

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5067522号
(P5067522)

(45) 発行日 平成24年11月7日(2012.11.7)

(24) 登録日 平成24年8月24日(2012.8.24)

(51) Int.CI.

F 1

HO 1 M 10/052	(2010.01)	HO 1 M 10/00	1 O 2
HO 1 M 10/0568	(2010.01)	HO 1 M 10/00	1 1 3
HO 1 M 10/0569	(2010.01)	HO 1 M 10/00	1 1 4
HO 1 M 10/0567	(2010.01)	HO 1 M 10/00	1 1 2

請求項の数 12 (全 67 頁)

(21) 出願番号 特願2006-37698 (P2006-37698)
 (22) 出願日 平成18年2月15日 (2006.2.15)
 (65) 公開番号 特開2006-318888 (P2006-318888A)
 (43) 公開日 平成18年11月24日 (2006.11.24)
 審査請求日 平成21年1月29日 (2009.1.29)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-112052 (P2005-112052)
 (32) 優先日 平成17年4月8日 (2005.4.8)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-116187 (P2005-116187)
 (32) 優先日 平成17年4月13日 (2005.4.13)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 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
 (72) 発明者 川島 敦道
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
 ニー株式会社内
 (72) 発明者 山口 晃
 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地
 の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二次電池用電解液および二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極および負極と共に非水溶媒および電解質塩を含む電解液を備え、
 前記負極は、電極反応物質を吸収および放出することが可能であり、構成元素としてスズ(Sn)およびケイ素(Si)のうちの少なくとも一方を含む負極材料を含有し、
 前記電解液は、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオログルタルイミドリチウム、
 オルト-スルホベンズイミドリチウム、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドナトリウム、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオログルタルイミドナトリウム、
 オルト-スルホベンズイミドナトリウム、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドカリウム、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオログルタルイミドカリウム、
 1,1,2,2-テトラフルオロエタン-1,3-ジスルホンイミドリチウム、1-トリフルオロメチル-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウムおよび1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブチル-1,3-ジスルホンイミドリチウムのうちの少なくとも1種の環状のイミド塩と、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体とを含む

二次電池。

【請求項2】

前記電解液は、更に、不飽和結合を有する環状の炭酸エステルおよびスルトンからなる

群のうちの少なくとも 1 種を含む請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】

正極および負極と共に非水溶媒および電解質塩を含む電解液を備え、
一対の正極および負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が 4.25 V 以上であり、

前記電解液は、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホンイミドリチウム、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオログルタルイミドリチウム、オルト - スルホベンズイミドリチウム、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホンイミドナトリウム、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオログルタルイミドナトリウム、オルト - スルホベンズイミドナトリウム、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホンイミドカリウム、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオログルタルイミドカリウム、オルト - スルホベンズイミドカリウム、1, 1, 2, 2, 3 - テトラフルオロエタン - 1, 3 - ジスルホンイミドリチウム、1 - トリフルオロメチル - 1, 2, 2, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホンイミドリチウムおよび 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロブチル - 1, 3 - ジスルホンイミドリチウムのうちの少なくとも 1 種の環状のイミド塩と、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体とを含む

二次電池。

【請求項 4】

前記電解液は、更に、不飽和結合を有する環状の炭酸エステルおよびスルトンからなる群のうちの少なくとも 1 種を含む請求項 3 記載の二次電池。

【請求項 5】

正極および負極と共に非水溶媒および電解質塩を含む電解液を備え、
負極活物質としてリチウム金属を用い、
前記電解液は、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホンイミドリチウム、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオログルタルイミドリチウム、オルト - スルホベンズイミドリチウム、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホンイミドナトリウム、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオログルタルイミドナトリウム、オルト - スルホベンズイミドナトリウム、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホンイミドカリウム、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオログルタルイミドカリウム、オルト - スルホベンズイミドカリウム、1, 1, 2, 2, 3 - テトラフルオロエタン - 1, 3 - ジスルホンイミドリチウム、1 - トリフルオロメチル - 1, 2, 2, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホンイミドリチウムおよび 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロブチル - 1, 3 - ジスルホンイミドリチウムのうちの少なくとも 1 種の環状のイミド塩と、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体とを含む

二次電池。

【請求項 6】

前記電解液は、更に、不飽和結合を有する環状の炭酸エステルおよびスルトンからなる群のうちの少なくとも 1 種を含む請求項 5 記載の二次電池。

【請求項 7】

1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホンイミドリチウム、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオログルタルイミドリチウム、オルト - スルホベンズイミドリチウム、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホンイミドナトリウム、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオログルタルイミドナトリウム、オルト - スルホベンズイミドナトリウム、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホンイミドカリウム、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオログルタルイミドカリウム、オルト - スルホベンズイミドカリウム、1, 1, 2, 2, 3 - テトラフルオロエタン - 1, 3 - ジスルホンイミドリチウム、1 - トリフルオロメチル - 1, 2, 2, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホンイミドリチウム

