

(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2012-243471

(P2012-243471A)

(43) 公開日 平成24年12月10日(2012.12.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2	5 H O 2 1
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4	5 H O 2 9
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P	
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 20 O L (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2011-110723 (P2011-110723)	(71) 出願人	000002185
(22) 出願日	平成23年5月17日 (2011.5.17)		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	吉村 謙太郎
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社社内

最終頁に続く

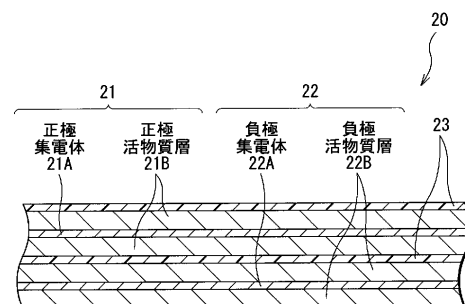
(54) 【発明の名称】 二次電池用電解液、二次電池、電子機器、電動工具、電動車両および電力貯蔵システム

(57) 【要約】

【課題】高温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】二次電池は、正極および負極と共に、含窒素芳香族化合物を含有する電解液を備えている。この含窒素含有化合物は、1または2以上の芳香環を含む芳香族骨格と、その1または2以上の芳香環に結合されると共に $(Y)_z - X = N -$ で表される1または2以上の含窒素官能基とを含んでいる。XはCまたはPであり、YはH、C、N、O、S、F、Cl、BrおよびIから選択される1種類または2種類以上の元素により構成される基である。ただし、XおよびYのうちの任意の2つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。zは2または3である。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

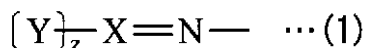
【請求項 1】

正極および負極と共に、含窒素芳香族化合物を含有する電解液を備え、

前記含窒素含有化合物は、1または2以上の芳香環を含む芳香族骨格と、その1または2以上の芳香環に結合されると共に下記の式(1)で表される1または2以上の含窒素官能基とを含む、

二次電池。

【化 1】



10

(XはCまたはPであり、YはH、C、N、O、S、F、Cl、BrおよびIから選択される1種類または2種類以上の元素により構成される基である。ただし、XおよびYのうちの任意の2つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。zは2または3である。)

【請求項 2】

前記芳香族骨格はナフタレン、ビフェニル、フェナントレン、フルオレンまたはヘテロフルオレンである、請求項1記載の二次電池。

【請求項 3】

前記式(1)中のYは電子供与性基である、請求項1記載の二次電池。

20

【請求項 4】

前記式(1)中のYはジアルキルアミノ基およびアリール基のうちの少なくとも一方である、請求項3記載の二次電池。

【請求項 5】

前記含窒素官能基の数は2以上である、請求項1記載の二次電池。

【請求項 6】

前記芳香環は2以上の環を含むと共に、その2以上の環のうちの少なくとも2つに芳香環ごとに1つ以上の含窒素官能基が結合されており、

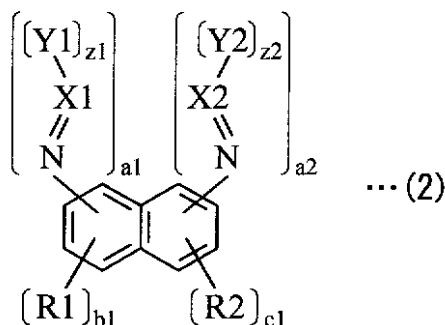
1つの含窒素官能基が結合された環中の炭素原子から、他の含窒素官能基が結合された他の環中の炭素原子まで、その炭素原子の数を最小となるように数えた値は、2以上4以下である、請求項1記載の二次電池。

30

【請求項 7】

前記含窒素芳香族化合物は下記の式(2)~式(5)で表される化合物のうちの少なくとも1種を含む、請求項1記載の二次電池。

【化 2】



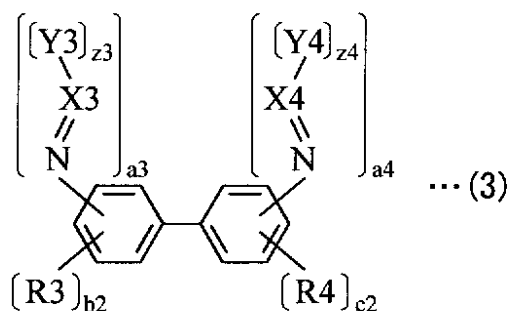
40

(X1およびX2はCまたはPであり、Y1、Y2、R1およびR2はH、C、N、O、S、F、Cl、BrおよびIから選択される1種類または2種類以上の元素により構成される基である。ただし、X1、X2、Y1、Y2、R1およびR2のうちの任意の2つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。z1およびz2は2または3である。a1、a2、b1およびc1は整数であり、a1 ≥ 0、a2 ≥ 0、b1 ≥ 0および

50

c 1 0 を満たす。ただし、a 1 + a 2 1 である。)

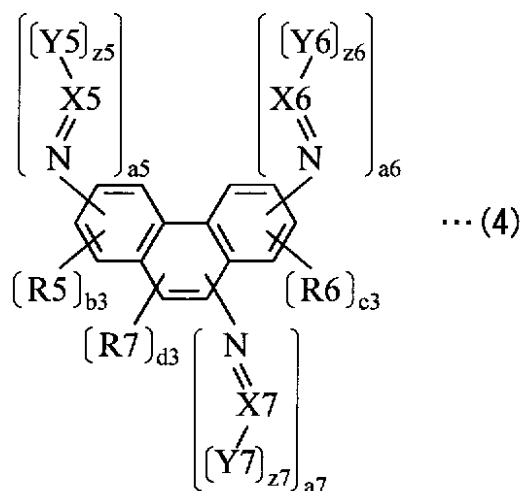
【化 3】



10

(X 3 および X 4 は C または P であり、Y 3、Y 4、R 3 および R 4 は H、C、N、O、S、F、Cl、Br および I から選択される 1 種類または 2 種類以上の元素により構成される基である。ただし、X 3、X 4、Y 3、Y 4、R 3 および R 4 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。z 3 および z 4 は 2 または 3 である。a 3、a 4、b 2 および c 2 は整数であり、a 3 0、a 4 0、b 2 0 および c 2 0 を満たす。ただし、a 3 + a 4 1 である。)

【化 4】



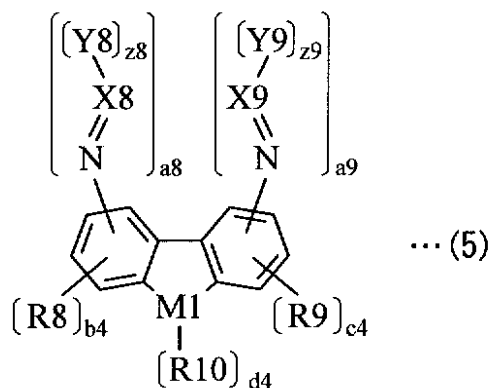
20

30

(X 5 ~ X 7 は C または P であり、Y 5 ~ Y 7 および R 5 ~ R 7 は H、C、N、O、S、F、Cl、Br および I から選択される 1 種類または 2 種類以上の元素により構成される基である。ただし、X 5 ~ X 7、Y 5 ~ Y 7 および R 5 ~ R 7 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。z 5 ~ z 7 は 2 または 3 である。a 5 ~ a 7、b 3、c 3 および d 3 は整数であり、a 5 0、a 6 0、a 7 0、b 3 0、c 3 0 および d 3 0 を満たす。ただし、a 5 + a 6 + a 7 1 である。)

40

【化 5】



10

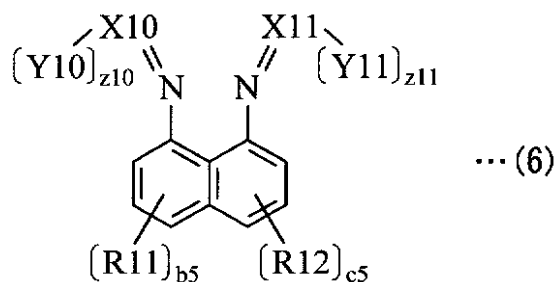
(X 8 および X 9 は C または P であり、Y 8、Y 9 および R 8 ~ R 1 0 は H、C、N、O、S、F、Cl、Br および I から選択される 1 種類または 2 種類以上の元素により構成される基である。ただし、X 8、X 9、Y 8、Y 9 および R 8 ~ R 1 0 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。M 1 は C、O、S、Se または Te である。z 8 および z 9 は 2 または 3 である。a 8、a 9、b 4、c 4 および d 4 は整数であり、a 8 = 0、a 9 = 0、b 4 = 0、c 4 = 0 および d 4 = 0 を満たす。ただし、a 8 + a 9 = 1 である。)

20

【請求項 8】

前記含窒素芳香族化合物は下記の式 (6) ~ 式 (1 3) で表される化合物のうちの少なくとも 1 種を含む、請求項 1 記載の二次電池。

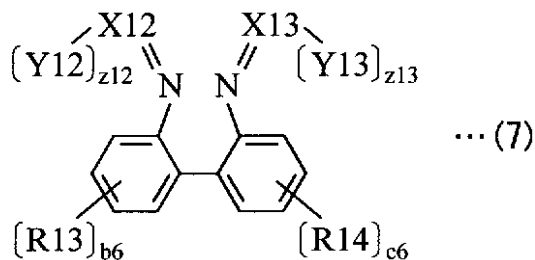
【化 6】



30

(X 1 0 および X 1 1 は C または P であり、Y 1 0、Y 1 1、R 1 1 および R 1 2 は H、C、N、O、S、F、Cl、Br および I から選択される 1 種類または 2 種類以上の元素により構成される基である。ただし、X 1 0、X 1 1、Y 1 0、Y 1 1、R 1 1 および R 1 2 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。z 1 0 および z 1 1 は 2 または 3 である。b 5 および c 5 は整数であり、b 5 = 0 および c 5 = 0 を満たす。)

【化 7】



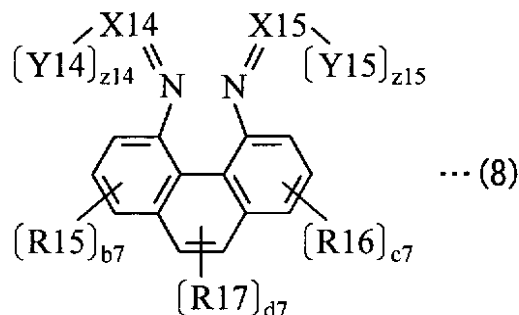
40

(X 1 2 および X 1 3 は C または P であり、Y 1 2、Y 1 3、R 1 3 および R 1 4 は H、C、N、O、S、F、Cl、Br および I から選択される 1 種類または 2 種類以上の元素に

50

より構成される基である。ただし、X 1 2、X 1 3、Y 1 2、Y 1 3、R 1 3およびR 1 4のうちの任意の2つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。z 1 2およびz 1 3は2または3である。b 6およびc 6は整数であり、b 6 = 0およびc 6 = 0を満たす。)

【化 8】

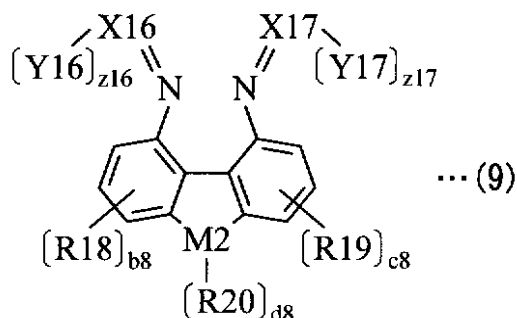


10

(X 1 4およびX 1 5はCまたはPであり、Y 1 4、Y 1 5およびR 1 5 ~ R 1 7はH、C、N、O、S、F、Cl、BrおよびIから選択される1種類または2種類以上の元素により構成される基である。ただし、X 1 4、X 1 5、Y 1 4、Y 1 5およびR 1 5 ~ R 1 7のうちの任意の2つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。z 1 4およびz 1 5は2または3である。b 7、c 7およびd 7は整数であり、b 7 = 0、c 7 = 0およびd 7 = 0を満たす。)

20

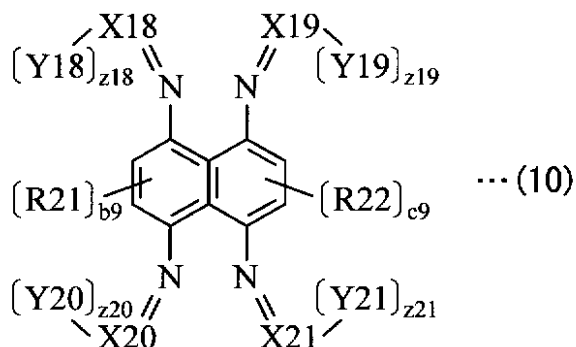
【化 9】



30

(X 1 6およびX 1 7はCまたはPであり、Y 1 6、Y 1 7およびR 1 8 ~ R 2 0はH、C、N、O、S、F、Cl、BrおよびIから選択される1種類または2種類以上の元素により構成される基である。ただし、X 1 6、X 1 7、Y 1 6、Y 1 7およびR 1 8 ~ R 2 0のうちの任意の2つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。M 2はC、O、S、SeまたはTeである。z 1 6およびz 1 7は2または3である。b 8、c 8およびd 8は整数であり、b 8 = 0、c 8 = 0およびd 8 = 0を満たす。)

【化 1 0】

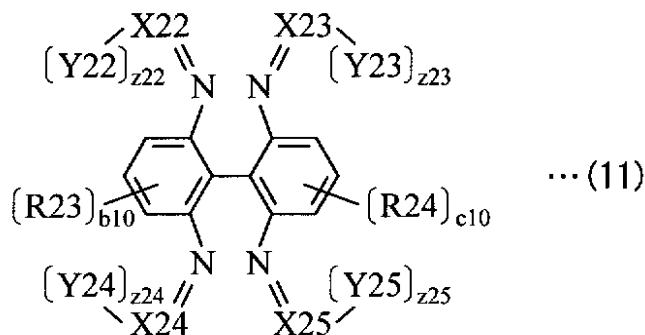


40

50

(X18 ~ X21はCまたはPであり、Y18 ~ Y21、R21およびR22はH、C、N、O、S、F、Cl、BrおよびIから選択される1種類または2種類以上の元素により構成される基である。ただし、X18 ~ X21、Y18 ~ Y21、R21およびR22のうちの任意の2つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。z18 ~ z21は2または3である。b9およびc9は整数であり、b9 = 0およびc9 = 0を満たす。)

【化11】

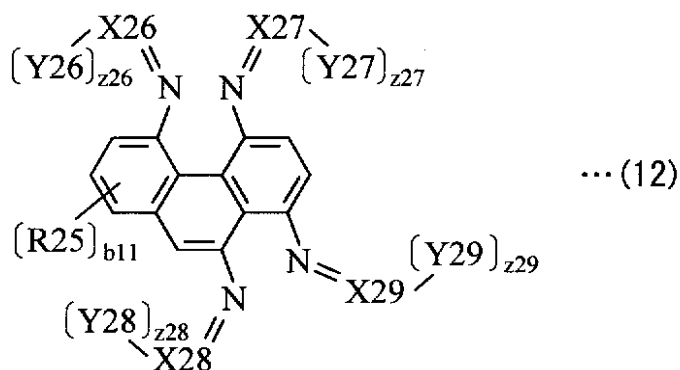


10

(X22 ~ X25はCまたはPであり、Y22 ~ Y25、R23およびR24はH、C、N、O、S、F、Cl、BrおよびIから選択される1種類または2種類以上の元素により構成される基である。ただし、X22 ~ X25、Y22 ~ Y25、R23およびR24のうちの任意の2つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。z22 ~ z25は2または3である。b10およびc10は整数であり、b10 = 0およびc10 = 0を満たす。)

20

【化12】

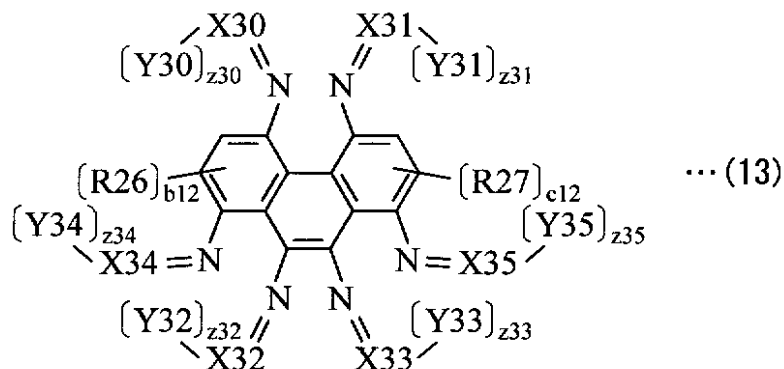


30

(X26 ~ X29はCまたはPであり、Y26 ~ Y29およびR25はH、C、N、O、S、F、Cl、BrおよびIから選択される1種類または2種類以上の元素により構成される基である。ただし、X26 ~ X29、Y26 ~ Y29およびR25のうちの任意の2つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。z26 ~ z29は2または3である。b11は整数であり、b11 = 0を満たす。)

40

【化 1 3】



10

(X30～X35はCまたはPであり、Y30～Y35、R26およびR27はH、C、N、O、S、F、Cl、BrおよびIから選択される1種類または2種類以上の元素により構成される基である。ただし、X30～X35、Y30～Y35、R26およびR27のうちの任意の2つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。z30～z35は2または3である。b12およびc12は整数であり、b12＝0およびc12＝0を満たす。)

20

【請求項 9】

前記電解液中における前記含窒素芳香族化合物の含有量は0.001重量%以上10重量%以下である、請求項1記載の二次電池。

【請求項 10】

前記電解液は非水溶媒を含有し、前記非水溶媒は、ハロゲン化環状炭酸エステルとして、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンおよび4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンのうちの少なくとも一方を含有する、請求項1記載の二次電池。

【請求項 11】

前記非水溶媒中における前記ハロゲン化環状炭酸エステルの含有量は0.01重量%以上30重量%以下である、請求項10記載の二次電池。

【請求項 12】

前記正極および前記負極は、高分子化合物を含むセパレータを介して積層され、
前記セパレータは、厚さ方向において前記高分子化合物が2種類以上積層された多層構造、または、厚さ方向において前記高分子化合物の組成が2種類以上に異なる単層構造を有する、請求項1記載の二次電池。

30

【請求項 13】

前記高分子化合物はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、アラミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミドおよびポリアクリロニトリルのうちの少なくとも1種を含む、請求項12記載の二次電池。

【請求項 14】

完全充電状態における開回路電圧は4.25V以上6.00V以下である、請求項1記載の二次電池。

40

【請求項 15】

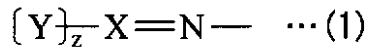
リチウムイオン二次電池である、請求項1記載の二次電池。

【請求項 16】

含窒素芳香族化合物を含有し、その含窒素芳香族化合物は、1または2以上の芳香環を含む芳香族骨格と、その1または2以上の芳香環に結合されると共に下記の式(1)で表される1または2以上の含窒素官能基とを含む、

二次電池用電解液。

【化 1 4】



(XはCまたはPであり、YはH、C、N、O、S、F、Cl、BrおよびIから選択される1種類または2種類以上の元素により構成される基である。ただし、XおよびYのうちの任意の2つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。zは2または3である。)

【請求項 1 7】

請求項 1 ないし請求項 1 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池を用いた電子機器。

10

【請求項 1 8】

請求項 1 ないし請求項 1 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池を用いた電動工具。

【請求項 1 9】

請求項 1 ないし請求項 1 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池を用いた電動車両。

【請求項 2 0】

請求項 1 ないし請求項 1 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池を用いた電力貯蔵システム

。【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

20

本技術は、二次電池用電解液、その二次電池用電解液を用いた二次電池、ならびにその二次電池を用いた電子機器、電動工具、電動車両および電力貯蔵システムに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、携帯電話機または携帯情報端末機器(PDA)などに代表される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。この二次電池は、最近では、上記した電子機器に限らず、電動ドリルなどの電動工具、電気自動車などの電動車両、家庭用電力サーバなどの電力貯蔵システムに代表される多様な用途への適用も検討されている。

30

【0 0 0 3】

二次電池としては、さまざまな充放電原理を利用するものが広く提案されているが、中でも、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が有望視されている。鉛電池およびニッケルカドミウム電池などよりも高いエネルギー密度が得られるからである。

