

(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2011-198508

(P2011-198508A)

(43) 公開日 平成23年10月6日(2011.10.6)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3	5 HO 2 9
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2010-61091 (P2010-61091)
 (22) 出願日 平成22年3月17日 (2010.3.17)

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

最終頁に続く

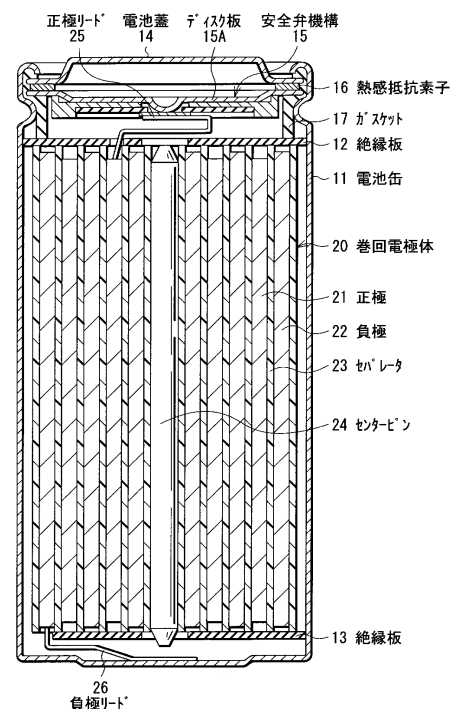
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池、リチウム二次電池用電解液、電動工具、電気自動車および電力貯蔵システム

(57) 【要約】

【課題】優れたサイクル特性、保存特性および負荷特性を得ることが可能なリチウム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、非水溶媒と、リチウムイオンと、イミダゾール骨格を有する含窒素有機アニオンと、フッ素および長周期型周期表における13族～15族の元素を構成元素として有する含フッ素無機アニオンとを含んでいる。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

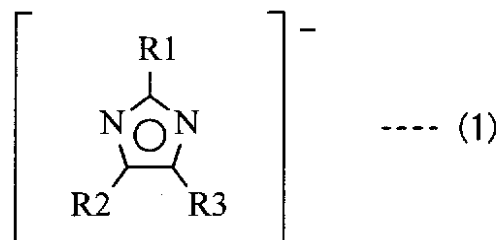
【請求項 1】

正極および負極と共に電解液を備え、

前記電解液は、非水溶媒と、リチウムイオン (Li^+) と、式 (1) で表される有機アニオンと、フッ素および長周期型周期表における 13 族～15 族の元素を構成元素として有する無機アニオンとを含む、

リチウム二次電池。

【化 1】



10

(R1 は電子供与性基あるいは電子求引性基であり、R2 および R3 は電子求引性基である。)

【請求項 2】

前記 R1 はハロゲン基、シアノ基 ($-\text{CN}$)、イソシアナト基 ($-\text{NCO}$)、または、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキニル基あるいはそれらがハロゲン化された基であり、

20

前記 R2 および R3 はハロゲン基、シアノ基、イソシアナト基、ハロゲン化アルキル基、または、アルケニル基、アリール基、アルキニル基あるいはそれらがハロゲン化された基であり、

前記無機アニオンは六フッ化リン酸イオン (PF_6^-) および四フッ化ホウ酸イオン (BF_4^-) のうちの少なくとも 1 種である、

請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】

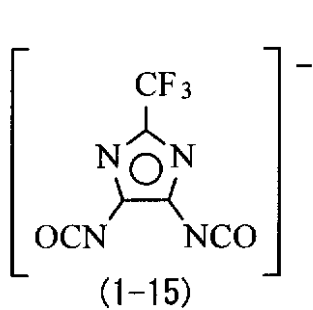
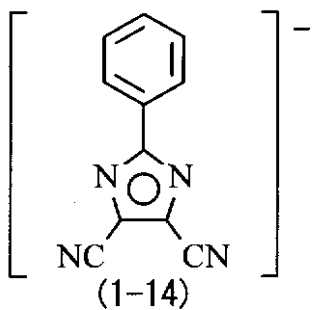
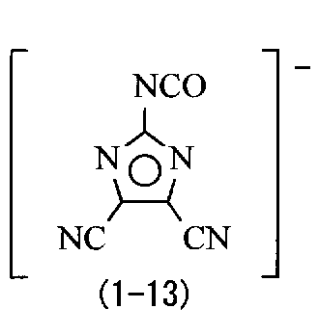
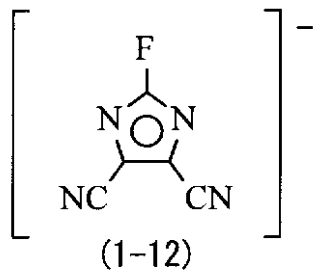
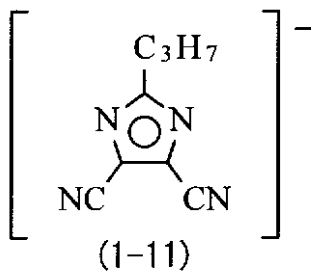
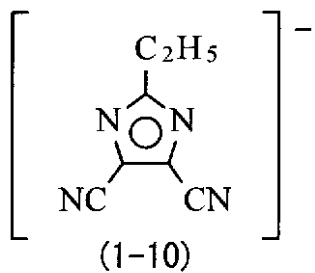
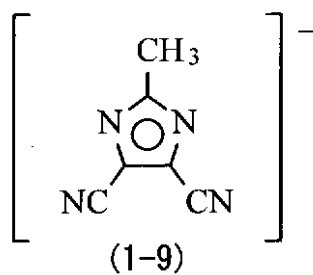
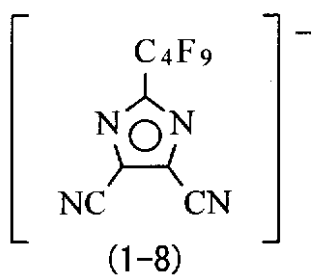
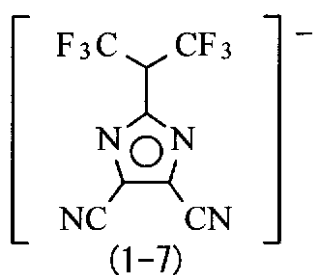
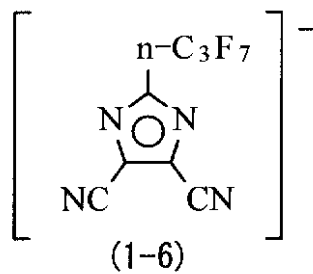
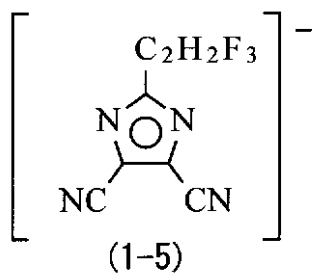
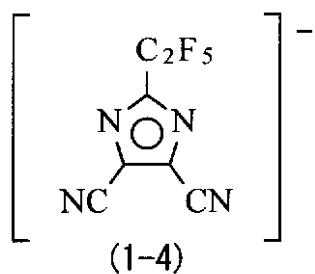
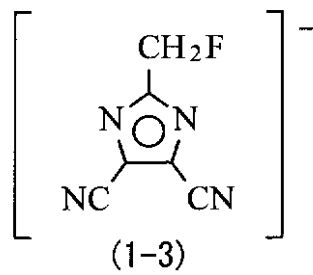
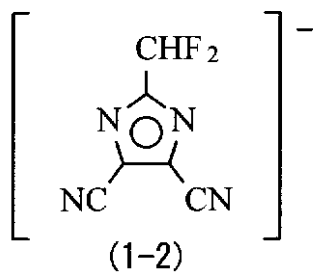
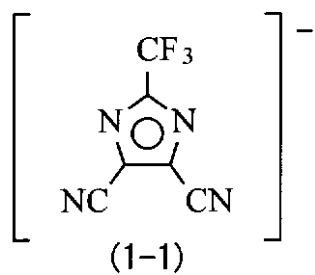
前記 R1 は炭素数 = 1～10 のハロゲン化アルキル基であり、前記 R2 および R3 はシアノ基である、請求項 1 記載のリチウム二次電池。

30

【請求項 4】

前記有機アニオンは式 (1-1)～式 (1-20) で表されるアニオンのうちの少なくとも 1 種である、請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【化 2】



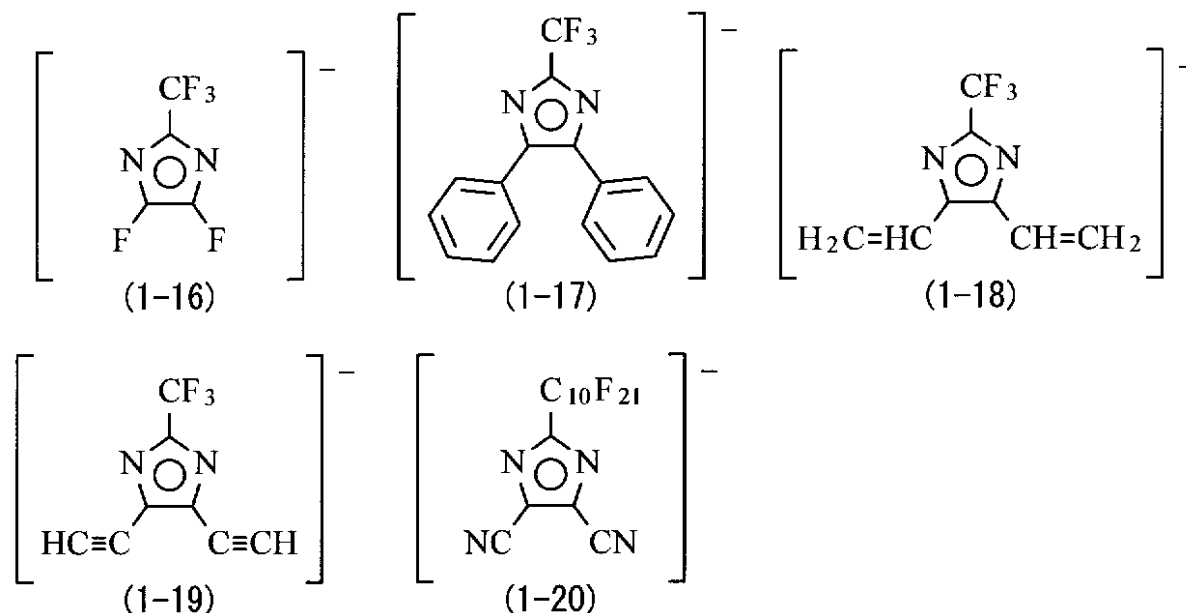
10

20

30

40

【化 3】



10

【請求項 5】

20

前記電解液において前記有機アニオンは、前記無機アニオン 1 mol に対して 0.001 mol 以上 0.5 mol 以下の割合で含まれる、請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】

前記負極は、負極活物質として、炭素材料、リチウム金属 (Li)、あるいはリチウムイオンを吸蔵放出可能であると共に金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を構成元素として有する材料を含む、請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】

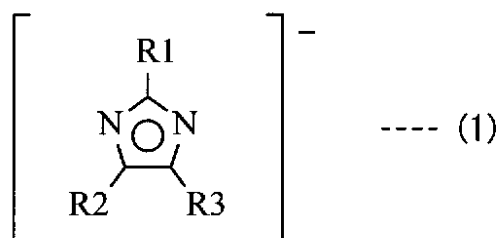
前記負極は、負極活物質として、ケイ素 (Si) およびスズ (Sn) のうちの少なくとも一方を構成元素として有する材料を含む、請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】

非水溶媒と、リチウムイオンと、式 (1) で表される有機アニオンと、フッ素および長周期型周期表における 13 族～15 族の元素を構成元素として有する無機アニオンとを含む、リチウム二次電池用電解液。

30

【化 4】



40

(R1 は電子供与性基あるいは電子求引性基であり、R2 および R3 は電子求引性基である。)

【請求項 9】

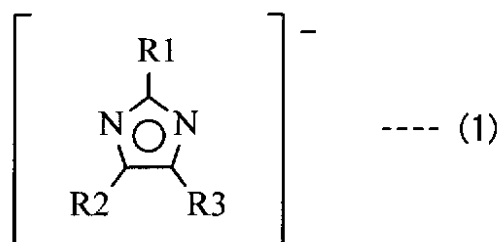
正極および負極と共に電解液を備えたリチウム二次電池を搭載すると共に、そのリチウム二次電池を電源として可動し、

前記電解液は、非水溶媒と、リチウムイオンと、式 (1) で表される有機アニオンと、フッ素および長周期型周期表における 13 族～15 族の元素を構成元素として有する無機アニオンとを含む、

50

電動工具。

【化 5】



10

(R 1 は電子供与性基あるいは電子求引性基であり、R 2 および R 3 は電子求引性基である。)

【請求項 1 0】

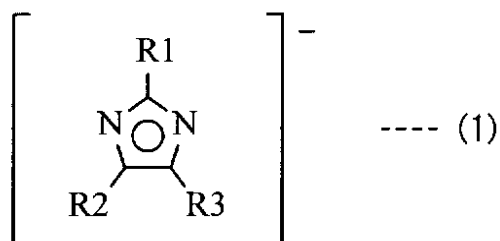
正極および負極と共に電解液を備えたリチウム二次電池を搭載すると共に、そのリチウム二次電池を電源として作動し、

前記電解液は、非水溶媒と、リチウムイオンと、式 (1) で表される有機アニオンと、フッ素および長周期型周期表における 1 3 族～1 5 族の元素を構成元素として有する無機アニオンとを含む、

