

(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2010-225522

(P2010-225522A)

(43) 公開日 平成22年10月7日(2010.10.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/0567 (2010.01)	H O 1 M 10/00 1 1 2	5 H O 2 9
H O 1 M 10/0568 (2010.01)	H O 1 M 10/00 1 1 3	5 H O 5 0
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/00 1 0 2	
H O 1 M 4/38 (2006.01)	H O 1 M 4/38 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 83 頁)

(21) 出願番号	特願2009-73661 (P2009-73661)	(71) 出願人	000002185
(22) 出願日	平成21年3月25日 (2009. 3. 25)		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	早川 裕子
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解質および二次電池

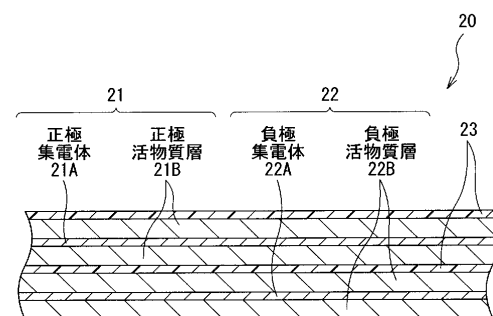
(57) 【要約】

【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。電解液は、溶媒および電解質塩を含み、溶媒はジスルホン酸無水物基(−S(=O)₂−O−S(=O)₂−)を有する環状の化合物とスクシノニトリルとを含んでいる。溶媒が、ジスルホン酸無水物基を有する環状の化合物およびスクシノニトリルの双方を含まない場合や、それらのいずれか一方を含む場合と比較して、電解液の化学的安定性が向上するため、充放電を繰り返しても電解液の分解が抑制される。

。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

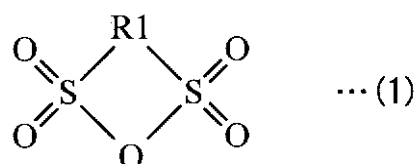
【請求項 1】

正極および負極と、溶媒および電解質塩を含む電解質とを備え、

前記溶媒は、式（１）および式（２）で表されるスルホン化合物のうちの少なくとも１種と、スクシノニトリル、１，６－ジシアノヘキサン、１，２，３－プロパントリカルボニトリル、７，７，８，８－テトラシアノキノジメタンおよび式（３）～式（５）で表される化合物のうちの少なくとも１種とを含む

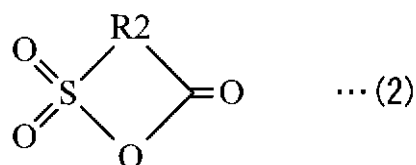
二次電池。

【化１】



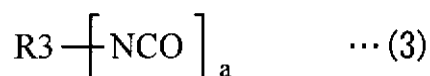
（Ｒ１は炭素数＝２～４のアルキレン基あるいはそれがハロゲン化された基、炭素数＝２～４のアルケニレン基あるいはそれがハロゲン化された基、アリーレン基あるいはそれがハロゲン化された基、またはそれらの誘導体である。）

【化２】



（Ｒ２は炭素数＝２～４のアルキレン基あるいはそれがハロゲン化された基、炭素数＝２～４のアルケニレン基あるいはそれがハロゲン化された基、アリーレン基あるいはそれがハロゲン化された基、またはそれらの誘導体である。）

【化３】



（Ｒ３は炭素（Ｃ）と、酸素（Ｏ）、窒素（Ｎ）、硫黄（Ｓ）、ケイ素（Ｓｉ）、リン（Ｐ）、ホウ素（Ｂ）およびハロゲンのうちの少なくとも１種の元素とを含む a 価の有機基であり、a は１以上３以下の整数である。）

【化４】



（Ｒ４は炭素数＝２～１０のアルキル基、炭素数＝２～１０のアルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、芳香族環基、複素環基あるいはそれらの誘導体である。）

【化５】



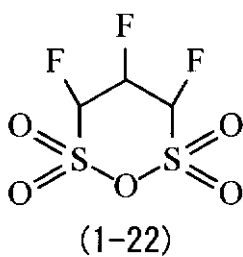
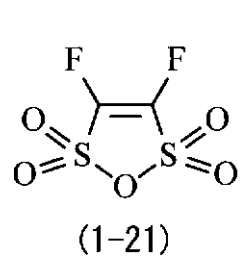
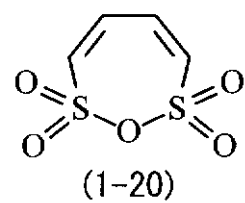
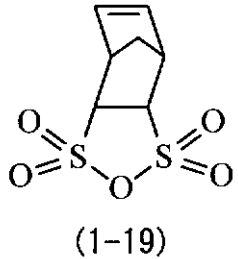
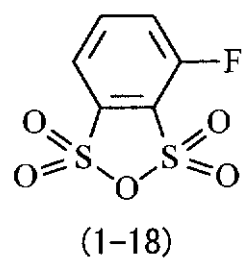
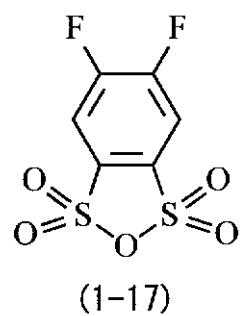
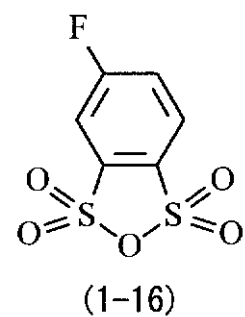
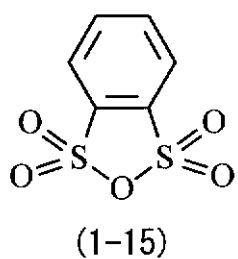
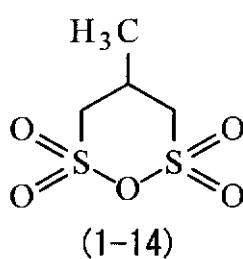
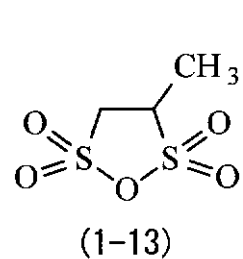
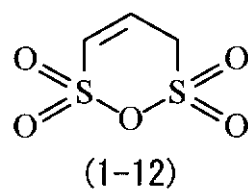
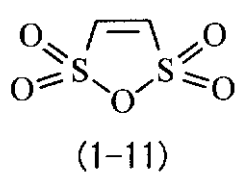
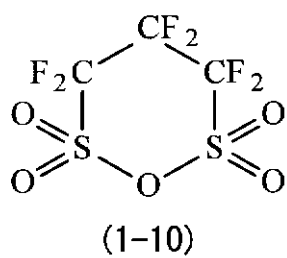
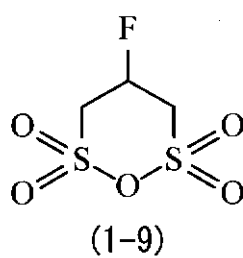
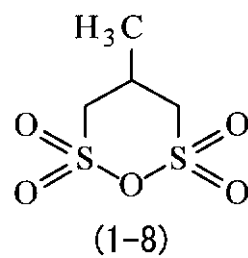
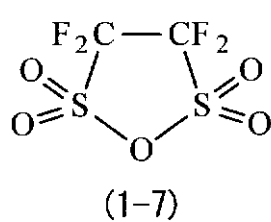
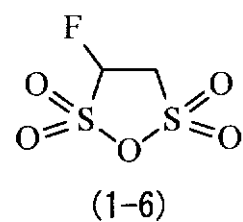
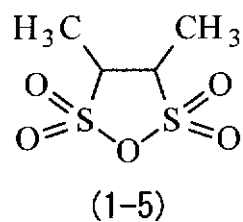
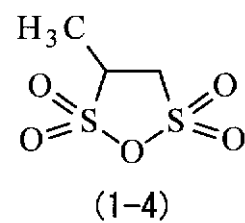
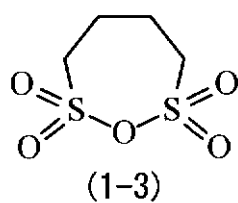
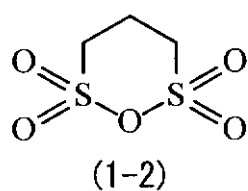
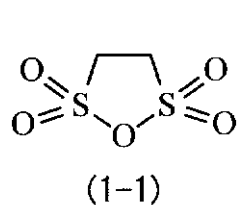
（Ｒ５およびＲ６は、炭素数＝１～１０のアルキル基あるいは炭素数＝１～１０のハロゲン化アルキル基であり、それらのうちの少なくとも一方は炭素数＝１～１０のハロゲン化

アルキル基である。)

【請求項 2】

前記式 (1) に示したスルホン化合物は、式 (1-1) ~ 式 (1-22) で表される化合物であり、前記式 (2) に示したスルホン化合物は、式 (2-1) ~ 式 (2-20) で表される化合物である請求項 1 記載の二次電池。

【化 6】



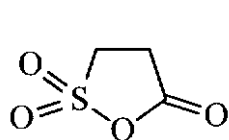
10

20

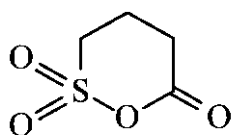
30

40

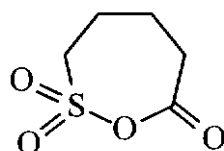
【化 7】



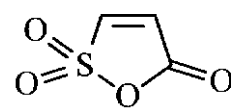
(2-1)



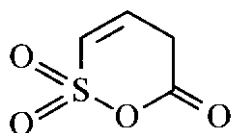
(2-2)



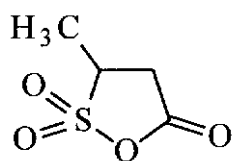
(2-3)



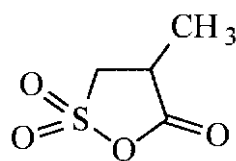
(2-4)



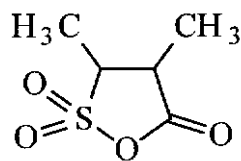
(2-5)



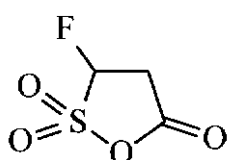
(2-6)



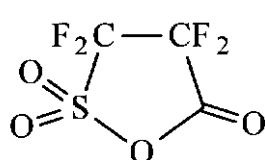
(2-7)



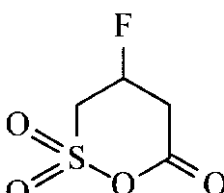
(2-8)



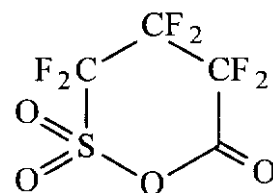
(2-9)



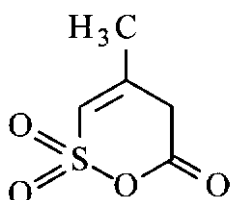
(2-10)



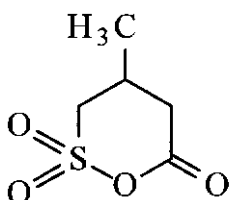
(2-11)



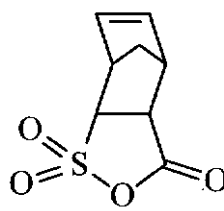
(2-12)



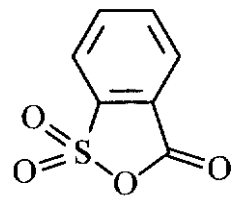
(2-13)



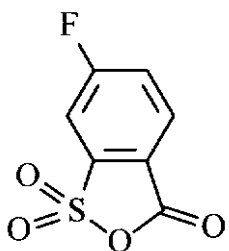
(2-14)



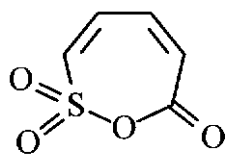
(2-15)



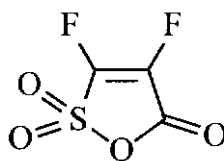
(2-16)



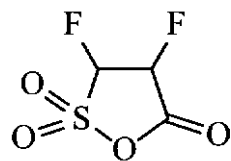
(2-17)



(2-18)



(2-19)



(2-20)

【請求項 3】

前記式 (1) に示したスルホン化合物は、式 (1-1) あるいは式 (1-2) で表される化合物であり、前記式 (2) に示したスルホン化合物は、式 (2-1) あるいは式 (2-2) で表される化合物である請求項 2 記載の二次電池。

【請求項 4】

前記式 (3) に示した化合物は、1-イソシアナトエタン、3-イソシアナト-1-ブロペン、2-イソシアナトプロパン、1-イソシアナトプロパン、1-イソシアナトブタン、2-イソシアナト-2-メチルプロパン、2-イソシアナトブタン、メチルイソシアナトフォルメート、1-イソシアナトペンタン、エチルイソシアナトフォルメート、イソシアナトベンゼン、1-クロロ-3-イソシアナトプロパン、イソシアナトシクロヘキサン、イソシアナトヘキサン、1-イソシアナトヘブタン、ジイソシアナトメタン、1, 3-ジイソシアナトプロパン、1, 4-ジイソシアナトブタン、1, 6-ジイソシアナトヘキサン、1, 8-ジイソシアナトオクタン、1, 12-ジイソシアナトドデカン、カルボ

ニルジイソシアネート、1, 4-ジイソシアナトブタン-1, 4-ジオンあるいは1, 5-ジイソシアナトペンタン-1, 5-ジオンであり、前記式(4)に示した化合物は、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドンあるいはN-フェニル-2-ピロリドンであり、前記式(5)に示した化合物は、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_6F_{13}OCH_3$ あるいは $C_3HF_6-CH(CH_3)-OC_3HF_6$ である請求項1記載の二次電池。

【請求項5】

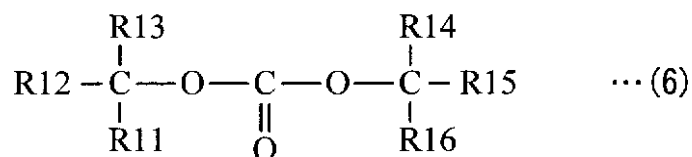
前記式(3)に示した化合物は、1-イソシアナトペンタン、1, 8-ジイソシアナトオクタンあるいは1, 4-ジイソシアナトブタン-1, 4-ジオンであり、前記式(5)に示した化合物は、 $C_4F_9OCH_3$ あるいは $C_6F_{13}OCH_3$ である請求項4記載の二次電池。

10

【請求項6】

前記溶媒は、式(6)で表されるハロゲン化鎖状炭酸エステル、式(7)で表されるハロゲン化環状炭酸エステル、式(8)～式(10)で表される不飽和炭素結合環状炭酸エステル、スルトンおよび酸無水物(ただし、式(1)および式(2)に示したスルホン化合物を除く)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。

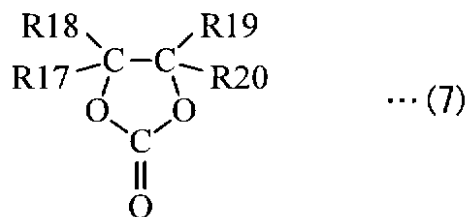
【化8】



20

(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。)

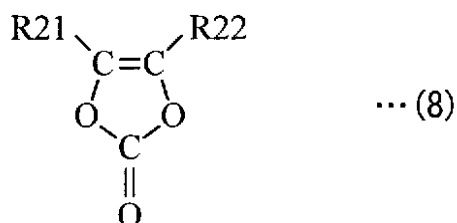
【化9】



30

(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。)

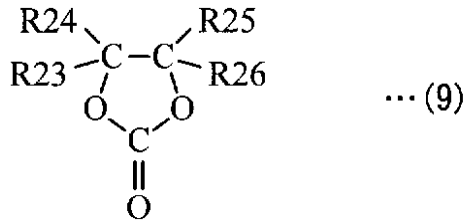
【化10】



40

(R21およびR22は水素基あるいはアルキル基である。)

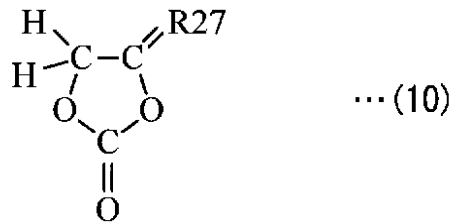
【化 1 1】



(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。)

10

【化 1 2】



(R 2 7 はアルキレン基である。)

【請求項 7】

20

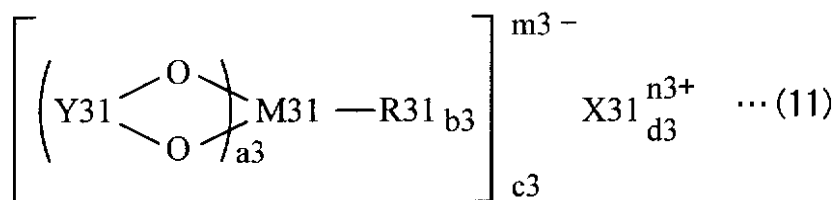
前記不飽和炭素結合環状炭酸エステルは、炭酸ビニレン、炭酸ビニルエチレンあるいは炭酸メチレンエチレンであり、前記ハロゲン化鎖状炭酸エステルは、炭酸フルオロメチルメチルあるいは炭酸ビス(フルオロメチル)であり、前記ハロゲン化環状炭酸エステルは、4-フルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オンあるいは4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オンであり、前記スルトンは、プロパンスルトンあるいはプロペンスルトンであり、前記酸無水物は、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸あるいは無水フタル酸である請求項 6 記載の二次電池。

【請求項 8】

前記電解質塩は、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化ヒ酸リチウム(LiAsF₆)および式(11)~式(16)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。

30

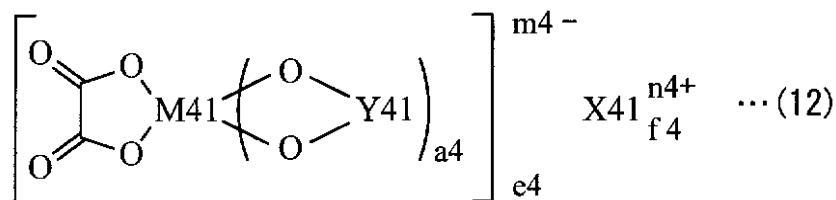
【化 1 3】



(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(A1)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。)

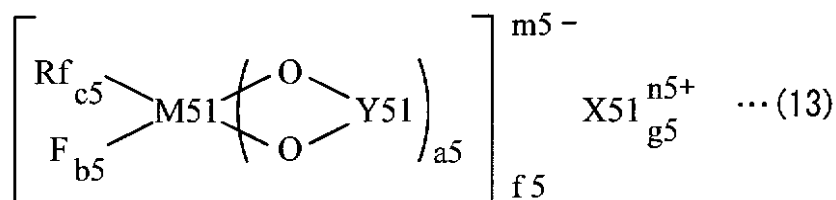
40

【化 1 4】

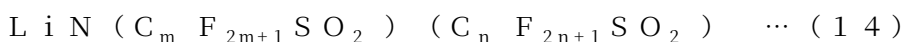


(X 4 1 は長周期型周期表における 1 族元素あるいは 2 族元素である。M 4 1 は遷移金属元素、または長周期型周期表における 1 3 族元素、1 4 族元素あるいは 1 5 族元素である。Y 4 1 は $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R} 4 1)_2)_{b4}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{R} 4 3)_2 \text{C}-(\text{C}(\text{R} 4 2)_2)_{c4}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{R} 4 3)_2 \text{C}-(\text{C}(\text{R} 4 2)_2)_{c4}-\text{C}(\text{R} 4 3)_2-$ 、 $-(\text{R} 4 3)_2 \text{C}-(\text{C}(\text{R} 4 2)_2)_{c4}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R} 4 2)_2)_{d4}-\text{S}(=\text{O})_2-$ あるいは $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R} 4 2)_2)_{d4}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 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。)

【化 1 5】

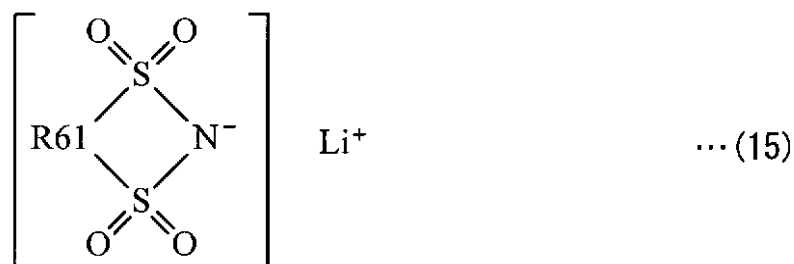


(X 5 1 は長周期型周期表における 1 族元素あるいは 2 族元素である。M 5 1 は遷移金属元素、または長周期型周期表における 1 3 族元素、1 4 族元素あるいは 1 5 族元素である。R f はフッ素化アルキル基あるいはフッ素化アリアル基であり、いずれの炭素数も 1 ~ 10 である。Y 5 1 は $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R} 5 1)_2)_{d5}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{R} 5 2)_2 \text{C}-(\text{C}(\text{R} 5 1)_2)_{d5}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{R} 5 2)_2 \text{C}-(\text{C}(\text{R} 5 1)_2)_{d5}-\text{C}(\text{R} 5 2)_2-$ 、 $-(\text{R} 5 2)_2 \text{C}-(\text{C}(\text{R} 5 1)_2)_{d5}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R} 5 1)_2)_{e5}-\text{S}(=\text{O})_2-$ あるいは $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R} 5 1)_2)_{e5}-\text{S}(=\text{O})_2-$ である。ただし、R 5 1 は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。R 5 2 は水素基、アルキル基、ハロゲン基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、a 5、f 5 および n 5 は 1 あるいは 2 であり、b 5、c 5 および e 5 は 1 ~ 4 の整数であり、d 5 は 0 ~ 4 の整数であり、g 5 および m 5 は 1 ~ 3 の整数である。)



(m および n は 1 以上の整数である。)

【化 1 6】



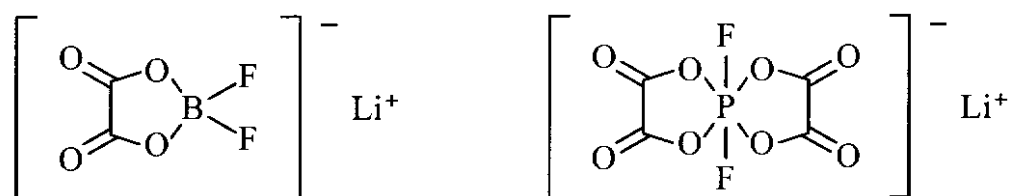
(R 6 1 は炭素数 = 2 ~ 4 の直鎖状あるいは分岐状のパーフルオロアルキレン基である。 10
)

$\text{LiC}(\text{C}_p \text{F}_{2p+1} \text{SO}_2)(\text{C}_q \text{F}_{2q+1} \text{SO}_2)(\text{C}_r \text{F}_{2r+1} \text{SO}_2) \dots (16)$
(p、q および r は 1 以上の整数である。)

【請求項 9】

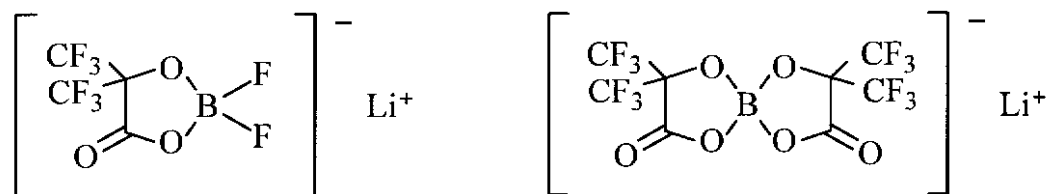
前記式 (1 1) に示した化合物は、式 (1 1-1) ~ 式 (1 1-6) で表される化合物
であり、前記式 (1 2) に示した化合物は、式 (1 2-1) ~ 式 (1 2-8) で表される
化合物であり、前記式 (1 3) に示した化合物は、式 (1 3-1) で表される化合物であ
る請求項 8 記載の二次電池。

【化 1 7】



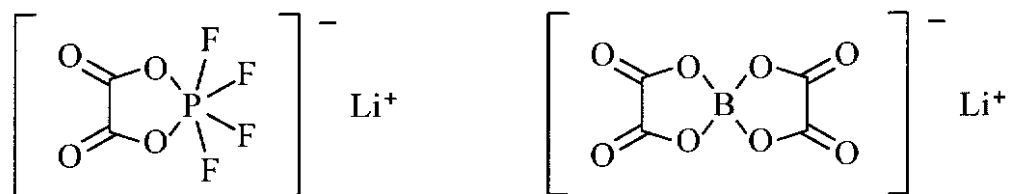
(11-1)

(11-2)



(11-3)

(11-4)



(11-5)

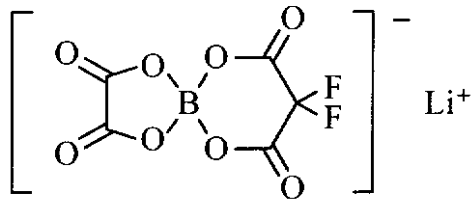
(11-6)

20

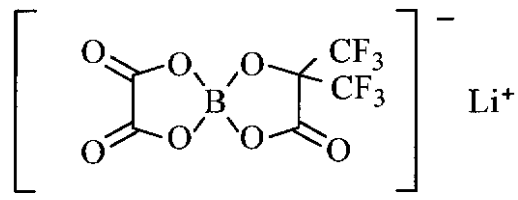
30

40

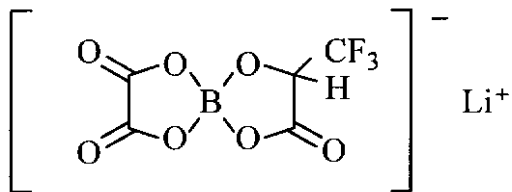
【化 1 8】



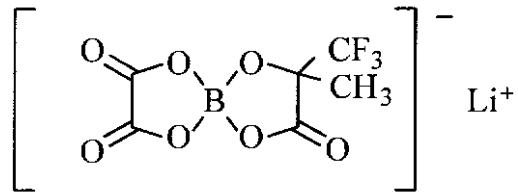
(12-1)



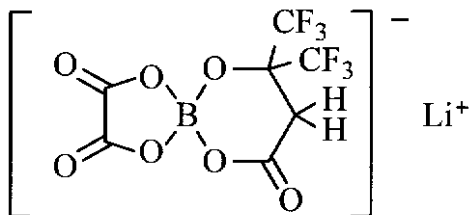
(12-2)