10

20

30

40

50

および 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 - オクタフルオロブチル - 1 , 3 - ジスルホンイミドリチウムのうちの少なくとも 1 種の環状のイミド塩を含有する電解質塩と、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体を含有する非水溶媒とを含む
二次電池用電解液。

【請求項 8】

前記イミド塩を 0 . 1 質量 % 以上 3 1 質量 % 以下の範囲内で含む請求項 7 記載の二次電池用電解液。

【請求項 9】

前記炭酸エステル誘導体として、 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンおよび 4 - クロロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンのうちの少なくとも一方を含む請求項 7 記載の二次電池用電解液。
10

【請求項 10】

更に、不飽和結合を有する環状の炭酸エステルおよびスルトンからなる群のうちの少なくとも 1 種を含む請求項 7 記載の二次電池用電解液。

【請求項 11】

前記不飽和結合を有する環状の炭酸エステルの含有量は、 0 . 0 5 質量 % 以上 2 0 質量 % 以下の範囲内である請求項 10 記載の二次電池用電解液。

【請求項 12】

前記スルトンの含有量は、 0 . 0 1 質量 % 以上 5 質量 % 以下の範囲内である請求項 10 記載の二次電池用電解液。
20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解質塩を含む二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、カメラ一体型 VTR (ビデオテープレコーダ) , デジタルスチルカメラ, 携帯電話, 携帯情報端末あるいはノート型コンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。それに伴い、電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池について、エネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。中でも、負極に炭素材料を用い、正極にリチウム (Li) と遷移金属との複合材料を用い、電解液に炭酸エステルを用いたリチウムイオン二次電池は、従来の鉛電池およびニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため広く実用化されている。
30

【0003】

また最近では、携帯用電子機器の高性能化に伴い、更なる容量の向上が求められており、負極活物質として炭素材料に代えてスズ (Sn) あるいはケイ素 (Si) などを用いることが検討されている。スズの理論容量は 994 mAh / g, ケイ素の理論容量は 4199 mAh / g と、黒鉛の理論容量の 372 mAh / g に比べて格段に大きく、容量の向上を期待できるからである。特に、スズあるいはケイ素の薄膜を集電体上に形成した負極は、リチウムの吸蔵および放出によっても、負極活物質が微粉化することなく、比較的大きな放電容量を保持できることが報告されている（例えば、特許文献 1 参照）。
40

【0004】

また、高エネルギー密度を得ることができる二次電池としては、負極にリチウム金属を用い、負極反応にリチウム金属の析出および溶解反応のみを利用したリチウム金属二次電池がある。リチウム金属二次電池は、リチウム金属の理論電気化学当量が 2054 mAh / cm³ と大きく、黒鉛の 2 . 5 倍にも相当するので、容量の向上が期待されている。これまでも、多くの研究者等により実用化の研究開発がなされている（例えば、非特許文献 1 参照）。

【0005】

更に最近では、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表される二次電池が開発されている（例えば、特許文献2参照。）。これは、負極にリチウムを吸蔵および放出することが可能な炭素材料を用い、充電の途中においてその炭素材料の表面にリチウムを析出させるようにしたものである。この二次電池によれば、リチウム金属二次電池と同様に高エネルギー密度を達成させることができ期待できる。

【特許文献1】国際公開第WO01/031724号パンフレット

【非特許文献1】ジャンポール・ガバノ（Jean-Paul Gabano）編、「リチウム・バッテリーズ（Lithium Batteries）」，ロンドン，ニューヨーク，アカデミック・プレス（Academic Press），1983年

【特許文献2】国際公開第WO01/22519号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、このように負極にスズ、ケイ素あるいはリチウム金属を用いた電池では、従来の負極に炭素材料を用いた電池に比べて活性が高いので、電解液に従来より用いられている炭酸エステルあるいは六フッ化リン酸リチウムなどを用いると、これらが分解されてしまい、しかもリチウムが不活性化されてしまうなどの問題があった。よって、充放電を繰り返すと充放電効率が低下してしまい、十分なサイクル特性を得ることができなかつた。

【0007】

ところで、負極活物質として炭素材料を用いた場合でも、電池電圧を高くすることで放電容量が向上することが知られているが、この場合にも、電解液が分解されやすくなるので、充放電効率が低下してしまい、サイクル特性が低下してしまうという問題があった。

【0008】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、サイクル特性を向上させることができる二次電池用電解液、およびそれを用いた二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明による二次電池用電解液は、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン-1, 3 - ジスルホンイミドリチウム、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオログルタルイミドリチウム、オルト - スルホベンズイミドリチウム、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン-1, 3 - ジスルホンイミドナトリウム、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオログルタルイミドナトリウム、オルト - スルホベンズイミドカリウム、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン-1, 3 - ジスルホンイミドカリウム、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオログルタルイミドカリウム、オルト - スルホベンズイミドカリウム、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタン-1, 3 - ジスルホンイミドリチウム、1 - トリフルオロメチル-1, 2, 2, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン-1, 3 - ジスルホンイミドリチウム、1 - トリフルオロメチル-1, 2, 2, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン-1, 3 - ジスルホンイミドリチウムおよび1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロブチル-1, 3 - ジスルホンイミドリチウムのうちの少なくとも1種の環状のイミド塩を含有する電解質塩と、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体を含有する非水溶媒とを含むものである。

