

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-15885

(P2010-15885A)

(43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4	5 H O 5 0
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 55 O L (全 91 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-175936 (P2008-175936)
 (22) 出願日 平成20年7月4日 (2008.7.4)

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

最終頁に続く

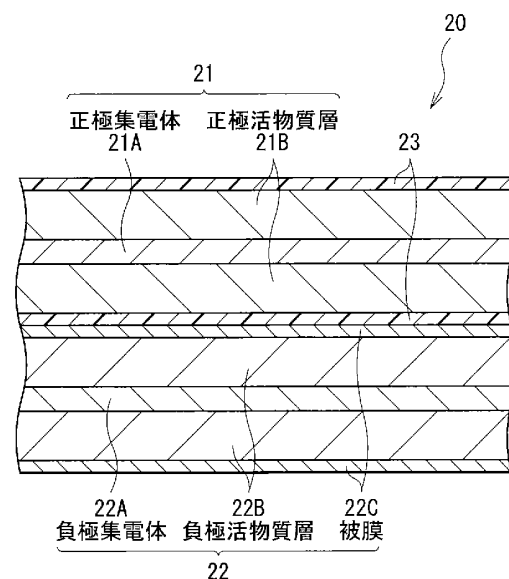
(54) 【発明の名称】 負極、正極および二次電池、ならびにそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】電池特性を向上させることが可能な二次電池を提供する。

【解決手段】正極21および負極22と共に電解質を備え、正極21と負極22との間に設けられたセパレータ23に液状の電解質が含浸されている。負極22は、負極集電体22Aに設けられた負極活物質層22B上に被膜22Cを有している。この被膜22Cは、ピフェニルスルホン酸リチウムを含有している。負極22においてリチウムイオンが吸蔵および放出されやすくなると共に、電解液の分解が抑制される。

【選択図】図2

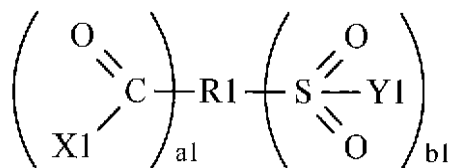


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極および負極と共に電解質を備え、
前記正極および前記負極のうちの少なくとも一方は、化 1 で表される化合物を含有する二次電池。

【化 1】



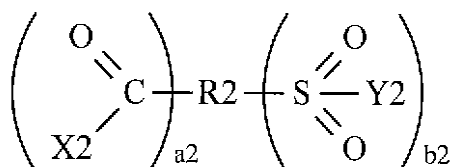
10

(R 1 はベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で 2 以上 5 以下の範囲で含む (a 1 + b 1) 価の基であり、 X 1 および Y 1 はハロゲン基、水酸基あるいは - O M 1 で表される基であり、 a 1 および b 1 は 0 以上の整数である。ただし、 M 1 はアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルキルシリル基であり、 a 1 および b 1 は (a 1 + b 1) - 1 を満たす。)

【請求項 2】

前記化 1 に示した化合物は、化 2 で表される化合物である請求項 1 記載の二次電池。

【化 2】



20

(R 2 はベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で 2 以上 5 以下の範囲で含むと共に隣り合う環が単結合した (a 2 + b 2) 価の基であり、 X 2 および Y 2 はハロゲン基、水酸基あるいは - O M 2 で表される基であり、 a 2 および b 2 は 0 以上の整数である。ただし、 M 2 はアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルキルシリル基であり、 a 2 および b 2 は (a 2 + b 2) - 1 を満たす。)

30

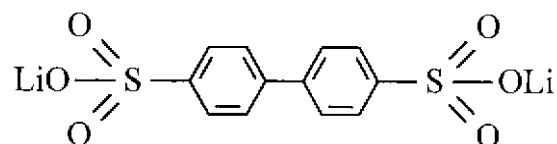
【請求項 3】

前記隣り合う環は、 1 位の炭素原子同士、あるいは 1 位および 4 位の炭素原子同士で結合している請求項 2 記載の二次電池。

【請求項 4】

前記化 2 に示した化合物は、化 3 で表される化合物である請求項 2 記載の二次電池。

【化 3】



40

【請求項 5】

前記負極は、負極集電体に設けられた負極活物質層上に被膜を有し、前記被膜は、前記化 1 に示した化合物を含有する請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 6】

前記被膜は、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のうちの少なくとも 1 種 (化 1 に示した化合物に該当するものを除く) を含有する請求項 5 記載の二次電池。

【請求項 7】

前記負極活物質層は、ケイ素 (Si) の単体、合金および化合物、ならびにスズ (Sn

50

）の単体、合金および化合物のうちの少なくとも１種を含有する負極活物質を含む請求項 5 記載の二次電池。

【請求項 8】

前記負極活物質層は、複数の負極活物質粒子と、その負極活物質粒子の表面を被覆する酸化物含有膜とを含む請求項 5 記載の二次電池。

【請求項 9】

前記酸化物含有膜は、ケイ素、ゲルマニウム（Ge）およびスズのうちの少なくとも１種の酸化物を含有する請求項 8 記載の二次電池。

【請求項 10】

前記負極活物質層は、複数の負極活物質粒子と、電極反応物質と合金化しない金属材料とを含む請求項 5 記載の二次電池。

10

【請求項 11】

前記負極活物質層は、前記負極活物質粒子間の隙間に前記金属材料を有する請求項 10 記載の二次電池。

【請求項 12】

前記負極活物質粒子は、その粒子内に多層構造を有し、前記負極活物質層は、前記負極活物質粒子内の隙間に前記金属材料を有する請求項 10 記載の二次電池。

【請求項 13】

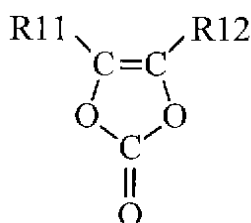
前記金属材料は、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、亜鉛（Zn）および銅（Cu）のうちの少なくとも１種である請求項 10 記載の二次電池。

20

【請求項 14】

前記電解質は、化 4～化 6 で表される不飽和結合を有する環状炭酸エステルの中の少なくとも１種を含有する溶媒を含む請求項 1 記載の二次電池。

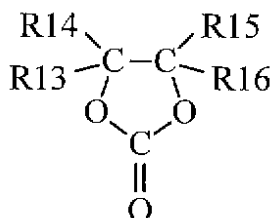
【化 4】



30

（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。）

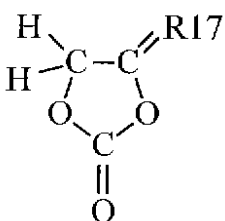
【化 5】



40

（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。）

【化 6】



50

(R 1 7 はアルキレン基である。)

【請求項 1 5】

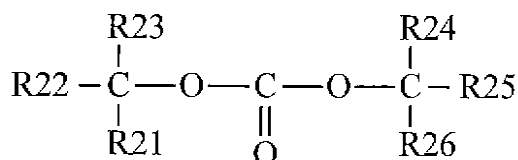
前記化 4 に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルは、炭酸ビニレンであり、前記化 5 に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルは、炭酸ビニルエチレンであり、前記化 6 に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルは、炭酸メチレンエチレンである請求項 1 4 記載の二次電池。

【請求項 1 6】

前記電解質は、化 7 で表されるハロゲンを含む鎖状炭酸エステルおよび化 8 で表されるハロゲンを含む環状炭酸エステルのうちの少なくとも 1 種を含む溶媒を含む請求項 1 記載の二次電池。

10

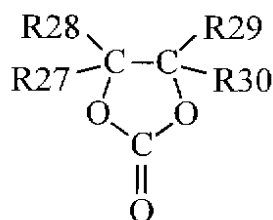
【化 7】



(R 2 1 ~ R 2 6 は水素基、ハロゲン基、アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それらのうちの少なくとも 1 つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。)

【化 8】

20



(R 2 7 ~ R 3 0 は水素基、ハロゲン基、アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それらのうちの少なくとも 1 つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。)

30

【請求項 1 7】

前記化 7 に示したハロゲンを含む鎖状炭酸エステルは、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ジフルオロメチルメチルおよび炭酸ビス(フルオロメチル)のうちの少なくとも 1 種であり、前記化 8 に示したハロゲンを含む環状炭酸エステルは、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 1 種である請求項 1 6 記載の二次電池。

【請求項 1 8】

前記電解質は、スルトンを含む溶媒を含む請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 1 9】

前記電解質は、酸無水物を含む溶媒を含む請求項 1 記載の二次電池。

40

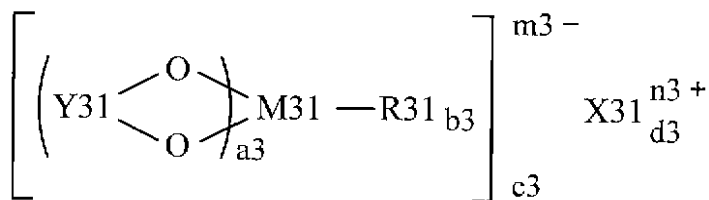
【請求項 2 0】

前記電解質は、六フッ化リン酸リチウム (L i P F ₆)、四フッ化ホウ酸リチウム (L i B F ₄)、過塩素酸リチウム (L i C l O ₄) および六フッ化ヒ酸リチウム (L i A s F ₆) のうちの少なくとも 1 種を含む電解質塩を含む請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 2 1】

前記電解質は、化 9 ~ 化 1 1 で表される化合物のうちの少なくとも 1 種を含む電解質塩を含む請求項 1 記載の二次電池。

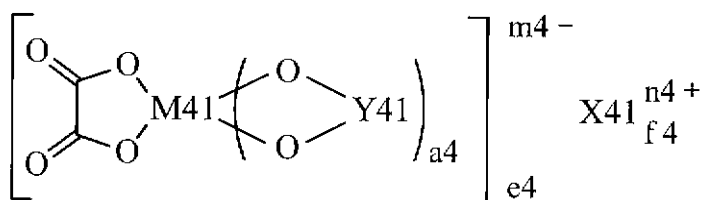
【化 9】



(X 3 1 は長周期型周期表における 1 族元素あるいは 2 族元素、またはアルミニウム (A 1) である。 M 3 1 は遷移金属元素、または長周期型周期表における 1 3 族元素、 1 4 族元素あるいは 1 5 族元素である。 R 3 1 はハロゲン基である。 Y 3 1 は - (O =) C - R 3 2 - C (= O) - 、 - (O =) C - C (R 3 3) 2 - あるいは - (O =) C - C (= O) - である。ただし、 R 3 2 はアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基あるいはハロゲン化アリーレン基である。 R 3 3 はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基あるいはハロゲン化アリール基である。なお、 a 3 は 1 ~ 4 の整数であり、 b 3 は 0、2 あるいは 4 であり、 c 3、d 3、m 3 および n 3 は 1 ~ 3 の整数である。)

10

【化 1 0】

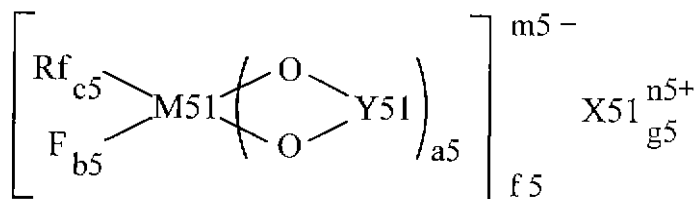


20

(X 4 1 は長周期型周期表における 1 族元素あるいは 2 族元素である。 M 4 1 は遷移金属元素、または長周期型周期表における 1 3 族元素、 1 4 族元素あるいは 1 5 族元素である。 Y 4 1 は - (O =) C - (C (R 4 1) 2) b 4 - C (= O) - 、 - (R 4 3) 2 C - (C (R 4 2) 2) c 4 - C (= O) - 、 - (R 4 3) 2 C - (C (R 4 2) 2) c 4 - C (R 4 3) 2 - 、 - (R 4 3) 2 C - (C (R 4 2) 2) c 4 - S (= O) 2 - 、 - (O =) 2 S - (C (R 4 2) 2) d 4 - S (= O) 2 - あるいは - (O =) C - (C (R 4 2) 2) d 4 - S (= O) 2 - である。ただし、 R 4 1 および R 4 3 は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それぞれのうちの少なくとも 1 つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。 R 4 2 は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。なお、 a 4、e 4 および n 4 は 1 あるいは 2 であり、 b 4 および d 4 は 1 ~ 4 の整数であり、 c 4 は 0 ~ 4 の整数であり、 f 4 および m 4 は 1 ~ 3 の整数である。)

30

【化 1 1】



40

(X 5 1 は長周期型周期表における 1 族元素あるいは 2 族元素である。 M 5 1 は遷移金属元素、または長周期型周期表における 1 3 族元素、 1 4 族元素あるいは 1 5 族元素である。 R f はフッ素化アルキル基あるいはフッ素化アリール基であり、いずれの炭素数も 1 ~ 10 である。 Y 5 1 は - (O =) C - (C (R 5 1) 2) d 5 - C (= O) - 、 - (R 5 2) 2 C - (C (R 5 1) 2) d 5 - C (= O) - 、 - (R 5 2) 2 C - (C (R 5 1) 2) d 5 - C (R 5 2) 2 - 、 - (R 5 2) 2 C - (C (R 5 1) 2) d 5 - S (= O) 2 - 、 -

50

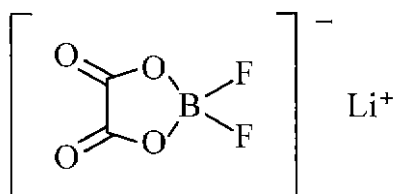
(O=)₂S-(C(R⁵1)₂)_{e5}-S(=O)₂-あるいは-(O=)C-(C(R⁵1)₂)_{e5}-S(=O)₂-である。ただし、R⁵1は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。R⁵2は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基であり、そのうちの少なくとも1つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。なお、a⁵、f⁵およびn⁵は1あるいは2であり、b⁵、c⁵およびe⁵は1～4の整数であり、d⁵は0～4の整数であり、g⁵およびm⁵は1～3の整数である。)

【請求項22】

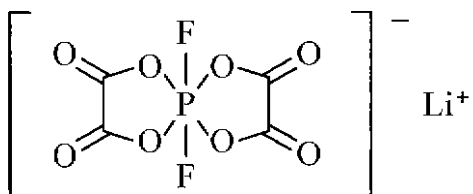
前記化9に示した化合物は、化12で表される化合物のうちの少なくとも1種であり、
前記化10に示した化合物は、化13で表される化合物のうちの少なくとも1種であり、
前記化11に示した化合物は、化14で表される化合物である請求項21記載の二次電池。

10

【化12】

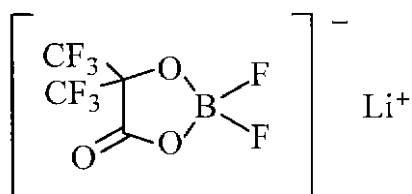


(1)

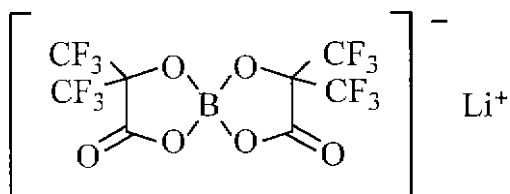


(2)

20

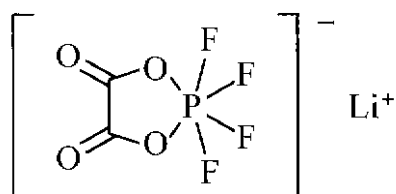


(3)

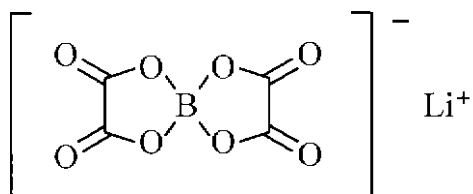


(4)

30

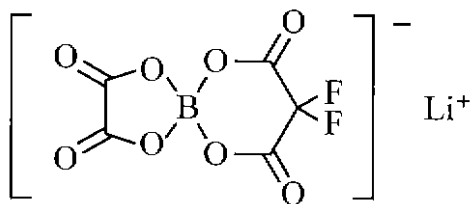


(5)

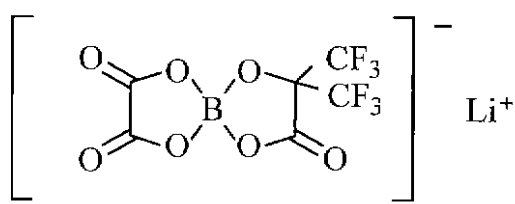


(6)

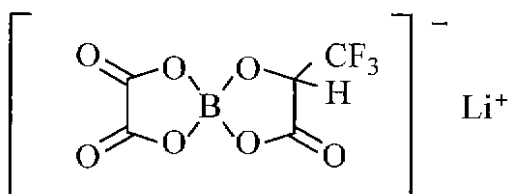
【化 1 3】



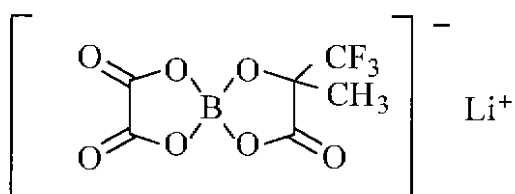
(1)



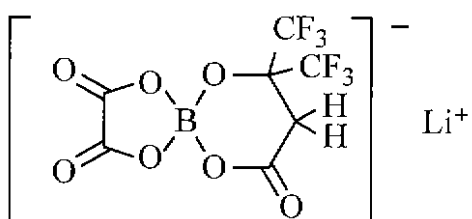
(2)



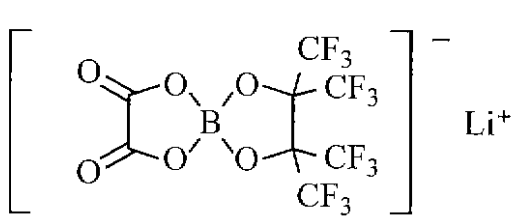
(3)



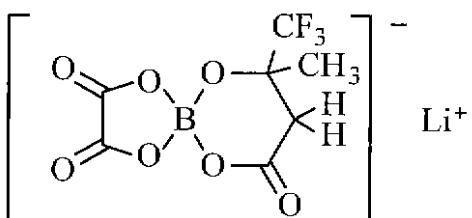
(4)



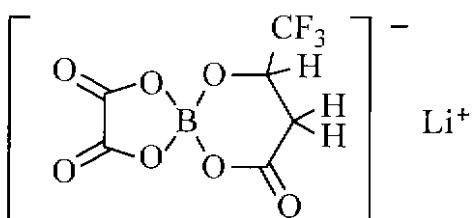
(5)



(6)

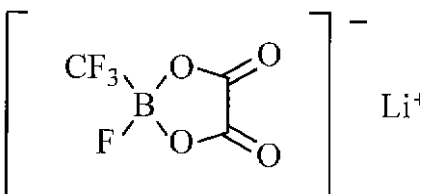


(7)



(8)

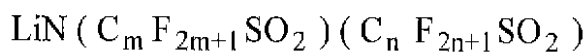
【化 1 4】



【請求項 2 3】

前記電解質は、化 1 5 ~ 化 1 7 で表される化合物のうちの少なくとも 1 種を含有する電解質塩を含む請求項 1 記載の二次電池。

【化 1 5】



(m および n は 1 以上の整数である。)

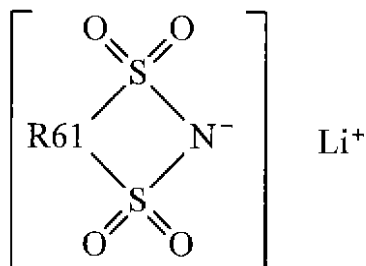
10

20

30

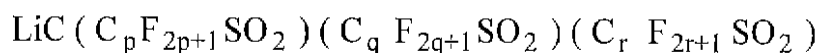
40

【化 1 6】



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

【化 1 7】



(p、q および r は 1 以上の整数である。)

【請求項 2 4】

前記正極は、正極集電体に設けられた正極活物質層上に被膜を有し、前記被膜は、前記化 1 に示した化合物を含有する請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 2 5】

前記正極は、正極集電体に設けられた正極活物質層を有し、
前記正極活物質層は、複数の正極活物質粒子と、その正極活物質粒子の表面を被覆する粒子被覆膜とを含み、

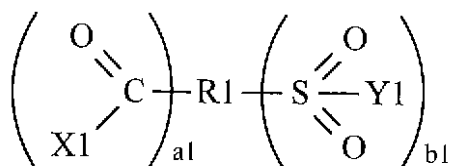
前記粒子被覆膜は、前記化 1 に示した化合物を含有する請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 2 6】

正極および負極と共に電解質を備えた二次電池の製造方法であって、

化 1 8 で表される化合物を含有するように、前記正極および前記負極のうちの少なくとも一方を形成する二次電池の製造方法。

【化 1 8】

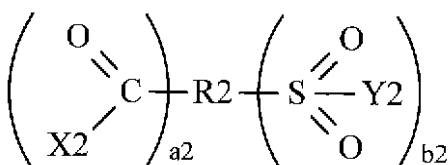


(R 1 はベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で 2 以上 5 以下の範囲で含む (a 1 + b 1) 価の基であり、X 1 および Y 1 はハロゲン基、水酸基あるいは - O M 1 で表される基であり、a 1 および b 1 は 0 以上の整数である。ただし、M 1 はアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルキルシリル基であり、a 1 および b 1 は (a 1 + b 1) - 1 を満たす。)

【請求項 2 7】

前記化 1 8 に示した化合物は、化 1 9 で表される化合物である請求項 2 6 記載の二次電池の製造方法。

【化 1 9】



(R 2 はベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で 2 以上 5 以下の範囲で含むと共に隣り合う環が単結合した (a 2 + b 2) 価の基であり、 X 2 および Y 2 はハロゲン基、水酸基あるいは - O M 2 で表される基であり、 a 2 および b 2 は 0 以上の整数である。ただし、 M 2 はアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルキルシリル基であり、 a 2 および b 2 は (a 2 + b 2) - 1 を満たす。)

【請求項 2 8】

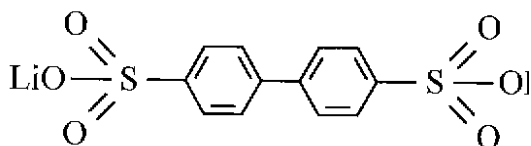
前記隣り合う環は、 1 位の炭素原子同士、あるいは 1 位および 4 位の炭素原子同士で結合している請求項 2 7 記載の二次電池の製造方法。

【請求項 2 9】

前記化 1 9 に示した化合物は、化 2 0 で表される化合物である請求項 2 7 記載の二次電池の製造方法。

10

【化 2 0】



【請求項 3 0】

前記正極は、正極集電体上に正極活物質層を有し、前記負極は、負極集電体上に負極活物質層を有し、

20

前記化 1 8 に示した化合物を含有する溶液を用いて、前記正極活物質層および前記負極活物質層のうちの少なくとも一方の表面に、前記化 1 8 に示した化合物を含有する被膜を形成する請求項 2 6 記載の二次電池の製造方法。

【請求項 3 1】

前記化 1 8 に示した化合物を含有する溶液中に、前記正極活物質層および前記負極活物質層のうちの少なくとも一方を浸漬し、あるいは前記化 1 8 に示した化合物を含有する溶液を前記正極活物質層および前記負極活物質層のうちの少なくとも一方に塗布する請求項 3 0 記載の二次電池の製造方法。

【請求項 3 2】

30

前記化 1 8 に示した化合物を含有する溶液は、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のうちの少なくとも 1 種 (化 1 8 に示した化合物に該当するものを除く) を含有する請求項 3 0 記載の二次電池の製造方法。

【請求項 3 3】

前記正極は、正極集電体上に複数の正極活物質粒子を含む正極活物質層を有し、

前記化 1 8 に示した化合物を含有する溶液を用いて、前記正極活物質粒子の表面に前記化 1 8 に示した化合物を含有する粒子被覆膜を形成する

請求項 2 6 記載の二次電池の製造方法。

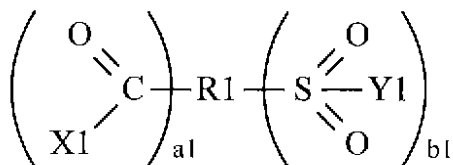
【請求項 3 4】

負極集電体に設けられた負極活物質層上に被膜を有し、

40

前記被膜は、化 2 1 で表される化合物を含有する負極。

【化 2 1】



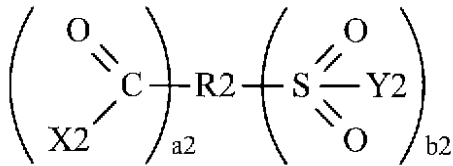
(R 1 はベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で 2 以上 5 以下の範囲で含む (a 1 + b 1) 価の基であり、 X 1 および Y 1 はハロゲン基、水酸基

50

あるいは - O M 1 で表される基であり、a 1 および b 1 は 0 以上の整数である。ただし、M 1 はアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルキルシリル基であり、a 1 および b 1 は (a 1 + b 1) - 1 を満たす。)

【請求項 3 5】

前記化 2 1 に示した化合物は、化 2 2 で表される化合物である請求項 3 4 記載の負極。
【化 2 2】



10

(R 2 はベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で 2 以上 5 以下の範囲で含むと共に隣り合う環が単結合した (a 2 + b 2) 価の基であり、X 2 および Y 2 はハロゲン基、水酸基あるいは - O M 2 で表される基であり、a 2 および b 2 は 0 以上の整数である。ただし、M 2 はアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルキルシリル基であり、a 2 および b 2 は (a 2 + b 2) - 1 を満たす。)

【請求項 3 6】

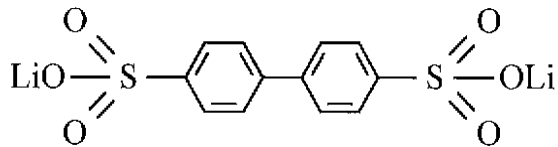
前記隣り合う環は、1 位の炭素原子同士、あるいは 1 位および 4 位の炭素原子同士で結合している請求項 3 5 記載の負極。

20

【請求項 3 7】

前記化 2 2 に示した化合物は、化 2 3 で表される化合物である請求項 3 5 記載の負極。

【化 2 3】



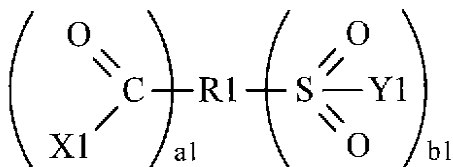
【請求項 3 8】

負極集電体上に負極活物質層を有する負極の製造方法であって、

30

化 2 4 で表される化合物を含有する溶液を用いて、前記負極活物質層の表面に、前記化 2 4 に示した化合物を含有する被膜を形成する負極の製造方法。

【化 2 4】



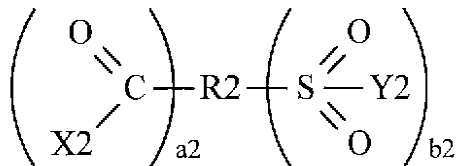
(R 1 はベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で 2 以上 5 以下の範囲で含む (a 1 + b 1) 価の基であり、X 1 および Y 1 はハロゲン基、水酸基あるいは - O M 1 で表される基であり、a 1 および b 1 は 0 以上の整数である。ただし、M 1 はアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルキルシリル基であり、a 1 および b 1 は (a 1 + b 1) - 1 を満たす。)

40

【請求項 3 9】

前記化 2 4 に示した化合物は、化 2 5 で表される化合物である請求項 3 8 記載の負極の製造方法。

【化 2 5】



(R 2 はベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で 2 以上 5 以下の範囲で含むと共に隣り合う環が単結合した (a 2 + b 2) 価の基であり、 X 2 および Y 2 はハロゲン基、水酸基あるいは - O M 2 で表される基であり、 a 2 および b 2 は 0 以上の整数である。ただし、 M 2 はアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルキルシリル基であり、 a 2 および b 2 は (a 2 + b 2) - 1 を満たす。)

10

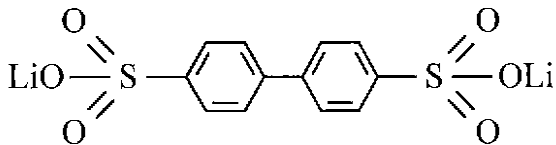
【請求項 4 0】

前記隣り合う環は、 1 位の炭素原子同士、あるいは 1 位および 4 位の炭素原子同士で結合している請求項 3 9 記載の負極の製造方法。

【請求項 4 1】

前記化 2 5 に示した化合物は、化 2 6 で表される化合物である請求項 3 9 記載の負極の製造方法。

【化 2 6】



20

【請求項 4 2】

前記化 2 4 に示した化合物を含有する溶液中に、前記負極活物質層を浸漬し、あるいは前記化 2 4 に示した化合物を含有する溶液を前記負極活物質層に塗布して、前記被膜を形成する請求項 3 8 記載の負極の製造方法。

【請求項 4 3】

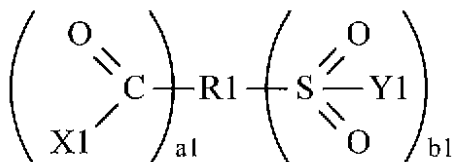
前記化 2 4 に示した化合物を含有する溶液は、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のうちの少なくとも 1 種 (化 2 4 に示した化合物に該当するものを除く) を含有する請求項 3 8 記載の負極の製造方法。

30

【請求項 4 4】

化 2 7 で表される化合物を含有する正極。

【化 2 7】



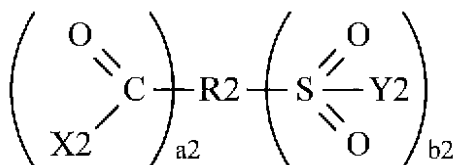
40

(R 1 はベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で 2 以上 5 以下の範囲で含む (a 1 + b 1) 価の基であり、 X 1 および Y 1 はハロゲン基、水酸基あるいは - O M 1 で表される基であり、 a 1 および b 1 は 0 以上の整数である。ただし、 M 1 はアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルキルシリル基であり、 a 1 および b 1 は (a 1 + b 1) - 1 を満たす。)

【請求項 4 5】

前記化 2 7 に示した化合物は、化 2 8 で表される化合物である請求項 4 4 記載の正極。

【化 2 8】



(R 2 はベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で 2 以上 5 以下の範囲で含むと共に隣り合う環が単結合した (a 2 + b 2) 価の基であり、 X 2 および Y 2 はハロゲン基、水酸基あるいは - O M 2 で表される基であり、 a 2 および b 2 は 0 以上の整数である。ただし、 M 2 はアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルキルシリル基であり、 a 2 および b 2 は (a 2 + b 2) - 1 を満たす。)

10

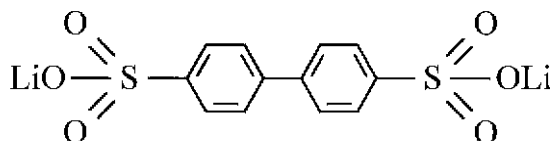
【請求項 4 6】

前記隣り合う環は、 1 位の炭素原子同士、あるいは 1 位および 4 位の炭素原子同士で結合している請求項 4 5 記載の正極。

【請求項 4 7】

前記化 2 8 に示した化合物は、化 2 9 で表される化合物である請求項 4 5 記載の正極。

【化 2 9】



20

【請求項 4 8】

正極集電体に設けられた正極活物質層上に被膜を有し、前記被膜は、前記化 2 7 に示した化合物を含有する請求項 4 4 記載の正極。

【請求項 4 9】

正極集電体に設けられた正極活物質層を有し、

前記正極活物質層は、複数の正極活物質粒子と、その正極活物質粒子の表面を被覆する粒子被覆膜とを含み、

30

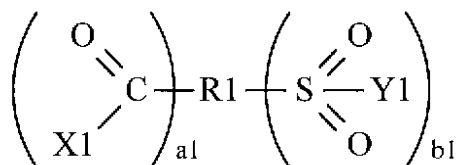
前記粒子被覆膜は、前記化 2 7 に示した化合物を含有する請求項 4 4 記載の正極。