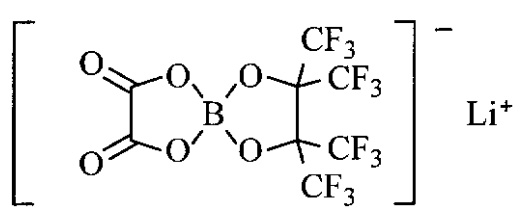
(12-3)



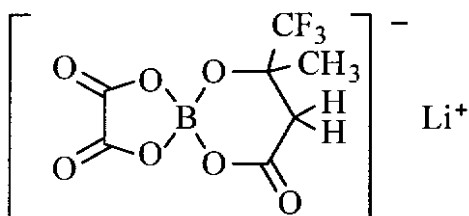
(12-4)



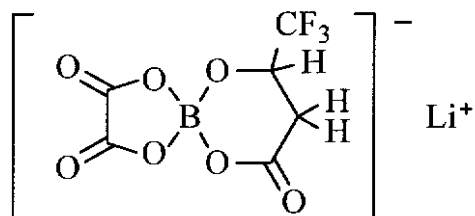
(12-5)



(12-6)

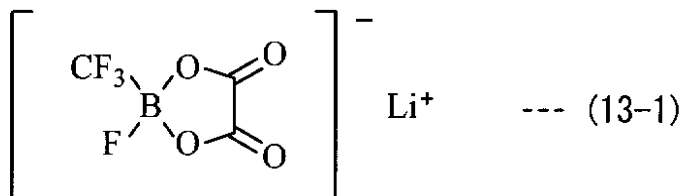


(12-7)



(12-8)

【化 1 9】



【請求項 1 0】

前記負極は、負極活物質として、炭素材料、リチウム金属（Li）、あるいは電極反応物質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含む材料、を含む請求項1記載の二次電池。

【請求項 1 1】

前記負極は、負極活物質として、ケイ素（Si）およびスズ（Sn）のうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料、を含む請求項1記載の二次電池。

【請求項 1 2】

前記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含む材料は、ケイ素の

10

20

30

40

50

単体、あるいはスズとコバルト（C o）と炭素（C）とを構成元素として含む材料であり、その材料において、炭素の含有量は 9.9 質量%以上 29.7 質量%以下、スズおよびコバルトの割合（C o /（S n + C o））は 20 質量%以上 70 質量%以下であると共に、X 線回折により得られる回折ピークの半値幅は 1.0 ° 以上である請求項 11 記載の二次電池。

【請求項 13】

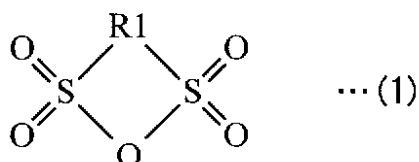
溶媒および電解質塩を含み、

前記溶媒は、式（1）および式（2）で表されるスルホン化合物のうちの少なくとも 1 種と、スクシノニトリル、1,6-ジシアノヘキサン、1,2,3-プロパントリカルボニトリル、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンおよび式（3）～式（5）で表される化合物のうちの少なくとも 1 種とを含む

10

電解質。

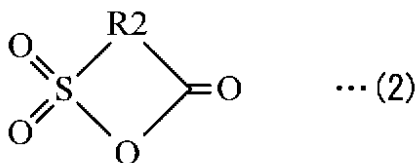
【化 20】



（R 1 は炭素数 = 2 ～ 4 のアルキレン基あるいはそれがハロゲン化された基、炭素数 = 2 ～ 4 のアルケニレン基あるいはそれがハロゲン化された基、アリーレン基あるいはそれがハロゲン化された基、またはそれらの誘導体である。）

20

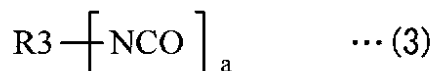
【化 21】



（R 2 は炭素数 = 2 ～ 4 のアルキレン基あるいはそれがハロゲン化された基、炭素数 = 2 ～ 4 のアルケニレン基あるいはそれがハロゲン化された基、アリーレン基あるいはそれがハロゲン化された基、またはそれらの誘導体である。）

30

【化 22】



（R 3 は炭素と、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素およびハロゲンのうちの少なくとも 1 種の元素とを含む a 価の有機基であり、a は 1 以上 3 以下の整数である。）

【化 23】



40

（R 4 は炭素数 = 2 ～ 10 のアルキル基、炭素数 = 2 ～ 10 のアルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、芳香族環基、複素環基あるいはそれらの誘導体である。）

【化 2 4】

R5—O—R6 …(5)

(R 5 および R 6 は、炭素数 = 1 ~ 1 0 のアルキル基あるいは炭素数 = 1 ~ 1 0 の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一方は炭素数 = 1 ~ 1 0 のハロゲン化アルキル基である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、溶媒および電解質塩を含む電解質およびそれを用いた二次電池に関する。

【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、特に小型かつ軽量で高エネルギー密度を得ることが可能な二次電池の開発が進められている。

【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リチウムイオン二次電池や、リチウム金属の析出および溶解を利用するリチウム金属二次電池などは、大いに期待されている。鉛電池や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からである。

20

【0004】

これらのリチウムイオン二次電池およびリチウム金属二次電池の電解質としては、炭酸エチレンあるいは炭酸ジエチルなどの炭酸エステル系の溶媒と、六フッ化リン酸リチウムなどの電解質塩との組み合わせが広く用いられている。導電率が高く、電位的にも安定だからである。

【0005】

この他に、電解液の組成に関しては、サイクル特性や保存特性などの電池特性の改善を目的として、種々の技術が提案されている。具体的には、サイクル特性や保存特性を向上させるために、ジスルホン酸無水物（特許文献 1 ~ 3 参照）や、ニトリル化合物（特許文献 4 参照）や、ジオソシアネート化合物（特許文献 5 参照）などが用いられている。また、膨れ特性を改善するために、フッ素化エーテル化合物などが用いられている（特許文献 6 参照）。それらの他にも、無水コハク酸などのジカルボン酸無水物（特許文献 7 参照）や、スルトンあるいはピロリドン化合物（特許文献 1, 2 参照）なども用いられている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2 0 0 4 - 0 2 2 3 3 6 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 4 - 2 8 1 3 6 8 号公報

40

【特許文献 3】特開 2 0 0 8 - 0 9 8 0 5 3 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 5 - 0 7 2 0 0 3 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 7 - 2 4 2 4 1 1 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 2 - 3 4 3 4 2 4 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 0 0 - 2 6 8 8 5 9 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

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。このため、電源として用いられる二次電池の充放電は頻繁に繰り返さ

50

れ、そのサイクル特性は低下しやすい状況にある。このことから、二次電池のサイクル特性について、より一層の向上が望まれている。

【０００８】

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電解質およびそれを用いた二次電池を提供することにある。

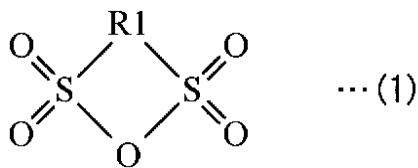
【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明の電解質は、溶媒および電解質塩を含むものである。この溶媒は、式（１）および式（２）で表されるスルホン化合物のうちの少なくとも１種と、スクシノニトリル、１，６－ジシアノヘキサン、１，２，３－プロパントリカルボニトリル、７，７，８，８－テトラシアノキノジメタンおよび式（３）～式（５）で表される化合物のうちの少なくとも１種とを含んでいる。また、本発明の二次電池は、正極および負極と、溶媒および電解質塩を含む電解質とを備え、その電解質が上記した組成を有している。

【００１０】

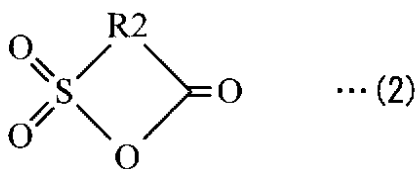
【化１】



（Ｒ１は炭素数＝２～４のアルキレン基あるいはそれがハロゲン化された基、炭素数＝２～４のアルケニレン基あるいはそれがハロゲン化された基、アリーレン基あるいはそれがハロゲン化された基、またはそれらの誘導体である。）

【００１１】

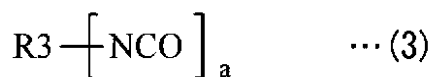
【化２】



（Ｒ２は炭素数＝２～４のアルキレン基あるいはそれがハロゲン化された基、炭素数＝２～４のアルケニレン基あるいはそれがハロゲン化された基、アリーレン基あるいはそれがハロゲン化された基、またはそれらの誘導体である。）

【００１２】

【化３】



（Ｒ３は炭素（Ｃ）と、酸素（Ｏ）、窒素（Ｎ）、硫黄（Ｓ）、ケイ素（Ｓｉ）、リン（Ｐ）、ホウ素（Ｂ）およびハロゲンのうちの少なくとも１種の元素とを含むａ個の有機基であり、ａは１以上３以下の整数である。）

【００１３】

【化 4】



(R 4 は炭素数 = 2 ～ 10 のアルキル基、炭素数 = 2 ～ 10 のアルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、芳香族環基、複素環基あるいはそれらの誘導体である。)

【0014】

【化 5】

10



(R 5 および R 6 は、炭素数 = 1 ～ 10 のアルキル基あるいは炭素数 = 1 ～ 10 の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一方は炭素数 = 1 ～ 10 のハロゲン化アルキル基である。)

【発明の効果】

【0015】

本発明の電解質によれば、溶媒は、式 (1) および式 (2) で表されるスルホン化合物のうちの少なくとも 1 種と、スクシノニトリル、1, 6-ジシアノヘキサン、1, 2, 3-プロパントリカルボニトリル、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタンおよび式 (3) ～ 式 (5) で表される化合物のうちの少なくとも 1 種とを含んでいる。このため、スルホン化合物およびスクシノニトリル等の化合物の双方を含んでいない場合や、いずれか一方だけを含む場合よりも、電解質の化学的安定性が向上する。したがって、本発明の電解質を用いた二次電池によれば、充放電を繰り返しても電解質の分解反応が抑制されるため、サイクル特性を向上させることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】本発明の一実施の形態に係る電解質を備えた第 1 の二次電池の構成を表す断面図である。

30

【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 に示した負極の構成を模式的に表す断面図である。

【図 4】図 2 に示した負極の他の構成を模式的に表す断面図である。

【図 5】図 2 に示した負極の断面構造を表す SEM 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 SEM 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電解質を備えた第 3 の二次電池の構成を表す斜視図である。

【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】XPS による SnCoC 含有材料の分析結果を表す図である。

【発明を実施するための形態】

40

【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。なお、説明する順序は下記の通りである。

1. 電解質

2. 電解質を用いた電気化学デバイス (二次電池)

2-1. 第 1 の二次電池 (リチウムイオン二次電池: 円筒型)

2-2. 第 2 の二次電池 (リチウム金属二次電池: 円筒型)

2-3. 第 3 の二次電池 (リチウムイオン二次電池: ラミネートフィルム型)

【0018】

< 1. 電解質 >

50

本発明の一実施の形態に係る電解質は、例えば二次電池などの電気化学デバイスに用いられるものであり、溶媒に電解質塩が溶解されたものである。ただし、電解質は、溶媒および電解質塩の他に、各種添加剤などの他の材料を含んでいてもよい。

【0019】

[溶媒]

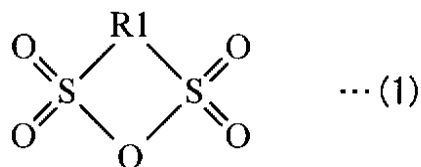
溶媒は、式(1)および式(2)で表されるスルホン化合物のうちの少なくとも1種と、スクシノニトリル($\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$)、1,6-ジシアノヘキサン($\text{NC}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{CN}$)、1,2,3-プロパントリカルボニトリル($\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_2-\text{CN}$)、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン($(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{C}(\text{CN})_2$)および式(3)～式(5)で表される化合物のうちの少なくとも1種とを含んでいる。これにより、スルホン化合物およびスクシノニトリル等の双方を含んでいない場合や、いずれか一方だけを含む場合よりも、電解質の化学的安定性が向上する。以下では、必要に応じて、式(1)および式(2)で表されるスルホン化合物を「スルホン化合物」と総称する。同様に、スクシノニトリル、1,6-ジシアノヘキサン、1,2,3-プロパントリカルボニトリルおよび7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンを「ニトリル化合物」、式(3)に示した化合物を「イソシアネート化合物」とそれぞれ総称する。さらに、式(4)に示した化合物を「ピロリドン化合物」、式(5)に示した化合物を「エーテル化合物」とそれぞれ総称する。

10

【0020】

【化6】

20

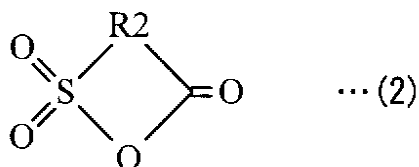


(R1は炭素数=2～4のアルキレン基あるいはそれがハロゲン化された基、炭素数=2～4のアルケニレン基あるいはそれがハロゲン化された基、アリーレン基あるいはそれがハロゲン化された基、またはそれらの誘導体である。)

30

【0021】

【化7】

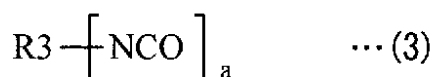


(R2は炭素数=2～4のアルキレン基あるいはそれがハロゲン化された基、炭素数=2～4のアルケニレン基あるいはそれがハロゲン化された基、アリーレン基あるいはそれがハロゲン化された基、またはそれらの誘導体である。)

40

【0022】

【化8】



(R3は炭素と、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素およびハロゲンのうちの少なくとも1種の元素とを含むa個の有機基であり、aは1以上3以下の整数である。)

【0023】

50

【化 9】

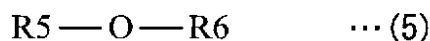


(R 4 は炭素数 = 2 ～ 10 のアルキル基、炭素数 = 2 ～ 10 のアルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、芳香族環基、複素環基あるいはそれらの誘導体である。)

【0024】

10

【化 10】



(R 5 および R 6 は、炭素数 = 1 ～ 10 のアルキル基あるいは炭素数 = 1 ～ 10 の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一方は炭素数 = 1 ～ 10 のハロゲン化アルキル基である。)

【0025】

20

式 (1) に示したスルホン化合物は、ジスルホン酸無水物基 ($-\text{S}(\text{=O})_2-\text{O}-\text{S}(\text{=O})_2-$) を有する環状の化合物である。R 1 のうち、アルキレン基およびアルケニレン基は、直鎖状でもよいし、分岐状でもよい。「ハロゲン化された基」としては、中でも、パーフルオロ基が好ましい。また、ハロゲンの種類は、特に限定されないが、中でも、フッ素が好ましい。スルホン化合物の化学的安定性が向上するからである。なお、「ハロゲン化された基」とは、アルキル基などの置換基が有する水素の一部をハロゲンにより置換された基のことをいい、後述するハロゲン化アルキル基等の「ハロゲン化」の意味することも同様である。また、「誘導体」とは、アルキル基などに 1 あるいは 2 以上の置換基が導入された基のことをいい、導入される置換基は、炭化水素基でもよいし、それ以外の基でもよい。

【0026】

30

R 1 のうち、アルキレン基およびアルケニレン基の炭素数が 2 ～ 4 であるのは、優れた溶解性および相溶性が得られると共に、スルホン化合物の化学的安定性が向上するからである。詳細には、炭素数が 1 であると十分な化学的安定性が得られず、5 以上であると十分な溶解性および相溶性が得られない。

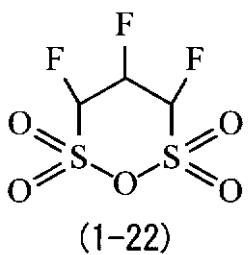
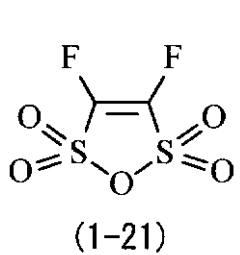
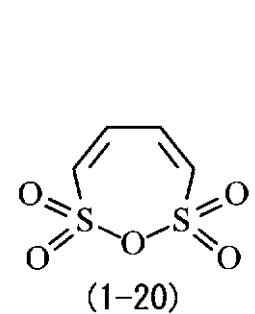
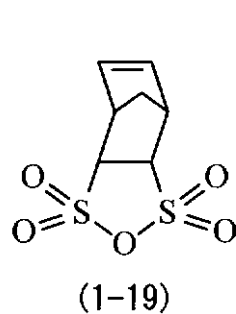
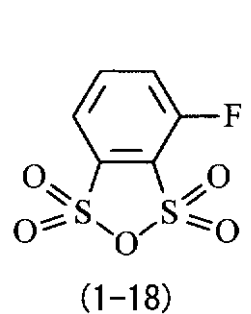
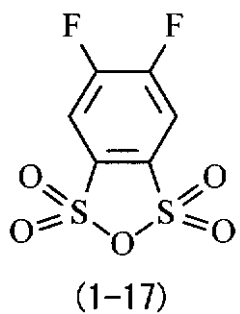
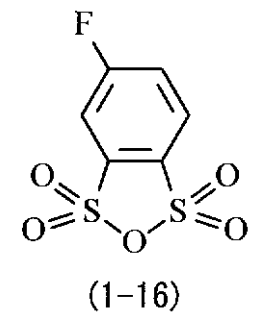
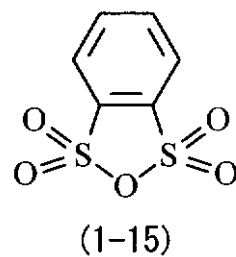
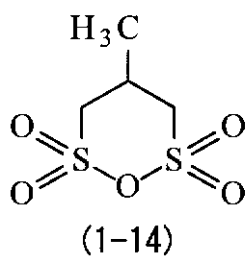
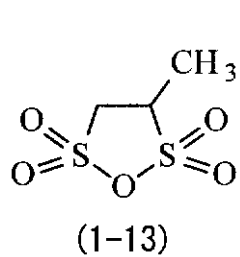
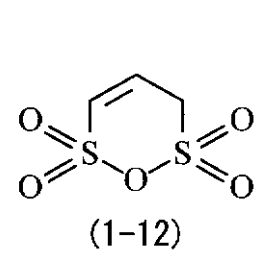
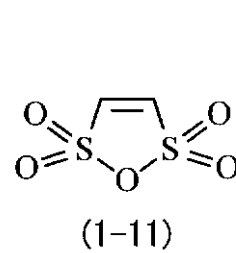
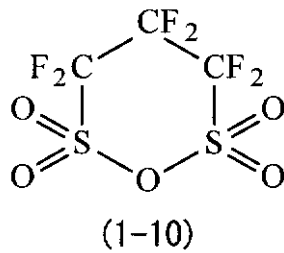
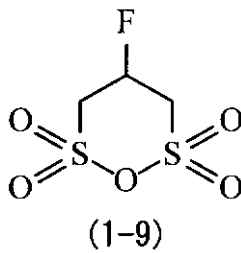
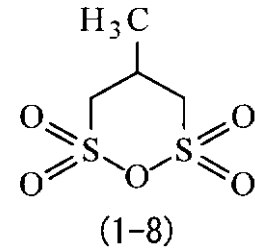
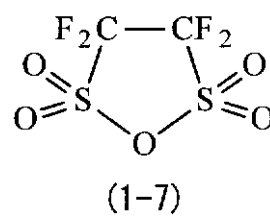
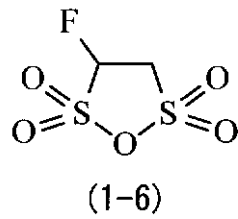
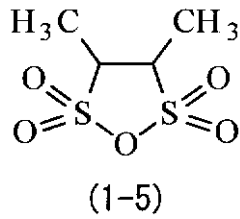
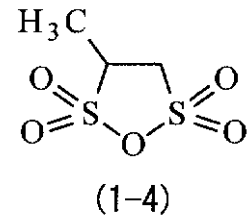
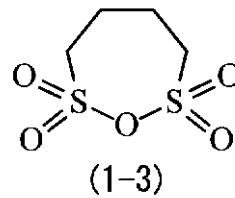
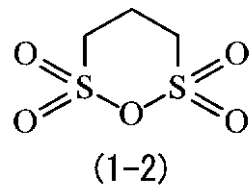
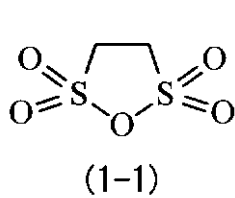
【0027】

式 (1) に示したスルホン化合物の一例としては、式 (1-1) ～ 式 (1-22) で表される化合物などが挙げられる。これらの化合物には、幾何異性体も含まれる。中でも、式 (1-1) あるいは式 (1-2) に示した化合物が好ましい。高い効果が得られると共に、容易に入手できるからである。なお、式 (1) に示したスルホン化合物は、式 (1-1) ～ 式 (1-22) に示した化合物に限られず、他の化合物でもよい。

【0028】

40

【化 1 1】



【0029】

式(2)に示したスルホン化合物は、スルホン酸カルボン酸無水物基(—S(=O)₂—O—C(=O)—)を有する環状の化合物である。R₂の構造および炭素数に関する詳細は、上記したR₁と同様である。

10

20

30

40

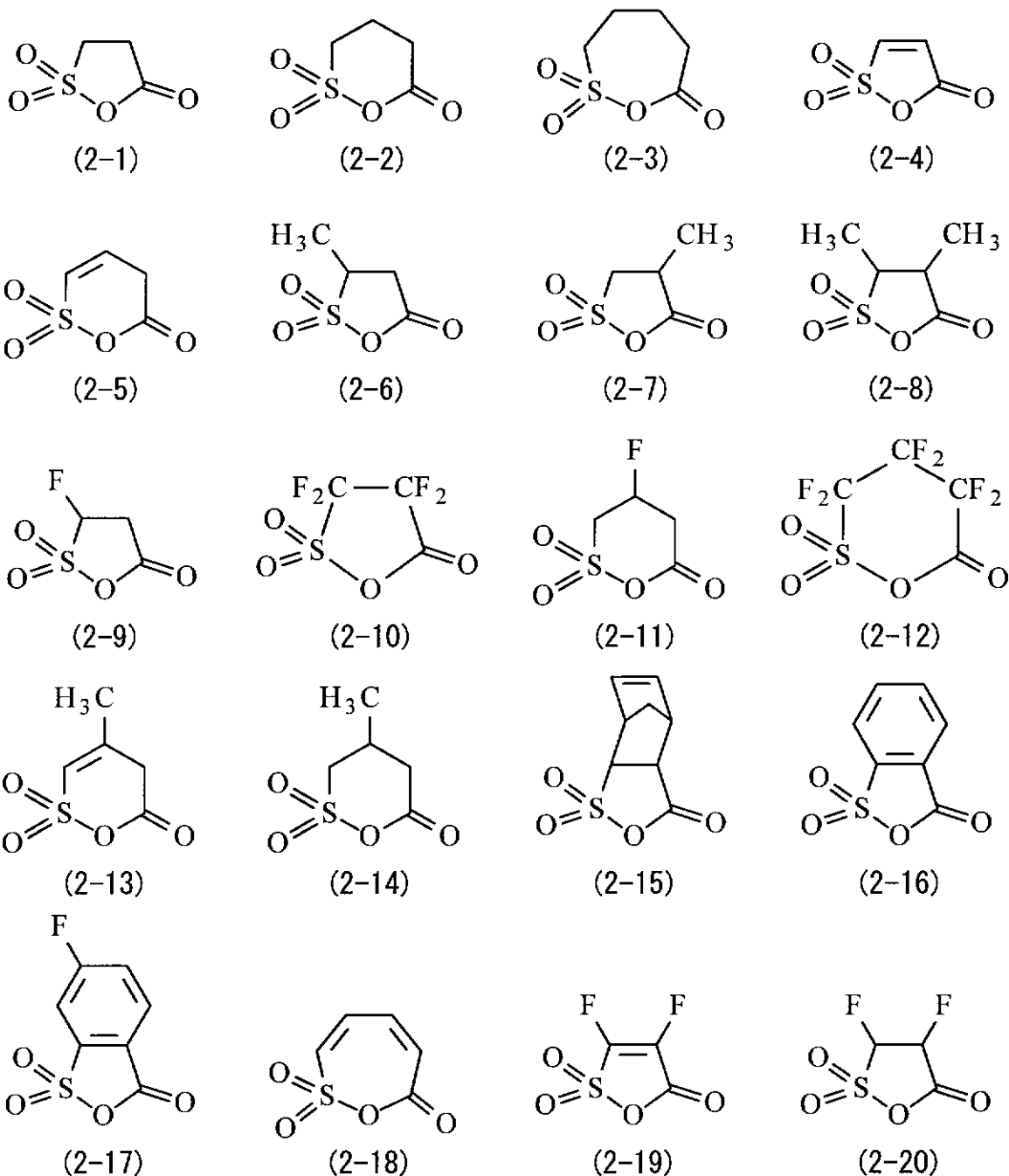
50

【0030】

式(2)に示したスルホン化合物の一例としては、式(2-1)～式(2-20)で表される化合物などが挙げられる。これらの化合物には、幾何異性体も含まれる。中でも、式(2-1)あるいは式(2-2)に示した化合物が好ましい。高い効果が得られると共に、容易に入手できるからである。なお、式(2)に示したスルホン化合物は、式(2-1)～式(2-20)に示した化合物に限られず、他の化合物でもよい。

【0031】

【化12】



【0032】

ニトリル化合物が上記したスクシノニトリル等であるのは、その他のシアノ基(—C≡N)を有する化合物よりも、スルホン化合物と併せて用いた場合に、電解質の化学的安定性が向上するからである。

【0033】

式(3)に示したイソシアネート化合物は、イソシアネート基(—N=C=O)を1つ

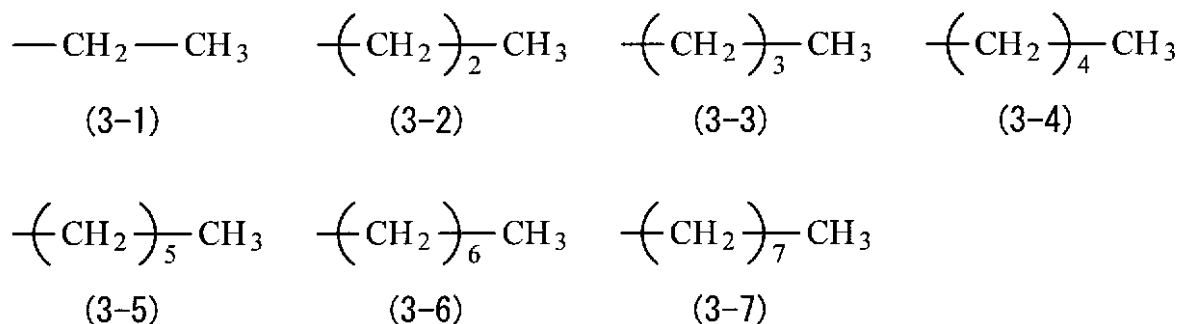
～3つ有する化合物である。イソシアネート基の数が1つ～3つであるのは、優れた溶解性および相溶性が得られると共に、イソシアネート化合物の化学的安定性が向上するからである。すなわち、イソシアネート基の数が4以上であると、十分な溶解性、相溶性および化学的安定性が得られにくくなる。