【0010】

本発明による第1の二次電池は、正極および負極と共に非水溶媒および電解質塩を含む電解液を備え、負極は、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能であり、構成元素としてスズ（Sn）およびケイ素（Si）のうちの少なくとも一方を含む負極材料を含有し、電解液は、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン-1, 3 - ジスルホンイミドリチウム、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオログルタルイミドリチウム、オルト - スルホベンズイミドリチウム、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン-1, 3 - ジスルホンイミドナトリウム、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオログルタルイミドナトリウムを含有する。

10

20

30

40

50

タルイミドナトリウム、オルト - スルホベンズイミドナトリウム、1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1 , 3 - ジスルホンイミドカリウム、2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 - ヘキサフルオログルタルイミドカリウム、オルト - スルホベンズイミドカリウム、1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタン - 1 , 3 - ジスルホンイミドリチウム、1 - トリフルオロメチル - 1 , 2 , 2 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパン - 1 , 3 - ジスルホンイミドリチウムおよび1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 - オクタフルオロブチル - 1 , 3 - ジスルホンイミドリチウムのうちの少なくとも1種の環状のイミド塩と、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体とを含むものである。

【0011】

本発明による第2の二次電池は、正極および負極と共に非水溶媒および電解質塩を含む電解液を備え、一対の正極および負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が4.25V以上であり、電解液は、1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1 , 3 - ジスルホンイミドリチウム、2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 - ヘキサフルオログルタルイミドリチウム、オルト - スルホベンズイミドリチウム、1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1 , 3 - ジスルホンイミドナトリウム、2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 - ヘキサフルオログルタルイミドナトリウム、オルト - スルホベンズイミドカリウム、1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1 , 3 - ジスルホンイミドカリウム、2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 - ヘキサフルオログルタルイミドカリウム、オルト - スルホベンズイミドカリウム、1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタン - 1 , 3 - ジスルホンイミドリチウム、1 - トリフルオロメチル - 1 , 2 , 2 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパン - 1 , 3 - ジスルホンイミドリチウムおよび1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 - オクタフルオロブチル - 1 , 3 - ジスルホンイミドリチウムのうちの少なくとも1種の環状のイミド塩と、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体とを含むものである。

10

【0012】

本発明による第3の二次電池は、正極および負極と共に非水溶媒および電解質塩を含む電解液を備え、負極活物質としてリチウム金属を用い、電解液は、1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1 , 3 - ジスルホンイミドリチウム、2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 - ヘキサフルオログルタルイミドリチウム、オルト - スルホベンズイミドリチウム、1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1 , 3 - ジスルホンイミドナトリウム、2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 - ヘキサフルオログルタルイミドナトリウム、オルト - スルホベンズイミドカリウム、1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1 , 3 - ジスルホンイミドカリウム、2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 - ヘキサフルオログルタルイミドカリウム、オルト - スルホベンズイミドカリウム、1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタン - 1 , 3 - ジスルホンイミドリチウム、1 - トリフルオロメチル - 1 , 2 , 2 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパン - 1 , 3 - ジスルホンイミドリチウムおよび1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 - オクタフルオロブチル - 1 , 3 - ジスルホンイミドリチウムのうちの少なくとも1種の環状のイミド塩と、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体とを含むものである。

20

【発明の効果】

【0014】

40

本発明の二次電池用電解液によれば、上記した環状のイミド塩を含むようにしたので、電解液の分解反応を抑制することができ、更にハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体を含むようにしたので、より高い効果を得ることができる。

【0015】

本発明による第1または第2の二次電池によれば、電解液に上記した環状のイミド塩とハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体とを含むようにしたので、電解液の分解反応を抑制することができ、サイクル特性を向上させることができる。

【0016】

本発明による第3の二次電池によれば、上記した環状のイミド塩と、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体とを含むようにしたので、電解液の分解反応を抑制するこ

50

とができる、サイクル特性を向上させることができる。

【0017】

特に、電解液におけるイミド塩の含有量を0.1質量%以上31質量%以下の範囲内にするようすれば、より高い効果を得ることができる。

【0018】

また、電解液に不飽和結合を有する環状の炭酸エステルおよびスルトンからなる群のうちの少なくとも1種を含むようにすれば、高温におけるサイクル特性も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】