【請求項 5 0】

正極集電体上に正極活物質層を有する正極の製造方法であって、

化 3 0 で表される化合物を含有する溶液を用いて、前記化 3 0 に示した化合物を含有するように前記正極を形成する正極の製造方法。

【化 3 0】



40

(R 1 はベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で 2 以上 5 以下の範囲で含む (a 1 + b 1) 価の基であり、 X 1 および Y 1 はハロゲン基、水酸基あるいは - O M 1 で表される基であり、 a 1 および b 1 は 0 以上の整数である。ただし、 M 1 はアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルキルシリル基であり、 a 1 および b 1 は (a 1 + b 1) - 1 を満たす。)

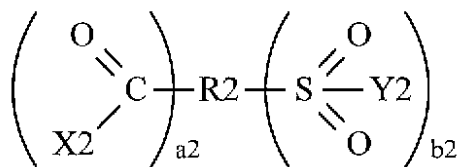
【請求項 5 1】

前記化 3 0 に示した化合物は、化 3 1 で表される化合物である請求項 5 0 記載の正極の

50

製造方法。

【化 3 1】



(R 2 はベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で 2 以上 5 以下の範囲で含むと共に隣り合う環が単結合した (a 2 + b 2) 価の基であり、 X 2 および Y 2 はハロゲン基、水酸基あるいは - O M 2 で表される基であり、 a 2 および b 2 は 0 以上の整数である。ただし、 M 2 はアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルキルシリル基であり、 a 2 および b 2 は (a 2 + b 2) 1 を満たす。)

10

【請求項 5 2】

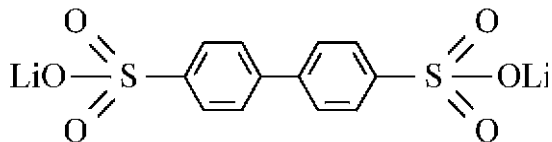
前記隣り合う環は、 1 位の炭素原子同士、あるいは 1 位および 4 位の炭素原子同士で結合している請求項 5 1 記載の正極の製造方法。

【請求項 5 3】

前記化 3 1 に示した化合物は、化 3 2 で表される化合物である請求項 5 1 記載の正極の製造方法。

【化 3 2】

20



【請求項 5 4】

前記化 3 0 に示した化合物を含有する溶液中に、前記正極活物質層を浸漬し、あるいは前記化 3 0 に示した化合物を含有する溶液を前記正極活物質層に塗布して、前記正極活物質層上に前記化 3 0 に示した化合物を含有する被膜を形成する請求項 5 0 記載の正極の製造方法。

30

【請求項 5 5】

前記正極活物質層は、複数の正極活物質粒子を有し、

前記化 3 0 に示した化合物を含有する溶液を用いて、前記正極活物質粒子の表面に前記化 3 0 に示した化合物を含有する粒子被覆膜を形成する請求項 5 0 記載の正極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池などに用いられる負極および正極、負極および正極を備えた二次電池、ならびにそれらの製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話あるいはノートパソコンなどのポータブル電子機器が広く普及しており、その小型化、軽量化および長寿命化が強く求められている。これに伴い、電源として、電池、特に軽量で高エネルギー密度を得ることが可能な二次電池の開発が進められている。

【0003】

中でも、充放電反応にリチウム (Li) の吸蔵および放出を利用する二次電池 (いわゆるリチウムイオン二次電池) は、鉛電池やニッケルカドミウム電池よりも高いエネルギー

50

密度が得られるため、広く実用化されている。このリチウムイオン二次電池は、正極および負極と共に電解質を備えており、その負極は、負極集電体上に負極活物質層を有している。

【0004】

負極活物質層に含まれる負極活物質としては、黒鉛などの炭素材料が広く用いられている。また、最近では、ポータブル電子機器の高性能化および多機能化に伴って電池容量のさらなる向上が求められていることから、炭素材料に代えてケイ素やスズなどを用いることが検討されている。ケイ素の理論容量(4199 mAh/g)やスズの理論容量(994 mAh/g)は黒鉛の理論容量(372 mAh/g)よりも格段に大きいため、電池容量の大幅な向上を期待できるからである。

10

【0005】

ところが、リチウムイオン二次電池では、充放電時にリチウムを吸蔵した負極活物質が高活性になるため、電解質が分解されやすくなったり、リチウムの一部が不活性化しやすくなったりするという問題がある。これにより、十分なサイクル特性や膨れ特性などの電池特性を得ることが困難になる。この問題は、負極活物質として高理論容量のケイ素等を用いた場合に顕著となる。

【0006】

そこで、リチウムイオン二次電池のこのような問題を解決するために、さまざまな検討がなされている。例えば、電解質に各種添加剤を含有させることにより、保存特性やサイクル特性などの電池特性を向上させる技術が提案されている。この添加剤としては、フェニルスルホン酸金属塩(例えば、特許文献1参照。)や、ビフェニル、テルフェニルあるいはシクロヘキシルベンゼンまたはそれらの誘導体(例えば、特許文献2~5参照。)などの芳香族系化合物が用いられている。また、電池容量の低下を防ぐために、負極活物質として用いる炭素材料の表面をエタンジオールジリチウムなどのリチウムアルコキシド化合物で被覆する技術も提案されている(例えば、特許文献6参照。)

20

【特許文献1】特開2002-056891号公報

【特許文献2】特開平09-106835号公報

【特許文献3】特開2002-117895号公報

【特許文献4】特開2004-281073号公報

【特許文献5】特開2007-172969号公報

30

【特許文献6】特開平08-138745号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上述したように、種々の検討がなされているにもかかわらず、未だ十分なサイクル特性や膨れ特性などの電池特性が得られていない状況にあるため、その電池特性について更なる向上が望まれている。特に、最近では、ポータブル電子機器が益々高性能化および多機能化しており、その消費電力も増大する傾向にあるため、電池特性の向上を求める声は強くなる一方である。

40

【0008】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、電池特性を向上させることが可能な正極、負極および二次電池、ならびにそれらの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

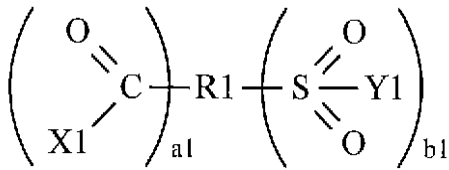
本発明の二次電池は、正極および負極と共に電解質を備え、正極および負極のうちの少なくとも一方が化1で表される化合物を含有するものである。また、本発明の二次電池の製造方法は、正極および負極と共に電解質を備えた二次電池の製造方法であって、化1に示した化合物と同様の化合物を含有するように正極および負極のうちの少なくとも一方を形成するものである。なお、化1中の「アルカリ土類金属」とは、ベリリウム(Be)お

50

よびマグネシウム (M g) を含むことをいい、すなわち、長周期型周期表における 2 族元素のことである。

【 0 0 1 0 】

【 化 1 】



10

(R 1 はベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で 2 以上 5 以下の範囲で含む (a 1 + b 1) 価の基であり、 X 1 および Y 1 はハロゲン基、水酸基あるいは - O M 1 で表される基であり、 a 1 および b 1 は 0 以上の整数である。ただし、 M 1 はアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルキルシリル基であり、 a 1 および b 1 は (a 1 + b 1) - 1 を満たす。)

【 0 0 1 1 】

本発明の負極は、負極集電体に設けられた負極活物質層上に被膜を有し、その被膜は、上記した化 1 に示した化合物と同様の化合物を含有するものである。また、本発明の負極の製造方法は、負極集電体上に負極活物質層を有する負極の製造方法であって、上記した化 1 に示した化合物と同様の化合物を含有する溶液を用いて、負極活物質層の表面に、その化合物を含有する被膜を形成するものである。

20

【 0 0 1 2 】

本発明の正極は、上記した化 1 に示した化合物と同様の化合物を含有するものである。また、本発明の正極の製造方法は、正極集電体上に正極活物質層を有する正極の製造方法であって、上記した化 1 に示した化合物と同様の化合物を含有するように正極を形成するものである。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明の二次電池およびその製造方法によれば、正極および負極のうちの少なくとも一方が上記した化 1 に示した化合物を含有するようにしたので、それを含有しない場合と比較して、負極および正極のうちの少なくとも一方の化学的安定性が向上する。このため、充放電をした際に、正極および負極が電解質と反応しにくくなる。よって、サイクル特性、膨れ特性あるいは反応抵抗特性などの電池特性を向上させることができる。この場合には、化 1 に示した化合物を含有する溶液を用いて、その化合物を含有するように正極および負極のうちの少なくとも一方を形成すれば、減圧環境などの特殊な環境条件を要する方法を用いる場合と比較して、簡単に正極および負極を形成することができる。

30

【 0 0 1 4 】

本発明の負極およびその製造方法によれば、化 1 に示した化合物を含有する被膜を負極活物質層上に形成するようにしたので、その被膜を形成しない場合と比較して、負極の化学的安定性が向上する。よって、この負極を用いた二次電池の電池特性を向上させることができる。

40

【 0 0 1 5 】

本発明の正極およびその製造方法によれば、化 1 に示した化合物を含有するように正極を形成したので、その化合物を含有しない場合と比較して、正極の化学的安定性が向上する。よって、この正極を用いた二次電池の電池特性を向上させることができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 6 】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【 0 0 1 7 】

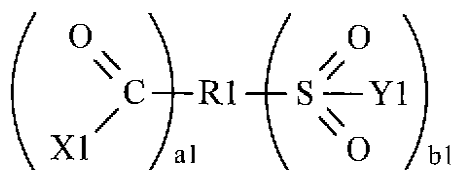
本発明の一実施の形態に係る二次電池は、正極および負極と共に電解質を備えており、

50

正極および負極の少なくとも一方は、化2で表される化合物のうちの1種あるいは2種以上を含有している。

【0018】

【化2】



10

(R1はベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で2以上5以下の範囲で含む(a1 + b1)個の基であり、X1およびY1はハロゲン基、水酸基あるいは-O M1で表される基であり、a1およびb1は0以上の整数である。ただし、M1はアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルキルシリル基であり、a1およびb1は(a1 + b1) - 1を満たす。)

【0019】

この二次電池では、化2に示した化合物がベンゼン環あるいはシクロヘキサン環とカルボニル系基(-C(=O)-X1)あるいはスルホニル系基(-S(=O)₂-Y1)とを有するため、その化合物を含有する正極および負極の化学的安定性が向上する。なお、化2中のX1およびY1は同一であってもよいし、異なってもよい。このことは、化2中のa1およびb1についても同様である。

20

【0020】

化2中のR1は、ベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で2以上5以下の範囲で含んでいれば、その全体構造は任意である。例えば、上記した複数の環は、他の原子団を介して連結していてもよいし、単結合により連結していてもよいし、あるいは環同士が縮合して結合していてもよい。また、複数の環は、直鎖状に連結していてもよいし、分岐して連結していてもよいし、全体として環状構造となるように連結していてもよい。もちろん、上記した連結態様が混在していてもよい。さらに、R1では、ベンゼン環およびシクロヘキサン環がハロゲン基やアルキル基などの置換基を有していてもよい。なお、環の数の合計が2以上5以下であるのは、その数が1であると、化2に示した化合物が電解質中に溶出しやすくなり、一方、6以上であると、化2に示した化合物を含有する電極の電気抵抗が高くなりやすいからである。すなわち、環の数の合計が上記した範囲内であると、化2に示した化合物が電解質へ溶出しにくくなると共に、電気抵抗の上昇が抑制されるため、高い効果が得られる。

30

【0021】

また、化2中のスルホニル系基およびカルボニル系基は、R1に導入されていると共に、スルホニル系基およびカルボニル系基の数が合計(a1 + b1)で1以上であれば、その種類や数は任意である。中でも、スルホニル系基およびカルボニル系基は、R1中の環(ベンゼン環およびシクロヘキサン環)に直接導入されていることが好ましい。高い効果が得られるからである。また、スルホニル系基およびカルボニル系基の数の合計(a1 + b1)は、2以上であることが好ましく、2であることがより好ましい。1である場合よりも高い効果が得られるからである。この場合、特に、スルホニル系基の数が2以上(b1 ≥ 2)であるのが好ましく、2(b1 = 2)であるのがより好ましい。カルボニル系基の数が2あるいはそれ以上である場合よりも高い効果が得られるからである。

40

【0022】

さらに、スルホニル系基およびカルボニル系基中のX1およびY1について説明した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(-F)、塩素基(-Cl)あるいは臭素基(-Br)が好ましく、特に、フッ素基が好ましい。ヨウ素基(-I)よりも、高い効果が得られ、特にフッ素基において高い効果が得られるからである。また、X1およびY1について説明した-O M1で表される基は、その基の中の酸素原子にM1

50

がイオン結合あるいは共有結合した基を表している。M 1 について説明したアルキルシリル基は、 $-Si(R)_3$ で表される基 (R は水素基あるいはアルキル基であり、3 つの R のうちの少なくとも 1 つはアルキル基である。) である。この場合、3 つの R は同一であってもよいし、異なってもよい。このような X 1 および Y 1 としては、M 1 がアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属である $-OM 1$ で表される基が好ましく、特に M 1 がリチウム (Li) である $-OLi$ が好ましい。高い効果が得られるからである。

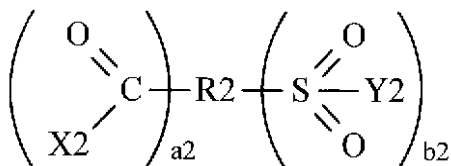
【0023】

この化 2 に示した化合物は、化 3 あるいは化 4 で表される化合物であるのが好ましい。容易に合成可能であると共に、高い効果が得られるからである。なお、化 3 中の X 2 および Y 2 は同一であってもよいし、異なってもよい。このことは、化 3 中の a 2 および b 2、化 4 中の X 3 および Y 3、ならびに化 4 中の a 3 および b 3 についても同様である。

10

【0024】

【化 3】

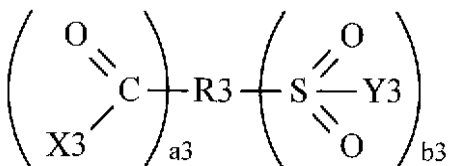


20

(R 2 はベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で 2 以上 5 以下の範囲で含むと共に隣り合う環が単結合した (a 2 + b 2) 価の基であり、X 2 および Y 2 はハロゲン基、水酸基あるいは $-OM 2$ で表される基であり、a 2 および b 2 は 0 以上の整数である。ただし、M 2 はアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルキルシリル基であり、a 2 および b 2 は (a 2 + b 2) - 1 を満たす。)

【0025】

【化 4】



30

(R 3 はベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で 2 以上 5 以下の範囲で含むと共に隣接した環が縮合した (a 3 + b 3) 価の基であり、X 3 および Y 3 はハロゲン基、水酸基あるいは $-OM 3$ で表される基であり、a 3 および b 3 は 0 以上の整数である。ただし、M 3 はアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルキルシリル基であり、a 3 および b 3 は (a 3 + b 3) - 1 を満たす。)

【0026】

化 3 中の R 2 は、ベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で 2 以上 5 以下の範囲で含むと共に、隣り合う環が単結合していれば、その全体構造は任意である。さらに、R 2 中のベンゼン環およびシクロヘキサン環は、ハロゲン基やアルキル基などの置換基を有していてもよい。R 2 中の環の数の合計が 2 以上 5 以下であるのは、化 2 中の R 1 と同様の理由からである。中でも、R 2 においては、隣り合う環は、1 位の炭素原子同士、あるいは 1 位および 4 位の炭素原子同士で結合しているのが好ましい。容易に合成可能であると共に、高い効果が得られるからである。

40

【0027】

また、化 3 中で説明したスルホニル系基 ($-S(=O)_2 - Y2$) およびカルボニル系基 ($-C(=O) - X2$) が導入される部位や、数 (a 2, b 2, a 2 + b 2) については、化 2 中のスルホニル系基およびカルボニル系基と同様である。さらに、化 3 中のスル

50

ホニル系基およびカルボニル系基中の X 2 および Y 2 について説明したハロゲン基の種類や、- O M 2 で表される基の種類についても、化 2 中のハロゲン基および - O M 1 と同様である。これらのことは、化 4 中のスルホニル系基 (- S (= O)₂ - Y 3) およびカルボニル系基 (- C (= O) - X 3)、ならびにそれらが有する X 3 および Y 3 についても同様である。

【 0 0 2 8 】

化 4 中の R 3 は、ベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で 2 以上 5 以下の範囲で含むと共に、隣接した環が縮合していれば、その全体構造は任意である。また、R 3 中のベンゼン環およびシクロヘキサン環は、ハロゲン基やアルキル基などの置換基を有していてもよい。R 3 中の環の数の合計が 2 以上 5 以下であるのは、化 2 中の R 1 と同様の理由からである。中でも、R 3 においては、例えばアントラセンのように、環の中心が直線上に並ぶように環同士が縮合しているのが好ましい。容易に合成可能であると共に、高い効果が得られるからである。

10

【 0 0 2 9 】

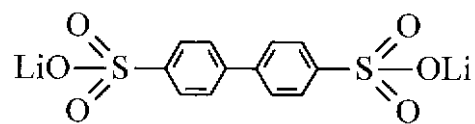
化 3 に示した化合物としては、例えば、化 5 ~ 化 1 5 で表される一連の化合物が挙げられる。すなわち、R 2 は、化 5 ~ 化 9 においてベンゼン環が連結した基であり、化 1 0 ~ 化 1 2 においてシクロヘキサン環が連結した基であり、化 1 3 ~ 化 1 5 においてベンゼン環およびシクロヘキサン環が連結した基である。より具体的には、化 5 に示した一連の化合物は、スルホニル系基を 2 つ以上有し、R 2 が環を 2 つ ~ 5 つ有し、R 2 中の隣り合う環が 1 位の炭素原子同士、あるいは 1 位および 4 位の炭素原子同士で結合した化合物の一例である。また、化 6 に示した一連の化合物は、スルホニル系基の種類をマグネシウム塩基 (化 6 (1))、スルホン酸基 (化 6 (2))、ハロゲン化物基を代表してスルホン酸フルオロ基 (化 6 (3)) あるいはスルホン酸トリメチルシリルエステル基 (化 6 (4)) とした場合の一例である。これらの化 5 および化 6 に示した化合物と同様の例を化 1 0 および化 1 3 においても表している。また、化 7 および化 8 に示した一連の化合物は、化 5 , 化 6 に示した化合物においてスルホニル系基をカルボニル系基に置き換えた場合の一例であり、化 9 に示した一連の化合物は、カルボニル系基およびスルホニル系基のいずれか一方を 1 つ有する場合とそれらの双方を有する場合の一例である。これらの化 7 ~ 化 9 に示した化合物と同様の例を化 1 1 , 化 1 2 , 化 1 4 および化 1 5 においても表している。なお、化 3 に示した構造を有する化合物であれば、化 5 ~ 化 1 5 に示した化合物に限定されない。例えば、環が有する水素の全てがスルホニル系基およびカルボニル系基に置換されていてもよいし、一つの環がスルホニル系基およびカルボニル系基を複数有していてもよいし、ベンゼン環とシクロヘキサン環とが交互に連結されていなくてもよい。このような化 3 に示した化合物の中でも、化 5 (1) , 化 7 (1) あるいは化 9 (1) に示した化合物が好ましく、特に、化 5 (1) に示した化合物が好ましい。より高い効果が得られるからである。

20

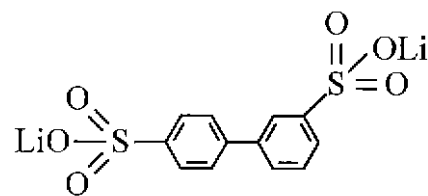
30

【 0 0 3 0 】

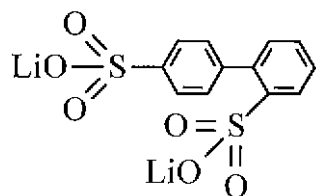
【化 5】



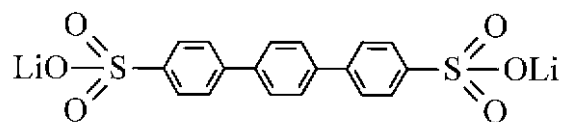
(1)



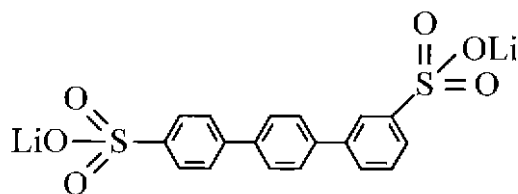
(2)



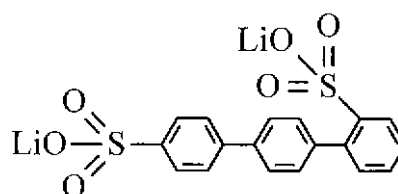
(3)



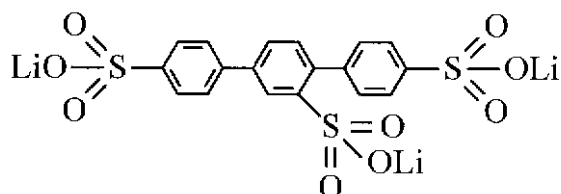
(4)



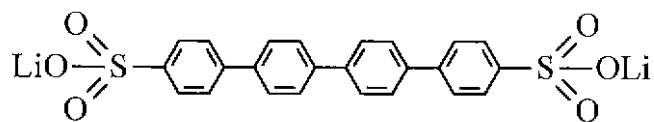
(5)



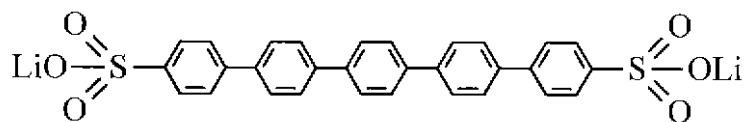
(6)



(7)



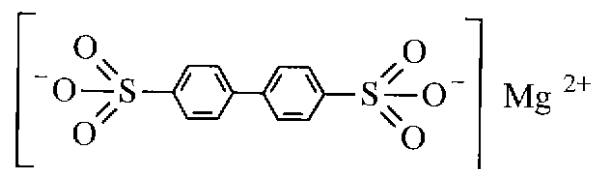
(8)



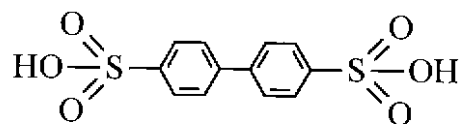
(9)

【 0 0 3 1 】

【化 6】

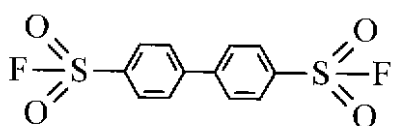


(1)



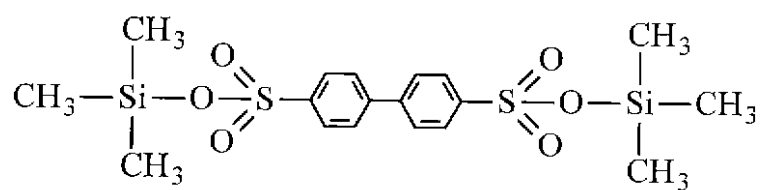
10

(2)



20

(3)

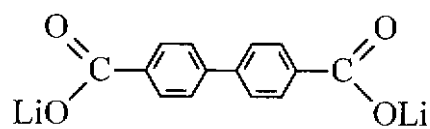


(4)

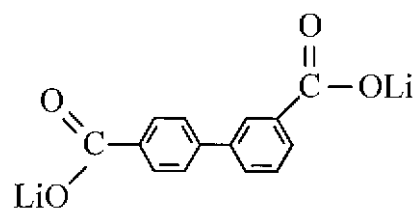
【 0 0 3 2 】

30

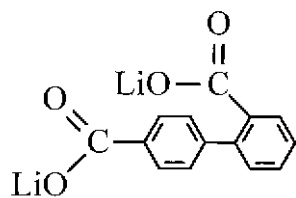
【化 7】



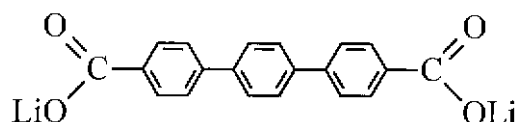
(1)



(2)

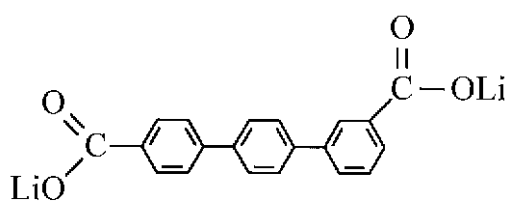


(3)

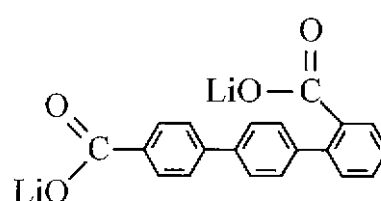


(4)

10

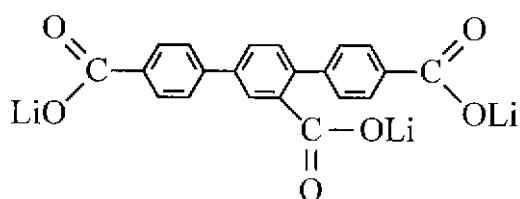


(5)

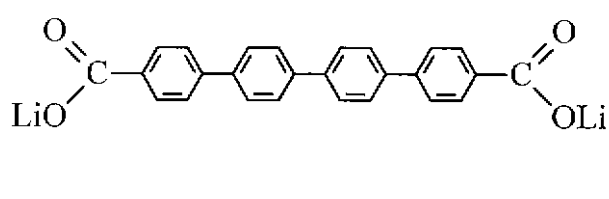


(6)

20

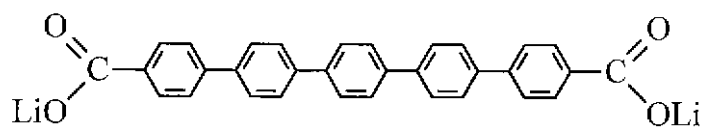


(7)



(8)

30

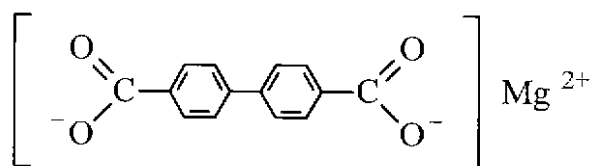


(9)

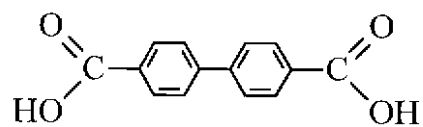
40

【 0 0 3 3 】

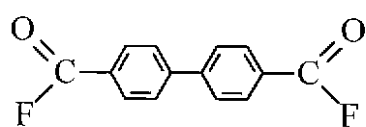
【化 8】



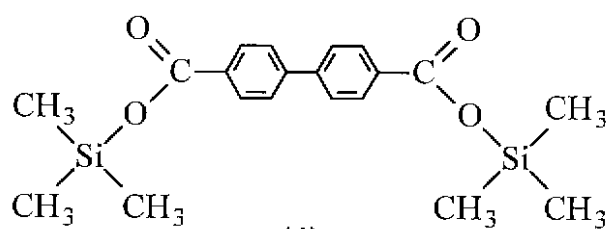
(1)



(2)



(3)



(4)

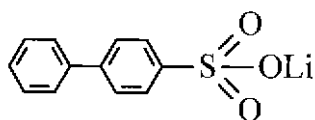
【 0 0 3 4 】

10

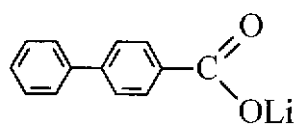
20

30

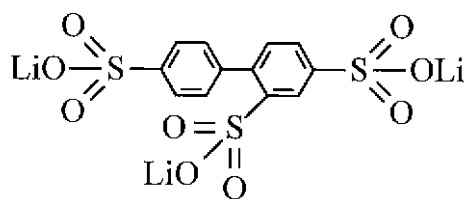
【化 9】



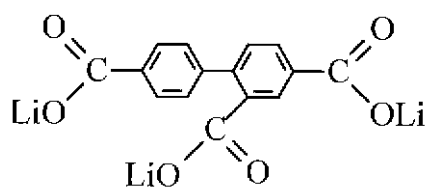
(1)



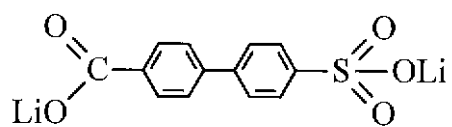
(2)



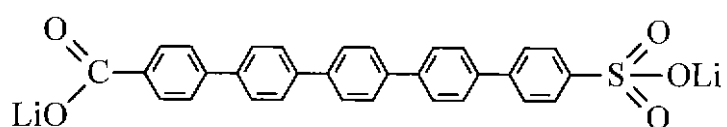
(3)



(4)



(5)



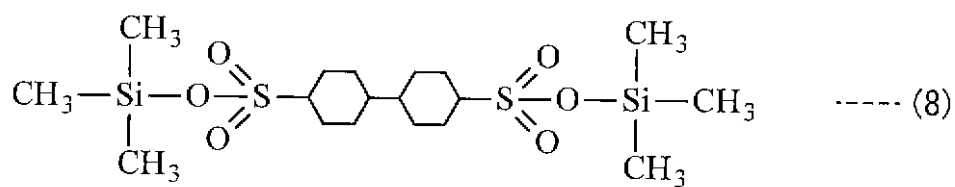
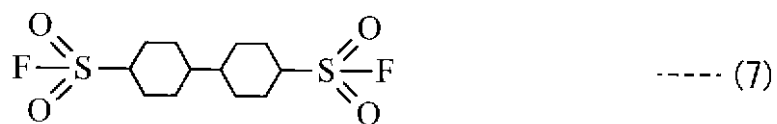
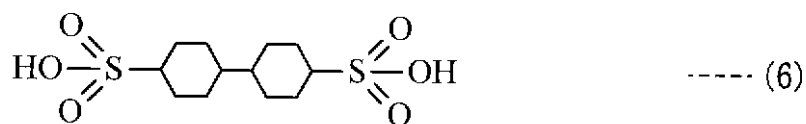
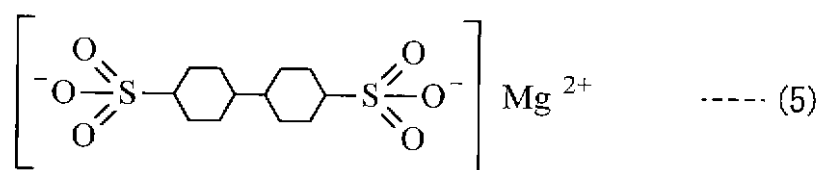
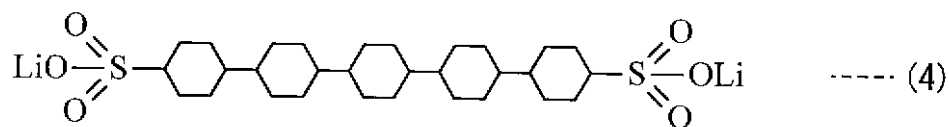
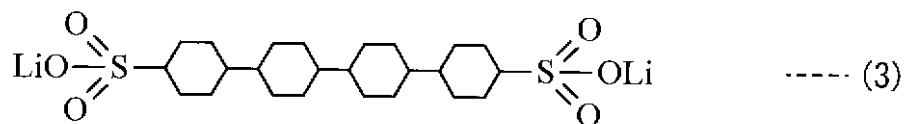
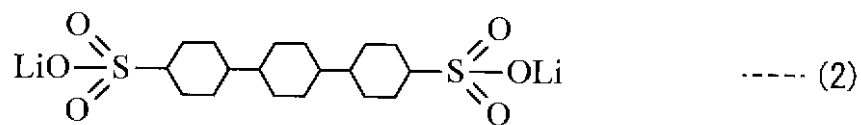
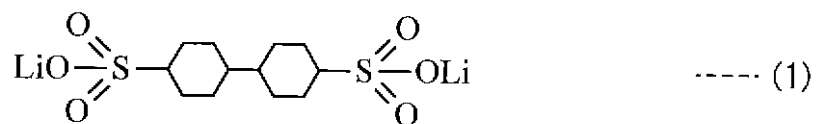
(6)

