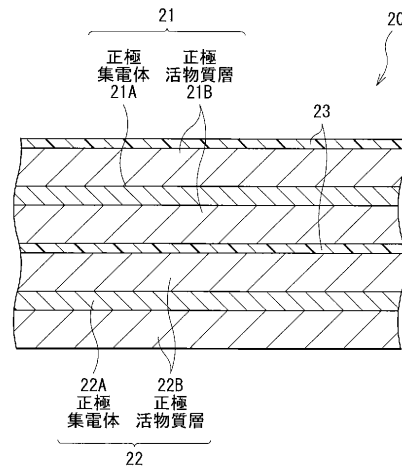


【図 1 4】

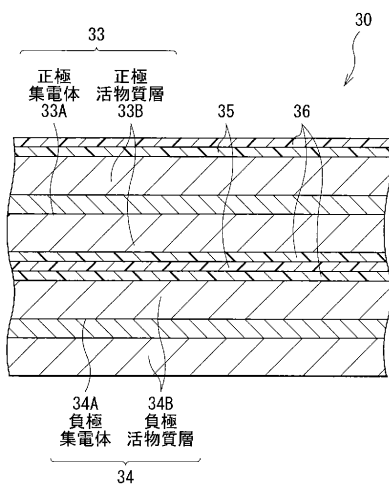
正極活物質粒子



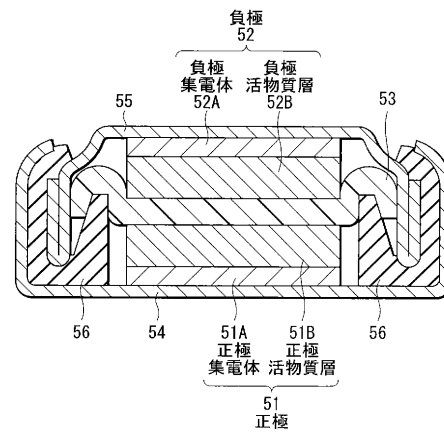
【図 1 5】



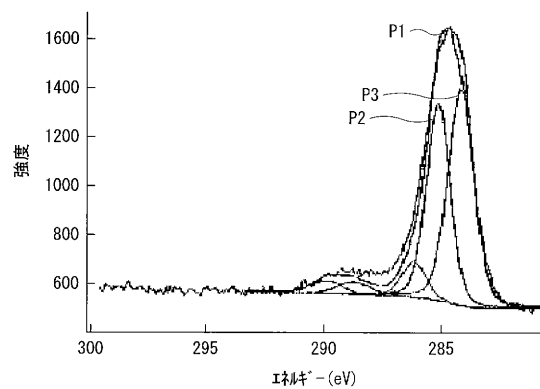
【図 1 6】



【図 1 7】



【図 1 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/36 (2006.01)		H 0 1 M 4/36	C	
H 0 1 M 10/0569 (2010.01)		H 0 1 M 10/00	1 1 4	
H 0 1 M 10/0568 (2010.01)		H 0 1 M 10/00	1 1 3	

(72)発明者 齊藤 俊介
東京都港区港南 1 丁目 7 番 1 号 ソニー株式会社内

(72)発明者 小谷 徹
東京都港区港南 1 丁目 7 番 1 号 ソニー株式会社内

(72)発明者 井原 将之
東京都港区港南 1 丁目 7 番 1 号 ソニー株式会社内

(72)発明者 窪田 忠彦
東京都港区港南 1 丁目 7 番 1 号 ソニー株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AK01 AK02 AK03 AK05 AK16 AL01 AL02 AL06 AL07
AL08 AL11 AL16 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ04
BJ14 HJ02
5H050 AA07 BA17 CA01 CA02 CA08 CA09 CA11 CA25 CA26 CB01
CB02 CB07 CB08 CB09 CB11 CB22 CB25 CB26 DA09 EA02
EA03 EA09 EA10 EA23 EA24 EA28 FA04 FA05 FA17 FA18
HA02