【0 0 0 4】

二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えており、その正極および負極は、それぞれ正極活物質および負極活物質を含んでいる。高い電池容量を得るために、正極活物質としては $LiCoO_2$ などのLi複合酸化物が用いられていると共に、負極活物質としては黒鉛などの炭素材料が用いられている。

40

【0 0 0 5】

この二次電池は、一般的に、作動電圧を2.5V~4.2Vとして用いられている。単電池でも作動電圧を4.2Vまで上げられるのは、正極と負極とがセパレータを介して分離されており、または電解液の組成が電気化学的に安定化されているからである。

【0 0 0 6】

ところで、二次電池のさらなる性能向上および用途拡大などを目的として、電池容量をさらに増加させるために、充電電圧を4.2Vよりも高くして正極活物質を高エネルギー密度化することが検討されている。

【0 0 0 7】

しかしながら、充電電圧を4.2Vよりも高くすると、特に高温環境中における正極の

50

表面近傍で電解液が酸化分解されるため、二次電池の重要な特性であるサイクル特性が低下しやすくなる。この場合には、電解液の分解反応に起因して電池内にガスが発生し、電池膨れや漏液、場合によっては電池破裂などが生じるため、安全性も低下する可能性がある。

【0008】

そこで、サイクル特性などを改善するために、正極の表面または正極活物質の表面を金属酸化物で被覆することが提案されている（例えば、特許文献1，2参照。）。これにより、正極から電解液中に遷移金属が溶出しにくくなるため、電池寿命が改善される。

【0009】

また、高温特性などを改善するために、電極中にフタルイミド化合物またはニトリル誘導体などを添加することが提案されている（例えば、特許文献3，4参照。）。前者の場合には、電解液中に溶出されたフタルイミド化合物が正極または負極の表面に吸着するため、正極では遷移金属の溶出が抑制されると共に、負極では遷移金属の析出が抑制される。後者の場合には、電池膨れを抑制するために、ニトリル誘導体と一緒に、環状または鎖状のエステルとラクトンとの混合溶媒などが用いられている。

10

【0010】

さらに、高温環境中におけるサイクル特性、保存特性および膨れ特性などを改善するために、電解液に、窒素を構成元素として有する芳香族化合物を添加することが提案されている（例えば、特許文献5～8参照。）。この芳香族化合物としては、ピピリジンや、トリエチルアミンや、1，8-ビス（ジメチルアミノ）ナフタレンまたはその誘導体などが

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特許第3172388号明細書

【特許文献2】特開2000-195517号公報

【特許文献3】特開2002-270181号公報

【特許文献4】特開2005-072003号公報

【特許文献5】米国特許出願公開2009/0035646

【特許文献6】特開2001-093571号公報

30

【特許文献7】特開平07-003101号公報

【特許文献8】特開平05-029019号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

電池容量を増加させるために充電電圧を高くした場合に生じる問題を改善するために、さまざまな検討がなされているにもかかわらず、未だ十分な対策がなされているとは言えない。特に、安全性を考慮して電極および電解液などに添加剤を加えると、その添加剤が電池内で反応して抵抗体を形成するため、特に高温環境中でサイクル特性が低下しやすくなる。そこで、二次電池の高温特性、すなわち高温環境中でもサイクル特性を確保できる対策が強く望まれている。

40

【0013】

本技術はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高温特性を向上させることが可能な二次電池用電解液、二次電池、電子機器、電動工具、電動車両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】

【0014】

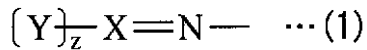
本技術の二次電池用電解液は、含窒素含有化合物を含有し、その含窒素含有化合物は、1または2以上の芳香環を含む芳香族骨格と、その1または2以上の芳香環に結合されると共に下記の式（1）で表される1または2以上の含窒素官能基とを含むものである。ま

50

た、本技術の二次電池は、正極および負極と共に、上記した二次電池用電解液を備えたものである。さらに、本技術の電子機器、電動工具、電動車両または電力貯蔵システムは、上記した二次電池を用いたものである。

【 0 0 1 5 】

【化 1】



(X は C または P であり、 Y は H、C、N、O、S、F、Cl、Br および I から選択される 1 種類または 2 種類以上の元素により構成される基である。ただし、X および Y のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。z は 2 または 3 である。)

10

【 0 0 1 6 】

なお、上記した「芳香族骨格」とは、いわゆる芳香族化合物である。また、「含窒素官能基が芳香族骨格に結合されている」とは、芳香族化合物である芳香族骨格のうちの水素基が含窒素官能基により置換されていることを意味している。なお、芳香環の数が 1 である芳香族骨格は、例えば、ベンゼン、ピロール、フラン、チオフェン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレンまたはヘテロフルオレンなどであり、2 以上の芳香環を含む芳香族骨格は、例えば、ビフェニルまたはターフェニルなどである。

20

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本技術の二次電池用電解液または二次電池によれば、その電解液が上記した含窒素芳香族化合物を含有しているので、高温環境中で電解液の分解反応が抑制されると共に電池内部の抵抗増加も抑制される。よって、高温特性を向上させることができる。また、上記した二次電池を用いた本技術の電子機器、電動工具、電動車両および電力貯蔵システムでも、同様の効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 8 】

【図 1】本技術の一実施形態の二次電池（円筒型）の構成を表す断面図である。

【図 2】図 1 に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

30

【図 3】本技術の一実施形態の他の二次電池（ラミネートフィルム型）の構成を表す斜視図である。

【図 4】図 3 に示した巻回電極体の I V - I V 線に沿った断面図である。

【図 5】X P S による S n C o C の分析結果を表す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

以下、本技術について、図面を参照して詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

1. 二次電池

40

1 - 1. 円筒型

1 - 2. ラミネートフィルム型

2. 二次電池の用途

【 0 0 2 0 】

< 1. 二次電池 / 1 - 1. 円筒型 >

図 1 および図 2 は、本技術の一実施形態における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。

【 0 0 2 1 】

[二次電池の全体構成]

ここで説明する二次電池は、例えば、リチウムイオンの吸蔵放出により電池容量が得ら

50

れるリチウムイオン二次電池である。この二次電池は、いわゆる円筒型であり、ほぼ中空円柱状の電池缶 11 の内部に巻回電極体 20（電解液を含む）と一对の絶縁板 12, 13 とが収納されたものである。この巻回電極体 20 では、正極 21 と負極 22 とがセパレータ 23 を介して積層および巻回されている。

【0022】

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、Fe、Al また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 の表面に 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 を上下から挟むと共にその巻回周面に対して垂直に延在するように配置されている。

【0023】

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いる。これにより、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、または外部からの加熱などに起因して内圧が一定以上になると、ディスク板 15A が反転して電池蓋 14 と巻回電極体 20 との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、大電流に起因する異常な発熱を防止するものである。この熱感抵抗素子 16 では、温度上昇に応じて抵抗が増加するようになっている。ガスケット 17 は、例えば、絶縁材料により形成されており、その表面にはアスファルトが塗布されていてもよい。

【0024】

巻回電極体 20 の中心には、センターピン 24 が挿入されていてもよい。正極 21 には、例えば、Al などの導電性材料により形成された正極リード 25 が接続されていると共に、負極 22 には、例えば、Ni などの導電性材料により形成された負極リード 26 が接続されている。正極リード 25 は、安全弁機構 15 に溶接などされ、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、その電池缶 11 と電氣的に接続されている。

【0025】

[正極]

正極 21 は、例えば、正極集電体 21A の片面または両面に正極活物質層 21B が設けられたものである。正極集電体 21A は、例えば、Al、Ni またはステンレスなどの導電性材料により形成されている。

【0026】

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する正極材料のいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでおり、必要に応じて正極結着剤または正極導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。

【0027】

正極材料は、Li 含有化合物であることが好ましい。高いエネルギー密度が得られるからである。この Li 含有化合物は、例えば、Li と遷移金属元素とを構成元素として含む複合酸化物や、Li 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である。中でも、遷移金属元素は、Co、Ni、Mn および Fe のいずれか 1 種類または 2 種類以上であることが好ましい。より高い電圧が得られるからである。その化学式は、例えば、 $Li_x MIO_2$ または $Li_y MIIPO_4$ で表される。式中、MI および MII は、1 種類以上の遷移金属元素を表す。x および y の値は、充放電状態に応じて異なるが、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ である。

【0028】

Li と遷移金属元素とを含む複合酸化物は、例えば、 $Li_x CoO_2$ 、 $Li_x NiO_2$ 、または下記の式（20）で表される LiNi 系の複合酸化物などである。Li と遷移金属元素とを含むリン酸化合物は、例えば、 $LiFePO_4$ または $LiFe_{1-u}Mn_uPO$

10

20

30

40

50

4 ($u < 1$) などである。高い電池容量が得られると共に、優れたサイクル特性も得られるからである。なお、正極材料は、上記以外の材料でもよい。

【 0 0 2 9 】

$\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2 \dots (20)$
(M は Co、Mn、Fe、Al、V、Sn、Mg、Ti、Sr、Ca、Zr、Mo、Tc、Ru、Ta、W、Re、Yb、Cu、Zn、Ba、B、Cr、Si、Ga、P、Sb および Nb のうちの少なくとも 1 種であり、 x は $0.005 < x < 0.5$ である。)

【 0 0 3 0 】

この他、正極材料は、例えば、酸化物、二硫化物、カルコゲン化物または導電性高分子などでもよい。酸化物は、例えば、酸化チタン、酸化バナジウムまたは二酸化マンガなどである。二硫化物は、例えば、二硫化チタンまたは硫化モリブデンなどである。カルコゲン化物は、例えば、セレン化ニオブなどである。導電性高分子は、例えば、硫黄、ポリアニリンまたはポリチオフェンなどである。

10

【 0 0 3 1 】

正極結着剤は、例えば、合成ゴムまたは高分子材料などのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。合成ゴムは、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムまたはエチレンプロピレンジエンなどである。高分子材料は、例えば、ポリフッ化ビニリデンまたはポリイミドなどである。

【 0 0 3 2 】

正極導電剤は、例えば、炭素材料などのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。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またはケチエンブラックなどである。なお、正極導電剤は、導電性を有する材料であれば、金属材料または導電性高分子などでもよい。

20

【 0 0 3 3 】

[負 極]

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

【 0 0 3 4 】

負極集電体 2 2 A は、例えば、Cu、Ni またはステンレスなどの導電性材料により形成されている。この負極集電体 2 2 A の表面は、粗面化されていることが好ましい。いわゆるアンカー効果により、負極集電体 2 2 A に対する負極活物質層 2 2 B の密着性が向上するからである。この場合には、少なくとも負極活物質層 2 2 B と対向する領域で負極集電体 2 2 A の表面が粗面化されていればよい。粗面化の方法は、例えば、電解処理により微粒子を形成する方法などである。この電解処理とは、電解槽中で電解法により負極集電体 2 2 A の表面に微粒子を形成して凹凸を設ける方法である。電解法により作製された銅箔は、一般に電解銅箔と呼ばれている。

30

【 0 0 3 5 】

負極活物質層 2 2 B は、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出する負極材料のいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでおり、必要に応じて負極結着剤または負極導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。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、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 2 2 B では、例えば、充放電時において意図せずに Li 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 2 1 の放電容量よりも大きいことが好ましい。

40

【 0 0 3 6 】

負極材料は、例えば、炭素材料である。リチウムイオンの吸蔵放出時における結晶構造の変化が非常に少ないため、高いエネルギー密度および優れたサイクル特性が得られるからである。また、負極導電剤としても機能するからである。この炭素材料は、例えば、易黒鉛化性炭素、(0 0 2) 面の面間隔が 0.37 nm 以上の難黒鉛化性炭素、または (0 0 2) 面の面間隔が 0.34 nm 以下の黒鉛などである。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭またはカーボンブラ

50

ック類などである。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスまたは石油コークスなどが含まれる。有機高分子化合物焼成体は、フェノール樹脂またはフラン樹脂などの高分子化合物が適当な温度で焼成（炭素化）されたものである。この他、炭素材料は、約 1000 以下で熱処理された低結晶性炭素または非晶質炭素でもよい。なお、炭素材料の形状は、繊維状、球状、粒状または鱗片状のいずれでもよい。

【0037】

また、負極材料は、例えば、金属元素および半金属元素のいずれか 1 種類または 2 種類を構成元素として含む材料（金属系材料）である。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、金属元素または半金属元素の単体、合金または化合物でもよいし、それらの 2 種類以上でもよいし、それらの 1 種類または 2 種類以上の相を少なくとも一部に含むものでもよい。なお、合金には、2 種類以上の金属元素からなる材料に加えて、1 種類以上の金属元素と 1 種類以上の半金属元素とを含む材料も含まれる。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、またはそれらの 2 種類以上の共存物などがある。

10

【0038】

上記した金属元素または半金属元素は、例えば、Li と合金を形成可能な金属元素または半金属元素であり、具体的には、以下の元素の 1 種類または 2 種類以上である。Mg、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、Y、Pd または Pt である。中でも、Si および Sn 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。

20

【0039】

Si および Sn のうちの少なくとも一方を含む材料は、Si または Sn の単体、合金または化合物でもよいし、それらの 2 種類以上でもよいし、それらの 1 種類または 2 種類以上の相を少なくとも一部に含むものでもよい。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。

【0040】

Si の合金は、例えば、Si 以外の構成元素として以下の元素の 1 種類または 2 種類以上を含む材料である。Sn、Ni、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、In、Ag、Ti、Ge、Bi、Sb または Cr である。Si の化合物としては、例えば、Si 以外の構成元素として O または C を含むものが挙げられる。なお、Si の化合物は、例えば、Si 以外の構成元素として、Si の合金について説明した元素のいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいてもよい。

30

【0041】

Si の合金または化合物は、例えば、以下の材料などである。 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 または 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 ($0 < v < 2$) または LiSiO である。なお、 SiO_v における v は、 $0.2 < v < 1.4$ でもよい。

40

【0042】

Sn の合金は、例えば、Sn 以外の構成元素として以下の元素の 1 種類または 2 種類以上を含む材料などである。Si、Ni、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、In、Ag、Ti、Ge、Bi、Sb または Cr である。Sn の化合物としては、例えば、O または C を構成元素として含む材料などが挙げられる。なお、Sn の化合物は、例えば、Sn 以外の構成元素として Sn の合金について説明した元素のいずれか 1 種類または 2 種類以上を有していてもよい。Sn の合金または化合物としては、例えば、 SnO_w ($0 < w < 2$)、 SnSiO_3 、 LiSnO または Mg_2Sn などが挙げられる。

【0043】

50

また、Snを含む材料としては、例えば、Snを第1構成元素とし、それに加えて第2および第3構成元素を含む材料が好ましい。第2構成元素は、例えば、以下の元素の1種類または2種類以上である。Co、Fe、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Ce、Hf、Ta、W、BiまたはSiである。第3構成元素は、例えば、B、C、AlおよびPの1種類または2種類以上である。第2および第3構成元素を含むと、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。

【0044】

中でも、Sn、CoおよびCを含む材料(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、Cの含有量が9.9質量%~29.7質量%、SnおよびCo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。

10

【0045】

このSnCoC含有材料は、Sn、CoおよびCを含む相を有しており、その相は、低結晶性または非晶質であることが好ましい。この相は、Li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、低結晶性または非晶質の相に加えて、各構成元素の単体または一部を含む相を含んでいる場合もある。

20

【0046】

X線回折により得られた回折ピークがLiと反応可能な反応相に対応するものであるかは、Li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、Liとの電気化学的反応の前後で回折ピークの位置が変化すれば、Liと反応可能な反応相に対応するものである。この場合には、例えば、低結晶性または非晶質の反応相の回折ピークが2 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有しており、主に、Cの存在に起因して低結晶化または非晶質化しているものと考えられる

30

【0047】

SnCoC含有材料では、構成元素であるCの少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合していることが好ましい。Snなどの凝集または結晶化が抑制されるからである。元素の結合状態については、例えば、X線光電子分光法(XPS)で確認できる。市販の装置では、例えば、軟X線としてAl-K α 線またはMg-K α 線などが用いられる。Cの少なくとも一部が金属元素または半金属元素などと結合している場合には、Cの1s軌道(C1s)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、Au原子の4f軌道(Au4f)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C1s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、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C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。

40

【0048】

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もよい。このような他の構成元素としては、Si、Fe、Ni、Cr、In、N

【0049】

このSnCoC含有材料の他、Sn、Co、FeおよびC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、Feの含有量を少なめに設定する場合の組成は、以下の通りである。Cの含有量

50

は 9.9 質量% ~ 29.7 質量%、Fe の含有量は 0.3 質量% ~ 5.9 質量%、Sn および Co 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、Fe の含有量を多めに設定する場合の組成は、以下の通りである。C の含有量は 11.9 質量% ~ 29.7 質量%、Sn、Co および Fe の含有量の割合 ($(Co + Fe) / (Sn + Co + Fe)$) は 26.4 質量% ~ 48.5 質量%、Co および Fe 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で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。

【0050】

また、他の負極材料は、例えば、金属酸化物または高分子化合物などでもよい。金属酸化物は、例えば、酸化鉄、酸化ルテニウムまたは酸化モリブデンなどである。高分子化合物は、例えば、ポリアセチレン、ポリアニリンまたはポリピロールなどである。

10

【0051】

負極活物質層 22B は、例えば、塗布法、気相法、液相法、溶射法または焼成法 (焼結法)、あるいはそれらの 2 種類以上の方法により形成されている。塗布法とは、例えば、粒子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、物理堆積法また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、化学気相成長 (CVD) 法またはプラズマ化学気相成長法などである。液相法としては、例えば、電解鍍金法また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また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、反応焼成法またはホットプレス焼成法などが挙げられる。

20

【0052】

[セパレータ]

セパレータ 23 は、正極 21 と負極 22 とを隔離して、両極の接触に起因する電流の短絡を防止しながらリチウムイオンを通過させる多孔質膜であり、そのセパレータ 23 には、液状の電解質 (電解液) が含浸されている。

【0053】

このセパレータ 23 は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、アラミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミドまたはポリアクリロニトリルなどの高分子化合物を含んでいる。

30

【0054】

なお、セパレータ 23 は、必要に応じて無機微粒子を含んでもよい。この無機微粒子は、例えば、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 TiO_2 または ZrO_2 などの酸化物である。これらの無機微粒子は、単独でもよいし、2 種類以上が混合されてもよい。

【0055】

特に、セパレータ 23 は、1 種類の高分子化合物により形成されていてもよいし、2 種類以上の高分子化合物により形成されていてもよい。1 種類の高分子化合物により形成されるセパレータ 23 は、例えば、ポリエチレンなどの多孔質膜により形成された単層膜である。

40

【0056】

一方、2 種類以上の高分子化合物により形成されるセパレータ 23 は、例えば、厚さ方向において高分子化合物が 2 種類以上積層された多層構造 (積層型) を有していてもよい。または、セパレータ 23 は、例えば、厚さ方向において高分子化合物の組成が 2 種類以上に異なる単層構造 (混合型) を有していてもよい。積層型のセパレータ 23 は、例えば、2 種類以上の高分子化合物膜 (例えば高分子フィルム) が厚さ方向に積層されたものであり、一例を挙げると、ポリプロピレン膜 / ポリエチレン膜 / ポリプロピレン膜などである。混合型のセパレータ 23 は、例えば、厚さ方向において高分子化合物の組成がポリブ

50

ロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンなどのように変化する複合膜などである。この場合には、各階層において上記した特定の種類の高分子化合物の成分量がリッチになる。

【 0 0 5 7 】

[電 解 液]

セパレータ 2 3 には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、溶媒および電解質塩と共に含窒素芳香族化合物を含んでおり、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。

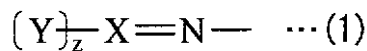
【 0 0 5 8 】

[含窒素芳香族化合物]

この含窒素芳香族化合物は、1 または 2 以上の芳香環を含む芳香族骨格と、その 1 または 2 以上の芳香環に結合されると共に下記の式 (1) で表される 1 または 2 以上の含窒素官能基とを含んでいる。

【 0 0 5 9 】

【 化 2 】



(X は C または P であり、Y は H、C、N、O、S、F、Cl、Br および I から選択される 1 種類または 2 種類以上の元素により構成される基である。ただし、X および Y のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。z は 2 または 3 である。)

【 0 0 6 0 】

電解液が含窒素芳香族化合物を含んでいるのは、その含窒素芳香族化合物を含有していない場合と比較して、高温環境中で電解液の分解反応が抑制されるからである。また、充放電時において正極 2 1 および負極 2 2 の近傍に生じる遊離アレニウス酸が速やかに減少するため、電池内部の抵抗増加も抑制されるからである。