10

20

【 0 0 3 5 】

【化 1 0】



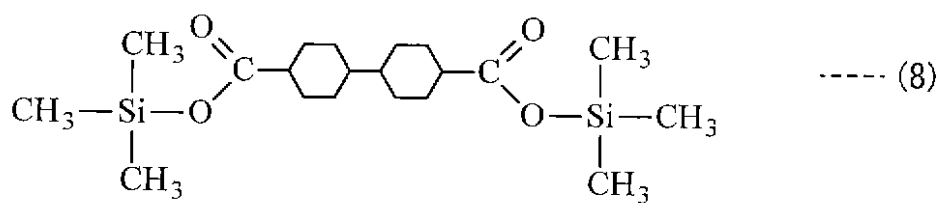
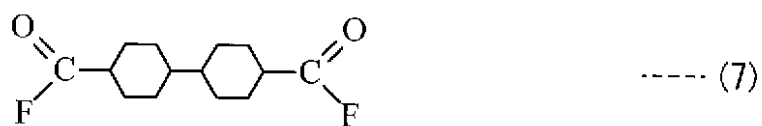
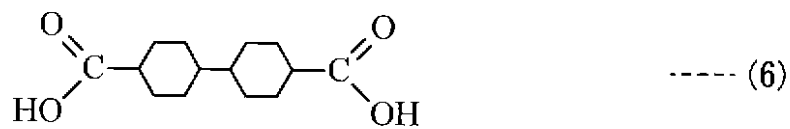
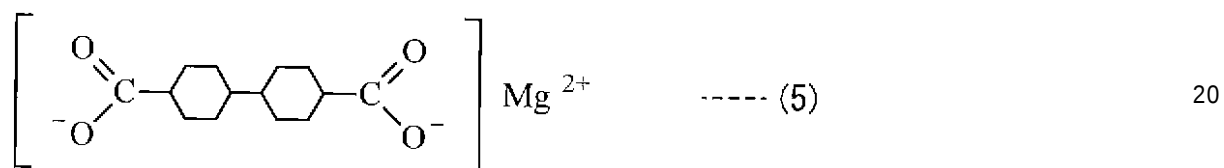
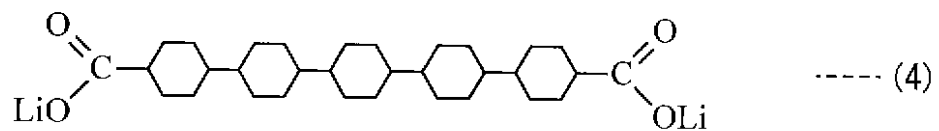
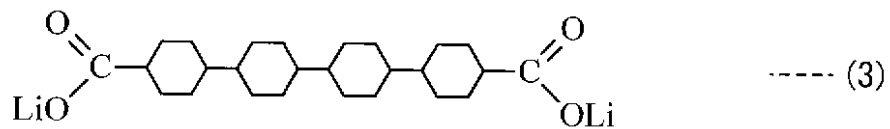
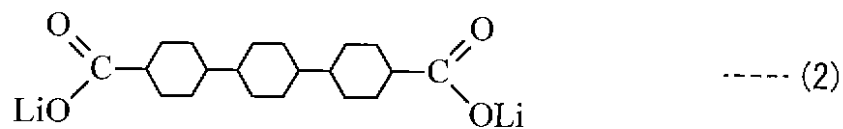
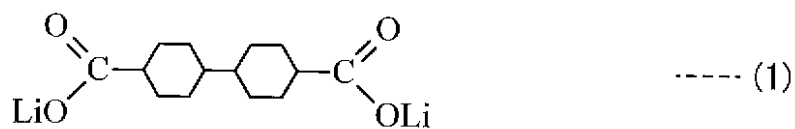
【 0 0 3 6 】

10

20

30

【化 1 1】



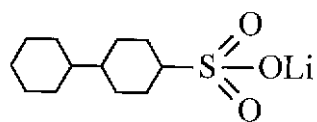
【 0 0 3 7 】

10

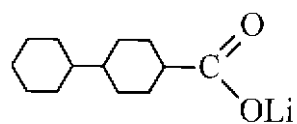
20

30

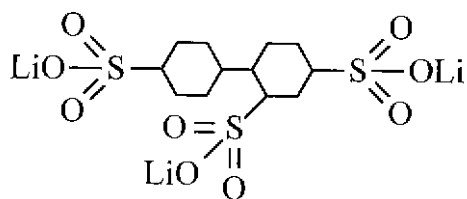
【化 1 2】



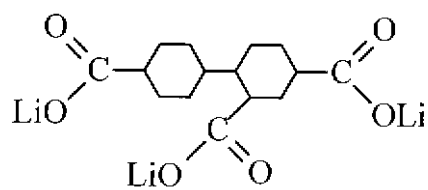
(1)



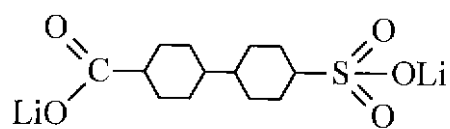
(2)



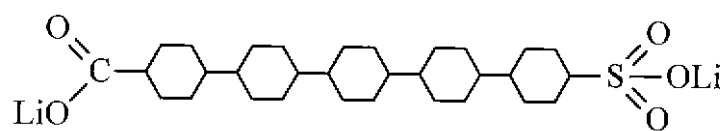
(3)



(4)



(5)



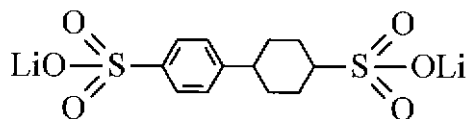
(6)

10

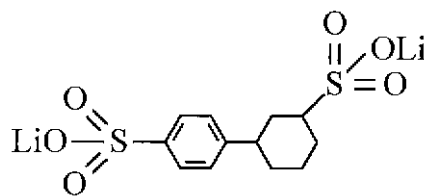
20

【 0 0 3 8】

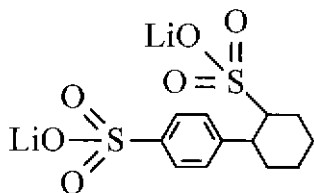
【化 1 3】



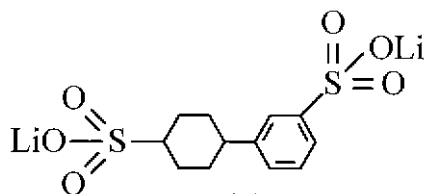
(1)



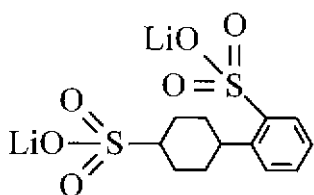
(2)



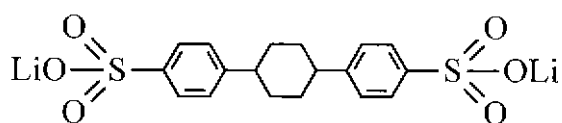
(3)



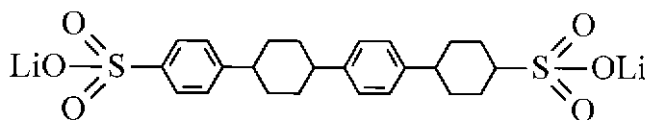
(4)



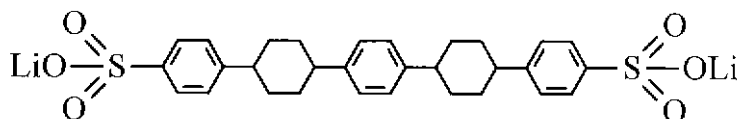
(5)



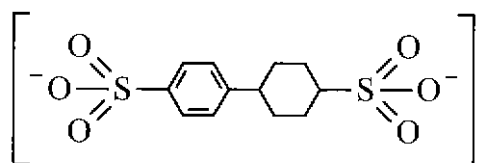
(6)



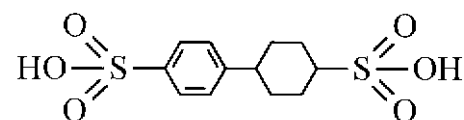
(7)



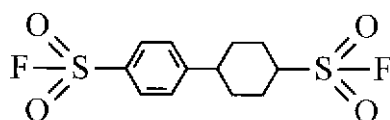
(8)



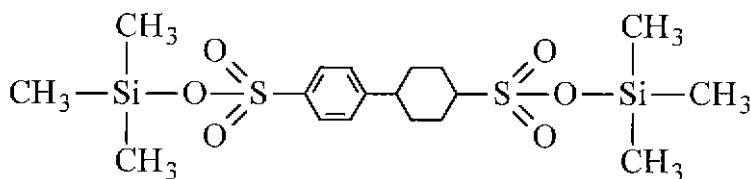
(9)



(10)



(11)



(12)

10

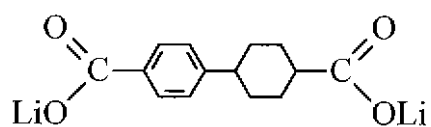
20

30

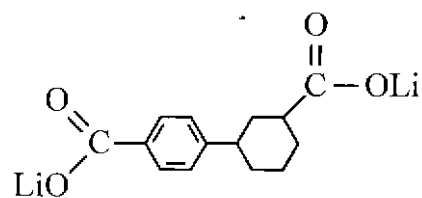
40

【 0 0 3 9】

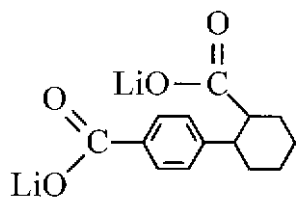
【化 1 4】



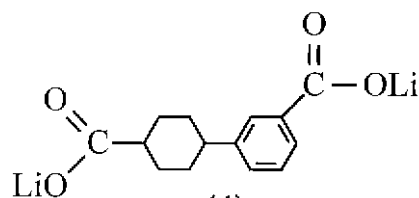
(1)



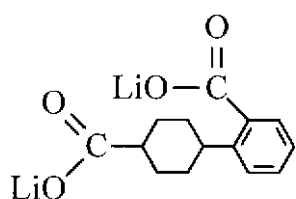
(2)



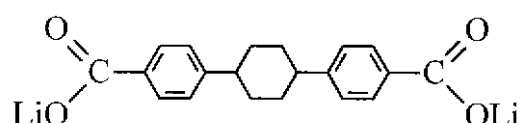
(3)



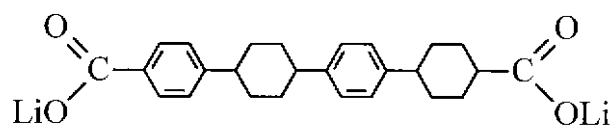
(4)



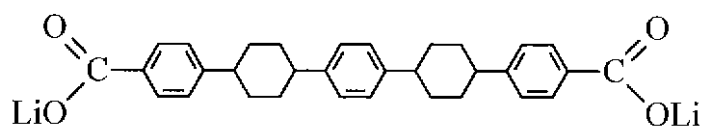
(5)



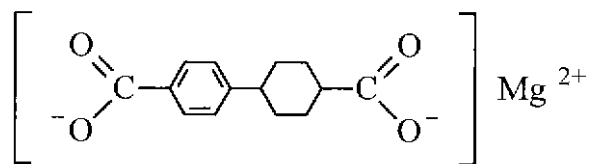
(6)



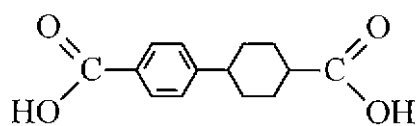
(7)



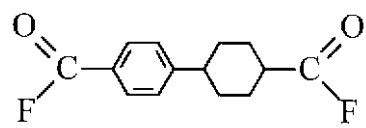
(8)



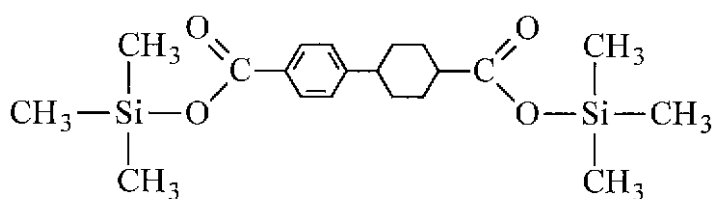
(9)



(10)



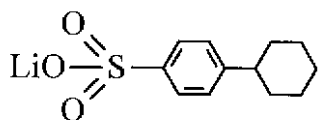
(11)



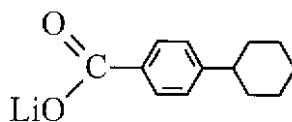
(12)

【 0 0 4 0 】

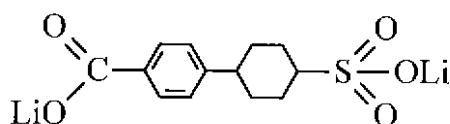
【化 1 5】



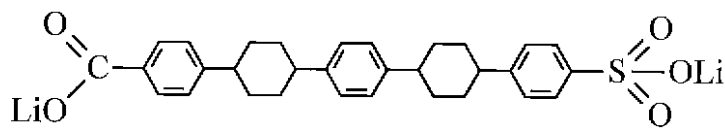
(1)



(2)

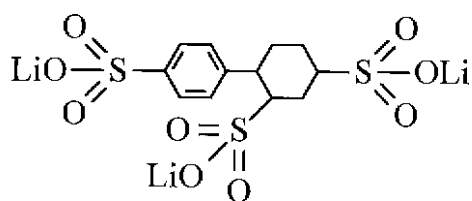


(3)

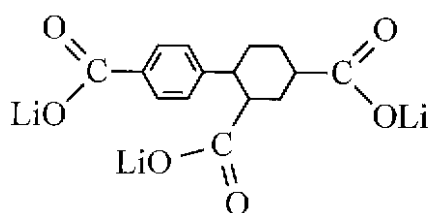


(4)

10



(5)



(6)

20

【0041】

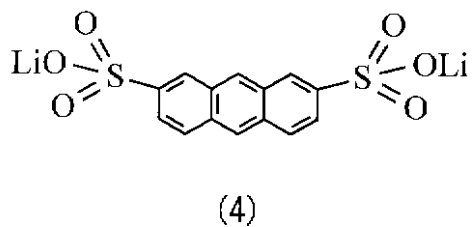
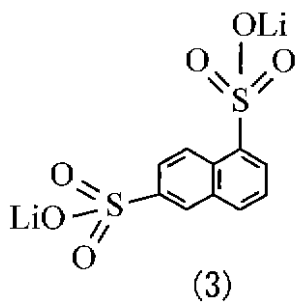
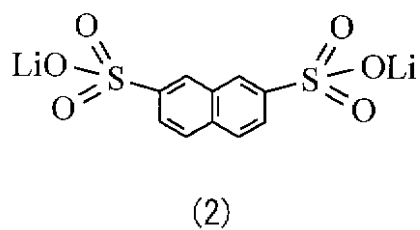
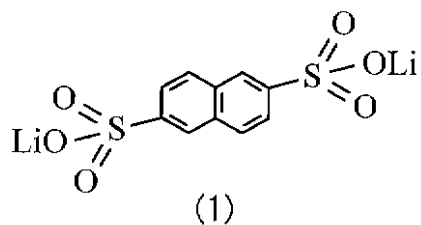
また、化 4 に示した化合物としては、例えば、化 1 6 ~ 化 2 4 で表される化合物が挙げられる。すなわち、R 3 は、化 1 6 ~ 化 1 8 においてベンゼン環が縮合した基であり、化 1 9 ~ 化 2 1 においてシクロヘキサン環が縮合した基であり、化 2 2 ~ 化 2 4 においてベンゼン環およびシクロヘキサン環が縮合した基である。より具体的には、化 1 6 に示した一連の化合物は、スルホニル系基を 2 つ以上有し、R 3 が環を 2 つ ~ 5 つ有し、R 3 中の環の中心が直線上に並ぶように縮合した化合物の一例と、スルホニル系基の種類をマグネシウム塩基、スルホン酸基、ハロゲン化物基を代表してスルホン酸フルオロ基あるいはスルホン酸トリメチルシリルエステル基とした場合の一例である。この化 1 6 に示した化合物と同様の例を化 1 9 および化 2 2 においても表している。また、化 1 7 に示した一連の化合物は、化 1 6 に示した化合物においてスルホニル系基をカルボニル系基に置き換えた場合の一例であり、化 1 8 に示した一連の化合物は、カルボニル系基およびスルホニル系基のいずれか一方を 1 つ有する場合とそれらの双方を有する場合の一例である。これら化 1 7 および化 1 8 に示した化合物と同様の例を化 2 0 , 化 2 1 , 化 2 3 および化 2 4 においても表している。なお、化 4 に示した構造を有する化合物であれば、化 1 6 ~ 化 2 4 に示した化合物に限定されないことは言うまでもない。

30

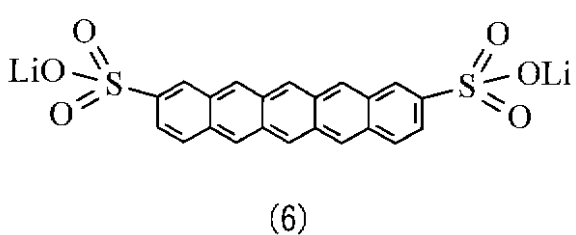
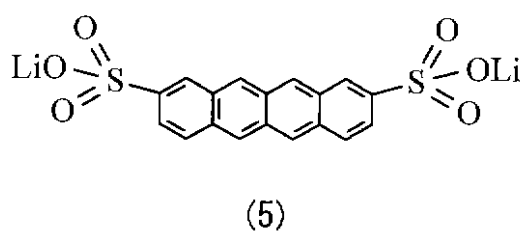
【0042】

40

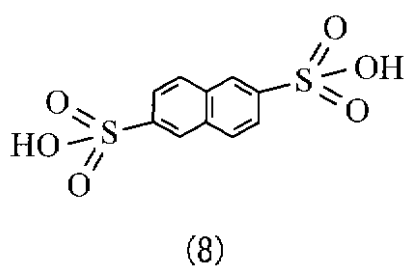
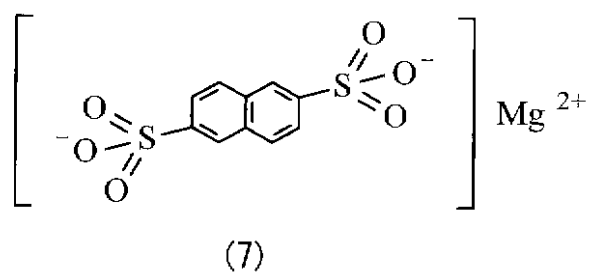
【化 1 6】



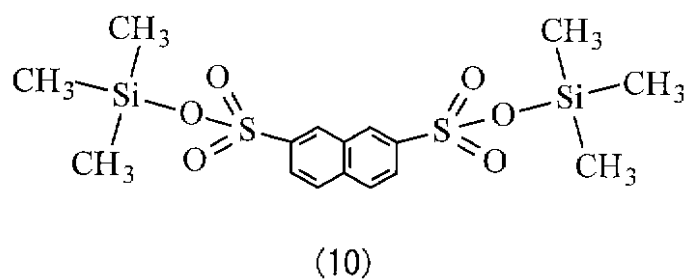
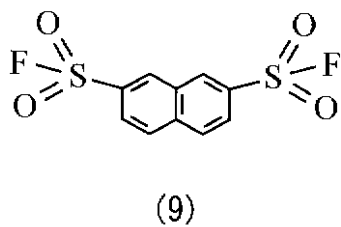
10



20



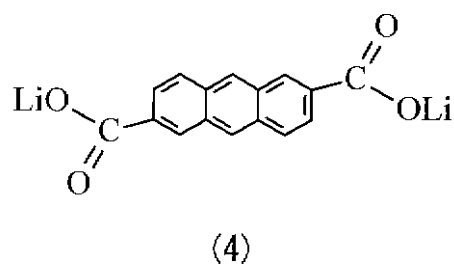
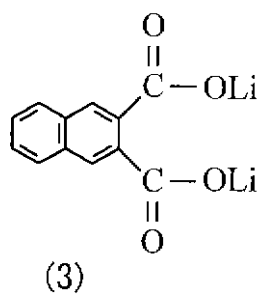
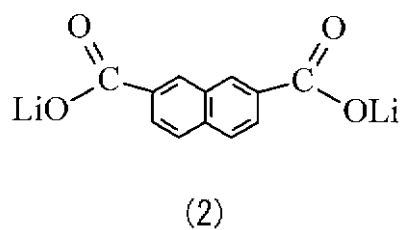
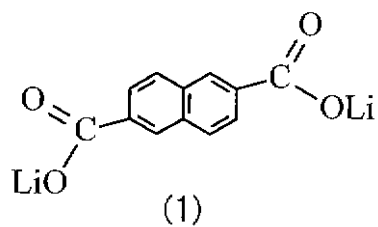
30



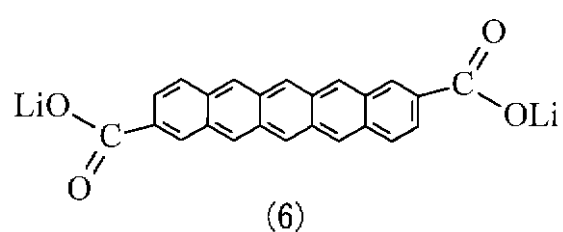
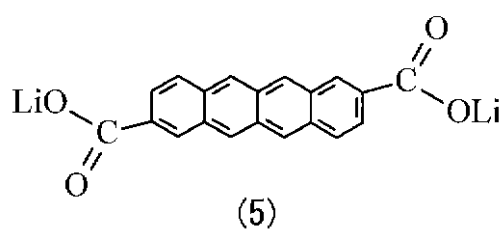
【 0 0 4 3】

40

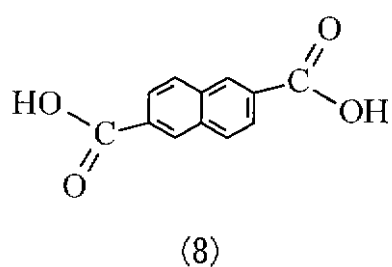
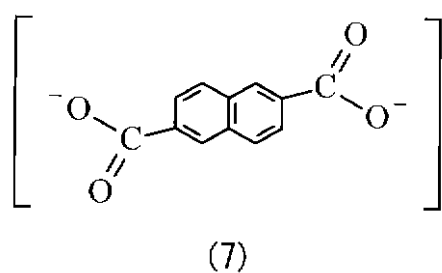
【化 17】



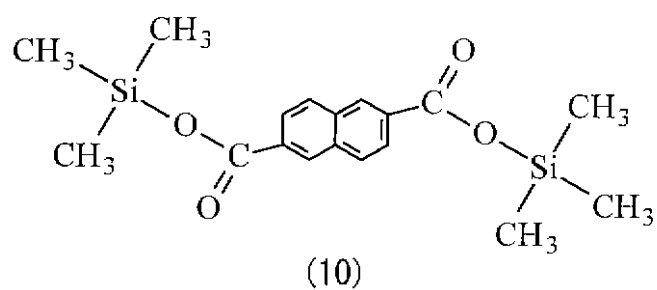
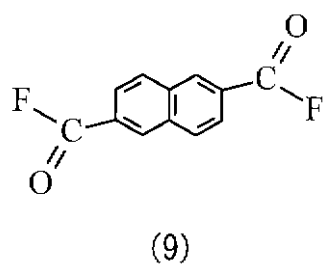
10



20



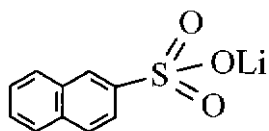
30



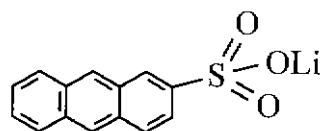
【 0 0 4 4 】

40

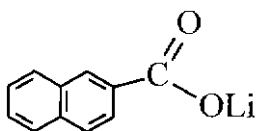
【化 1 8】



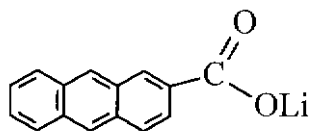
(1)



(2)

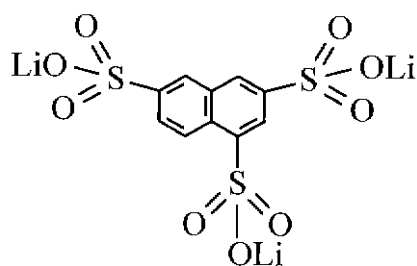


(3)

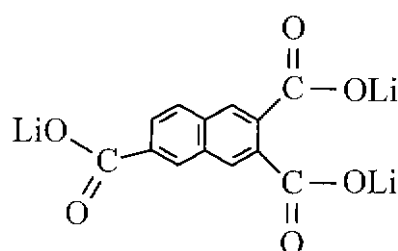


(4)

10

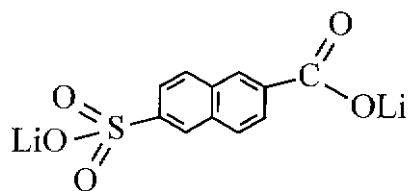


(5)

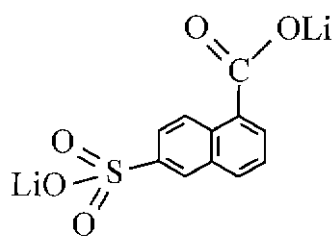


(6)

20

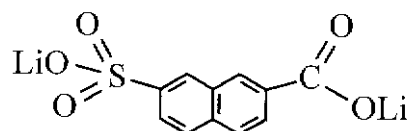


(7)

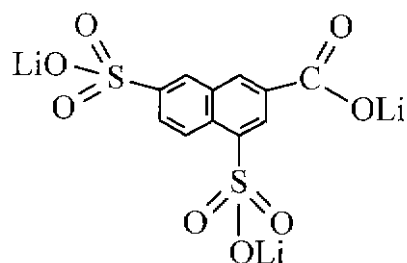


(8)

30



(9)

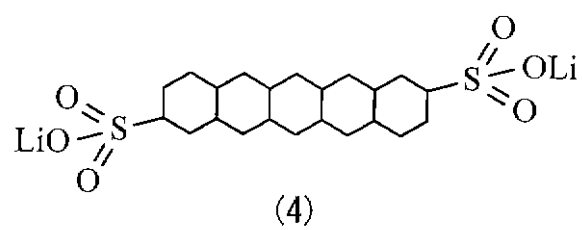
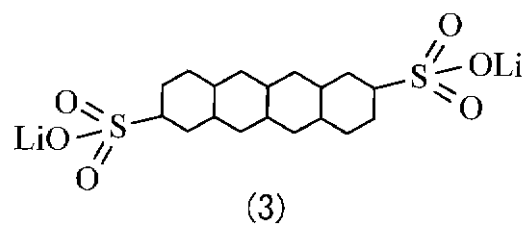
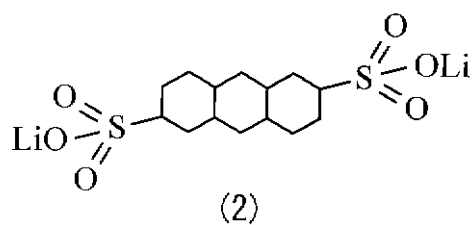
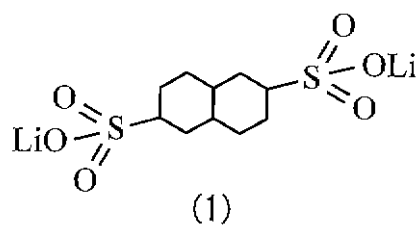


(10)

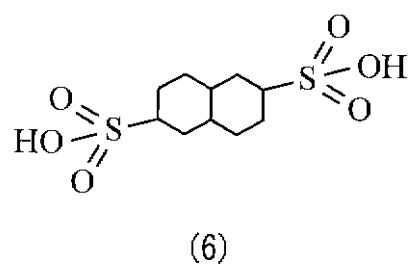
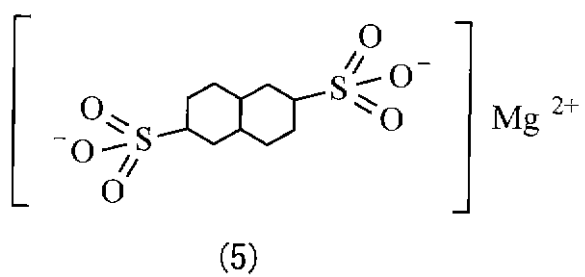
40

【 0 0 4 5 】

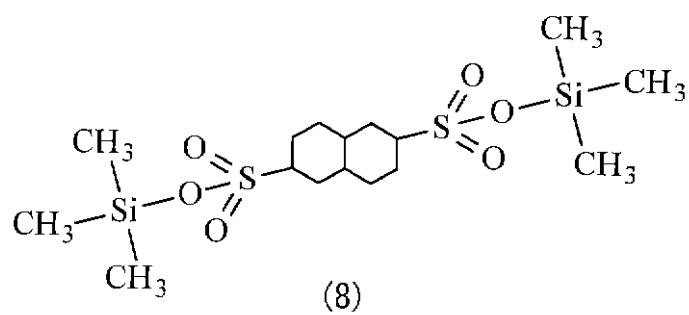
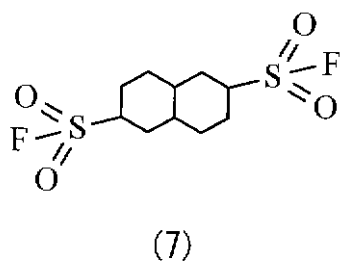
【化 19】



10



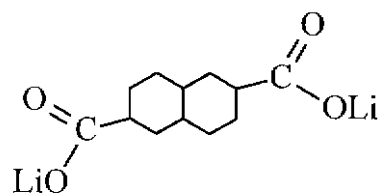
20



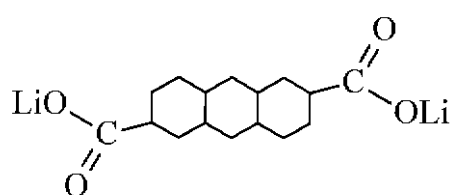
30

【 0 0 4 6 】

【化 2 0】

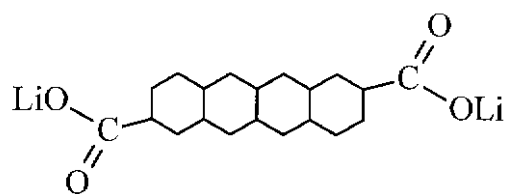


(1)