電気自動車。

【化 6】

20



(R 1 は電子供与性基あるいは電子求引性基であり、R 2 および R 3 は電子求引性基である。)

30

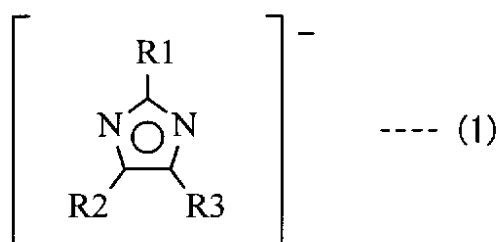
【請求項 1 1】

正極および負極と共に電解液を備えたリチウム二次電池を搭載すると共に、そのリチウム二次電池を電力貯蔵源として用い、

前記電解液は、非水溶媒と、リチウムイオンと、式 (1) で表される有機アニオンと、フッ素および長周期型周期表における 1 3 族～1 5 族の元素を構成元素として有する無機アニオンとを含む、

電力貯蔵システム。

【化 7】



40

(R 1 は電子供与性基あるいは電子求引性基であり、R 2 および R 3 は電子求引性基である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、非水溶媒を含むリチウム二次電池用電解液、それを用いたリチウム二次電池、ならびにそれらを用いた電動工具、電気自動車および電力貯蔵システムに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯用端末などに代表される小型の電子機器が広く普及しており、そのさらなる小型化、軽量化および長寿命化が強く求められている。これに伴い、電源として、電池、特に小型かつ軽量で高エネルギー密度を得ることが可能な二次電池の開発が進められている。このような二次電池は、最近では、上記した小型の電子機器に限らず、自動車などに代表される大型の電子機器への適用も検討されている。

10

【0003】

中でも、充放電反応としてリチウムの反応を利用するリチウム二次電池は、大いに期待されている。鉛電池およびニッケルカドミウム電池よりも高いエネルギー密度が得られるからである。このリチウム二次電池には、リチウムイオンの吸蔵放出を利用するリチウムイオン二次電池と、リチウム金属の析出溶解を利用するリチウム金属二次電池とがある。

【0004】

二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えており、その電解液は、非水溶媒および電解質塩を含んでいる。充放電反応の媒介として機能する電解液は、二次電池の性能に大きな影響を及ぼすことから、その組成については、さまざまな検討がなされている。

【0005】

具体的には、熱安定性を向上させるために、リチウム 4, 5-ジシアノー 2- (トリフルオロメチル) イミダゾールなどのイミダゾールリチウム塩が用いられている (例えば、非特許文献 1, 2 参照。)。サイクル特性や安全性などを向上させるために、リチウムビス (トリフルオロボラン) イミダゾリドなどのルイス酸性配位子を有するリチウム塩が用いられている (例えば、特許文献 1 参照。)。サイクル特性を向上させるために、リチウム 5-トリフルオロメチルー 1, 3, 4-チアゾルー 2-スルホニルマロノニトリルなどのマロン酸ニトリル誘導体のリチウム塩が用いられている (例えば、特許文献 2 参照。)。耐電圧性を向上させるために、イミダゾリウムカチオンを含む塩が用いられている (例えば、特許文献 3, 4 参照。)。負荷特性および保存特性などを向上させるために、非水溶媒として 1, 3-ジメチルー 2-イミダゾリジノンあるいは 1, 3-ジプロピルー 2-イミダゾリジノンが用いられている (例えば、特許文献 5, 6 参照。)。

20

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特表 2005-536832 号公報

【特許文献 2】特表 2000-508677 号公報

【特許文献 3】特開 2004-207451 号公報

【特許文献 4】特開 2004-221557 号公報

【特許文献 5】特開平 11-273728 号公報

【特許文献 6】特開 2004-014248 号公報

40

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献 1】L. Niedzicki, 他 8 名, 「Modern generation of polymer electrolytes based on lithium conductive imidazole salts」, Journal of Power Sources, 2009 年, 192, p. 612-617

【非特許文献 2】L. Niedzicki, 他 10 名, 「New type of imidazole based salts designed Specifically for lithium ion batteries」, [online], Electrochimica Acta, 2009 年, インターネット<URL: www.elsevier.com/locate/electacta>

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0008】

近年、電子機器は高性能化および多機能化しており、その使用頻度も増加しているため、二次電池は頻繁に充放電される傾向にある。よって、二次電池の性能、特にサイクル特性、保存特性および負荷特性について、さらなる改善が望まれている。

【0009】

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、優れたサイクル特性、保存特性および負荷特性を得ることが可能なリチウム二次電池用電解液、リチウム二次電池、電動工具、電気自動車および電力貯蔵システムを提供することにある。

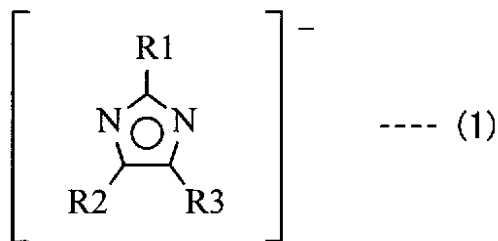
【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明のリチウム二次電池用電解液は、非水溶媒と、リチウムイオン (Li^+) と、式(1)で表される有機アニオンと、フッ素および長周期型周期表における13族～15族の元素を構成元素として有する無機アニオンとを含むものである。また、本発明のリチウム二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、その電解液が上記した本発明のリチウム二次電池用電解液と同様の組成を有するものである。さらに、本発明の電動工具、電気自動車および電力貯蔵システムは、リチウム二次電池を搭載し、そのリチウム二次電池が上記した本発明のリチウム二次電池と同様の構成を有するものである。

【0011】

【化1】



(R1は電子供与性基あるいは電子求引性基であり、R2およびR3は電子求引性基である。)

【0012】

なお、「電子供与性基」とは、電子密度をイミダゾール環の方へ移動させる基のことをいい、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基 ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$; Rは1価の基) あるいは水酸基 ($-\text{OH}$) などである。

【0013】

また、「電子求引性基」とは、電子密度をイミダゾール環から離れる方へ移動させる基のことをいい、例えば、アルケニル基、アルキニル基、アリール基あるいはそれらがハロゲン化された基、または、ハロゲン化されたアルキル基、ハロゲン基、シアノ基 ($-\text{CN}$)、イソシアナト基 ($-\text{NCO}$)、ニトロ基 ($-\text{NO}_2$)、スルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、カルボン酸基 ($-\text{COOH}$)、アシル基 ($-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$; Rは1価の基) あるいはアンモニウム基 ($-\text{NH}_3^+$) などである。ただし、電子求引性の「アルケニル基」および「アルキニル基」とは、遊離原子価が不飽和炭素原子上にあるものである。また「ハロゲン化された基」とは、アルケニル基等のうちの少なくとも一部の水素基 ($-\text{H}$) がハロゲン基 ($-\text{F}$ 等) により置換された基である。

【発明の効果】

【0014】

本発明のリチウム二次電池用電解液によれば、リチウムイオンと、上記した有機アニオンと、上記した無機アニオンとを含んでいる。これにより、有機アニオンあるいは無機アニオンのいずれか一方だけを含んでいる場合よりも、化学的安定性が向上する。よって、本発明のリチウム二次電池用電解液を用いたリチウム二次電池によれば、優れたサイクル特性、保存特性および負荷特性を得ることができる。また、本発明のリチウム二次電池を

10

20

30

40

50

用いた電動工具、電気自動車および電力貯蔵システムによれば、上記したサイクル特性などの特性向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の一実施形態のリチウム二次電池用電解液を備えた円筒型二次電池の構成を表す断面図である。

【図2】図1に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図3】本発明の一実施形態のリチウム二次電池用電解液を備えたラミネートフィルム型二次電池の構成を表す斜視図である。

【図4】図3に示した巻回電極体のI V-I V線に沿った断面図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0016】

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

1. リチウム二次電池用電解液
2. リチウム二次電池
 - 2-1. リチウムイオン二次電池（円筒型）
 - 2-2. リチウムイオン二次電池（ラミネートフィルム型）
 - 2-3. リチウム金属二次電池（円筒型，ラミネートフィルム型）
3. リチウム二次電池の用途

20

【0017】

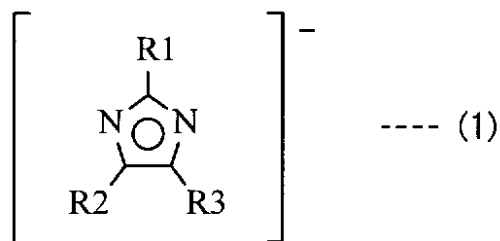
<1. リチウム二次電池用電解液>

本発明の一実施形態のリチウム二次電池用電解液（以下、単に「電解液」という。）は、非水溶媒および電解質塩を含んでいる。電解質塩は、構成イオンとして、リチウムイオン（リチウムカチオン）と、式（1）で表される有機アニオン（以下、含窒素有機アニオンという。）の1種類あるいは2種類以上と、フッ素および長周期型周期表における13族～15族の元素を構成元素として有する無機アニオン（以下、含フッ素無機アニオンという。）の1種類あるいは2種類以上とを含んでいる。電解液がリチウムイオンと共に含窒素有機アニオンおよび含フッ素無機アニオンを一緒に含んでいるのは、いずれか一方のアニオンだけを含んでいる場合よりも化学的安定性が向上するからである。

30

【0018】

【化2】



40

（R1は電子供与性基あるいは電子求引性基であり、R2およびR3は電子求引性基である。）

【0019】

[リチウムイオン、含窒素有機アニオンおよび含フッ素無機アニオン]

リチウムイオンは、電解液中の電解質塩（リチウム塩）が非水溶媒に電離することにより生じたものであり、リチウム二次電池において、例えば電極反応物質（キャリア）として機能する。このリチウムイオンは、含窒素有機アニオンを含む塩が電離することにより生じたものでもよいし、含フッ素無機アニオンを含む塩が電離することにより生じたものでもよいし、他の電解質塩が電離することにより生じたものでもよい。中でも、リチウム

50

イオンは、電解液が含窒素有機アニオンのリチウム塩および含フッ素無機アニオンのリチウム塩を含むことにより生じたものが好ましい。電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

【0020】

含窒素有機アニオンは、イミダゾール骨格と、イミダゾール骨格の2位に結合した電子供与性基あるいは電子求引性（電子吸引力）基（R1）と、イミダゾール骨格の4位および5位に結合した電子求引性基（R2，R3）とを有するイミダゾール系アニオンである。R2およびR3は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよい。また、R1が電子求引性基の場合には、R1～R3は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよい。

10

【0021】

R1に関する詳細は、以下の通りである。電子供与性基は、特に限定されないが、アルキル基が好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。アルキル基としては、例えば、以下の基が挙げられる。メチル基、エチル基、n（ノルマル）-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基である。sec（セカンダリ）-ブチル基、tert（ターシャリ）-ブチル基、n-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2，2-ジメチルプロピル基あるいはn-ヘキシル基などである。なお、アルキル基は上記した基に限定されず、電子供与性を有していれば、他のアルキル基でもよいし、シクロアルキル基でもよく、それらの誘導体でもよい。誘導体とは、例えばアルキル基に1あるいは2以上の置換基が導入された基であり、その置換基は、炭化水素基でもよいし、それ以外の基でもよい。もちろん、電子供与性基は、上記したものその他、遊離原子価が不飽和炭素原子上にないアルケニル基あるいはアルキニル基などの電子供与性の炭化水素基や、それらの誘導体などでもよい。

20

【0022】

アルキル基の炭素数は、特に限定されないが、炭素数＝1～10であることが好ましく、炭素数＝1～4であることがより好ましい。アニオンの嵩が小さくなりやすくなることにより、電解液の粘性がより低く抑えられるため、電解液においてより高いイオン移動度が得られるからである。

【0023】

電子求引性基は、特に限定されるものではなく、例えば、電子求引性の炭化水素基、ハロゲン化された炭化水素基、または、ハロゲン基、シアノ基（-CN）あるいはイソシアナト基（-NCO）などである。中でも、電子求引性基は、アルケニル基、アルキニル基、アリール基あるいはそれらがハロゲン化された基、または、ハロゲン化されたアルキル基、または、ハロゲン基、シアノ基あるいはイソシアナト基が好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。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、あるいは2，2-ジメチルビニル基などが挙げられる。アルキニル基としては、例えば、エチニル基などが挙げられる。また、アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナンスレン基あるいはアントラセン基などが挙げられる。

30

【0024】

ハロゲン化された炭化水素基（ハロゲン化炭化水素基）について、そのハロゲンの種類は特に限定されないが、中でも、フッ素（F）、塩素（Cl）あるいは臭素（Br）が好ましく、フッ素がより好ましい。その他のハロゲンよりも電解液の化学的安定性が向上するからである。ハロゲン化炭化水素基のうち、ハロゲン化アルキル基としては、例えば、フッ素化アルキル基などが挙げられる。このフッ素化アルキル基は、例えば、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、2，2，2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基あるいは1，1，1，3，3，3-ヘキサフルオロプロピル基などである。

40

【0025】

電子求引性の炭化水素基、およびハロゲン化炭化水素基の炭素数は、特に限定されないが、炭素数＝1～10であることが好ましく、炭素数＝1～4であることがより好ましい

50

。アニオンの嵩が小さくなりやすくなることにより、電解液の粘性がより低く抑えられるため、電解液においてより高いイオン移動度が得られるからである。

【0026】

ハロゲン基は、その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。その他のハロゲンよりも電解液の化学的安定性が向上するからである。