【0019】

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。 10

【0020】

本発明の一実施の形態に係る電解液は、例えば、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。

【0021】

溶媒は、比誘電率が30以上の高誘電率溶媒を含んでいる。これによりリチウムイオンの数を増加させることができるのである。

【0022】

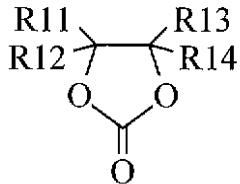
高誘電率溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、1,3-ジオキソール-2-オン、あるいは4-ビニル-1,3-ジオキサン-2-オンなどの環状の炭酸エステル、またはそれらの少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した炭酸エステル誘導体、または、-ブチロラクトンあるいは-バレロラクトンなどのラクトン、または、N-メチル-2-ピロリドンなどのラクタム、または、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの環式カルバミン酸エステル、または、テトラメチレンスルホンなどのスルホン化合物、またはスルトンが挙げられる。高誘電率溶媒には1種を単独で用いてよく、複数種を混合して用いてよい。 20

【0023】

中でも、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体が好ましい。溶媒の分解反応を抑制することができるからである。このような炭酸エステル誘導体としては、例えば、化1に示したものが挙げられ、より具体的には、化2の(1)~(26)に示したものが挙げられる。中でも、化2(1)に示した4-フルオロ-1,3-ジオキサン-2-オンあるいは化2(2)に示した4-クロロ-1,3-ジオキサン-2-オンが好ましく、特に4-フルオロ-1,3-ジオキサン-2-オンが望ましい。より高い効果を得ることができるからである。 30

【0024】

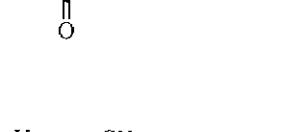
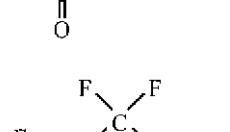
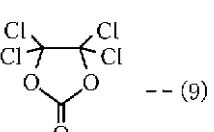
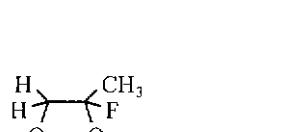
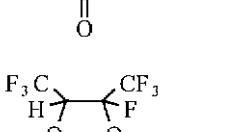
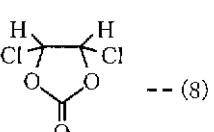
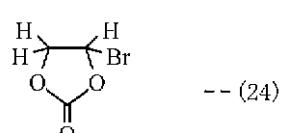
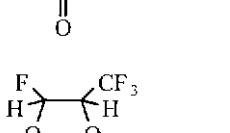
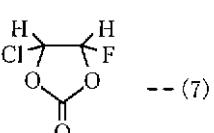
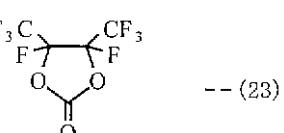
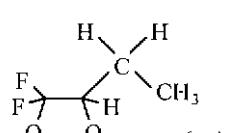
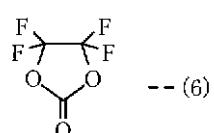
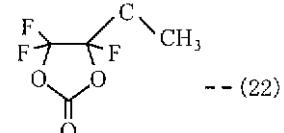
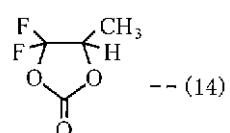
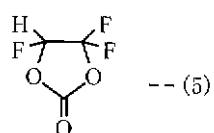
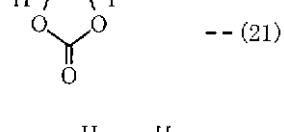
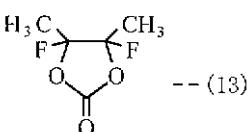
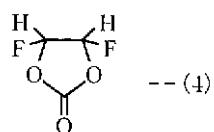
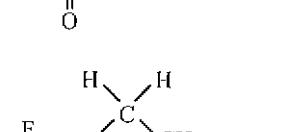
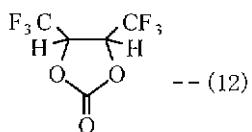
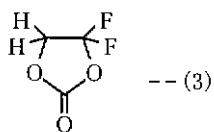
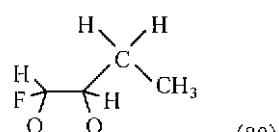
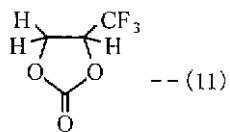
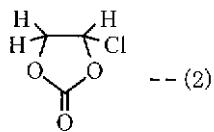
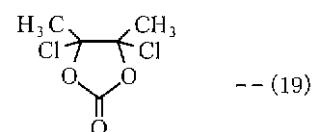
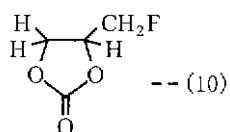
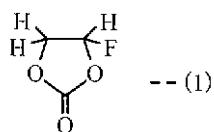
【化1】



(式中、R11, R12, R13およびR14は、水素、フッ素、塩素、臭素、またはメチル基、エチル基あるいはそれらの少なくとも一部の水素をフッ素、塩素、臭素で置換した基を表す。R11, R12, R13およびR14のうちの少なくとも一つはハロゲンを有する基であり、互いに同一であっても、異なっていてもよい。) 40