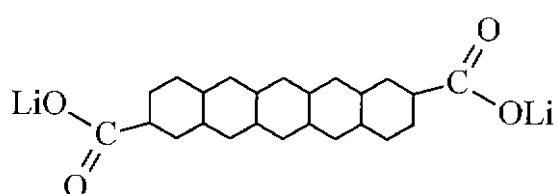


(2)

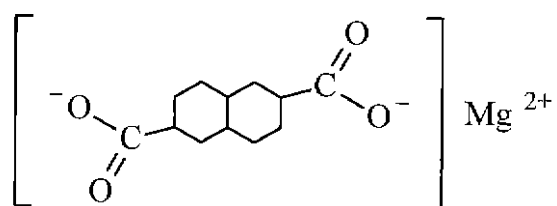
10



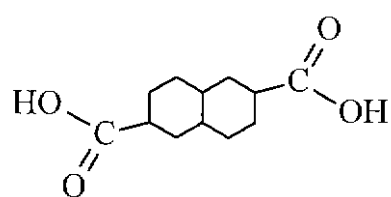
(3)



(4)

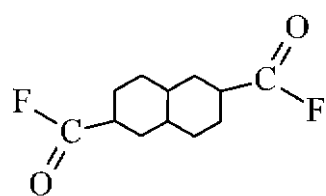


(5)

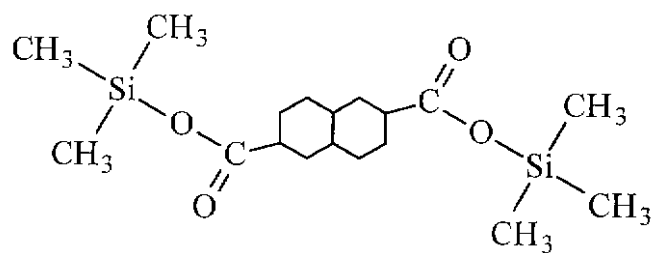


(6)

20



(7)

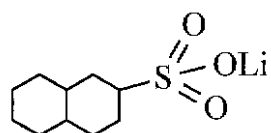


(8)

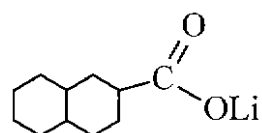
30

【 0 0 4 7】

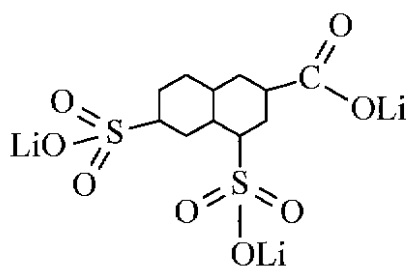
【化 2 1】



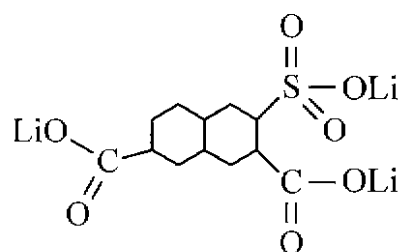
(1)



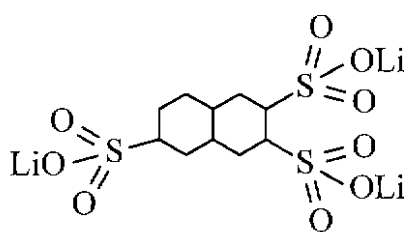
(2)



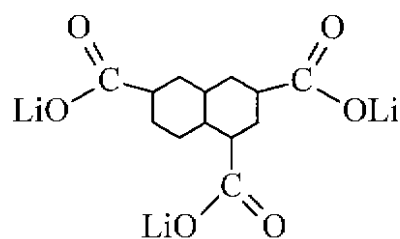
(3)



(4)



(5)



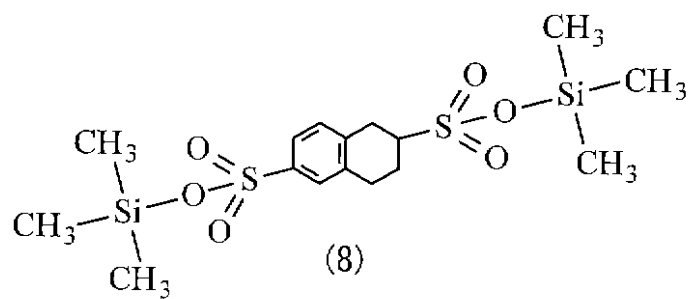
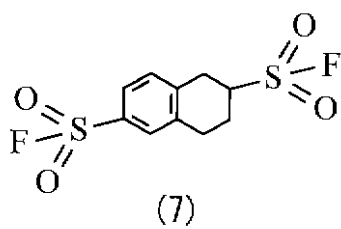
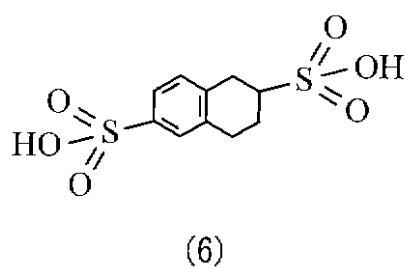
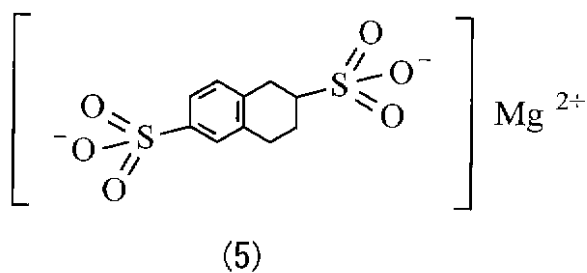
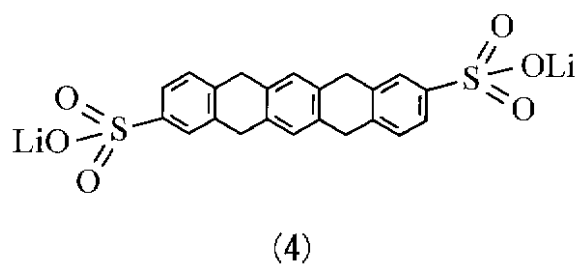
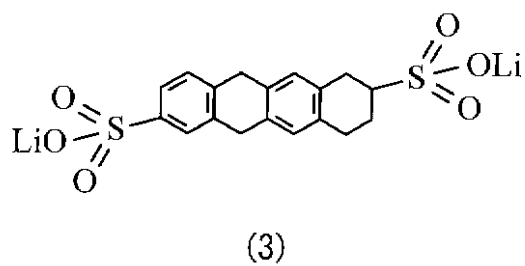
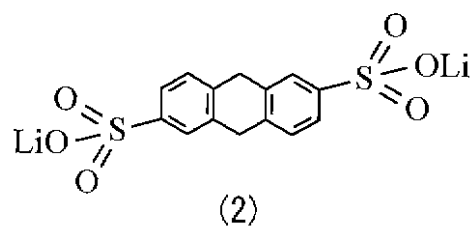
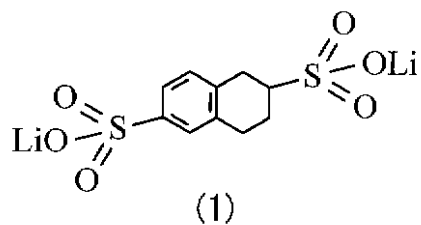
(6)

【 0 0 4 8 】

10

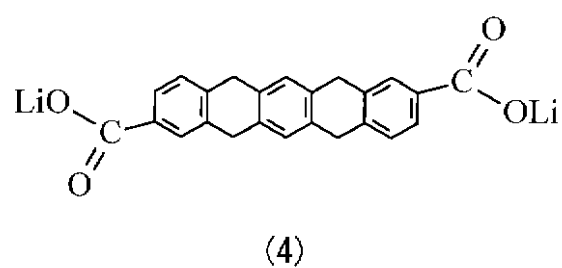
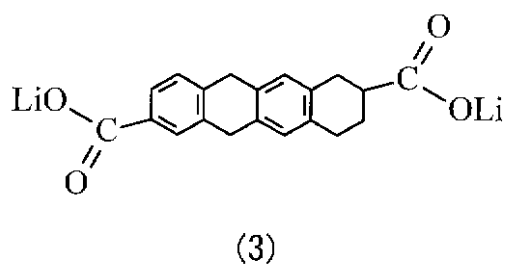
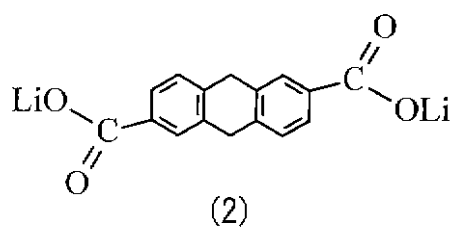
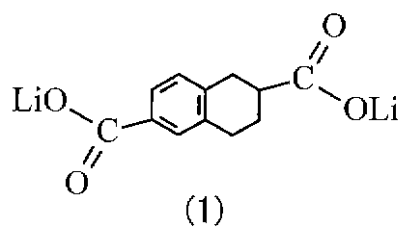
20

【化 2 2】

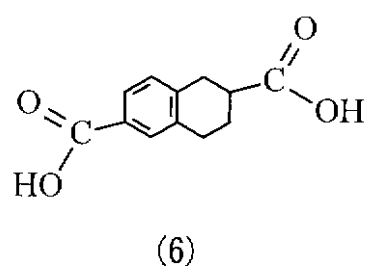
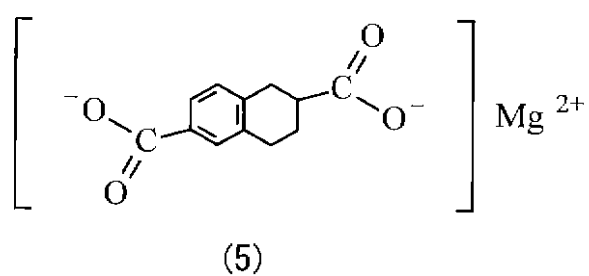


【 0 0 4 9 】

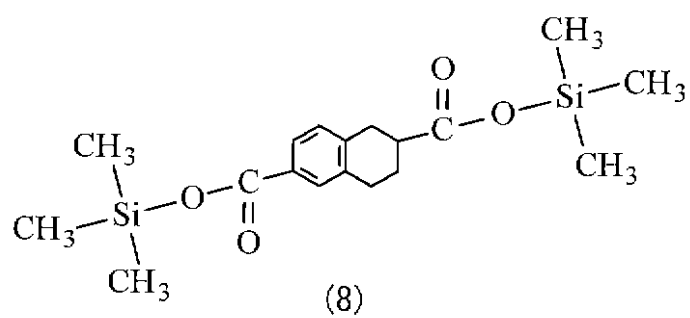
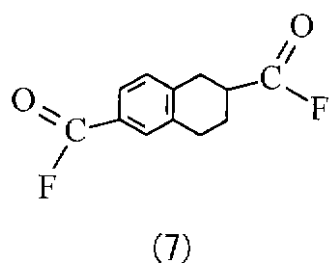
【化 2 3】



10



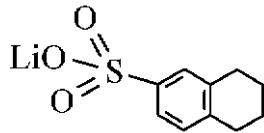
20



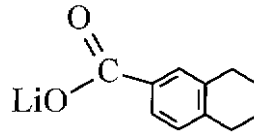
30

【 0 0 5 0 】

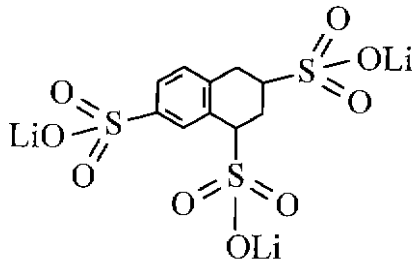
【化 2 4】



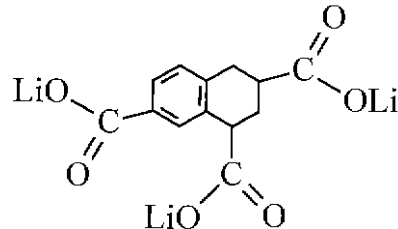
(1)



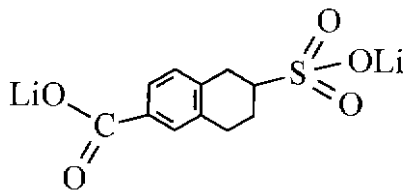
(2)



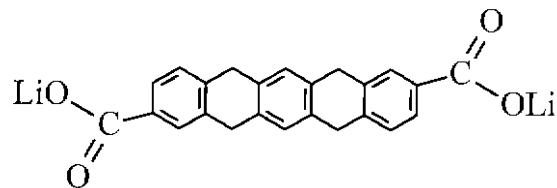
(3)



(4)



(5)



(6)

【0051】

なお、化 2 に示した化合物の具体例は、化 2 に示した構造を有していれば、化 3 あるいは化 4 に示した構造に有するものに限定されるわけではない。

【0052】

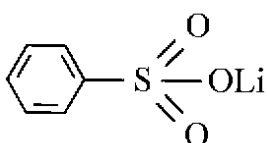
この二次電池は、例えば、上記した化 2 に示した化合物を含有する溶液を用いて、その化合物を含有するように正極および負極のうちの少なくとも一方を形成することにより、製造することができる。

【0053】

このような二次電池およびその製造方法によれば、正極および負極のうちの少なくとも一方が化 2 に示した化合物を含有するようにしたので、それを含有しない場合や、化 2 に示した化合物に該当しない他の化合物（例えば化 2 5 に示したベンゼンスルホン酸リチウム）を含有する場合や、電解質が化 2 に示した化合物を含有する場合と比較して、負極および正極のうちの少なくとも一方の化学的安定性が向上する。このため、充放電をした際に、正極および負極が電解質と反応しにくくなる。よって、サイクル特性、膨れ特性あるいは反応抵抗特性などの電池特性を向上させることができる。この場合には、化 2 に示した化合物を含有する溶液を用いて、その化合物を含有するように正極および負極のうちの少なくとも一方を形成すれば、減圧環境などの特殊な環境条件を要する方法を用いる場合と比較して、簡単に正極および負極を形成することができる。

【0054】

【化 2 5】



10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

特に、化 2 に示した化合物が化 3 に示した化合物であれば、より電解質の分解反応が抑制されるため、電池特性をより向上させることができる。この場合には、化 2 に示した化合物が化 5 (1) に示した化合物であれば、さらに高い効果を得ることができる。

【 0 0 5 6 】

なお、化 2 に示した化合物を含有する電極は、正極および負極の双方であるのが好ましいが、いずれか一方に絞るならば、正極よりも負極が好ましい。正極のみが含有する場合と比較して、より高い電池特性が得られるからである。

【 0 0 5 7 】

次に、上記した二次電池について、具体例を挙げて詳細を説明する。

10

【 0 0 5 8 】

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

【 0 0 5 9 】

(第 1 の二次電池)

図 1 および図 2 は第 1 の二次電池の断面構成を表しており、図 2 では図 1 に示した巻回電極体 2 0 の一部を拡大して示している。

【 0 0 6 0 】

この二次電池は、主に、ほぼ中空円柱状の電池缶 1 1 の内部に、セパレータ 2 3 を介して正極 2 1 と負極 2 2 とが巻回された巻回電極体 2 0 と、一対の絶縁板 1 2 , 1 3 とが収納されたものである。この円柱状の電池缶 1 1 を用いた電池構造は、円筒型と呼ばれている。

20

【 0 0 6 1 】

電池缶 1 1 は、例えば、一端部が閉鎖されると共に他端部が開放された中空構造を有しており、鉄 (Fe)、アルミニウム (Al) あるいはそれらの合金などの金属材料により構成されている。なお、電池缶 1 1 が鉄により構成される場合には、例えば、ニッケル (Ni) などの鍍金が施されてもよい。一対の絶縁板 1 2 , 1 3 は、巻回電極体 2 0 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。

【 0 0 6 2 】

電池缶 1 1 の開放端部には、電池蓋 1 4 と、その内側に設けられた安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient : P T C 素子) 1 6 とが、ガスケット 1 7 を介してかしめて取り付けられている。これにより、電池缶 1 1 の内部は密閉されている。電池蓋 1 4 は、例えば、電池缶 1 1 と同様の金属材料により構成されている。安全弁機構 1 5 は、熱感抵抗素子 1 6 を介して電池蓋 1 4 と電氣的に接続されている。この安全弁機構 1 5 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 1 5 A が反転して電池蓋 1 4 と巻回電極体 2 0 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 1 6 は、温度の上昇に応じて抵抗が増大することにより、電流を制限して大電流に起因する異常な発熱を防止するものである。ガスケット 1 7 は、例えば、絶縁材料により構成されており、その表面にはアスファルトが塗布されている。

30

40

【 0 0 6 3 】

巻回電極体 2 0 の中心には、センターピン 2 4 が挿入されていてもよい。この巻回電極体 2 0 では、アルミニウムなどの金属材料により構成された正極リード 2 5 が正極 2 1 に接続されていると共に、ニッケルなどの金属材料により構成された負極リード 2 6 が負極 2 2 に接続されている。正極リード 2 5 は、安全弁機構 1 5 に溶接などされて電池蓋 1 4 と電氣的に接続されており、負極リード 2 6 は、電池缶 1 1 に溶接などされて電氣的に接続されている。

【 0 0 6 4 】

正極 2 1 は、例えば、一対の面を有する正極集電体 2 1 A の両面に正極活物質層 2 1 B が設けられたものである。ただし、正極活物質層 2 1 B は、正極集電体 2 1 A の片面だけ

50

に設けられていてもよい。

【0065】

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

【0066】

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

【0067】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、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含む複合酸化物や、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物などが挙げられる。中でも、遷移金属元素としてコバルト、ニッケル、マンガンおよび鉄からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが好ましい。より高い電圧が得られるからである。その化学式は、例えば、 $Li_x M1O_2$ あるいは $Li_y M2PO_4$ で表される。式中、M1およびM2は、1種類以上の遷移金属元素を表す。xおよびyの値は、充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ である。

【0068】

リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物としては、例えば、リチウムコバルト複合酸化物（ $Li_x CoO_2$ ）、リチウムニッケル複合酸化物（ $Li_x NiO_2$ ）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（ $Li_x Ni_{1-z} Co_z O_2$ （ $z < 1$ ））、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（ $Li_x Ni_{(1-v-w)} Co_v Mn_w O_2$ （ $v + w < 1$ ））、あるいはスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物（ $LiMn_2O_4$ ）などが挙げられる。中でも、コバルトを含む複合酸化物が好ましい。高い容量が得られると共に、優れたサイクル特性も得られるからである。また、リチウムコバルト複合酸化物としては、コバルトの一部をアルミニウムおよびマグネシウム（Mg）に置き換えた複合酸化物（ $LiCo_{(1-j-k)} Al_j Mg_k O_2$ （ $0 < j < 0.1$ 、 $0 < k < 0.1$ ））であってもよい。さらに、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物としては、例えば、リチウム鉄リン酸化合物（ $LiFePO_4$ ）あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物（ $LiFe_{1-u} Mn_u PO_4$ （ $u < 1$ ））などが挙げられる。

【0069】

この他、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、酸化チタン、酸化バナジウムあるいは二酸化マンガンなどの酸化物や、二硫化チタンあるいは硫化モリブデンなどの二硫化物や、セレン化ニオブなどのカルコゲン化物や、硫黄、ポリアニリンあるいはポリチオフェンなどの導電性高分子も挙げられる。

【0070】

もちろん、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料は、上記以外のものであってもよい。また、上記した一連の正極材料は、任意の組み合わせで2種以上混合されてもよい。

【0071】

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

【0072】

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

【0073】

10

20

30

40

50

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

【0074】

負極集電体 22 A は、例えば、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料により構成されている。この負極集電体 22 A の表面は、粗面化されているのが好ましい。いわゆるアンカー効果により負極集電体 22 A と負極活物質層 22 B との間の密着性が向上するからである。この場合には、少なくとも負極活物質層 22 B と対向する領域において、負極集電体 22 A の表面が粗面化されていればよい。粗面化の方法としては、例えば、電解処理により微粒子を形成する方法などが挙げられる。この電解処理とは、電解槽中において電解法により負極集電体 22 A の表面に微粒子を形成して凹凸を設ける方法である。このような電解処理により粗面化された銅箔を含め、電解処理が施された銅箔は、一般に「電解銅箔」と呼ばれている。

10

【0075】

負極活物質層 22 B は、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか 1 種あるいは 2 種以上を含んでおり、必要に応じて、結着剤や導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。なお、結着剤および導電剤に関する詳細は、例えば、正極 21 について説明した場合と同様である。

【0076】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能であると共に金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を構成元素として有する材料が挙げられる。高いエネルギー密度が得られるからである。このような負極材料は、金属元素あるいは半金属元素の単体でも合金でも化合物でもよく、それらの 1 種あるいは 2 種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。

20

【0077】

なお、本発明における「合金」には、2 種以上の金属元素からなるものに加えて、1 種以上の金属元素と 1 種以上の半金属元素とを含むものも含まれる。また、「合金」は、非金属元素を含んでいてもよい。この組織には、固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物、あるいはそれらのうちの 2 種以上が共存するものがある。

30

【0078】

上記した金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、リチウムと合金を形成することが可能な金属元素あるいは半金属元素が挙げられる。具体的には、マグネシウム（Mg）、ホウ素（B）、アルミニウム（Al）、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）、鉛（Pb）、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）などである。中でも、ケイ素およびスズのうちの少なくとも 1 種が好ましく、ケイ素がより好ましい。リチウムを吸蔵および放出する能力が大きいため、高いエネルギー密度が得られるからである。

40

【0079】

ケイ素およびスズのうちの少なくとも 1 種を有する負極材料としては、例えば、ケイ素の単体、合金あるいは化合物や、スズの単体、合金あるいは化合物や、それらの 1 種あるいは 2 種以上の相を少なくとも一部に有する材料が挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

【0080】

ケイ素の単体を有する負極材料としては、例えば、ケイ素の単体を主体として有する材料が挙げられる。この負極材料を含む負極活物質層 22 B は、例えば、ケイ素単体層の間にケイ素以外の第 2 の構成元素と酸素とが存在する構造を有している。この負極活物質層 22 B におけるケイ素および酸素の合計の含有量は、50 質量%以上であるのが好ましく

50

、特にケイ素単体の含有量が50質量%以上であるのが好ましい。ケイ素以外の第2の構成元素としては、例えば、チタン(Ti)、クロム、マンガン(Mn)、鉄、コバルト(Co)、ニッケル、銅、亜鉛、インジウム、銀、マグネシウム、アルミニウム、ゲルマニウム、スズ、ビスマスあるいはアンチモン(Sb)などが挙げられる。ケイ素の単体を主体として有する材料を含む負極活物質層22Bは、例えば、ケイ素と他の構成元素とを共蒸着することにより形成可能である。

【0081】

ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第2の構成元素として、スズ、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロムからなる群のうち少なくとも1種を有するものが挙げられる。ケイ素の化合物としては、例えば、酸素あるいは炭素(C)を有するものが挙げられ、ケイ素に加えて、上記した第2の構成元素を有していてもよい。ケイ素の合金あるいは化合物の一例としては、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$) あるいは LiSiO などが挙げられる。

10

【0082】

スズの合金としては、例えば、スズ以外の第2の構成元素として、ケイ素、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロムからなる群のうち少なくとも1種を有するものが挙げられる。スズの化合物としては、例えば、酸素あるいは炭素を有するものが挙げられ、スズに加えて、上記した第2の構成元素を有していてもよい。スズの合金あるいは化合物の一例としては、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 SnSiO_3 、 LiSnO あるいは Mg_2Sn などが挙げられる。

20

【0083】

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

30

【0084】

中でも、スズ、コバルトおよび炭素を構成元素として有し、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下、スズおよびコバルトの合計に対するコバルトの割合($\text{Co}/(\text{Sn} + \text{Co})$)が30質量%以上70質量%以下である SnCoC 含有材料が好ましい。このような組成範囲において、高いエネルギー密度が得られるからである。

40

【0085】

この SnCoC 含有材料は、必要に応じて、さらに他の構成元素を有していてもよい。他の構成元素としては、例えば、ケイ素、鉄、ニッケル、クロム、インジウム、ニオブ、ゲルマニウム、チタン、モリブデン、アルミニウム、リン、ガリウムあるいはビスマスなどが好ましく、それらの2種以上を有していてもよい。より高い効果が得られるからである。

【0086】

なお、 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な相であるのが好ましい。この相は、リチウムと反応可能な反応相であり、これによって優れたサイクル特性が得られるようになっている。この相

50

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 Cu K α 線を用い、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。リチウムがより円滑に吸蔵および放出されると共に、電解質との反応性が低減されるからである。

【 0 0 8 7 】

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 線回折チャートを比較することにより容易に判断することができる。例えば、リチウムとの電気化学的反応の前後において回折ピークの位置が変化すれば、リチウムと反応可能な反応相に対応するものである。この場合には、例えば、低結晶性あるいは非晶質な反応相の回折ピークが 2 θ = 2 0 ° ~ 5 0 ° の間に見られる。この低結晶性あるいは非晶質な反応相は、例えば、上記した各構成元素を含んでおり、主に、炭素により低結晶化あるいは非晶質化しているものと考えられる。

10

【 0 0 8 8 】

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

【 0 0 8 9 】

特に、SnCoC 含有材料では、構成元素である炭素の少なくとも一部が、他の構成元素である金属元素あるいは半金属元素と結合しているのが好ましい。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。

20

【 0 0 9 0 】

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

【 0 0 9 1 】

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

30

【 0 0 9 2 】

X P S において、炭素の 1 s 軌道 (C 1 s) のピークは、グラファイトであれば、金原子の 4 f 軌道 (Au 4 f) のピークが 8 4 . 0 e V に得られるようにエネルギー校正された装置において、2 8 4 . 5 e V に現れる。また、表面汚染炭素であれば、2 8 4 . 8 e V に現れる。これに対して、炭素元素の電荷密度が高くなる場合、例えば炭素よりも陽性な元素と結合している場合には、C 1 s のピークは、2 8 4 . 5 e V よりも低い領域に現れる。すなわち、SnCoC 含有材料に含まれる炭素の少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素などと結合している場合には、SnCoC 含有材料について得られる C 1 s の合成波のピークが 2 8 4 . 5 e V よりも低い領域に現れる。

40

【 0 0 9 3 】

なお、X P S 測定を行う場合には、表面が表面汚染炭素で覆われている際に、X P S 装置に付属のアルゴンイオン銃で表面を軽くスパッタするのが好ましい。また、測定対象の SnCoC 含有材料が負極 2 2 中に存在する場合には、二次電池を解体して負極 2 2 を取り出したのち、炭酸ジメチルなどの揮発性溶媒で洗浄するとよい。負極 2 2 の表面に存在する揮発性の低い溶媒と電解質塩とを除去するためである。これらのサンプリングは、不活性雰囲気下で行うのが望ましい。

【 0 0 9 4 】

50

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

【0095】

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

【0096】

原料には、各構成元素の単体を混合して用いてもよいが、炭素以外の構成元素の一部については合金を用いるのが好ましい。このような合金に炭素を加えてメカニカルアロイング法を利用した方法によって合成することにより、低結晶性あるいは非晶質な構造が得られ、反応時間も短縮されるからである。なお、原料の形態は、粉体であってもよいし、塊状であってもよい。

【0097】

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

【0098】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料として、ケイ素の単体、合金あるいは化合物や、スズの単体、合金あるいは化合物や、それらの1種あるいは2種以上の相を少なくとも一部に有する材料を用いた負極活物質層22Bは、例えば、気相法、液相法、溶射法、塗布法あるいは焼成法、またはそれらの2種以上の方法を用いて形成される。この場合には、負極集電体22Aと負極活物質層22Bとが界面の少なくとも一部において合金化しているのが好ましい。詳細には、両者の界面において、負極集電体22Aの構成元素が負極活物質層22Bに拡散していてもよいし、負極活物質層22Bの構成元素が負極集電体22Aに拡散していてもよいし、それらの構成元素が互いに拡散し合っているもよい。充放電時における負極活物質層22Bの膨張および収縮に起因する破壊が抑制されると共に、負極集電体22Aと負極活物質層22Bとの間の電子伝導性が向上するからである。

【0099】

10

20

30

40

50

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

【0100】

上記した他、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、炭素材料が挙げられる。この炭素材料とは、例えば、易黒鉛化性炭素や、（002）面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化性炭素や、（002）面の面間隔が0.34nm以下の黒鉛などである。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭あるいはカーボンブラック類などがある。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどが含まれる。有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂やフラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。炭素材料は、リチウムの吸蔵および放出に伴う結晶構造の変化が非常に少ないため、高いエネルギー密度が得られると共に優れたサイクル特性が得られ、さらに導電剤としても機能するので好ましい。なお、炭素材料の形状は、繊維状、球状、粒状あるいは鱗片状のいずれでもよい。

【0101】

また、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能な金属酸化物あるいは高分子化合物なども挙げられる。金属酸化物とは、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り、高分子化合物とは、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。

【0102】

もちろん、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料は、上記以外のものであってもよい。また、上記した一連の負極材料は、任意の組み合わせで2種以上混合され

【0103】

上記した負極材料からなる負極活物質は、複数の粒子状をなしている。すなわち、負極活物質層22Bは、複数の負極活物質粒子を有しており、その負極活物質粒子は、例えば、上記した気相法などにより形成されている。ただし、負極活物質粒子は、気相法以外の方法により形成されていてもよい。

【0104】

負極活物質粒子が気相法などの堆積法により形成される場合には、その負極活物質粒子が単一の堆積工程を経て形成された単層構造を有していてもよいし、複数回の堆積工程を経て形成された多層構造を有していてもよい。ただし、堆積時に高熱を伴う蒸着法などにより負極活物質粒子を形成する場合には、その負極活物質粒子が多層構造を有しているのが好ましい。負極材料の堆積工程を複数回に分割して行う（負極材料を順次薄く形成して堆積させる）ことにより、その堆積工程を1回で行う場合と比較して負極集電体22Aが高熱に晒される時間が短くなり、熱的ダメージを受けにくくなるからである。

【0105】

この負極活物質粒子は、例えば、負極集電体22Aの表面から負極活物質層22Bの厚さ方向に成長しており、その根元において負極集電体22Aに連結されている。この場合には、負極活物質粒子が気相法により形成されており、上記したように、負極集電体22Aとの界面の少なくとも一部において合金化しているのが好ましい。詳細には、両者の界面において、負極集電体22Aの構成元素が負極活物質粒子に拡散していてもよいし、負

極活物質粒子の構成元素が負極集電体 2 2 A に拡散していてもよいし、両者の構成元素が互いに拡散しあってもよい。

【0106】

特に、負極活物質層 2 2 B は、必要に応じて、負極活物質粒子の表面（電解液と接する領域）を被覆する酸化物含有膜を有しているのが好ましい。酸化物含有膜が電解液に対する保護膜として機能し、充放電を繰り返しても電解液の分解反応が抑制されるため、サイクル特性が向上するからである。この酸化物含有膜は、負極活物質粒子の表面のうちの一部を被覆していてもよいし、全部を被覆していてもよい。