【0027】

中でも、R 1 は、ハロゲン化炭化水素基であることが好ましく、ハロゲン化アルキル基であることがより好ましい。その他の基である場合よりも電解液の化学的安定性がより向上するからである。特に、R 1 は炭素数＝1～10のハロゲン化アルキル基が好ましく、炭素数＝1～4のハロゲン化アルキル基がより好ましい。より高い効果が得られるからである。

10

【0028】

R 2 および R 3 に関する詳細は、R 1 の詳細において説明した電子求引性基と同様である。中でも、R 2 および R 3 は、シアノ基であることが好ましい。その他の基である場合よりも合成が容易になると共に電解液の化学的安定性がより向上するからである。

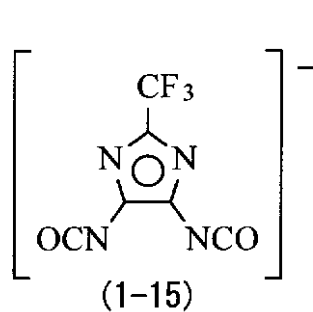
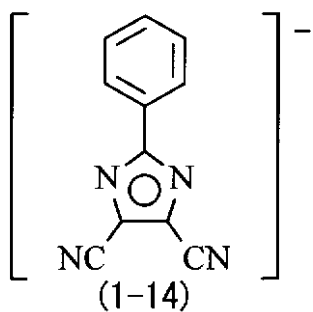
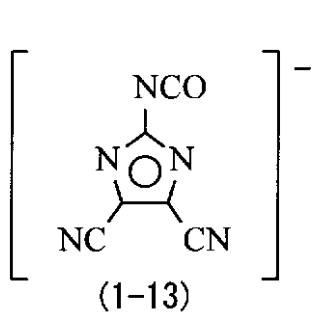
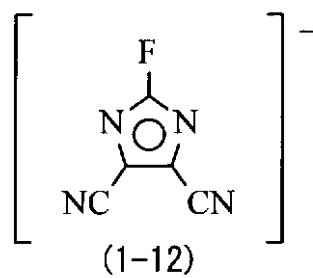
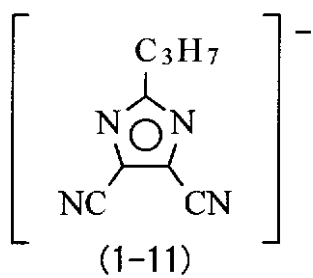
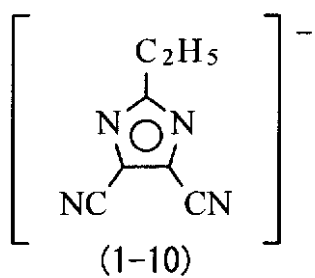
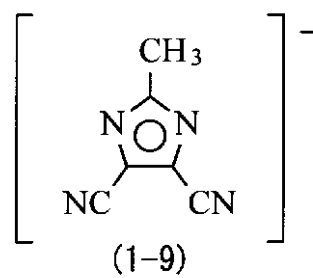
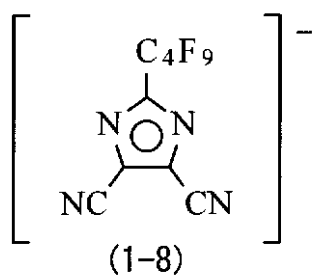
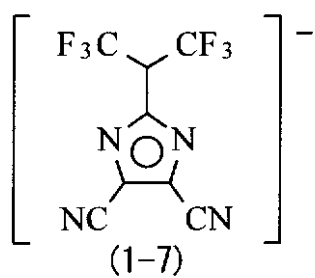
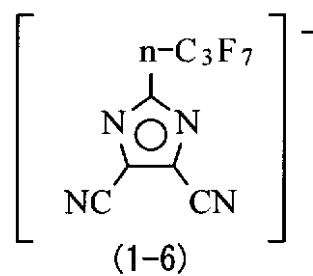
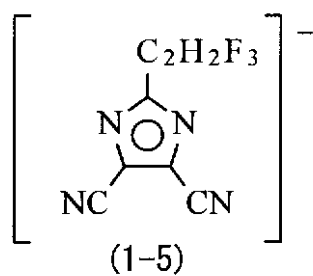
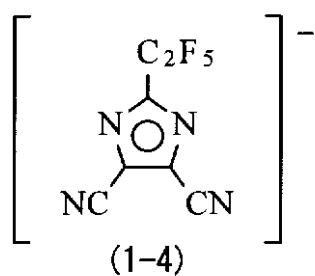
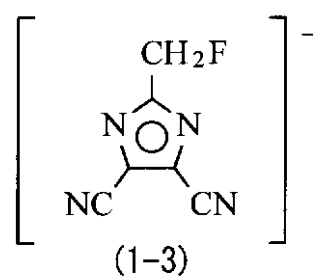
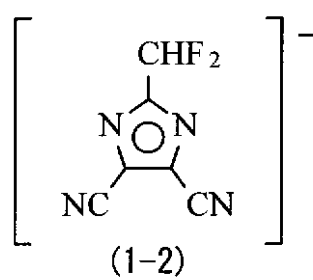
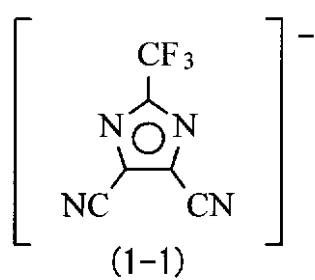
【0029】

含窒素有機アニオンの具体例としては、式(1-1)～式(1-20)で表されるアニオンなどが挙げられる。電解液において十分なイオン移動度が得られると共に化学的安定性が十分に向上するからである。ただし、含窒素有機アニオンは、式(1-1)～式(1-20)に示したアニオン以外の含窒素有機アニオンでもよい。

20

【0030】

【化 3】



10

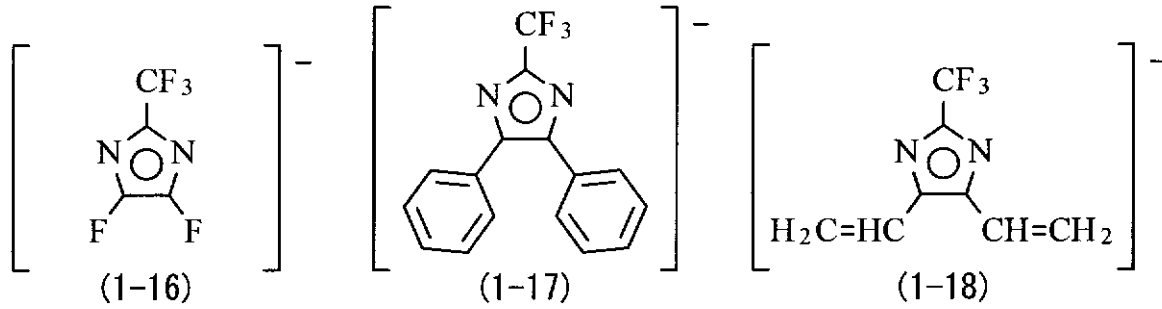
20

30

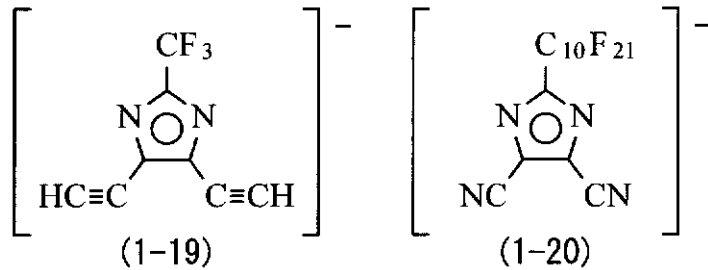
40

【 0 0 3 1 】

【化 4】



10



【0032】

20

含窒素有機アニオンは、電解液にカチオンと塩を形成した状態で用いられる。このため、含窒素有機アニオンはその塩として電解液中に含まれていてもよい。この場合のカチオンの種類は、特に限定されるものではなく、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンあるいはアルミニウムイオンなどの軽金属イオンや、有機カチオンなどである。中でも、含窒素有機アニオンは、リチウム塩として電解液に用いられることが好ましい。電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

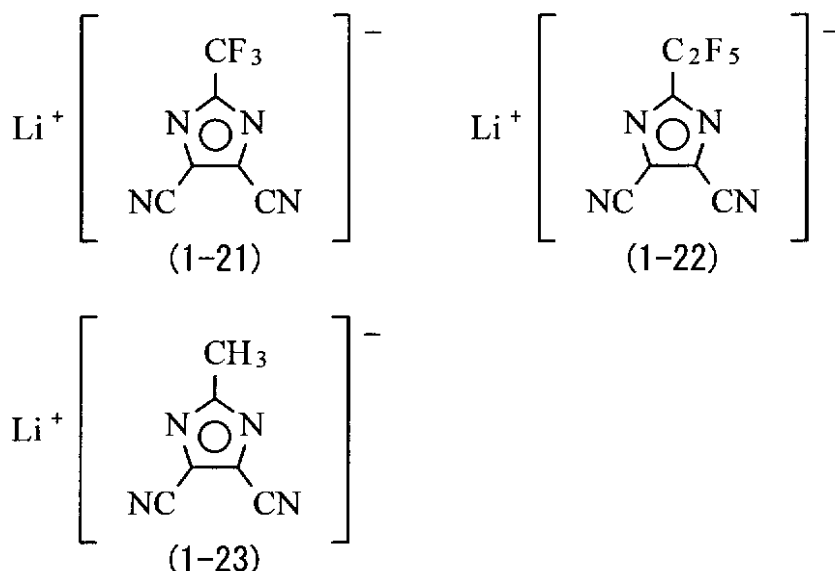
【0033】

含窒素有機アニオンのリチウム塩の一例としては、式(1-21)～式(1-23)で表されるリチウム塩などが挙げられる。電解液において電離して十分なイオン移動度が得られると共に化学的安定性が十分に向上するからである。ただし、含窒素有機アニオンを含む塩は、式(1-21)～式(1-23)に示したリチウム塩以外のリチウム塩でもよいし、他の塩でもよい。

30

【0034】

【化 5】



10

【0035】

20

含フッ素無機アニオンは、構成元素としてフッ素と、長周期型周期表における13族～15族の元素のうちの少なくとも1種とを含み、かつ炭素を含まなければ特に限定されない。含フッ素無機アニオンとしては、例えば、以下の無機アニオンなどが挙げられる。六フッ化リン酸イオン (PF_6^-)、四フッ化ホウ酸イオン (BF_4^-)、六フッ化ヒ酸イオン (AsF_6^-)、六フッ化ケイ酸イオン (SiF_6^{2-})、モノフルオロリン酸イオン ($\text{PF}_2\text{O}_3^{2-}$) あるいはジフルオロリン酸イオン (PF_2O_2^-) である。電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。中でも、六フッ化リン酸イオンあるいは四フッ化ホウ酸イオンが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。

【0036】

30

含フッ素無機アニオンも、含窒素有機アニオンと同様に、電解液にカチオンと塩を形成した状態で用いられ、このため塩として電解液中に含まれていてもよい。この場合のカチオンは、含窒素有機アニオンと塩を形成可能なカチオンと同様のものなどである。中でも、含フッ素無機アニオンもリチウム塩として電解液に用いられることが好ましい。電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

【0037】

40

含フッ素無機アニオンのリチウム塩の一例としては、以下のリチウム塩などが挙げられる。六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) あるいは六フッ化ヒ酸リチウム (LiAsF_6) である。六フッ化ケイ酸二リチウム (Li_2SiF_6)、モノフルオロリン酸二リチウム (Li_2PFO_3) あるいはジフルオロリン酸リチウム (LiPF_2O_2) である。電解液において電離して十分なイオン移動度が得られると共に化学的安定性が十分に向上するからである。ただし、含フッ素無機アニオンを含む塩は、上記したリチウム塩以外のリチウム塩でもよいし、他の塩でもよい。

【0038】

リチウムイオンの含有量は、特に限定されないが、非水溶媒に対して $0.3 \text{ mol/kg} \sim 3.0 \text{ mol/kg}$ 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。

【0039】

含窒素有機アニオンおよび含フッ素無機アニオンの含有量は、特に限定されないが、含フッ素無機アニオンが含窒素有機アニオンよりも多く含まれていることが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。中でも、含窒素有機アニオンの含有量は、

50

非水溶媒に対して $0.001\text{mol/kg} \sim 0.5\text{mol/kg}$ であることが好ましく、 $0.01\text{mol/kg} \sim 0.3\text{mol/kg}$ であることがより好ましい。電解液において十分なイオン移動度が得られると共に化学的安定性がより向上するからである。また、含フッ素無機アニオンの含有量は、非水溶媒に対して $0.3\text{mol/kg} \sim 2.5\text{mol/kg}$ であることが好ましく、 $0.7\text{mol/kg} \sim 1.2\text{mol/kg}$ であることがより好ましい。電解液において十分なイオン移動度が得られると共に化学的安定性がより向上するからである。

【0040】

特に、電解液において含窒素有機アニオンは、含フッ素無機アニオン 1mol に対して、 0.001mol 以上 0.5mol 以下の割合で含まれていることが好ましく、 0.1mol 以上 0.3mol 以下の割合で含まれていることがより好ましい。すなわち、含フッ素無機アニオンに対する含窒素有機アニオンのモル比（含窒素有機アニオンのモル数／含フッ素無機アニオンのモル数）は、 0.001 以上 0.5 以下であることが好ましく、 0.1 以上 0.3 以下がより好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。