【0034】

R3は、炭素と共に上記した水素や酸素等を含む1価～3価（a価）の有機基であればその構造や炭素数などは任意である。R3のうち、1価の有機基としては、例えば、直鎖状あるいは分岐状のアルキル基や、シクロアルキル基や、芳香族炭化水素基やエーテル結合（-O-）を有する基、またはこれらがハロゲン化された基などが挙げられる。R3が直鎖状のアルキル基である場合には、その一例としては、以下の基などが挙げられる。メチル基（-CH₃）、式（3-1）で表されるエチル基、式（3-2）で表されるn-プロピル基、式（3-3）で表されるn-ブチル基、式（3-4）で表されるn-ペンチル基あるいは式（3-5）で表されるn-ヘキシル基である。式（3-6）で表されるn-ヘプチル基あるいは式（3-7）で表されるn-オクチル基である。R3が分岐状のアルキル基である場合には、その一例としては、式（3-8）～式（3-28）で表される炭素数＝3～12の分岐状アルキル基などが挙げられる。R3がシクロアルキル基である場合には、その一例としては、シクロヘキシル基などが挙げられる。R3が1価の芳香族炭化水素基である場合には、その一例としては、式（3-29）で表されるフェニル基（-C₆H₅）や、その他、式（3-30）～式（3-35）で表されるアルキレン基とアリール基とが連結した基などが挙げられる。R3が1価のエーテル結合を有する基である場合には、その一例としては、例えば、式（3-36）～式（3-63）で表されるアルキレン基とアルキル基とがエーテル結合を介して連結された基などが挙げられる。

【0035】

【化13】



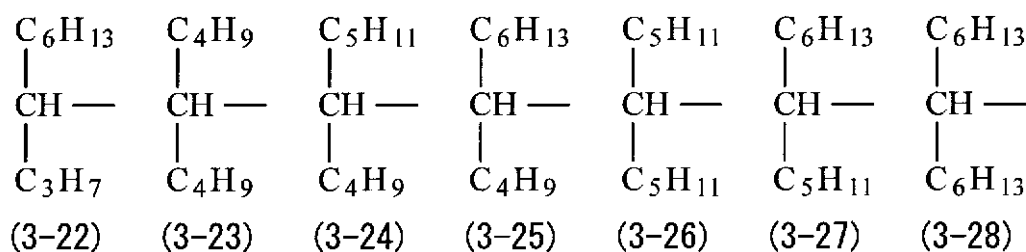
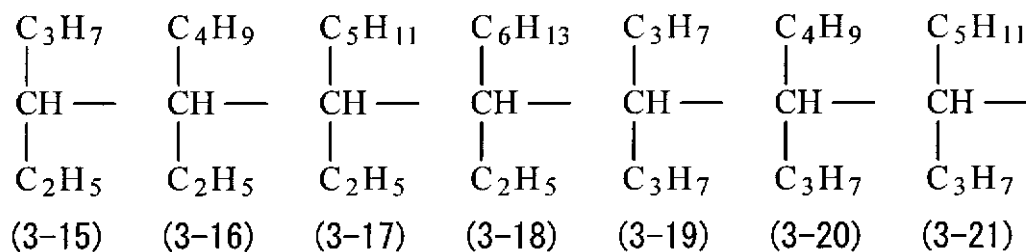
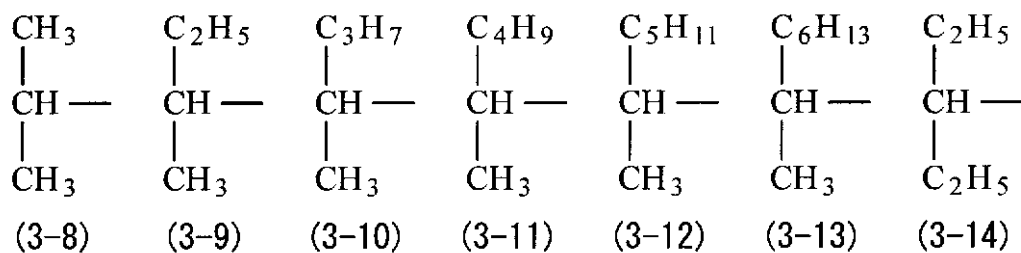
【0036】

10

20

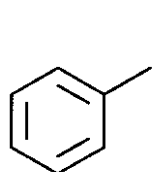
30

【化 1 4】

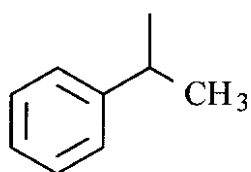


【 0 0 3 7 】

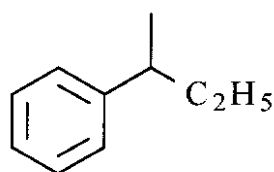
【化 1 5】



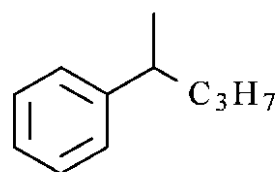
(3-29)



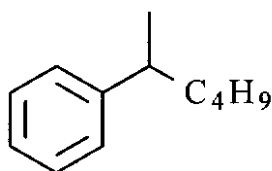
(3-30)



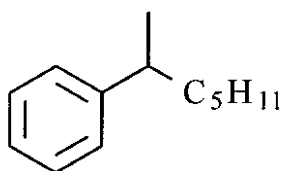
(3-31)



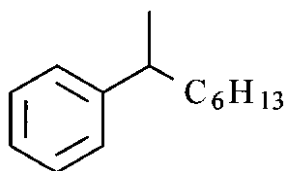
(3-32)



(3-33)



(3-34)



(3-35)

【 0 0 3 8 】

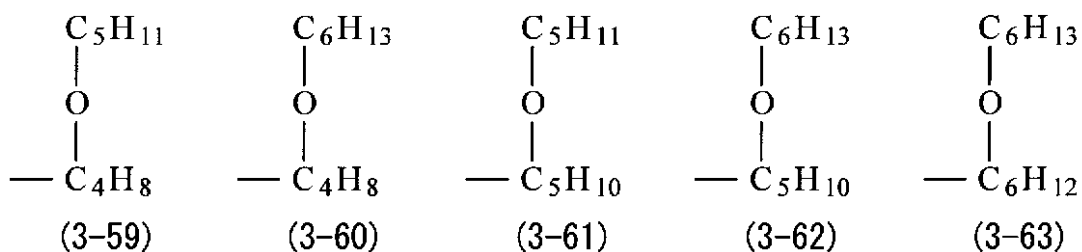
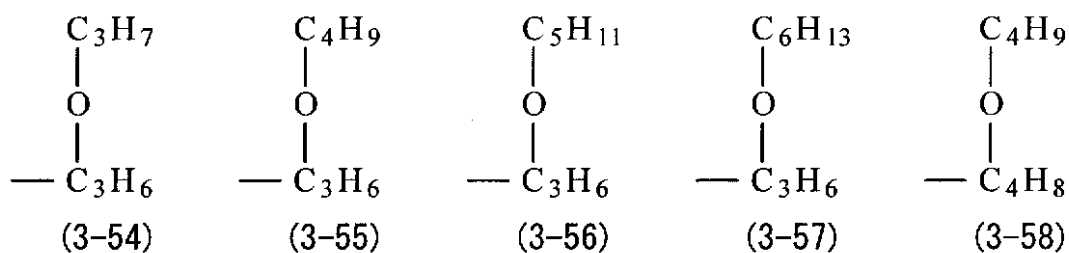
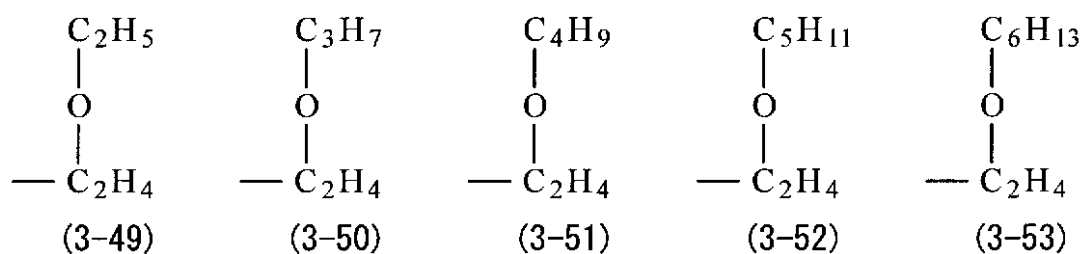
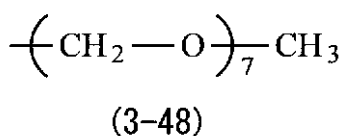
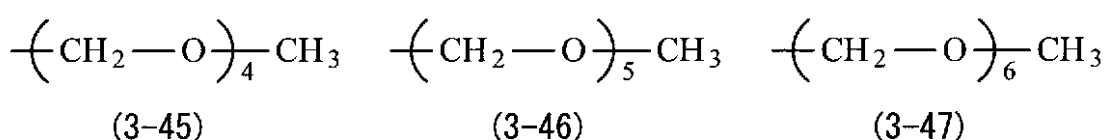
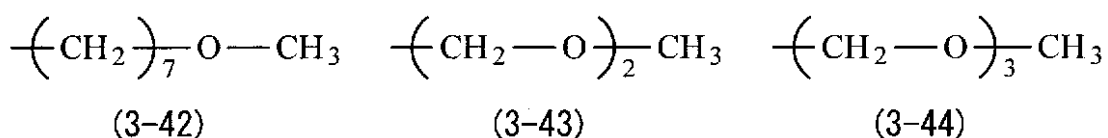
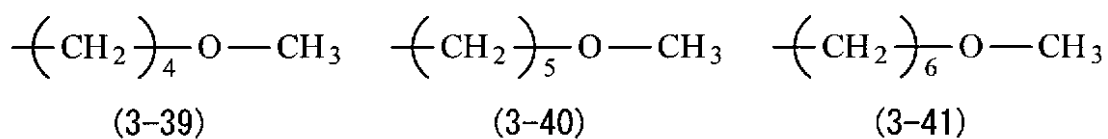
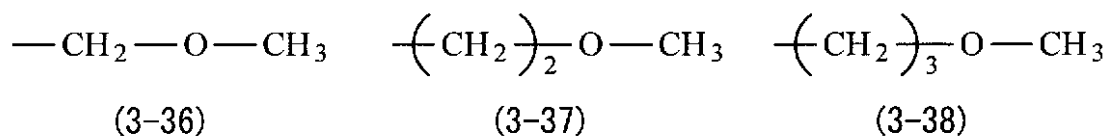
10

20

30

40

【化 1 6】



【0 0 3 9】

R 3 が上記した 1 価の有機基のハロゲン化された基である場合には、その一例としては、以下の基などが挙げられる。フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基あるいは式 (3-64) ~ 式 (3-79) で表される鎖状のフッ素化アルキル基である。式 (3-80) ~ 式 (3-85) で表される分岐状のフッ素化アルキル基である。

10

20

30

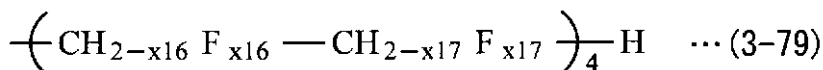
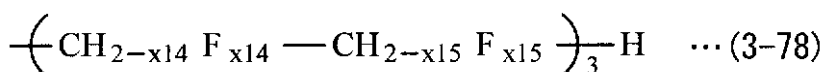
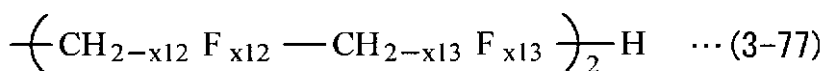
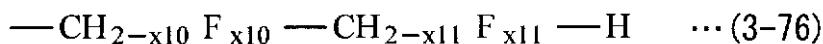
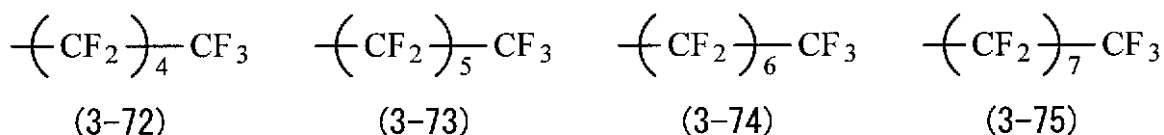
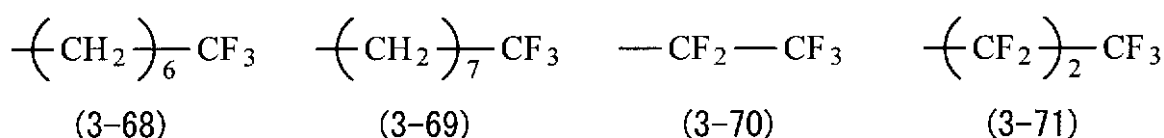
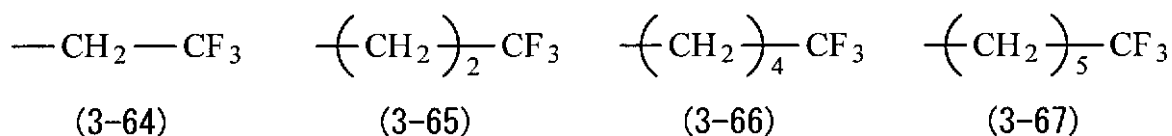
40

50

式(3-86)～式(3-92)で表されるフッ素化芳香族環基である。この場合のハロゲン任意であるが、より化学的安定性が向上することから、フッ素であることが好ましい。なお、R₃が1価の有機基である場合には、上記した基に限定されず、他の1価の有機基であってもよい。他の1価の有機基としては、例えば、以下の基などが挙げられる。ビニル基、2-メチルビニル基、2,2-ジメチルビニル基、ブテン-2,4-ジイル基あるいはアリル基などのアルケニル基や、エチニル基などのアルキニル基や、1価の複素環基などや、それらがハロゲン化された基またはそれらの誘導体である。

【0040】

【化17】



(x₁₀～x₁₇は0～2の整数であり、それらは同一であってもよいし、異なってもよい。ただし、x₁₀+x₁₁≥1、x₁₂+x₁₃≥1、x₁₄+x₁₅≥1およびx₁₆+x₁₇≥1を満たす。)

【0041】

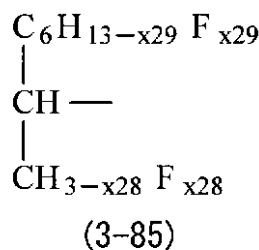
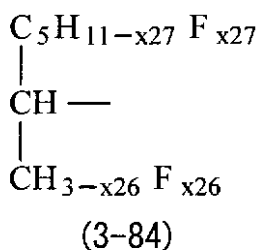
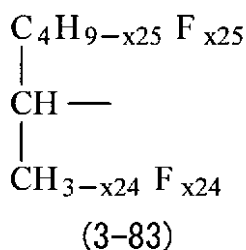
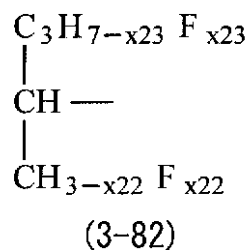
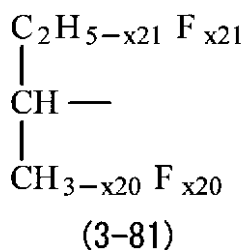
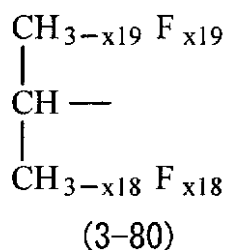
10

20

30

40

【化 1 8】



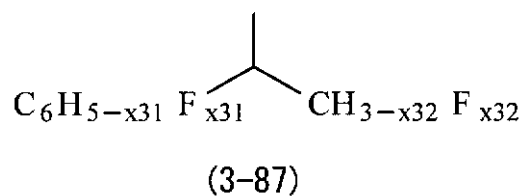
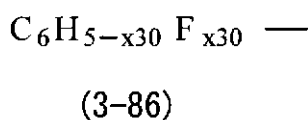
10

($x_{18} \sim x_{20}$, x_{22} , x_{24} , x_{26} および x_{28} は 0 ～ 3 の整数であり、 x_{21} は 0 ～ 5 の整数であり、 x_{23} は 0 ～ 7 の整数であり、 x_{25} は 0 ～ 9 の整数であり、 x_{27} は 0 ～ 11 の整数であり、 x_{29} は 0 ～ 13 の整数である。 $x_{18} \sim x_{29}$ は同一であってもよいし、異なってもよいが、 $x_{18} + x_{19} \geq 1$ 、 $x_{20} + x_{21} \geq 1$ 、 $x_{22} + x_{23} \geq 1$ 、 $x_{24} + x_{25} \geq 1$ 、 $x_{26} + x_{27} \geq 1$ および $x_{28} + x_{29} \geq 1$ を満たす。)

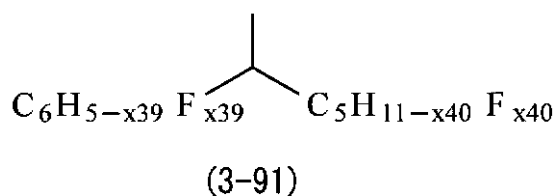
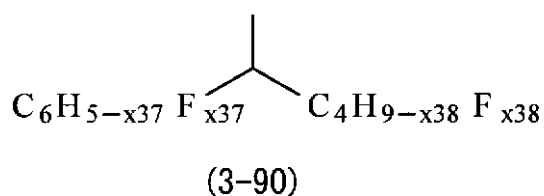
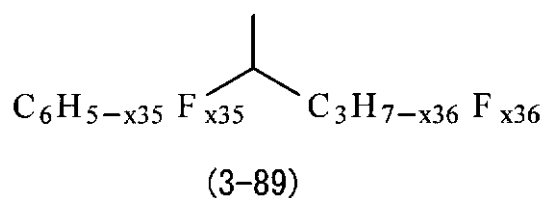
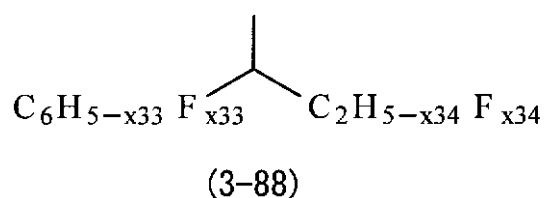
20

【0 0 4 2】

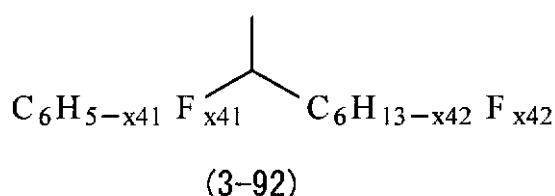
【化 1 9】



30



40



(x_{30} は 1 ～ 5 の整数であり、 x_{31} , x_{33} , x_{35} , x_{37} , x_{39} および x_{41}

50

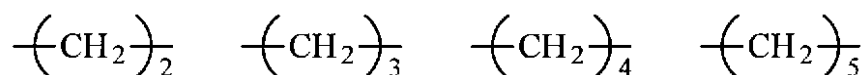
は0～5の整数であり、 x_{32} は0～3の整数であり、 x_{34} は0～5の整数であり、 x_{36} は0～7の整数であり、 x_{38} は0～9の整数である。 x_{40} は0～11の整数であり、 x_{42} は0～13の整数である。 $x_{30} \sim x_{42}$ は同一であってもよいし、異なってもよいが、 $x_{31} + x_{32} \geq 1$ 、 $x_{33} + x_{34} \geq 1$ 、 $x_{35} + x_{36} \geq 1$ 、 $x_{37} + x_{38} \geq 1$ 、 $x_{39} + x_{40} \geq 1$ および $x_{41} + x_{42} \geq 1$ を満たす。）

【0043】

R3のうち、2価の有機基としては、例えば、直鎖状あるいは分岐状のアルキレン基や、シクロアルキレン基や、芳香族炭化水素基や、エーテル結合(—O—)を有する基またはこれらがハロゲン化された基などが挙げられる。R3が直鎖状のアルキレン基である場合には、その一例としては、メチレン基(—CH₂—)あるいは式(3-93)～式(3-99)で表される炭素数=1～8のアルキレン基などが挙げられる。R3が分岐状のアルキレン基である場合には、その一例としては、式(3-100)～式(3-108)で表される炭素数=3～8のアルキレン基が挙げられる。R3がシクロアルキレン基である場合には、その一例としては、シクロヘキシレン基などが挙げられる。また、R3が2価の芳香族炭化水素基ある場合には、その一例としては、式(3-109)～式(3-111)で表されるアリーレン基あるいは式(3-112)～式(3-114)で表される2つのアルキレン基がアリーレン基を介して連結された基などが挙げられる。R3がエーテル結合を有する2価の基である場合には、その一例としては、式(3-115)～式(3-127)で表されるエーテル結合とアルキレン基とを含む2価の基などが挙げられる。R3がハロゲン化された基である場合には、その一例としては、式(3-128)～式(3-136)で表されるエーテル結合とフッ素化アルキレン基とを含む基などが挙げられる。なお、R3のうち、2価の有機基は、上記した基に限定されず、他の2価の有機基でもよい。例えば、カルボニル基(—C(=O)—)や、カルボニル基とアルキレン基とが連結した基などが挙げられる。

【0044】

【化20】

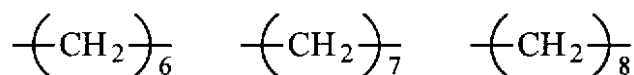


(3-93)

(3-94)

(3-95)

(3-96)



(3-97)

(3-98)

(3-99)

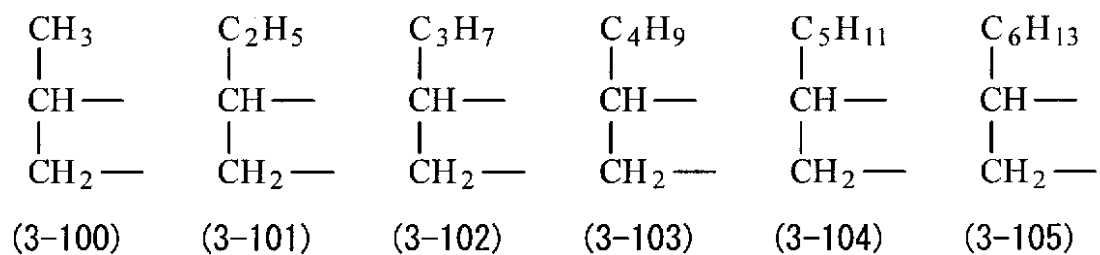
【0045】

10

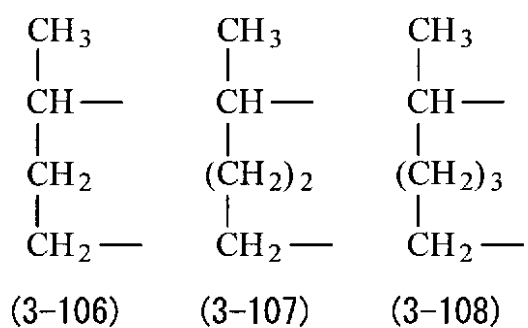
20

30

【化 2 1】



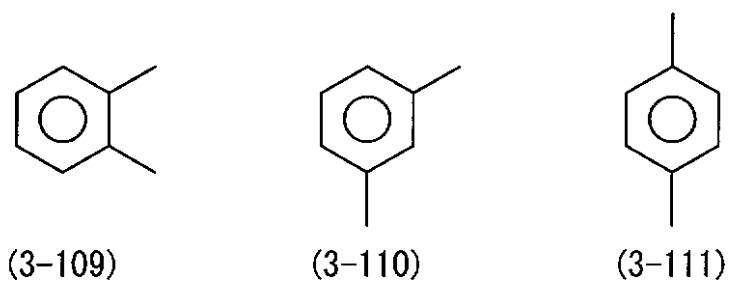
10



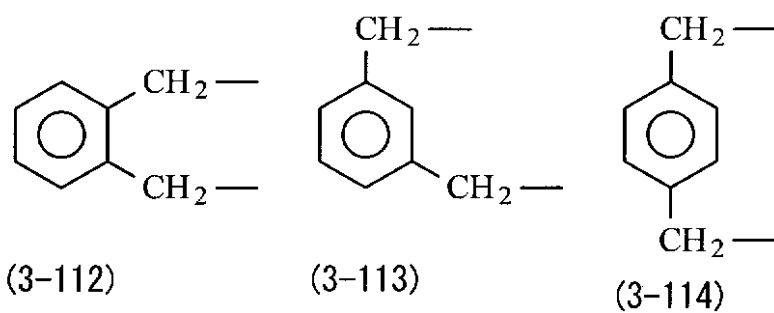
【 0 0 4 6 】

20

【化 2 2】



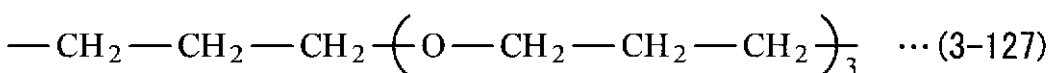
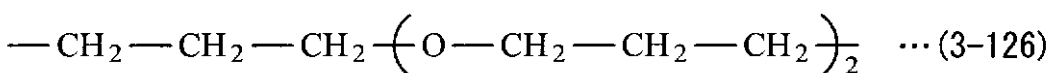
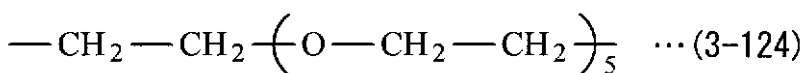
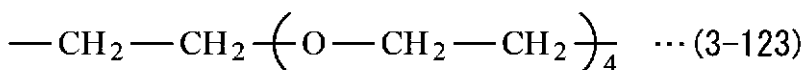
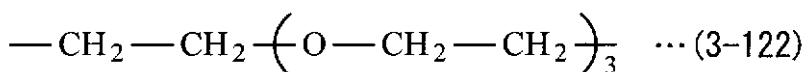
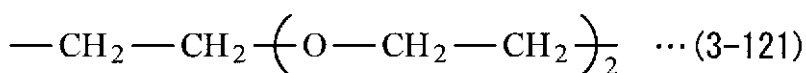
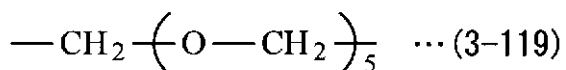
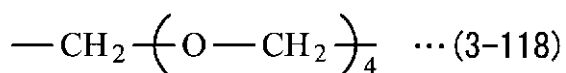
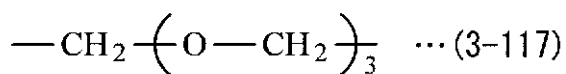
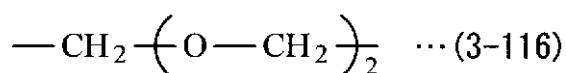
30