【0107】

この酸化物含有膜は、例えば、ケイ素、ゲルマニウムおよびスズからなる群のうちの少なくとも 1 種の酸化物を含有しており、中でも、ケイ素の酸化物を含有しているのが好ましい。負極活物質粒子の表面を全体に渡って容易に被覆しやすいと共に、優れた保護作用が得られるからである。もちろん、酸化物含有膜は、上記以外の他の酸化物を含有していてもよい。この酸化物含有膜は、例えば、気相法あるいは液相法により形成されており、中でも液相析出法、ゾルゲル法、塗布法あるいはディップコーティング法などの液相法が好ましく、液相析出法がより好ましい。負極活物質粒子の表面を広い範囲に渡って容易に被覆しやすいからである。

10

【0108】

また、負極活物質層 2 2 B は、必要に応じて、負極活物質粒子の粒子間の隙間や粒子内の隙間に、リチウムと合金化しない金属材料を有しているのが好ましい。金属材料を介して複数の負極活物質粒子が結着されると共に、上記した隙間に金属材料が存在することで負極活物質層 2 2 B の膨張および収縮が抑制されるため、サイクル特性が向上するからである。

20

【0109】

この金属材料は、例えば、リチウムと合金化しない金属元素を構成元素として有している。このような金属元素としては、例えば、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛および銅からなる群のうちの少なくとも 1 種が挙げられ、中でも、コバルトが好ましい。上記した隙間に金属材料が容易に入り込みやすいと共に、優れた結着作用が得られるからである。もちろん、金属材料は、上記以外の他の金属元素を有していてもよい。ただし、ここで言う「金属材料」とは、単体に限らず、合金や金属化合物まで含む広い概念である。この金属材料は、例えば、気相法あるいは液相法により形成されており、中でも電解鍍金法あるいは無電解鍍金法などの液相法が好ましく、電解鍍金法がより好ましい。上記した隙間に金属材料が入り込みやすくなると共に、その形成時間が短くて済むからである。

30

【0110】

なお、負極活物質層 2 2 B は、上記した酸化物含有膜あるいは金属材料のいずれか一方だけを有していてもよいし、双方を有していてもよい。ただし、サイクル特性をより向上させるためには、双方を含んでいるのが好ましい。

【0111】

ここで、図 3 ~ 図 6 を参照して、負極 2 2 の詳細な構成について説明する。

【0112】

まず、負極活物質層 2 2 B が複数の負極活物質粒子と共に酸化物含有膜を有する場合について説明する。図 3 は本発明の負極 2 2 の断面構造を模式的に表しており、図 4 は参考例の負極の断面構造を模式的に表している。図 3 および図 4 では、負極活物質粒子が単層構造を有している場合を示している。

40

【0113】

本発明の負極では、図 3 に示したように、例えば、蒸着法などの気相法により負極集電体 2 2 A 上に負極材料が堆積されると、その負極集電体 2 2 A 上に複数の負極活物質粒子 2 2 1 が形成される。この場合には、負極集電体 2 2 A の表面が粗面化され、その表面に複数の突起部（例えば、電解処理により形成された微粒子）が存在すると、負極活物質粒子 2 2 1 が上記した突起部ごとに厚さ方向に成長するため、複数の負極活物質粒子 2 2 1

50

が負極集電体 2 2 A 上において配列されると共に根元において負極集電体 2 2 A の表面に連結される。こののち、例えば、液相析出法などの液相法により負極活物質粒子 2 2 1 の表面に酸化物含有膜 2 2 2 が形成されると、その酸化物含有膜 2 2 2 は負極活物質粒子 2 2 1 の表面をほぼ全体に渡って被覆し、特に、負極活物質粒子 2 2 1 の頭頂部から根元に至る広い範囲を被覆する。この酸化物含有膜 2 2 2 による広範囲な被覆状態は、その酸化物含有膜 2 2 2 が液相法により形成された場合に得られる特徴である。すなわち、液相法により酸化物含有膜 2 2 2 を形成すると、その被覆作用が負極活物質粒子 2 2 1 の頭頂部だけでなく根元まで広く及ぶため、その根元まで酸化物含有膜 2 2 2 により被覆される。

【 0 1 1 4 】

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

10

【 0 1 1 5 】

なお、図 3 では、気相法により負極活物質層 2 2 B が形成される場合について説明したが、焼結法などにより負極活物質層 2 2 B が形成される場合においても同様に、複数の負極活物質粒子の表面をほぼ全体に渡って被覆するように酸化物含有膜が形成される。

20

【 0 1 1 6 】

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

【 0 1 1 7 】

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

30

【 0 1 1 8 】

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

40

【 0 1 1 9 】

図 6 は負極 2 2 の他の断面構造を表しており、図 5 に対応している。負極活物質層 2 2 B は、隙間 2 2 4 A , 2 2 4 B に、リチウムと合金化しない金属材料 2 2 6 を有している。この場合には、隙間 2 2 4 A , 2 2 4 B のうちのいずれか一方だけに金属材料 2 2 6 を有していてもよいが、双方に金属材料 2 2 6 を有しているのが好ましい。より高い効果が得られるからである。

【 0 1 2 0 】

この金属材料 2 2 6 は、隣り合う負極活物質粒子 2 2 1 間の隙間 2 2 4 A に入り込んでいる。詳細には、気相法などにより負極活物質粒子 2 2 1 が形成される場合には、上記し

50

たように、負極集電体 22A の表面に存在する突起部ごとに負極活物質粒子 221 が成長するため、隣り合う負極活物質粒子 221 間に隙間 224A が生じる。この隙間 224A は、負極活物質層 22B の結着性を低下させる原因となるため、その結着性を高めるために、上記した隙間 224A に金属材料 226 が充填されている。この場合には、隙間 224A の一部でも充填されていればよいが、その充填量が多いほど好ましい。負極活物質層 22B の結着性がより向上するからである。金属材料 226 の充填量は、20% 以上が好ましく、40% 以上がより好ましく、80% 以上がさらに好ましい。

【0121】

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

10

【0122】

なお、負極活物質層 22B は、最上層の負極活物質粒子 221 の露出面に生じるひげ状の微細な突起部（図示せず）が二次電池の性能に悪影響を及ぼすことを抑えるために、空隙 225 に金属材料 226 を有していてもよい。詳細には、気相法などにより負極活物質粒子 221 が形成される場合には、その表面にひげ状の微細な突起部が生じるため、その突起部間に空隙 225 が生じる。この空隙 225 は、負極活物質粒子 221 の表面積の増加を招き、その表面に形成される不可逆性の被膜の量も増加させるため、電極反応（充放電反応）の進行度を低下させる原因となる可能性がある。したがって、電極反応の進行度の低下を抑えるために、上記した空隙 225 に金属材料 226 が埋め込まれている。この場合には、空隙 225 の一部でも埋め込まれていればよいが、その埋め込む量が多いほど好ましい。電極反応の進行度の低下がより抑えられるからである。図 6 において、最上層の負極活物質粒子 221 の表面に金属材料 226 が点在していることは、その点在箇所上記した微細な突起部が存在していること表している。もちろん、金属材料 226 は、必ずしも負極活物質粒子 221 の表面に点在していなければならないわけではなく、その表面全体を被覆していてもよい。

20

30

【0123】

特に、隙間 224B に入り込んだ金属材料 226 は、各階層における空隙 225 を埋め込む機能も果たしている。詳細には、負極材料が複数回に渡って堆積される場合には、その堆積時ごとに負極活物質粒子 221 の表面に上記した微細な突起部が生じる。このことから、金属材料 226 は、各階層における隙間 224B に充填されているだけでなく、各階層における空隙 225 も埋め込んでいる。

【0124】

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

40

【0125】

被膜 22C は、上記した化 2 に示した化合物のいずれか 1 種あるいは 2 種以上を含有している。この被膜 22C が負極活物質層 22B 上に設けられているのは、負極 22 の化学的安定性が向上し、それに伴って負極 22 に隣接する電解質（電解液）の化学的安定性も向上するからである。これにより、負極 22 においてリチウムが効率よく吸蔵および放出されると共に、電解質の分解反応が抑制されるため、電池特性の中でも特にサイクル特性

50

が向上する。

【0126】

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

【0127】

特に、被膜22Cは、上記した化2に示した化合物と共に、アルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩（化2に示した化合物に該当するものを除く）のいずれか1種あるいは2種以上を含有しているのが好ましい。被膜抵抗が抑えられるため、サイクル特性がより向上するからである。なお、ここでいう「アルカリ土類金属」も、長周期型周期表における2族元素のことである。

10

【0128】

このようなアルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩としては、例えば、アルカリ金属元素あるいはアルカリ土類金属元素の炭酸塩、ハロゲン化物塩、ホウ酸塩、リン酸塩あるいはスルホン酸塩などが挙げられる。具体的には、例えば、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）、フッ化リチウム（ LiF ）、四ホウ酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）、メタホウ酸リチウム（ LiBO_2 ）、ピロリン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ）、トリポリリン酸リチウム（ $\text{Li}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ）、オルトケイ酸リチウム（ Li_4SiO_4 ）、メタケイ酸リチウム（ Li_2SiO_3 ）、エタンジスルホン酸ニリチウム、プロパンジスルホン酸ニリチウム、スルホ酢酸ニリチウム、スルホプロピオン酸ニリチウム、スルホブタン酸ニリチウム、スルホ安息香酸ニリチウム、コハク酸ニリチウム、スルホコハク酸三リチウム、スクエア酸ニリチウム、エタンジスルホン酸マグネシウム、プロパンジスルホン酸マグネシウム、スルホ酢酸マグネシウム、スルホプロピオン酸マグネシウム、スルホブタン酸マグネシウム、スルホ安息香酸マグネシウム、コハク酸マグネシウム、ニスルホコハク酸三マグネシウム、エタンジスルホン酸カルシウム、プロパンジスルホン酸カルシウム、スルホ酢酸カルシウム、スルホプロピオン酸カルシウム、スルホブタン酸カルシウム、スルホ安息香酸カルシウム、コハク酸カルシウム、あるいはニスルホコハク酸三カルシウムなどである。

20

【0129】

被膜22Cを形成する方法としては、例えば、塗布法、浸漬法あるいはディップコーティング法などの液相法や、蒸着法、スパッタ法あるいはCVD（Chemical Vapor Deposition：化学気相成長）法などの気相法が挙げられる。これらの方法については、単独で用いてもよいし、2種以上の方法を併用してもよい。中でも、液相法として、化2に示した化合物を含有する溶液を用いて被膜22Cを形成するのが好ましい。具体的には、例えば、浸漬法では、化2に示した化合物を含有する溶液中に、負極活物質層22Bが形成された負極集電体22Aを浸漬し、あるいは塗布法では、化2に示した化合物を含有する溶液を負極活物質層22Bの表面に塗布する。高い化学的安定性を有する良好な被膜22Bが容易に形成されるからである。化2に示した化合物を溶解させる溶媒としては、例えば、水などの極性の高い溶媒が挙げられる。

30

【0130】

セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離し、両極の接触に起因する電流の短絡を防止しながらリチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂からなる多孔質膜や、セラミックからなる多孔質膜などにより構成されており、これらの2種以上の多孔質膜が積層されたものであってもよい。

40

【0131】

このセパレータ23には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、溶媒と、それに溶解された電解質塩とを含んでいる。

【0132】

溶媒は、例えば、有機溶剤などの非水溶媒のいずれか1種あるいは2種以上を含有している。この非水溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、

50

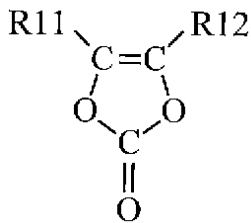
炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸メチルプロピルなどの炭酸エステル系溶媒などが挙げられる。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性が得られるからである。中でも、炭酸エチレンあるいは炭酸プロピレンなどの高粘度溶媒と、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒とを混合したものが好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するため、より高い効果が得られるからである。

【 0 1 3 3 】

この溶媒は、化 2 6 ~ 化 2 8 で表される不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含有しているのが好ましい。サイクル特性が向上するからである。これらは単独でも良いし、複数種が混合されてもよい。

【 0 1 3 4 】

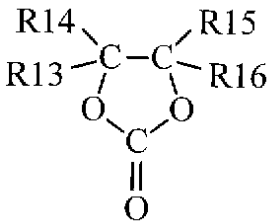
【 化 2 6 】



(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。)

【 0 1 3 5 】

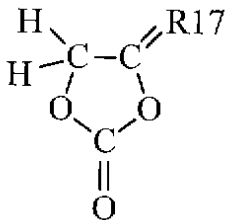
【 化 2 7 】



(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。)

【 0 1 3 6 】

【 化 2 8 】



(R 1 7 はアルキレン基である。)

【 0 1 3 7 】

化 2 6 に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルは、炭酸ビニレン系化合物である。この炭酸ビニレン系化合物としては、例えば、炭酸ビニレン (1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン)、炭酸メチルビニレン (4 - メチル - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン)、炭酸エチルビニレン (4 - エチル - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン)、4 , 5 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン、4 , 5 - ジエチル - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン、あるいは 4 - トリフルオロメチル - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オンなどが挙げられ、中でも炭酸ビニレンが好ましい。容易に入手可能であると共に、高いサイクル特性が得られるからである。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 8 】

化 2 7 に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルは、炭酸ビニルエチレン系化合物である。炭酸ビニルエチレン系化合物としては、例えば、炭酸ビニルエチレン（4 - ビニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン）、4 - メチル - 4 - ビニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - エチル - 4 - ビニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - n - プロピル - 4 - ビニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、5 - メチル - 4 - ビニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4, 4 - ジビニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、あるいは 4, 5 - ジビニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンなどが挙げられ、中でも炭酸ビニルエチレンが好ましい。容易に入手可能であると共に、高いサイクル特性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、ビニル基とアリル基とが混在していてもよい。

10

【 0 1 3 9 】

化 2 8 に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルは、炭酸メチレンエチレン系化合物である。炭酸メチレンエチレン系化合物としては、4 - メチレン - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4, 4 - ジメチル - 5 - メチレン - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、あるいは 4, 4 - ジエチル - 5 - メチレン - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンなどが挙げられる。この炭酸メチレンエチレン系化合物としては、1つのメチレン基を有するもの（化 2 8 に示した化合物）の他、2つのメチレン基を有するものであってもよい。

【 0 1 4 0 】

なお、不飽和結合を有する環状炭酸エステルとしては、化 2 6 ~ 化 2 8 に示したものの他、ベンゼン環を有する炭酸カテコール（カテコールカーボネート）などであってもよい。

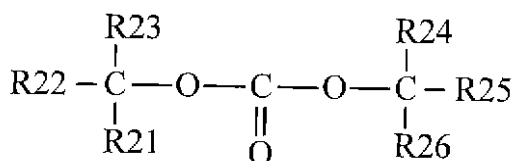
20

【 0 1 4 1 】

また、溶媒は、化 2 9 で表されるハロゲンを構成元素として有する鎖状炭酸エステルおよび化 3 0 で表されるハロゲンを構成元素として有する環状炭酸エステルのうちの少なくとも1種を含有しているのが好ましい。負極 2 2 の表面に安定な保護膜が形成されて電解液の分解反応が抑制されるため、サイクル特性が向上するからである。

【 0 1 4 2 】

【 化 2 9 】

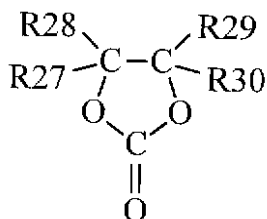


30

（R 2 1 ~ R 2 6 は水素基、ハロゲン基、アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それらのうちの少なくとも1つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。）

【 0 1 4 3 】

【 化 3 0 】



40

（R 2 7 ~ R 3 0 は水素基、ハロゲン基、アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それらのうちの少なくとも1つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。）

50

【 0 1 4 4 】

なお、化 2 9 中の R 2 1 ~ R 2 6 は、同一でもよいし、異なってもよい。このことは、化 3 0 中の R 2 7 ~ 3 0 についても同様である。ハロゲンの種類は、特に限定されないが、例えば、フッ素、塩素および臭素からなる群のうちの少なくとも 1 種が挙げられ、中でも、フッ素が好ましい。高い効果が得られるからである。もちろん、他のハロゲンであってもよい。

【 0 1 4 5 】

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

10

【 0 1 4 6 】

化 2 9 に示したハロゲンを有する鎖状炭酸エステルとしては、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ビス(フルオロメチル)あるいは炭酸ジフルオロメチルメチルなどが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

【 0 1 4 7 】

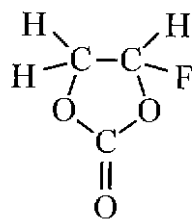
化 3 0 に示したハロゲンを有する環状炭酸エステルとしては、例えば、化 3 1 および化 3 2 で表される一連の化合物が挙げられる。すなわち、化 3 1 に示した(1)の 4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(2)の 4 - クロロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(3)の 4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(4)のテトラフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(5)の 4 - クロロ - 5 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(6)の 4, 5 - ジクロロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(7)のテトラクロロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(8)の 4, 5 - ビストリフルオロメチル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(9)の 4 - トリフルオロメチル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(10)の 4, 5 - ジフルオロ - 4, 5 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(11)の 4, 4 - ジフルオロ - 5 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(12)の 4 - エチル - 5, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンなどである。また、化 3 2 に示した(1)の 4 - フルオロ - 5 - トリフルオロメチル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(2)の 4 - メチル - 5 - トリフルオロメチル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(3)の 4 - フルオロ - 4, 5 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(4)の 5 - (1, 1 - ジフルオロエチル) - 4, 4 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(5)の 4, 5 - ジクロロ - 4, 5 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(6)の 4 - エチル - 5 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(7)の 4 - エチル - 4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(8)の 4 - エチル - 4, 5, 5 - トリフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(9)の 4 - フルオロ - 4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンなどである。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

20

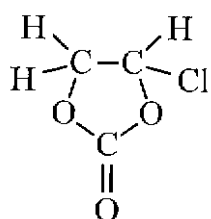
30

【 0 1 4 8 】

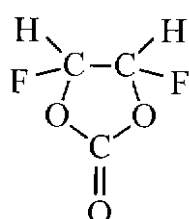
【化 3 1】



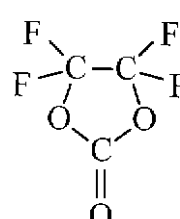
(1)



(2)

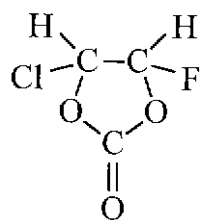


(3)

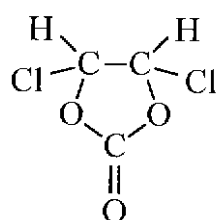


(4)

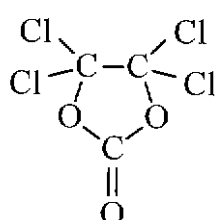
10



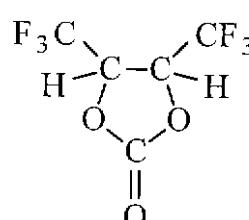
(5)



(6)

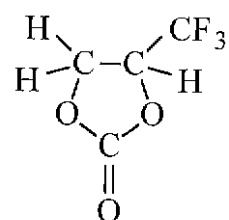


(7)

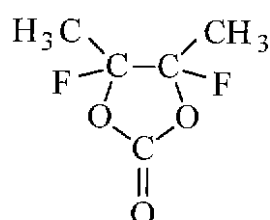


(8)

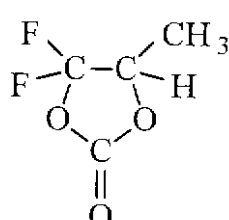
20



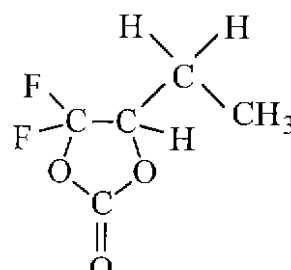
(9)



(10)



(11)

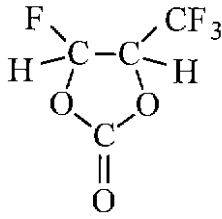


(12)

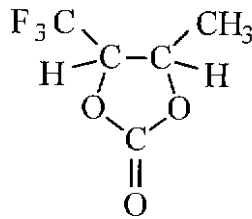
【 0 1 4 9 】

30

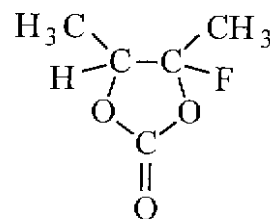
【化 3 2】



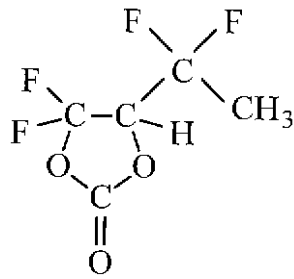
(1)



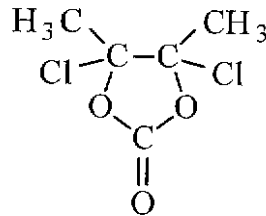
(2)



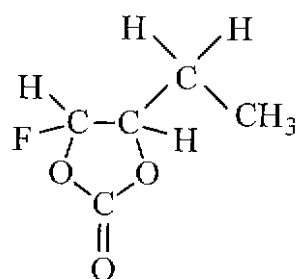
(3)



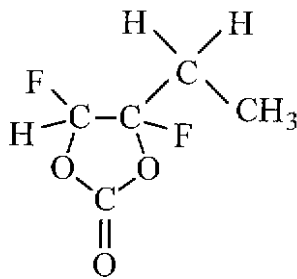
(4)



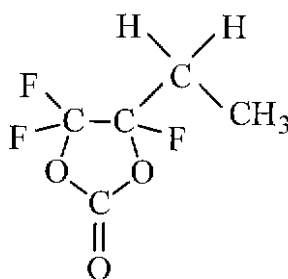
(5)



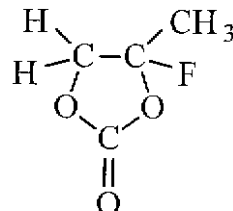
(6)



(7)



(8)



(9)

10

20

【0 1 5 0】

30

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

【0 1 5 1】

また、溶媒は、スルトン（環状スルホン酸エステル）や酸無水物を含有しているのが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。

【0 1 5 2】

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、中でも、プロペンスルトンが好ましい。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。溶媒中におけるスルトンの含有量は、例えば、0 . 5 重量 % 以上 5 重量 % 以下である。

40

【0 1 5 3】

酸無水物としては、例えば、コハク酸無水物、グルタル酸無水物あるいはマレイン酸無水物などのカルボン酸無水物や、エタンジスルホン酸無水物あるいはプロパンジスルホン酸無水物などのジスルホン酸無水物や、スルホ安息香酸無水物、スルホプロピオン酸無水物あるいはスルホ酪酸無水物などのカルボン酸とスルホン酸との無水物などが挙げられ、中でも、コハク酸無水物あるいはスルホ安息香酸無水物が好ましい。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。溶媒中における酸無水物の含有量は、例えば、0 . 5

50

重量%以上5重量%以下である。

【0154】

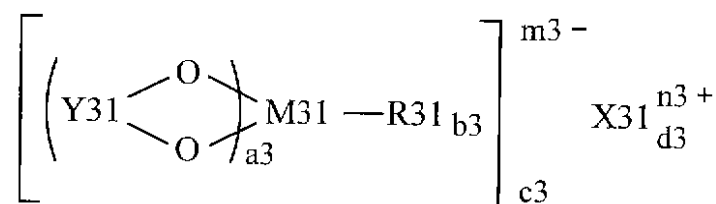
電解質塩は、例えば、リチウム塩などの軽金属塩のいずれか1種あるいは2種以上を含んでいる。このリチウム塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウムあるいは六フッ化ヒ酸リチウムなどが挙げられる。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性が得られるからである。中でも、六フッ化リン酸リチウムが好ましい。内部抵抗が低下するため、より高い効果が得られるからである。

【0155】

この電解質塩は、化33～化35で表される化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含有しているのが好ましい。上記した六フッ化リン酸リチウム等と一緒に用いられた場合に、より高い効果が得られるからである。なお、化33中のR33は、同一でもよいし、異なってもよい。このことは、化34中のR41～R43および化35中のR51およびR52についても同様である。

【0156】

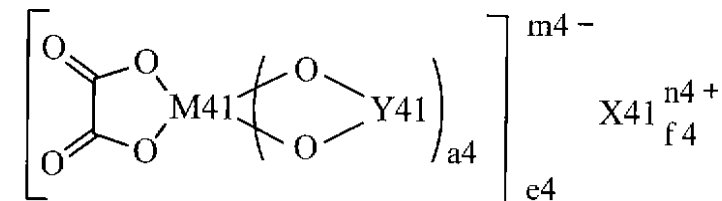
【化33】



(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(A1)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-(O=)C-R32-C(=O)-、-(O=)C-C(R33)2-あるいは-(O=)C-C(=O)-である。ただし、R32はアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基あるいはハロゲン化アリーレン基である。R33はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基あるいはハロゲン化アリール基である。なお、a3は1～4の整数であり、b3は0、2あるいは4であり、c3、d3、m3およびn3は1～3の整数である。)

【0157】

【化34】



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

【0158】

10

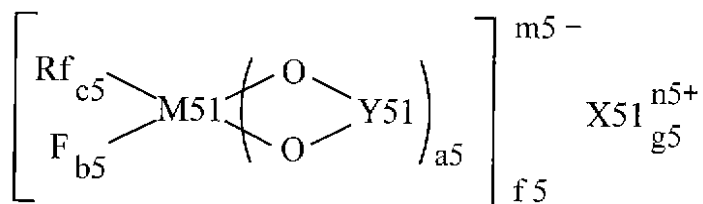
20

30

40

50

【化 3 5】



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

10

20

【0 1 5 9】

なお、長周期型周期表とは、I U P A C (国際純正・応用化学連合) が提唱する無機化学命名法改訂版により表されるものである。具体的には、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。1 3 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。1 4 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。1 5 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。

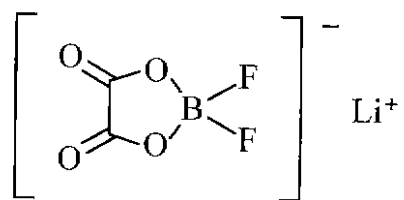
30

【0 1 6 0】

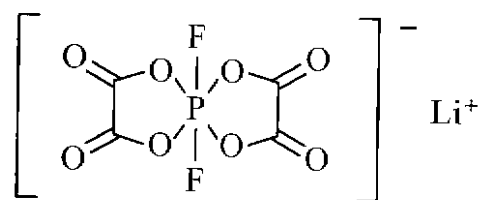
化 3 3 に示した化合物としては、例えば、化 3 6 の (1) ~ (6) で表される化合物などが挙げられる。化 3 4 に示した化合物としては、例えば、化 3 7 の (1) ~ (8) で表される化合物などが挙げられる。化 3 5 に示した化合物としては、例えば、化 3 8 で表される化合物などが挙げられる。なお、化 3 3 ~ 化 3 5 に示した構造を有する化合物であれば、化 3 6 ~ 化 3 8 に示した化合物に限定されないことは言うまでもない。

【0 1 6 1】

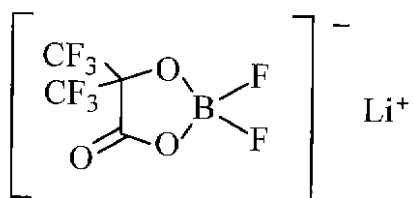
【化 3 6】



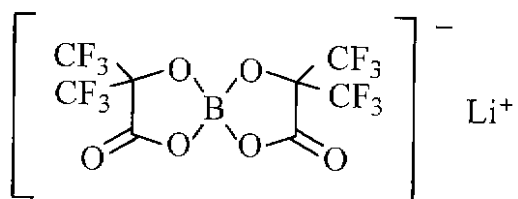
(1)



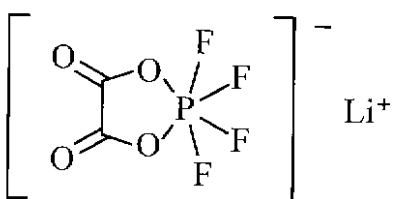
(2)



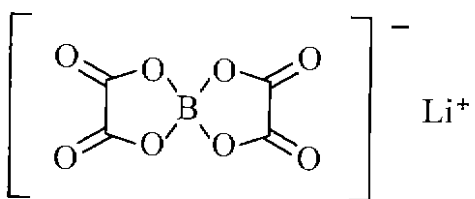
(3)



(4)



(5)



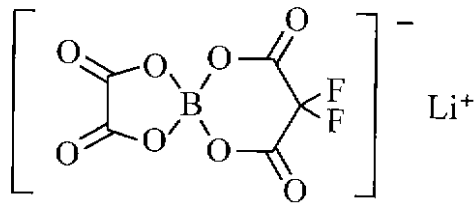
(6)

【 0 1 6 2 】

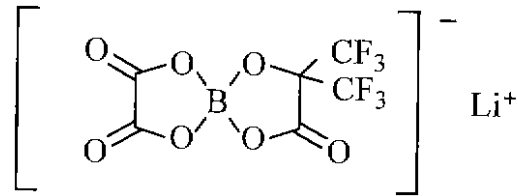
10

20

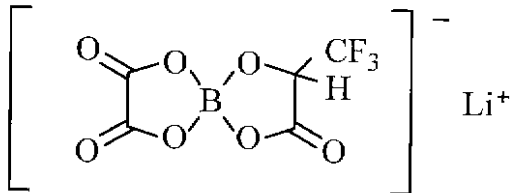
【化 3 7】



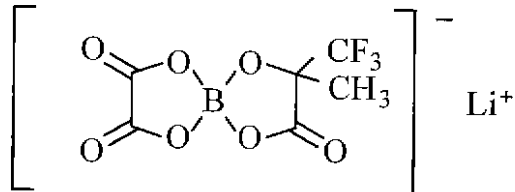
(1)



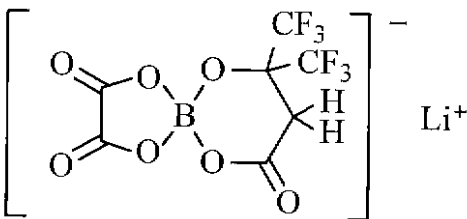
(2)



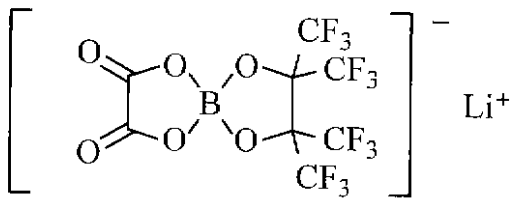
(3)



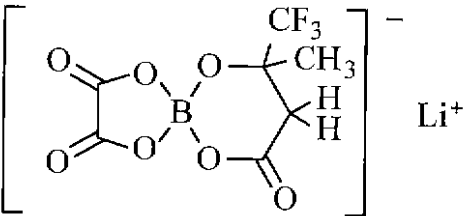
(4)



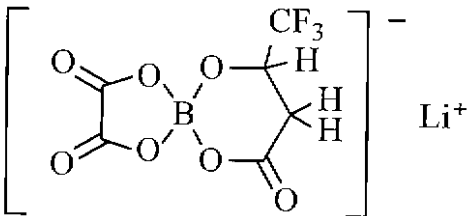
(5)



(6)



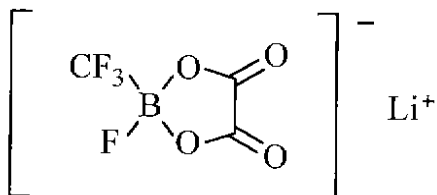
(7)



(8)