10

【0041】

〔非水溶媒〕

非水溶媒は、以下で説明する有機溶媒のいずれか1種類あるいは2種類以上を含んでいる。

【0042】

非水溶媒としては、以下の化合物などが挙げられる。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-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサランあるいは1, 4-ジオキサランである。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、燐酸トリメチルあるいはジメチルスルホキシドである。電解液を用いたリチウム二次電池において、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。

20

30

【0043】

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1種類あるいは2種類以上が好ましい。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。

40

【0044】

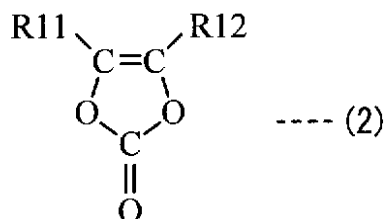
特に、非水溶媒は、式（2）～式（4）で表される不飽和炭素結合環状炭酸エステルの1種類あるいは2種類以上を含んでいることが好ましい。リチウム二次電池の充放電時において電極の表面に安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応が抑制されるからである。この不飽和炭素結合環状炭酸エステルとは、1あるいは2以上の不飽和炭素結合を有する環状炭酸エステルである。なお、R11およびR12は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよい。このことは、R13～R16についても、同様である。非水溶媒中における不飽和炭素結合環状炭酸エステルの含有量は、例えば、 0.01 重量%以上 10 重量%以下である。ただし、不飽和炭素結合環状炭酸エステルは、下記で説明す

50

る化合物に限られず、他の化合物でもよい。

【0045】

【化6】

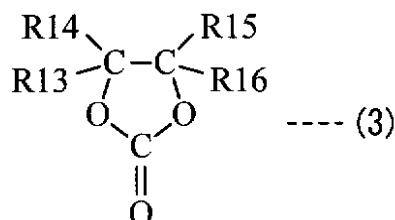


10

(R 1 1 および R 1 2 は水素基あるいはアルキル基である。)

【0046】

【化7】

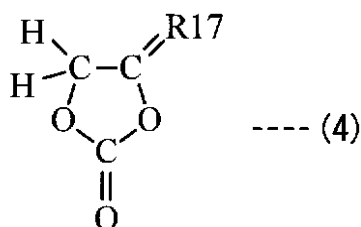


20

(R 1 3 ~ R 1 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。)

【0047】

【化8】



30

(R 1 7 はアルキレン基である。)

【0048】

式(2)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としては、例えば、以下の化合物などが挙げられる。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。4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソール-2-オン、4, 5-ジエチル-1, 3-ジオキソール-2-オン、4-フルオロ-1, 3-ジオキソール-2-オンあるいは4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソール-2-オンである。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。

40

【0049】

式(3)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としては、例えば、以下の化合物などが挙げられる。炭酸ビニルエチレン、4-メチル-4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オンあるいは4-エチル-4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オンである。4-n-プロピル-4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、5-メチル-4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4-ジビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オンあるいは4, 5-ジビニル-1, 3-ジオキソラン-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 1 3 ~ R 1 6 としては、全てがビニル基でもよいし、全てがアリル基でもよいし、ビニ

50

ル基とアリル基とが混在してもよい。

【0050】

式(4)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としては、例えば、以下の化合物などが挙げられる。4-メチレン-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4-ジメチル-5-メチレン-1,3-ジオキサラン-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、式(4)に示したように1つのメチレン基を有する化合物の他、2つのメチレン基を有する化合物でもよい。

【0051】

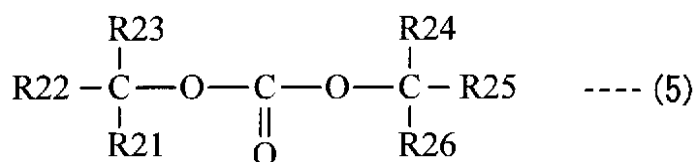
なお、不飽和炭素結合環状炭酸エステルは、式(2)～式(4)に示した化合物の他、ベンゼン環を有する炭酸カテコール(カテコールカーボネート)でもよい。

【0052】

また、非水溶媒は、式(5)で表されるハロゲン化鎖状炭酸エステルおよび式(6)で表されるハロゲン化環状炭酸エステルの1種類あるいは2種類以上を含んでいることが好ましい。二次電池の充放電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、電解液の分解反応が抑制されるからである。このハロゲン化鎖状炭酸エステルとは、ハロゲンを構成元素として有する鎖状炭酸エステルであり、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有する環状炭酸エステルである。なお、R21～R26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、R27～R30についても同様である。非水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は、下記で説明する化合物に限られず、他の化合物でもよい。

【0053】

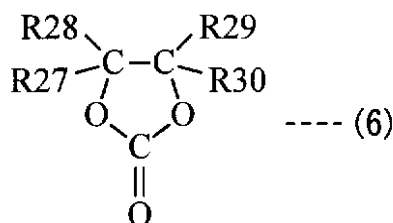
【化9】



(R21～R26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。)

【0054】

【化10】



(R27～R30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。)

【0055】

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

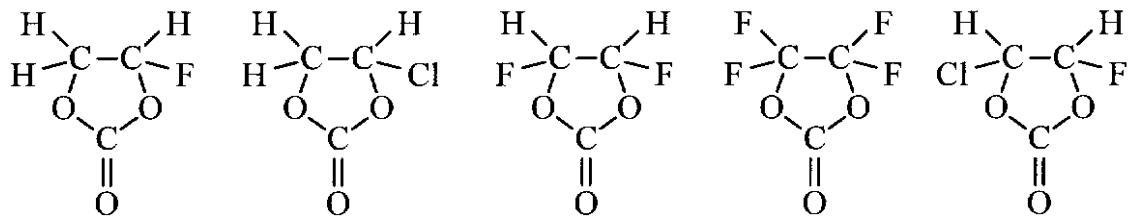
、ハロゲンの数は、1つよりも2つが好ましく、さらに3つ以上でもよい。保護膜を形成する能力が高くなり、より強固で安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応がより抑制されるからである。

【0056】

ハロゲン化鎖状炭酸エステルとしては、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ビス(フルオロメチル)あるいは炭酸ジフルオロメチルメチルなどが挙げられる。また、ハロゲン化環状炭酸エステルとしては、例えば、式(6-1)～式(6-21)で表される化合物などが挙げられる。このハロゲン化環状炭酸エステルには、幾何異性体も含まれる。中でも、式(6-1)に示した4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンあるいは式(6-3)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。

【0057】

【化 1 1】



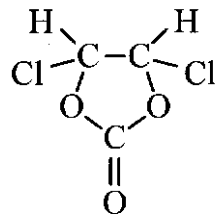
(6-1)

(6-2)

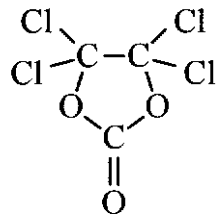
(6-3)

(6-4)

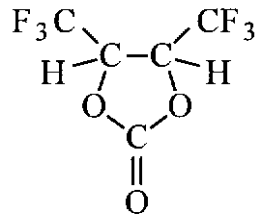
(6-5)



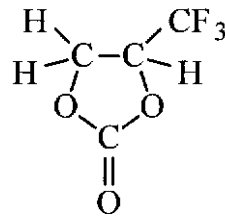
(6-6)



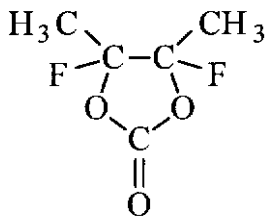
(6-7)



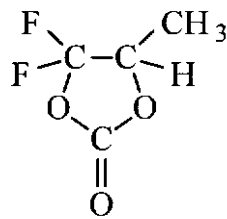
(6-8)



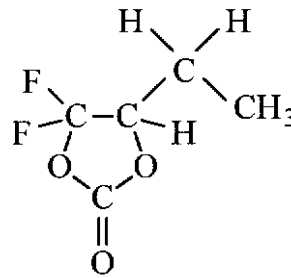
(6-9)



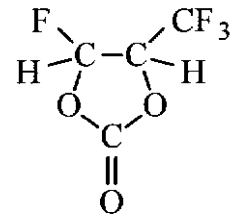
(6-10)



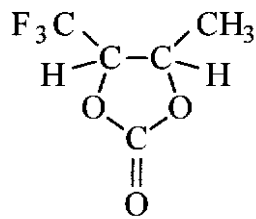
(6-11)



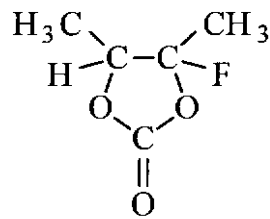
(6-12)



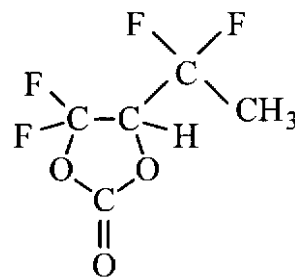
(6-13)



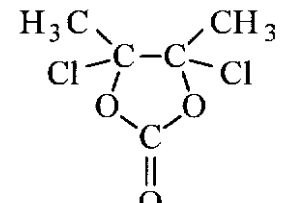
(6-14)



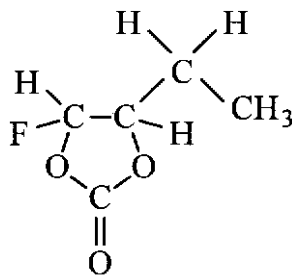
(6-15)



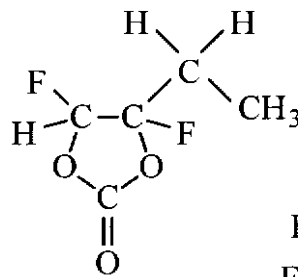
(6-16)



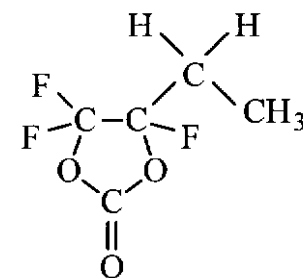
(6-17)



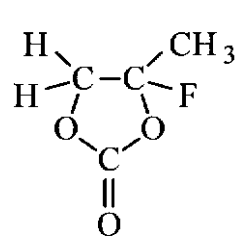
(6-18)



(6-19)



(6-20)



(6-21)

【0058】

また、非水溶媒は、スルトン（環状スルホン酸エステル）を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。このスルトンとしては、例えば、プロパンスルトンあるいはプロペンスルトンなどが挙げられる。非水溶媒中におけるスルト

10

20

30

40

50

ンの含有量は、例えば、0.5重量%～5重量%である。ただし、スルトンは、上記した化合物に限られず、他の化合物でもよい。

【0059】

さらに、非水溶媒は、酸無水物を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。この酸無水物としては、例えば、例えば、カルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、あるいはカルボン酸とスルホン酸との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。ジスルホン酸無水物は、例えば、無水エタンジスルホン酸あるいは無水プロパンジスルホン酸などである。カルボン酸とスルホン酸との無水物は、例えば、無水スルホ安息香酸、無水スルホプロピオン酸あるいは無水スルホ酪酸などである。非水溶媒中における酸無水物の含有量は、例えば、0.5重量%～5重量%である。ただし、酸無水物は、上記した化合物に限られず、他の化合物でもよい。

【0060】

[他の電解質塩]

電解質塩は、上記したリチウムイオンとなるリチウム塩、含窒素有機アニオンを含む塩、および含フッ素無機アニオンを含む塩の他に、例えば、以下で説明するリチウム塩やリチウム塩以外の他の塩（例えばリチウム塩以外の軽金属塩）のいずれか1種類あるいは2種類以上を含んでいてもよい。なお、以下では、上記した含窒素有機アニオンを含む塩および含フッ素無機アニオンを含む塩については説明を省略する。

【0061】

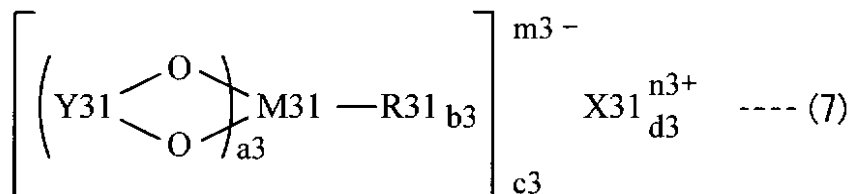
リチウム塩としては、例えば、以下の化合物などが挙げられる。過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、テトラフェニルホウ酸リチウム（ $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ）、メタンスルホン酸リチウム（ LiCH_3SO_3 ）あるいはトリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）である。テトラクロロアルミン酸リチウム（ LiAlCl_4 ）、塩化リチウム（ LiCl ）あるいは臭化リチウム（ LiBr ）である。リチウム二次電池において、優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。ただし、リチウム塩は、上記した化合物に限られず、他の化合物でもよい。

【0062】

特に、電解質塩は、式（7）～式（9）で表される化合物のうちの1種類あるいは2種類以上を含んでいることが好ましい。より高い効果が得られるからである。なお、R31, R33は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよい。このことは、R41～R43、およびR51, R52についても、同様である。ただし、式（7）～式（9）に示した化合物は、下記で説明する化合物に限られず、他の化合物でもよい。