【 0 0 4 7 】

40

【化 2 3】



【 0 0 4 8】

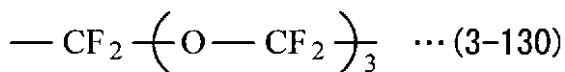
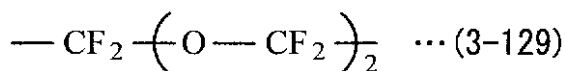
10

20

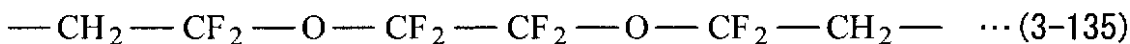
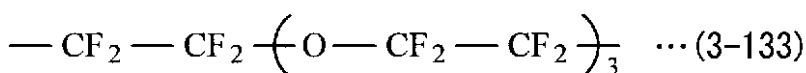
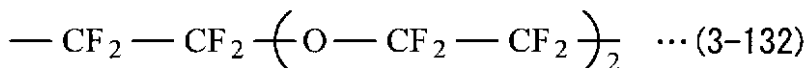
30

40

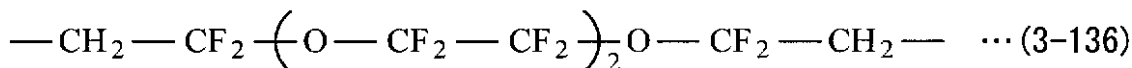
【化 2 4】



10



20



【0049】

式(3)に示したイソシアネート化合物としては、モノイソシアネート化合物、ジイソシアネート化合物あるいはトリイソシアネート化合物が挙げられる。モノイソシアネート化合物の一例としては、以下の化合物などが挙げられる。1-イソシアナトエタン($\text{C}_2\text{H}_5-\text{NCO}$)、3-イソシアナト-1-プロペン($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NCO}$)、2-イソシアナトプロパン($(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{NCO}$)あるいは1-イソシアナトプロパン($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCO}$)である。1-イソシアナトブタン($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCO}$)あるいは2-イソシアナト-2-メチルプロパン($(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{NCO}$)である。2-イソシアナトブタン($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{NCO})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)、メチルイソシアナトフォルメート($\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$)あるいは1-イソシアナトペンタン($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCO}$)である。エチルイソシアナトフォルメート($\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$)、イソシアナトベンゼン($\text{C}_6\text{H}_5-\text{NCO}$)あるいは1-クロロ-3-イソシアナトプロパン($\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$)である。イソシアナトシクロヘキサン($\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{NCO}$)、イソシアナトヘキサン($\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{NCO}$)あるいは1-イソシアナトヘプタン($\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{NCO}$)である。また、ジイソシアネート化合物の一例としては、以下の化合物が挙げられる。ジイソシアナトメタン($\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{NCO}$)、1, 3-ジイソシアナトプロパン($\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCO}$)あるいは1, 4-ジイソシアナトブタン($\text{OCN}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{NCO}$)である。1, 6-ジイソシアナトヘキサン($\text{OCN}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NCO}$)あるいは1, 8-ジイソシアナトオクタン($\text{OCN}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-\text{NCO}$)である。1, 12-ジイソシアナトドデカン($(\text{OCN}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\text{NCO})$)あるいはカルボニルジイソシアネート($\text{OCN}-\text{C}(=\text{O})-\text{NCO}$)である。1, 4-ジイソシアナトブタン-1, 4-ジオン($\text{OCN}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NCO}$)あるいは1, 5-ジイソシアナトペンタン-1, 5-ジオン($\text{OCN}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(=\text{O})-\text{NCO}$)である。中でも

30

40

50

、イソシアネート化合物としては、1-イソシアナトペンタン、1, 8-ジシアナトオクタンあるいは1, 4-ジイソシアナトブタン-1, 4-ジオンが好ましい。より高い効果が得られるからである。なお、イソシアネート化合物は、上記の化合物に限られず、他の化合物でもよい。

【0050】

式(4)に示したピロリドン化合物は、2-ピロリドン骨格を有する化合物である。R4のうち、アルキル基およびアルケニル基の炭素数が2~10であるのは、良好な溶解性および相溶性が得られると共に、化学的安定性が向上するからである。詳細には、炭素数が1であると十分な化学的安定性が得られず、11以上であると十分な溶解性および相溶性が得られない。R4のうち、アルキル基としては、例えば、直鎖状あるいは分岐状のアルキル基が挙げられ、具体的には、上記した式(3-1)~式(3-24)に示したアルキル基などが挙げられる。R4のうち、アルケニル基としては、例えば、ビニル基、2-メチルビニル基、2, 2-ジメチルビニル基、ブテン-2, 4-ジイル基あるいはアリル基などが挙げられる。R4のうち、シクロアルキル基としては、例えば、シクロヘキシル基などが挙げられ、シクロアルケニル基としては、例えば、シクロヘキセン基などが挙げられ、芳香族環基としては、例えば、フェニル基などが挙げられる。また、R4のうち、誘導体は、例えば、上記したアルキル基などがハロゲン化された基でもよく、具体的には、上記した式(3-64)~式(3-92)に示した基などでもよい。なお、R4は、上記の基に限られず、それらがハロゲン化された基以外の他の誘導体であってもよい。

【0051】

式(4)に示したピロリドン化合物としては、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドンあるいはN-フェニル-2-ピロリドンが好ましい。より高い効果が得られるからである。なお、ピロリドン化合物は上記の化合物に限られず、他の化合物であってもよい。

【0052】

式(5)に示したエーテル化合物は、ハロゲン化アルキル基とエーテル結合とを含む化合物である。R5およびR6の種類は同じであってもよいし、異なってもよい。R5およびR6のそれぞれの炭素数が1~10であるのは、良好な溶解性および相溶性が得られると共に、化学的安定性が向上するからである。R5およびR6のうち、アルキル基としては、例えば、直鎖状あるいは分岐状のアルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基の他、上記した式(3-1)~式(3-24)に示したアルキル基などである。また、ハロゲン化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基あるいはトリフルオロメチル基の他、上記した式(3-64)~式(3-85)で表される分岐状のフッ素化アルキル基などが挙げられる。この場合のハロゲンの種類は任意であるが、中でもフッ素が好ましい。より高い化学的安定性が得られるからである。

【0053】

式(5)に示したエーテル化合物としては、例えば、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_6F_{13}OCH_3$ あるいは $C_3HF_6-CH(CH_3)-OC_3HF_6$ などが挙げられる。中でも、 $C_4F_9OCH_3$ あるいは $C_6F_{13}OCH_3$ が好ましい。より高い効果が得られるからである。なお、エーテル化合物は、上記した化合物に限られず、他の化合物でもよい。

【0054】

電解質中におけるスルホン化合物の含有量は、特に限定されないが、0.01重量%以上5重量%以下であるのが好ましい。また、電解質中におけるニトリル化合物、イソシアネート化合物、ピロリドン化合物およびエーテル化合物のうちの少なくとも1種の含有量は、特に限定されない。中でも、電解質中におけるニトリル化合物、イソシアネート化合物、ピロリドン化合物およびエーテル化合物のうちの少なくとも1種の含有量は、0.01重量%以上20重量%以下であるのが好ましい。特に、エーテル化合物を除くニトリル化合物等を用いる場合には、電解質中におけるニトリル化合物、イソシアネート化合物、あるいはピロリドン化合物の含有量は、0.01重量%以上5重量%以下であるのが好ま

しい。エーテル化合物を用いる場合には、電解質中におけるエーテル化合物の含有量は、5重量%以上15重量%以下であるのが好ましい。上記した範囲内で、スルホン化合物とニトリル化合物等とを併せて用いることにより、化学的安定性が特に向上するからである。

【0055】

なお、溶媒は、上記したスルホン化合物およびニトリル化合物等を含んでいれば、他の材料を含んでいてもよい。このような他の材料は、例えば、以下で説明する有機溶媒などの非水溶媒のいずれか1種あるいは2種以上である。なお、以下で説明する非水溶媒からは、スルホン化合物およびニトリル化合物等に該当するものが除かれることとする。

【0056】

非水溶媒の一例としては、以下のものなどが挙げられる。炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、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-ジメトキシエタンあるいはテトラヒドロフランである。2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 3-ジオキサラン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン、1, 3-ジオキサンあるいは1, 4-ジオキサンである。酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチルあるいはトリメチル酢酸エチルである。アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノンあるいはN-メチルオキサゾリジノンである。N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、リン酸トリメチルあるいはジメチルスルホキシドである。電解質を用いた電気化学デバイスにおいて、優れた特性が得られるからである。この特性とは、例えば、電解質が二次電池に用いられた場合には、電池容量、サイクル特性および保存特性などである。

【0057】

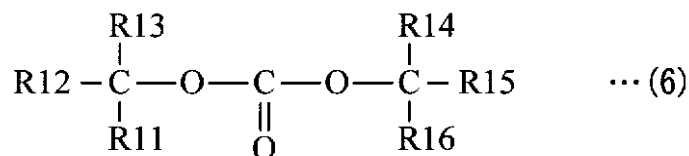
中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルのうちの少なくとも1種が好ましい。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。この場合には、炭酸エチレンあるいは炭酸プロピレンなどの高粘度（高誘電率）溶媒（例えば比誘電率 $\epsilon \geq 30$ ）と、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒（例えば粘度 $\leq 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）との組み合わせがより好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するからである。

【0058】

特に、溶媒は、式(6)で表されるハロゲン化鎖状炭酸エステルおよび式(7)で表されるハロゲン化環状炭酸エステルのうちの少なくとも1種を含んでいることが好ましい。電気化学デバイスに用いた場合に、電極反応時において電極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。この「ハロゲン化鎖状炭酸エステル」とは、ハロゲンを構成元素として含む鎖状炭酸エステルであり、「ハロゲン化環状炭酸エステル」とは、ハロゲンを構成元素として含む環状炭酸エステルである。なお、式(6)中のR11~R16は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよい。このことは、式(7)中のR17~R20についても、同様である。溶媒中におけるハロゲン化鎖状炭酸エステルおよびハロゲン化環状炭酸エステルの含有量は、例えば、0.01重量%~50重量%である。ただし、ハロゲン化鎖状炭酸エステルあるいはハロゲン化環状炭酸エステルの種類は、必ずしも下記で説明する化合物に限られず、他の化合物でもよい。

【0059】

【化 2 5】

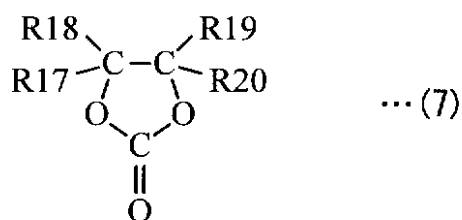


(R 1 1～R 1 6 は水素基、ハロゲン基、アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それらのうちの少なくとも1つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。)

10

【0 0 6 0】

【化 2 6】



(R 1 7～R 2 0 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。)

20

【0 0 6 1】

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。他のハロゲンよりも高い効果が得られるからである。ただし、ハロゲンの数は、1つよりも2つが好ましく、さらに3つ以上でもよい。電解質を二次電池などの電気化学デバイスに用いた場合に、電極反応時において、電極の表面に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、電解質の分解反応がより抑制されるからである。

【0 0 6 2】

30

ハロゲン化鎖状炭酸エステルの一例としては、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。また、ハロゲン化環状炭酸エステルの一例としては、式(7-1)～式(7-21)で表される化合物などが挙げられる。すなわち、式(7-1)の4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、式(7-2)の4-クロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンあるいは式(7-3)の4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンである。式(7-4)のテトラフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、式(7-5)の4-クロロ-5-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンあるいは式(7-6)の4, 5-ジクロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンである。式(7-7)のテトラクロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、式(7-8)の4, 5-ビストリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンあるいは式(7-9)の4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンである。式(7-10)の4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンあるいは式(7-11)の4, 4-ジフルオロ-5-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンである。式(7-12)の4-エチル-5, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、式(7-13)の4-フルオロ-5-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンあるいは式(7-14)の4-メチル-5-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンである。式(7-15)の4-フルオロ-4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンあるいは式(7-16)の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-オンである。式(7-17)の4, 5-ジクロロ-4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン

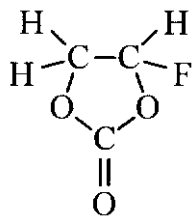
40

50

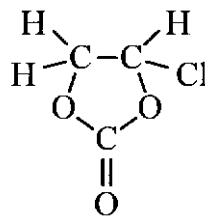
ー２－オン、式（７－１８）の４－エチル－５－フルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オンあるいは式（７－１９）の４－エチル－４，５－ジフルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オンである。式（７－２０）の４－エチル－４，５，５－トリフルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オンあるいは式（７－２１）の４－フルオロ－４－メチル－１，３－ジオキソラン－２－オンである。このハロゲン化環状炭酸エステルには、幾何異性体も含まれる。中でも、式（７－１）に示した４－フルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オンあるいは式（７－３）に示した４，５－ジフルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オンが好ましく、後者がより好ましい。特に、４，５－ジフルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オンでは、シス異性体よりもトランス異性体が好ましい。容易に入手できると共に、高い効果が得られるからである。

【００６３】

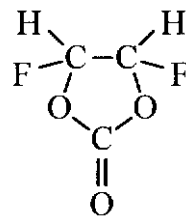
【化２７】



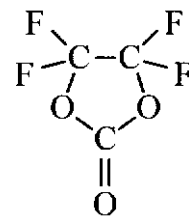
(7-1)



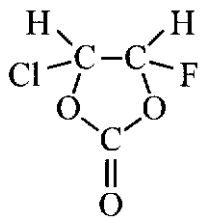
(7-2)



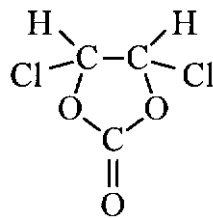
(7-3)



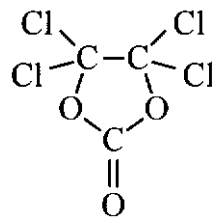
(7-4)



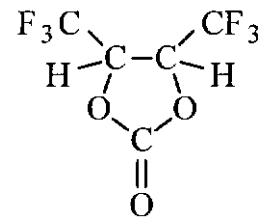
(7-5)



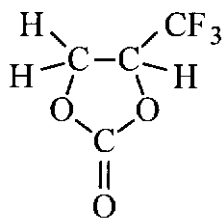
(7-6)



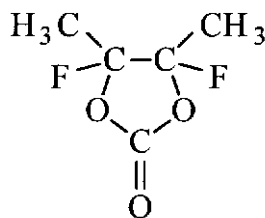
(7-7)



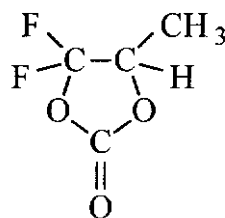
(7-8)



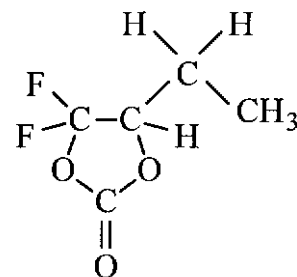
(7-9)



(7-10)



(7-11)



(7-12)

【００６４】

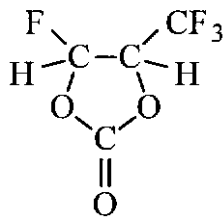
10

20

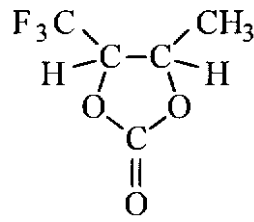
30

40

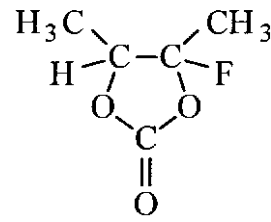
【化 2 8】



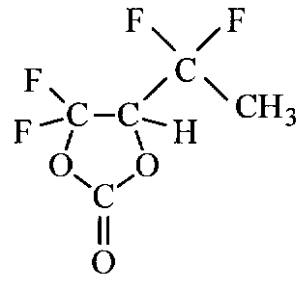
(7-13)



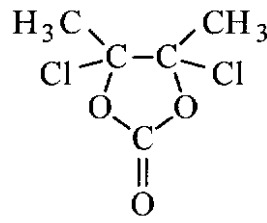
(7-14)



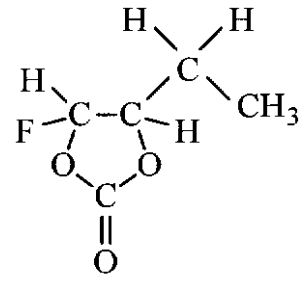
(7-15)



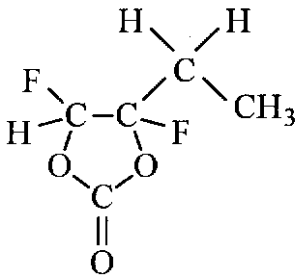
(7-16)



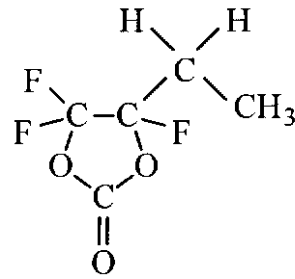
(7-17)



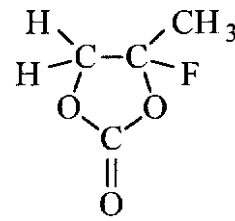
(7-18)



(7-19)



(7-20)



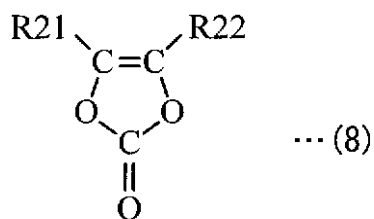
(7-21)

【0065】

また、溶媒は、式(8)～式(10)で表される不飽和炭素結合環状炭酸エステルの中の少なくとも1種を含んでいることが好ましい。電気化学デバイスに用いた場合の電極反応時において電極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。この「不飽和炭素結合環状炭酸エステル」とは、不飽和炭素結合を有する環状炭酸エステルである。溶媒中における不飽和炭素結合環状炭酸エステルの含有量は、例えば、0.01重量%～10重量%である。不飽和炭素結合環状炭酸エステルの種類は、下記で説明するものに限られず、他のものでもよい。

【0066】

【化 2 9】



... (8)

(R21およびR22は水素基あるいはアルキル基である。)

【0067】

10

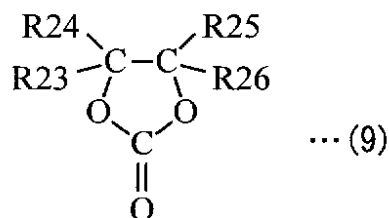
20

30

40

50

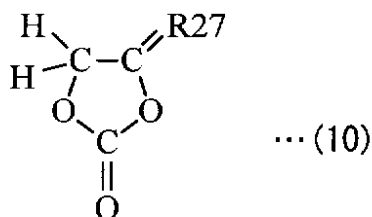
【化 3 0】



(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 0 6 8】

【化 3 1】



(R 2 7 はアルキレン基である。)

【0 0 6 9】

式 (8) に示した不飽和炭素結合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の一例としては、以下のものなどが挙げられる。炭酸ビニレン、炭酸メチルビニレンあるいは炭酸エチルビニレンである。また、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4, 5-ジエチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4-フルオロ-1, 3-ジオキサソラン-2-オンあるいは4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オンである。中でも、炭酸ビニレンが好ましい。容易に入手できると共に、高い効果が得られるからである。

【0 0 7 0】

式 (9) に示した不飽和炭素結合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。この炭酸ビニルエチレン系化合物の一例としては、以下のものなどが挙げられる。炭酸ビニルエチレン、4-メチル-4-ビニル-1, 3-ジオキサソラン-2-オンあるいは4-エチル-4-ビニル-1, 3-ジオキサソラン-2-オンである。また、4-n-プロピル-4-ビニル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、5-メチル-4-ビニル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4, 4-ジビニル-1, 3-ジオキサソラン-2-オンあるいは4, 5-ジビニル-1, 3-ジオキサソラン-2-オンである。中でも、炭酸ビニルエチレンが好ましい。容易に入手できると共に、高い効果が得られるからである。もちろん、R 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もよい。

【0 0 7 1】

式 (10) に示した不飽和炭素結合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。この炭酸メチレンエチレン系化合物の一例としては、以下のものなどが挙げられる。4-メチレン-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4, 4-ジメチル-5-メチレン-1, 3-ジオキサソラン-2-オンあるいは4, 4-ジエチル-5-メチレン-1, 3-ジオキサソラン-2-オンである。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 (10) に示した化合物) の他、2つのメチレン基を有するものでもよい。

【0 0 7 2】

10

20

30

40

50

なお、不飽和炭素結合環状炭酸エステルとしては、式(8)～式(10)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。

【0073】

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。このスルトンの一例としては、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。溶媒中におけるスルトンの含有量
は、例えば、0.5重量%～5重量%である。ただし、スルトンの種類は、必ずしも上記
したものに限られず、他のものでもよい。

【0074】

さらに、溶媒は、酸無水物を含んでいることが好ましい。電解質の化学的安定性がより
向上するからである。この酸無水物の一例としては、カルボン酸無水物などが挙げられる
。カルボン酸無水物は、例えば、無水コハク酸、無水グルタル酸あるいは無水マレイン酸
などである。溶媒中における酸無水物の含有量は、例えば、0.5重量%～5重量%であ
る。ただし、酸無水物の種類は、必ずしも上記したものに限られず、他のものでもよい。

【0075】

溶媒の固有粘度は、例えば、25℃において10.0mPa・s以下であるのが好まし
い。電解質塩の解離性およびイオンの移動度を確保できるからである。なお、溶媒に電解
質塩を溶解させた状態における固有粘度(すなわち、電解液の固有粘度)も、同様の理由
により、25℃において10.0mPa・s以下であるのが好ましい。

【0076】

[電解質塩]

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
を含んでいる。ただし、電解質塩は、例えば、軽金属塩以外の他の塩を含んでいてもよい
。

【0077】

リチウム塩の一例としては、以下のものなどが挙げられる。六フッ化リン酸リチウム、
四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウムあるいは六フッ化ヒ酸リチウムである。テト
ラフェニルホウ酸リチウム(LiB(C₆H₅)₄)、メタンスルホン酸リチウム(Li
CH₃SO₃)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)あるいは
テトラクロロアルミン酸リチウム(LiAlCl₄)である。六フッ化ケイ酸二リチウム
(Li₂SiF₆)、塩化リチウム(LiCl)あるいは臭化リチウム(LiBr)であ
る。モノフルオロリン酸リチウム(LiPFO₃)あるいはジフルオロリン酸リチウム(
LiPF₂O₂)である。電解質を用いた電気化学デバイスにおいて、優れた特性が得ら
れるからである。ただし、電解質塩の種類は、必ずしも上記したものに限られず、他のも
のでもよい。

【0078】

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。特に、六フ
ッ化リン酸リチウムと共に四フッ化ホウ酸リチウムを用いるのが好ましい。高い効果が得
られるからである。

【0079】

特に、電解質塩は、式(11)～式(13)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(11)中
のR33は、同一でもよいし、異なってもよい。このことは、式(12)中のR41～R
43および式(13)中のR51およびR52についても同様である。

【0080】

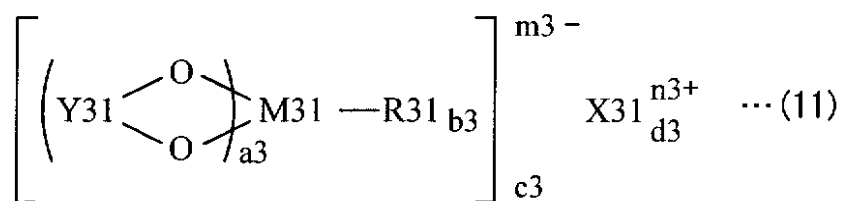
10

20

30

40

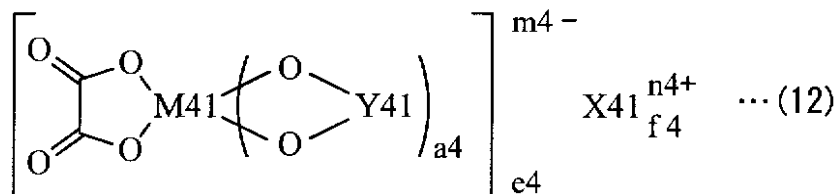
【化 3 2】



(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 $-\text{OC}-\text{R32}-\text{CO}-$ 、 $-\text{OC}-\text{C}(\text{R33})_2-$ あるいは $-\text{OC}-\text{CO}-$ 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。)

【0 0 8 1】

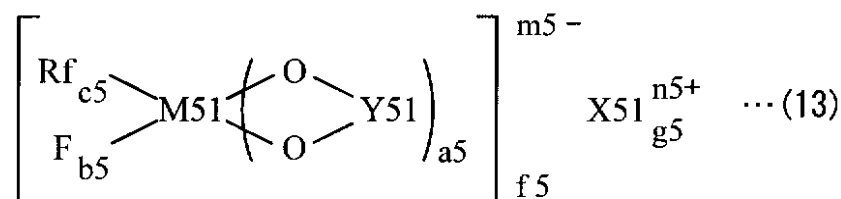
【化 3 3】



(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 $-\text{OC}-(\text{C}(\text{R41})_2)_{\text{b4}}-\text{CO}-$ 、 $-(\text{R43})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{c4}}-\text{CO}-$ 、 $-(\text{R43})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{c4}}-\text{C}(\text{R43})_2-$ 、 $-(\text{R43})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{c4}}-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}_2\text{S}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{d4}}-\text{SO}_2-$ あるいは $-\text{OC}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{d4}}-\text{SO}_2-$ 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。)

【0 0 8 2】

【化 3 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 1~10 である。Y 5 1 は $-\text{OC}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{\text{d5}}-\text{CO}-$ 、 $-(\text{R52})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{\text{d5}}-\text{CO}-$ 、 $-(\text{R52})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{\text{d5}}-\text{C}(\text{R52})_2$

一、 $-(R52)_2C-(C(R51)_2)_{d5}-SO_2-$ 、 $-O_2S-(C(R51)_2)_{e5}-SO_2-$ あるいは $-OC-(C(R51)_2)_{e5}-SO_2-$ 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。)