【 0 1 6 3 】

【化 3 8】

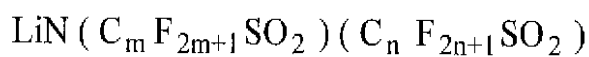


【 0 1 6 4 】

また、電解質塩は、化 3 9 ~ 化 4 1 で表される化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含有していてもよい。上記した六フッ化リン酸リチウム等と一緒に用いられた場合に、より高い効果が得られるからである。なお、化 3 9 中の m および n は、同一でもよいし、異なってもよい。このことは、化 4 1 中の p、q および r についても同様である。

【 0 1 6 5 】

【化 3 9】



10

20

30

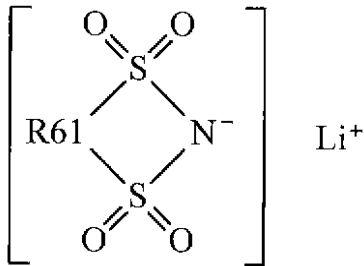
40

50

(m および n は 1 以上の整数である。)

【 0 1 6 6 】

【 化 4 0 】

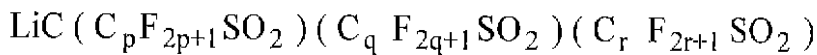


10

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

【 0 1 6 7 】

【 化 4 1 】



(p、q および r は 1 以上の整数である。)

【 0 1 6 8 】

化 3 9 に示した鎖状の化合物としては、例えば、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$)、(トリフルオロメタンスルホニル)(ヘプタフルオロプロパンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$)、あるいは(トリフルオロメタンスルホニル)(ノナフルオロブタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$)などが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

20

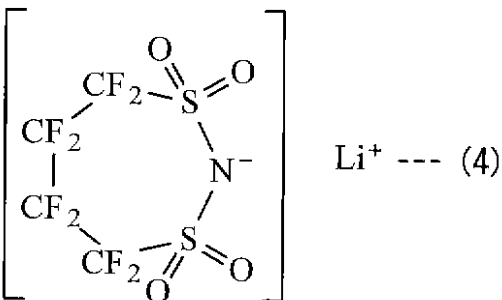
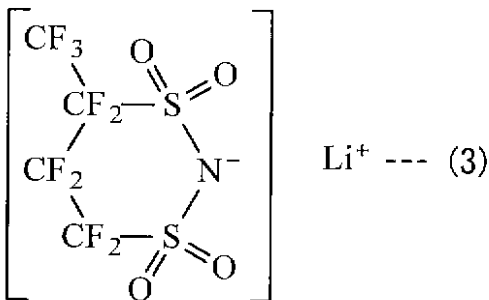
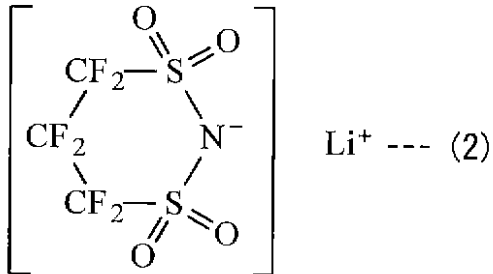
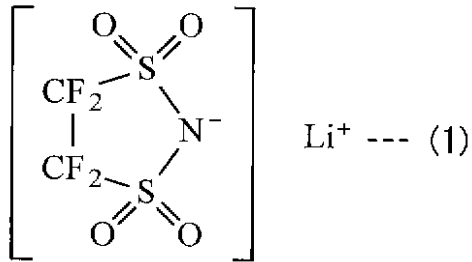
【 0 1 6 9 】

化 4 0 に示した環状の化合物としては、例えば、化 4 2 で表される一連の化合物が挙げられる。すなわち、化 4 2 に示した(1)の 1, 2 - パーフルオロエタンジスルホニルイミドリチウム、(2)の 1, 3 - パーフルオロプロパンジスルホニルイミドリチウム、(3)の 1, 3 - パーフルオロブタンジスルホニルイミドリチウム、(4)の 1, 4 - パーフルオロブタンジスルホニルイミドリチウムなどである。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。中でも、1, 3 - パーフルオロプロパンジスルホニルイミドリチウムが好ましい。高い効果が得られるからである。

30

【 0 1 7 0 】

【化 4 2】



【 0 1 7 1 】

化 4 1 に示した鎖状の化合物としては、例えば、リチウムトリス（トリフルオロメタン
スルホニル）メチド（ $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ）などが挙げられる。

【 0 1 7 2 】

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

【 0 1 7 3 】

この二次電池は、例えば、以下の手順により製造される。

【 0 1 7 4 】

まず、正極 2 1 を作製する。最初に、正極活物質と、結着剤と、導電剤とを混合して正極合剤としたのち、有機溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーとする。続いて、ドクタブレードあるいはバーコータなどにより正極集電体 2 1 A の両面に正極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させる。最後に、必要に応じて加熱しながらロールプレス機などにより塗膜を圧縮成型して正極活物質層 2 1 B を形成する。この場合には、圧縮成型を複数回に渡って繰り返してもよい。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 5 】

次に、負極 2 2 を作製する。最初に、粗面化された電解銅箔などからなる負極集電体 2 2 A を準備したのち、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、複数の負極活物質粒子を形成する。続いて、必要に応じて、液相析出法などの液相法により酸化物含有膜を形成し、あるいは電解鍍金法などの液相法により金属材料を形成して、負極活物質層 2 2 B を形成する。続いて、上記した化 2 に示した化合物を含有する溶液として、例えば、1 重量%以上 5 重量%以下の濃度の水溶液を調製する。最後に、負極活物質層 2 2 B が形成された負極集電体 2 2 A を溶液中に数秒間浸漬してから引き上げ、室温で乾燥して被膜 2 2 C を形成する。この被膜 2 2 C を形成する場合には、上記した溶液を負極活物質層 2 2 B の表面に塗布してから乾燥させるようにしてもよい。

10

【 0 1 7 6 】

二次電池の組み立ては、以下のようにして行う。最初に、正極集電体 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る。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、一对の絶縁板 1 2 , 1 3 で挟みながら巻回電極体 2 0 を電池缶 1 1 の内部に収納すると共に、正極リード 2 5 の先端部を安全弁機構 1 5 に溶接し、負極リード 2 6 の先端部を電池缶 1 1 に溶接する。続いて、上記した電解液を電池缶 1 1 の内部に注入して、セパレータ 2 3 に含浸させる。最後に、電池缶 1 1 の開口端部に電池蓋 1 4 、安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 をガスケット 1 7 を介してかしめることにより、固定する。これにより、図 1 および図 2 に示した二次電池が完成する。

20

【 0 1 7 7 】

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

【 0 1 7 8 】

この円筒型の二次電池によれば、負極 2 2 の被膜 2 2 C が化 2 に示した化合物を含有しているので、その負極 2 2 の化学的安定性が向上する。これにより、負極 2 2 においてリチウムイオンが吸蔵および放出されやすくなると共に、電解液の分解反応が抑制されるため、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。この場合には、上記した化 2 に示した化合物を含有する溶液を用いて被膜 2 2 C を形成しており、具体的には浸漬処理や塗布処理などの簡単な処理を用いているので、減圧環境などの特殊な環境条件を要する方法を用いる場合と比較して、良好な被膜 2 2 C を簡単に形成することができる。

30

【 0 1 7 9 】

特に、負極 2 2 が高容量化に有利なケイ素等（リチウムを吸蔵および放出することが可能であると金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を有する材料）を含む場合にサイクル特性が向上するため、炭素材料などの他の負極材料を含む場合よりも高い効果を得ることができる。

【 0 1 8 0 】

なお、上記では、電池構造が円筒型である場合について説明したが、これに限定されるわけではなく、電池構造は円筒型以外であってもよい。

40

【 0 1 8 1 】

図 7 は他の電池構造を有する第 1 の二次電池の分解斜視構成を表しており、図 8 は図 7 に示した巻回電極体 3 0 の V I I I - V I I I 線に沿った断面を拡大して示している。

【 0 1 8 2 】

この二次電池は、例えば、上記した円筒型の二次電池と同様にリチウムイオン二次電池であり、主に、フィルム状の外装部材 4 0 の内部に、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 が取り付けられた巻回電極体 3 0 が収納されたものである。このフィルム状の外装部材 4 0 を用いた電池構造は、ラミネートフィルム型と呼ばれている。

50

【 0 1 8 3 】

正極リード 3 1 および負極リード 3 2 は、例えば、外装部材 4 0 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 3 1 は、例えば、アルミニウムなどの金属材料により構成されており、負極リード 3 2 は、例えば、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料により構成されている。これらの金属材料は、例えば、薄板状あるいは網目状になっている。

【 0 1 8 4 】

外装部材 4 0 は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムがこの順に貼り合わされたアルミラミネートフィルムにより構成されている。この外装部材 4 0 は、例えば、ポリエチレンフィルムが巻回電極体 3 0 と対向するように、2 枚の矩形型のアルミラミネートフィルムの外縁部同士が融着あるいは接着剤により互いに接着された構造を有している。

【 0 1 8 5 】

外装部材 4 0 と正極リード 3 1 および負極リード 3 2 との間には、外気の侵入を防止するために密着フィルム 4 1 が挿入されている。この密着フィルム 4 1 は、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 に対して密着性を有する材料により構成されている。このような材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂が挙げられる。

【 0 1 8 6 】

なお、外装部材 4 0 は、上記したアルミラミネートフィルムに代えて、他の積層構造を有するラミネートフィルムにより構成されていてもよいし、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成されていてもよい。

【 0 1 8 7 】

巻回電極体 3 0 は、セパレータ 3 5 および電解質 3 6 を介して正極 3 3 と負極 3 4 とが積層されたのちに巻回されたものであり、その最外周部は保護テープ 3 7 により保護されている。

【 0 1 8 8 】

図 9 は、図 8 に示した巻回電極体 3 0 の一部を拡大して表している。正極 3 3 は、例えば、一对の面を有する正極集電体 3 3 A の両面に正極活物質層 3 3 B が設けられたものである。負極 3 4 は、例えば、一对の面を有する負極集電体 3 4 A の両面に負極活物質層 3 4 B および被膜 3 4 C が設けられたものである。正極集電体 3 3 A、正極活物質層 3 3 B、負極集電体 3 4 A、負極活物質層 3 4 B、被膜 3 4 C およびセパレータ 3 5 の構成は、それぞれ上記した円筒型の二次電池における正極集電体 2 1 A、正極活物質層 2 1 B、負極集電体 2 2 A、負極活物質層 2 2 B、被膜 2 2 C およびセパレータ 2 3 の構成と同様である。

【 0 1 8 9 】

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

【 0 1 9 0 】

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

【 0 1 9 1 】

電解液の組成は、円筒型の二次電池における電解液の組成と同様である。ただし、この場合の溶媒とは、液状の溶媒だけでなく、電解質塩を解離させることが可能なイオン伝導性を有するものまで含む広い概念である。したがって、イオン伝導性を有する高分子化合物を用いる場合には、その高分子化合物も溶媒に含まれる。

【0192】

なお、電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質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。

【0193】

ゲル状の電解質36を備えた二次電池は、例えば、以下の3種類の方法により製造される。

【0194】

第1の製造方法では、最初に、例えば、上記した円筒型の二次電池における正極21および負極22の作製手順と同様の手順により、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および被膜34C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、溶剤とを含む前駆溶液を調製して正極33および負極34に塗布したのち、溶剤を揮発させてゲル状の電解質36を形成する。続いて、正極集電体33Aに正極リード31を取り付けると共に、負極集電体34Aに負極リード32を取り付ける。続いて、電解質36が形成された正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層させてから長手方向に巻回し、その最外周部に保護テープ37を接着させて巻回電極体30を作製する。最後に、例えば、2枚のフィルム状の外装部材40の間に巻回電極体30を挟み込んだのち、その外装部材40の外縁部同士を熱融着などで接着させて巻回電極体30を封入する。この際、正極リード31および負極リード32と外装部材40との間に、密着フィルム41を挿入する。これにより、図7～図9に示した二次電池が完成する。

【0195】

第2の製造方法では、最初に、正極33に正極リード31を取り付けると共に負極34に負極リード32を取り付けたのち、セパレータ35を介して正極33と負極34とを積層して巻回させると共に最外周部に保護テープ37を接着させて、巻回電極体30の前駆体である巻回体を作製する。続いて、2枚のフィルム状の外装部材40の間に巻回体を挟み込んだのち、一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を熱融着などで接着させて、袋状の外装部材40の内部に巻回体を収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を調製して袋状の外装部材40の内部に注入したのち、外装部材40の開口部を熱融着などで密封する。最後に、モノマーを熱重合させて高分子化合物とすることにより、ゲル状の電解質36を形成する。これにより、二次電池が完成する。

【0196】

第3の製造方法では、最初に、高分子化合物が両面に塗布されたセパレータ35を用いることを除き、上記した第2の製造方法と同様に、巻回体を形成して袋状の外装部材40の内部に収納する。このセパレータ35に塗布する高分子化合物としては、例えば、フッ化ビニリデンを成分とする重合体、すなわち単独重合体、共重合体あるいは多元共重合体などが挙げられる。具体的には、ポリフッ化ビニリデンや、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンを成分とする二元系共重合体や、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンを成分とする三元系共重合体などである。なお、高分子化合物は、上記したフッ化ビニリデンを成分とする重合体と共に、他の1種あるいは2種以上の高分子化合物を含んでもよい。続いて、電解液を調製して外装部材40の内部に注入したのち、その外装部材40の開口部を熱融着などで密封する。最後に、外装部材40に加重をかけながら加熱し、高分子化合物を介してセパレータ35を正極33および負極34に密着させる。これにより、電解液が高分子化合物に含浸し、その高分子化合物がゲル化して電解質36が形成されるため、二次電池が完成する。

【0197】

この第 3 の製造方法では、第 1 の製造方法と比較して、二次電池の膨れが抑制される。また、第 3 の製造方法では、第 2 の製造方法と比較して、高分子化合物の原料であるモノマーや重合開始剤などが電解質 3 6 中にほとんど残らず、しかも高分子化合物の形成工程が良好に制御されるため、正極 3 3、負極 3 4 およびセパレータ 3 5 と電解質 3 6 との間において十分な密着性が得られる。

【 0 1 9 8 】

このラミネートフィルム型の二次電池によれば、負極 3 4 が上記した円筒型の二次電池における負極 2 2 と同様の構成を有しているので、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。この二次電池に関する上記以外の効果は、円筒型の二次電池と同様である。

10

【 0 1 9 9 】

図 1 0 はさらに他の電池構造を有する第 1 の二次電池の断面構成を表している。この二次電池も上記した円筒型の二次電池と同様にリチウムイオン二次電池であり、正極 5 1 を外装缶 5 4 に貼り付けると共に、負極 5 2 を外装カップ 5 5 に収容し、それらを電解液が含浸されたセパレータ 5 3 を介して積層したのちにガasket 5 6 を介してかしめたものである。これらの外装缶 5 4 および外装カップ 5 5 を用いた電池構造は、コイン型と呼ばれている。

【 0 2 0 0 】

正極 5 1 は、正極集電体 5 1 A の一面に正極活物質層 5 1 B が設けられたものである。負極 5 2 は、負極集電体 5 2 A の一面に負極活物質層 5 2 B および被膜 5 2 C が設けられたものである。正極集電体 5 1 A、正極活物質層 5 1 B、負極集電体 5 2 A、負極活物質層 5 2 B、被膜 5 2 C およびセパレータ 5 3 の構成は、それぞれ上記した円筒型の二次電池における正極集電体 2 1 A、正極活物質層 2 1 B、負極集電体 2 2 A、負極活物質層 2 2 B、被膜 2 2 C およびセパレータ 2 3 の構成と同様である。また、セパレータ 5 3 に含浸された電解液の組成も円筒型の二次電池における電解液の組成と同様である。

20

【 0 2 0 1 】

この二次電池では、円筒型の二次電池と同様に、正極 5 1 と負極 5 2 との間でリチウムイオンが吸蔵および放出される。すなわち、充電を行うと、例えば、正極 5 1 からリチウムイオンが放出され、セパレータ 5 3 に含浸された電解液を介して負極 5 2 に吸蔵される。一方、放電を行うと、例えば、負極 5 2 からリチウムイオンが放出され、セパレータ 5 3 に含浸された電解液を介して正極 5 1 に吸蔵される。

30

【 0 2 0 2 】

このコイン型の二次電池によれば、負極 5 2 が上記した円筒型の二次電池における負極 2 2 と同様の構成を有しているので、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。この二次電池に関する上記以外の効果は、円筒型の二次電池と同様である。

【 0 2 0 3 】

なお、上記した第 1 の二次電池では、負極活物質層上に設けられた被膜が化 2 に示した化合物を含有する場合について説明したが、負極が化 2 に示した化合物を含有していれば、その化合物は負極中のどこに含有されていてもよい。例えば、負極活物質層が複数の負極活物質粒子を有する場合には、その負極活物質粒子の表面が化 2 に示した化合物を含有する材料により被覆されていてもよい。この場合、負極活物質粒子は、全面が被覆されていてもよいし、その表面の一部が被覆されていてもよい。これによっても、負極の化学的安定性が向上するため、電池特性が向上する。このような負極も、化 2 に示した化合物を含有する溶液を用いて製造することができる。具体的には、最初に、上記した負極材料からなる負極活物質粒子を化 2 に示した化合物を含有する溶液に分散させたのち、その負極活物質粒子を溶液中から引き上げて乾燥させることにより、負極活物質粒子の表面を化 2 に示した化合物を含有する材料により被覆する。続いて、この負極活物質粒子と、導電剤と、結着剤とを混合した負極合剤を溶剤に分散させることによりペースト状の負極合剤スラリーとし、それを負極集電体に塗布して乾燥させたのち、圧縮成型する。これにより、負極を製造することができる。

40

50

【0204】

(第2の二次電池)

次に、第2の二次電池について説明する。以下では、第1の二次電池と同じ構成要素については同一の符号を付し、その説明を省略する。第2の二次電池では、上記した化2に示した化合物を負極22に代えて正極21が含有することを除き、第1の二次電池と同様の構成を有している。すなわち、第2の二次電池は、正極21および負極22を除き、第1の二次電池と同一の構成を有している。

【0205】

図11は、第2の二次電池における巻回電極体20の一部を拡大して表している。正極21は、例えば、一对の面を有する正極集電体21Aの両面に正極活物質層21Bおよび被膜21C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。被膜21Cについても、同様である。この正極集電体21Aおよび正極活物質層21Bの構成は、第1の二次電池と同様である。

10

【0206】

被膜21Cは、上記した化2に示した化合物のいずれか1種あるいは2種以上を含有している。この被膜21Cが正極活物質層21B上に設けられているのは、正極21の化学的安定性が向上するからである。これにより、正極21においてリチウムが良好に吸蔵および放出されると共に、電解質の分解反応が抑制されるため電池特性が向上する。この場合には、電池特性の中でも特に、負極22における抵抗成分が低くなり、反応抵抗特性が向上すると共に、膨れ特性が向上する。

20

【0207】

この被膜21Cは、正極活物質層21Bの全面を覆うように設けられていてもよいし、その表面の一部を覆うように設けられていてもよい。この場合には、被膜21Cの一部が正極活物質層21Bの内部に入り込んでいてもよい。

【0208】

この被膜21Cを形成する方法は、例えば、第1の二次電池における被膜22Cを形成する方法と同様の方法により形成することができる。

【0209】

負極22は、一对の面を有する負極集電体22Aの両面に負極活物質層22B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。この負極集電体22Aおよび負極活物質層22Bの構成は、第1の二次電池における負極集電体22Aおよび負極活物質層22Bの構成と同様である。

30

【0210】

この二次電池は、例えば、以下の手順により製造される。

【0211】

まず、正極21を作製する。最初に、第1の二次電池における正極21と同様に、正極集電体21Aの両面に正極活物質層21Bを形成する。続いて、上記した化2に示した化合物を含有する溶液として、例えば、1重量%以上5重量%以下の濃度の水溶液を調製する。最後に、正極活物質層21Bが形成された正極集電体21Aを溶液中に数秒間浸漬してから引き上げ、室温で乾燥して被膜21Cを形成する。この被膜21Cを形成する場合には、上記した溶液を正極活物質層21Bの表面に塗布してから乾燥させるようにしてもよい。

40

【0212】

次に、負極22を、粗面化された電解銅箔などからなる負極集電体22Aを準備したのち、蒸着法などの気相法により負極集電体22Aの両面に負極材料を堆積させて、複数の負極活物質粒子を形成することにより作製する。この際、必要に応じて、液相析出法などの液相法により酸化物含有膜を形成し、あるいは電解鍍金法などの液相法により金属材料を形成して、負極活物質層22Bを形成してもよい。また、上記したアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のうちの少なくとも1種を含有する溶液を用いて、負極活物質層22Bの上に被膜(図示せず)を形成してもよい。この場合には、この溶液中に負極活物質

50

層 2 2 B が形成された負極集電体 2 2 A に浸漬する、あるいはこの溶液を負極活物質層 2 2 B の表面に塗布してから乾燥させるようにして、負極活物質層上にその被膜を形成してもよい。

【 0 2 1 3 】

この二次電池の組み立ては、第 1 の二次電池と同様に行う。これにより、図 1 1 に示した巻回電極体を有する図 1 に示した二次電池が完成する。

【 0 2 1 4 】

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

10

【 0 2 1 5 】

この二次電池によれば、正極 2 1 が化 2 に示した化合物を含有する被膜 2 1 C を設けるようにしたので、その正極 2 1 の化学的安定性が向上する。これにより、電解液の分解反応が抑制されると共に、負極 2 2 の反応抵抗の上昇が抑制される。このため、膨れ特性や反応抵抗特性などの電池特性を向上させることができる。この場合には、上記した化 2 に示した化合物を含有する溶液を用いて被膜 2 1 C を形成しており、具体的には浸漬処理や塗布処理などの簡単な処理を用いているので、減圧環境などの特殊な環境条件を要する方法を用いる場合と比較して、良好な被膜 2 1 C を簡単に形成することができる。

20

【 0 2 1 6 】

この二次電池に関する上記以外の効果は、第 1 の二次電池と同様である。

【 0 2 1 7 】

なお、上記した第 2 の二次電池では、正極活物質層 2 1 B 上に化 2 に示した化合物を含有する被膜 2 1 C を設けるようにしたが、図 1 2 および図 1 3 に示したように、正極活物質層 2 1 B が複数の正極活物質粒子を有すると共に、その正極活物質粒子の表面に化 2 に示した化合物を含有する粒子被覆膜を有していてもよい。図 1 2 は第 2 の二次電池の変形例に係る巻回電極体 2 0 の一部を拡大して表し、図 1 3 は図 1 2 に示した正極活物質層 2 1 B 中に含まれる粒子被覆膜を有する正極活物質粒子の断面構成を表している。すなわち、この二次電池では、正極 2 1 を除いて、第 2 の二次電池と同様の構成を有している。

30

【 0 2 1 8 】

図 1 3 に示したように、ここでの正極活物質層 2 1 B に含まれる正極活物質は、粒子状をなしている。すなわち、正極活物質層 2 1 B は、複数の正極活物質粒子 2 1 1 を含んで構成されている。正極活物質粒子 2 1 1 は、上記した第 1 の二次電池で説明した正極材料を含んで構成されている。その正極活物質粒子 2 1 1 の表面には、化 2 に示した化合物を含有する粒子被覆膜 2 1 2 が形成されている。粒子被覆膜 2 1 2 は、正極活物質粒子 2 1 1 の全面を覆っていてもよいし、その表面の一部を覆っていてもよい。これによっても、上記した第 2 の二次電池と同様に、正極 2 1 の化学的安定性が向上し、電解液の分解反応が抑制されると共に、負極 2 2 における反応抵抗の上昇が抑制される。よって、電池特性、特に膨れ特性および反応抵抗特性を向上させることができる。

40

【 0 2 1 9 】

このような正極 2 1 も化 2 に示した化合物を含有する溶液を用いて製造することができる。具体的には、最初に、上記した正極材料からなる正極活物質粒子 2 1 1 を化 2 に示した化合物を含有する溶液に分散させたのち、乾燥させ、正極活物質粒子 2 1 1 の表面に、化 2 に示した化合物を含有する粒子被覆膜 2 1 2 を形成する。続いて、この粒子被覆膜 2 1 2 を有する正極活物質粒子 2 1 1 と、導電剤と、結着剤とを混合した正極合剤を溶剤に分散させることによりペースト状の正極合剤スラリーとし、それを正極集電体 2 1 A に塗布して乾燥させたのち、圧縮成型して正極活物質層 2 1 B を形成する。これにより、図 1 3 に示した正極活物質粒子 2 1 1 を含む図 1 2 に示した正極 2 1 が完成する。

【 0 2 2 0 】

また、上記した第 2 の二次電池では、電池構造が円筒型の場合について説明したが、第

50

1の二次電池と同様に、ラミネートフィルム型やコイン型などの他の電池構造についても適用することができる（図示せず）。すなわち、ラミネートフィルム型の場合には、被膜34Cが無い代わりに、正極活物質層33B上に化2に示した化合物を含有する被膜を設けた構造あるいは正極活物質層33Bが複数の正極活物質粒子およびそれを覆う化2に示した化合物を含有する粒子被覆膜を有する構造となる。また、コイン型の場合においても、被膜52Cが無い代わりに、正極活物質層51B上に化2に示した化合物を含有する被膜を設けた構造あるいは正極活物質層51Bが複数の正極活物質粒子およびそれを覆う化2に示した化合物を含有する粒子被覆膜を有する構造となる。いずれの場合においても、上記した第2の二次電池と同様の効果を得ることができる。

【0221】

また、上記した第1および第2の二次電池では、化2に示した化合物を正極および負極のうちのいずれか一方が含有する場合について説明したが、上記したように正極および負極の両極が化2に示した化合物を含有するのが好ましい。電解液の分解反応がより抑制され、第1および第2の二次電池よりも高い電池特性が得られるからである。もちろんこの場合においても、その電池構造は任意である。

【実施例】

【0222】

本発明の実施例について詳細に説明する。

【0223】

（実施例1-1～1-10）

以下の手順により、図10に示したコイン型の二次電池を作製した。この際、負極52の容量がリチウムの吸蔵および放出に基づいて表されるリチウムイオン二次電池となるようにした。

【0224】

まず、正極51を作製した。最初に、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）と炭酸コバルト（ CoCO_3 ）とを0.5：1のモル比で混合したのち、空気中において900℃で5時間焼成することにより、リチウムコバルト複合酸化物（ LiCoO_2 ）を得た。続いて、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物9質量部と、導電剤としてグラファイト6質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3質量部とを混合して正極合剤としたのち、N-メチル-2-ピロリドンに分散させることにより、ペースト状の正極合剤スラリーとした。続いて、パーコータにより帯状のアルミニウム箔からなる正極集電体51A（厚さ＝12μm）に正極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させたのち、ロールプレス機で圧縮成型することにより、正極活物質層51Bを形成した。最後に、正極活物質層51Bが形成された正極集電体51Aを直径15.5mmのペレットとなるように打ち抜いた。

【0225】

次に、負極52を作製した。最初に、粗面化された電解銅箔からなる負極集電体52A（厚さ＝10μm）を準備したのち、電子ビーム蒸着法により負極集電体52Aに負極活物質としてケイ素を堆積させて複数の負極活物質粒子を形成することにより、負極活物質層52Bを形成した。この負極集電体52Aに形成する負極活物質層52Bの厚さは5μmとなるようにした。続いて、化2に示した化合物を含有する溶液として、化3に示した化合物である化5（1）に示した化合物の3質量％水溶液を準備した。続いて、負極活物質層52Bが形成された負極集電体52Aをその溶液中に数秒間浸漬させてから引き上げたのち、60℃の減圧環境中において乾燥させることにより、負極活物質層52B上に被膜52Cを形成した。最後に、被膜52Cおよび負極活物質層52Bが形成された負極集電体52Aを直径16mmのペレットとなるように打ち抜いた。

【0226】

次に、電解液を調整した。具体的には、表1に示した組成となるように、溶媒として炭酸エチレン（EC）、炭酸プロピレン（PC）、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン（FEC）、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン（DFEC）、炭酸ビス（フルオロメチル）（DFDMC）および炭酸ビニレン（VC）のうちの少

10

20

30

40

50

なくとも１種と、炭酸ジエチル（ＤＥＣ）とを混合した溶媒に、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を溶解させた。この際、電解液中における六フッ化リン酸リチウムの濃度を 1 mol/kg とした。

【０２２７】

最後に、正極５１および負極５２と共に電解液を用いて二次電池を組み立てた。最初に、正極５１と負極５２と微多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ５３とを正極活物質層５１Ｂと負極活物質層５２Ｂとがセパレータ５３を介して対向するように積層したのち、外装缶５４に収容した。こののち、電解液を注入し、ガスケット５６を介して外装カップ５５を被せてかしめることにより、コイン型の二次電池が完成した。

【０２２８】

（実施例１－１１，１－１２）

化２に示した化合物として、化５（１）に示した化合物に代えて、化７（１）に示した化合物（実施例１－１１）および化９（１）に示した化合物（実施例１－１２）を用いたことを除き、実施例１－３と同様の手順を経た。

【０２２９】

（比較例１－１～１－３）

被膜を形成しなかったことを除き、実施例１－１，１－３，１－５と同様の手順を経た。

【０２３０】

（比較例１－４）

化５（１）に示した化合物に代えて、化２５に示したベンゼンスルホン酸リチウムを用いたことを除き、実施例１－３と同様の手順を経た。

【０２３１】

これらの実施例１－１～１－１２および比較例１－１～１－４の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表１に示した結果が得られた。

【０２３２】

サイクル特性を調べる際には、２３の雰囲気中において２サイクル充放電させて放電容量を測定し、引き続き同雰囲気中においてサイクル数の合計が１００サイクルとなるまで充放電させて放電容量を測定したのち、放電容量維持率（％）＝（１００サイクル目の放電容量／２サイクル目の放電容量）×１００を算出した。この際、１サイクルの充放電条件としては、 1 mA/cm^2 の定電流密度で電池電圧が４．２Ｖに達するまで充電し、さらに４．２Ｖの定電圧で電流密度が 0.02 mA/cm^2 に達するまで充電したのち、 1 mA/cm^2 の定電流密度で電池電圧が２．５Ｖに達するまで放電した。

【０２３３】

なお、上記したサイクル特性を調べる際の手順および条件は、以降の一連の実施例および比較例についても同様である。

【０２３４】

10

20

30

【表 1】

電池構造:コイン型

正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:Si(電子ビーム蒸着法)

	負極	電解液							放電 容量 維持率 (%)	
	被膜	溶媒 (重量比)								電解質 塩 (mol/kg)
		EC	PC	DEC	FEC	DFEC	DFDMC	VC		
実施例 1-1	化 5(1)	30	—	70	—	—	—	—	LiPF ₆ :1	55
実施例 1-2		10	20	70	—	—	—	—		57
実施例 1-3		—	—	70	30	—	—	—		82
実施例 1-4		10	10	70	10	—	—	—		78
実施例 1-5		10	—	70	—	20	—	—		87
実施例 1-6		10	10	70	—	10	—	—		85
実施例 1-7		5	20	50	15	10	—	—		87
実施例 1-8		—	—	65	30	—	5	—		85
実施例 1-9		10	19	70	—	—	—	1		58
実施例 1-10		10	10	70	—	—	—	10		60
実施例 1-11	化 7(1)	—	—	70	30	—	—	—	73	
実施例 1-12	化 9(1)	—	—	70	30	—	—	—	65	
比較例 1-1	—	30	—	70	—	—	—	—	LiPF ₆ :1	25
比較例 1-2		—	—	70	30	—	—	—		62
比較例 1-3		10	—	70	—	20	—	—		63
比較例 1-4	化 25	—	—	70	30	—	—	—		60