【0063】

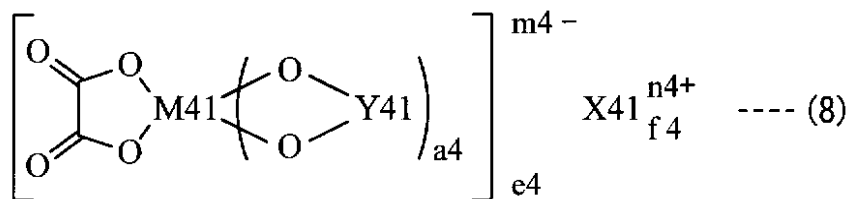
[化12]



（X31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。M31は遷移金属元素、または長周期型周期表における13族元素、14族元素あるいは15族元素である。R31はハロゲン基である。Y31は $-(\text{O}=\text{C}-\text{R32}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{O}=\text{C}-\text{C}(\text{R33})_2-$ あるいは $-(\text{O}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-$ である。ただし、R32はアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基あるいはハロゲン化アリーレン基である。R33はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基あるいはハロゲン化アリール基である。なお、a3は1～4の整数であり、b3は0、2あるいは4であり、c3、d3、m3およびn3は1～3の整数である。）

【0064】

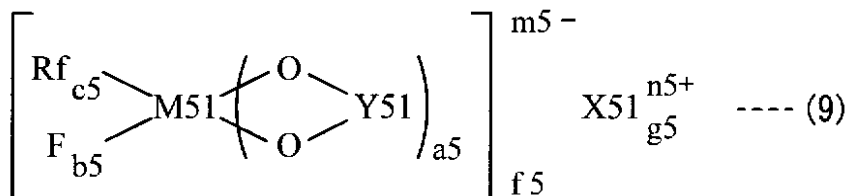
【化13】



(X41は長周期型周期表における1族元素あるいは2族元素である。M41は遷移金属元素、または長周期型周期表における13族元素、14族元素あるいは15族元素である。Y41は $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R41})_2)_{b4}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{R43})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{c4}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{R43})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{c4}-\text{C}(\text{R43})_2-$ 、 $-(\text{R43})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{c4}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-(\text{O}=\text{C})_2\text{S}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{d4}-\text{S}(=\text{O})_2-$ あるいは $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{d4}-\text{S}(=\text{O})_2-$ である。ただし、R41およびR43は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それぞれのうちの少なくとも1つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。R42は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。なお、a4、e4およびn4は1あるいは2であり、b4およびd4は1～4の整数であり、c4は0～4の整数であり、f4およびm4は1～3の整数である。)

【0065】

【化14】



(X51は長周期型周期表における1族元素あるいは2族元素である。M51は遷移金属元素、または長周期型周期表における13族元素、14族元素あるいは15族元素である。Rfはフッ素化アルキル基あるいはフッ素化アリール基であり、いずれの炭素数も1～10である。Y51は $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{d5}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{R52})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{d5}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{R52})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{d5}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-(\text{O}=\text{C})_2\text{S}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{e5}-\text{S}(=\text{O})_2-$ あるいは $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{e5}-\text{S}(=\text{O})_2-$ である。ただし、R51は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。R52は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基であり、そのうちの少なくとも1つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。なお、a5、f5およびn5は1あるいは2であり、b5、c5およびe5は1～4の整数であり、d5は0～4の整数であり、g5およびm5は1～3の整数である。)

【0066】

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

10

20

30

40

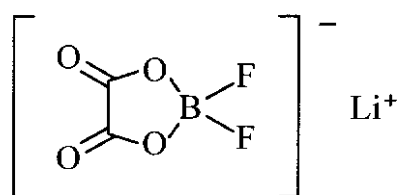
50

【 0 0 6 7 】

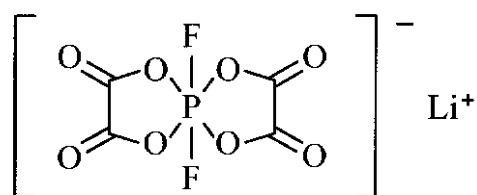
式(7)に示した化合物の一例としては、式(7-1)～式(7-6)で表されるものなどが挙げられる。式(8)に示した化合物の一例としては、式(8-1)～式(8-8)で表されるものなどが挙げられる。式(9)に示した化合物の一例としては、式(9-1)で表されるものなどが挙げられる。

【 0 0 6 8 】

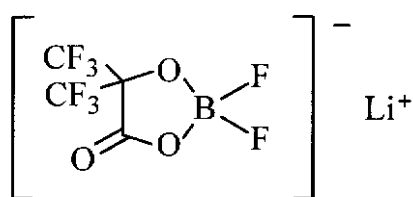
【 化 1 5 】



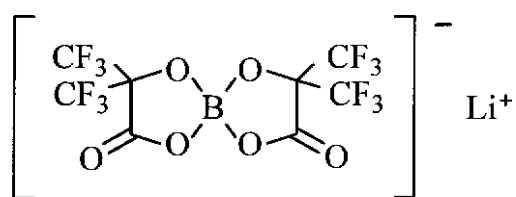
(7-1)



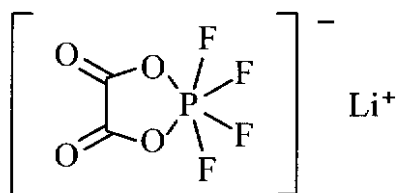
(7-2)



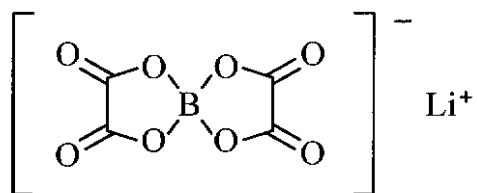
(7-3)



(7-4)



(7-5)



(7-6)

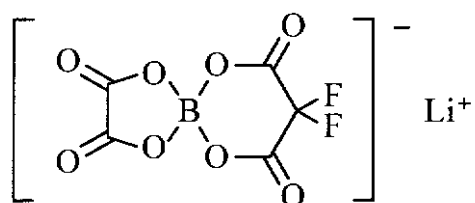
10

20

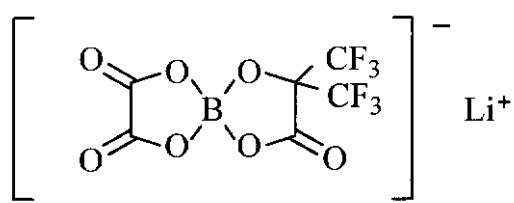
30

【 0 0 6 9 】

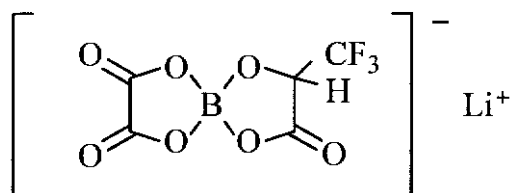
【化 1 6】



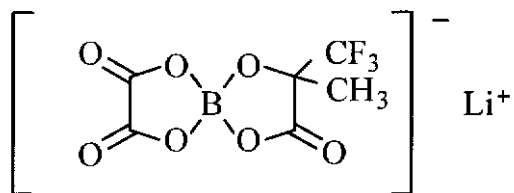
(8-1)



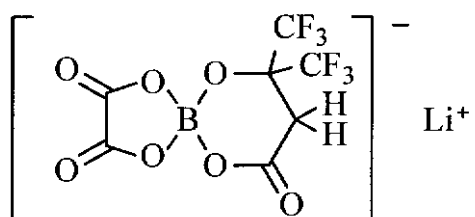
(8-2)



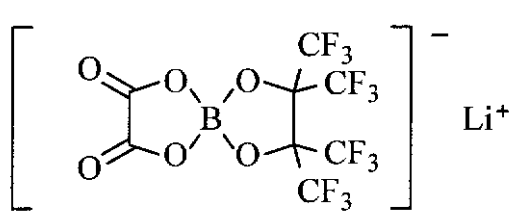
(8-3)



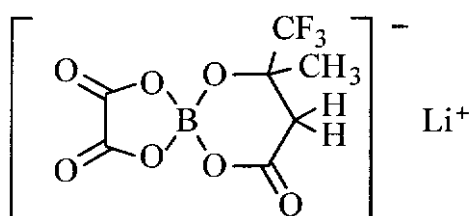
(8-4)



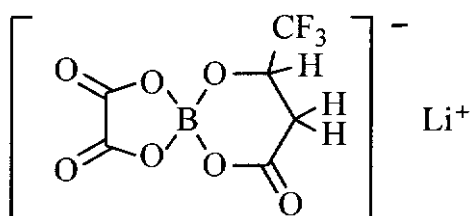
(8-5)



(8-6)



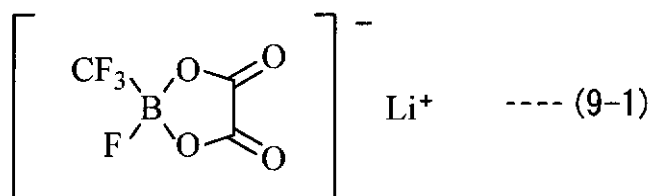
(8-7)



(8-8)

【 0 0 7 0 】

【化 1 7】



【 0 0 7 1 】

また、電解質塩は、式(10)～式(12)で表される化合物の1種類あるいは2種類以上を含んでいることが好ましい。より高い効果が得られるからである。なお、mおよびnは、同じ値でもよいし、異なる値でもよい。このことは、p、qおよびrについても、同様である。ただし、式(10)～式(12)に示した化合物は、下記で説明する化合物に限られず、他の化合物でもよい。

【 0 0 7 2 】

$\text{Li}_n (\text{C}_m \text{F}_{2m+1} \text{SO}_2) (\text{C}_n \text{F}_{2n+1} \text{SO}_2) \cdots (10)$
(mおよびnは1以上の整数である。)

10

20

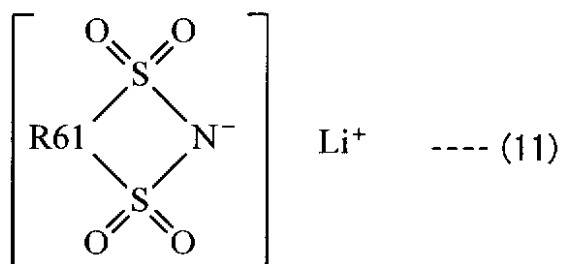
30

40

50

【0073】

【化18】



10

(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。)

【0074】

$\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)\cdots$ (12)
(p、q および r は 1 以上の整数である。)

【0075】

式 (10) に示した化合物は、鎖状のイミド化合物である。この鎖状のイミド化合物としては、例えば、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。

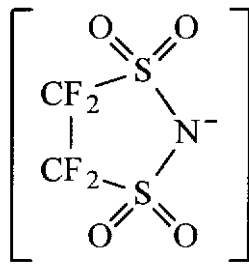
20

【0076】

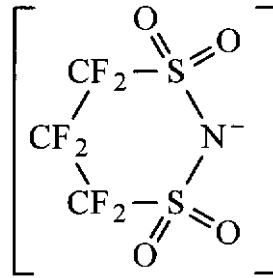
式 (11) に示した化合物は、環状のイミド化合物である。この環状イミド化合物としては、例えば、式 (11-1) ~ 式 (11-4) で表されるものなどが挙げられる。

【0077】

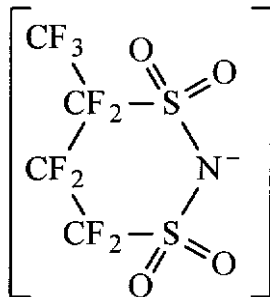
【化 19】



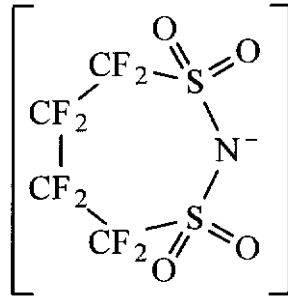
(11-1)

Li⁺

(11-2)

Li⁺

(11-3)

Li⁺

(11-4)

Li⁺

【0078】

式(12)に示した化合物は、鎖状のメチド化合物である。この鎖状のメチド化合物としては、例えば、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド(LiC(CF₃SO₂)₃)などが挙げられる。

【0079】

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

【0080】

この電解液によれば、リチウムイオンと共に、含窒素有機アニオンの1種類あるいは2種類以上と、含フッ素無機アニオンの1種類あるいは2種類以上とを含んでいる。このため、電解液が含窒素有機アニオンあるいは含フッ素無機アニオンのいずれか一方だけを含んでいる場合よりも、化学的安定性が向上する。よって、充放電時において電解液の分解反応が抑制されるため、その電解液を用いたリチウム二次電池の性能向上に寄与することができる。具体的には、優れたサイクル特性、保存特性および負荷特性を得ることができる。

【0081】

特に、電解液において含窒素有機アニオンが、含フッ素無機アニオン1molに対して0.001mol以上0.5mol以下の割合で含まれていることにより、より高い効果を得ることができる。

【0082】

<2. リチウム二次電池>

次に、上記した電解液の適用例について説明する。電解液は、例えば、以下のようにしてリチウム二次電池に用いられる。

【0083】

<2-1. リチウムイオン二次電池(円筒型)>

図1および図2は、リチウムイオン二次電池(円筒型)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。このリチウムイオン二次電池では、負極の容量がリチウムイオンの吸蔵放出により表される。

【0084】

[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巻回積層体である。

【0085】

電池缶11は、一端部が閉鎖されると共に他端部が開放された中空構造を有していると共に、例えば、鉄、アルミニウムあるいはそれらの合金などにより形成されている。なお、電池缶11が鉄製である場合には、例えば、電池缶11の表面にニッケル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。