【0083】

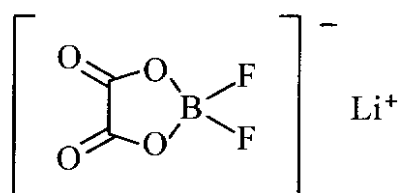
なお、長周期型周期表における1族元素とは、水素(H)、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)およびフランシウム(Fr)である。2族元素とは、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)およびラジウム(Ra)である。13族元素とは、ホウ素、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)およびタリウム(Tl)である。14族元素とは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)および鉛(Pb)である。15族元素とは、窒素、リン、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)およびビスマス(Bi)である。

【0084】

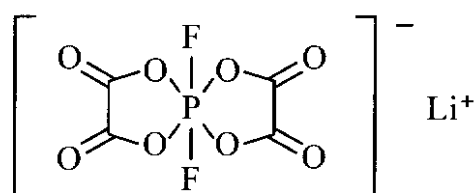
式(11)に示した化合物の一例としては、式(11-1)～式(11-6)で表される化合物などが挙げられる。式(12)に示した化合物の一例としては、式(12-1)～式(12-8)で表される化合物などが挙げられる。式(13)に示した化合物の一例としては、式(13-1)で表される化合物などが挙げられる。

【0085】

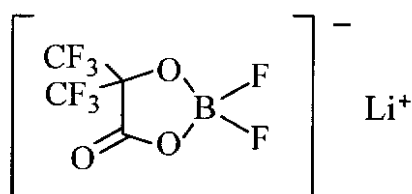
【化35】



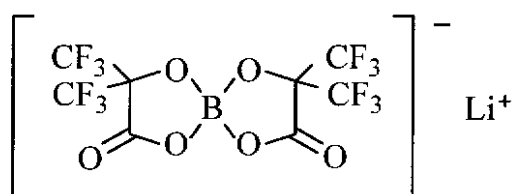
(11-1)



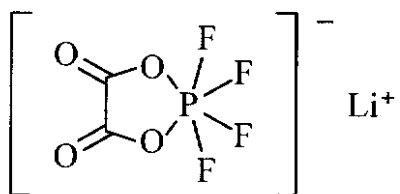
(11-2)



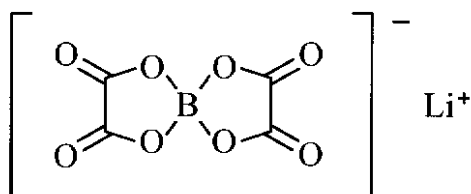
(11-3)



(11-4)



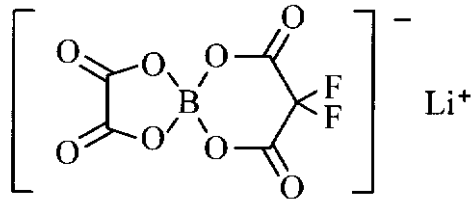
(11-5)



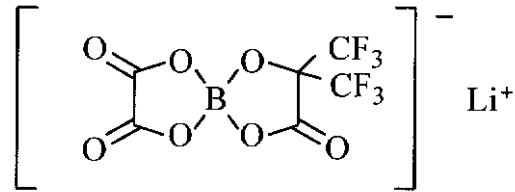
(11-6)

【0086】

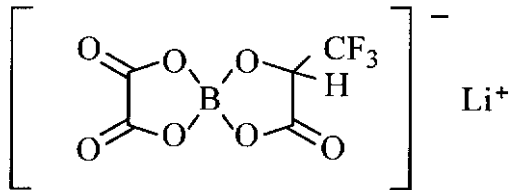
【化 3 6】



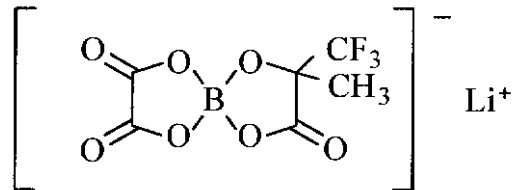
(12-1)



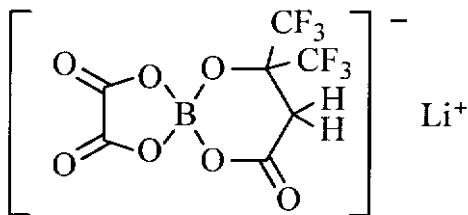
(12-2)



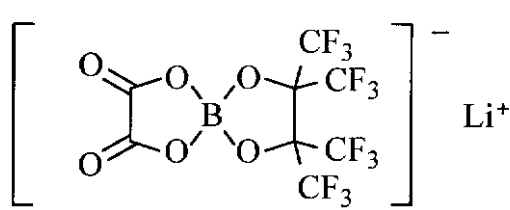
(12-3)



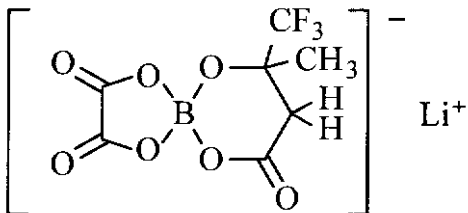
(12-4)



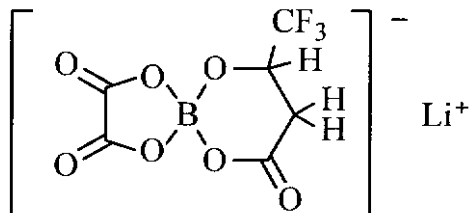
(12-5)



(12-6)



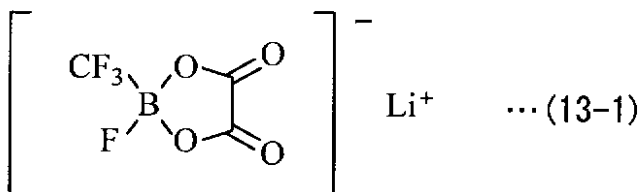
(12-7)



(12-8)

【0087】

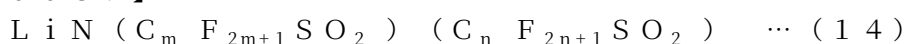
【化 3 7】



【0088】

また、電解質塩は、式(14)～式(16)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(14)中のmおよびnは、同じ値でもよいし、異なる値でもよい。このことは、式(16)中のp、qおよびrについても、同様である。ただし、電解質塩の種類は、必ずしも下記で説明するものに限られず、他のものでもよい。

【0089】



10

20

30

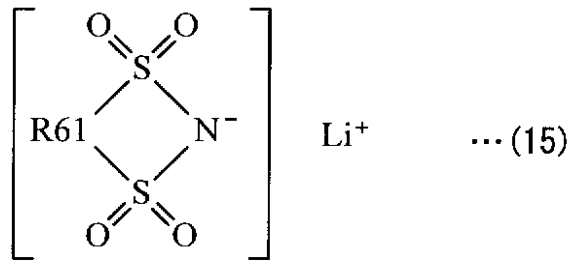
40

50

(mおよびnは1以上の整数である。)

【0090】

【化38】



10

(R61は炭素数=2~4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。)

【0091】

$\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2) \dots (16)$
(p、qおよびrは1以上の整数である。)

【0092】

式(14)に示した化合物は、鎖状のイミド化合物である。この化合物の一例としては、以下の化合物などが挙げられる。ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)あるいはビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)である。(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($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$)である。(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($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$)である。(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($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$)である。

20

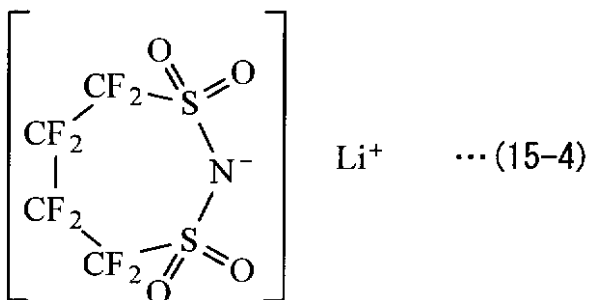
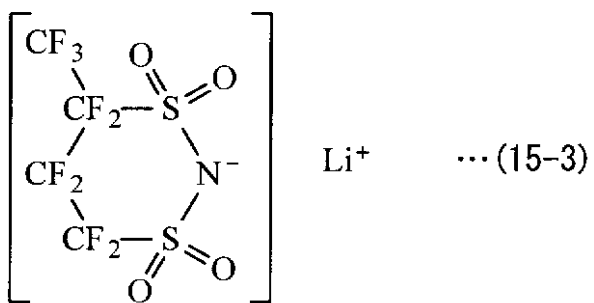
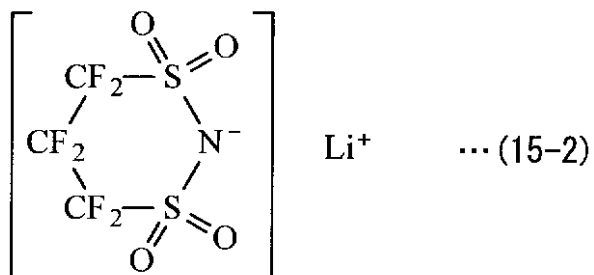
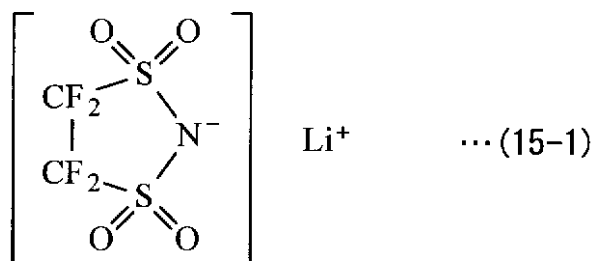
【0093】

式(15)に示した化合物は、環状のイミド化合物である。この化合物の一例としては、式(15-1)~式(15-4)で表される化合物などが挙げられる。すなわち、式(15-1)の1, 2-パーフルオロエタンジスルホニルイミドリチウムあるいは式(15-2)の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である。式(15-3)の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式(15-4)の1, 4-パーフルオロブタンジスルホニルイミドリチウムである。

30

【0094】

【化 3 9】



10

20

30

【0095】

式(16)に示した化合物は、鎖状のメチド化合物である。この化合物の一例としては、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。

【0096】

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

【0097】

この電解質では、溶媒は、スルホン化合物のうちの少なくとも1種と、ニトリル化合物、イソシアネート化合物、ピロリドン化合物およびエーテル化合物のうちの少なくとも1種とを含んでいる。

【0098】

ここで溶媒として、スルホン化合物およびニトリル化合物等のうち、いずれか一方だけを含む電解質を電気化学デバイスに用いた場合について説明する。スルホン化合物およびニトリル化合物等のうち、スルホン化合物だけを用いると、電極反応時の電解質の分解反

40

50

応はわずかに抑制されるが、十分には抑制されない。その一方で、ニトリル化合物等だけを用いた場合には、電極反応時、特に電極反応を繰り返した時の電解質の分解反応が促進される。すなわち、電解質にスルホン化合物だけを加えても、十分な化学的安定性が得られず、その一方で電解質にスクシノニトリル等だけを加えても、化学的安定性が著しく低下する。

【0099】

ところが、それぞれ単独では十分な化学的安定性が得られないスルホン化合物とニトリル化合物等とを組み合わせると、これらの相乗作用によって、電極反応時における電解質の分解反応抑制効果が際だって発揮される。すなわち、本実施の形態における電解質によれば、スルホン化合物とニトリル化合物等とを組み合わせるようにしたので、それらのうち、双方を含んでいない場合や、いずれか一方だけを含む場合よりも、電解質の化学的安定性が向上する。これにより、スルホン化合物およびニトリル化合物等を含む電解質を用いた電気化学デバイスの性能向上に寄与することができる。

10

【0100】

特に、溶媒が、ハロゲン化鎖状炭酸エステル、ハロゲン化環状炭酸エステル、不飽和炭素結合環状炭酸エステル、スルトンおよび酸無水物のうちの少なくとも1種を含んでいれば、より高い効果を得ることができる。また、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、六フッ化ヒ酸リチウムおよび式(11)～式(16)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。

20

【0101】

<2. 電解質を用いた電気化学デバイス(二次電池)>

次に、上記した電解質の使用例について説明する。ここで、電気化学デバイスの一例として二次電池を例に挙げると、上記した電解質は、以下のようにして用いられる。

【0102】

<2-1. 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の一部を拡大している。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より表されるリチウムイオン二次電池である。

30

【0103】

[二次電池の全体構成]

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、巻回電極体20および一对の絶縁板12, 13が収納されたものである。このような電池缶11を用いた電池構造は、円筒型と呼ばれている。

【0104】

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いると共に、鉄(Fe)、アルミニウム(Al)あるいはそれらの合金など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、電池缶の11の表面にニッケル(Ni)などが鍍金されていてもよい。一对の絶縁板12, 13は、巻回電極体20を上下から挟み、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

【0105】

電池缶11の開放端部には、電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient: PTC素子)16がガスケット17を介してかしめられており、その電池缶11は、密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15および熱感抵抗素子16は、電池蓋14の内側に設けられている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電気的に接続されている。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

50

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（電流を制限する）ことにより、大電流に起因する異常な発熱を防止するものである。ガスケット 17 は、例えば、絶縁材料により構成されており、その表面には、例えば、アスファルトが塗布されている。

【0106】

巻回電極体 20 は、セパレータ 23 を介して正極 21 と負極 22 とが積層および巻回されたものである。この巻回電極体 20 の中心には、センターピン 24 が挿入されていてもよい。巻回電極体 20 では、アルミニウムなど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。

【0107】

[正極]

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。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。

【0108】

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) などにより構成されている。

【0109】

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。

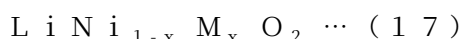
【0110】

正極材料としては、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。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含む複合酸化物や、リチウムと遷移金属元素とを構成元素として含む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 (Co)、ニッケル、マンガン (Mn) および鉄のうちの少なくとも 1 種を含むものが好ましい。より高い電圧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。また、x および y の値は、充放電状態に応じて異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ である。

【0111】

リチウムと遷移金属元素とを含む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 ($Li_x NiO_2$)、あるいは式 (17) で表されるリチウムニッケル系複合酸化物などが挙げられる。また、リチウムと遷移金属元素とを含む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 ($LiFe_{1-u}Mn_uPO_4$ ($u < 1$)) などが挙げられる。高い電池容量が得られると共に、優れたサイクル特性も得られるからである。

【0112】



(M はコバルト、マンガン、鉄、アルミニウム、バナジウム (V)、スズ、マグネシウム、チタン (Ti)、ストロンチウム、カルシウム、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、テクネチウム (Tc)、ルテニウム (Ru)、タンタル (Ta)、タングステン (W)、レニウム (Re)、イッテルビウム (Yb)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、バリウム、ホウ素、クロム (Cr)、ケイ素、ガリウム、リン、アンチモンおよびニオブ (Nb) のうちの少なくとも 1 種である。x は $0.005 < x < 0.5$ である。)

【0113】

この他、正極材料としては、例えば、酸化物、二硫化物、カルコゲン化物あるいは導電性高分子などが挙げられる。酸化物は、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である。二硫化物は、例えば、二硫化チタンあるいは硫化モリブデンなどである。カルコゲン化物は、例えば、セレン化ニオブなどである。導電性高分子は、例えば、硫黄、ポリアニリンあるいはポリチオフェンなどである。

【0114】

もちろん、正極材料は、上記以外のものであってもよい。また、上記した一連の正極材料は、任意の組み合わせで2種以上混合されてもよい。

【0115】

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。

【0116】

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ンプ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。

【0117】

[負極]

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。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。

【0118】

負極集電体22Aは、例えば、銅、ニッケルあるいはステンレスなどにより構成されている。この負極集電体22Aの表面は、粗面化されていることが好ましい。いわゆるアンカー効果により、負極集電体22Aに対する負極活物質層22Bの密着性が向上するからである。この場合には、少なくとも負極活物質層22Bと対向する領域において、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により負極集電体22Aの表面に微粒子を形成して凹凸を設ける方法である。この電解処理によって粗面化された銅箔を含め、電解法によって作製された銅箔は、一般に「電解銅箔」と呼ばれている。

【0119】

負極活物質層22Bは、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵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正極導電剤と同様である。この負極活物質層22Bでは、例えば、充放電時において意図せずにリチウム金属が析出することを防止するために、負極材料の充電可能な容量は正極21の放電容量よりも大きくなっていることが好ましい。

【0120】

負極材料としては、例えば、炭素材料が挙げられる。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、高いエネルギー密度および優れたサイクル特性が得られるからである。また、負極導電剤としても機能するからである。この炭素材料は、例えば、易黒鉛化性炭素や、(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化性炭素や、(002)面の面間隔が0.34nm以下の黒鉛などである。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭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。有機高分子化合物焼成体とは、フ

10

20

30

40

50

ェノール樹脂やフラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。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もよい。

【0121】

また、負極材料としては、例えば、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含む材料（金属系材料）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、合金あるいは化合物でもよいし、それらの2種以上でもよいし、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ものでもよい。なお、本発明における「合金」には、2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを含むものも含まれる。また、「合金」は、非金属元素を含んでもよい。その組織には、固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物、あるいはそれらの2種以上が共存するものがある。

10

【0122】

上記した金属元素あるいは半金属元素は、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であり、具体的には、以下の元素のうちの少なくとも1種である。マグネシウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、ビスマス、カドミウム（Cd）、銀（Ag）、亜鉛、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム、イットリウム、パラジウム（Pd）あるいは白金（Pt）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い。リチウムイオンを吸蔵および放出する能力が優れているため、高いエネルギー密度が得られるからである。

【0123】

20

ケイ素およびスズのうちの少なくとも一方を含む材料は、例えば、ケイ素あるいはスズの単体、合金あるいは化合物でもよいし、それらの2種以上でもよいし、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ものでもよい。

【0124】

ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の構成元素として、以下の元素のうちの少なくとも1種を含むものなどが挙げられる。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、アンチモンあるいはクロムである。ケイ素の化合物としては、例えば、ケイ素以外の構成元素として、酸素あるいは炭素を含むものが挙げられる。なお、ケイ素の化合物は、例えば、ケイ素以外の構成元素として、ケイ素の合金について説明した元素のいずれか1種あるいは2種以上を含んでもよい。

30

【0125】

ケイ素の合金あるいは化合物の一例としては、以下のものなどが挙げられる。 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 あるいは TaSi_2 である。 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v （ $0 < v \leq 2$ ）あるいは LiSiO である。

【0126】

スズの合金としては、例えば、スズ以外の構成元素として、以下の元素のうちの少なくとも1種を含むものなどが挙げられる。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、アンチモンあるいはクロムである。スズの化合物としては、例えば、酸素あるいは炭素を含むものなどが挙げられる。なお、スズの化合物は、例えば、スズ以外の構成元素として、スズの合金について説明した元素のいずれか1種あるいは2種以上を含んでもよい。スズの合金あるい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。

40

【0127】

特に、ケイ素を含む材料としては、例えば、ケイ素の単体が好ましい。高い電池容量および優れたサイクル特性などが得られるからである。なお、「単体」とは、あくまで一般的な意味合いでの単体（微量の不純物を含んでもよい）であり、必ずしも純度100

50

%を意味しているわけではない。

【0128】

また、スズを含む材料としては、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の構成元素を含むものが好ましい。第2の構成元素は、例えば、以下の元素のうちの少なくとも1種である。コバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム、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、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、タングステン、ビスマスあるいはケイ素である。第3の構成元素は、例えば、ホウ素、炭素、アルミニウムおよびリン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、高い電池容量および優れたサイクル特性などが得られるからである。

10

【0129】

中でも、スズ、コバルトおよび炭素を含む材料(SnCoC含有材料)が好ましい。このSnCoC含有材料の組成としては、例えば、炭素の含有量が9.9質量%~29.7質量%であり、スズおよびコバルトの含有量の割合($\text{Co} / (\text{Sn} + \text{Co})$)が20質量%~70質量%である。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。

【0130】

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

20

【0131】

X線回折により得られた回折ピークがリチウムと反応可能な反応相に対応するものであるか否かは、リチウムとの電気化学的反応の前後におけるX線回折チャートと比較すれば、容易に判断することができる。例えば、リチウム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の反応相の回折ピークが2 θ = 20°~50°の間に見られる。このような反応相は、例えば、上記した各構成元素を含んでおり、主に、炭素の存在に起因して低結晶化あるいは非晶質化しているものと考えられる。

30

【0132】

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。元素の結合状態については、例えば、X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)により確認できる。市販の装置では、例えば、軟X線としてAl-K α 線あるいはMg-K α 線などが用いられる。炭素の少なくとも一部が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、炭素の1s軌道(C1s)の合成波のピークは284.5eVよりも低い領域に現れる。なお、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ているものとする。この際、通常、物質表面には表面汚染炭素が存在しているため、表面汚染炭素のC1sのピークを284.8eVとし、それをエネルギー基準とする。XPS測定では、C1sのピークの波形が表面汚染炭素のピークとSnCoC含有材料中の炭素のピークとを含んだ形で得られるため、例えば、市販のソフトウェアを用いて解析して、両者のピークを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準(284.8eV)とする。

40

【0133】

なお、SnCoC含有材料は、必要に応じて、さらに他の構成元素を含んでいてもよい

50

。このような他の構成元素としては、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、ガリウムおよびビスマスのうちの少なくとも1種が挙げられる。

【0134】

このSnCoC含有材料の他、スズ、コバルト、鉄および炭素を含む材料（SnCoFeC含有材料）も好ましい。このSnCoFeC含有材料の組成は、任意に設定可能である。例えば、鉄の含有量を少なめに設定する場合の組成は、以下の通りである。炭素の含有量は9.9質量%～29.7質量%であり、鉄の含有量は0.3質量%～5.9質量%であり、スズおよびコバルトの含有量の割合（ $\text{Co} / (\text{Sn} + \text{Co})$ ）は30質量%～70質量%である。また、例えば、鉄の含有量を多めに設定する場合の組成は、以下の通りである。炭素の含有量は11.9質量%～29.7質量%である。また、スズ、コバルトおよび鉄の含有量の割合（ $(\text{Co} + \text{Fe}) / (\text{Sn} + \text{Co} + \text{Fe})$ ）は26.4質量%～48.5質量%であり、コバルトおよび鉄の含有量の割合（ $\text{Co} / (\text{Co} + \text{Fe})$ ）は9.9質量%～79.5質量%である。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含有材料の物性（半値幅など）は、上記したSnCoC含有材料と同様である。

10

【0135】

また、他の負極材料としては、例えば、金属酸化物あるいは高分子化合物が挙げられる。金属酸化物は、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。

20

【0136】

もちろん、負極材料は、上記以外のものでもよい。また、一連の負極活物質は、任意の組み合わせで2種以上混合されてもよい。

【0137】

負極活物質層22Bは、例えば、塗布法、気相法、液相法、溶射法あるいは焼成法（焼結法）、またはそれらの2種以上の方法により形成されている。塗布法とは、例えば、粒子状の負極活物質を負極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。気相法の一例としては、物理堆積法あるいは化学堆積法などが挙げられる。具体的には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱化学気相成長CVD法あるいはプラズマ化学気相成長法などである。液相法の一例としては、電解鍍金法あるいは無電解鍍金法などが挙げられる。溶射法とは、負極活物質を溶融状態あるいは半溶融状態で吹き付ける方法である。焼成法とは、例えば、塗布法と同様の手順で塗布したのち、負極結着剤などの融点よりも高い温度で熱処理する方法である。焼成法については、公知の手法を用いることができる。一例としては、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法あるいはホットプレス焼成法などが挙げられる。

30

【0138】

負極活物質は、例えば、複数の粒子状である。この場合には、負極活物質層22Bは、複数の粒子状の負極活物質（以下、単に「負極活物質粒子」という。）を含んでいる。負極活物質層22Bの形成方法として塗布法などを用いた場合における負極活物質粒子は、塗布用のスラリーを準備するために用いられた粒子状の負極活物質そのものである。一方、負極活物質層22Bの形成方法として気相法あるいは溶射法などを用いた場合における負極活物質粒子は、蒸発あるいは溶融などして負極集電体22A上に堆積された結果、粒子状になった負極活物質である。

40

【0139】

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は、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る場合には、負極活物質粒子は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が複数回に分割して行われる（負極材料が順次薄く形成して堆積される）ため、

50

その堆積工程を1回で行う場合よりも、負極集電体22Aが高熱に晒される時間が短くなるからである。これにより、負極集電体22Aが熱的ダメージを受けにくくなる。

【0140】

この負極活物質粒子は、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。また、負極活物質粒子は、気相法、液相法あるいは焼成法などにより形成されており、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。この場合には、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、両者の構成元素が拡散しあってもよい。

10

【0141】

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いとしたならば電解質と接することとなる領域）を被覆する酸化物含有膜を含んでいることが好ましい。酸化物含有膜が電解質に対する保護膜として機能するため、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。これにより、サイクル特性および保存特性などが向上する。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いが、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。

【0142】

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、優れた保護作用が得られるからである。もちろん、酸化物含有膜は、上記以外の他の酸化物を含んでいてもよい。

20

【0143】

酸化物含有膜は、例えば、気相法あるいは液相法など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、単独の形成方法により形成されていてもよいし、2種以上の形成方法により形成されていてもよい。

30

【0144】

また、負極活物質層22Bは、必要に応じて、負極活物質層22Bの内部の隙間に、リチウムと合金化しない金属元素を構成元素として含む金属材料（以下、単に「金属材料」という。）を含んでいることが好ましい。複数の負極活物質粒子が金属材料を介して結着されると共に、負極活物質層22B中の空隙率が減少するため、その負極活物質層22Bの膨張および収縮が抑制されるからである。これにより、サイクル特性および保存特性などが向上する。なお、「負極活物質層22Bの内部の隙間」の詳細については、後述する（図5および図6参照）。

40

【0145】

上記した金属元素としては、例えば、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛および銅からなる群のうちの少なくとも1種が挙げられ、中でも、コバルトが好ましい。負極活物質層22B内の隙間に金属材料が容易に入り込みやすいと共に、優れた結着作用が得られるからである。もちろん、金属元素は、上記以外の他の金属元素でもよい。ただし、ここで言う「金属材料」とは、単体に限らず、合金あるいは金属化合物まで含む広い概念である。

【0146】

金属材料は、例えば、気相法あるいは液相法など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

50

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、単独の形成方法により形成されていてもよいし、２種以上の形成方法により形成されていてもよい。

【０１４７】

なお、負極活物質層２２Ｂは、酸化物含有膜あるいは金属材料のいずれか一方だけを含んでいてもよいし、双方を含んでいてもよい。ただし、サイクル特性などをより向上させるためには、双方を含んでいることが好ましい。また、いずれか一方だけを含む場合において、サイクル特性などをより向上させるためには、酸化物含有膜を含んで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含む場合には、どちらを先に形成してもよいが、サイクル特性などをより向上させるためには、酸化物含有膜を先に形成することが好ましい。