【 0 0 6 1 】

この含窒素芳香族化合物の化学的構造に関する詳細は、以下の通りである。

【 0 0 6 2 】

第 1 に、含窒素芳香族化合物は、基本骨格として芳香族骨格を含んでおり、その芳香族骨格は、1 または 2 以上の芳香環を含んでいる。この芳香族骨格は、1 または 2 以上の芳香環を含んでいれば、ベンゼンまたはピロールなどの単環でもよいし、2 つ以上のベンゼン環などの縮合環でもよいし、2 つのベンゼン環などが単結合を介して結合された非縮合環でもよい。もちろん、芳香族骨格は、上記した一連の環のうちの 2 種類以上を混合して含んでいてもよい。

【 0 0 6 3 】

芳香環の数が 1 である芳香族骨格は、例えば、ベンゼン、ピロール、フラン、チオフェン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレンまたはヘテロフルオレンなどである。また、芳香環の数が 2 以上である芳香族骨格は、例えば、ビフェニルまたはターフェニルなどである。ヘテロフルオレンとは、例えば、フルオレンにおける 2 つのベンゼン環に挟まれた C が O、S、Se または Te などに置換された化合物である。もちろん、芳香族骨格の種類は、芳香族化合物であれば、上記以外の他の化合物でもよい。中でも、芳香族骨格は、ナフタレン、ビフェニル、フェナントレン、フルオレンまたはヘテロフルオレンなどであることが好ましい。より高い効果が得られるからである。

【 0 0 6 4 】

第 2 に、含窒素芳香族化合物では、芳香環に含窒素官能基が結合されており、すなわち芳香環のうちの水素基が含窒素官能基により置換されている。

【 0 0 6 5 】

含窒素官能基を構成する Y は、H、C、N、O、S、F、Cl、Br および I から選択される 1 種類または 2 種類以上の元素により構成される基である。このため、Y は、- H

10

20

30

40

50

、 $-F$ 、 $-Cl$ または $-Br$ などの1種類の元素により構成される基でもよいし、 $-NH_2$ などの2種類以上の元素により構成される基でもよい。この他、2種類以上の元素により構成される基である Y は、例えば、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基または $-CN$ などでもよいし、 $-O-$ 、 $>C=O$ 、または $-C(=O)O-$ などを途中に1または2以上有する炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基などでもよい。炭化水素基は、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロヘキシル基またはアリール基などである。ハロゲン化炭化水素基は、例えば、上記したアルキル基等のうちの少なくとも1つの水素基がハロゲン基により置換された基であり、そのハロゲン基は、例えば、フッ素基、塩素基または臭素基などである。 Y の数(z)は、 X の種類に応じて決定される。すなわち、 X が C である場合の z は2であり、 X が P である場合の z は3である。 Y 同士は、互いに同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよい。なお、 X と Y とは互いに結合されることで環を形成していてもよいし、 Y 同士は互いに結合されることで環を形成していてもよい。

10

【0066】

芳香族骨格は、1または2以上の芳香環を含んでいれば、その芳香環と共に連結基などを含んでいてもよいが、含窒素官能基は必ず芳香環に結合されている。この連結基は、例えば、2つの芳香環の間に挿入されたアルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基などである。

【0067】

Y は、電子供与性基でも電子吸引性基でもよいが、中でも、電子供与性基であることが好ましい。より高い効果が得られるからである。電子供与性基とは、例えば、 H 、 C 、 N 、 O 、 S 、 F 、 Cl 、 Br および I から選択される1種類または2種類以上の元素を構成元素として含む基のうち、アルキル基、アルキレン基、アルケニル基、アルキニル基またはアリール基などの任意の炭素数の炭化水素基、アミノ基($-NH_2$)、モノアルキルアミノ基($-NHR$)、ジアルキルアミノ基($-NR_2$)、メルカプト基($-SH$)、スルフィド基($-SR$)などである。また、アミノ基などを分子内に有する炭化水素基などのように、上記した一連の基を2種類以上組み合わせた基(複合官能基)でもよい。この他、フッ素基($-F$)、塩素基($-Cl$)、臭素基($-Br$)、ヨウ素基($-I$)などのハロゲン基、アシル基($-OCR$)、アルコキシ基($-OR$)などを分子内に有する炭化水素基でもよい。上記した R はアルキル基であり、その炭素数は任意である。中でも、電子供与性基である Y は、ジアルキルアミノ基およびアリール基のうちの少なくとも一方であることが好ましい。なお、電子吸引性基は、例えば、トリフルオロメチル基($-CF_3$)などのハロゲン化炭化水素基などである。

20

30

【0068】

含窒素官能基の数は、特に限定されないが、中でも、2以上であることが好ましい。より高い効果が得られるからである。

【0069】

芳香環に結合される含窒素官能基の位置は、特に限定されない。具体的には、芳香環の数が1である(芳香族骨格はナフタレンである)と共に、含窒素官能基の数が2である場合を例に挙げる。この場合には、ナフタレンを構成する2つの環(ここではベンゼン環)のうち、一方の環だけに2つの含窒素官能基が結合されていてもよいし、他方の環だけに含窒素官能基が結合されていてもよいし、環ごとに1つずつ含窒素官能基が結合されていてもよい。ここで説明している「環」とは、例えば、芳香族骨格がナフタレンなどの縮合環である場合には、上記したようにナフタレンを構成する2つベンゼン環のそれぞれを意味する。また、芳香族骨格がビフェニルなどの非縮合環である場合には、単結合を介して連結されている2つのベンゼン環のそれぞれを意味する。

40

【0070】

中でも、芳香環が2以上の環を含むと共に含窒素官能基の数が2以上である場合には、2以上の環のうちの少なくとも2つに環ごとに含窒素官能基が結合されていることが好ましい。すなわち、含窒素官能基の数が2以上である場合において、そのうちの少なくとも

50

2つの含窒素官能基は、異なる環に分かれて存在していることが好ましい。具体的には、環（ここではベンゼン環）の数が2である（芳香族骨格はナフタレンである）場合を例に挙げると、含窒素官能基の数が2である場合には、1つ目の含窒素官能基は一方の環に結合されているのに対して、2つ目の含窒素官能基は他方の環に結合されていることが好ましい。また、環の数が3である（芳香族骨格はフェナントレンである）場合を例に挙げると、含窒素官能基の数が2である場合には、1つ目の含窒素官能基は3つの環のうちの1つに結合されているのに対して、2つ目の含窒素官能基は残りの2つの環のうちの1つ（どちらの環でもよい）に結合されていることが好ましい。なお、環の数が2である場合において、含窒素官能基の数が3である場合には、3つ目の含窒素官能基は2つの環のうちのいずれの環に結合されていてもよい。

10

【0071】

なお、2以上の含窒素官能基の位置関係は、特に限定されないが、中でも、そのうちの異なる環に存在する2つの含窒素官能基間の距離は、できるだけ小さいことが好ましい。より具体的には、例えば、1つの含窒素官能基が結合された環中の炭素原子から、他の含窒素官能基が結合された他の環中の炭素原子まで、その炭素原子の数を最小となるように数えた値は、2～4であることが好ましい。炭素原子の数が4よりも大きい場合と比較して、より高い効果が得られるからである。

【0072】

第3に、含窒素芳香族化合物は、上記した芳香族骨格および含窒素官能基と共に、1または2以上の置換基を含んでいてもよい。この場合には、1または2以上の芳香環のうちの水素基が置換基により置換されている。含窒素芳香族化合物は、1または2以上の芳香環のうちのどの芳香環に置換基を含んでいてもよい。ここで、芳香環における環の数が2である（芳香族骨格はナフタレンである）場合を例に挙げると、置換基の数が2である場合には、2つの置換基を同じ環に含んでいてもよいし、異なる環に1つずつ含んでいてもよい。

20

【0073】

この置換基は、例えば、H、C、N、O、S、F、Cl、BrおよびIから選択される1種類または2種類以上の元素により構成される基である。置換基の数が2以上である場合、それらの置換基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、任意の2つ以上の置換基は、互いに結合されることで環を形成していてもよい。置換基の種類は、特に限定されないが、例えば、上記したYと同様の基である。

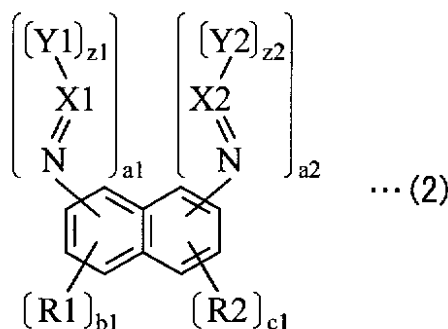
30

【0074】

この含窒素芳香族化合物は、例えば、下記の式(2)～式(5)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。容易に合成可能であると共に、優れた効果が得られるからである。

【0075】

【化3】



40

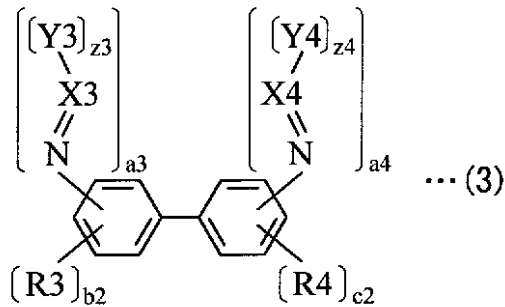
(X1およびX2はCまたはPであり、Y1、Y2、R1およびR2はH、C、N、O、S、F、Cl、BrおよびIから選択される1種類または2種類以上の元素により構成される基である。ただし、X1、X2、Y1、Y2、R1およびR2のうちの任意の2つ以

50

上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。 z_1 および z_2 は 2 または 3 である。 a_1 、 a_2 、 b_1 および c_1 は整数であり、 $a_1 \geq 0$ 、 $a_2 \geq 0$ 、 $b_1 \geq 0$ および $c_1 \geq 0$ を満たす。ただし、 $a_1 + a_2 \geq 1$ である。))

【0076】

【化4】



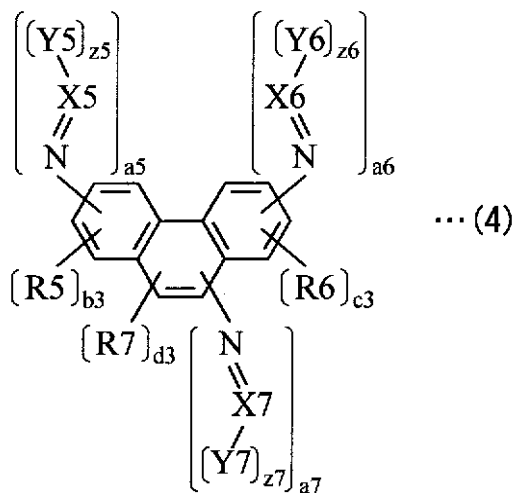
10

(X_3 および X_4 は C または P であり、 Y_3 、 Y_4 、 R_3 および R_4 は H、C、N、O、S、F、Cl、Br および I から選択される 1 種類または 2 種類以上の元素により構成される基である。ただし、 X_3 、 X_4 、 Y_3 、 Y_4 、 R_3 および R_4 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。 z_3 および z_4 は 2 または 3 である。 a_3 、 a_4 、 b_2 および c_2 は整数であり、 $a_3 \geq 0$ 、 $a_4 \geq 0$ 、 $b_2 \geq 0$ および $c_2 \geq 0$ を満たす。ただし、 $a_3 + a_4 \geq 1$ である。))

20

【0077】

【化5】



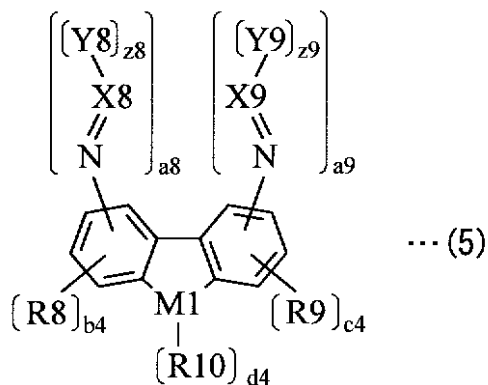
30

($X_5 \sim X_7$ は C または P であり、 $Y_5 \sim Y_7$ および $R_5 \sim R_7$ は H、C、N、O、S、F、Cl、Br および I から選択される 1 種類または 2 種類以上の元素により構成される基である。ただし、 $X_5 \sim X_7$ 、 $Y_5 \sim Y_7$ および $R_5 \sim R_7$ のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。 $z_5 \sim z_7$ は 2 または 3 である。 $a_5 \sim a_7$ 、 b_3 、 c_3 および d_3 は整数であり、 $a_5 \geq 0$ 、 $a_6 \geq 0$ 、 $a_7 \geq 0$ 、 $b_3 \geq 0$ 、 $c_3 \geq 0$ および $d_3 \geq 0$ を満たす。ただし、 $a_5 + a_6 + a_7 \geq 1$ である。))

40

【0078】

【化 6】



10

(X 8 および X 9 は C または P であり、Y 8、Y 9 および R 8 ~ R 1 0 は H、C、N、O、S、F、Cl、Br および I から選択される 1 種類または 2 種類以上の元素により構成される基である。ただし、X 8、X 9、Y 8、Y 9 および R 8 ~ R 1 0 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。M 1 は C、O、S、Se または Te である。z 8 および z 9 は 2 または 3 である。a 8、a 9、b 4、c 4 および d 4 は整数であり、a 8 = 0、a 9 = 0、b 4 = 0、c 4 = 0 および d 4 = 0 を満たす。ただし、a 8 + a 9 = 1 である。)

20

【0079】

含窒素芳香族化合物の基本骨格は、式(2)ではナフタレン、式(3)ではビフェニル、式(4)ではフェナントレン、式(5)ではフルオレン(M 1 = C)またはヘテロフルオレン(M 1 = O、S、Se または Te)である。

【0080】

なお、X 1 ~ X 9、Y 1 ~ Y 9 および z 1 ~ z 9 に関する詳細は、それぞれ式(1)における X、Y および z と同様である。式(2)における含窒素官能基の数(a 1 および a 2)は、a 1 = 0 および a 2 = 0 を満たすが、a 1 + a 2 = 1 も満たす。すなわち、含窒素芳香族化合物は、必ず 1 つ以上の含窒素官能基を有している。このことは、式(3) ~ 式(5)における a 3 ~ a 9 についても同様である。

30

【0081】

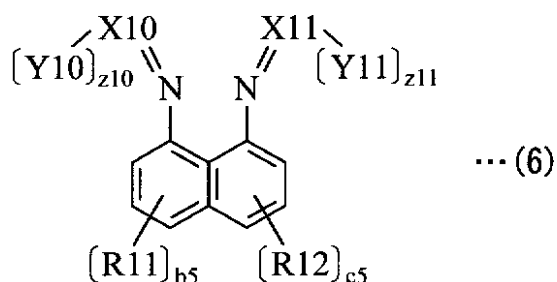
式(2) ~ 式(5)に示した R 1 ~ R 9 は、上記した置換基である。なお、式(2)における置換基の数(b 1 および c 1)は、b 1 = 0 および c 1 = 0 を満たす。すなわち、置換基は、あってもなくてもよい。このことは、式(3) ~ 式(5)における b 2 ~ b 4、c 2 ~ c 4、d 3 および d 4 についても同様である。

【0082】

中でも、式(2) ~ 式(5)に示した含窒素芳香族化合物は、下記の式(6) ~ 式(13)で表される化合物のうちの少なくとも 1 種であることが好ましい。より高い効果が得られるからである。

【0083】

【化 7】



40

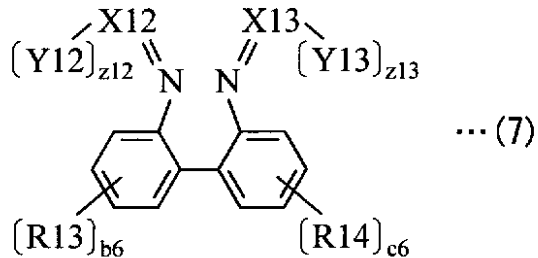
(X 1 0 および X 1 1 は C または P であり、Y 1 0、Y 1 1、R 1 1 および R 1 2 は H、

50

C、N、O、S、F、Cl、BrおよびIから選択される1種類または2種類以上の元素により構成される基である。ただし、X10、X11、Y10、Y11、R11およびR12のうちの任意の2つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。z10およびz11は2または3である。b5およびc5は整数であり、b5=0およびc5=0を満たす。)

【0084】

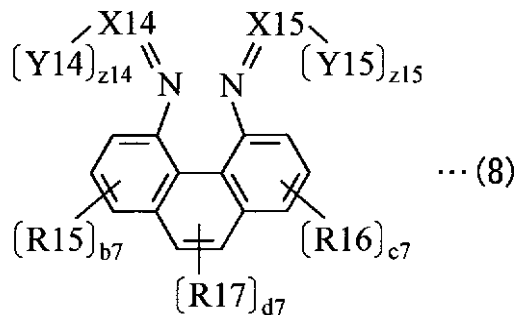
【化8】



(X12およびX13はCまたはPであり、Y12、Y13、R13およびR14はH、C、N、O、S、F、Cl、BrおよびIから選択される1種類または2種類以上の元素により構成される基である。ただし、X12、X13、Y12、Y13、R13およびR14のうちの任意の2つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。z12およびz13は2または3である。b6およびc6は整数であり、b6=0およびc6=0を満たす。)

【0085】

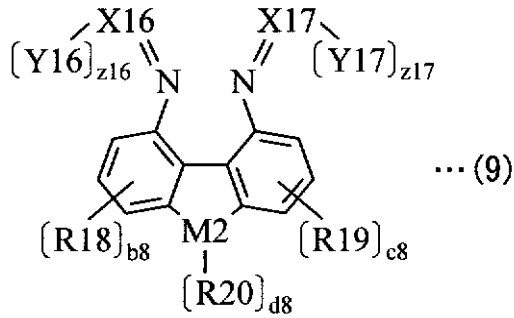
【化9】



(X14およびX15はCまたはPであり、Y14、Y15およびR15~R17はH、C、N、O、S、F、Cl、BrおよびIから選択される1種類または2種類以上の元素により構成される基である。ただし、X14、X15、Y14、Y15およびR15~R17のうちの任意の2つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。z14およびz15は2または3である。b7、c7およびd7は整数であり、b7=0、c7=0およびd7=0を満たす。)

【0086】

【化 1 0】



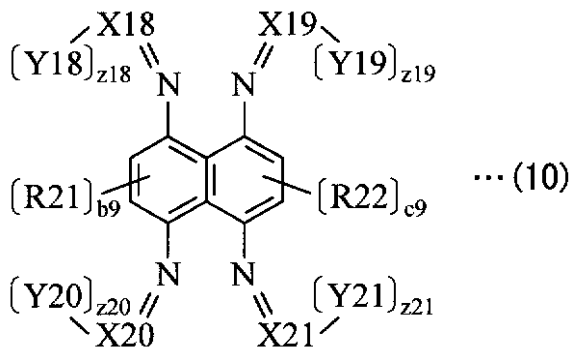
10

(X 1 6 および X 1 7 は C または P であり、 Y 1 6、 Y 1 7 および R 1 8 ~ R 2 0 は H、 C、 N、 O、 S、 F、 C l、 B r および I から選択される 1 種類または 2 種類以上の元素により構成される基である。ただし、 X 1 6、 X 1 7、 Y 1 6、 Y 1 7 および R 1 8 ~ R 2 0 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。 M 2 は C、 O、 S、 S e または T e である。 z 1 6 および z 1 7 は 2 または 3 である。 b 8、 c 8 および d 8 は整数であり、 b 8 = 0、 c 8 = 0 および d 8 = 0 を満たす。)

【 0 0 8 7 】

【化 1 1】

20



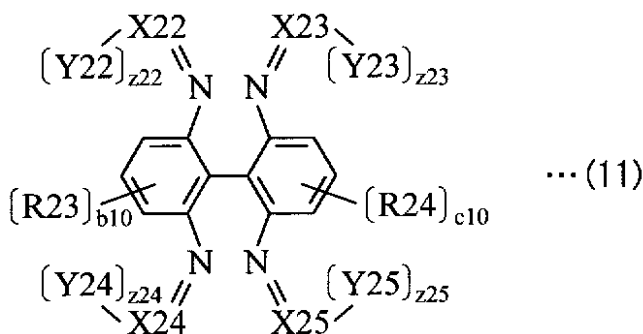
30

(X 1 8 ~ X 2 1 は C または P であり、 Y 1 8 ~ Y 2 1、 R 2 1 および R 2 2 は H、 C、 N、 O、 S、 F、 C l、 B r および I から選択される 1 種類または 2 種類以上の元素により構成される基である。ただし、 X 1 8 ~ X 2 1、 Y 1 8 ~ Y 2 1、 R 2 1 および R 2 2 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。 z 1 8 ~ z 2 1 は 2 または 3 である。 b 9 および c 9 は整数であり、 b 9 = 0 および c 9 = 0 を満たす。)