10

【0086】

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形成されている。安全弁機構15および熱感抵抗素子16は電池蓋14の内側に設けられており、その安全弁機構15は熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電氣的に接続されている。この安全弁機構15では、内部短絡、あるいは外部からの加熱などに起因して内圧が一定以上となった場合に、ディスク板15Aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との間の電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子16は、温度上昇に応じた抵抗増加により、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、絶縁材料により形成されており、その表面には、アスファルトが塗布されていてもよい。

20

【0087】

巻回電極体20の中心には、センターピン24が挿入されていてもよい。正極21には、アルミニウムなどの導電性材料により形成された正極リード25が接続されていると共に、負極22には、ニッケルなどの導電性材料により形成された負極リード26が接続されている。正極リード25は、安全弁機構15に溶接などされ、電池蓋14と電氣的に接続されていると共に、負極リード26は、電池缶11に溶接などされ、それと電氣的に接続されている。

30

【0088】

[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。

【0089】

正極集電体21Aは、例えば、アルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)あるいはステンレスなどの導電性材料により形成されている。

【0090】

正極活物質層21Bは、正極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極材料のいずれか1種類あるいは2種類以上を含んでおり、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。

40

【0091】

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。このリチウム含有化合物としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを構成元素として有する複合酸化物、あるいはリチウムと遷移金属元素とを構成元素として有するリン酸化合物などが挙げられる。中でも、遷移金属元素としてコバルト(Co)、ニッケル、マンガン(Mn)および鉄(Fe)の1種類あるいは2種類以上を有していることが好ましい。より高い電圧が得られるからである。その化学式は、例えば、 $Li_x M1O_2$ 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

50

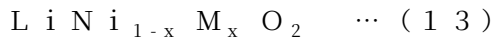
属元素を表す。また、 x および y の値は、充放電状態に応じて異なるが、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ である。

【0092】

リチウムと遷移金属元素とを有する複合酸化物としては、例えば、リチウムコバルト複合酸化物 ($\text{Li}_x \text{CoO}_2$)、リチウムニッケル複合酸化物 ($\text{Li}_x \text{NiO}_2$)、あるいは式(13)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。リチウムと遷移金属元素とを有するリン酸化合物としては、例えば、リチウム鉄リン酸化合物 (LiFePO_4) あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物 ($\text{LiFe}_{1-u} \text{Mn}_u \text{PO}_4$ ($u < 1$)) 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。

10

【0093】



(Mはコバルト、マンガン、鉄、アルミニウム、バナジウム、スズ、マグネシウム、チタン、ストロンチウム、カルシウム、ジルコニウム、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、タンタル、タングステン、レニウム、イッテルビウム、銅、亜鉛、バリウム、ホウ素、クロム、ケイ素、ガリウム、リン、アンチモンおよびニオブの1種類あるいは2種類以上である。 x は $0.005 < x < 0.5$ である。)

【0094】

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。

20

【0095】

正極結着剤としては、例えば、合成ゴムあるいは高分子材料のいずれか1種類あるいは2種類以上を含んでいる。合成ゴムは、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムあるいはエチレンプロピレンジエンなどである。高分子材料は、例えば、ポリフッ化ビニリデンあるいはポリイミドなどである。

【0096】

正極導電剤としては、例えば、炭素材料のいずれか1種類あるいは2種類以上を含んでいる。炭素材料は、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックあるいはケチエンブラックなどである。なお、正極導電剤は、導電性を有する材料であれば、金属材料あるいは導電性高分子などでもよい。

30

【0097】

[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。

【0098】

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

40

【0099】

負極活物質層22Bは、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出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

50

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。

【0100】

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放出時における結晶構造の変化が非常に少ないため、高いエネルギー密度および優れたサイクル特性が得られるからである。また、負極導電剤としても機能するからである。この炭素材料は、例えば、易黒鉛化性炭素、(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化性炭素、あるいは(002)面の面間隔が0.34nm以下の黒鉛などである。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭あるいはカーボンブラック類などである。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークス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、フェノール樹脂あるいはフラン樹脂などを適当な温度で焼成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。

【0101】

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1種類あるいは2種類以上を構成元素として有する材料(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。この金属系材料は、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材料に加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを含む材料も含まれる。また、合金は、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には、固溶体、共晶(共融混合物)、金属間化合物、あるいはそれらの2種以上の共存物などがある。

【0102】

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1種類あるいは2種類以上である。マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、アルミニウム、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)あるいは鉛(Pb)である。ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、亜鉛(Zn)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)、パラジウム(Pd)あるいは白金(Pt)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。

【0103】

ケイ素およびスズのうちの少なくとも一方を有する材料は、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。

【0104】

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1種類あるいは2種類以上を有する材料が挙げられる。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有するものが挙げられる。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種類あるいは2種類以上を有していてもよい。

【0105】

ケイ素の合金あるいは化合物としては、例えば、以下の材料などが挙げられる。 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiS

i_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 、 Si_2N_2O 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$) あるいは $LiSiO$ である。

【0106】

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1種類あるいは2種類以上を有する材料などが挙げられる。ケイ素、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガ、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構成元素として有する材料などが挙げられる。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種類あるいは2種類以上を有していてもよい。スズの合金あるいは化合物としては、例えば、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 $SnSiO_3$ 、 $LiSnO$ あるいは Mg_2Sn などが挙げられる。

10

【0107】

特に、ケイ素を有する材料としては、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いてもよい）であり、必ずしも純度100%を意味しているわけではない。

【0108】

また、スズを有する材料としては、例えば、スズを第1の構成元素とし、それに加えて第2および第3の構成元素を含む材料が好ましい。第2の構成元素は、例えば、以下の元素の1種類あるいは2種類以上である。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、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウムあるいはジルコニウムである。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(W)、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1種類あるいは2種類以上である。第2および第3の構成元素を有すると、高い電池容量および優れたサイクル特性などが得られるからである。

20

【0109】

中でも、スズ、コバルトおよび炭素を有する材料($SnCoC$ 含有材料)が好ましい。 $SnCoC$ 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($Co/(Sn+Co)$)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。

30

【0110】

この $SnCoC$ 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 $CuK\alpha$ 線を用いると共に挿引速度を $1^\circ/min$ とした場合に、回折角 2θ で 1.0° 以上であることが好ましい。リチウムイオンがより円滑に吸蔵放出されると共に、電解液との反応性が低減するからである。なお、 $SnCoC$ 含有材料は、低結晶性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。

40

【0111】

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的位置が変化すれば、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 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の間に見られる。このような反応相は、例えば、上記した各構成元素を有しており、主に、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。

【0112】

50

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（C 1s）の合成波のピークは284.5 eVよりも低い領域に現れる。なお、金原子の4f軌道（Au 4f）のピークが84.0 eVに得られるようにエネルギー較正されているものとする。この際、通常、物質表面には表面汚染炭素が存在しているため、表面汚染炭素のC 1sのピークを284.8 eVとし、それをエネルギー基準とする。XPS測定では、C 1s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（284.8 eV）とする。

10

【0113】

なお、SnCoC含有材料は、必要に応じて、さらに他の構成元素を有していてもよい。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1種類あるいは2種類以上が挙げられる。

【0114】

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（Co / (Sn + 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（(Co + Fe) / (Sn + Co + 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（Co / (Co + 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。

20

30

【0115】

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。

【0116】

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結着剤などと混合したのち、有機溶剤などの溶媒に分散させて塗布する方法である。気相法としては、例えば、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、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。

40

【0117】

50

〔セパレータ〕

セパレータ 2 3 は、正極 2 1 と負極 2 2 とを隔離して、両極の接触に起因する電流の短絡を防止しながらリチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ 2 3 には、液状の電解質として、上記した電解液が含浸されている。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。

【0118】

〔二次電池の作用〕

この二次電池では、充電時において、例えば、正極 2 1 から放出されたりリチウムイオンが電解液を介して負極 2 2 に吸蔵される。一方、放電時において、例えば、負極 2 2 から放出されたりリチウムイオンが電解液を介して正極 2 1 に吸蔵される。

【0119】

〔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。

【0120】

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を混合して正極合剤としたのち、有機溶剤などの溶媒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で正極活物質層 2 1 B を圧縮成型する。この場合には、圧縮成型を複数回繰り返してもよい。

【0121】

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を混合した負極合剤を溶媒に分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとする。続いて、負極集電体 2 2 A の両面に負極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて負極活物質層 2 2 B を形成したのち、必要に応じて負極活物質層 2 2 B を圧縮成型する。

【0122】

なお、正極 2 1 とは異なる手順により、負極 2 2 を作製してもよい。この場合には、例えば、蒸着法などの気相法により負極集電体 2 2 A の両面に負極材料を堆積させて、負極活物質層 2 2 B を形成する。

【0123】

最後に、正極 2 1 および負極 2 2 を用いて二次電池を組み立てる。最初に、正極集電体 2 1 A に正極リード 2 5 を溶接などして取り付けると共に、負極集電体 2 2 A に負極リード 2 6 を溶接などして取り付け。続いて、セパレータ 2 3 を介して正極 2 1 と負極 2 2 とを積層および巻回させて巻回電極体 2 0 を作製したのち、その巻回中心にセンターピン 2 4 を挿入する。続いて、一對の絶縁板 1 2, 1 3 で挟みながら、巻回電極体 2 0 を電池缶 1 1 の内部に収納する。この場合には、正極リード 2 5 の先端部を安全弁機構 1 5 に溶接などして取り付けると共に、負極リード 2 6 の先端部を電池缶 1 1 に溶接などして取り付け。続いて、電池缶 1 1 の内部に電解液を注入してセパレータ 2 3 に含浸させる。最後に、ガスケット 1 7 を介して電池缶 1 1 の開口端部に電池蓋 1 4、安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 をかしめる。これにより、図 1 および図 2 に示した二次電池が完成する。

【0124】

このリチウムイオン二次電池によれば、上記した電解液を備えているので、充放電時において電解液の分解反応が抑制される。よって、優れたサイクル特性、保存特性および負荷特性を得ることができる。特に、負極 2 2 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。これ以外の効果は、電解液と同様である。

【0125】

<2-2. リチウムイオン二次電池（ラミネートフィルム型）>

図3は、リチウムイオン二次電池（ラミネートフィルム型）の分解斜視構成を表しており、図4は、図3に示した巻回電極体30のI V-I V線に沿った断面を拡大して示している。

【0126】

この二次電池は、主に、フィルム状の外装部材40の内部に巻回電極体30が収納されたものである。この巻回電極体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巻回積層体である。正極33には正極リード31が取り付けられていると共に、負極34には負極リード32が取り付けられている。この巻回電極体30の最外周部は、保護テープ37により保護されている。

10

【0127】

正極リード31および負極リード32は、例えば、外装部材40の内部から外部に向かって同一方向に導出されている。正極リード31は、例えば、アルミニウムなどの導電性材料により形成されていると共に、負極リード32は、例えば、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの導電性材料により形成されている。これらの材料は、例えば、薄板状あるいは網目状になっている。

【0128】

外装部材40は、例えば、融着層、金属層および表面保護層がこの順に積層されたラミネートフィルムである。このラミネートフィルムでは、例えば、融着層が巻回電極体30と対向するように、2枚のフィルムの融着層における外周縁部同士が融着、あるいは接着剤などにより貼り合わされている。融着層は、例えば、ポリエチレンあるいはポリプロピレンなどのフィルムである。金属層は、例えば、アルミニウム箔などである。表面保護層は、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である。

20

【0129】

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

【0130】

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

30

【0131】

正極33は、例えば、正極集電体33Aの両面に正極活物質層33Bが設けられたものである。負極34は、例えば、負極集電体34Aの両面に負極活物質層34Bが設けられたものである。正極集電体33A、正極活物質層33B、負極集電体34Aおよび負極活物質層34Bの構成は、それぞれ正極集電体21A、正極活物質層21B、負極集電体22Aおよび負極活物質層22Bの構成と同様である。また、セパレータ35の構成は、セパレータ23の構成と同様である。

40

【0132】

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

【0133】

高分子化合物としては、例えば、以下の高分子材料のいずれか1種類あるいは2種類以上が挙げられる。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

50

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。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。フッ化ビニリデンとヘキサフルオロピレンとの共重合体である。中でも、ポリフッ化ビニリデン、あるいはフッ化ビニリデンとヘキサフルオ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。

【0134】

電解液の組成は、円筒型二次電池について説明した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36において、電解液の非水溶媒とは、液状の溶媒だけでなく、電解質塩を解離させることが可能なイオン伝導性を有する材料まで含む広い概念である。よって、イオン伝導性を有する高分子化合物を用いる場合には、その高分子化合物も溶媒に含まれる。

10

【0135】

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

【0136】

この二次電池では、充電時において、例えば、正極33から放出されたりチウムイオンが電解質層36を介して負極34に吸蔵される。一方、放電時において、例えば、負極34から放出されたりチウムイオンが電解質層36を介して正極33に吸蔵される。