【０１４８】

ここで、図３～図６を参照して、負極２２の詳細な構成について説明する。

【０１４９】

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および図４は、負極２２の断面構造を模式的に表している。ここでは、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。

【０１５０】

図３に示した場合には、例えば、蒸着法などの気相法により負極集電体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、負極活物質粒子２２１が突起部ごとに厚さ方向に成長する。このため、複数の負極活物質粒子２２１は、負極集電体２２Ａ上において配列されると共に、その根元において負極集電体２２Ａに連結される。このうち、例えば、液相析出法などの液相法により負極活物質粒子２２１の表面に酸化物含有膜２２２が形成されると、その酸化物含有膜２２２は、負極活物質粒子２２１の表面をほぼ全体に渡って被覆する。この場合には、負極活物質粒子２２１の頭頂部から根元に至る広い範囲が被覆される。この広範囲な被覆状態は、酸化物含有膜２２２が液相法により形成された場合に得られる特徴である。すなわち、液相法を用いて酸化物含有膜２２２を形成すると、被覆作用が負極活物質粒子２２１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２２２により被覆される。

【０１５１】

これに対して、図４に示した場合には、例えば、気相法により複数の負極活物質粒子２２１が形成されたのち、同様に気相法により酸化物含有膜２２３が形成されると、その酸化物含有膜２２３は、負極活物質粒子２２１の一部（頭頂部）だけを被覆する。この狭範囲な被覆状態は、酸化物含有膜２２３が気相法により形成された場合に得られる特徴である。すなわち、気相法を用いて酸化物含有膜２２３を形成すると、被覆作用が負極活物質粒子２２１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２２３により被覆されない。

【０１５２】

なお、図３では、気相法により負極活物質層２２Ｂ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形成方法により負極活物質層２２Ｂが形成される場合においても、同様の結果が得られる。すなわち、複数の負極活物質粒子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２２２が形成される。

【０１５３】

次に、負極活物質層２２Ｂが複数の負極活物質粒子と共に金属材料を含む場合について説明する。図５および図６は、負極２２の断面構造を拡大して表している。図５および図６において、（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。ここでは、複数の負極活物質粒子221が多層構造を有している場合を示している。

【0154】

図5に示したように、負極活物質粒子221が多層構造を有する場合には、その配列構造、多層構造および表面構造に起因して、負極活物質層22Bの内部に複数の隙間224が生じている。この隙間224は、主に、発生原因に応じて分類された2種類の隙間224A、224Bを含んでいる。隙間224Aは、負極活物質粒子221間に生じたものであり、隙間224Bは、負極活物質粒子221内の階層間に生じたものである。ただし、他の発生原因により生じた隙間224が存在していてもよい。

【0155】

なお、負極活物質粒子221の露出面(最表面)には、空隙225が生じる場合がある。この空隙225は、負極活物質粒子221の表面にひげ状の微細な突起部(図示せず)が生じたため、その突起部間に生じたものである。この空隙225は、負極活物質粒子221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、ひげ状の突起部は、負極活物質粒子221の形成時ごとにその表面に生じるため、空隙225は、負極活物質粒子221の露出面だけでなく、その階層間にも生じる場合もある。

【0156】

図6に示したように、負極活物質層22Bは、隙間224A、224Bに、金属材料226を有している。この場合には、隙間224A、224Bのうちのいずれか一方だけに金属材料226を有していてもよいが、双方に金属材料226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。

【0157】

この金属材料226は、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、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の一部でも埋められていればよいが、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(充填量)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。

【0158】

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、その階層間に隙間224Bが生じる。この隙間224Bは、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、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。

【0159】

なお、負極活物質層22Bは、最上層の負極活物質粒子221の露出面に生じるひげ状の微細な突起部(図示せず)が二次電池の性能に悪影響を及ぼすことを抑えるために、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の表面積の増加を招き、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。そこで、充放電反応の進行度の低下を抑えるために、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

10

20

30

40

50

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、最上層の負極活物質粒子 2 2 1 の表面に金属材料 2 2 6 が点在していることは、その点在箇所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 2 2 6 は、必ずしも負極活物質粒子 2 2 1 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。

【0160】

特に、隙間 2 2 4 B に入り込んだ金属材料 2 2 6 は、各階層における空隙 2 2 5 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、その堆積時ごとに負極活物質粒子 2 2 1 の表面に微細な突起部が生じる。このため、金属材料 2 2 6 は、各階層における隙間 2 2 4 B に埋め込まれているだけでなく、各階層における空隙 2 2 5 にも埋め込まれている。

10

【0161】

なお、図 5 および図 6 では、負極活物質粒子 2 2 1 が多層構造を有していると共に、負極活物質層 2 2 B 中に隙間 2 2 4 A、2 2 4 B の双方が存在している場合について説明した。このため、負極活物質層 2 2 B は、隙間 2 2 4 A、2 2 4 B に金属材料 2 2 6 を有している。これに対して、負極活物質粒子 2 2 1 が単層構造を有していると共に、負極活物質層 2 2 B 中に隙間 2 2 4 A だけが存在する場合には、負極活物質層 2 2 B が隙間 2 2 4 A だけに金属材料 2 2 6 を有することとなる。もちろん、空隙 2 2 5 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 2 2 5 に金属材料 2 2 6 を有することとなる。

20

【0162】

[セパレータ]

セパレータ 2 3 は、正極 2 1 と負極 2 2 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 2 3 には、液状の電解質（電解液）として、上記した電解質が含浸されている。セパレータ 2 3 は、例えば、合成樹脂あるいは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、それらの 2 種以上の多孔質膜が積層されたものでもよい。合成樹脂は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどである。

【0163】

[二次電池の動作]

この二次電池では、充電時において、例えば、正極 2 1 からリチウムイオンが放出され、セパレータ 2 3 に含浸された電解液を介して負極 2 2 に吸蔵される。一方、放電時において、例えば、負極 2 2 からリチウムイオンが放出され、セパレータ 2 3 に含浸された電解液を介して正極 2 1 に吸蔵される。

30

【0164】

[二次電池の製造方法]

この二次電池は、例えば、以下の手順により製造される。

【0165】

まず、正極 2 1 を作製する。最初に、正極活物質と、必要に応じて正極結着剤および正極導電剤などとを混合して正極合剤としたのち、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、正極集電体 2 1 A の両面に正極合剤スラリーを均一に塗布してから乾燥させて、正極活物質層 2 1 B 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 2 1 B を圧縮成型する。この場合には、複数回に渡って圧縮成型を繰り返してもよい。

40

【0166】

次に、上記した正極 2 1 と同様の手順により、負極 2 2 を作製する。この場合には、負極活物質と、必要に応じて負極結着剤および負極導電剤などとを混合した負極合剤を有機溶剤に分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとする。こののち、負極集電体 2 2 A の両面に負極合剤スラリーを均一に塗布して負極活物質層 2 2 B を形成したのち、その負極活物質層 2 2 B を圧縮成型する。

50

【0167】

なお、正極21とは異なる手順により、負極22を作製してもよい。この場合には、最初に、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て、複数の負極活物質粒子を形成する。こののち、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、または双方を形成して、負極活物質層22Bを形成する。

【0168】

最後に、正極21および負極22を用いて二次電池を組み立てる。最初に、正極集電体21Aに正極リード25を溶接などして取り付けると共に、負極集電体22Aに負極リード26を溶接などして取り付け。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を作製したのち、そ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。この場合には、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接などして取り付けると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接などして取り付け。続いて、電池缶11の内部に電解液を注入して、セパレータ23に含浸させる。最後に、ガスケット17を介して電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をかしめる。これにより、図1～図6に示した二次電池が完成する。

10

【0169】

この第1の二次電池によれば、負極22の容量がリチウムイオンの吸蔵および放出により表される場合において、上記した電解質（電解液）を備えているので、充放電を繰り返しても、電解液の分解反応が抑制されるため、サイクル特性を向上させることができる。その上、充電状態で高温環境下に曝されても、上記した電解液は分解されにくいため、分解した電解液のガス化が抑制される。このため、高温環境下における二次電池内部の圧力上昇による安全弁作動時間が長くなる。よって、安全性も向上させることができる。

20

【0170】

特に、負極22の負極活物質として高容量化に有利な金属系材料を用いた場合においてサイクル特性が向上するため、炭素材料などを用いた場合よりも高い効果を得ることができる。

【0171】

この第1の二次電池に関する他の効果は、上記した電解質と同様である。

30

【0172】

<2-2. 第2の二次電池>

〔二次電池の構成〕

第2の二次電池は、負極の容量がリチウム金属の析出および溶解により表されるリチウム金属二次電池である。この二次電池は、負極活物質層22Bがリチウム金属により構成されていることを除き、第1の二次電池と同様の構成を有していると共に、同様の手順により製造される。

【0173】

この二次電池は、負極活物質としてリチウム金属を用いており、それにより高いエネルギー密度を得ることができるようになっている。負極活物質層22Bは、組み立て時から既に存在するようにしてもよいが、組み立て時には存在せず、充電時に析出したリチウム金属により構成されるようにしてもよい。また、負極活物質層22Bを集電体としても利用して、負極集電体22Aを省略してもよい。

40

【0174】

〔二次電池の動作〕

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極21からリチウムイオンが放出され、セパレータ23に含浸された電解液を介して負極集電体22Aの表面にリチウム金属となって析出する。一方、放電を行うと、例えば、負極活物質層22Bからリチウム金属がリチウムイオンとなって溶出し、セパレータ23に含浸された電解液を介して正極21に吸

50

蔵される。

【0175】

この第2の二次電池によれば、負極22の容量がリチウム金属の析出および溶解により表される場合において、上記した電解質（電解液）を備えている。このため、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。この二次電池に関する他の効果は、第1の二次電池と同様である。

【0176】

<2-3. 第3の二次電池>

図7は、第3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V I I I - V I I I 線に沿った断面を拡大して示している。

10

【0177】

[二次電池の全体構成]

この二次電池は、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。このような外装部材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。

【0178】

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。ただし、巻回電極体30に対する正極リード31および負極リード32の設置位置や、それらの導出方向などは、特に限定されるわけではない。正極リード31は、例えば、アルミニウムなど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により構成されている。これらの材料は、例えば、薄板状あるいは網目状になっている。

20

【0179】

[外装部材]

外装部材40は、例えば、融着層、金属層および表面保護層がこの順に積層されたラミネートフィルムである。この場合には、例えば、融着層が巻回電極体30と対向するように、2枚のフィルムの融着層における外縁部同士が融着、あるいは接着剤などにより貼り合わされている。融着層としては、例えば、ポリエチレンあるいはポリプロピレンなどのフィルムが挙げられる。金属層としては、例えば、アルミニウム箔などが挙げられる。表面保護層としては、例えば、ナイロンあるいはポリエチレンテレフタレートなどのフィルムが挙げられる。

30

【0180】

中でも、外装部材40としては、ポリエチレンフィルム、アルミニウム箔およびナイロンフィルムがこの順に積層されたアルミラミネートフィルムが好ましい。ただし、外装部材40は、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でもよいし、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でもよい。

【0181】

外装部材40と正極リード31および負極リード32との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム41が挿入されている。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。

40

【0182】

[正極、負極およびセパレータ]

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、保護テープ37により保護されている。正極33は、例えば、正極集電体33Aの両面に正極活物質層33Bが設けられたものである。正極集電体33Aおよび正極活物質層33Bの構成は、それぞれ第1の二次電池における正極集電体21Aおよび正極活物質層21Bと同様である。負極34は、例

50

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。負極集電体 3 4 A および負極活物質層 3 4 B の構成は、それぞれ第 1 の二次電池における負極集電体 2 2 A および負極活物質層 2 2 B の構成と同様である。

【0183】

なお、セパレータ 3 5 の構成は、第 1 の二次電池におけるセパレータ 2 3 の構成と同様である。

【0184】

〔電解質層〕

電解質層 3 6 は、電解液が高分子化合物により保持されたものであり、必要に応じて、各種添加剤などの他の材料を含んでいてもよい。この電解質層 3 6 は、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）が得られると共に電解液の漏液が防止されるので好ましい。

【0185】

高分子化合物としては、例えば、以下の高分子材料うちの少なくとも 1 種が挙げられる。ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサンあるいはポリフッ化ビニルである。また、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、スチレンーブタジエンゴム、ニトリルーブタジエンゴム、ポリスチレンあるいはポリカーボネートである。また、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体である。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、ポリフッ化ビニリデン、あるいはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体が好ましい。電気化学的に安定だからである。

【0186】

電解液の組成は、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、ゲル状の電解質である電解質層 3 6 において、電解液の溶媒とは、液状の溶媒だけでなく、電解質塩を解離させることが可能なイオン伝導性を有するものまで含む広い概念である。よって、イオン伝導性を有する高分子化合物を用いる場合には、その高分子化合物も溶媒に含まれる。

【0187】

なお、電解液が高分子化合物により保持され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。

【0188】

〔二次電池の動作〕

この二次電池では、充電時において、例えば、正極 3 3 からリチウムイオンが放出され、電解質層 3 6 を介して負極 3 4 に吸蔵される。一方、放電時において、例えば、負極 3 4 からリチウムイオンが放出され、電解質層 3 6 を介して正極 5 3 に吸蔵される。

【0189】

〔二次電池の製造方法〕

このゲル状の電解質層 3 6 を備えた二次電池は、例えば、以下の 3 種類の手順により製造される。

【0190】

第 1 の製造方法では、最初に、第 1 の二次電池における正極 2 1 および負極 2 2 と同様の作製手順により、正極 3 3 および負極 3 4 を作製する。具体的には、正極集電体 3 3 A の両面に正極活物質層 3 3 B を形成して正極 3 3 を作製すると共に、負極集電体 3 4 A の両面に負極活物質層 3 4 B を形成して負極 3 4 を作製する。続いて、電解液、高分子化合物および溶剤を含む前駆溶液を調製して正極 3 3 および負極 3 4 に塗布したのち、その溶剤を揮発させてゲル状の電解質層 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る。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

35を介して積層および巻回したのち、その最外周部に保護テープ37を接着させて、巻回電極体30を作製する。最後に、2枚のフィルム状の外装部材40の間に巻回電極体30を挟み込んだのち、その外装部材40の外縁部同士を熱融着などで接着させて、巻回電極体30を封入する。この際、正極リード31および負極リード32と外装部材40との間に、密着フィルム41を挿入する。これにより、図7および図8に示した二次電池が完成する。

【0191】

第2の製造方法では、最初に、正極33に正極リード31を取り付けると共に、負極34に負極リード32を取り付ける。続いて、セパレータ35を介して正極33と負極34とを積層して巻回させたのち、その最外周部に保護テープ37を接着させて、巻回電極体30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40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て、袋状の外装部材40の内部に巻回体を収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を調製して袋状の外装部材40の内部に注入したのち、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、モノマーを熱重合させて高分子化合物とし、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。

【0192】

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（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て、高分子化合物を介してセパレータ35を正極33および負極34に密着させる。これにより、電解液が高分子化合物に含浸し、その高分子化合物がゲル化して電解質層36が形成されるため、二次電池が完成する。

【0193】

この第3の製造方法では、第1の製造方法よりも電池膨れが抑制される。また、第3の製造方法では、第2の製造方法よりも高分子化合物の原料であるモノマーあるいは溶媒などが電解質層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。このため、正極33、負極34およびセパレータ35と電解質層36との間において十分な密着性が得られる。

【0194】

この第3の二次電池によれば、負極34の容量がリチウムイオンの吸蔵および放出により表される場合において、電解質層36が上記した電解質（電解液）を含んでいる。したがって、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。この二次電池に関する他の効果は、第1の二次電池と同様である。なお、第3の二次電池は、第1の二次電池と同様の構成を有している場合に限られず、第2の二次電池と同様の構成を有していてもよい。この場合も同様の効果を得ることができる。

【実施例】

【0195】

本発明の具体的な実施例について、詳細に説明する。

【0196】

(実験例1-1～1-32)

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

た。

【0197】

まず、正極21を作製した。この場合には、最初に、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と炭酸コバルト (CoCO_3) とを0.5:1のモル比で混合したのち、空气中で900℃×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 LiCoO_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。続いて、N-メチル-2-ピロリドンに正極合剤を分散させて、ペースト状の正極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置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てから乾燥させて、正極活物質層21Bを形成した。この正極集電体21Aとしては、带状のアルミニウム箔 (12μm厚) を用いた。最後に、ロールプレス機を用いて正極活物質層21Bを圧縮成型した。

10

【0198】

次に、負極22を作製した。この場合には、最初に、負極活物質として人造黒鉛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。続いて、N-メチル-2-ピロリドンに負極合剤を分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置を用いて負極集電体22Aの両面に負極合剤スラリーを均一に塗布してから乾燥させて、負極活物質層22Bを形成した。この負極集電体22Aとしては、带状の電解銅箔 (15μm厚) を用いた。最後に、ロールプレス機を用いて負極活物質層22B (片面70μm厚) を圧縮成型した。

20

【0199】

次に、液状の電解質である電解液を調製した。この場合には、最初に、溶媒として、炭酸エチレン (EC) と、炭酸ジメチル (DMC) とを重量比 (EC:DMC) で30:70の割合で混合した。続いて、この混合溶媒に対して電解質塩として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を1.2mol/kgの含有量になるように添加して溶解させた。最後に、スルホン化合物およびニトリル化合物等を添加したのち混合した。この際、スルホン化合物としては、式(1-1)あるいは式(1-2)に示した化合物を用いた。また、ニトリル化合物としては、スクシノニトリル (SCN)、1,6-ジシアノヘキサン (DCNH)、1,2,3-プロパントリカルボニトリル (PTCN) あるいは7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ) を用いた。イソシアネート化合物としては、1-イソシアナトペンタン (NCO P)、1,8-ジイソシアナトオクタン (DNCO) あるいは1,4-ジイソシアナトブタン-1,4-ジオン (DNCOB) を用いた。ピロリドン化合物としては、N-エチル-2-ピロリドン (NEP)、N-プロピル-2-ピロリドン (NPP)、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン (NCHP) あるいはN-フェニル-2-ピロリドン (NPhP) を用いた。エーテル化合物としては、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ であるノベックHFE7100 (スリーエム株式会社製) あるいは $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OCH}_3$ であるノベックHFE7300 (スリーエム株式会社製) を用いた。各実験例での電解液中におけるスルホン化合物およびニトリル化合物等 (エーテル化合物を除く) の含有量 (重量% = wt%) は、表1および表2に示した通りである。ただし、エーテル化合物を用いた実験例1-12, 1-13, 1-25, 1-26, 1-30~1-32では、ECとDMCとエーテル化合物とを重量比 (EC:DMC:エーテル化合物) で30:60:10とした混合溶媒を用いたことを除き、上記と同様に電解液を調製した。

30

40

【0200】

最後に、正極21および負極22と共に電解液を用いて二次電池を組み立てた。この場合には、最初に、正極集電体21Aに正極リード25を溶接すると共に、負極集電体22Aに負極リード26を溶接した。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を作製したのち、その巻回中心にセンターピン24を挿入した。このセパレータ23としては、微孔性ポリプロピレンフィルム (厚さ=25μm) を用いた。続いて、一对の絶縁板12, 13で巻回電極体20を挟みながら、ニッケル鍍金された鉄製の電池缶11の内部に収納した。この際、正極リード25を安全弁

50

機構 15 に溶接すると共に、負極リード 26 を電池缶 11 に溶接した。続いて、減圧方式により電池缶 11 の内部に電解液を注入してセパレータ 23 に含浸させた。最後に、ガスケット 17 を介して電池缶 11 の開口端部に電池蓋 14、安全弁機構 15 および熱感抵抗素子 16 をかしめて、それらを固定した。これにより、円筒型の二次電池が完成した。この二次電池を作製する場合には、正極活物質層 21B の厚さを調節して、満充電時において負極 22 にリチウム金属が析出しないようにした。

【0201】

(実験例 1-33~1-48)

表 2 に示したように、スルホン化合物とニトリル化合物等とを組み合わせ用いなかったことを除き、実験例 1-1~1-32 と同様の手順を経た。ただし、エーテル化合物を用いた実験例 1-47, 1-48 では、EC と DMC とエーテル化合物とを重量比 (EC : DMC : エーテル化合物) で 30 : 60 : 10 とした混合溶媒を用いた。

10

【0202】

これらの実験例 1-1~1-48 の二次電池について 23℃ および 45℃ それぞれにおけるサイクル特性ならびに安全性を調べたところ、表 1 および表 2 に示した結果が得られた。

【0203】

23℃ におけるサイクル特性を調べる際には、最初に、23℃ の雰囲気中で 2 サイクル充放電させて、2 サイクル目の放電容量を測定した。続いて、同雰囲気中でサイクル数の合計が 200 サイクルとなるまで繰り返し充放電させて、200 サイクル目の放電容量を測定した。最後に、サイクル放電容量維持率 (%) = (200 サイクル目の放電容量 / 2 サイクル目の放電容量) × 100 を算出した。充電時には、1 mA / cm² の定電流密度で上限電圧 4.2 V まで定電流定電圧充電し、さらに 4.2 V の定電圧で 0.02 mA / cm² の電流密度まで充電した。放電時には、1 mA / cm² の定電流密度で終止電圧 3.0 V まで定電流放電した。

20

【0204】

45℃ におけるサイクル特性を調べる際には、充放電時の雰囲気を 45℃ にしたことを除き、23℃ のサイクル特性と同様にして、サイクル放電容量維持率を算出した。

【0205】

安全性を調べる際には、安全弁作動時間を測定した。この場合には、最初に、23℃ の雰囲気中で 2 サイクル充放電させた。続いて、再び充電させた状態で 95℃ の恒温槽中に保存し、二次電池の安全弁機構 15 が作動するまでの時間 (時間) を測定した。充放電の条件は、サイクル特性を調べた場合と同様である。

30

【0206】

なお、上記した 23℃ および 45℃ のサイクル特性ならびに安全性を調べる際の手順および条件は、以降においても、同様である。

【0207】

【表 1】

負極活物質：人造黒鉛，溶媒：EC+DMC，電解質塩：LiPF₆

	他の溶媒					サイクル 放電容量 維持率 (%)		安全弁 作動 時間 (時間)
	スルホン化合物		ニトリル化合物等		エーテル 化合物			
	種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)		23℃	45℃	
実験例 1-1	式(1-1)	1	SCN	0.1	—	83	85	81
実験例 1-2			DCNH	0.1		79	83	77
実験例 1-3			PTCN	0.1		83	83	78
実験例 1-4			TCNQ	0.1		82	81	77
実験例 1-5			NCOP	0.1		79	84	75
実験例 1-6			DNCO	0.5		82	85	81
実験例 1-7			DNCOB	0.5		81	85	78
実験例 1-8			NEP	0.5		81	82	80
実験例 1-9			NPP	0.5		80	82	80
実験例 1-10			NCHP	0.5		79	85	79
実験例 1-11			NPhP	0.5		78	85	80
実験例 1-12			—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	78	84	81
実験例 1-13			—	—	C ₆ F ₁₃ OCH ₃	77	84	80
実験例 1-14	式(1-2)	1	SCN	0.1	—	85	88	80
実験例 1-15			DCNH	0.1		82	81	77
実験例 1-16			PTCN	0.1		80	83	77
実験例 1-17			TCNQ	0.1		83	83	78
実験例 1-18			NCOP	0.1		80	83	76
実験例 1-19			DNCO	0.5		83	85	81
実験例 1-20			DNCOB	0.5		84	85	79
実験例 1-21			NEP	0.5		84	88	82
実験例 1-22			NPP	0.5		82	86	81
実験例 1-23			NCHP	0.5		80	85	80
実験例 1-24			NPhP	0.5		79	85	80
実験例 1-25			—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	80	86	81
実験例 1-26			—	—	C ₆ F ₁₃ OCH ₃	80	84	80

【表 2】

負極活物質：人造黒鉛，溶媒：EC+DMC，電解質塩：LiPF₆

	他の溶媒					サイクル 放電容量 維持率 (%)		安全弁 作動 時間 (時間)
	スルホン化合物		ニトリル化合物等		エーテル 化合物			
	種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)		23℃	45℃	
実験例 1-27	式(1-2)	1	SCN +DNCO	0.1 +0.5	—	86	89	85
実験例 1-28			SCN +NEP	0.1 +0.5		86	90	84
実験例 1-29			DNCO +NEP	0.5 +0.5		86	86	85
実験例 1-30			SCN	0.1	C ₄ F ₉ OCH ₃	86	90	83
実験例 1-31			DNCO	0.5		88	91	83
実験例 1-32			NEP	0.5		86	90	83
実験例 1-33	—	—	—	—	—	61	63	54
実験例 1-34	式(1-1)	1	—	—	—	71	75	55
実験例 1-35	式(1-2)	1	—	—		72	76	56
実験例 1-36	—	—	SCN	0.1		50	53	62
実験例 1-37			DCNH	0.1		45	46	59
実験例 1-38			PTCN	0.1		48	49	60
実験例 1-39			TCNQ	0.1		46	49	58
実験例 1-40			NCOP	0.1		55	59	59
実験例 1-41			DNCO	0.5		45	47	61
実験例 1-42			DNCOB	0.5		58	60	58
実験例 1-43			NEP	0.5		53	55	62
実験例 1-44			NPP	0.5		50	52	61
実験例 1-45			NCHP	0.5		52	56	61
実験例 1-46			NPhP	0.5		50	52	60
実験例 1-47	—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	44	50	62		
実験例 1-48	—	—	C ₆ F ₁₃ OCH ₃	47	52	61		

【0209】

表 1，表 2 に示したように、負極活物質として人造黒鉛を用いた二次電池では、以下の結果が得られた。スルホン化合物とニトリル化合物等とを組み合わせる用いた実験例 1-1～1-32 では、それらを組み合わせる用いなかった実験例 1-33～1-48 よりも、23℃および45℃のサイクル放電容量維持率が高くなり、安全弁作動時間も長くなった。

【0210】

これらの結果は、二次電池の電解質において、以下のことを表している。スルホン化合物およびニトリル化合物等のうち、スルホン化合物だけを用いると、23℃、45℃で充放電を繰り返した際（23℃、45℃充放電時）の電解質分解反応はわずかに抑制されるが、十分ではない。その一方で、ニトリル化合物等だけを用いると、23℃、45℃充放電時の電解質分解反応が促進される。ところが、それぞれ単独では、23℃、45℃充放電時の電解質分解反応を十分に抑制できないスルホン化合物とニトリル化合物等とを組み合わせると、これらの相乗作用によって、電解質の分解反応抑制効果が際だって発揮される。その上、このように組み合わせると、充電状態のまま95℃で保存した際の電解質分解反応も、相乗作用により著しく抑制される。すなわち、スルホン化合物およびニトリル化合物等を併せて用いた場合において、それらの双方を用いなかった場合や、それらのうち一方を用いた場合よりも、電解質の化学的安定性が向上する。