【0025】

【化2】



【0026】

また、化3(1)に示した1,3-ジオキソール-2-オンあるいは化3(2)に示した4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オンなどの不飽和結合を有する環状の炭酸エステル、または、化4(1)に示した1,3-プロパンスルトンあるいは化4(2)に示した1,3-プロベンスルトンなどのスルトンも好ましい。溶媒の分解反応を抑制することができ、高温においても高い効果を得ることができるからである。電解液に不飽和結合を有する環状の炭酸エステルを含む場合には、その含有量は0.05質量%以上20質量%以下の範囲内であることが好ましい。また、電解液にスルトンを含む場合には、その含

10

20

30

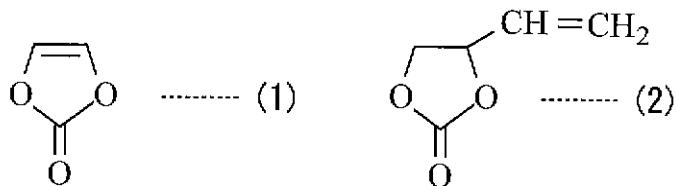
40

50

有量は0.01質量%以上5質量%以下の範囲内であることが好ましい。これらの範囲内でより高い効果を得ることができるからである。

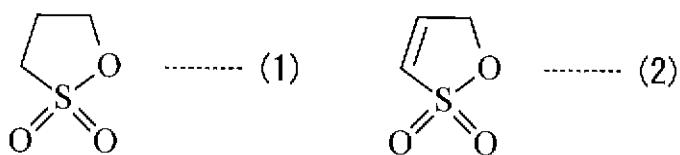
【0027】

【化3】



【0028】

【化4】



20

【0029】

更に、高誘電率溶媒には、粘度が1mPa·s以下の低粘度溶媒を混合して用いることが好ましい。これにより高いイオン伝導性を得ることができるからである。低粘度溶媒としては、例えば、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鎖式炭酸エステル、または、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチルなどの鎖式カルボン酸エステル、または、ピナコリンなどのケトン、または、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサンあるいは1,4-ジオキサンなどのエーテル、または、N,N-ジメチルアセトアミドあるいはN,N-ジメチルホルムアミドなどの鎖式アミド、または、N,N-ジメチルカルバミン酸メチル、N,N-ジエチルカルバミン酸メチルあるいはN,N-ジエチルカルバミン酸エチルなどの鎖式カルバミン酸エステルが挙げられる。低粘度溶媒には1種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。

30

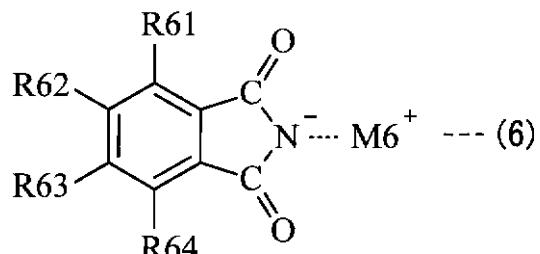
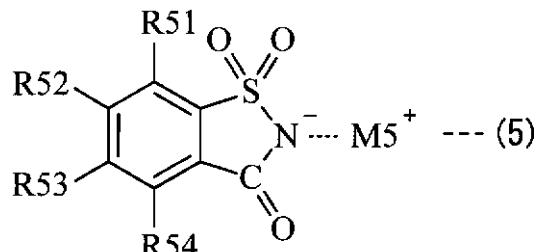
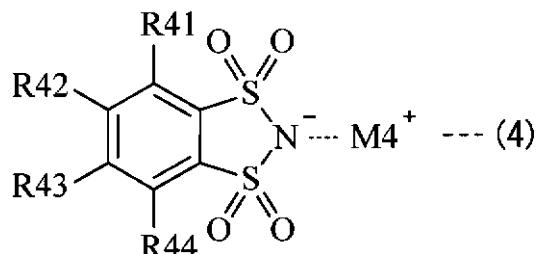
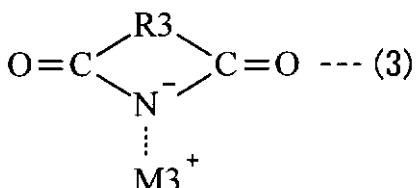
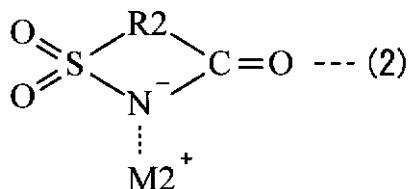
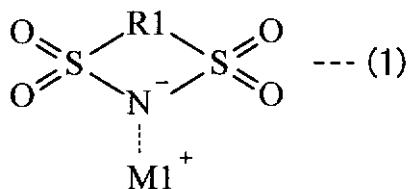
【0030】