【0235】

表 1 に示したように、被膜 5 2 C を形成した実施例 1 - 1 では、それを形成しなかった比較例 1 - 1 よりも放電容量維持率が高くなった。この結果は、被膜 5 2 C を形成することにより、負極 5 2 においてリチウムイオンが吸蔵および放出されやすくなると共に、充放電を繰り返しても電解液が分解されにくくなることを表している。すなわち、被膜 5 2 C を形成することにより、負極 5 2 の化学的安定性が向上したものと考えられる。

【0236】

このことから、本発明の二次電池では、負極 5 2 が負極活物質としてケイ素（電子ビーム蒸着法）を含む場合に、負極活物質層 5 2 B 上に化 2 に示した化合物を含有する被膜 5 2 C を設けることにより、サイクル特性が向上することが確認された。

【0237】

また、溶媒として PC 等を加えた実施例 1 - 2 ~ 1 - 10 では、それを含有しない実施例 1 - 1 よりも放電容量維持率が高くなった。この場合においても、被膜 5 2 C を形成した実施例 1 - 3, 1 - 5 では、それを形成しなかった比較例 1 - 2, 1 - 3 よりも放電容量維持率が高くなった。ここで、溶媒の種類に着目すると、PC を含むことにより、放電容量維持率が高くなるが、VC や FEC、DFEC あるいは DFDMC を加えることにより、さらに放電容量維持率が高くなる傾向を示した。中でも、FEC、DFEC あるいは DFDMC を含むことにより、特に放電容量維持率が高くなり、その場合には、フッ素の数が 1 つよりも 2 つ有する溶媒（DFEC あるいは DFDMC）を用いることにより、放電容量維持率がさらに高くなった。また、FEC 等のフッ素を有する溶媒の溶媒中におけ

る含有量は、多くなるに従い、放電容量維持率が高くなる傾向を示した。

【0238】

なお、ここでは化26に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルを用いた場合の結果だけを示しており、化27あるいは化28に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルを用いた場合の結果を示していない。しかしながら、化27に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステル等は、化26に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルと同様に電解液の分解を抑制する機能を果たすため、前者を用いた場合においても後者を用いた場合と同様の結果が得られることは、明らかである。

【0239】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質層52B上に化2に示した化合物を含有する被膜52Cを設けるようにしたことにより、電解液における溶媒の組成に依存することなく、サイクル特性が向上することが確認された。この場合には、電解液の溶媒として、化29に示したハロゲンを含む鎖状炭酸エステルおよび化30に示したハロゲンを含む環状炭酸エステルのうちの少なくとも1種や、化26～化28に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルのうちの少なくとも1種を用いることにより、サイクル特性がより向上することが確認された。

【0240】

さらに、化2に示した化合物として、化7(1)あるいは化9(1)に示した化合物を含有する被膜52Cを形成した実施例1-11, 1-12では、それを形成しなかった比較例1-2よりも放電容量維持率が高くなった。その一方で、化25に示したベンゼンスルホン酸リチウムを含有する被膜を形成した比較例1-4では、比較例1-2よりも放電容量維持率が低くなった。この結果は、負極52の化学的安定性を向上させるには、被膜52Cがベンゼン環およびシクロヘキサン環のうちの少なくとも一方の環を合計で2以上含む化2に示した化合物を含有することが必要であることを表している。この場合には、実施例1-3、1-11および1-12の比較から、化2に示した化合物においてカルボニル系基(-C(=O)-X1)およびスルホニル系基(-S(=O)₂-Y1)を合計で1つ有するよりも、2つ以上有する場合に放電容量維持率が高くなり、特にスルホニル系基を2つ有する場合に放電容量維持率がより高くなる傾向を示した。

【0241】

なお、ここでは化2に示した化合物のうちの化3に示した化合物の一部を用いた場合の結果だけを示しており、他の化3に示した化合物や化4に示した化合物等を用いた場合の結果を示していない。しかしながら、実施例1-1～1-12の結果から明らかなように、化5(1)に示した化合物等はいずれも単独で放電容量維持率を高くする役割を果たし、他の化2に示した化合物も同様の役割を果たすことから、その他の化2に示した化合物を用いた場合においても同様の結果が得られることは、明らかである。このことは、化2に示した化合物のうちの2種以上を混在させた場合においても同様である。

【0242】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質層52B上に、化2に示した化合物を含有する被膜52Cを設けることにより、化2に示した化合物の種類に依存することなく、サイクル特性が向上することが確認された。この場合には、被膜52Cが化2に示した化合物として、化5(1)に示した化合物を含有させるようにすれば、より高いサイクル特性が得られることが確認された。

【0243】

(実施例2-1～2-3)

溶媒として、スルトンであるプロペンスルトン(PRS:実施例2-1)、または酸無水物であるコハク酸無水物(SCAH:実施例2-2)あるいは2-スルホ安息香酸無水物(SBAH:実施例2-3)を加えたことを除き、実施例1-3と同様の手順を経た。この際、溶媒中におけるPRS等の含有量を1重量%とした。

【0244】

(実施例2-4～2-7)

10

20

30

40

50

電解質塩として、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4 : 実施例 2 - 4)、化 3 3 に示した化合物である化 3 6 (6) に示した化合物 (実施例 2 - 5)、化 3 4 に示した化合物である化 3 7 (2) に示した化合物 (実施例 2 - 6)、あるいは化 4 0 に示した化合物である化 4 2 (2) に示した化合物 (実施例 2 - 7) を加え、電解液中における LiPF_6 の濃度を 0.9 mol/kg 、 LiBF_4 等の濃度を 0.1 mol/kg としたことを除き、実施例 1 - 1 あるいは 1 - 3 と同様の手順を経た。

【0245】

(比較例 2)

溶媒として PRS を溶媒中における含有量が 1 重量% となるように加えたことを除き、比較例 1 - 1 と同様の手順を経た。

10

【0246】

これらの実施例 2 - 1 ~ 2 - 7 および比較例 2 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 2 に示した結果が得られた。

【0247】

【表 2】

電池構造: コイン型

正極活物質: LiCoO_2 , 負極活物質: Si (電子ビーム蒸着法)

	負極	電解液						放電 容量 維持率 (%)
	被膜	溶媒 (重量比)			その他 の溶媒 (重量%)	電解質塩 (mol/kg)		
		EC	DEC	FEC				
実施例 1-1	化 5(1)	30	70	—	—	LiPF ₆ :1		55
実施例 1-3		—	70	30	—			82
実施例 2-1		—	70	30	PRS:1			83
実施例 2-2		—	70	30	SCAH:1			83
実施例 2-3		—	70	30	SBAH:1			83
実施例 2-4		—	70	30	—	LiPF ₆ :0.9	LiBF ₄ :0.1	83
実施例 2-5		30	70	—	—	LiPF ₆ :0.9	化 36(6):0.1	61
実施例 2-6		30	70	—	—	LiPF ₆ :0.9	化 37(2):0.1	62
実施例 2-7		—	70	30	—	LiPF ₆ :0.9	化 42(2):0.1	84
比較例 1-1	—	30	70	—	—	LiPF ₆ :1		25
比較例 1-2		—	70	30	—			62
比較例 2		30	70	—	PRS:1			23

20

30

【0248】

表 2 に示したように、電解液に PRS 等や LiBF_4 等を加えた場合においても、表 1 に示した結果と同様の結果が得られた。すなわち、被膜 5 2 C を形成した実施例 2 - 1 ~ 2 - 7 では、それを形成しなかった比較例 1 - 1, 1 - 2, 2 よりも放電容量維持率が高くなった。この場合には、PRS 等や LiBF_4 等を加えた実施例 2 - 1 ~ 2 - 7 では、それを含有しない実施例 1 - 1, 1 - 3 よりも放電容量維持率が高くなった。その一方で、PRS を加えた比較例 2 では、それを含まない比較例 1 - 1 よりも放電容量維持率が低下した。この結果から、被膜 5 2 C を有すると共に PRS 等を含むと、それらの相乗作用により、放電容量維持率が高くなったものと考えられる。

40

【0249】

なお、ここでは四フッ化ホウ酸リチウム、化 3 3, 化 3 4 または化 4 0 に示した化合物

50

を用いた場合の結果だけを示しており、過塩素酸リチウムあるいは六フッ化ヒ酸リチウム、または化 3 5 , 化 3 9 あるいは化 4 1 に示した化合物を用いた場合の結果を示していない。しかしながら、過塩素酸リチウム等は、四フッ化ホウ酸リチウム等と同様に電解液の分解を抑制する機能を果たすため、前者を用いた場合においても後者を用いた場合と同様の結果が得られることは、明らかである。

【 0 2 5 0 】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極 5 2 が負極活物質としてケイ素（電子ビーム蒸着法）を含む場合に、負極活物質層 5 2 B 上に化 2 に示した化合物を含有する被膜 5 2 C を設けることにより、電解液の組成に依存することなく、サイクル特性が向上することが確認された。この場合には、電解液に溶媒としてスルトンあるいは酸無水物を加える、または、化 3 3 ~ 化 3 5 に示した化合物のうちの少なくとも 1 種、あるいは化 3 9 ~ 化 4 1 に示した化合物のうちの少なくとも 1 種を加えるようにすれば、より高いサイクル特性が得られることが確認された。

10

【 0 2 5 1 】

（実施例 3 - 1）

被膜 5 2 C 中に、アルカリ土類金属塩であるスルホプロピオン酸マグネシウムを含有させたことを除き、実施例 1 - 3 と同様の手順を経た。この被膜 5 2 C を形成する場合には、化 5 (1) に示した化合物を溶解させた 3 重量 % 水溶液に、スルホプロピオン酸マグネシウムを 3 重量 % 加えた溶液を用いた。

20

【 0 2 5 2 】

（実施例 3 - 2）

負極活物質層 5 2 B を形成する場合に、複数の負極活物質粒子を形成したのち、液相析出法により負極活物質粒子の表面に酸化物含有膜としてケイ素の酸化物（ SiO_2 ）を析出させたことを除き、実施例 1 - 3 と同様の手順を経た。この酸化物含有膜を形成する場合には、ケイフッ化水素酸にアニオン補足剤としてホウ素を溶解させた溶液中に、負極活物質粒子が形成された負極集電体 5 2 A を 3 時間浸漬し、その負極活物質粒子の表面にケイ素の酸化物を析出させたのち、水洗して減圧乾燥した。

【 0 2 5 3 】

（実施例 3 - 3）

負極活物質層 5 2 B を形成する場合に、複数の負極活物質粒子を形成したのち、電解鍍金法により金属材料としてコバルト（ Co ）の鍍金膜を成長させたことを除き、実施例 1 - 3 と同様の手順を経た。この金属材料を形成する場合には、鍍金浴にエアーを供給しながら通電して負極集電体 5 2 A の両面にコバルトを堆積させた。この際、鍍金液として日本高純度化学株式会社製のコバルト鍍金液を用い、電流密度を $2 \text{ A} / \text{dm}^2 \sim 5 \text{ A} / \text{dm}^2$ とし、鍍金速度を $10 \text{ nm} / \text{秒}$ とした。

30

【 0 2 5 4 】

（実施例 3 - 4）

負極活物質層 5 2 B を形成する場合に、複数の負極活物質粒子を形成したのち、実施例 3 - 2 , 3 - 3 の手順により酸化物含有膜および金属材料をこの順に形成したことを除き、実施例 1 - 3 と同様の手順を経た。

40

【 0 2 5 5 】

（比較例 3 - 1 ~ 3 - 3）

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

【 0 2 5 6 】

これらの実施例 3 - 1 ~ 3 - 4 および比較例 3 - 1 ~ 3 - 3 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 3 に示した結果が得られた。

【 0 2 5 7 】

【表 3】

電池構造:コイン型

正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質: Si (電子ビーム蒸着法)

	負極			電解液		放電容量維持率 (%)	
	酸化物含有膜	金属材料	被膜	溶媒 (重量比)			
				DEC	FEC		
実施例 1-3	—	—	化 5(1)	70	30	LiPF ₆ :1	82
実施例 3-1	—	—	化 5(1) +スルホプロピオン酸 マグネシウム	70	30		86
実施例 3-2	SiO ₂	—	化 5(1)	70	30		92
実施例 3-3	—	Co	化 5(1)	70	30		93
実施例 3-4	SiO ₂	Co	化 5(1)	70	30		94
比較例 1-2	—	—	—	70	30	LiPF ₆ :1	62
比較例 3-1	SiO ₂	—	—	70	30		90
比較例 3-2	—	Co	—	70	30		90
比較例 3-3	SiO ₂	Co	—	70	30		92

【0258】

表 3 に示したように、被膜 5 2 C 中にアルカリ土類金属塩を含有させたり、その被膜 5 2 C の形成前に酸化物含有膜や金属材料を形成した場合においても、表 1 の結果と同様の結果が得られた。すなわち、被膜 5 2 C を形成した実施例 3 - 1 ~ 3 - 4 では、それを形成しなかった比較例 3 - 1 ~ 3 - 3 と比較して、放電容量維持率が高くなった。この場合には、被膜 5 2 C 中にアルカリ土類金属塩を含有する実施例 3 - 1 では、それらを含

【0259】

なお、ここでは被膜 3 4 C にアルカリ土類金属塩を含有させた場合の結果だけを示しており、アルカリ金属塩を含有させた場合の結果を示していない。しかしながら、アルカリ

【0260】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極 5 2 が負極活物質としてケイ素 (電子ビーム蒸着法) を含む場合に、化 2 に示した化合物を含有する被膜 5 2 C を負極活物質層 5 2 B 上に設けるようにしたことにより、負極活物質層 5 2 B の構成あるいは被膜 5 2 C の組成に依存せず、サイクル特性が向上することが確認された。この場合には、被膜 5 2 C 中にアルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩を含有させたり、被膜 5 2 C の形成前に酸化物含有膜あるいは金属材料を形成すれば、サイクル特性がより向上することも確認

された。特に、アルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩よりも酸化物含有膜あるいは金属材料においてサイクル特性が高くなり、酸化物含有膜あるいは金属材料を用いる場合には、酸化物含有膜だけよりも金属材料だけにおいてサイクル特性が高くなり、いずれか一方よりも双方においてサイクル特性が高くなることが確認された。

【0261】

(実施例4)

正極51を作製する場合に、正極活物質層51Bを形成したのち、その正極活物質層51B上に、化2に示した化合物として化5(1)に示した化合物を含有する被膜を形成したことを除き、実施例1-3と同様の手順を経た。正極活物質層51B上に被膜を形成する場合には、化5(1)に示した化合物を溶解させた3重量%水溶液中に正極活物質層51Bが形成された正極集電体51Aを数秒間浸漬させてから引き上げたのち、60の減圧環境中において乾燥させた。

【0262】

(比較例4)

電解液中に、化5(1)に示した化合物を飽和するまで溶解させたことを除き、比較例1-1と同様の手順を経た。

【0263】

これらの実施例4および比較例4の二次電池について、サイクル特性を調べたところ、表4に示した結果が得られた。

【0264】

【表4】

電池構造:コイン型

正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質: Si (電子ビーム蒸着法)

	負極	正極	電解液				放電容量維持率 (%)	
	被膜	被膜	溶媒 (重量比)			電解質塩 (mol/kg)		その他
			EC	DEC	FEC			
実施例 1-1	化 5(1)	—	30	70	—	LiPF ₆ :1	—	55
実施例 1-3	化 5(1)	—	—	70	30		—	82
実施例 4	化 5(1)	化 5(1)	—	70	30		—	83
比較例 1-1	—	—	30	70	—	LiPF ₆ :1	—	25
比較例 1-2			—	70	30		—	62
比較例 4			30	70	—		化 5(1) (飽和)	30

【0265】

表4に示したように、正極51および負極52に被膜を設けた場合においても、表1の結果と同様の結果が得られた。すなわち、被膜を形成した実施例4では、それを形成しなかった比較例1-2よりも放電容量維持率が高くなった。この場合には、正極51および負極52の双方に被膜を形成した実施例4では、負極52にのみ被膜を形成した実施例1-3よりも放電容量維持率が高くなった。

【0266】

このことから、本発明の二次電池では、負極52が負極活物質としてケイ素(電子ビーム蒸着法)を含む場合に、正極活物質層51Bおよび負極活物質層52Bの上に化2に示した化合物を含有する被膜を設けることにより、サイクル特性がより向上することが確認された。

【0267】

また、電解液が化5(1)に示した化合物を含む比較例4では、それを含まない比較例1-1よりも放電容量維持率は高くなったが、負極52の被膜52Cが化5(1)に示した化合物を含有する実施例1-1よりも放電容量維持率が著しく低下していた。この結果は、電解液の分解を抑制するには、正極51および負極52のうちの少なくとも1つに化5(1)に示した化合物を含有させるほうが、電解液に含有させるよりも効果的であることを表している。

【0268】

このことから、上記した二次電池では、正極51および負極52のうちの少なくとも1つが化2に示した化合物を含有することにより、サイクル特性を向上させるように効果的に機能することが確認された。

10

【0269】

(実施例5-1~5-12)

気相法(電子ビーム蒸着法)に代わり、焼結法により負極活物質層52Bを厚さが10 μm となるように形成したことを除き、実施例1-1~1-12と同様の手順を経た。焼結法により負極活物質層52Bを形成する際には、負極活物質としてケイ素(平均粒径=1 μm)95質量部と、結着剤としてポリイミド5質量部とを混合した負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてペースト状の負極合剤スラリーとし、バーコータにより粗面化された電解銅箔(厚さ=18 μm)からなる負極集電体52Aに均一に塗布して乾燥させたのち、ロールプレス機により圧縮成型し、真空雰囲気中において400 $\times$ 12時間の条件で加熱した。この場合においても、負極52の充放電容量が正極51の充放電容量よりも大きくなるように正極活物質層51Bの厚さを調整することにより、満充電時において負極52にリチウム金属が析出しないようにした。

20

【0270】

(比較例5-1~5-4)

実施例5-1~5-12と同様に焼結法により負極活物質層を形成したことを除き、比較例1-1~1-4と同様の手順を経た。

【0271】

これらの実施例5-1~5-12および比較例5-1~5-4の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表5に示した結果が得られた。

30

【0272】

【表 5】

電池構造:コイン型

正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質: Si (焼結法)

	負極	電解液							放電 容量 維持率 (%)	
	被膜	溶媒 (重量比)								電解質 塩 (mol/kg)
		EC	PC	DEC	FEC	DFEC	DFDMC	VC		
実施例 5-1	化 5(1)	30	—	70	—	—	—	—	LiPF ₆ :1	45
実施例 5-2		10	20	70	—	—	—	—		46
実施例 5-3		—	—	70	30	—	—	—		83
実施例 5-4		10	10	70	10	—	—	—		81
実施例 5-5		10	—	70	—	20	—	—		85
実施例 5-6		10	10	70	—	10	—	—		84
実施例 5-7		5	20	50	15	10	—	—		86
実施例 5-8		—	—	65	30	—	5	—		82
実施例 5-9		10	19	70	—	—	—	1		50
実施例 5-10		10	10	70	—	—	—	10		52
実施例 5-11	化 7(1)	—	—	70	30	—	—	—	81	
実施例 5-12	化 9(1)	—	—	70	30	—	—	—	81	
比較例 5-1	—	30	—	70	—	—	—	—	LiPF ₆ :1	21
比較例 5-2		—	—	70	30	—	—	—		80
比較例 5-3		10	—	70	—	20	—	—		81
比較例 5-4	化 25	—	—	70	30	—	—	—		80

【 0 2 7 3 】

表 5 に示したように、焼結法により負極活物質層 5 2 B を形成した場合においても、表 1 の結果と同様の結果が得られた。すなわち、被膜 5 2 C を形成した実施例 5 - 1 では、それを形成しなかった比較例 5 - 1 よりも放電容量維持率が高くなった。また、溶媒として P C 等を加えた実施例 5 - 2 ~ 5 - 1 0 では、それを含有しない実施例 5 - 1 よりも放電容量維持率が高くなった。もちろん、被膜 5 2 C を形成した実施例 5 - 3 , 5 - 5 では、それを形成しなかった比較例 5 - 2 , 5 - 3 よりも放電容量維持率が高くなった。さらに、化 7 (1) あるいは化 9 (1) に示した化合物を含有する被膜 5 2 C を形成した実施例 5 - 1 1 , 5 - 1 2 では、それを形成しなかった比較例 5 - 2 よりも放電容量維持率が高くなった。その一方で、化 2 5 に示したベンゼンスルホン酸リチウムを含有する被膜を形成した比較例 5 - 4 では、比較例 5 - 2 よりも放電容量維持率が低くなった。

【 0 2 7 4 】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極 5 2 が負極活物質としてケイ素 (焼結法) を含む場合に、負極活物質層 5 2 B 上に化 2 に示した化合物を含有する被膜 5 2 C を設けることにより、溶媒の組成や化 2 に示した化合物の種類に依存することなく、サイクル特性が向上することが確認された。

【 0 2 7 5 】

(実施例 6 - 1 ~ 6 - 7)

実施例 5 - 1 ~ 5 - 1 2 と同様に、焼結法により負極活物質層 5 2 B を形成したことを

除き、実施例 2 - 1 ~ 2 - 7 と同様の手順を経た。

【0276】

(比較例 6)

実施例 5 - 1 ~ 5 - 12 と同様に、焼結法により負極活物質層を形成したことを除き、比較例 2 と同様の手順を経た。

【0277】

これらの実施例 6 - 1 ~ 6 - 7 および比較例 6 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 6 に示した結果が得られた。

【0278】

【表 6】

10

電池構造:コイン型

正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:Si (焼結法)

	負極	電解液						放電容量維持率 (%)
	被膜	溶媒 (重量比)			その他の溶媒 (重量%)	電解質塩 (mol/kg)		
		EC	DEC	FEC				
実施例 5-1	化 5(1)	30	70	—	—	LiPF ₆ :1		45
実施例 5-3		—	70	30	—			83
実施例 6-1		—	70	30	PRS:1			84
実施例 6-2		—	70	30	SCAH:1			84
実施例 6-3		—	70	30	SBAH:1			84
実施例 6-4		—	70	30	—	LiPF ₆ :0.9	LiBF ₄ :0.1	84
実施例 6-5		30	70	—	—	LiPF ₆ :0.9	化 36(6):0.1	57
実施例 6-6		30	70	—	—	LiPF ₆ :0.9	化 37(2):0.1	58
実施例 6-7		—	70	30	—	LiPF ₆ :0.9	化 42(2):0.1	84
比較例 5-1	—	30	70	—	—	LiPF ₆ :1		21
比較例 5-2		—	70	30	—			80
比較例 6		30	70	—	PRS:1			21

20

30

【0279】

表 6 に示したように、焼結法により負極活物質層 52B を形成した場合においても、表 2 に示した結果と同様の結果が得られた。すなわち、被膜 52C を形成した実施例 6 - 1 ~ 6 - 7 では、それを形成しなかった対応する比較例 5 - 1, 5 - 2 および 6 よりも、放電容量維持率が高くなった。この場合には、PRS 等や LiBF₄ 等を加えた実施例 6 - 1 ~ 6 - 7 では、それを含有しない実施例 5 - 1, 5 - 3 よりも放電容量維持率が高くなった。その一方で、PRS を加えた比較例 6 では、それを含まない比較例 5 - 1 よりも放電容量維持率が低下していた。

40

【0280】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極 52 が負極活物質としてケイ素 (焼結法) を含む場合に、負極活物質層 52B 上に化 2 に示した化合物を含有する被膜 52C を設けることにより、電解液の組成に依存することなく、サイクル特性が向上することが確認された。

【0281】

(実施例 7)

50

実施例 5 - 1 ~ 5 - 1 2 と同様に、焼結法により負極活物質層 5 2 B を形成したことを除き、実施例 3 - 1 と同様の手順を経た。

【 0 2 8 2 】

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

【 0 2 8 3 】

【表 7】

電池構造:コイン型

正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:Si (焼結法)

	負極	電解液			放電 容量 維持率 (%)
	被膜	溶媒 (重量比)		電解質 塩 (mol/kg)	
		DEC	FEC		
実施例 5-3	化 5(1)	70	30	LiPF ₆ :1	83
実施例 7	化 5(1)+スルホプロピオン酸マグネシウム	70	30		86

10

【 0 2 8 4 】

表 7 に示したように、焼結法により負極活物質層 5 2 B を形成した場合においても、表 3 に示した結果と同様の結果が得られた。すなわち、被膜 5 2 C 中にアルカリ土類金属塩を含有する実施例 7 では、それを形成しなかった比較例 5 - 2 よりも放電容量維持率が高くなったことはもちろんのこと、アルカリ土類金属塩を含有しない実施例 5 - 3 よりも放電容量維持率が高くなった。

20

【 0 2 8 5 】

このことから、本発明の二次電池では、負極 5 2 が負極活物質としてケイ素 (焼結法) を含む場合に、化 2 に示した化合物を含有する被膜 5 2 C を負極活物質層 5 2 B 上に設けることにより、被膜 5 2 C の組成に依存することなく、サイクル特性が向上することが確認された。

【 0 2 8 6 】

30

(実施例 8)

実施例 5 - 1 ~ 5 - 1 2 と同様に焼結法により負極活物質層 5 2 B を形成したことを除き、実施例 4 と同様の手順を経た。

【 0 2 8 7 】

(比較例 7)

実施例 5 - 1 ~ 5 - 1 2 と同様に、焼結法により負極活物質層を形成したことを除き、比較例 4 と同様の手順を経た。

【 0 2 8 8 】

これらの実施例 8 および比較例 7 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 8 に示した結果が得られた。

40

【 0 2 8 9 】

【表 8】

電池構造:コイン型

正極活物質:LiCoO₂, 極活物質:Si (焼結法)

	負極	正極	電解液				放電 容量 維持率 (%)	
	被膜	被膜	溶媒 (重量比)			電解質 塩 (mol/kg)		その他
			EC	DEC	FEC			
実施例 5-1	化 5(1)	—	30	70	—	LiPF ₆ :1	—	45
実施例 5-3	化 5(1)	—	—	70	30		—	83
実施例 8	化 5(1)	化 5(1)	—	70	30		—	84
比較例 5-1	—	—	30	70	—	LiPF ₆ :1	—	21
比較例 5-2			—	70	30		—	80
比較例 7			30	70	—		化 5(1) (飽和)	30

【0290】

表 8 に示したように、焼結法により負極活物質層 5 2 B を形成した場合においても、表 4 に示した結果と同様の結果が得られた。すなわち、正極 5 1 および負極 5 2 の双方に被膜を形成した実施例 8 では、それを形成しなかった比較例 5 - 2 よりも放電容量維持率が高くなり、負極 5 2 にのみ被膜を形成した実施例 5 - 3 よりも放電容量維持率が高くなった。また、電解液が化 5 (1) に示した化合物を含む比較例 7 では、それを含まない比較例 5 - 1 よりも放電容量維持率は高くなったが、被膜 5 2 C が化 5 (1) に示した化合物を含有する実施例 5 - 1 よりも放電容量維持率が著しく低下していた。

【0291】

このことから、本発明の二次電池では、負極 5 2 が負極活物質としてケイ素 (焼結法) を含む場合に、正極活物質層 5 1 B および負極活物質層 5 2 B の上に化 2 に示した化合物を含有する被膜を設けることにより、サイクル特性がより向上することが確認された。

【0292】

(実施例 9 - 1 ~ 9 - 3)

負極活物質としてケイ素に代えて、スズ・コバルト・炭素 (SnCoC) 含有材料を用い、塗布法により負極活物質層 5 2 B を形成すると共に、電解液の組成を表 9 に示したように変更したことを除き、実施例 1 - 1 と同様の手順を経た。塗布法により SnCoC 含有材料を含む負極活物質層 5 2 B を形成する場合には、まず、スズ・コバルト・インジウム・チタン合金粉末と、炭素粉末とを混合したのち、メカノケミカル反応を利用して SnCoC 含有材料を合成した。この際、得られた SnCoC 含有材料の組成を分析したところ、スズの含有量は 48 質量 %、コバルトの含有量は 23 質量 %、炭素の含有量は 20 質量 %、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合 (Co / (Sn + Co)) は 32 質量 % であった。SnCoC 含有材料の組成を分析する際には、炭素の含有量については炭素・硫黄分析装置により測定し、スズおよびコバルトの含有量については ICP (Inductively Coupled Plasma : 誘導結合プラズマ) 発光分析により測定した。また、得られた SnCoC 含有材料を X 線回折により分析したところ、回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の間に、回折角 2θ が 1.0° 以上の広い半値幅を有する回折ピークが観察された。さらに、SnCoC 含有材料を XPS により分析したところ、図 14 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に SnCoC 含有材料中における C 1 s のピーク P3 とが得られた。このピーク P3 は、 284.5 eV よりも低い領域に得られた。すなわち、SnCoC 含有材料

中の炭素が他の元素と結合していることが確認された。続いて、負極活物質として SnCoC 含有材料粉末 80 質量部と、導電剤としてグラファイト 11 質量部およびアセチレンブラック 1 質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 8 質量部とを混合して負極合剤としたのち、 N -メチル-2-ピロリドンに分散させてペースト状の負極合剤スラリーとした。最後に、銅箔（厚さ = $10\ \mu\text{m}$ ）からなる負極集電体 52A に負極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させたのち、ロールプレス機で圧縮成型し、負極活物質層 52B を形成した。この場合においても、負極 52 の充放電容量が正極 51 充放電容量よりも大きくなるように正極活物質層 51B の厚さを調整することにより、満充電時において負極 52 にリチウム金属が析出しないようにした。

【0293】

（比較例 8-1 ~ 8-3）

実施例 9-1 ~ 9-3 と同様に SnCoC 含有材料を含む負極活物質層 52B を形成し、被膜を形成しなかったことを除き、実施例 9-1 ~ 9-3 と同様の手順を経た。

【0294】

これらの実施例 9-1 ~ 9-3 および比較例 8-1 ~ 8-3 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 9 に示した結果が得られた。

【0295】

【表 9】

電池構造: コイン型

正極活物質: LiCoO_2 , 極活物質: SnCoC 含有材料

	負極	電解液					放電 容量 維持率 (%)	
	被膜	溶媒 (重量比)						電解質 塩 (mol/kg)
		EC	PC	DEC	FEC	DFEC		
実施例 9-1	化 5(1)	10	10	70	10	—	LiPF ₆ :1	86
実施例 9-2		10	10	70	—	10		87
実施例 9-3		15	20	50	10	5		89
比較例 8-1	—	10	10	70	10	—	LiPF ₆ :1	85
比較例 8-2		10	10	70	—	10		86
比較例 8-3		15	20	50	10	5		87

【0296】

表 9 に示したように、 SnCoC 含有材料を含む負極活物質層 52B を形成した場合においても、表 1 の結果と同様の結果が得られた。すなわち、被膜 52C を形成した実施例 9-1 ~ 9-3 では、それを形成しなかった対応する比較例 8-1 ~ 8-3 よりも放電容量維持率が高くなった。この場合には、電解液の溶媒として FEC 等の含有量が多くなるに従い、放電容量維持率が高くなる傾向を示した。