20

【0137】

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

【0138】

第1手順では、最初に、正極21および負極22と同様の作製手順により、正極33および負極34を作製する。この場合には、正極集電体33Aの両面に正極活物質層33Bを形成して正極33を作製すると共に、負極集電体34Aの両面に負極活物質層34Bを形成して負極34を作製する。続いて、電解液と、高分子化合物と、有機溶剤などの溶媒とを含む前駆溶液を調製したのち、その前駆溶液を正極33および負極34に塗布してゲル状の電解質層36を形成する。続いて、溶接法などにより、正極集電体33Aに正極リード31を取り付けると共に、負極集電体34Aに負極リード32を取り付ける。続いて、電解質層36が形成された正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層および巻回させて巻回電極体30を作製したのち、その最外周部に保護テープ37を接着させる。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、熱融着法などにより外装部材40の外周縁部同士を接着させて、その外装部材40に巻回電極体30を封入する。この場合には、正極リード31および負極リード32と外装部材40との間に密着フィルム41を挿入する。

30

【0139】

第2手順では、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および負極34を積層および巻回させて巻回電極体30の前駆体である巻回体を作製したのち、その最外周部に保護テープ37を接着させる。続いて、2枚のフィルム状の外装部材40の間に巻回体を挟み込んだのち、熱融着法などにより一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を接着させて、袋状の外装部材40の内部に巻回体を収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を調製して袋状の外装部材40の内部に注入したのち、熱融着法などにより外装部材40の開口部を密封する。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。

40

【0140】

第3手順では、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

50

を除き、上記した第2手順と同様に、巻回体を作製して袋状の外装部材40の内部に収納する。このセパレータ35に塗布する高分子化合物としては、例えば、フッ化ビニリデンを成分とする重合体（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、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、あるいはフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンを成分とする三元系共重合体などである。なお、フッ化ビニリデンを成分とする重合体と一緒に、他の1種類あるいは2種類以上の高分子化合物を用いてもよい。続いて、電解液を調製して外装部材40の内部に注入したのち、熱融着法などにより外装部材40の開口部を密封する。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するため、その高分子化合物がゲル化して電解質層36が形成される。

10

【0141】

この第3手順では、第1手順よりも電池膨れが抑制される。また、第3手順では、第2手順よりも高分子化合物の原料であるモノマーあるいは溶媒などが電解質層36中にほとんど残らないため、高分子化合物の形成工程が良好に制御される。このため、正極33、負極34およびセパレータ35と電解質層36との間において十分な密着性が得られる。

【0142】

このリチウムイオン二次電池によれば、電解質層36が上記した電解液を含んでいる。よって、円筒型の場合と同様の作用により、優れたサイクル特性、保存特性および負荷特性を得ることができる。これ以外の効果は、電解液と同様である。

20

【0143】

<2-3. リチウム金属二次電池>

ここで説明する二次電池は、負極の容量がリチウム金属の析出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形成されていることを除き、上記したリチウムイオン二次電池（円筒型）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。

【0144】

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が得られ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形成されてもよい。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。

30

【0145】

この二次電池では、充電時において、例えば、正極21から放出されたりチウムイオンが電解液を介して負極集電体22Aの表面にリチウム金属となって析出する。一方、放電時において、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、電解液を介して正極21に吸蔵される。

【0146】

このリチウム金属二次電池によれば、上記した電解液を備えているので、リチウムイオン二次電池と同様の作用により、優れたサイクル特性、保存特性および負荷特性を得ることができる。これ以外の効果は、電解液と同様である。なお、上記したリチウム金属二次電池は、円筒型に限らず、ラミネートフィルム型でもよい。この場合においても、同様の効果を得ることができる。

40

【0147】

<3. リチウム二次電池の用途>

次に、上記したリチウム二次電池の適用例について説明する。

【0148】

リチウム二次電池の用途は、それを駆動用の電源あるいは電力蓄積用の電力貯蔵源などとして用いることが可能な機械、機器、器具、装置あるいはシステム（複数の機器などの

50

集合体) などであれば、特に限定されない。リチウム二次電池が電源として用いられる場合、それは主電源（優先的に使用される電源）でもよいし、補助電源（主電源に代えて、あるいは主電源から切り換えて使用される電源）でもよい。この主電源の種類は、リチウム二次電池に限られない。

【0149】

リチウム二次電源の用途としては、例えば、以下の用途などが挙げられる。ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノートパソコン、コードレス電話機、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオ、携帯用テレビあるいは携帯用情報端末（PDA: Personal Digital Assistant）などの携帯用電子機器である。電気シェーバなどの携帯用生活器具である。バックアップ電源あるいはメモリーカードなどの記憶用装置である。電動ドリルあるいは電動のこぎりなどの電動工具である。ペースメーカーあるいは補聴器などの医療用電子機器である。電気自動車（ハイブリット自動車を含む）などの車両である。非常時などに備えて電力を蓄積しておく家庭用バッテリーシステムなどの電力貯蔵システムである。

【0150】

中でも、リチウム二次電池は、電動工具、電気自動車あるいは電力貯蔵システムなどに適用されることが有効である。リチウム二次電池について優れた特性（サイクル特性、保存特性および負荷特性など）が要求されるため、本発明のリチウム二次電池を用いることにより、有効に特性向上を図ることができるからである。なお、電動工具は、リチウム二次電池を駆動用の電源として可動部（例えばドリルなど）が可動するものである。電気自動車は、リチウム二次電池を駆動用電源として作動（走行）するものであり、上記したように、リチウム二次電池以外の駆動源も併せて備えた自動車（ハイブリット自動車など）でもよい。電力貯蔵システムは、リチウム二次電池を電力貯蔵源として用いるシステムである。例えば、家庭用の電力貯蔵システムでは、電力貯蔵源であるリチウム二次電池に電力が貯蔵されており、そのリチウム二次電池に貯蔵された電力が必要に応じて消費されるため、家庭用電気製品などの各種機器が使用可能になる。

【実施例】

【0151】

本発明の具体的な実施例について、詳細に説明する。

【0152】

（実験例 1-1～1-27）

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。

【0153】

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 $900^\circ\text{C} \times 5$ 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-メチルー 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、コーティング装置で正極集電体 21A の両面に正極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて、正極活物質層 21B を形成した。この正極集電体 21A としては、帯状のアルミニウム箔（厚さ = $20\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた。最後に、ロールプレス機で正極活物質層 21B を圧縮成型した。

【0154】

次に、負極 22 を作製した。この場合には、最初に、負極活物質として炭素材料（人造黒鉛）90 質量部と、負極結着剤としてポリフッ化ビニリデン 10 質量部とを混合して、負極合剤とした。続いて、N-メチルー 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、コーティング装置で負極集電体 22A の両面に負極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて、負極活物質層 22B を形成した。この負極集電体 22A としては、帯状の電解銅箔（厚さ = $15\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた。最後に、ロールプ

レス機で負極活物質層 2 2 B を圧縮成型した。

【0155】

次に、非水溶媒に電解質塩を溶解させて、表 1 および表 2 に示した組成となるように電解液を調製した。この場合には、非水溶媒として炭酸エチレン (EC) および炭酸ジメチル (DMC) を用いると共に、それらの混合比 (重量比) を EC : DMC = 50 : 50 とした。電解質塩の種類、およびその非水溶媒に対する含有量は、表 1 および表 2 に示した通りである。

【0156】

最後に、正極 2 1 および負極 2 2 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 2 1 A に正極リード 2 5 を溶接すると共に、負極集電体 2 2 A に負極リード 2 6 を溶接した。続いて、セパレータ 2 3 を介して正極 2 1 と負極 2 2 とを積層および巻回させて巻回電極体 2 0 を作製したのち、その巻回中心にセンターピン 2 4 を挿入した。このセパレータ 2 3 としては、微孔性ポリプロピレンフィルム (厚さ = 25 μm) を用いた。続いて、一对の絶縁板 1 2, 1 3 で巻回電極体 2 0 を挟みながら、ニッケル鍍金された鉄製の電池缶 1 1 の内部に収納した。この際、正極リード 2 5 を安全弁機構 1 5 に溶接すると共に、負極リード 2 6 を電池缶 1 1 に溶接した。続いて、減圧方式により電池缶 1 1 の内部に電解液を注入してセパレータ 2 3 に含浸させた。最後に、ガスケット 1 7 を介して電池缶 1 1 の開口端部に電池蓋 1 4、安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 をかしめて、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 2 1 B の厚さを調節して、満充電時において負極 2 2 にリチウム金属が析出しないようにした。

【0157】

二次電池についてサイクル特性、保存特性および負荷特性を調べたところ、表 1 および表 2 に示した結果が得られた。

【0158】

サイクル特性を調べる際には、最初に、23℃の雰囲気中で2サイクル充放電して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300サイクルとなるまで繰り返し充放電して放電容量を測定した。最後に、サイクル維持率 (%) = (300サイクル目の放電容量 / 2サイクル目の放電容量) × 100 を算出した。充電時には、0.2Cの電流で上限電圧4.2Vまで定電流定電圧充電した。放電時には、0.2Cの電流で終止電圧2.5Vまで定電流放電した。この「0.2C」とは、理論容量を5時間で放電しきる電流値である。

【0159】

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

【0160】

負荷特性を調べる際には、23℃の雰囲気中で1サイクル充放電したのち、再び充電して充電容量を測定した。続いて、同雰囲気中で放電して放電容量を測定した。最後に、負荷維持率 (%) = (2サイクル目の放電容量 / 2サイクル目の充電容量) × 100 を算出した。充放電の条件は、2サイクル目の放電時の電流を3Cに変更したことを除き、サイクル特性を調べた場合と同様である。この「3C」とは、理論容量を1 / 3時間で放電しきる電流値である。

【0161】

【表 1】

負極活物質:人造黒鉛

表 1	非水 溶媒	電解質塩				サイクル 維持 率 (%)	保存 維持 率 (%)	負荷 維持 率 (%)
		種類	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)			
実験例 1-1	EC +DMC	LiPF ₆	1	(1-21)	0.001	81	88	88
実験例 1-2					0.01	83	87	89
実験例 1-3					0.02	86	87	89
実験例 1-4					0.05	85	89	90
実験例 1-5					0.1	87	89	92
実験例 1-6					0.2	88	89	92
実験例 1-7					0.3	88	89	90
実験例 1-8					0.5	82	83	88
実験例 1-9				(1-22)	0.001	80	81	86
実験例 1-10					0.05	82	82	88
実験例 1-11					0.1	84	82	90
実験例 1-12					0.2	85	83	90
実験例 1-13					0.3	85	83	88
実験例 1-14					0.5	81	80	87
実験例 1-15				(1-23)	0.1	80	86	88
実験例 1-16	EC +DMC	LiBF ₄	1	(1-21)	0.001	63	77	80
実験例 1-17					0.01	66	77	81
実験例 1-18					0.1	67	79	84
実験例 1-19					0.2	68	79	84
実験例 1-20					0.3	68	79	82
実験例 1-21					0.5	62	73	81
実験例 1-22	EC +DMC	LiPF ₆ + LiBF ₄	1+0.1	(1-21)	0.05	88	92	92

【 0 1 6 2 】

【表 2】

負極活物質:人造黒鉛

表 2	非水 溶媒	電解質塩				サイクル 維持 率 (%)	保存 維持 率 (%)	負荷 維持 率 (%)
		種類	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)			
実験例 1-23	EC +DMC	LiPF ₆	1	—	—	76	80	85
実験例 1-24		LiBF ₄	1	—	—	55	70	75
実験例 1-25		—	—	(1-21)	1	51	70	65
実験例 1-26				(1-22)		48	68	63
実験例 1-27				(1-23)		45	67	61

10

【0163】

含窒素有機アニオン（式（1-21）に示したリチウム塩等）と含フッ素無機アニオン（LiPF₆あるいはLiBF₄）とを組み合わせる用いた場合には、高いサイクル維持率、保存維持率および負荷維持率が得られた。

【0164】

20

詳細には、含窒素有機アニオンだけを用いた場合には、含フッ素無機アニオンだけを用いた場合よりもサイクル維持率、保存維持率および負荷維持率が著しく低くなった。これに対して、含窒素有機アニオンと含フッ素無機アニオンとを組み合わせる用いた場合には、含フッ素無機アニオンだけを用いた場合よりもサイクル維持率および負荷維持率が高くなり、保存維持率は同等以上となった。

【0165】

特に、含窒素有機アニオンと含フッ素無機アニオンとを組み合わせる場合には、含窒素有機アニオンが含フッ素無機アニオン1molに対して0.001mol以上0.5mol以下の割合で含まれると、良好な結果が得られた。

【0166】

30

（実験例2-1～2-14）

表3に示したように非水溶媒の組成を変更したことを除き、実験例1-1～1-27と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。この場合には、以下の非水溶媒を用いた。炭酸ジエチル（DEC）、炭酸エチルメチル（EMC）および炭酸プロピレン（PC）である。炭酸ビニレン（VC）、炭酸ビス（フルオロメチル）（DFDMC）、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン（FEC）あるいはトランス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン（DFEC）である。プロペンスルトン（PRS）、無水グルタル酸（GLAH）あるいは無水スルホプロピオン酸（SPA H）である。非水溶媒の混合比は、重量比でEC：DEC＝50：50、EC：EMC＝50：50、PC：DMC＝50：50、EC：PC：DMC＝10：20：70とした。非水溶媒中のVC等の含有量は、2重量%とした。

40

【0167】

【表 3】

負極活物質:人造黒鉛

表 3	非水 溶媒		電解質塩				サイクル 維持 率 (%)	保存 維持 率 (%)
			種類	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)		
実験例 2-1	EC+DEC		LiPF ₆	1	(1-21)	0.05	84	92
実験例 2-2	EC+EMC						84	92
実験例 2-3	PC+DMC						83	90
実験例 2-4	EC+PC+DMC						87	90
実験例 2-5	EC +DMC	VC					92	94
実験例 2-6		DFDMC					90	92
実験例 2-7		FEC					93	93
実験例 2-8		DFEC					92	93
実験例 2-9		PRS					90	95
実験例 2-10		GLAH					92	94
実験例 2-11		SPAH					91	95
実験例 2-12	EC +DMC	VC	LiPF ₆	1	—	—	82	87
実験例 2-13		FEC					82	85
実験例 2-14		DFEC					82	87