10

【0211】

また、スルホン化合物の種類およびニトリル化合物等の種類に依存することなく、23℃および45℃のサイクル放電容量維持率ならびに安全弁作動時間が良好となった。中でも、スルホン化合物と共に、ニトリル化合物等を複数種用いた場合において、ニトリル化合物等のうちの1種を用いた場合よりも23℃および45℃のサイクル放電容量維持率ならびに安全弁作動時間が良好となった（実験例1-14～1-32参照）。

【0212】

これらのことから、負極活物質として人造黒鉛を用いた二次電池では、以下のことが確認された。すなわち、電解質の溶媒がスルホン化合物のうちの少なくとも1種と、ニトリル化合物、イソシアネート化合物、ピロリドン化合物およびエーテル化合物のうちの少なくとも1種とを含むことにより、サイクル特性および安全性が向上する。

20

【0213】

（実験例2-1～2-28）

表3に示したように、スルホン化合物として式（1-1）に示した化合物に代えて、式（2-1）あるいは式（2-2）に示した化合物を用いたことを除き、実験例1-1～1-13、1-34と同様の手順を経た。これらの実験例2-1～2-28の二次電池について、23℃および45℃それぞれにおけるサイクル特性ならびに安全性を調べたところ、表3に示した結果が得られた。

【0214】

30

【表 3】

負極活物質: 人造黒鉛, 溶媒: EC+DMC, 電解質塩: LiPF_6

	他の溶媒					サイクル 放電容量 維持率 (%)		安全弁 作動 時間 (時間)
	スルホン化合物		ニトリル化合物等		エーテル 化合物			
	種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)		23℃	45℃	
実験例 2-1	式(2-1)	1	SCN	0.1	—	81	83	79
実験例 2-2			DCNH	0.1		79	80	74
実験例 2-3			PTCN	0.1		78	80	76
実験例 2-4			TCNQ	0.1		78	80	75
実験例 2-5			NCOP	0.1		79	82	76
実験例 2-6			DNCO	0.5		80	83	78
実験例 2-7			DNCOB	0.5		80	84	77
実験例 2-8			NEP	0.5		79	82	78
実験例 2-9			NPP	0.5		79	82	77
実験例 2-10			NCHP	0.5		78	80	75
実験例 2-11			NPhP	0.5		77	80	79
実験例 2-12			—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	80	84	81
実験例 2-13			—	—	C ₆ F ₁₃ OCH ₃	79	83	80
実験例 2-14	式(2-2)	1	SCN	0.1	—	79	83	79
実験例 2-15			DCNH	0.1		77	79	77
実験例 2-16			PTCN	0.1		77	80	75
実験例 2-17			TCNQ	0.1		75	78	77
実験例 2-18			NCOP	0.1		76	80	74
実験例 2-19			DNCO	0.5		79	85	74
実験例 2-20			DNCOB	0.5		80	82	78
実験例 2-21			NEP	0.5		78	84	79
実験例 2-22			NPP	0.5		77	81	79
実験例 2-23			NCHP	0.5		77	81	77
実験例 2-24			NPhP	0.5		78	83	79
実験例 2-25			—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	78	82	75
実験例 2-26			—	—	C ₆ F ₁₃ OCH ₃	77	80	76
実験例 2-27	式(2-1)	1	—	—	—	71	74	54
実験例 2-28	式(2-2)	1	—	—	—	70	74	53

【0215】

表 3 に示したように、負極活物質として人造黒鉛を用いた二次電池では、スルホン化合物の種類を変更した場合においても、表 1, 表 2 の結果と同様の結果が得られた。すなわち、スルホン化合物とニトリル化合物等とを組み合わせ用いた実験例 2-1 ~ 2-26

では、それらを組み合わせて用いなかった実験例 1-33~1-49, 2-27, 2-28 よりも、23℃および45℃の放電容量維持率が高くなり、安全弁作動時間も長くなった。これらのことから、負極活物質として人造黒鉛を用いた二次電池では、電解質の溶媒がスルホン化合物およびニトリル化合物等を含むことにより、サイクル特性および安全性が向上することが確認された。

【0216】

(実験例 3-1~3-9)

表 4 に示したように、溶媒の組成を変更したことを除き、実験例 1-14, 1-19, 1-21, 1-25, 2-1, 2-6, 2-8, 2-12, 1-33 と同様の手順を経た。この場合には、溶媒として、さらに、式 (7) に示したハロゲン化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) を用いた。ただし、エーテル化合物を用いなかった実験例 3-1~3-3, 3-5~3-7, 3-9 では、EC と DMC と FEC との組成を重量比 (EC:DMC:FEC) で 27:70:3 として混合溶媒を調製した。また、エーテル化合物を用いた実験例 3-4, 3-8 では、EC と DMC とエーテル化合物と FEC との組成を重量比 (EC:DMC:エーテル化合物:FEC) で 27:60:10:3 として混合溶媒を調製した。これらの実験例 3-1~3-9 の二次電池について、23℃および45℃それぞれにおけるサイクル特性ならびに安全性を調べたところ、表 4 に示した結果が得られた。

【0217】

【表 4】

負極活物質:人造黒鉛, 溶媒:EC+DMC+FEC, 電解質塩:LiPF₆

	他の溶媒					サイクル 放電容量 維持率 (%)		安全弁 作動 時間 (時間)
	スルホン化合物		ニトリル化合物等		エーテル 化合物			
	種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)				
						23℃	45℃	
実験例 3-1	式(1-2)	1	SCN	0.1	—	93	95	83
実験例 3-2			DNCO	0.5		92	94	84
実験例 3-3			NEP	0.5		91	95	85
実験例 3-4			—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	89	94	83
実験例 3-5	式(2-1)	1	SCN	0.1	—	90	94	81
実験例 3-6			DNCO	0.5		91	93	81
実験例 3-7			NEP	0.5		90	91	83
実験例 3-8			—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	88	94	82
実験例 3-9	—	—	—	—	—	70	73	53

【0218】

表 4 に示したように、負極活物質として人造黒鉛を用いた二次電池では、電解質に FEC を加えた場合においても、表 1~表 3 に示した結果と同様の結果が得られた。すなわち、スルホン化合物とニトリル化合物等とを組み合わせ用いた実験例 3-1~3-8 では、それらを用いなかった実験例 3-9 よりも 23℃および45℃のサイクル放電容量維持率が高くなり、安全弁作動時間が長くなった。この場合、実験例 3-1~3-8 においては、FEC を用いなかった実験例 1-14, 1-19, 1-21, 1-25, 2-1, 2-6, 2-8, 2-12 よりも 23℃および45℃のサイクル放電容量維持率が高くなり、安全弁作動時間が長くなった。これらのことから、負極活物質として人造黒鉛を用いた

二次電池では、電解液の溶媒がスルホン化合物およびニトリル化合物等を含むことにより、溶媒の組成を変更しても、サイクル特性および安全性が向上することが確認された。この場合、特に、溶媒が、式(7)に示したハロゲン化環状炭酸エステルを含むことにより、サイクル特性および安全性がより向上することが確認された。

【0219】

(実験例4-1～4-20)

表5に示したように、溶媒の組成を変更したことを除き、実験例1-14, 1-19, 1-21, 1-25, 1-33と同様の手順を経た。この場合には、溶媒として、式(7)に示したハロゲン化環状炭酸エステルであるトランス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン(tDFEC)あるいは式(8)に示した不飽和炭素結合環状炭酸エステルである炭酸ビニレン(VC)を用いた。また、スルトンであるプロペンスルトン(PRS)あるいは酸無水物である無水コハク酸(SCAH)を用いた。溶媒中におけるtDFEC等の含有量は1重量%とした。これらの実験例4-1～4-20の二次電池について、23℃および45℃それぞれにおけるサイクル特性ならびに安全性を調べたところ、表5に示した結果が得られた。

【0220】

【表 5】

負極活物質:人造黒鉛, 溶媒:EC+DMC, 電解質塩:LiPF₆.

	溶媒	他の溶媒					サイクル 放電容量 維持率 (%)		安全弁 作動 時間 (時間)
		スルホン化合物		ニトリル化合物等		エーテル 化合物			
		種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)				
							23℃	45℃	
実験例 4-1	tDFEC	式(1-2)	1	SCN	0.1	—	91	93	86
実験例 4-2	VC						90	92	87
実験例 4-3	PRS						89	91	87
実験例 4-4	SCAH						89	90	86
実験例 4-5	tDFEC	式(1-2)	1	DNCO	0.5	—	90	92	86
実験例 4-6	VC						89	91	86
実験例 4-7	PRS						88	88	85
実験例 4-8	SCAH						90	88	86
実験例 4-9	tDFEC	式(1-2)	1	NEP	0.5	—	91	93	87
実験例 4-10	VC						90	91	85
実験例 4-11	PRS						89	90	85
実験例 4-12	SCAH						90	92	86
実験例 4-13	tDFEC	式(1-2)	1	—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	90	92	86
実験例 4-14	VC						89	91	85
実験例 4-15	PRS						89	90	89
実験例 4-16	SCAH						88	91	86
実験例 4-17	tDFEC	—	—	—	—	—	71	73	53
実験例 4-18	VC						66	72	55
実験例 4-19	PRS						63	66	56
実験例 4-20	SCAH						67	71	54

【0221】

表 5 に示したように、負極活物質として人造黒鉛を用いた二次電池では、電解質に t D F E C 等を加えた場合においても、表 1, 表 2 に示した結果と同様の結果が得られた。すなわち、スルホン化合物とニトリル化合物等とを組み合わせ用いた実験例 4-1 ~ 4-16 では、それらを用いなかった実験例 4-17 ~ 4-20 よりも 23℃ および 45℃ のサイクル放電容量維持率が高くなり、安全弁作動時間が長くなった。この場合、t D F E C 等を用いた実験例 4-1 ~ 4-16 において、それらを用いなかった実験例 1-14, 1-19, 1-21, 1-25 よりも、23℃ および 45℃ のサイクル放電容量維持率ならびに安全弁作動時間が著しく高くなった。これらのことから、負極活物質として人造黒鉛を用いた二次電池では、電解質の溶媒がスルホン化合物およびニトリル化合物等を含むことにより、溶媒の組成を変更しても、サイクル特性および安全性が向上することが確認された。この場合、特に、電解液の溶媒が式 (7) に示したハロゲン化環状炭酸エステル、式 (8) に示した不飽和炭素結合環状炭酸エステル、スルトンおよび酸無水物のうちの少なくとも 1 種を含むことにより、サイクル特性および安全性がより向上することが確認された。

【0222】

(実験例5-1～5-15)

表6, 表7に示したように、電解質塩の種類を変更したことを除き、実験例1-14, 1-19, 1-21, 1-25, 1-33と同様の手順を経た。この場合には、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、式(11)に示した化合物である式(11-6)に示した化合物あるいは式(14)に示した化合物であるビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム (LiTFSI)を用いた。この際、 LiPF_6 の含有量は混合溶媒に対して 1.1 mol/kg 、 LiBF_4 等の含有量は混合溶媒に対して 0.1 mol/kg とした。これらの実験例5-1～5-15の二次電池について、 23°C および 45°C それぞれにおけるサイクル特性ならびに安全性と共に、さらに 80°C での保存特性を調べたところ、表6, 表7に示した結果が得られた。なお、表6, 表7では、実験例1-14, 1-19, 1-21, 1-25, 1-33の二次電池についての保存特性の結果も併せて示した。

10

【0223】

保存特性を調べる際には、最初に、 23°C の雰囲気中で2サイクル充放電させて、保存前の放電容量を測定した。続いて、再び充電させた状態で 80°C の恒温槽中に10日間保存したのち、 23°C の雰囲気中で放電させて、保存後の放電容量を測定した。最後に、保存放電容量維持率(%) = (保存後の放電容量 / 保存前の放電容量) $\times 100$ を算出した。充放電の条件は、サイクル特性を調べた場合と同様である。

【0224】

20

【表 6】

負極活物質：人造黒鉛，溶媒：EC+DMC，電解質塩：LiPF₆

	他の溶媒				電解質 塩	サイクル 放電容量 維持率 (%)		安全弁 作動 時間 (時間)	保存 放電 容量 維持率 (%)	
	スルホン化合物		ニトリル化合物等			エーテル 化合物	23℃			45℃
	種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)						
実験例 1-14	式(1-2)	1	SCN	0.1	—	85	88	80	75	
実験例 5-1						86	88	92	80	
実験例 5-2						85	89	91	81	
実験例 5-3						86	88	92	80	
実験例 1-19	式(1-2)	1	DNCO	0.5	—	83	85	81	76	
実験例 5-4						85	86	89	81	
実験例 5-5						84	85	91	82	
実験例 5-6						83	86	90	80	
実験例 1-21	式(1-2)	1	NEP	0.5	—	84	88	82	76	
実験例 5-7						85	88	88	80	
実験例 5-8						85	88	89	80	
実験例 5-9						84	89	89	82	
実験例 1-25	式(1-2)	1	—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	80	86	81	77	
実験例 5-10						81	87	87	82	
実験例 5-11						81	86	87	80	
実験例 5-12						80	87	88	81	

【 0 2 2 5 】

10

20

30

40

【表 7】

負極活物質：人造黒鉛，溶媒：EC+DMC，電解質塩：LiPF₆

	他の溶媒				電解質 塩	サイクル		安全弁 作動 時間 (時間)	保存 放電 容量 維持率 (%)
	スルホン化合物		ニトリル化合物等			放電容量 維持率(%)	45℃		
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)					
実験例 1-33					—	61	63	54	60
実験例 5-13	—	—	—	—	LiBF ₄	57	60	60	68
実験例 5-14					式(11-6)	59	62	62	67
実験例 5-15					LiTFSI	60	63	58	69

【0226】

表 6，表 7 に示したように、負極活物質として人造黒鉛を用いた二次電池では、電解質に LiBF₄ 等を加えた場合においても、表 1～表 3 に示した結果と同様の結果が得られた。すなわち、スルホン化合物とニトリル化合物等とを組み合わせる用いた実験例 5-1～5-12 では、それらを用いなかった実験例 5-13～5-15 よりも 23℃ および 45℃ のサイクル放電容量維持率が高くなり、安全弁作動時間が長くなった。また、この場合、実験例 5-1～5-12 では、実験例 5-13～5-15 よりも保存放電容量維持率も高くなった。特に、電解質に LiBF₄ 等を加えた実験例 5-1～5-12 では、それを用いなかった実験例 1-14，1-19，1-21，1-25 よりも、安全弁作動時間が長くなり、保存放電容量維持率が著しく高くなった。これらのことから、負極活物質として人造黒鉛を用いた二次電池では、電解液の溶媒がスルホン化合物およびニトリル化合

物等を含むことにより、電解質塩の組成を変更しても、サイクル特性および安全性が向上することが確認された。この場合、特に、電解質塩が LiBF_4 、式(11)に示した化合物および式(14)に示した化合物のうちの少なくとも1種を含むことにより、サイクル特性と共に安全性および保存特性が向上することが確認された。

【0227】

(実験例6-1～6-48)

表8、表9に示したように、負極活物質としてケイ素を用いて負極22を作製すると共に、溶媒としてDMCに代えて炭酸ジエチル(DEC)を用いたことを除き、実験例1-1～1-48と同様の手順を経た。負極22を作製する場合には、蒸着法(電子ビーム蒸着法)を用いて電解銅箔(15 μm 厚)からなる負極集電体22Aの表面にケイ素を堆積させて、複数の負極活物質粒子を含む負極活物質層22Bを形成した。この場合には、負極活物質層22Bの総厚を6 μm とした。これらの実験例6-1～6-49の二次電池について23℃および45℃それぞれにおけるサイクル特性ならびに安全性を調べたところ、表8および表9に示した結果が得られた。

【0228】

【表 8】

負極活物質:ケイ素, 溶媒:EC+DEC, 電解質塩:LiPF₆

	他の溶媒					サイクル 放電容量 維持率 (%)		安全弁 作動 時間 (時間)
	スルホン化合物		ニトリル化合物等		エーテル 化合物			
	種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)		23℃	45℃	
実験例 6-1	式(1-1)	1	SCN	0.1	—	61	64	60
実験例 6-2			DCNH	0.1		58	62	59
実験例 6-3			PTCN	0.1		57	60	58
実験例 6-4			TCNQ	0.1		55	61	59
実験例 6-5			NCOP	0.1		59	61	59
実験例 6-6			DNCO	0.5		61	62	61
実験例 6-7			DNCOB	0.5		60	61	60
実験例 6-8			NEP	0.5		59	62	62
実験例 6-9			NPP	0.5		59	60	59
実験例 6-10			NCHP	0.5		59	61	58
実験例 6-11			NPhP	0.5		57	60	60
実験例 6-12			—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	59	61	61
実験例 6-13			—	—	C ₆ F ₁₃ OCH ₃	57	61	60
実験例 6-14	式(1-2)	1	SCN	0.1	—	58	61	62
実験例 6-15			DCNH	0.1		55	61	77
実験例 6-16			PTCN	0.1		58	59	58
実験例 6-17			TCNQ	0.1		57	60	78
実験例 6-18			NCOP	0.1		58	60	60
実験例 6-19			DNCO	0.5		56	60	63
実験例 6-20			DNCOB	0.5		59	60	59
実験例 6-21			NEP	0.5		60	63	64
実験例 6-22			NPP	0.5		57	61	58
実験例 6-23			NCHP	0.5		58	60	57
実験例 6-24			NPhP	0.5		56	59	59
実験例 6-25			—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	58	60	61
実験例 6-26			—	—	C ₆ F ₁₃ OCH ₃	60	61	60

【表 9】

負極活物質:ケイ素, 溶媒:EC+DEC, 電解質塩:LiPF₆

	他の溶媒					サイクル 放電容量 維持率 (%)		安全弁 作動 時間 (時間)
	スルホン化合物		ニトリル化合物等		エーテル 化合物			
	種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)		23℃	45℃	
実験例 6-27	式(1-2)	1	SCN +DNCO	0.1 +0.5	—	67	68	69
実験例 6-28			SCN +NEP	0.1 +0.5		68	68	68
実験例 6-29			DNCO +NEP	0.5 +0.5		68	69	68
実験例 6-30			SCN	0.1	C ₄ F ₉ OCH ₃	67	68	69
実験例 6-31			DNCO	0.5		66	67	69
実験例 6-32			NEP	0.5		67	69	67
実験例 6-33	—	—	—	—	—	30	32	25
実験例 6-34	式(1-1)	1	—	—	—	35	39	30
実験例 6-35	式(1-2)	1				32	35	26
実験例 6-36	—	—	SCN	0.1		20	21	40
実験例 6-37			DCNH	0.1		14	16	42
実験例 6-38			PTCN	0.1		15	14	40
実験例 6-39			TCNQ	0.1		15	15	38
実験例 6-40			NCOP	0.1		18	19	41
実験例 6-41			DNCO	0.5		22	23	42
実験例 6-42			DNCOB	0.5		19	17	40
実験例 6-43			NEP	0.5		19	20	41
実験例 6-44			NPP	0.5		19	19	40
実験例 6-45			NCHP	0.5		19	18	40
実験例 6-46			NPhP	0.5		18	19	41
実験例 6-47	—	—	—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	10	11	40
実験例 6-48	—	—	—	—	C ₆ F ₁₃ OCH ₃	11	11	41

【0230】

表 8, 表 9 に示したように、負極活物質としてケイ素を用いた場合においても、表 1, 表 2 に示した結果と同様の結果が得られた。すなわち、スルホン化合物とニトリル化合物等とを組み合わせ用いた実験例 6-1 ~ 6-32 では、それらを組み合わせ用いなかった実験例 6-33 ~ 6-48 よりも、23℃および45℃のサイクル放電容量維持率が高くなり、安全弁作動時間も長くなった。また、この場合においても、スルホン化合物の種類およびニトリル化合物等の種類に依存することなく、23℃および45℃のサイクル放電容量維持率ならびに安全弁作動時間が良好となった。中でも、スルホン化合物と共に

、ニトリル化合物等を複数種用いた場合（実験例 6-27～6-32）では、ニトリル化合物等のうちの 1 種を用いた場合（実験例 6-14～6-26）よりも 23℃および 45℃のサイクル放電容量維持率ならびに安全弁作動時間がより良好となった。これらのことから、負極活物質としてケイ素を用いた二次電池においても、電解質の溶媒がスルホン化合物およびニトリル化合物等を含むことにより、サイクル特性および安全性が向上することが確認された。

【0231】

（実験例 7-1～7-28）

表 10 に示したように、実験例 6-1～6-48 と同様に負極活物質としてケイ素を用いると共に、溶媒として DMC に代えて炭酸ジエチル（DEC）を用いたことを除き、実験例 2-1～2-28 と同様の手順を経た。これらの実験例 7-1～7-28 の二次電池について、23℃および 45℃それぞれにおけるサイクル特性ならびに安全弁作動時間を調べたところ、表 10 に示した結果が得られた。

【0232】

【表 10】

負極活物質:ケイ素, 溶媒:EC+DEC, 電解質塩:LiPF₆

	他の溶媒					サイクル 放電容量 維持率 (%)		安全弁 作動 時間 (時間)
	スルホン化合物		ニトリル化合物等		エーテル 化合物			
	種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)		23℃	45℃	
実験例 7-1	式(2-1)	1	SCN	0.1	—	64	67	62
実験例 7-2			DCNH	0.1		61	63	59
実験例 7-3			PTCN	0.1		61	65	61
実験例 7-4			TCNQ	0.1		60	62	60
実験例 7-5			NCOP	0.1		62	64	61
実験例 7-6			DNCO	0.5		63	65	63
実験例 7-7			DNCOB	0.5		63	64	62
実験例 7-8			NEP	0.5		62	65	64
実験例 7-9			NPP	0.5		62	63	62
実験例 7-10			NCHP	0.5		62	64	61
実験例 7-11			NPhP	0.5		60	63	62
実験例 7-12			—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	62	64	61
実験例 7-13			—	—	C ₆ F ₁₃ OCH ₃	60	64	62
実験例 7-14	式(2-2)	1	SCN	0.1	—	63	66	61
実験例 7-15			DCNH	0.1		59	59	60
実験例 7-16			PTCN	0.1		60	64	60
実験例 7-17			TCNQ	0.1		58	59	61
実験例 7-18			NCOP	0.1		61	63	61
実験例 7-19			DNCO	0.5		62	64	62
実験例 7-20			DNCOB	0.5		62	63	61
実験例 7-21			NEP	0.5		61	64	63
実験例 7-22			NPP	0.5		61	62	61
実験例 7-23			NCHP	0.5		61	63	61
実験例 7-24			NPhP	0.5		59	62	60
実験例 7-25			—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	61	63	60
実験例 7-26			—	—	C ₆ F ₁₃ OCH ₃	59	63	61
実験例 7-27	式(2-1)	1	—	—	—	37	40	32
実験例 7-28	式(2-2)	1	—	—	—	33	38	31

【0233】

表 10 に示したように、負極活物質としてケイ素を用いた二次電池では、スルホン化合物の種類を変更した場合においても、表 8, 表 9 の結果と同様の結果が得られた。すなわち、スルホン化合物とニトリル化合物等とを組み合わせ用いた実験例 7-1 ~ 7-26

では、それらを組み合わせて用いなかった実験例 6-33~6-48, 7-27, 7-28 よりも、23℃および45℃のサイクル放電容量維持率が高くなり、安全弁作動時間も長くなった。これらのことから、負極活物質としてケイ素を用いた二次電池では、電解質の溶媒がスルホン化合物およびニトリル化合物等を含むことにより、サイクル特性および安全性が向上することが確認された。

【0234】

(実験例 8-1~8-9)

表 11 に示したように、実験例 6-1~6-48 と同様に負極活物質としてケイ素を用いると共に、溶媒として DMC に代えて炭酸ジエチル (DEC) を用いたことを除き、実験例 3-1~3-9 と同様の手順を経た。これらの実験例 8-1~8-9 の二次電池について、23℃および45℃それぞれにおけるサイクル特性ならびに安全性を調べたところ、表 11 に示した結果が得られた。

【0235】

【表 11】

負極活物質:ケイ素, 溶媒:EC+DEC+FEC, 電解質塩:LiPF₆

	他の溶媒					サイクル 放電容量 維持率 (%)		安全弁 作動 時間 (時間)
	スルホン化合物		ニトリル化合物等		エーテル 化合物			
	種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)				
						23℃	45℃	
実験例 8-1	式(1-2)	1	SCN	0.1	—	70	74	81
実験例 8-2			DNCO	0.5		71	73	81
実験例 8-3			NEP	0.5		70	71	83
実験例 8-4			—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	68	74	82
実験例 8-5	式(2-1)	1	SCN	0.1	—	73	75	83
実験例 8-6			DNCO	0.5		72	74	84
実験例 8-7			NEP	0.5		71	75	85
実験例 8-8			—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	69	74	83
実験例 8-9	—	—	—	—	—	44	47	29

【0236】

表 11 に示したように、負極活物質としてケイ素を用いた二次電池では、電解質に FEC を加えた場合においても、表 6, 表 7 に示した結果と同様の結果が得られた。すなわち、スルホン化合物とニトリル化合物等とを組み合わせ用いた実験例 8-1~8-8 では、それらを用いなかった実験例 8-9 よりも 23℃および45℃の放電容量維持率が高くなり、安全弁作動時間が長くなった。この場合においても、実験例 8-1~8-8 においては、FEC を用いなかった実験例 6-14, 6-19, 6-21, 6-25, 7-1, 7-6, 7-8, 7-12 よりも 23℃および45℃のサイクル放電容量維持率が高くなり、安全弁作動時間が長くなった。これらのことから、負極活物質としてケイ素を用いた二次電池においても、電解液の溶媒がスルホン化合物およびニトリル化合物等を含むことにより、溶媒の組成を変更しても、サイクル特性および安全性が向上することが確認された。この場合、特に、溶媒が式 (7) に示したハロゲン化環状炭酸エステルを含むことにより、サイクル特性および安全性がより向上することが確認された。

【0237】

(実験例 9-1~9-20)

表 1 2 に示したように、実験例 6-1 ~ 6-48 と同様に負極活物質としてケイ素を用いると共に、溶媒として DMC に代えて炭酸ジエチル (DEC) を用いたことを除き、実験例 4-1 ~ 4-20 と同様の手順を経た。これらの実験例 9-1 ~ 9-20 の二次電池について、23℃ および 45℃ それぞれにおけるサイクル特性ならびに安全性を調べたところ、表 1 2 に示した結果が得られた。