電解質塩としては、環状のイミド塩を含んでいる。電解質塩として機能するのみでなく、電解液の分解反応を抑制することができるからである。環状のイミド塩としては、例えば、化5の(1)～(6)に示した化合物が挙げられる。なお、化5にはアルカリ金属塩を示したが、同様のアルカリ土類金属塩、アルミニウム金属塩についても用いることができる。

40

【0031】

【化5】



(式中、M1, M2, M3, M4, M5およびM6は、アルカリ金属を表す。R1, R2およびR3は、炭素数2~5の直鎖状あるいは分岐状のアルキレン基またはそれらの少なくとも一部の水素をフッ素で置換した基を表す。R41, R42, R43, R44, R51, R52, R53, R54, R61, R62, R63およびR64は、水素、炭素数1~4のアルキル基またはそれらの少なくとも一部の水素をフッ素で置換した基を表す。R41, R42, R43, R44, R51, R52, R53, R54, R61, R62, R63およびR64は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。)

【0032】

具体的には、化6(1)に示した1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム、化6(2)に示した2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオログルタルイミドリチウム、化6(3)に示したオルト-スルホベンズイミドリチウム、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドナトリウム、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオログルタルイミドナトリウム、オルト-スルホベンズイミドナトリウム、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドカリウム、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオログルタルイミドカリウム、オルト-スルホベンズイミドカリウム、化6(4)に示した1,1,2,2-テトラフルオロエタン-1,3-ジスルホンイミドリチウム、化6(5)に示した1-トリフルオロメチル-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム、あるいは化6(6)に示した1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブチル-1,3-ジスルホンイミドリチウムが挙げられる。中でも、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオログルタルイミドリチウム、オルト-スルホベンズイミドリチウム、1,1,2,2-テトラフルオロエタン-1,3-ジスルホンイミドリチウム、あるいは1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブチル-1,3-ジスルホンイミドリチウムが好ましい。より高い効果が得られるからである。

10

20

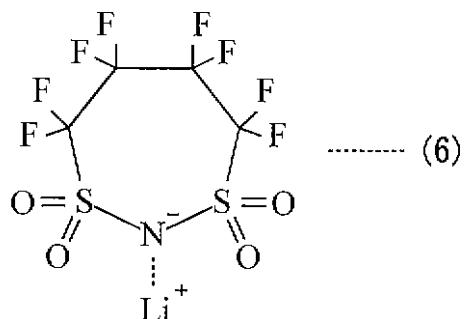
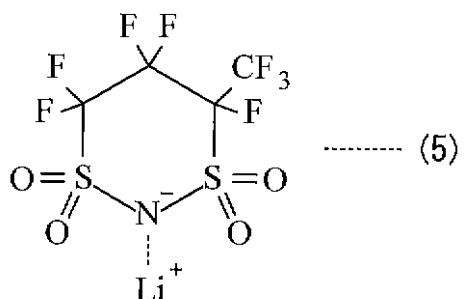
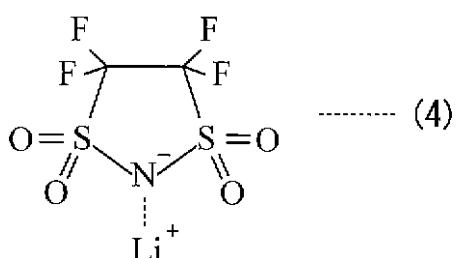
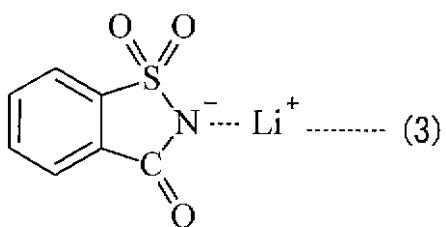
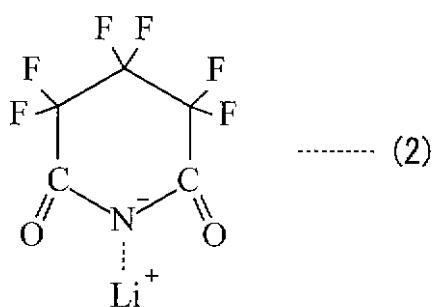
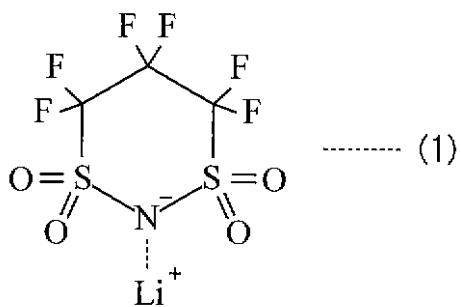
30

40

50

【0033】

【化6】



【0034】

これら環状のイミド塩の含有量は、電解液全体に対して、0.1質量%以上31質量%以下の範囲内であることが好ましい。この範囲内で高い効果が得られるからである。なお、環状のイミド塩は1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