【0297】

このことから、本発明の二次電池では、負極 52 が負極活物質として SnCoC 含有材料を含む場合に、負極活物質層 52B 上に化 2 に示した化合物を含有する被膜を設けることにより、サイクル特性が向上することが確認された。

【0298】

（実施例 10-1 ~ 10-4）

負極活物質としてケイ素に代えて、人造黒鉛を用いて塗布法により負極活物質層 52B の厚さが $70\ \mu\text{m}$ となるように形成したのち、界面活性剤を添加した化 5(1) に示した化合物の 3 重量% 水溶液を用いて被膜 52C を形成した。これと共に、電解液の溶媒として DEC に代えて炭酸ジメチル (DMC) を用い、表 10 に示したように組成を変更した

。このように負極活物質層 5 2 B および被膜 5 2 C の構成と電解液の組成とを変更したことを除き、実施例 1 - 1 と同様の手順を経た。塗布法により人造黒鉛を含む負極活物質層 5 2 B を形成したのちに、被膜 5 2 C を形成する場合には、まず、負極活物質として人造黒鉛粉末 9 7 質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 3 質量部とを混合した負極合剤を N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させてペースト状の負極合剤スラリーとした。続いて、パーコータにより銅箔（厚さ = 1 5 μm ）からなる負極集電体 5 2 A の両面に均一に塗布して乾燥させたのち、ロールプレス機により圧縮成型し、負極活物質層 5 2 B を形成した。こののち、界面活性剤としてパーフルオロブタンスルホン酸リチウムを 0 . 5 重量 % の濃度になるように添加した化 5 (1) に示した化合物の 3 重量 % 水溶液を調整した。続いて、この溶液中に、負極活物質層 5 2 B が形成された負極集電体 5 2 A を数秒間浸漬させてから引き上げたのち、6 0 の減圧環境中において乾燥させ、負極活物質層 5 2 B 上に被膜 5 2 C を形成した。この場合においても、負極 5 2 の充放電容量が正極 5 1 充放電容量よりも大きくなるように正極活物質層 5 1 B の厚さを調整することにより、満充電時において負極 5 2 にリチウム金属が析出しないようにした。

【 0 2 9 9 】

(比較例 9 - 1 ~ 9 - 4)

被膜を形成しなかったことを除き、実施例 1 0 - 1 ~ 1 0 - 4 と同様の手順を経た。

【 0 3 0 0 】

これらの実施例 1 0 - 1 ~ 1 0 - 4 および比較例 9 - 1 ~ 9 - 4 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 1 0 に示した結果が得られた。

【 0 3 0 1 】

【 表 1 0 】

電池構造:コイン型

正極活物質:LiCoO₂, 極活物質:人造黒鉛

	負極	電解液					放電 容量 維持率 (%)	
	被膜	溶媒 (重量比)						電解質 塩 (mol/kg)
		EC	PC	DMC	FEC	VC		
実施例 10-1	化 5(1)	30	—	70	—	—	LiPF ₆ :1	93
実施例 10-2		20	10	70	—	—		94
実施例 10-3		29	—	70	1	—		96
実施例 10-4		29	—	70	—	1		95
比較例 9-1	—	30	—	70	—	—	LiPF ₆ :1	92
比較例 9-2		20	10	70	—	—		93
比較例 9-3		29	—	70	1	—		95
比較例 9-4		29	—	70	—	1		94

【 0 3 0 2 】

表 1 0 に示したように、人造黒鉛を含む負極活物質層 5 2 B を形成した場合においても、表 1 の結果と同様の結果が得られた。すなわち、被膜 5 2 C を形成した実施例 1 0 - 1 ~ 1 0 - 4 では、それを形成しなかった対応する比較例 9 - 1 ~ 9 - 4 よりも放電容量維持率が高くなった。この場合には、電解液の溶媒として P C 等を加えることにより、放電容量維持率が高くなり、特に F E C を加えた場合に放電容量維持率は最も高くなった。

【 0 3 0 3 】

このことから、本発明の二次電池では、負極 5 2 が負極活物質として人造黒鉛を含む場合に、負極活物質層 5 2 B 上に化 2 に示した化合物を含有する被膜を設けることにより、

サイクル特性が向上することが確認された。

【0304】

(実施例11)

粒子被覆膜を有し、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ からなる正極活物質粒子を用いて正極活物質層51Bを形成すると共に、負極51に被膜52Cを形成しなかったことを除き、実施例1-3と同様の手順を経た。

【0305】

この正極活物質粒子を有する正極活物質層51Bを形成する場合には、まず、正極活物質として $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の組成を有するリチウムコバルト複合酸化物と、このリチウムコバルト複合酸化物100質量部に対して1質量部の化5(1)に示した化合物とを 100cm^3 の純水中において1時間攪拌して混合した。続いて、エバポレータを用いてこの混合物から水分を除去したのち、オーブンで120℃12時間乾燥させた。これにより、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ からなる正極活物質粒子の表面に化5(1)に示した化合物を含有する粒子被覆膜を形成した。続いて、この粒子被覆膜を有する正極活物質粒子をリチウムコバルト複合酸化物に換算して91質量部と、導電剤としてグラファイト6質量部と、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。こののち、正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させることにより、ペースト状の正極合剤スラリーとした。最後に、バーコータにより帯状のアルミニウム箔からなる正極集電体51A(厚さ=12 μm)に正極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させたのち、ロールプレス機で圧縮成型することにより、正極活物質層51Bを形成した。この場合においても、負極52の充放電容量が正極51充放電容量よりも大きくなるように正極活物質層51Bの厚さを調整することにより、満充電時において負極52にリチウム金属が析出しないようにした。

10

20

【0306】

(比較例10-1)

粒子被覆膜を形成しなかったことを除き、実施例10-1と同様の手順を経た。

【0307】

(比較例10-2)

電解液中に化5(1)に示した化合物を飽和するまで溶解させたことを除き、比較例10-1と同様の手順を経た。

30

【0308】

これらの実施例11および比較例10-1, 10-2の二次電池について、サイクル特性と共に、反応抵抗特性を調べたところ、表11および図15に示した結果が得られた。

【0309】

反応抵抗特性を調べる際には、サイクル特性を調べる際の条件と同様にして100サイクル充放電させたのち、23℃の雰囲気中において、交流インピーダンス法により $10^{-2}\text{Hz} \sim 10^6\text{Hz}$ の周波数帯における二次電池の複素インピーダンスを測定した。この複素インピーダンスを図15に示したように、横軸がインピーダンスの実数部(Z')に対して縦軸がその虚数部(Z'')としてコール・コール・プロットしたのち、抵抗成分(負極)の円弧を半円として近似して、その極大値である反応抵抗を求めた。

40

【0310】

なお、上記した反応抵抗特性を調べる際の手順および条件は、以降の実施例および比較例についても同様である。図15では、実施例11および比較例10-1の結果についてのみ示した。

【0311】

【表 1 1】

電池構造:コイン型

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

	正極	電解液				放電 容量 維持率 (%)	反応 抵抗 (Ω)
	粒子 被覆膜	溶媒 (重量比)		電解質 塩 (mol/kg)	その他		
		DEC	FEC				
実施例 11	化 5(1)	70	30	LiPF ₆ :1	—	63	8
比較例 10-1	—	70	30	LiPF ₆ :1	—	62	23
比較例 10-2		70	30		化 5(1) (飽和)	63	18

10

【0312】

表 1 1 および図 1 5 に示したように、正極活物質粒子の表面に粒子被覆膜を形成した実施例 1 1 では、それを形成しなかった比較例 1 0 - 1、および電解液が化 5 (1) に示した化合物を含有する比較例 1 0 - 2 と比較して、放電容量維持率が同等あるいはそれ以上であったが、反応抵抗が著しく低く抑えられていた。この結果は、粒子被覆膜を形成することにより、電解液の分解反応が抑制され、負極における抵抗成分の増加が抑制されたことを表し、その一方で電解液が化 5 (1) に示した化合物を含んでいても、抵抗成分の増加を十分に抑制するには至らないことを表している。すなわち、正極 5 1 に化 5 (1) に示した化合物を含有する粒子被覆膜を設けることにより、負極 5 2 に対する分解物の付着が抑制され、正極と共に負極も化学的安定性が向上するものと考えられる。

20

【0313】

このことから、本発明の二次電池では、負極 5 2 が負極活物質としてケイ素 (電子ビーム蒸着法) を含む場合に、複数の正極活物質粒子を有する正極活物質層 5 1 B において、その正極活物質粒子の表面に化 2 に示した化合物を含有する粒子被覆膜を設けることにより、サイクル特性が確保されると共に、反応抵抗特性が向上することが確認された。

30

【0314】

(実施例 1 2)

電池構造をコイン型に代えてラミネートフィルム型とし、負極活物質としてケイ素に代えて人造黒鉛を用いて塗布法により負極活物質層 3 4 B を形成し、電解液の溶媒の組成を表 1 2 に示したように変更したことを除き、実施例 1 1 と同様の手順を経た。

【0315】

このラミネートフィルム型の二次電池を作製する場合には、まず、実施例 1 1 と同様に正極集電体 3 3 A に、化 5 (1) に示した化合物を含有する粒子被覆膜を有し、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ からなる正極活物質粒子を複数有する正極活物質層 3 3 B を形成して正極 3 3 を作製した。続いて、負極 3 4 を作製した。最初に、負極活物質として人造黒鉛粉末 9 0 質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 1 0 質量部とを混合した負極合剤を N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させてペースト状の負極合剤スラリーとした。続いて、バーコートにより銅箔 (厚さ = 1 5 μm) からなる負極集電体 3 4 A の両面に均一に塗布して乾燥させたのち、ロールプレス機により圧縮成型し、負極活物質層 3 4 B を形成した。こののち、作製した正極 3 3 および負極 3 4 のそれぞれに正極リード 3 1 および負極リード 3 2 を取り付け付けた。

40

【0316】

続いて、厚さ 4 μm のポリフッ化ビニリデンからなる微多孔層を有するセパレータ 3 5 を作製した。最初に、ポリフッ化ビニリデン (平均分子量 = 1 5 0 0 0 0) を N - メチルピロリドンに質量比で 1 0 : 9 0 となるように溶解させて、ポリフッ化ビニリデン溶液を

50

調整した。続いて、ポリエチレンとポリプロピレンとの混合体からなる微多孔性膜（厚さ＝7 μm）にその溶液を卓上コートにより塗布して、水浴中において相分離させた。こののち、この微多孔性膜を熱風乾燥させ、微多孔性膜の表面に厚さ4 μmのポリフッ化ビニリデンからなる微多孔層を形成した。

【0317】

続いて、正極33と、セパレータ35と、負極34とをこの順に積層し、長手方向に多数回巻回させたのち、防湿性アルミラミネートフィルム（厚さ＝180 μm）からなる外装部材40に収納した。最後に、外装部材40の内部に電解液を減圧方式によって注入することにより、平板形状のラミネートフィルム型の二次電池（寸法＝およそ34 mm×50 mm×3.8 mm）が完成した。この場合においても、負極34の充放電容量が正極33充放電容量よりも大きくなるように正極活物質層33Bの厚さを調整することにより、満充電時において負極34にリチウム金属が析出しないようにした。

【0318】

（比較例11-1）

粒子被覆膜を形成せずに正極活物質層を形成したことを除き、実施例12と同様の手順を経た。

【0319】

（比較例11-2）

電解液中に、化5（1）に示した化合物を飽和するまで加えたことを除き、比較例11-2と同様の手順を経た。

【0320】

これらの実施例12および比較例11-1，11-2の二次電池について、サイクル特性および反応抵抗特性と共に、膨れ特性を調べたところ、表12に示した結果が得られた。なお、本実施例では、サイクル特性を調べる際の1サイクルの充放電条件を膨れ特性を調べる際の1サイクルの充放電条件と同様にした。

【0321】

膨れ特性を調べる際には、45の雰囲気中において1サイクル充放電させたから再び充電して厚さを測定し、引き続き充電状態のままで80の雰囲気中において12時間保存してから厚さを測定したのち、膨れ（mm）＝（保存後の厚さ－保存前の厚さ）を算出した。この際、1サイクルの充放電条件としては、4.2 Vの定電圧および800 mAの定電流で2.5時間充電したのち、800 mAの定電流で終止電圧が3.0 Vに達するまで放電した。

【0322】

【表12】

電池構造：ラミネートフィルム型

正極活物質：LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O₂，極活物質：人造黒鉛

	正極	電解液				放電容量維持率 (%)	反応抵抗 (Ω)	膨れ (mm)
	粒子被覆膜	溶媒 (重量比)		電解質塩 (mol/kg)	その他			
		EC	DEC					
実施例 12	化 5(1)	50	50	LiPF ₆ :1	—	95	100	0.4
比較例 11-1	—	50	50	LiPF ₆ :1	—	94	110	0.6
比較例 11-2	—	50	50		化 5(1) (飽和)	94	100	0.5

【0323】

表12に示したように、電池構造がラミネートフィルム型であり、負極活物質として人

造黒鉛を用いた場合においては、正極活物質粒子の表面に粒子被覆膜を形成した実施例 12 では、それを形成しなかった比較例 11 - 1 と比較して、放電容量維持率が高くなり、反応抵抗が著しく低く抑えられていた。また、実施例 12 では、電解液が化 5 (1) に示した化合物を含有する比較例 11 - 2 と比較して、反応抵抗が同程度に低く抑えられていたが、放電容量維持率は高くなった。これらの膨れは、実施例 12 において比較例 11 - 1, 11 - 2 よりも低く抑えられていた。この結果は、粒子被覆膜を形成することにより、電解液の分解反応が抑制され、正極および負極の化学的安定性が向上したことを表し、高温環境においても、その化学的安定性が良好に維持されることを表している。

【0324】

このことから、このラミネート型の二次電池では、負極 34 が負極活物質として人造黒鉛を含む場合に、複数の正極活物質粒子を有する正極活物質層 34B において、その正極活物質粒子の表面に化 2 に示した化合物を含有する粒子被覆膜を設けるようにしたことにより、反応抵抗特性が確保されると共に、サイクル特性および膨れ特性が向上することが確認された。

【0325】

上記した表 1 ~ 表 12 の結果から、本発明の二次電池では、正極および負極のうちの少なくとも一方が化 2 に示した化合物を含有することにより、電解液の組成や、負極活物質および正極活物質の種類や、正極活物質層および負極活物質層の構成に依存することなく、サイクル特性や、反応抵抗特性や、膨れ特性などの電池特性を向上させることができることが確認された。この場合には、負極活物質として炭素材料を用いた場合よりもケイ素を用いた場合において、放電容量維持率の増加率が大きくなり、反応抵抗の低下率も大きくなった。この結果は、負極活物質として高容量化に有利なケイ素を用いると、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、化 2 に示した化合物を含有する正極および負極の化学的安定性が向上することにより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。

【0326】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記した実施の形態および実施例において説明した態様に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、本発明の正極および負極の使用用途は、必ずしも二次電池に限らず、二次電池以外の他の電気化学デバイスであっても良い。他の用途としては、例えば、キャパシタなどが挙げられる。

【0327】

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

【0328】

また、上記した実施の形態および実施例では、本発明の二次電池の電解質として、電解液や、電解液を高分子化合物に保持させたゲル状電解質を用いる場合について説明したが、他の種類の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などのイオン伝導性無機化合物と電解液とを混合したものや、他の無機化合物と電解液とを混合したものや、これらの無機化合物とゲル状電解質とを混合したものや、電解質塩とイオン伝導性の高分子化合物とを混合した固体電解質などが挙げられる。

【0329】

また、上記した実施の形態および実施例では、電池構造が円筒型、ラミネートフィルム型およびコイン型である場合、ならびに電池素子が巻回構造を有する場合を例に挙げて説明したが、本発明の二次電池は、角型およびボタン型などの他の電池構造を有する場合や

10

20

30

40

50

、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。

【 0 3 3 0 】

また、上記した実施の形態および実施例では、電極反応物質としてリチウムを用いる場合について説明したが、ナトリウムあるいはカリウムなどの他の 1 族元素や、マグネシウムあるいはカルシウムなどの 2 族元素や、アルミニウムなどの他の軽金属を用いてもよい。これらの場合においても、負極活物質として、上記した実施の形態で説明した負極材料を用いることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【 0 3 3 1 】

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

10

【図 2】図 1 に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図 3】図 2 に示した負極の一部を拡大して表す断面図である。

【図 4】図 3 に示した負極に対する参考例の負極を表す断面図である。

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

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

【図 7】第 1 の二次電池の変形例の構成を表す断面図である。

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

【図 9】図 8 に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図 10】第 1 の二次電池の他の変形例の構成を表す断面図である。

【図 11】本発明の一実施の形態に係る二次電池（第 2 の二次電池）が備える巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

20

【図 12】図 11 に示した巻回電極体の変形例の構成を表す断面図である。

【図 13】図 12 に示した正極が含む正極活物質粒子の構成を表す断面図である。

【図 14】X 線光電子分光法による S n C o C 含有材料の分析結果を表す図である。

【図 15】交流インピーダンス法による二次電池のインピーダンスの分析結果を表す図である。

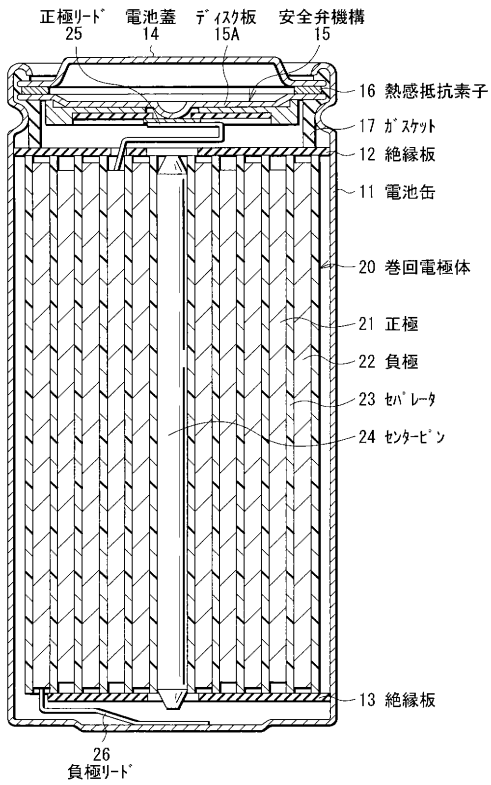
【符号の説明】

【 0 3 3 2 】

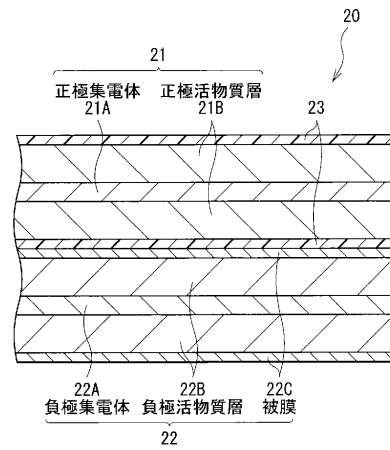
1 1 ... 電池缶、1 2 , 1 3 ... 絶縁板、1 4 ... 電池蓋、1 5 ... 安全弁機構、1 5 A ... ディスク板、1 6 ... 熱感抵抗素子、1 7 , 5 3 ... ガスケット、2 0 , 3 0 ... 巻回電極体、2 1 , 3 3 , 5 1 ... 正極、2 1 A , 3 3 A , 5 1 A ... 正極集電体、2 1 B , 3 3 B , 5 1 B ... 正極活物質層、2 1 C , 2 2 C , 3 4 C , 5 2 C ... 被膜、2 2 , 3 4 , 5 2 ... 負極、2 2 A , 3 4 A , 5 2 A ... 負極集電体、2 2 B , 3 4 B , 5 2 B ... 負極活物質層、2 3 , 3 5 , 5 3 ... セパレータ、2 4 ... センターピン、2 5 , 3 1 ... 正極リード、2 6 , 3 2 ... 負極リード、3 6 ... 電解質、3 7 ... 保護テープ、4 0 ... 外装部材、4 1 ... 密着フィルム、5 4 ... 外装缶、5 5 ... 外装カップ、2 1 1 ... 正極活物質粒子、2 1 2 ... 粒子被覆膜、2 2 1 ... 負極活物質粒子、2 2 2 ... 酸化物含有膜、2 2 4 (2 2 4 A , 2 2 4 B) ... 隙間、2 2 5 ... 空隙、2 2 6 ... 金属材料。

30

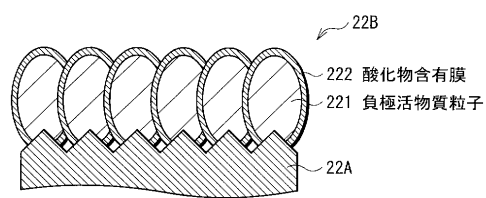
【図 1】



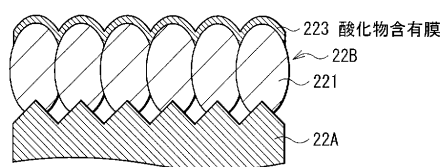
【図 2】



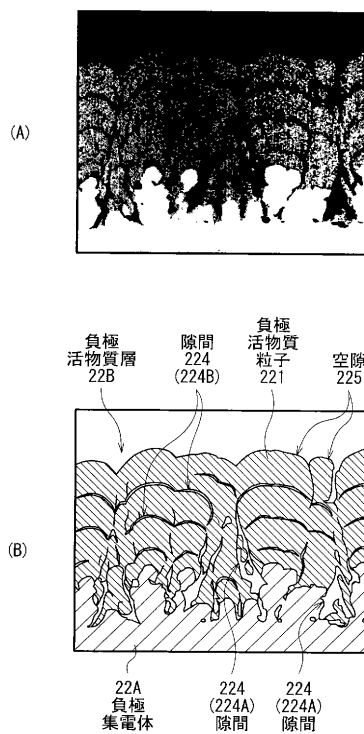
【図 3】



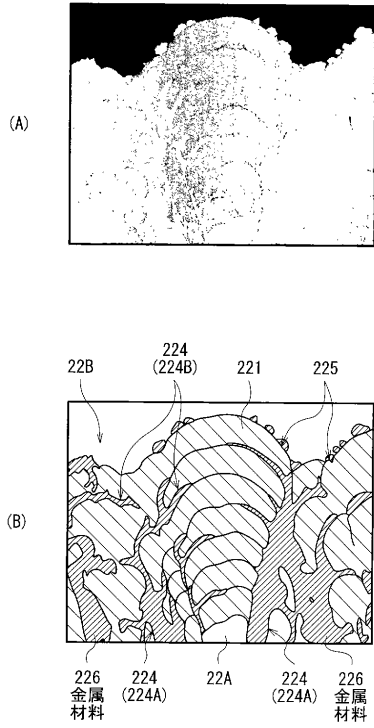
【図 4】



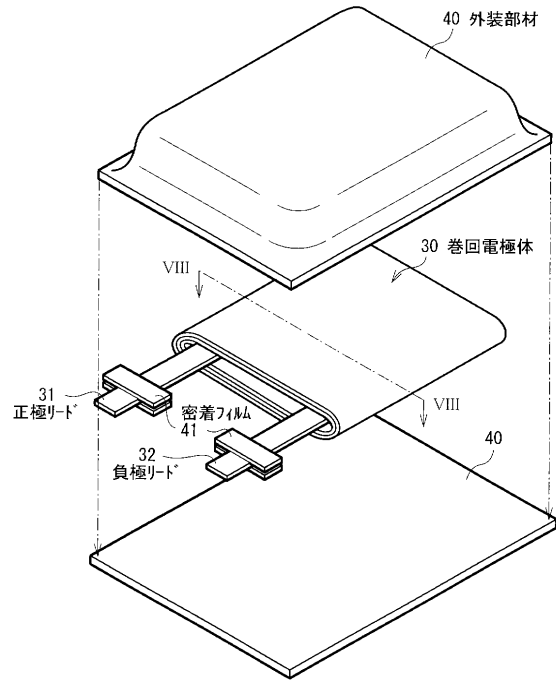
【図 5】



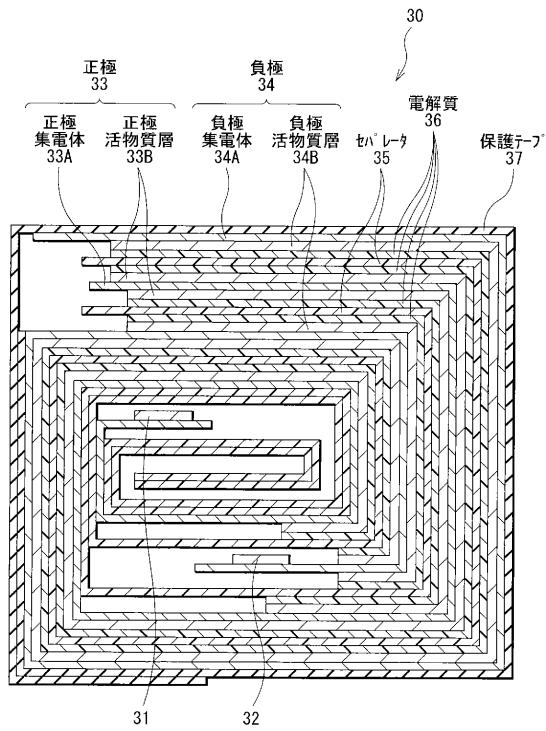
【図 6】



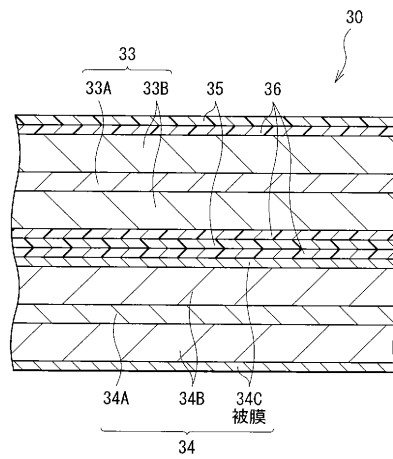
【図 7】



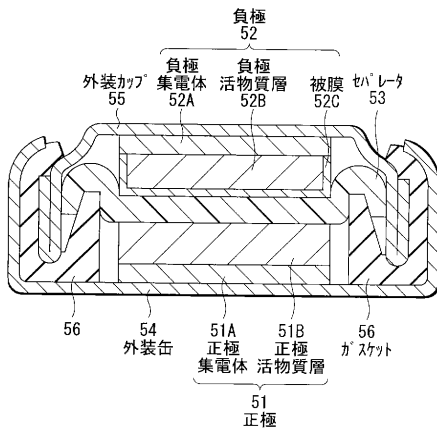
【図 8】



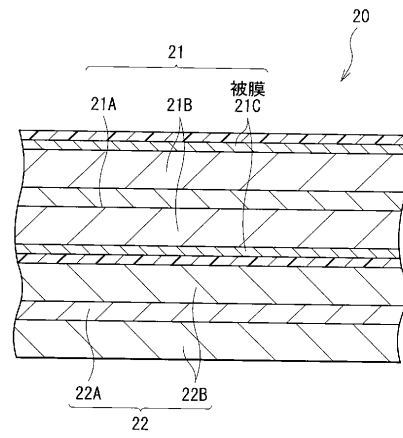
【図 9】



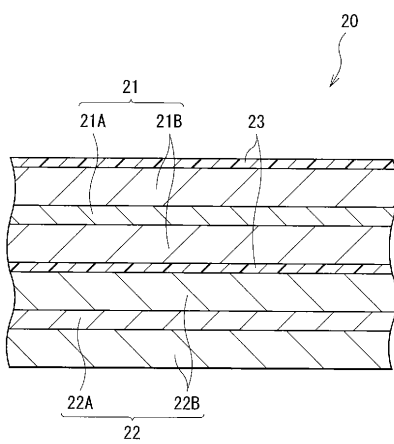
【図 10】



【図 11】

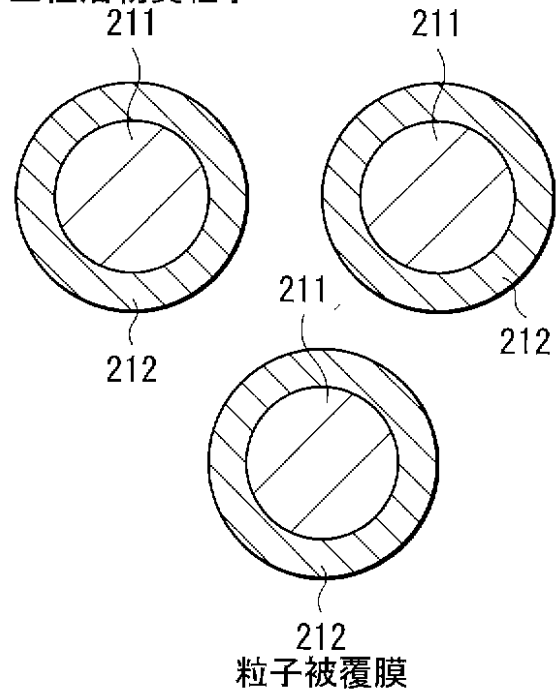


【図 12】

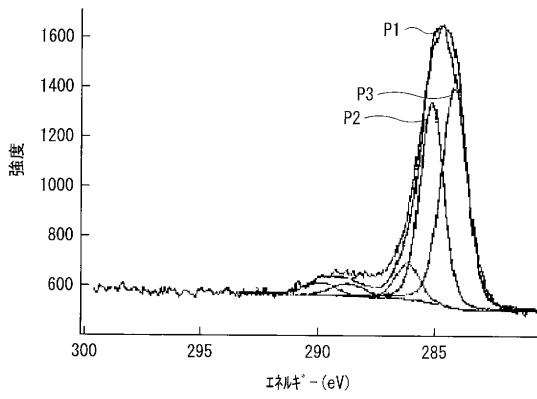


【図 13】

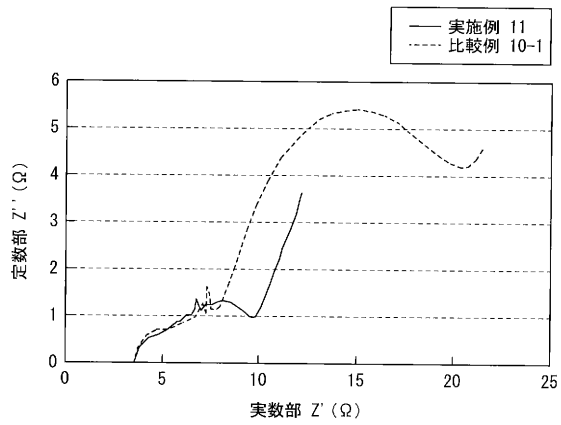
正極活物質粒子



【図 1 4】



【図 1 5】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 1 M	4/04	(2006.01)	H 0 1 M 4/02 1 0 8	
H 0 1 M	4/36	(2006.01)	H 0 1 M 4/02 1 0 5	
			H 0 1 M 4/36 C	

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

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

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

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

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AJ12 AK01 AK02 AK03 AK05 AK16 AL01 AL02 AL03
AL06 AL07 AL08 AL11 AM03 AM05 AM07 AM16 BJ02 BJ03
BJ12 BJ13 BJ14 CJ13 CJ22 CJ24 DJ08 EJ11 HJ02
5H050 AA07 AA13 AA15 BA15 BA16 BA17 CA01 CA02 CA08 CA09
CA11 CA20 CA25 CA26 CB01 CB02 CB03 CB07 CB08 CB09
CB11 CB20 CB25 CB26 DA02 DA03 DA09 DA11 EA02 EA03
EA04 EA12 EA22 EA24 EA25 EA26 EA29 FA04 FA18 GA22
HA02