【0238】

【表 1 2】

負極活物質:ケイ素, 溶媒:EC+DEC, 電解質塩:LiPF₆

	溶媒	他の溶媒					サイクル 放電容量 維持率 (%)		安全弁 作動 時間 (時間)
		スルホン化合物		ニトリル化合物等		エーテル 化合物			
		種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)				
							23℃	45℃	
実験例 9-1	tDFEC	式(1-2)	1	SCN	0.1	—	72	74	80
実験例 9-2	VC						66	70	83
実験例 9-3	PRS						68	70	82
実験例 9-4	SCAH						67	71	84
実験例 9-5	tDFEC	式(1-2)	1	DNCO	0.5	—	71	73	80
実験例 9-6	VC						65	68	84
実験例 9-7	PRS						67	70	81
実験例 9-8	SCAH						65	68	84
実験例 9-9	tDFEC	式(1-2)	1	NEP	0.5	—	70	73	81
実験例 9-10	VC						64	66	84
実験例 9-11	PRS						67	71	81
実験例 9-12	SCAH						66	68	85
実験例 9-13	tDFEC	式(1-2)	1	—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	67	72	80
実験例 9-14	VC						65	67	83
実験例 9-15	PRS						68	70	81
実験例 9-16	SCAH						66	68	84
実験例 9-17	tDFEC	—	—	—	—	—	46	48	28
実験例 9-18	VC						40	42	26
実験例 9-19	PRS						42	43	29
実験例 9-20	SCAH						41	43	27

【0239】

表 1 2 に示したように、負極活物質としてケイ素を用いた二次電池では、電解質に tDFEC 等を加えた場合においても、表 6, 表 7 に示した結果と同様の結果が得られた。すなわち、スルホン化合物とニトリル化合物等とを組み合わせ用いた実験例 9-1 ~ 9-16 では、それらを用いなかった実験例 9-1 ~ 9-20 よりも 23℃ および 45℃ のサイクル放電容量維持率が高くなり、安全弁作動時間が長くなった。この場合、tDFEC 等を用いた実験例 9-1 ~ 9-16 において、それらを用いなかった実験例 6-14, 6-19, 6-21, 6-25 よりも、23℃ および 45℃ の放電容量維持率ならびに安全弁作動時間が著しく高くなった。これらのことから、負極活物質としてケイ素を用いた

二次電池では、電解質の溶媒がスルホン化合物およびニトリル化合物等を含むことにより、溶媒の組成を変更しても、サイクル特性および安全性が向上することが確認された。この場合、特に、電解液の溶媒が式(7)に示したハロゲン化環状炭酸エステル、式(8)に示した不飽和炭素結合環状炭酸エステル、スルトンおよび酸無水物のうちの少なくとも1種を含むことにより、サイクル特性および安全性がより向上することが確認された。

【0240】

(実験例10-1～10-15)

表13, 表14に示したように、実験例6-1～6-48と同様に負極活物質としてケイ素を用いると共に、溶媒としてDMCに代えて炭酸ジエチル(DEC)を用いたことを除き、実験例5-1～5-15と同様の手順を経た。これらの実験例10-1～10-15の二次電池について、23℃および45℃それぞれにおけるサイクル特性ならびに安全性および保存特性を調べたところ、表13, 表14に示した結果が得られた。なお、表13, 表14では、実験例6-14, 6-19, 6-21, 6-25, 6-33の二次電池についての保存特性の結果も併せて示した。

【0241】

【表 1 3】

負極活物質:ケイ素, 溶媒:EC+DEC, 電解質塩:LiPF₆

	他の溶媒				電解質 塩	サイクル 放電容量 維持率 (%)		安全弁 作動 時間 (時間)	保存 放電 容量 維持率 (%)	
	スルホン化合物		ニトリル化合物等			エーテル 化合物	23℃			45℃
	種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)						
実験例 6-14	式(1-2)	1	SCN	0.1	—	—	58	61	62	59
実験例 10-1						LiBF ₄	60	63	70	79
実験例 10-2						式(11-6)	61	64	71	76
実験例 10-3						LiTFSI	60	63	72	73
実験例 6-19	式(1-2)	1	DNCO	0.5	—	—	56	60	63	60
実験例 10-4						LiBF ₄	57	62	69	70
実験例 10-5						式(11-6)	58	62	72	79
実験例 10-6						LiTFSI	61	63	70	73
実験例 6-21	式(1-2)	1	NEP	0.5	—	—	60	63	64	60
実験例 10-7						LiBF ₄	62	65	69	69
実験例 10-8						式(11-6)	62	64	68	72
実験例 10-9						LiTFSI	61	64	70	79
実験例 6-25	式(1-2)	1	—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	—	58	60	61	57
実験例 10-10						LiBF ₄	59	64	69	68
実験例 10-11						式(11-6)	60	61	68	70
実験例 10-12						LiTFSI	62	63	71	78

【 0 2 4 2 】

10

20

30

40

【表 1 4】

負極活物質:ケイ素, 溶媒:EC+DEC, 電解質塩:LiPF ₆										
	他の溶媒					電解質 塩	サイクル 放電容量 維持率(%)		安全弁 作動 時間 (時間)	保存 放電 容量 維持率 (%)
	スルホン化合物		ニトリル化合物等		エーテル 化合物					
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)						
実験例 6-33						—	30	32	25	40
実験例 10-13	—	—	—	—	—	LiBF ₄	28	31	28	51
実験例 10-14						式(11-6)	31	32	29	50
実験例 10-15						LiTFSI	30	31	27	48

【0 2 4 3】

表 1 3, 表 1 4 に示したように、負極活物質としてケイ素を用いた二次電池では、電解質に LiBF₄ 等を加えた場合においても、表 6, 表 7 に示した結果と同様の結果が得られた。すなわち、スルホン化合物とニトリル化合物等とを組み合わせ用いた実験例 10-1~10-12 では、それらを用いなかった実験例 10-13~10-15 よりも 23℃ および 45℃ のサイクル放電容量維持率が高くなり、安全弁作動時間が長くなった。また、この場合、実験例 10-1~10-12 では、実験例 10-13~10-15 よりも保存放電容量維持率も高くなった。特に、電解質に LiBF₄ 等を加えた実験例 10-1~10-12 では、それを加えなかった実験例 6-14, 6-19, 6-21, 6-25 よりも、23℃ および 45℃ のサイクル放電容量維持率、安全弁作動時間ならびに保存放電容量維持率が著しく高くなった。これらのことから、負極活物質としてケイ素を用いた

二次電池では、電解質の溶媒がスルホン化合物およびニトリル化合物等を含むことにより、電解質塩の組成を変更しても、サイクル特性および安全性が向上することが確認された。この場合、特に、電解質塩が LiBF_4 、式(11)に示した化合物および式(14)に示した化合物のうちの少なくとも1種を含むことにより、サイクル特性と共に安全性および保存特性がより向上することが確認された。

【0244】

(実験例11-1～11-15)

負極活物質として SnCoC 含有材料を用いて負極22を作製したことを除き、実験例1-14, 1-19, 1-21, 1-25, 2-1, 2-6, 2-8, 2-12, 1-33, 1-35, 2-27, 1-36, 1-41, 1-43, 1-47と同様の手順を経た。

10

【0245】

負極22を作製する場合には、最初に、コバルト粉末およびスズ粉末を合金化してコバルト・スズ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10gを直径9mmの鋼玉約400gと一緒にセットした。続いて、反応容器中をアルゴン雰囲気置換したのち、毎分250回転の回転速度による10分間の運転と10分間の休止とを運転時間の合計が20時間になるまで繰り返した。続いて、反応容器を室温まで冷却して SnCoC 含有材料を取り出したのち、280メッシュのふるいを通して粗粉を取り除いた。

【0246】

得られた SnCoC 含有材料の組成を分析したところ、スズの含有量は49.5質量%、コバルトの含有量は29.7質量%、炭素の含有量は19.8質量%、スズおよびコバルトの割合($\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$)は37.5質量%であった。この際、スズおよびコバルトの含有量については誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma: ICP)発光分析で測定し、炭素の含有量については炭素・硫黄分析装置で測定した。また、X線回折法により SnCoC 含有材料を分析したところ、回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に、その回折角 2θ で 1.0° 以上の半値幅を有する回折ピークが観察された。さらに、XPSにより SnCoC 含有材料を分析したところ、図9に示したように、ピークP1が得られた。このピークP1を解析すると、表面汚染炭素のピークP2と、それよりも低エネルギー側(284.5eVよりも低い領域)に SnCoC 含有材料中におけるC1sのピークP3とが得られた。この結果から、 SnCoC 含有材料中の炭素は他の元素と結合していることが確認された。

20

30

【0247】

SnCoC 含有材料を得たのち、負極活物質として SnCoC 含有材料80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、負極導電剤としてグラファイト12質量部とを混合して、負極合剤とした。続いて、N-メチル-2-ピロリドンに負極合剤を分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとした。最後に、コーティング装置を用いて銅箔(15 μm 厚)からなる負極集電体22Aの両面に負極合剤スラリーを均一に塗布してから乾燥させて負極活物質層22B(片面50 μm 厚)を形成したのち、ロールプレス機を用いて圧縮成型した。

40

【0248】

これらの実験例11-1～11-15の二次電池について、23℃および45℃それぞれにおけるサイクル特性ならびに安全性を調べたところ、表15に示した結果が得られた。

【0249】

【表 15】

負極活物質:SnCoC 含有材料, 溶媒:EC+DMC, 電解質塩:LiPF₆

	他の溶媒					サイクル 放電容量 維持率 (%)		安全弁 作動 時間 (時間)
	スルホン化合物		ニトリル化合物等		エーテル 化合物			
	種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)		23℃	45℃	
実験例 11-1	式(1-2)	1	SCN	0.1	—	68	70	74
実験例 11-2			DNCO	0.5		71	73	73
実験例 11-3			NEP	0.5		66	70	75
実験例 11-4			—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	70	72	74
実験例 11-5	式(2-1)	1	SCN	0.1	—	71	70	72
実験例 11-6			DNCO	0.5		70	72	71
実験例 11-7			NEP	0.5		70	73	69
実験例 11-8			—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	69	72	73
実験例 11-9	—	—	—	—	—	43	45	31
実験例 11-10	式(1-2)	1	—	—	—	50	52	34
実験例 11-11	式(2-1)	1				51	54	33
実験例 11-12	—	—	SCN	0.1		35	36	45
実験例 11-13			DNCO	0.5		36	36	40
実験例 11-14			NEP	0.5		34	35	41
実験例 11-15			—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	30	36	42

【0250】

表 15 に示したように、負極活物質として SnCoC 含有材料を用いた場合においても、表 1～表 3、表 6～表 8 に示した結果と同様の結果が得られた。すなわち、スルホン化合物とニトリル化合物等とを組み合わせる用いた実験例 11-1～11-8 では、それらを組み合わせる用いなかった実験例 11-9～11-15 よりも、23℃および 45℃の放電容量維持率が高くなり、安全弁作動時間も長くなった。また、この場合においても、スルホン化合物の種類およびニトリル化合物等の種類に依存することなく、放電容量維持率および安全弁作動時間が良好となった。これらのことから、負極活物質として SnCoC 含有材料を用いた二次電池においても、電解質の溶媒がスルホン化合物およびニトリル化合物等を含むことにより、サイクル特性および安全性が向上することが確認された。

【0251】

(実験例 12-1～12-10)

表 16 に示したように、溶媒の組成を変更したことを除き、実験例 11-1～11-4、11-9 と同様の手順を経た。この場合には、溶媒として、FEC あるいは VC を用いた。FEC を用いる際には、エーテル化合物を用いなかった実験例では、EC と DMC と FEC との組成を重量比 (EC : DMC : FEC) で 25 : 70 : 5 として混合溶媒を調製した。また、エーテル化合物を用いた実験例では、EC と DMC とエーテル化合物と FEC との組成を重量比 (EC : DMC : エーテル化合物 : FEC) で 25 : 60 : 10 : 5 として混合溶媒を調製した。VC を用いる際には、溶媒中におけるその含有量は 1 重量 % とした。これらの実験例 12-1～12-10 の二次電池について、23℃および 45℃それぞれにおけるサイクル特性ならびに安全性を調べたところ、表 16 に示した結果が

得られた。

【0252】

【表16】

負極活物質:SnCoC 含有材料, 溶媒:EC+DMC, 電解質塩:LiPF₆

	溶媒	他の溶媒					サイクル 放電容量 維持率 (%)		安全弁 作動 時間 (時間)
		スルホン化合物		ニトリル化合物等		エーテル 化合物			
		種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)				
							23℃	45℃	
実験例 12-1	FEC	式(1-2)	1	SCN	0.1	—	88	91	80
実験例 12-2	VC						85	85	79
実験例 12-3	FEC	式(1-2)	1	DNCO	0.5	—	89	90	82
実験例 12-4	VC						86	88	78
実験例 12-5	FEC	式(1-2)	1	NEP	0.5	—	85	85	84
実験例 12-6	VC						82	84	80
実験例 12-7	FEC	式(1-2)	1	—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃	86	88	83
実験例 12-8	VC						81	84	81
実験例 12-9	FEC	—	—	—	—	—	52	55	33
実験例 12-10	VC						48	50	34

【0253】

表16に示したように、負極活物質としてSnCoC含有材料を用いた二次電池では、電解液にFEC等を加えた場合においても、表15の結果と同様の結果が得られた。すなわち、スルホン化合物とニトリル化合物等とを組み合わせる用いた実験例12-1～12-8では、それらを組み合わせる用いなかった実験例12-9、12-10よりも、23℃および45℃の放電容量維持率が高くなり、安全弁作動時間も長くなった。この場合、FEC等を用いた実験例12-1～12-8では、それを用いなかった実験例11-1～11-4よりも、23℃および45℃の放電容量維持率が高くなり、安全弁作動時間も長くなった。これらのことから、負極活物質としてSnCoC含有材料を用いた二次電池においても、電解質の溶媒がスルホン化合物およびニトリル化合物等を含むことにより、溶媒の組成を変更してもサイクル特性および安全性が向上することが確認された。この場合、特に、電解液が式(7)に示したハロゲン化環状炭酸エステルおよび式(8)に示した不飽和炭素結合環状炭酸エステルのうちの少なくとも1種を含むことにより、サイクル特性および安全性がより向上することが確認された。

【0254】

(実験例13-1～13-5)

表17に示したように、実験例11-1～11-15と同様に負極活物質としてSnCoC含有材料を用いたことを除き、実験例5-3、5-6、5-9、5-12、5-15と同様の手順を経た。これらの実験例13-1～13-5の二次電池について、23℃および45℃それぞれにおけるサイクル特性ならびに安全性を調べたところ、表17に示した結果が得られた。

【0255】

【表 17】

負極活物質:SnCoC 含有材料, 溶媒:EC+DMC, 電解質塩:LiPF₆

	他の溶媒					電解質 塩	サイクル 放電容量 維持率 (%)		安全弁 作動 時間 (時間)
	スルホン化合物		ニトリル化合物等		エーテル 化合物				
	種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)					
							23℃	45℃	
実験例 13-1	式(1-2)	1	SCN	0.1	—	LiTFSI	77	81	84
実験例 13-2			DNCO	0.5	—		79	80	82
実験例 13-3			NEP	0.5	—		75	77	83
実験例 13-4			—	—	C ₄ F ₉ OCH ₃		75	81	82
実験例 13-5	—	—	—	—	—	LiTFSI	46	48	33

【0256】

表 17 に示したように、負極活物質として SnCoC 含有材料を用いた二次電池では、電解質に LiTFSI を加えた場合においても、表 15 に示した結果と同様の結果が得られた。すなわち、スルホン化合物とニトリル化合物等とを組み合わせ用いた実験例 13-1～13-4 では、それらを用いなかった実験例 13-5 よりも 23℃ および 45℃ のサイクル放電容量維持率が高くなり、安全弁作動時間が長くなった。特に、電解質に LiTFSI を加えた実験例 13-1～13-4 では、それを加えなかった実験例 11-1～11-4 よりも、23℃ および 45℃ のサイクル放電容量維持率および安全弁作動時間が著しく高くなった。これらのことから、負極活物質として SnCoC 含有材料を用いた二次電池においても、電解質の溶媒がスルホン化合物およびニトリル化合物等を含むことにより、電解質塩の組成を変更しても、サイクル特性および安全性が向上することが確認された。この場合、特に、電解質が式 (14) に示した化合物のうちの少なくとも 1 種を含むことにより、サイクル特性および安全性がより向上することが確認された。

【0257】

上記した表 1～表 17 の結果から、以下のことが確認された。すなわち、本発明の二次電池では、電解質の溶媒がスルホン化合物のうちの少なくとも 1 種と、ニトリル化合物、イソシアネート化合物、ピロリドン化合物およびエーテル化合物のうちの少なくとも 1 種とを含むようにした。これにより、負極活物質の種類、溶媒の組成、あるいは電解質塩の組成などに依存することなく、サイクル特性および安全性を向上させることができる。

【0258】

この場合には、負極活物質として炭素材料（人造黒鉛）を用いた場合よりも金属系材料（ケイ素あるいは SnCoC 含有材料）を用いた場合において、23℃ および 45℃ のサイクル放電容量維持率および安全弁作動時間等の上昇率が大きくなった。このことから、負極活物質として、金属系材料を用いた場合において、炭素材料を用いた場合よりも、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化に有利な金属系材料を用いると、炭素材料を用いる場合よりも電解液が分解しやすくなるため、電解液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。

【0259】

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で説明した態様に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、本発明の電解質の使用用途は、必ずしも二次電池に限らず、他の電気化学デバイスでよい。他の用途としては、例えば、キャパシタなどが挙げられる。

【0260】

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リチウムイオン二

次電池あるはリチウム金属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、負極の容量がリチウムイオンの吸蔵および放出による容量とリチウム金属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。この場合には、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が用いられる。また、負極材料の充電可能な容量は、正極の放電容量よりも小さくなるように設定される。

【0261】

また、上記した実施の形態および実施例では、電池構造が円筒型あるいはラミネートフィルム型である場合、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、必ずしもこれに限られない。本発明の二次電池は、角型、コイン型あるいはボタン型などの他の電池構造を有する場合や、電池素子が積層構造などの他の構造を有する場合についても、同様に適用可能である。

10

【0262】

また、上記した実施の形態および実施例では、電極反応物質の元素としてリチウムを用いる場合について説明したが、必ずしもこれに限られない。電極反応物質は、例えば、ナトリウム（Na）あるいはカリウム（K）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でもよい。本発明の効果は、電極反応物質の種類に依存せずに行われるため、その電極反応物質の種類を変更しても、同様の効果を得ることができる。

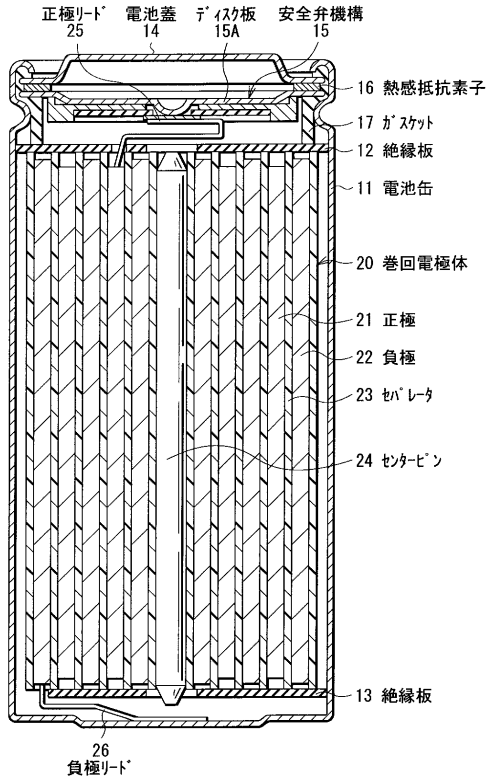
20

【符号の説明】

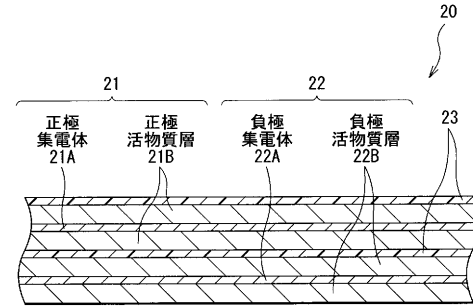
【0263】

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…ガスカート、20, 30…巻回電極体、21, 33…正極、21A, 33A…正極集電体、21B, 33B…正極活物質層、22, 34…負極、22A, 34A…負極集電体、22B, 34B…負極活物質層、23, 35…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、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。

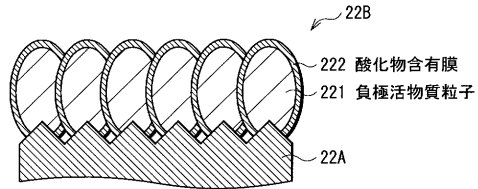
【図 1】



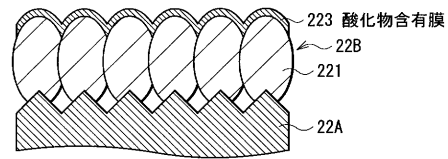
【図 2】



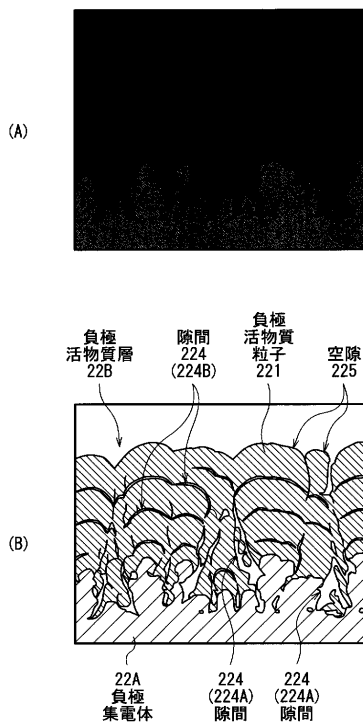
【図 3】



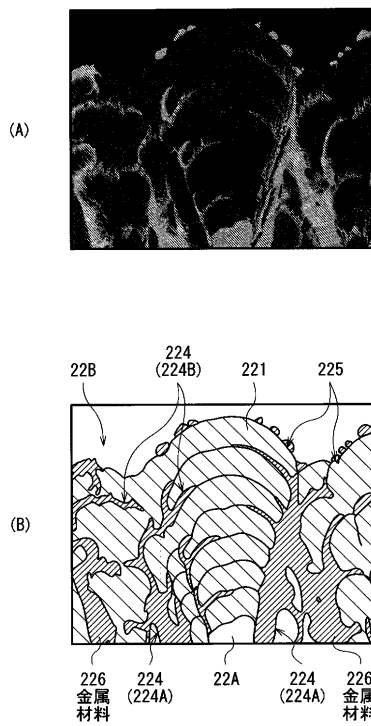
【図 4】



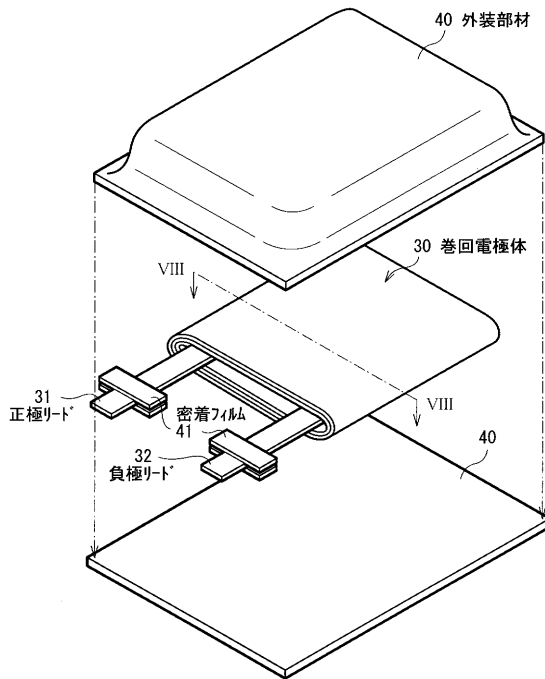
【図 5】



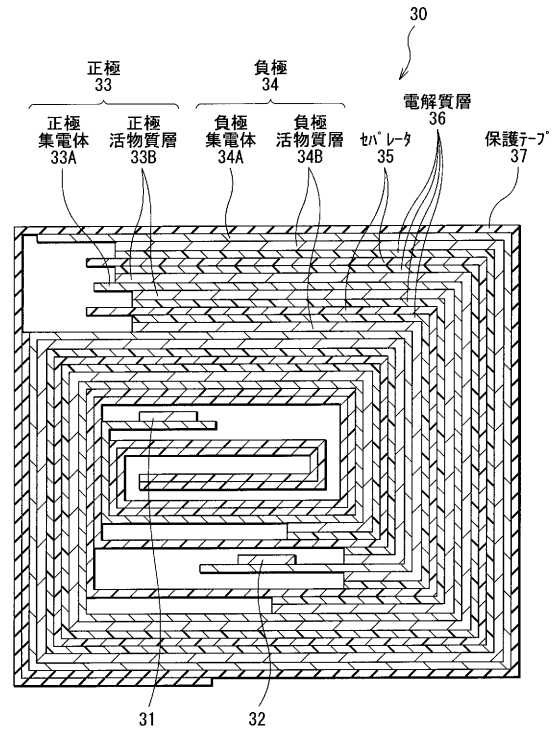
【図 6】



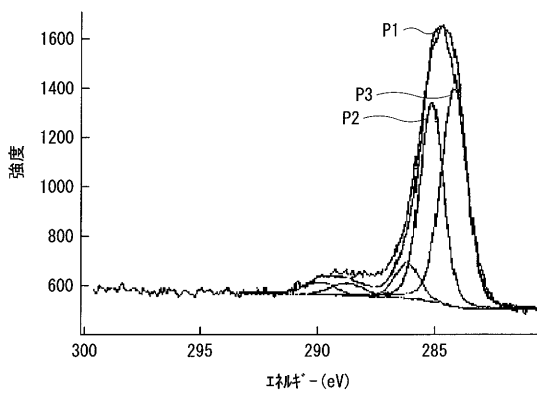
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(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

(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

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK01 AK03 AL02 AL06 AL11 AL16 AM02 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ02 BJ14 HJ01 HJ02 HJ13
5H050 AA07 BA16 BA17 CA01 CA02 CA08 CA09 CA11 CA20 CB02
CB07 CB08 CB09 CB11 CB20 EA09 EA24 HA01 HA13