【 0 0 8 8 】

【化 1 2】

40



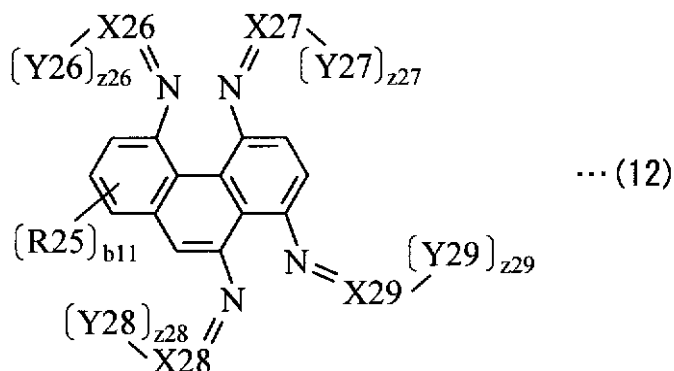
(X 2 2 ~ X 2 5 は C または P であり、 Y 2 2 ~ Y 2 5、 R 2 3 および R 2 4 は H、 C、

50

N、O、S、F、Cl、BrおよびIから選択される1種類または2種類以上の元素により構成される基である。ただし、X22～X25、Y22～Y25、R23およびR24のうちの任意の2つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。z22～z25は2または3である。b10およびc10は整数であり、b10=0およびc10=0を満たす。)

【0089】

【化13】



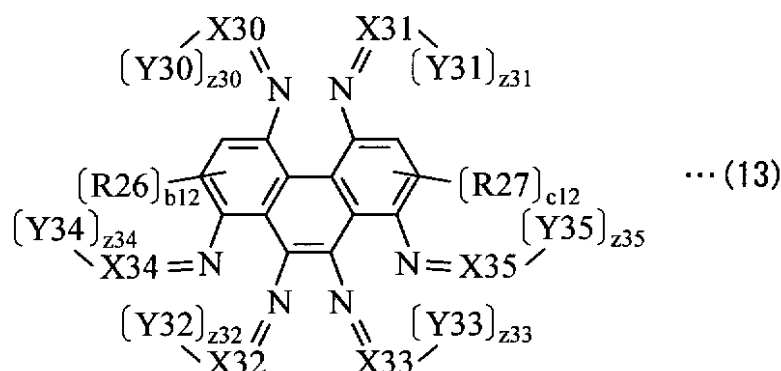
10

(X26～X29はCまたはPであり、Y26～Y29およびR25はH、C、N、O、S、F、Cl、BrおよびIから選択される1種類または2種類以上の元素により構成される基である。ただし、X26～X29、Y26～Y29およびR25のうちの任意の2つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。z26～z29は2または3である。b11は整数であり、b11=0を満たす。)

20

【0090】

【化14】



30

(X30～X35はCまたはPであり、Y30～Y35、R26およびR27はH、C、N、O、S、F、Cl、BrおよびIから選択される1種類または2種類以上の元素により構成される基である。ただし、X30～X35、Y30～Y35、R26およびR27のうちの任意の2つ以上は互いに結合することで環構造を形成していてもよい。z30～z35は2または3である。b12およびc12は整数であり、b12=0およびc12=0を満たす。)

40

【0091】

式(6)および式(10)に示した含窒素芳香族化合物は、式(2)に対応している。式(7)および式(11)に示した含窒素芳香族化合物は、式(3)に対応している。式(8)、式(12)および式(13)に示した含窒素芳香族化合物は、式(4)に対応している。式(9)に示した含窒素芳香族化合物は、式(5)に対応している。

【0092】

なお、X10～X35、Y10～Y35およびz10～z35に関する詳細は、それぞ

50

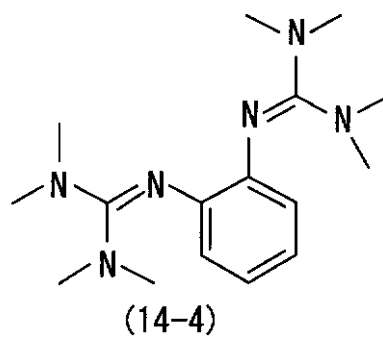
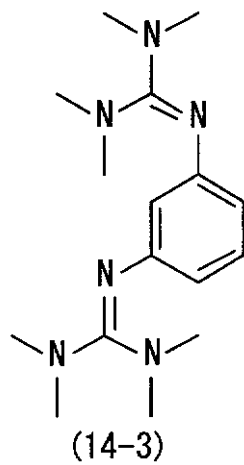
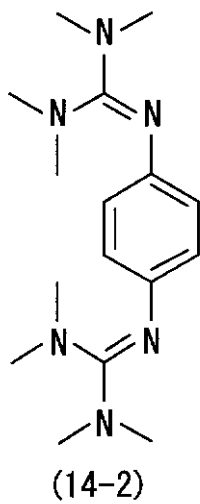
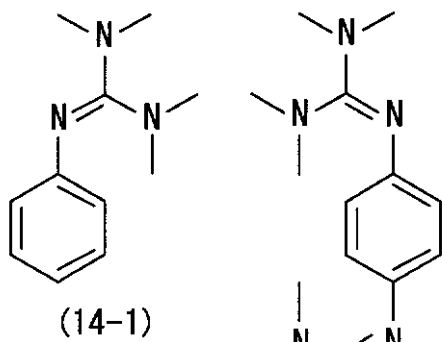
れ式(1)におけるX、YおよびZと同様である。式(6)～式(13)に示したR₁₁～R₂₇は、上記した置換基である。式(6)における置換基の数(b₅およびc₅)は、b₅ = 0およびc₅ = 0を満たす。すなわち、置換基は、あってもなくてもよい。このことは、式(7)～式(13)におけるb₆～b₁₂、c₆～c₁₂、d₇およびd₈についても同様である。

【0093】

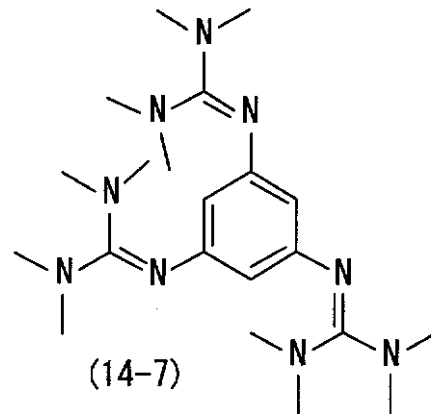
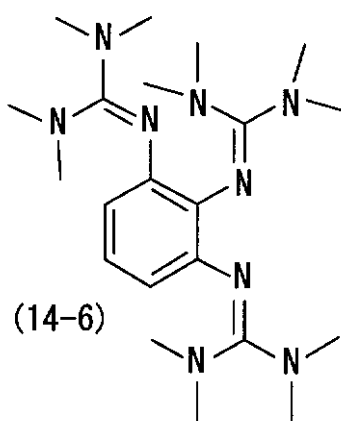
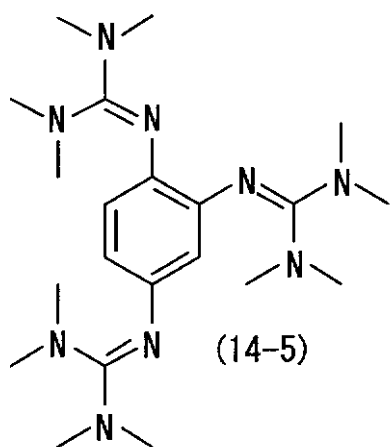
より具体的には、含窒素芳香族化合物の具体例は、下記の式(14-1)～式(14-33)で表される化合物のうちの少なくとも1種である。この含窒素芳香族化合物の芳香族骨格は、ベンゼンである。

【0094】

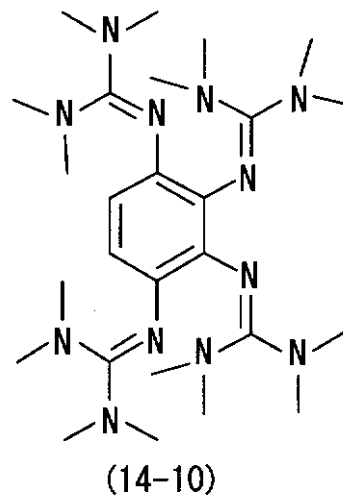
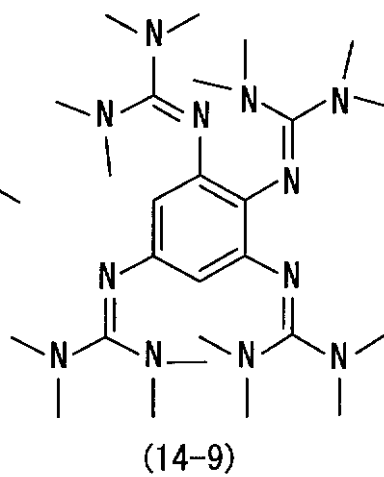
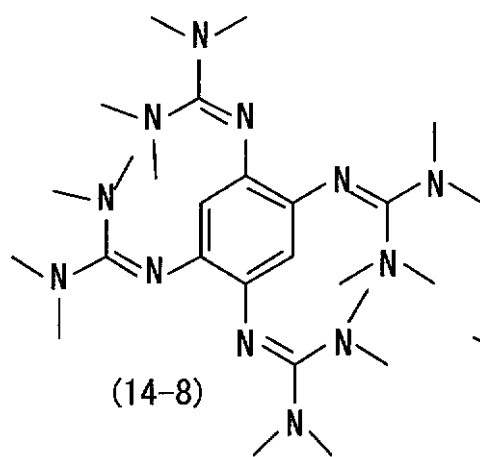
【化 1 5】



10



20

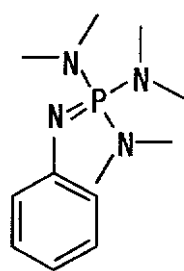


30

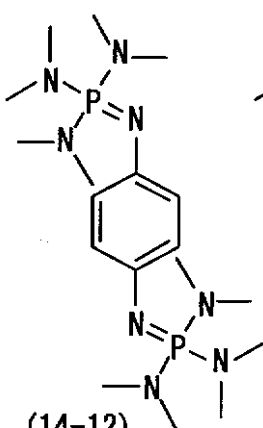
40

【 0 0 9 5 】

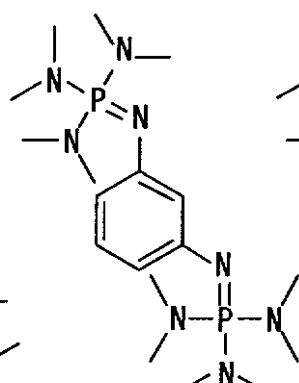
【化 1 6】



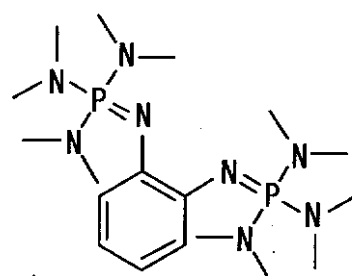
(14-11)



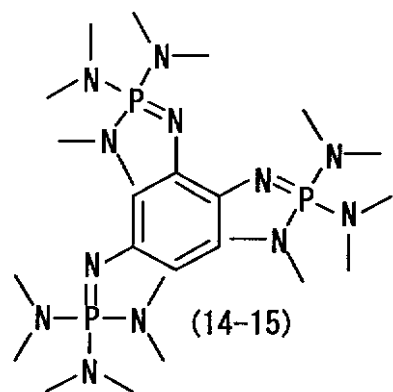
(14-12)



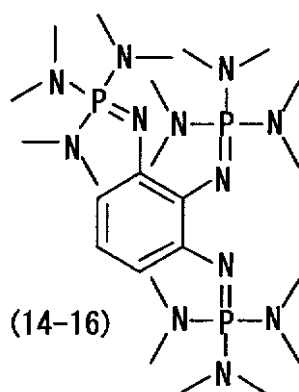
(14-13)



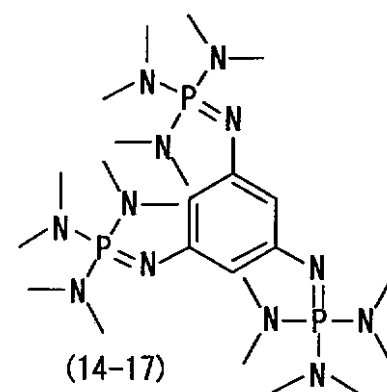
(14-14)



(14-15)



(14-16)

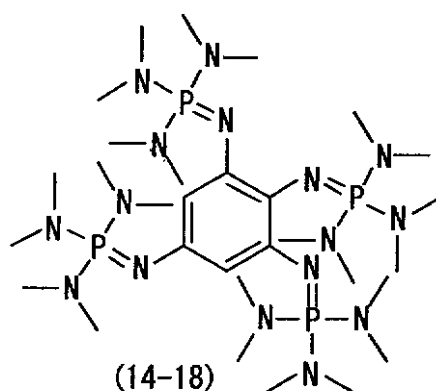


(14-17)

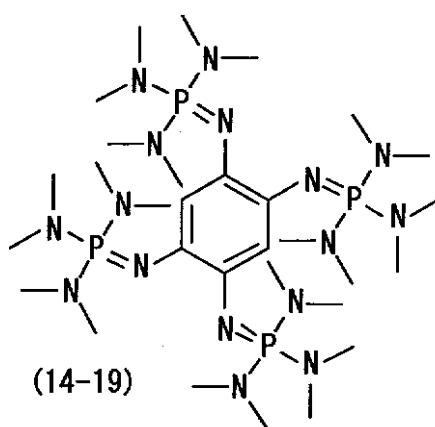
10

20

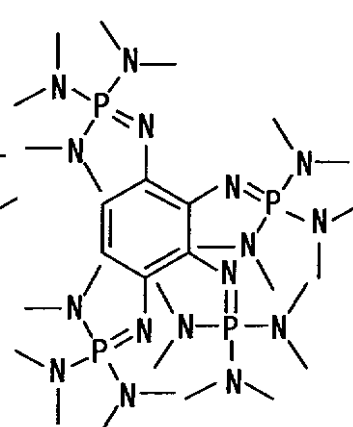
30



(14-18)



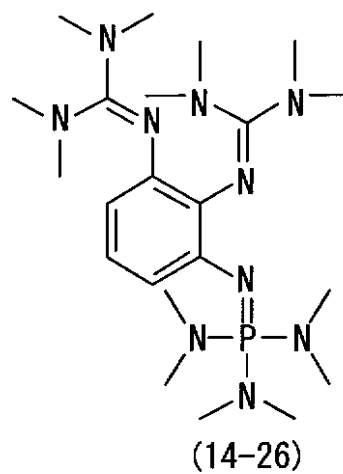
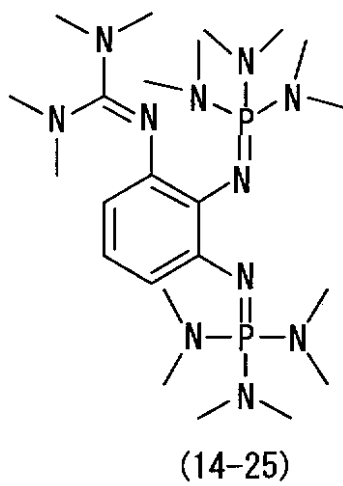
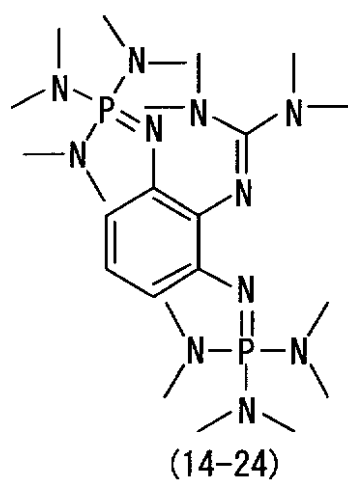
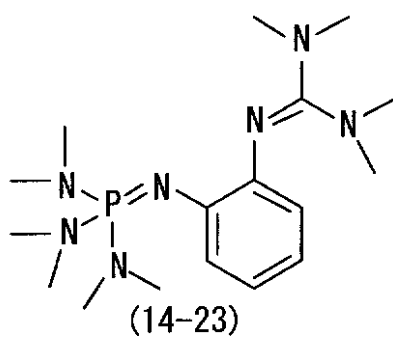
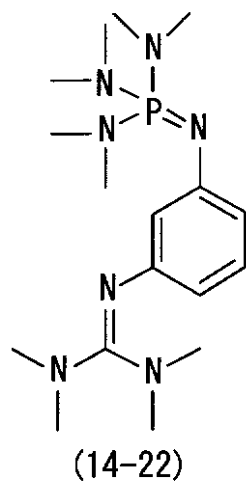
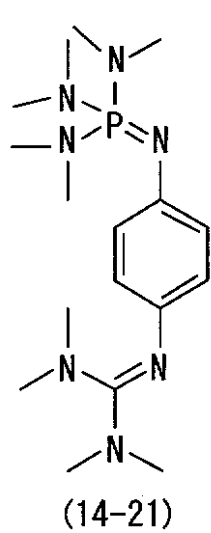
(14-19)



(14-20)

【 0 0 9 6 】

【化 1 7】



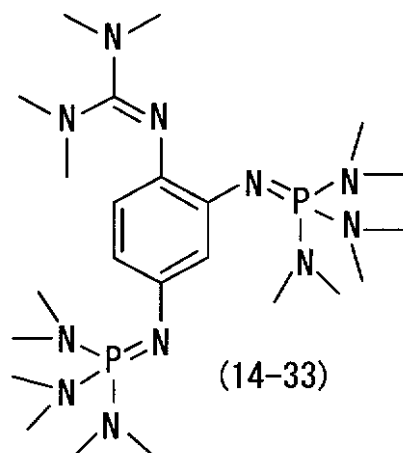
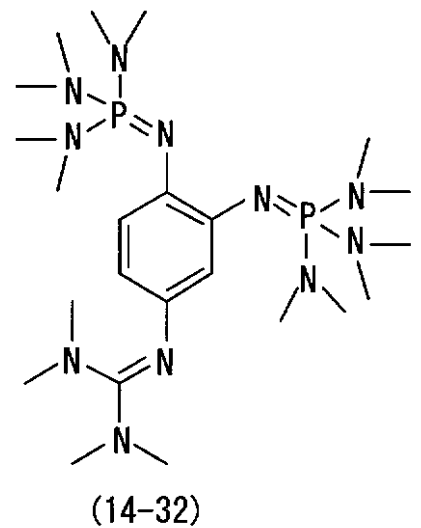
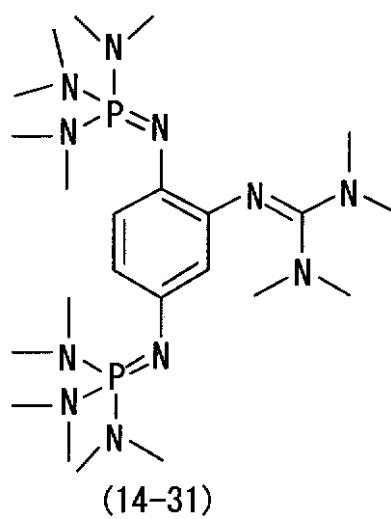
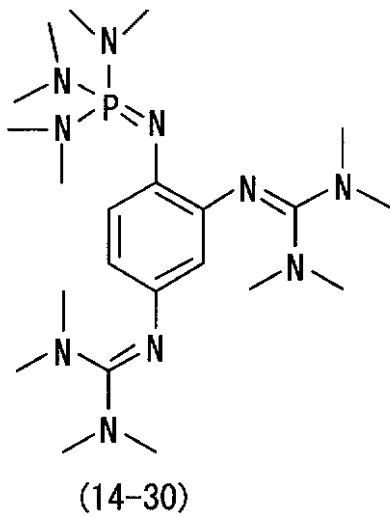
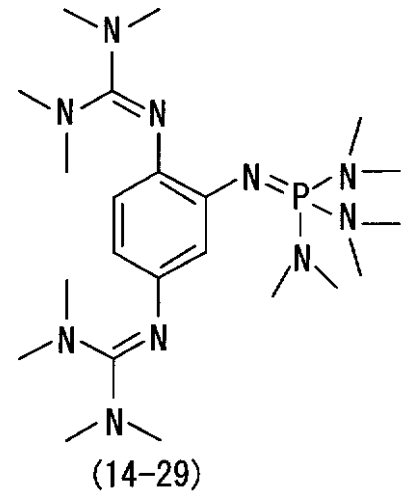
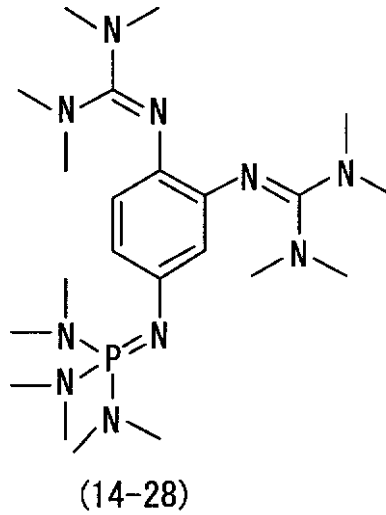
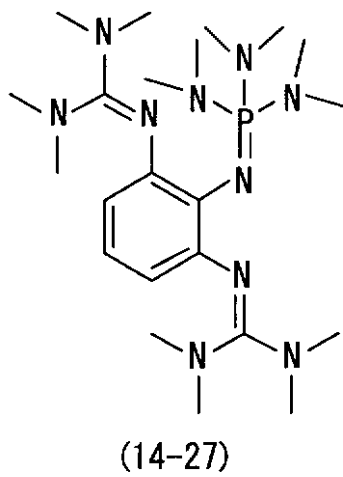
10