【0035】

電解質塩は、環状のイミド塩のみにより構成するようにしてもよいが、他の1種または2種以上の塩と混合して用いてもよい。他の塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、六フッ化ヒ酸リチウム(LiAsF₆)、六フッ化アンチモン酸リチウム(LiSbF₆)、六フッ化ケイ酸リチウム(LiSiF₆)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、四塩化アルミニウム酸リチウム(LiAlCl₄)、塩化リチウム(LiCl)、臭化リチウム(LiBr)、リチウムビスオキサレートボレート(LiB(C₂O₄)₂)、テトラフェニルホウ酸リチウム(LiB(C₆H₅)₄)、テトラキス(トリフルオロアセトキシ)ホウ酸リチウム(LiB(OOCOCF₃)₄)、テトラキス(ペンタフルオロプロピオキシ)ホウ酸リチウム(LiB(OCOC₂F₅)₄)、メタンスルホン酸リチウム(LiCH₃SO₃)、トリフルオロメタノスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、または、リチウムビス(トリフルオロメタノスルホン)イミド(LiN(CF₃SO₂)₂)、リチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホン)イミド(LiN(C₂F₅SO₂)₂)あるいはリチウム(ノナフルオロブタンスルホン)(トリフルオロメタノスルホン)イミド(LiN(C₄F₉SO₂)(CF₃SO₂))などの化7(1)に示したリチウム塩、または、リチウムトリス

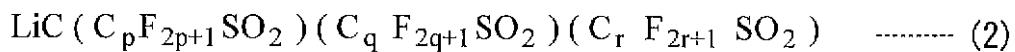
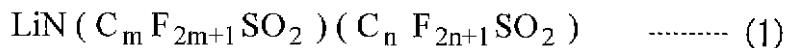
40

50

(トリフルオロメタンスルホン)メチド($(CF_3SO_2)_3Cl$)などの化7(2)に示したリチウム塩が挙げられる。

【0036】

【化7】



10

(式中、m, n, p, qおよびrは1以上の整数である。)

【0037】

特に、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、リチウムビスオキサレートボレート、 $LiB(OOCFC_3)_4$ 、 $LiB(OOCOC_2F_5)_4$ 、過塩素酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウム、および化7に示したリチウム塩からなる群のうちの少なくとも1種を混合して用いるようにすれば、より高い効果を得ることができると共に、高い導電率を得ることができるので好ましい。中でも、六フッ化リン酸リチウムを少なくとも混合して用いるようにすればより好ましい。

20

【0038】

この電解液は、例えば、次のようにして二次電池に用いられる。

【0039】

(第1の二次電池)

図1は、本実施の形態に係る電解液を用いた第1の二次電池の断面構成を表すものである。この二次電池は、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よる容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池である。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、一対の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。電池缶11は、例えばニッケル(Ni)のめっきがされた鉄(Fe)により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一対の絶縁板12, 13がそれぞれ配置されている。

30

【0040】

電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)16とが、ガスケット17を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電気的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板15Aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との電気的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子16は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものである。ガスケット17は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

40

【0041】

巻回電極体20の中心には例えばセンターピン24が挿入されている。巻回電極体20の正極21にはアルミニウム(A1)などよりなる正極リード25が接続されており、負極22にはニッケルなどよりなる負極リード26が接続されている。正極リード25は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電気的に接続されており、負極リード26は電池缶11に溶接され電気的に接続されている。

【0042】

50

図2は、図1に示した巻回電極体20の一部を拡大して表すものである。正極21は、例えば、対向する一対の面を有する正極集電体21Aと、正極集電体21Aの両面に設けられた正極活物質層21Bとを有している。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などの金属材料により構成されている。正極活物質層21Bは、例えば、正極活物質として、電極反応物質であるリチウムを吸収および放出可能な正極材料のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電材およびポリフッ化ビニリデンなどの接着材を含んでいてもよい。

【0043】

リチウムを吸収および放出することが可能な正極材料としては、例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、あるいはこれらを含む固溶体($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$)¹⁰(x, y および z の値は $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, x + y + z = 1$ である。)、またはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)あるいはその固溶体($\text{Li}(\text{Mn}_{2-v}\text{Ni}_v)\text{O}_4$)(v の値は $v < 2$ である。)などのリチウム複合酸化物、またはリン酸鉄リチウム(LiFePO_4)などのオリビン構造を有するリン酸化合物が好ましい。高いエネルギー密度を得ることができるからである。また、リチウムを吸収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、二硫化鉄、二硫化チタンあるいは硫化モリブデンなどの二硫化物、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。

【0044】

負極22は、例えば、対向する一対の面を有する負極集電体22Aの両面に負極活物質層22Bが設けられた構造を有している。負極集電体22Aは、例えば、銅(Cu)、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。

【0045】

負極活物質層22Bは、リチウムを吸収および放出することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて導電材あるいは接着材などを含んでいてもよい。リチウムを吸収および放出することが可能な負極材料としては、例えば、リチウムを吸収および放出することが可能であり、金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を構成元素として含む材料が挙げられる。このような負極材料を用いれば、高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。この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、またこれらの1種または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。なお、本発明において、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める。また、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には固溶体、共晶(共融混合物)、金属間化合物あるいはそれらのうちの2種以上が共存するものがある。