【0168】

非水溶媒の組成を変更した場合においても、表1および表2と同様に、高いサイクル維持率および保存維持率が得られた。

【0169】

(実験例 3-1, 3-2)

表4に示したように電解質塩の組成を変更したことを除き、実験例1-1~1-27と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。この場合には、電解質塩として、式(8-8)に示した(4, 4, 4-トリフルオロプロピル酸オキサレート)ホウ酸リチウム(LiTFOB)、あるいはビス(トリフルオロメタンスルホン)イミドリチウム(LiN(CF₃SO₂)₂:LiTFSI)を用いた。

【0170】

【表 4】

負極活物質:人造黒鉛

表 4	非水 溶媒	電解質塩						サイクル 維持 率 (%)	保存 維持 率 (%)
		種類	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)		
実験例 3-1	EC +DMC	LiPF ₆	1	(1-21)	0.05	LiTFOB	0.1	88	92
実験例 3-2						LiTFSI		89	92

【0171】

電解質塩の組成を変更した場合においても、表 1 および表 2 と同様に、高いサイクル維持率および保存維持率が得られた。

【0172】

(実験例 4-1～4-27)

表 5 および表 6 に示したように、負極活物質としてケイ素を用いると共に DMC に代えて DEC を用いて電解液の組成を変更したことを除き、実験例 1-1～1-27 と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。負極 22 を作製する場合には、蒸着法（電子ビーム蒸着法）で負極集電体 22A の表面にケイ素を堆積させて負極活物質層 22B を形成した。この場合には、10 回の堆積工程を繰り返して、負極活物質層 22B の総厚を 6 μm とした。

【0173】

【表 5】

負極活物質:ケイ素

表 5	非水溶媒	電解質塩				サイクル維持率 (%)	保存維持率 (%)	負荷維持率 (%)
		種類	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)			
実験例 4-1	EC +DEC	LiPF ₆	1	(1-21)	0.001	46	88	88
実験例 4-2					0.01	55	87	88
実験例 4-3					0.02	56	87	89
実験例 4-4					0.05	57	92	90
実験例 4-5					0.1	58	89	92
実験例 4-6					0.2	58	89	93
実験例 4-7					0.3	58	89	93
実験例 4-8					0.5	52	82	90
実験例 4-9				(1-22)	0.001	42	80	88
実験例 4-10					0.05	50	82	90
実験例 4-11					0.1	51	82	90
実験例 4-12					0.2	52	82	91
実験例 4-13					0.3	52	82	91
実験例 4-14					0.5	45	80	90
実験例 4-15				(1-23)	0.1	45	86	89
実験例 4-16	EC +DEC	LiBF ₄	1	(1-21)	0.001	42	74	81
実験例 4-17					0.01	46	73	81
実験例 4-18					0.1	52	80	83
実験例 4-19					0.2	52	80	84
実験例 4-20					0.3	52	80	84
実験例 4-21					0.5	48	73	81
実験例 4-22	EC +DEC	LiPF ₆ + LiBF ₄	1+0.1	(1-21)	0.05	60	92	96

【0174】

【表 6】

負極活物質:ケイ素

表 6	非水 溶媒	電解質塩				サイクル 維持 率 (%)	保存 維持 率 (%)	負荷 維持 率 (%)
		種類	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)			
実験例 4-23	EC +DEC	LiPF ₆	1	—	—	40	80	87
実験例 4-24		LiBF ₄	1	—	—	30	73	79
実験例 4-25		—	—	(1-21)	1	25	55	57
実験例 4-26				(1-22)		21	50	56
実験例 4-27				(1-23)		20	49	56

10

【0175】

負極活物質としてケイ素を用いた場合においても、炭素材料を用いた場合（表1および表2）と同様の結果が得られた。すなわち、高いサイクル維持率、保存維持率および負荷維持率が得られた。

【0176】

20

（実験例 5-1～5-14）

表7に示したように非水溶媒の組成を変更したことを除き、実験例4-1～4-27と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。この場合には、非水溶媒の混合比は、重量比でEC:DMC=50:50、EC:EMC=50:50、PC:DEC=50:50、EC:PC:DEC=10:20:70とした。非水溶媒中におけるVC、DFDMC、FECおよびDFECの含有量は5重量%とし、PRS、GLAHおよびSPAHの含有量は1重量%とした。

【0177】

【表 7】

負極活物質:ケイ素

表 7	非水 溶媒		電解質塩				サイクル 維持 率 (%)	保存 維持 率 (%)
			種類	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)		
実験例 5-1	EC+DMC		LiPF ₆	1	(1-21)	0.05	56	89
実験例 5-2	EC+EMC						57	92
実験例 5-3	PC+DEC						52	90
実験例 5-4	EC+PC+DEC						55	90
実験例 5-5	EC +DEC	VC					72	94
実験例 5-6		DFDMC					72	92
実験例 5-7		FEC					75	93
実験例 5-8		DFEC					84	93
実験例 5-9		PRS					58	95
実験例 5-10		GLAH					58	94
実験例 5-11		SPAH					60	95
実験例 5-12	EC +DEC	VC	LiPF ₆	1	—	—	70	84
実験例 5-13		FEC					66	86
実験例 5-14		DFEC					80	88

【0178】

負極活物質としてケイ素を用いた場合においても、炭素材料を用いた場合（表 3）と同様の結果が得られた。すなわち、高いサイクル維持率および保存維持率が得られた。

【0179】

（実験例 6-1, 6-2）

表 8 に示したように電解質塩の組成を変更したことを除き、実験例 4-1 ~ 4-27 と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。

【0180】

【表 8】

負極活物質:ケイ素

表 8	非水 溶媒	電解質塩						サイクル 維持 率 (%)	保存 維持 率 (%)
		種類	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)		
実験例 6-1	EC +DEC	LiPF ₆	1	(1-21)	0.05	LiTFOB	0.1	65	93
実験例 6-2						LiTFSI		60	92

【0181】

負極活物質としてケイ素を用いた場合においても、炭素材料を用いた場合（表 4）と同様の結果が得られた。すなわち、高いサイクル維持率および保存維持率が得られた。

【0182】

表1～表8の結果から、以下のことが導き出される。本発明では、電解液がリチウムイオンと共に含窒素有機アニオンおよび含フッ素無機アニオンを含んでいる。これにより、負極活物質の種類、非水溶媒の組成あるいは電解質塩の組成などに依存せずに、優れたサイクル特性、保存特性および負荷特性を得ることができる。

【0183】

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）を用いた場合において、サイクル維持率の上昇率が大きくなった。よって、前者の場合よりも後者の場合において、より高い効果を得ることができる。この結果は、負極活物質として高容量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。

10

【0184】

以上、実施形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は実施形態および実施例で説明した態様に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、本発明のリチウム二次電池用電解液の適用用途は、リチウム二次電池に限らず、キャパシタなどの他のデバイスでもよい。

【0185】

また、実施形態および実施例では、リチウム二次電池の種類としてリチウムイオン二次電池あるいはリチウム金属二次電池について説明したが、これらに限られない。本発明のリチウム二次電池は、負極の容量がリチウムイオンの吸蔵放出による容量とリチウム金属の析出溶解に伴う容量とを含み、かつ、それらの容量の和により表される二次電池についても、同様に適用可能である。この場合には、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極材料が用いられると共に、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。

20

【0186】

また、実施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、これに限られない。本発明のリチウム二次電池は、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、あるいは電池素子が積層構造などの他の構造を有する場合についても、同様に適用可能である。

30

【0187】

また、実施形態および実施例では、含窒素有機アニオンあるいは含フッ素無機アニオンの含有量、および双方のアニオンの割合について、実施例の結果から導き出された適正範囲を説明している。しかしながら、その説明は、含有量や割合が上記した範囲外となる可能性を完全に否定するものではない。すなわち、上記した適正範囲は、あくまで本発明の効果を得る上で特に好ましい範囲であるため、本発明の効果が得られるのであれば、上記した範囲から含有量や割合が多少外れてもよい。

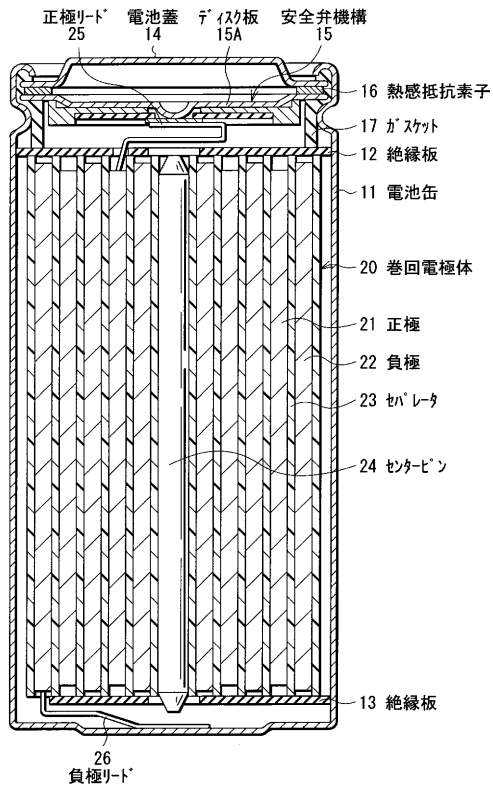
【符号の説明】

【0188】

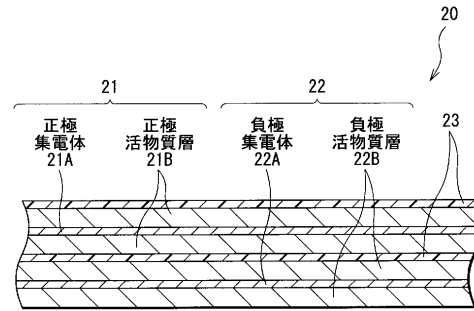
11…電池缶、12, 13…絶縁板、14…電池蓋、15…安全弁機構、15A…ディस्क板、16…熱感抵抗素子、17…ガスカート、20, 30…巻回電極体、21, 33…正極、21A, 33A…正極集電体、21B, 33B…正極活物質層、22, 34…負極、22A, 34A…負極集電体、22B, 34B…負極活物質層、23, 35…セパレータ、24…センターピン、25, 31…正極リード、26, 32…負極リード、36…電解質層、37…保護テープ、40…外装部材、41…密着フィルム。

40

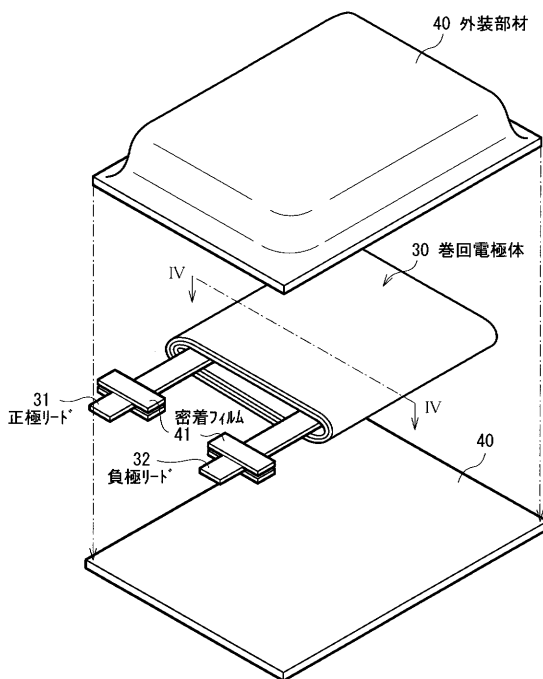
【図 1】



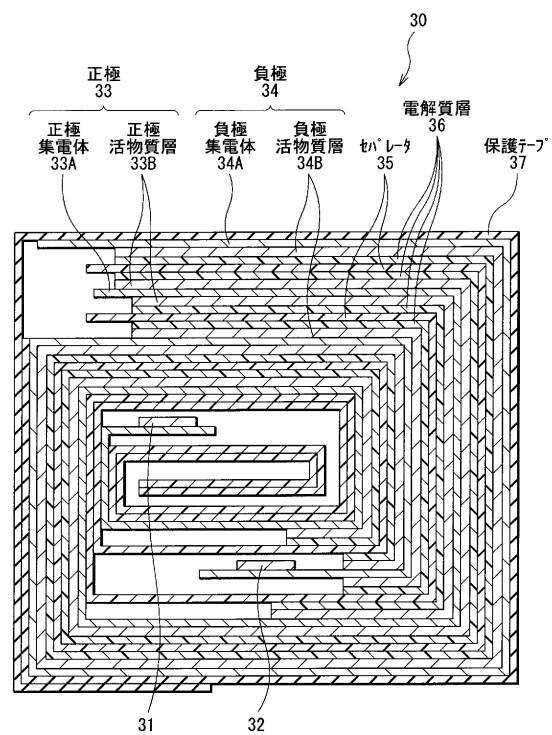
【図 2】



【図 3】



【図 4】



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

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AJ06 AK01 AK02 AK03 AK05 AK16 AL01 AL06
AL07 AL11 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ04 BJ14
DJ09 EJ03 EJ11 HJ02 HJ10