20

30

【 0 0 9 7 】

【化 18】

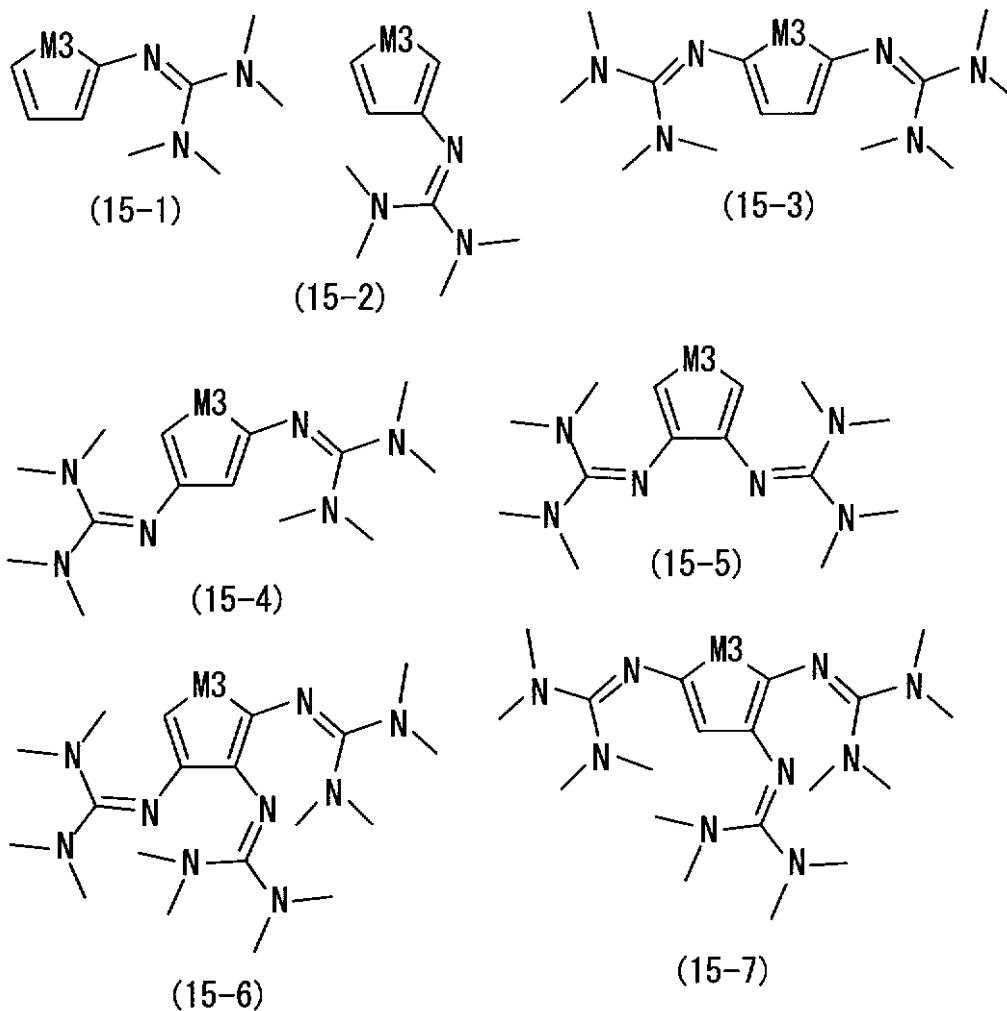


【0098】

また、含窒素芳香族化合物の具体例は、下記の式(15-1)～式(15-7)で表される化合物のうちの少なくとも1種である。ただし、式(15-1)～式(15-7)に示したM3は、N、OまたはSである。この含窒素芳香族化合物の芳香族骨格は、ピロール(M3=N)、フラン(M3=O)またはチオフェン(M3=S)である。

【0099】

【化 1 9】



10

20

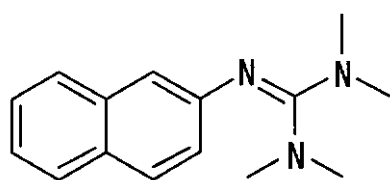
【0100】

30

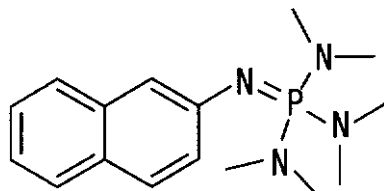
また、含窒素芳香族化合物の具体例は、下記の式(16-1)～式(16-42)で表される化合物のうちの少なくとも1種である。この含窒素芳香族化合物の芳香族骨格は、ナフタレンである。

【0101】

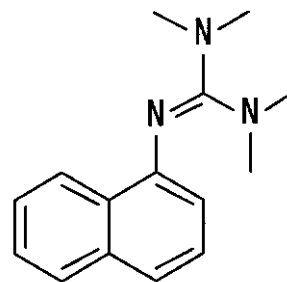
【化 2 0】



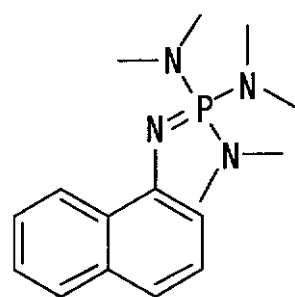
(16-1)



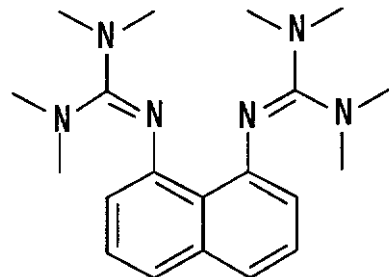
(16-2)



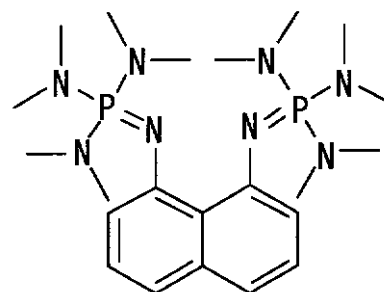
(16-3)



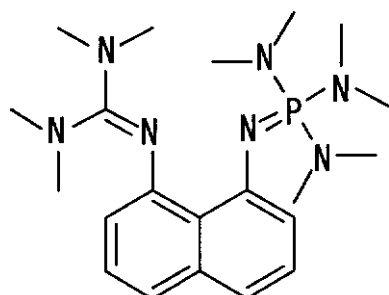
(16-4)



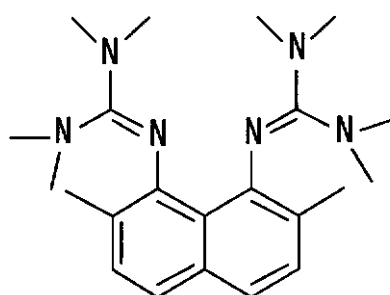
(16-5)



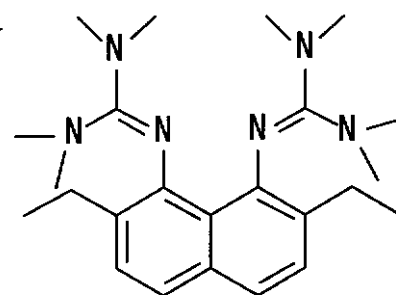
(16-6)



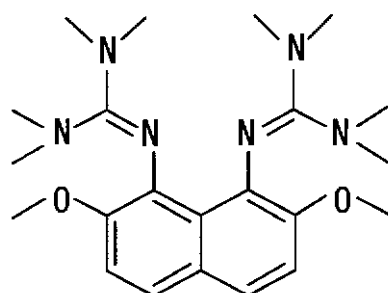
(16-7)



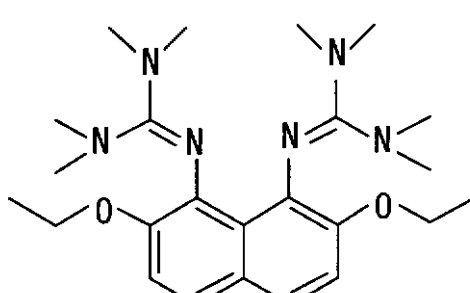
(16-8)



(16-9)



(16-10)



(16-11)

【 0 1 0 2】

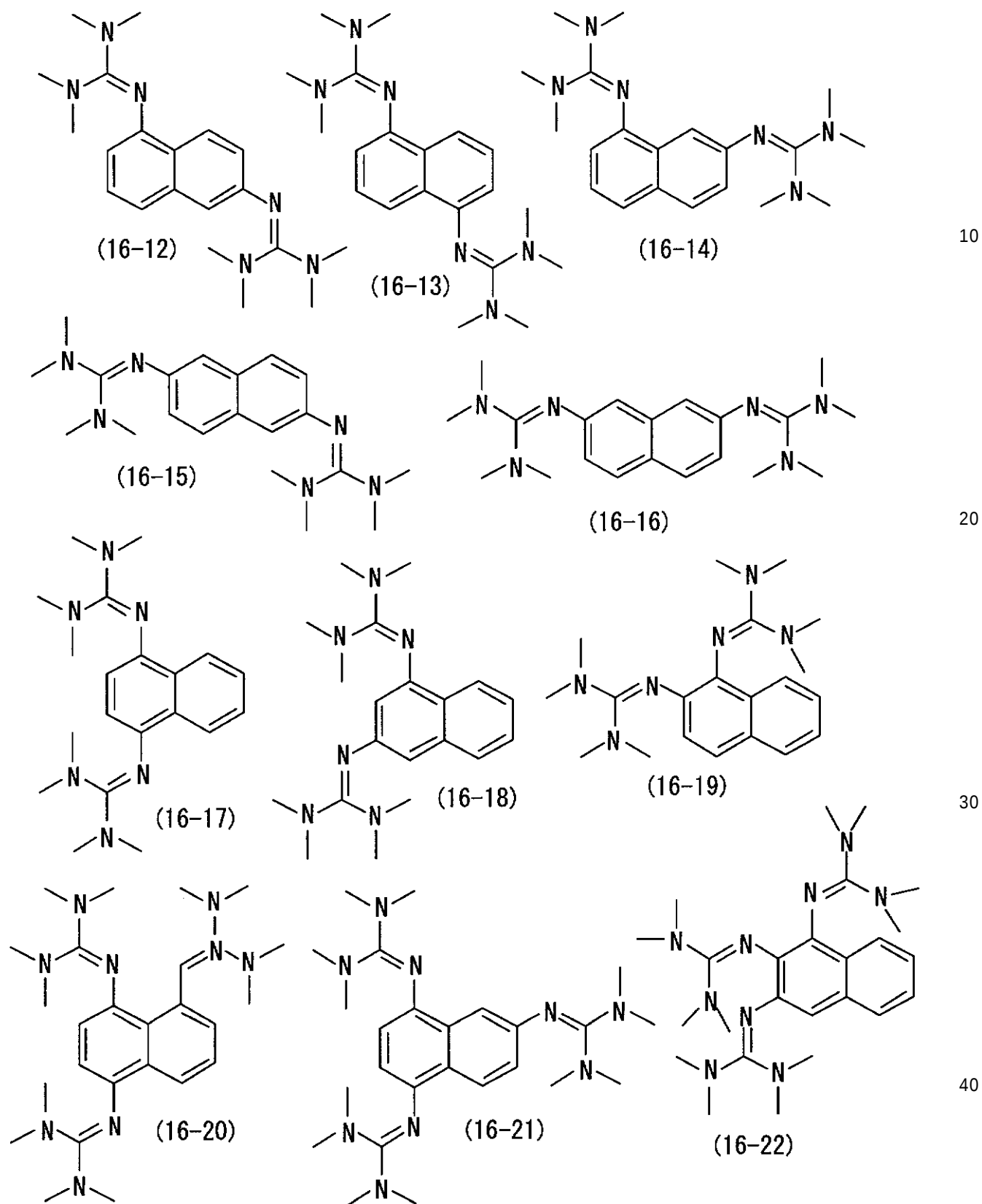
10

20

30

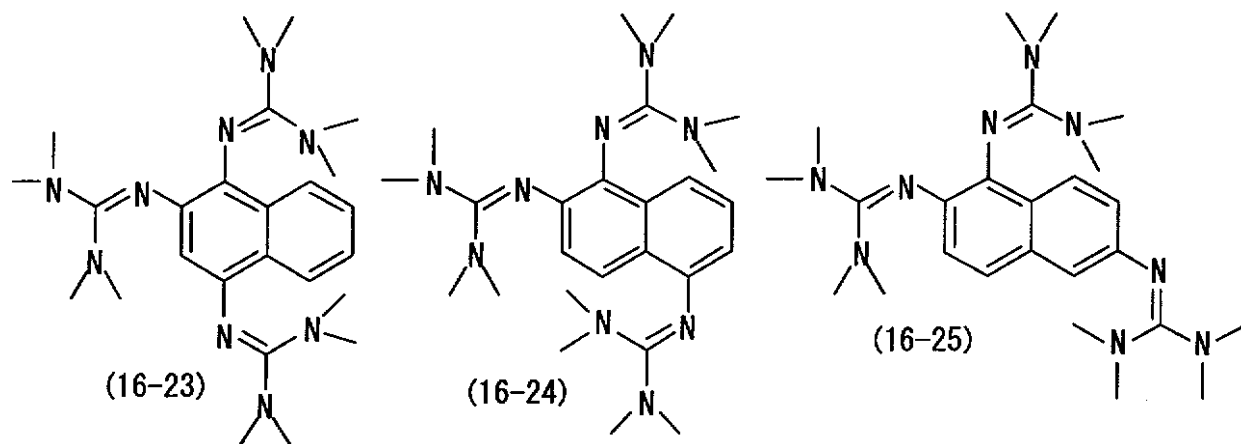
40

【化 2 1】

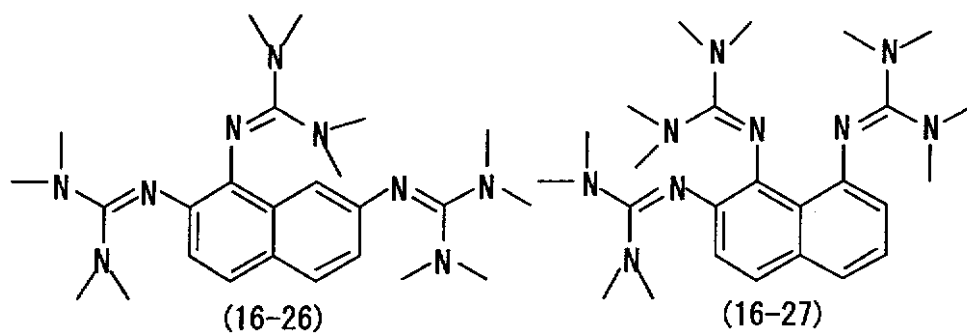


【 0 1 0 3 】

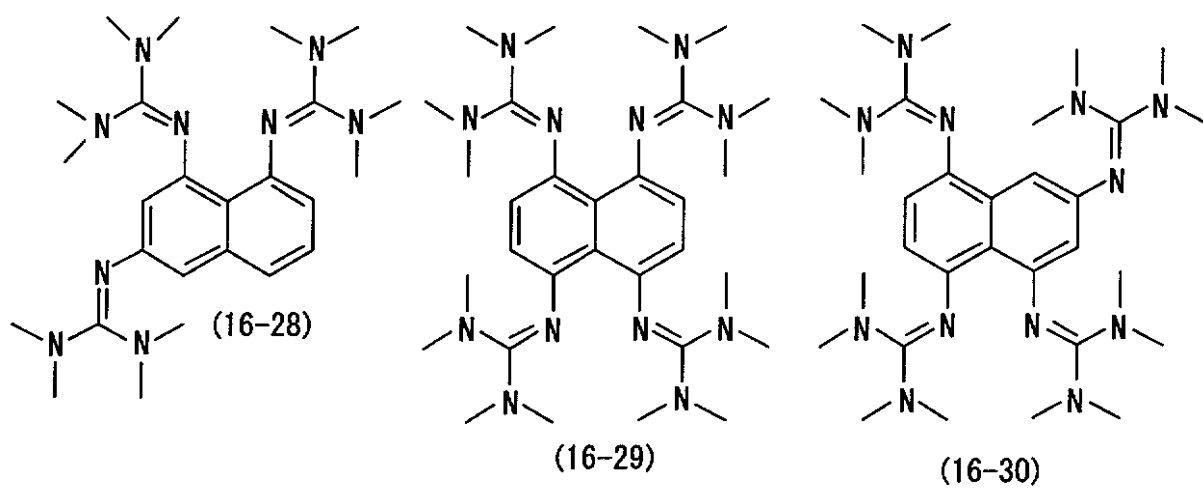
【化 2 2】



10



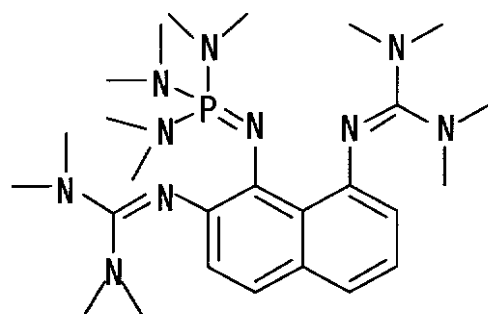
20



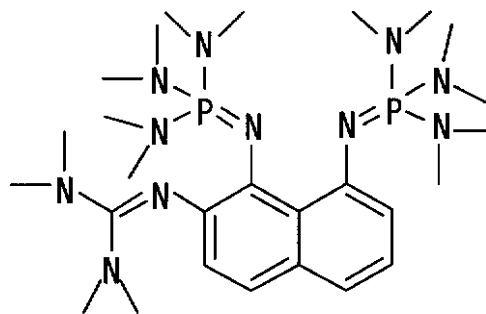
30

【 0 1 0 4 】

【化 2 3】

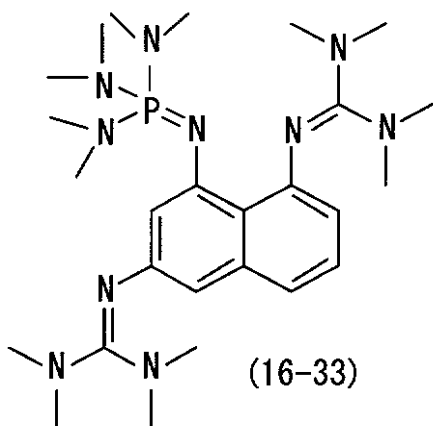


(16-31)

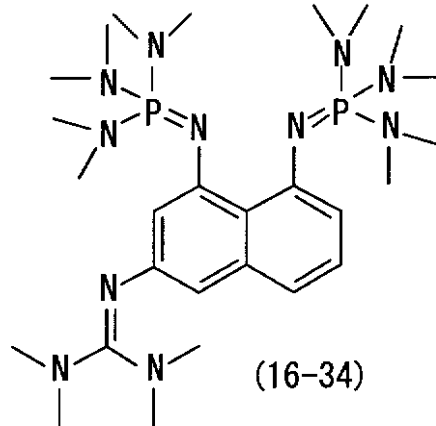


(16-32)

10

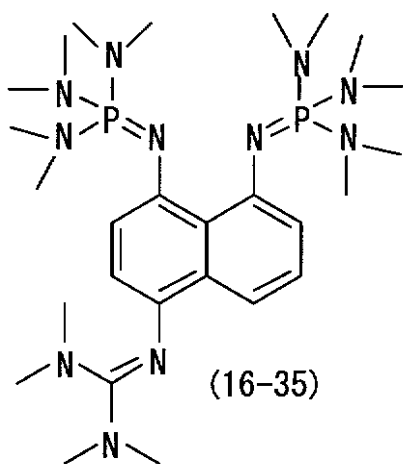


(16-33)

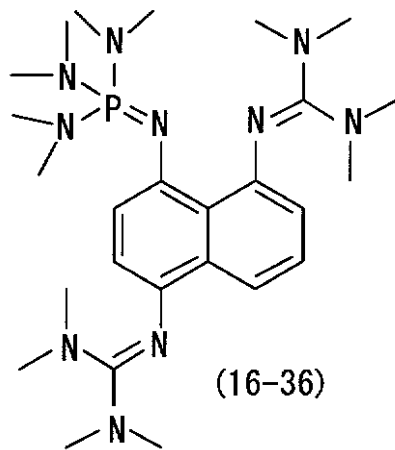


(16-34)

20



(16-35)

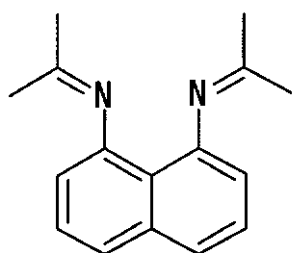


(16-36)

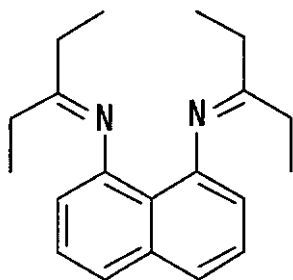
30

【 0 1 0 5】

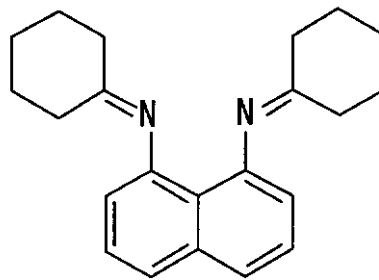
【化 2 4】



(16-37)

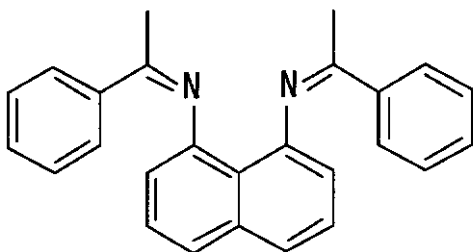


(16-38)

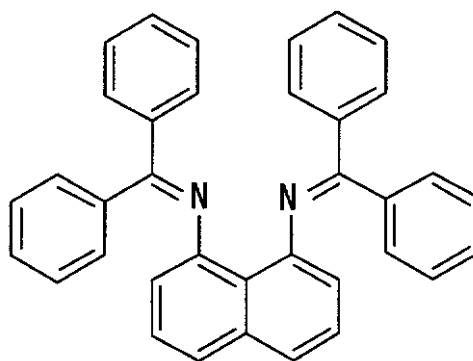


(16-39)

10

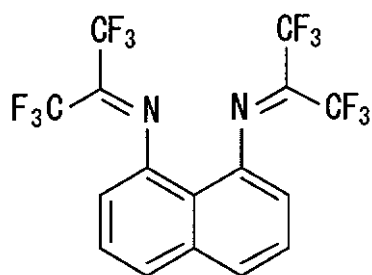


(16-40)



(16-41)

20



(16-42)

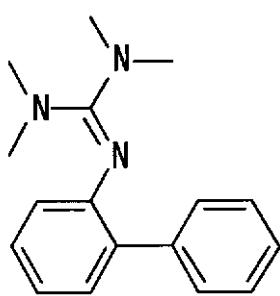
30

【 0 1 0 6 】

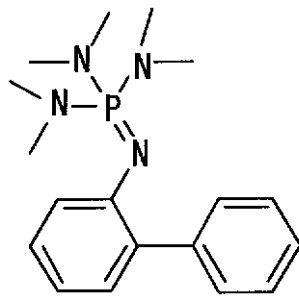
また、含窒素芳香族化合物の具体例は、下記の式(17-1)～式(17-9)で表される化合物のうちの少なくとも1種である。この含窒素芳香族化合物の芳香族骨格は、ビフェニルある。

【 0 1 0 7 】

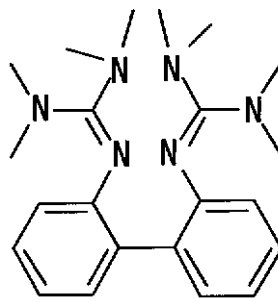
【化 2 5】



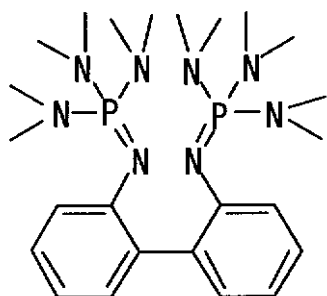
(17-1)



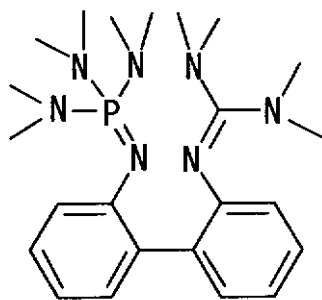
(17-2)



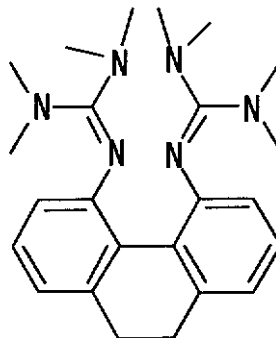
(17-3)



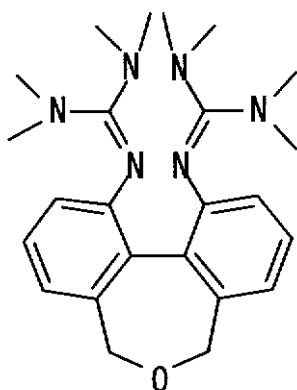
(17-4)



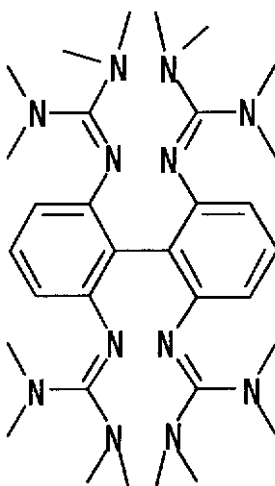
(17-5)



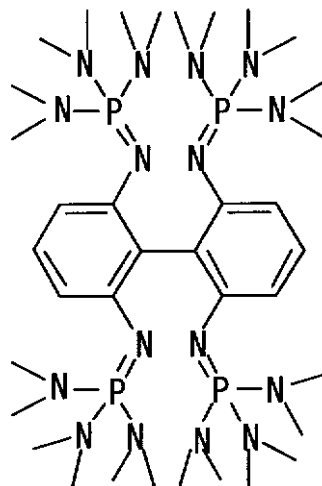
(17-6)



(17-7)



(17-8)



(17-9)

10

20

30

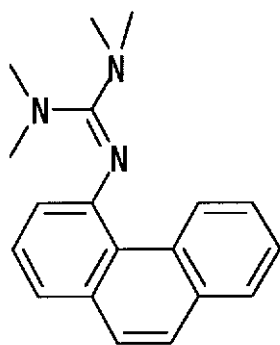
【0108】

また、含窒素芳香族化合物の具体例は、下記の式(18-1)～式(18-8)で表される化合物のうちの少なくとも1種である。この含窒素芳香族化合物の芳香族骨格は、フェナントレンである。

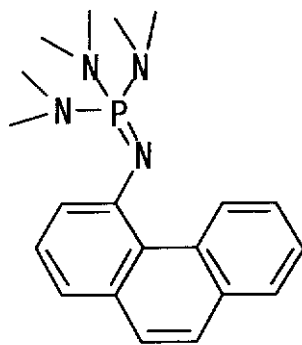
40

【0109】

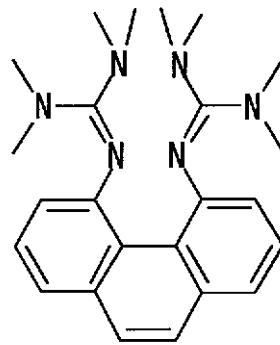
【化 2 6】



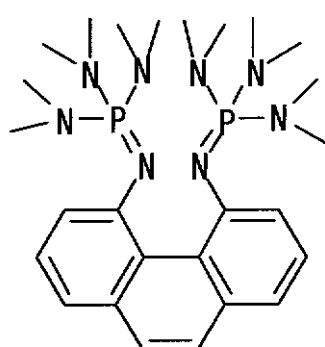
(18-1)



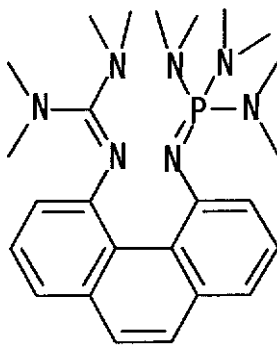
(18-2)



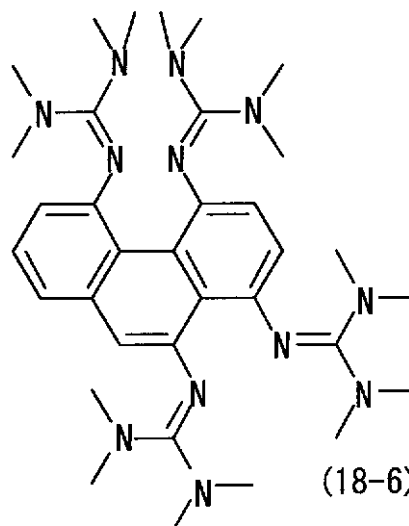
(18-3)



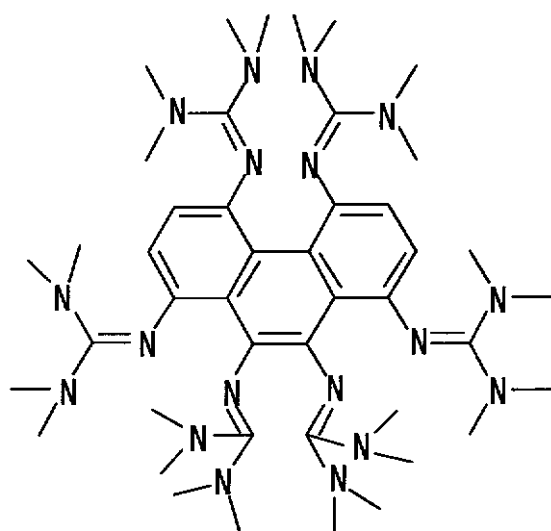
(18-4)



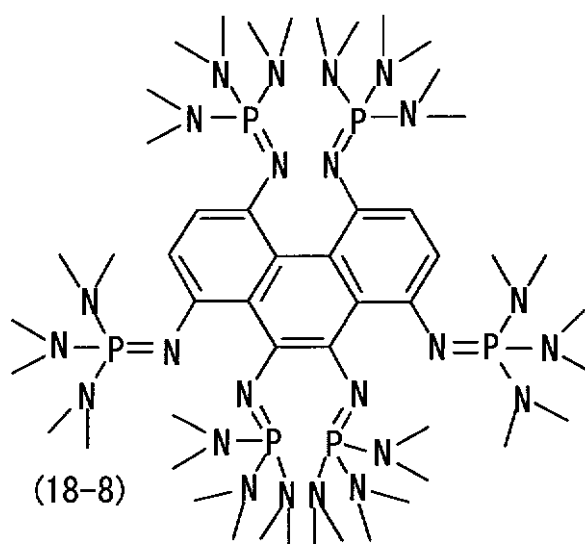
(18-5)



(18-6)



(18-7)



(18-8)

10

20

30

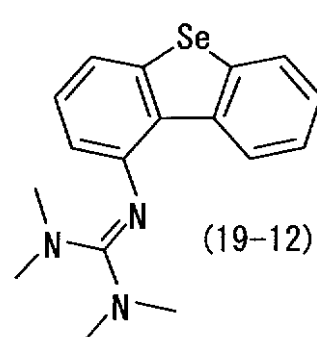
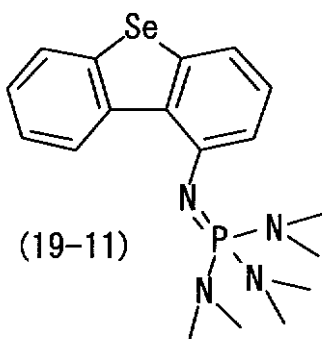
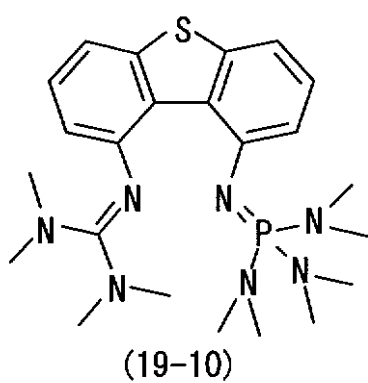
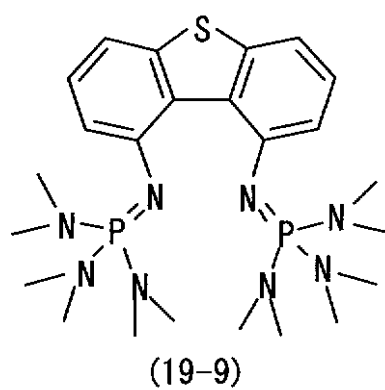
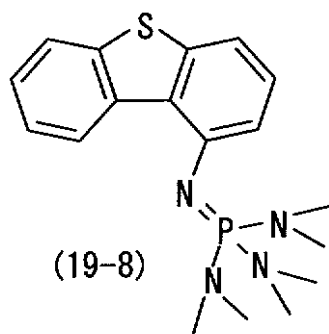
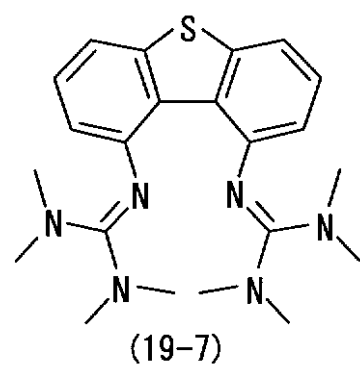
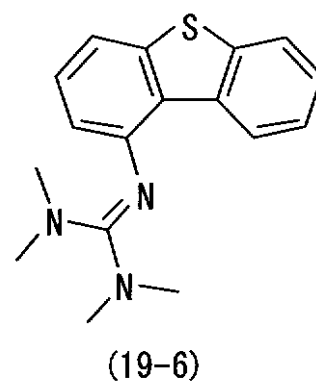
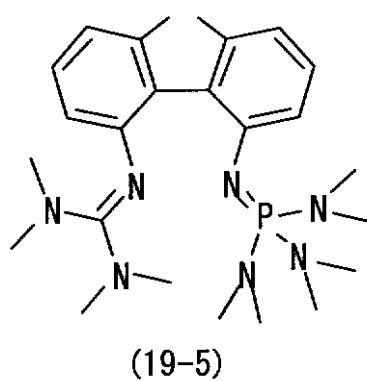
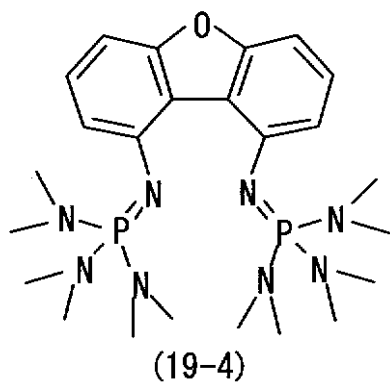
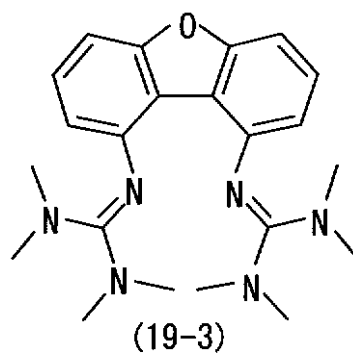
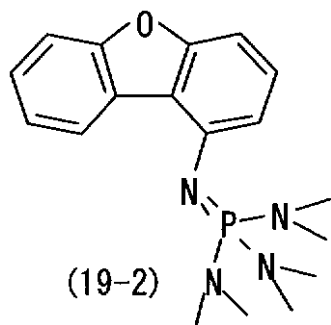
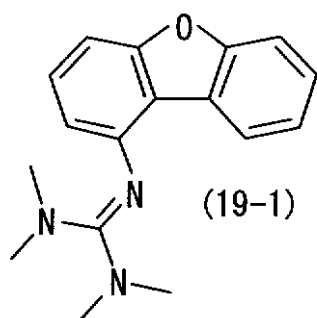
40

【 0 1 1 0 】

また、含窒素芳香族化合物の具体例は、下記の式(19-1)～式(19-20)で表される化合物のうちの少なくとも1種である。この含窒素芳香族化合物の芳香族骨格は、ヘテロフルオレンである。

【 0 1 1 1 】

【化 2 7】



【 0 1 1 2】

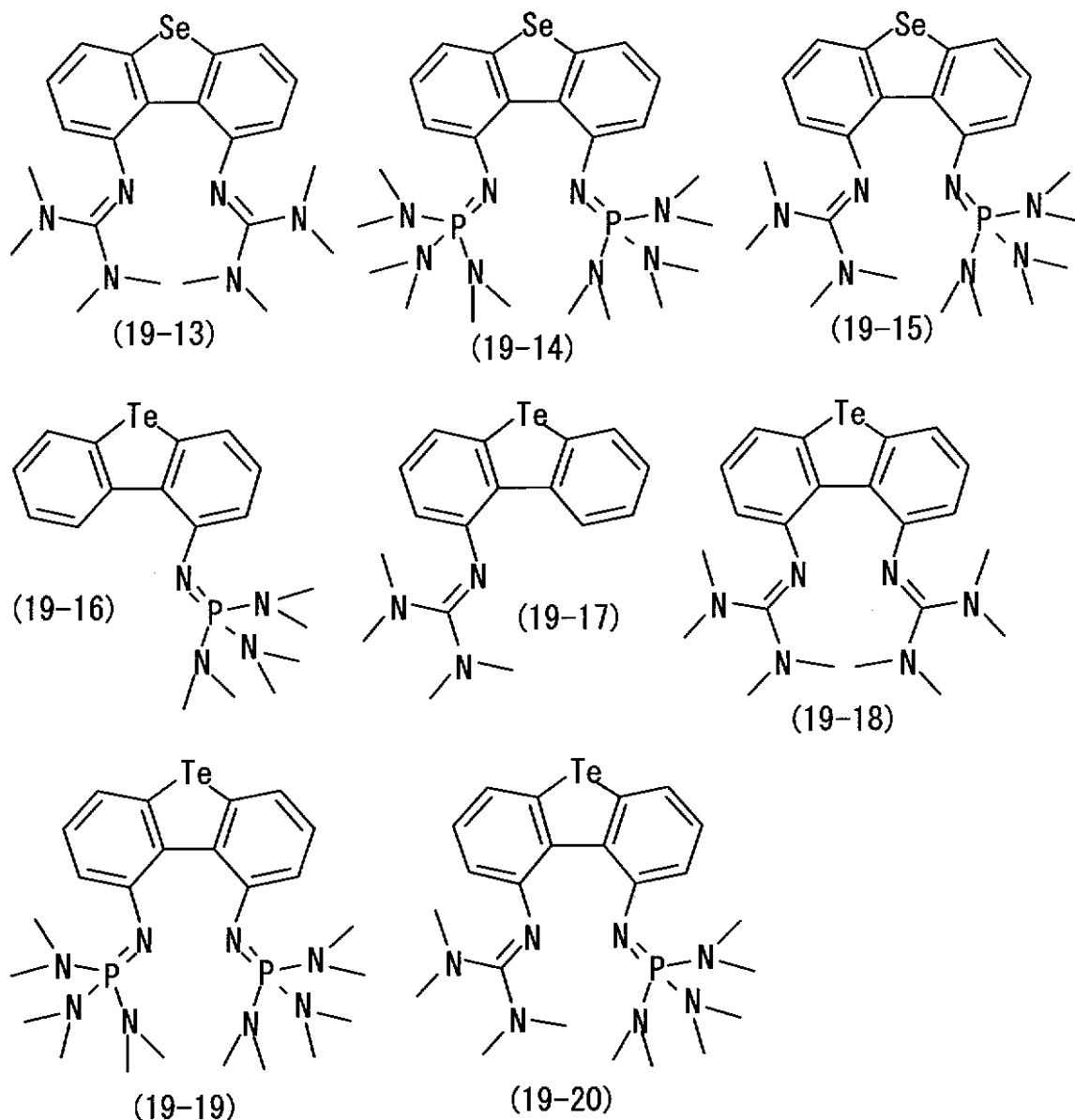
10

20

30

40

【化 2 8】



10

20

30

【0113】

特に、上記した一連の含窒素芳香族化合物の具体例の中でも、式(2)～式(5)のいずれか、または式(6)～式(13)のいずれかに該当するものが好ましい。より高い効果が得られるからである。

【0114】

ここで、上記した2つの含窒素官能基間における炭素原子の数について具体的に説明しておく。一例を挙げると、1つの含窒素官能基が結合された環中の炭素原子から他の含窒素官能基が結合された他の環中の炭素原子まで最小となるように数えた炭素原子の数は、式(16-5)では3、式(16-14)では4、式(16-16)では5、式(16-15)では6である。

40

【0115】

電解液中における含窒素芳香族化合物の含有量は、特に限定されないが、中でも、0.0001重量%～15重量%、好ましくは0.001重量%～10重量%、より好ましくは0.01重量%～5重量%である。より高い効果が得られるからである。

【0116】

[溶媒]

溶媒は、例えば、以下の有機溶剤などの非水溶媒のいずれか1種類または2種類以上を

50

含んでいる。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-ジメトキシエタンまた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-ジオキサンまたは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また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、アジボニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノンまたは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、燐酸トリメチルまたはジメチルスルホキシドである。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。

10

【0117】

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

20

【0118】

特に、溶媒は、不飽和炭素結合環状炭酸エステルを含んでいることが好ましい。充放電時において負極22の表面に安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応が抑制されるからである。不飽和炭素結合環状炭酸エステルは、1または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り、例えば、炭酸ビニレンまたは炭酸ビニルエチレンなどである。なお、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%~10重量%である。電池容量を低下させすぎずに、電解液の分解反応が抑制されるからである。

30

【0119】

また、溶媒は、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うちの少なくとも一方を含んでいることが好ましい。充放電時において負極22の表面に安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応が抑制されるからである。ハロゲン化鎖状炭酸エステルは、1または2以上のハロゲンを構成元素として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は、1または2以上の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。ハロゲン基の種類は、特に限定されないが、中でも、フッ素基、塩素基または臭素基が好ましく、フッ素基がより好ましい。高い効果が得られるからである。ただし、ハロゲン基の数は、1つよりも2つが好ましく、さらに3つ以上でもよい。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。ハロゲン化鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ビス（フルオロメチル）または炭酸ジフルオロメチルメチルなどである。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-オンまたは4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オンなどである。なお、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%、好ましくは0.01重量%~30重量%である。電池容量を低下させすぎずに、電解液の分解反応が抑制されるからである。

40

【0120】

また、溶媒は、スルトン（環状スルホン酸エステル）を含んでいてもよい。電解液の化学的安定性が向上するからである。スルトンは、例えば、プロバンスルトンまたはプロペンスルトンなどである。なお、非水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。電池容量を低下させすぎずに、電解液の分解反応が抑制されるからである。

50

【 0 1 2 1 】

さらに、溶媒は、酸無水物を含んでいてもよい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。酸無水物は、例えば、例えば、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物またはカルボン酸スルホン酸無水物などである。ジカルボン酸無水物は、例えば、無水コハク酸、無水グルタル酸または無水マレイン酸などである。ジスルホン酸無水物は、例えば、無水エタンジスルホン酸または無水プロパンジスルホン酸などである。カルボン酸スルホン酸無水物は、例えば、無水スルホ安息香酸、無水スルホプロピオン酸または無水スルホ酪酸などである。なお、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。電池容量を低下させすぎずに、電解液の分解反応が抑制されるからである。

10

【 0 1 2 2 】

[電解質塩]

電解質塩は、例えば、以下のLi塩のいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、電解質塩は、Li塩以外の他の塩（例えばLi塩以外の軽金属塩）でもよい。

【 0 1 2 3 】

Li塩は、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 LiAlCl_4 、 Li_2SiF_6 、 LiCl 、または LiBr である。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 および LiAsF_6 のうちの少なくとも1種が好ましく、 LiPF_6 がより好ましい。内部抵抗が低下するため、より高い効果が得られるからである。

20

【 0 1 2 4 】

また、Li塩は、例えば、下記の式(21)および式(22)で表される化合物のうちの少なくとも1種でもよい。より高い効果が得られるからである。

【 0 1 2 5 】

$\text{LiPF}_a(\text{C}_m\text{F}_{2m+1})_{6-a} \cdots (21)$
(aは0～5の整数、nは1以上の整数である。)

【 0 1 2 6 】

$\text{LiBF}_b(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_{4-b} \cdots (22)$
(bは0～3の整数、nは1以上の整数である。)

30

【 0 1 2 7 】

式(21)に示したLi塩は、 LiPF_6 のうちのFの一部がパーフルオロアルキル基に置換された化合物である。このLi塩の具体例は、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(n-\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(i-\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(n-\text{C}_4\text{F}_9)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(i-\text{C}_4\text{F}_9)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(n-\text{C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(i-\text{C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(n-\text{C}_4\text{F}_9)_2$ 、または $\text{LiPF}_4(i-\text{C}_4\text{F}_9)_2$ などである。

【 0 1 2 8 】

式(22)に示したLi塩は、 LiBF_4 のうちのフッ素の一部がパーフルオロアルキル基に置換された化合物である。このリチウム塩の具体例は、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、または $\text{LiB}(\text{CF}_3)_4$ などである。

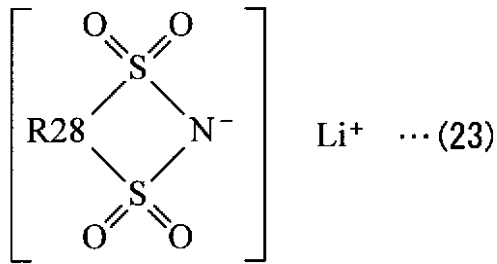
40

【 0 1 2 9 】

また、Li塩は、例えば、下記の式(23)で表される化合物でもよい。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、電解質塩の種類は、下記で説明するものに限られず、他のものでもよい。

【 0 1 3 0 】

【化 2 9】



10

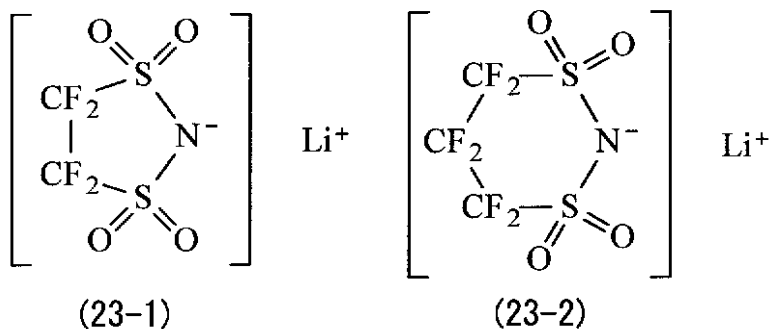
(R 2 8 は炭素数 = 2 ~ 4 の直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキレン基である。)

【 0 1 3 1】

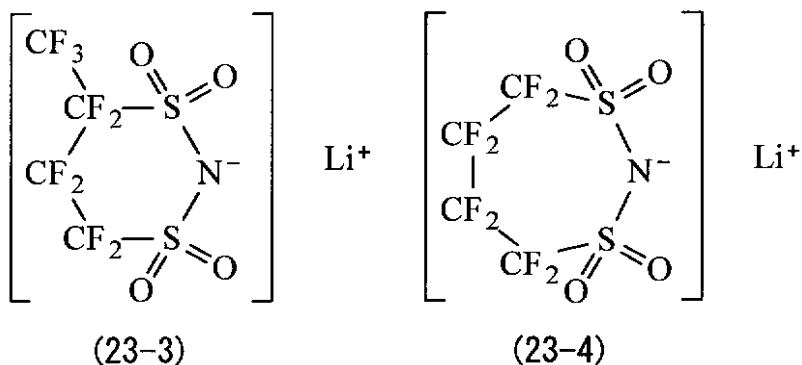
式 (2 3) に示した化合物は、環状のイミド化合物である。この化合物の具体例は、下記の式 (2 3 - 1) ~ 式 (2 3 - 4) で表される化合物などである。

【 0 1 3 2】

【化 3 0】



20



30

【 0 1 3 3】

電解質塩の含有量は、特に限定されないが、中でも、溶媒に対して 0 . 3 m o l / k g 以上 3 . 0 m o l / k g 以下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。

40

【 0 1 3 4】

[二次電池の動作]

この二次電池では、例えば、充電時において、正極 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 に吸蔵されると共に、放電時において、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。この場合には、高い電池容量を得るために、充電終止電圧 (完全充電状態における開回路電圧) を 4 . 2 5 V 以上、好ましくは 4 . 2 5 V ~ 6 . 0 0 V とすることが好ましい。

【 0 1 3 5】

50

〔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。

【0136】

正極21を作製する場合には、正極活物質と、必要に応じて正極結着剤および正極導電剤などとを混合して正極合剤とする。続いて、有機溶剤など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する。続いて、正極集電体21Aの両面に正極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて、正極活物質層21Bを形成する。続いて、必要に応じて加熱しながら、ロールプレス機などを用いて正極活物質層21Bを圧縮成型する。この場合には、圧縮成型を複数回繰り返してもよい。

【0137】

負極22を作製手順は、例えば、上記した正極21の作製手順と同様である。具体的には、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などに分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとする。続いて、負極集電体22Aの両面に負極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて負極活物質層22Bを形成したのち、必要に応じて負極活物質層22Bを圧縮成型する。

【0138】

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。例えば、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、負極活物質層22Bを形成する。

【0139】

電解液を調製する場合には、溶媒と含窒素芳香族化合物とを混合したのち、電解質塩を溶解させる。

【0140】

二次電池を組み立てる場合には、溶接法などを用いて、正極集電体21Aに正極リード25を取り付けると共に、負極集電体22Aに負極リード26を取り付ける。続いて、高分子化合物を含むセパレータ23を準備し、そのセパレータ23を介して正極21と負極22とを積層してから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、溶接法などを用いて、正極リード25の先端部を安全弁機構15に取り付けると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に取り付ける。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。続いて、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。

【0141】

〔二次電池の作用および効果〕

この円筒型の二次電池によれば、電解液が上記した含窒素芳香族化合物を含んでいるので、上記したように、高温環境中で電解液の分解反応が抑制されると共に電池内部の抵抗増加が抑制される。よって、高温特性を向上させることができる。特に、電解液の分解反応が著しく抑制されるため、充電終止電圧を4.25V以上にしても同様の効果を得ることができる。

【0142】

この他、含窒素芳香族化合物の芳香族骨格がナフタレン、ビフェニル、フェナントレン、フルオレンまたはヘテロフルオレンであれば、より高い効果を得ることができる。また、式(1)中のYがジアルキルアミノ基およびアリール基のうちの少なくとも一方などの電子供与性基であり、または含窒素官能基の数が2以上であれば、より高い効果を得ることができる。さらに、芳香環が2以上の環を含み、1つの含窒素官能基が結合された環中の炭素原子から他の含窒素官能基が結合された他の環中の炭素原子まで最小となるように数えた炭素原子の数が2~4であれば、より高い効果を得ることができる。加えて、電解液中における含窒素芳香族化合物の含有量が0.0001重量%~15重量%、好ましくは0.001重量%~10重量%、より好ましくは0.01重量%~5重量%であれば、よ

10

20

30

40

50

り高い効果を得ることができる。また、電解液の溶媒がハロゲン化環状炭酸エステルを 0.01 重量% ~ 30 重量% 含有しており、または、セパレータ 23 が 2 種類以上の高分子化合物により形成された積層型または混合型であれば、より高い効果を得ることができる。

【0143】

< 1 - 2 . ラミネートフィルム型 >

図 3 は、本技術の一実施形態における他の二次電池の分解斜視構成を表しており、図 4 は、図 3 に示した巻回電極体 30 の I V - I V 線に沿った断面を拡大して示している。以下では、既に説明した円筒型の二次電池の構成要素を随時引用する。

【0144】

[二次電池の全体構成]

ここで説明する二次電池は、いわゆるラミネートフィルム型であり、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 では、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ている。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。

【0145】

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、Al 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、Cu、Ni またはステンレスなどの導電性材料により形成されている。これらの材料は、例えば、薄板状または網目状になっている。

【0146】

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、または接着剤などにより貼り合わされている。融着層は、例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレンなどのフィルムである。金属層は、例えば、Al 箔などである。表面保護層は、例えば、ナイロンまたはポリエチレンテレフタレートなどのフィルムである。

【0147】

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、または金属フィルムでもよい。

【0148】

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、変性ポリエチレンまたは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂である。

【0149】

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

【0150】

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

10

20

30

40

50

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。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からである。

【0151】

高分子化合物は、例えば、以下の高分子材料などのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。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、ポリシロキサンまた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-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレンまた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プ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、またはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体が好ましく、ポリフッ化ビニリデンがより好ましい。電気化学的に安定だからである。

10

【0152】

電解液の組成は、円筒型の場合と同様であり、含窒素芳香族化合物を含んでいる。ただし、ゲル状の電解質である電解質層 3 6 において、電解液の溶媒とは、液状の溶媒だけでなく、電解質塩を解離させることが可能なイオン伝導性を有する材料まで含む広い概念である。よって、イオン伝導性を有する高分子化合物を用いる場合には、その高分子化合物も溶媒に含まれる。

20

【0153】

なお、ゲル状の電解質層 3 6 に代えて、電解液をそのまま用いてもよい。この場合には、電解液がセパレータ 3 5 に含浸される。

【0154】

[二次電池の動作]

この二次電池では、例えば、充電時において、正極 3 3 から放出されたりチウムイオンが電解質層 3 6 を介して負極 3 4 に吸蔵されると共に、放電時において、負極 3 4 から放出されたりチウムイオンが電解質層 3 6 を介して正極 5 3 に吸蔵される。この場合には、円筒型の場合と同様に、高い電池容量を得るために充電時の電圧を 4.25 V 以上、好ましくは $4.25 \text{ V} \sim 6.00 \text{ V}$ とすることが好ましい。

30

【0155】

[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。

【0156】

第 1 手順では、正極 2 1 および負極 2 2 と同様の作製手順により、正極 3 3 および負極 3 4 を作製する。この場合には、正極集電体 3 3 A の両面に正極活物質層 3 3 B を形成して正極 3 3 を作製すると共に、負極集電体 3 4 A の両面に負極活物質層 3 4 B を形成して負極 3 4 を作製する。続いて、含窒素芳香族化合物を含有する電解液と、高分子化合物と、有機溶剤などの溶媒とを含む前駆溶液を調製したのち、その前駆溶液を正極 3 3 および負極 3 4 に塗布してゲル状の電解質層 3 6 を形成する。続いて、溶接法などを用いて、正極集電体 3 3 A に正極リード 3 1 を取り付けると共に、負極集電体 3 4 A に負極リード 3 2 を取り付ける。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 3 5 を介して積層してから巻回させて巻回電極体 3 0 を作製したのち、その最外周部に保護テープ 3 7 を貼り付ける。続いて、2 枚のフィルム状の外装部材 4 0 の間に巻回電極体 3 0 を挟み込んだのち、熱融着法などを用いて外装部材 4 0 の外周縁部同士を接着させて巻回電極体 3 0 を封入する。この場合には、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 と外装部材 4 0 との間に密着フィルム 4 1 を挿入する。

40

【0157】

第 2 手順では、正極 3 3 に正極リード 3 1 を取り付けると共に、負極 3 4 に負極リード 5 2 を取り付ける。続いて、セパレータ 3 5 を介して正極 3 3 および負極 3 4 を積層して

50

から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 を貼り付ける。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、熱融着法などを用いて一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を接着させて、袋状の外装部材 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、熱融着法などを用いて外装部材 40 を密封する。続いて、モノマーを熱重合させる。これにより、高分子化合物が形成されるため、ゲル状の電解質層 36 が形成される。

【0158】

第 3 手順では、高分子化合物が両面に塗布されたセパレータ 35 を用いることを除き、上記した第 2 手順と同様に、巻回体を作製して袋状の外装部材 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、共重合体また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、またはフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびクロ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 種または 2 種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、熱融着法などで外装部材 40 の開口部を密封する。続いて、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。

【0159】

この第 3 手順では、第 1 手順よりも二次電池の膨れが抑制される。また、第 3 手順では、第 2 手順よりも高分子化合物の原料であるモノマーまたは溶媒などが電解質層 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。

【0160】

[二次電池の作用および効果]

このラミネートフィルム型の二次電池によれば、電解液が上記した円筒型の二次電池と同様の組成を有しているので、同様の理由により、高温特性を向上させることができる。特に、ラミネートフィルム型では、電解液の分解反応に起因して発生するガスの影響を受けて電池膨れが生じやすいため、その電池膨れを抑制できる。これ以外の作用および効果は、円筒型と同様である。

【0161】

< 2 . 二次電池の用途 >

次に、上記した二次電池の適用例について説明する。

【0162】

この二次電池の用途は、それを駆動用の電源または電力蓄積用の電力貯蔵源などとして用いることが可能な機械、機器、器具、装置またはシステム（複数の機器などの集合体）などであれば、特に限定されない。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、または主電源から切り換えて使用される電源）でもよい。後者の場合、主電源は二次電池に限られない。

【0163】

二次電池の用途としては、例えば、以下の用途などが挙げられる。ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノートパソコン、コードレス電話機、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオ、携帯用テレビまたは携帯用情報端末（PDA : personal digital assistant）などの電子機器である。なお、電子機器には、電気シェーバなどの生活用電気器具、バックアップ電源またはメモリーカードなどの記憶用装置、ペースメーカーまたは補

聴器などの医療用電子機器も含まれる。電動ドリルまたは電動のこぎりなどの電動工具である。電気自動車などの電動車両（ハイブリッド自動車を含む）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。

【0164】

中でも、二次電池は、電子機器、電動工具、電動車両また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。二次電池について優れた特性が要求されるため、本技術の二次電池を用いることで有効に特性向上を図ることができるからである。なお、電子機器は、二次電池を作動用の電源として各種機能（音楽再生など）を実行するものである。電動工具は、二次電池を駆動用の電源として可動部（例えばドリルなど）を可動させるものである。電動車両は、二次電池を駆動用電源として走行するものであり、上記したように、二次電池以外の駆動源も併せて備えた自動車（ハイブリッド自動車など）でもよい。電力貯蔵システムは、二次電池を電力貯蔵源として用いるシステムである。例えば、家庭用の電力貯蔵システムでは、電力貯蔵源である二次電池に電力が蓄積されており、その二次電池に貯蔵された電力が必要に応じて消費されることにより、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】

【0165】

本技術の具体的な実施例について、詳細に説明する。

【0166】

（実験例 1 - 1 ~ 1 - 46）

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。

【0167】

正極 21 を作製する場合には、正極活物質（ LiCoO_2 ）94 質量部と、正極結着剤（ポリフッ化ビニリデン：PVDF）3 質量部と、正極導電剤（アモルファス性炭素粉であるケッチェンブラック）3 質量部とを混合して、正極合剤とした。続いて、有機溶剤（N - メチル - 2 - ピロリドン：NMP）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（帯状のアルミニウム箔：厚さ = $20\text{ }\mu\text{m}$ ）の両面に正極合剤スラリーを均一に塗布してから乾燥させて、正極活物質層 21B を形成した。最後に、ロールプレス機で正極活物質層 21B を圧縮成型した。

【0168】

負極 22 を作製する場合には、負極活物質（黒鉛）90 質量部と、負極結着剤（PVDF）10 質量部とを混合して、負極合剤とした。続いて、有機溶剤（NMP）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（帯状の電解銅箔：厚さ = $15\text{ }\mu\text{m}$ ）の両面に負極合剤スラリーを均一に塗布してから乾燥させて、負極活物質層 22B を形成した。最後に、ロールプレス機で負極活物質層 22B を圧縮成型した。この負極 22 を作製する場合には、充電途中で負極 22 にリチウム金属が析出しないように負極活物質の充填量を調整した。

【0169】

電解液を調製する場合には、混合溶媒に必要な応じて含窒素芳香族化合物を混合したのち、電解質塩（ LiPF_6 ）を溶解させた。含窒素芳香族化合物の種類は、表 1 および表 2 に示した通りである。なお、表 1 および表 2 に示した「炭素数」は、2 つの含窒素官能基間の炭素数（最小値）である。混合溶媒の組成は、炭酸エチレン（EC）：炭酸プロピレン（PC）：炭酸ジメチル（DMC）：炭酸エチルメチル（EMC）：4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン（FEC）= 20 : 5 : 60 : 5 : 10 とした。電解液中における含窒素芳香族化合物の含有量は 1 重量 %、電解液中における電解質塩の濃度は 1.2 mol/kg とした。

【0170】

二次電池を組み立てる場合には、正極集電体 21A に A1 製の正極リード 25 を溶接す

ると共に、負極集電体 22A に Ni 製の負極リード 26 を溶接した。続いて、セパレータ 23 を介して正極 21 と負極 22 とを積層および巻回したのち、粘着テープで巻き終わり部分を固定して、ジェリーロール型の巻回電極体 20 (外径 = 17.5 mm) を作製した。このセパレータ 23 としては、ポリエチレン (PE) の単層多孔質膜 (厚さ = 16 μ m) を用いた。続いて、巻回電極体 20 の巻回中心にセンターピン 24 を挿入した。続いて、一对の絶縁板 12, 13 で挟みながら、Ni 鍍金された Fe 製の電池缶 11 の内部に巻回電極体 20 を収納した。この場合には、正極リード 25 の先端部を安全弁機構 15 に溶接すると共に、負極リード 26 の先端部を電池缶 11 に溶接した。続いて、減圧方式で電池缶 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

10

【0171】

二次電池の高温特性として、高温環境中におけるサイクル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。この場合には、高温環境中 (50) で二次電池を 1 サイクル充放電させて放電容量を測定したのち、同環境中で二次電池を 200 サイクル充放電させて放電容量を測定した。この結果から、容量維持率 (%) = (200 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量) $\times$ 100 を算出した。充電時には、1 mA / cm² の電流密度で電圧が 4.2 V に達するまで定電流充電したのち、さらに 4.2 V の電圧で 5 時間定電圧充電した。放電時には、1 mA / cm² の電流密度で電圧が 3.0 V に達するまで定電流放電した。

20

【0172】

【表 1】

表 1	負極 活物質	含窒素芳香族化合物			容量 維持率 (%)
		種類	炭素数	含有量 (重量%)	
実験例 1-1	黒鉛	式(14-1)	—	1	84
実験例 1-2		式(14-3)	—		85
実験例 1-3		式(14-11)	—		84
実験例 1-4		式(14-14)	—		85
実験例 1-5		式(14-15)	—		86
実験例 1-6		式(14-19)	—		86
実験例 1-7		式(14-23)	—		86
実験例 1-8		式(15-3), M3=N	—		85
実験例 1-9		式(15-3), M3=O	—		85
実験例 1-10		式(15-3), M3=S	—		85
実験例 1-11		式(15-7), M3=N	—		86
実験例 1-12		式(15-7), M3=O	—		86
実験例 1-13		式(15-7), M3=S	—		86
実験例 1-14		式(16-3)	—		88
実験例 1-15		式(16-4)	—		88
実験例 1-16		式(16-5)	3		91
実験例 1-17		式(16-6)	3		91
実験例 1-18		式(16-7)	3		90
実験例 1-19		式(16-8)	3		91
実験例 1-20		式(16-9)	3		92
実験例 1-21		式(16-10)	3		91
実験例 1-22		式(16-11)	3		91
実験例 1-23		式(16-14)	4		91

10

20

30

【 0 1 7 3 】

【表 2】

表 2	負極 活物質	含窒素芳香族化合物			容量 維持率 (%)
		種類	炭素数	含有量 (重量%)	
実験例 1-24	黒鉛	式(16-15)	6	1	88
実験例 1-25		式(16-16)	5		88
実験例 1-26		式(16-20)	3		91
実験例 1-27		式(16-29)	3		92
実験例 1-28		式(16-37)	3		91
実験例 1-29		式(16-38)	3		89
実験例 1-30		式(16-39)	3		89
実験例 1-31		式(16-40)	3		91
実験例 1-32		式(16-41)	3		91
実験例 1-33		式(16-42)	3		89
実験例 1-34		式(17-3)	4		90
実験例 1-35		式(17-4)	4		90
実験例 1-36		式(17-5)	4		90
実験例 1-37		式(17-6)	4		90
実験例 1-38		式(17-7)	4		90
実験例 1-39		式(17-9)	4		91
実験例 1-40		式(18-4)	4		90
実験例 1-41		式(18-7)	3		91
実験例 1-42		式(19-4)	4		90
実験例 1-43		式(19-7)	4		90
実験例 1-44		式(19-11)	—		89
実験例 1-45		式(19-18)	4		89
実験例 1-46		—	—		81

10

20

30

40

【0174】

電解液が含窒素芳香族化合物を含んでいる場合には、その含窒素芳香族化合物を含んでいない場合と比較して、容量維持率が著しく高くなった。特に、含窒素芳香族化合物が複数の含窒素官能基を含む場合には、炭素数が2～4であると、より高い効果が得られた。

【0175】

(実験例 2 - 1 ～ 2 - 8)

含窒素芳香族化合物の含有量を変更したことを除き、実験例 1 - 17 と同様の手順により二次電池を作製して高温特性を調べたところ、表 3 に示した結果が得られた。

【0176】

【表 3】

表 3	負極 活物質	含窒素芳香族化合物		容量 維持率 (%)
		種類	含有量 (重量%)	
実験例 2-1	黒鉛	式(16-6)	0.0001	84
実験例 2-2			0.001	88
実験例 2-3			0.01	90
実験例 2-4			0.5	91
実験例 2-5			2	91
実験例 2-6			5	90
実験例 2-7			10	88
実験例 2-8			15	85

10

【0177】

含窒素芳香族化合物の含有量を変更しても、表 1 および表 2 と同様の結果が得られた。特に、含有量が 0.0001 重量%～15 重量%、好ましくは 0.001 重量%～10 重量%、より好ましくは 0.01 重量%～5 重量%であると、より高い容量維持率が得られた。

20

【0178】

(実験例 3-1～3-14)

電解液の混合溶媒の組成を変更したことを除き、実験例 1-17, 1-46 と同様の手順により二次電池を作製して高温特性を調べたところ、表 4 に示した結果が得られた。ハロゲン化環状炭酸エステルとしては、FEC と共に、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン (DFEC) を用いた

【0179】

【表 4】

30

表 4	負極 活物質	含窒素 芳香族化合物		溶媒 (重量%)						容量 維持率 (%)
		種類	含有量 (重量%)	EC	PC	DMC	EMC	FEC	DFEC	
実験例 3-1	黒鉛	式(16-6)	1	30	5	60	5	0	0	89
実験例 3-2				29	5	60	5	1	0	90
実験例 3-3				25	5	60	5	5	0	91
実験例 3-4				10	5	60	5	20	0	91
実験例 3-5				0	5	60	5	30	0	90
実験例 3-6				0	0	60	5	35	0	89
実験例 3-7				20	5	60	5	0	10	91
実験例 3-8	黒鉛	—	—	30	5	60	5	0	0	78
実験例 3-9				29	5	60	5	1	0	79
実験例 3-10				25	5	60	5	5	0	80
実験例 3-11				10	5	60	5	20	0	81
実験例 3-12				0	5	60	5	30	0	80
実験例 3-13				0	0	60	5	35	0	78
実験例 3-14				20	5	60	5	0	10	81

40

【0180】

電解液の組成を変更しても、表 1 および表 2 と同様の結果が得られた。特に、ハロゲン化環状炭酸エステル (FEC または DFEC) を用いると、容量維持率がより高くなった

50

。

【 0 1 8 1 】

(実験例 4 - 1 ~ 4 - 8)

セパレータ 2 3 の構成を変更したことを除き、実験例 1 - 1 7 , 1 - 4 6 と同様の手順により二次電池を作製して高温特性を調べたところ、表 5 に示した結果が得られた。セパレータ 2 3 の形成材料としては、PE と共に、PVDF およびポリプロピレン (PP) を用いた。積層型では各材質のフィルムを貼り合わせて多層とし、混合型では各階層において各成分がリッチとなるように組成分布を制御した。

【 0 1 8 2 】

【 表 5 】

10

表 5	負極 活物質	含窒素芳香族化合物		セパレータ				容量 維持率 (%)
		種類	含有量 (重量%)	正極側	中央	負極側	型	
実験例 4-1	黒鉛	式(16-6)	1	PP	PE	PP	積層	93
実験例 4-2				PVDF	PE	PVDF	積層	93
実験例 4-3				PP	PE	PP	混合	92
実験例 4-4				PVDF	PE	PVDF	混合	92
実験例 4-5	黒鉛	—	—	PP	PE	PP	積層	83
実験例 4-6				PVDF	PE	PVDF	積層	83
実験例 4-7				PP	PE	PP	混合	82
実験例 4-8				PVDF	PE	PVDF	混合	82

20

【 0 1 8 3 】

セパレータ 2 3 の構成を変更しても、表 1 および表 2 と同様の結果が得られた。特に、セパレータ 2 3 の構成を積層型および混合型にすると、容量維持率がより高くなった。

【 0 1 8 4 】

30

(実験例 5 - 1 ~ 5 - 1 4)

充電終止電圧を変更したことを除き、実験例 1 - 1 7 , 1 - 4 6 と同様の手順により二次電池を作製して高温特性を調べたところ、表 6 に示した結果が得られた。

【 0 1 8 5 】

【表 6】

表 6	負極 活物質	含窒素芳香族化合物		充電 終止電圧 (V)	容量 維持率 (%)
		種類	含有量 (重量%)		
実験例 5-1	黒鉛	式(16-6)	1	4.25	90
実験例 5-2				4.30	89
実験例 5-3				4.35	86
実験例 5-4				4.40	81
実験例 5-5				4.45	74
実験例 5-6				4.50	63
実験例 5-7				4.55	51
実験例 5-8	黒鉛	—	—	4.25	80
実験例 5-9				4.30	77
実験例 5-10				4.35	73
実験例 5-11				4.40	66
実験例 5-12				4.45	57
実験例 5-13				4.50	45
実験例 5-14				4.55	28

10

20

【0186】

充電終止電圧を変更しても、表 1 および表 2 と同様の結果が得られた。特に、電解液が含窒素芳香族化合物を含んでいると、充電終止電圧を高くしても高い容量維持率が得られた。

30

【0187】

(実験例 6 - 1 ~ 6 - 6)

負極活物質の種類および負極活物質層 22B の形成方法を変更したことを除き、実験例 1 - 17, 1 - 46 と同様の手順により二次電池を作製して高温特性を調べたところ、表 7 に示した結果が得られた。

【0188】

負極活物質として Si を用いる場合には、電子ビーム蒸着法を用いて負極集電体 22A (電解銅箔：厚さ = 15 μm) の両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、堆積工程を 10 回を繰り返して、負極活物質層 22B の片面側厚さを 6 μm とした。

40

【0189】

また、塗布法を用いて負極活物質層 22B を形成した。この場合には、負極活物質 (メジアン径 = 1 μm の Si) 90 質量部と、負極結着剤 (P V D F) 10 質量部とを混合して負極合剤としたことを除き、黒鉛を用いた場合と同様の手順を経た。

【0190】

負極活物質として SnCoC 含有材料 (SnCoC) を用いる場合には、塗布法を用いて負極活物質層 22B を形成した。この場合には、Co 粉末と Sn 粉末とを合金化して CoSn 合金粉末としたのち、C 粉末を加えて乾式混合した。続いて、伊藤製作所製の遊星ボールミルの反応容器中に混合物 10 g を直径 9 mm の鋼玉約 400 g 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す

50

た。続いて、反応容器を室温まで冷却して反応物（ SnCoC ）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。

【0191】

得られた SnCoC の組成を分析したところ、 Sn の含有量は49.5質量%、 Co の含有量は29.7質量%、 C の含有量は19.8質量%、 Sn および Co の割合（ $\text{Co}/(\text{Sn} + \text{Co})$ ）は37.5質量%であった。この際、 Sn および Co 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、 C 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、 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に半値幅を有する回折ピークが観察された。さらに、XPSにより SnCoC を分析したところ、図5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 中における $\text{C}1s$ のピークP3とが得られた。この結果から、 SnCoC 中の C は他の元素と結合していることが確認された。

【0192】

SnCoC を得たのち、負極活物質（ SnCoC ）80質量部と、負極結着剤（PVDF）8質量部と、負極導電剤（黒鉛およびアセチレンブラック）12質量部（黒鉛＝11質量部およびアセチレンブラック＝1質量部）とを混合して、負極合剤とした。続いて、NMP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、コーティング装置で負極集電体22A（電解銅箔：厚さ＝15 μm ）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を形成したのち、ロールプレス機で負極活物質層22Bを圧縮成型した。

【0193】

【表7】

表7	負極活物質 (形成方法)	含窒素芳香族化合物		容量 維持率 (%)
		種類	含有量 (重量%)	
実験例 6-1	Si (電子ビーム蒸着法)	式(16-6)	1	88
実験例 6-2	Si (塗布法)			84
実験例 6-3	SnCoC (塗布法)			90
実験例 6-4	Si (電子ビーム蒸着法)	—	—	77
実験例 6-5	Si (塗布法)			73
実験例 6-6	SnCoC (塗布法)			79

【0194】

負極活物質として金属系材料（ Si および SnCoC ）を用いても、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。特に、金属系材料を用いると、炭素材料（黒鉛）を用いた場合と比較して、容量維持率の増加率が大きくなった。

【0195】

表１～表７の結果から、電解液が上記した含窒素芳香族化合物を含んでいると、高温環境中でも優れたサイクル特性が得られるため、高温特性が向上する。

【０１９６】

以上、実施形態および実施例を挙げて本技術を説明したが、本技術は、実施形態および実施例で説明した態様に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、本技術の正極活物質は、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、それらの容量の和により表されるリチウムイオン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、負極材料の充電可能な容量が正極の放電容量よりも小さくなるように設定される。

【０１９７】

また、実施形態および実施例では、電池構造が円筒型またはラミネートフィルム型である場合、あるいは電池素子が巻回構造を有する場合を例に挙げて説明したが、これに限られない。本技術のリチウムイオン二次電池は、コイン型、角型また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。

【符号の説明】

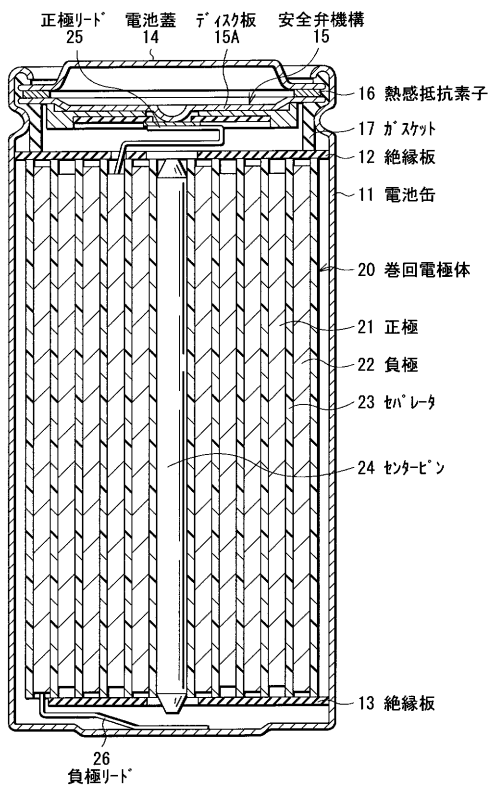
【０１９８】

１１…電池缶、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、３６…電解質層、４０…外装部材。

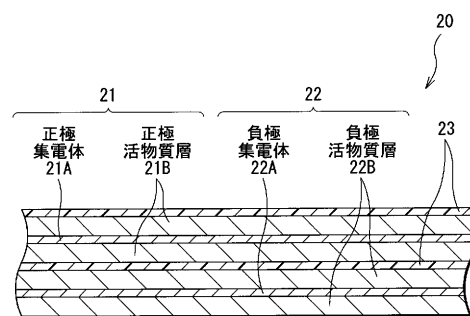
10

20

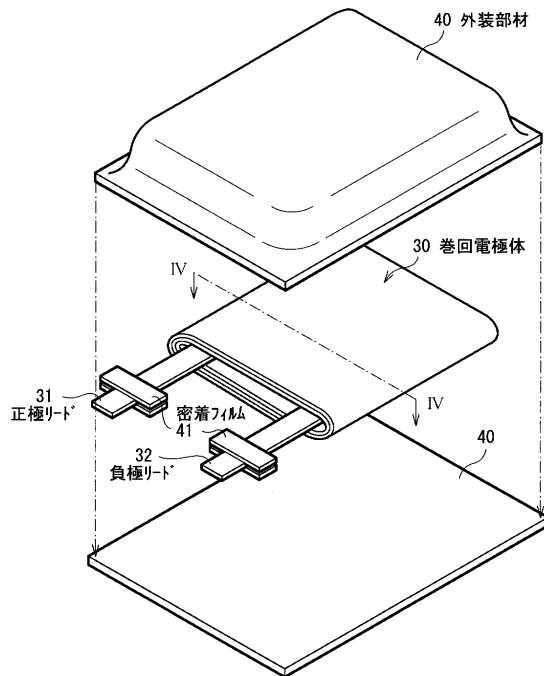
【図１】



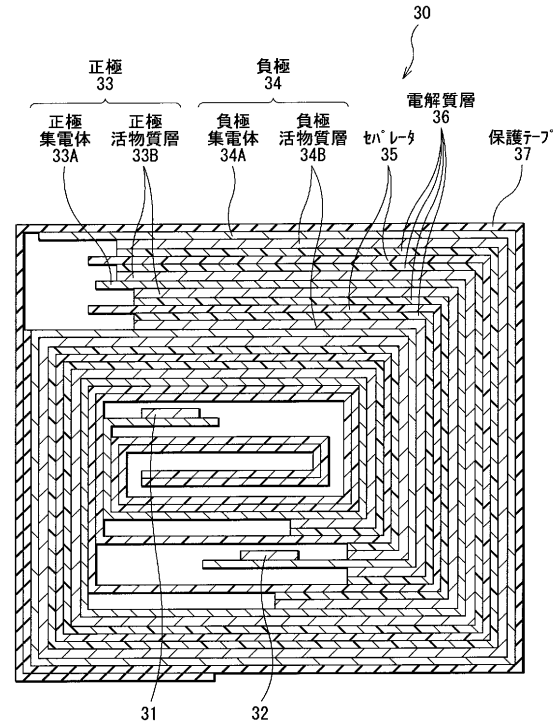
【図２】



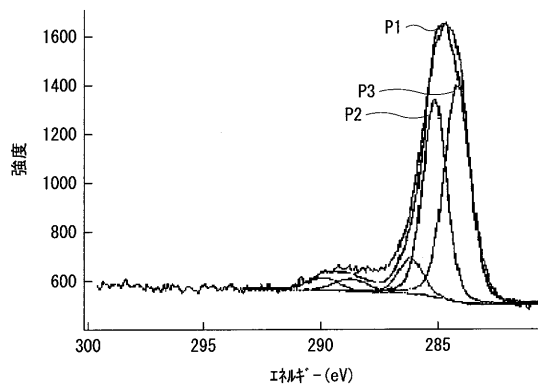
【図 3】



【図 4】



【図 5】



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) 5H021 CC04 EE02 EE04 EE06 EE07 EE10

5H029 AJ02 AJ05 AJ07 AK01 AK02 AK03 AK05 AK16 AL06 AL07

AL11 AL12 AM02 AM03 AM04 BJ14 DJ04 EJ12 HJ01 HJ02

HJ18