【0046】

この負極材料を構成する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可能な金属元素あるいは半金属元素が挙げられる。具体的には、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、アルミニウム、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、ケイ素、ゲルマニウム(Ge)、スズ、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(Plt)などが挙げられる。このうち特に好ましいのは、ケイ素またはスズである。リチウムを吸収および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。

【0047】

このような負極材料としては、例えば、スズを第1の構成元素とし、スズに加えて第2の構成元素と第3の構成元素とを含むものが好ましい。第2の構成元素は、コバルト(Co)、鉄、マグネシウム、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、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(Mo)、銀、インジウム、セリウム(Ce)、ハフニウム、タンタル(Ta)、タン

10

20

30

40

50

ゲステン(W) , ビスマスおよびケイ素からなる群のうちの少なくとも 1 種である。第 3 の構成元素は、ホウ素 , 炭素(C) , アルミニウムおよびリン(P)からなる群のうちの少なくとも 1 種である。第 2 の元素および第 3 の元素を含むことにより、サイクル特性を向上させることができるからである。

【 0 0 4 8 】

中でも、この負極材料としては、スズと、コバルトと、炭素とを構成元素として含み、炭素の含有量が 9 . 9 質量 % 以上 2 9 . 7 質量 % 以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合 $Co/(Sn+Co)$ が 3 0 質量 % 以上 7 0 質量 % 以下である $CoSnC$ 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を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるからである。

10

【 0 0 4 9 】

この $CoSnC$ 含有材料は、必要に応じて更に他の構成元素を含んでいてもよい。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 , ガリウムまたはビスマスが好ましく、2 種以上を含んでいてもよい。容量またはサイクル特性を更に向上させることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるからである。

【 0 0 5 0 】

なお、この $CoSnC$ 含有材料は、スズと、コバルトと、炭素とを含む相を有しており、この相は結晶性の低いまたは非晶質な構造を有していることが好ましい。また、この $CoSnC$ 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または半金属元素と結合していることが好ましい。サイクル特性の低下はスズなどが凝集あるいは結晶化することによるものであると考えられるが、炭素が他の元素と結合することにより、そのような凝集あるいは結晶化を抑制することができるからである。

20

【 0 0 5 1 】

元素の結合状態を調べる測定方法としては、例えば X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS) が挙げられる。XPS では、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 eV に得られるようにエネルギー較正された装置において、2 8 4 . 5 eV に現れる。また、表面汚染炭素であれば、2 8 4 . 8 eV 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、例えば炭素が金属元素または半金属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 eV よりも低い領域に現れる。すなわち、 $CoSnC$ 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 eV よりも低い領域に現れる場合には、 $CoSnC$ 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と結合している。

30

【 0 0 5 2 】

なお、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、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 2 8 4 . 8 eV とし、これをエネルギー基準とする。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 $CoSnC$ 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、 $CoSnC$ 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 (2 8 4 . 8 eV) とする。

40

【 0 0 5 3 】

リチウムを吸収および放出することが可能な負極材料としては、また例えば、黒鉛 , 難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化性炭素などの炭素材料を用いてもよく、また、これらの炭素材料と、上述した負極材料とを共に用いるようにしてもよい。炭素材料は、リチウムの吸収および放出に伴う結晶構造の変化が非常に少なく、例えば上述した負極材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができ、更に導電材としても機能するので好ましい。

50

【0054】

なお、この二次電池では、正極活物質と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の量を調整することにより、正極活物質による充電容量よりも、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料による充電容量の方が大きくなるようにし、完全充電時においても負極22にリチウム金属が析出しないようになっている。

【0055】

セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、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よりなる合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多硬質膜により構成されており、これらの2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。10

【0056】

セパレータ23には、本実施の形態に係る電解液が含浸されている。

【0057】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0058】

まず、例えば、正極集電体21Aに正極活物質層21Bを形成し正極21を作製する。正極活物質層21Bは、例えば、正極活物質の粉末と導電材と結着材とを混合して正極合剤を調製したのち、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーとし、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aに塗布し乾燥させ、圧縮成型することにより形成する。また、例えば、正極21と同様にして、負極集電体22Aに負極活物質層22Bを形成し負極22を作製する。20

【0059】

次いで、正極集電体21Aに正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22Aに負極リード26を溶接などにより取り付ける。続いて、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一対の絶縁板12, 13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解液を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋14, 安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガスケット17を介してかしめることにより固定する。これにより、図1, 2に示した二次電池が完成する。30

【0060】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極21からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極22に吸蔵される。一方、放電を行うと、例えば、負極22からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極21に吸蔵される。その際、電解液に環状のイミド塩が含まれているので、電解液の分解反応が抑制される。

【0061】

このようにこの二次電池によれば、環状のイミド塩を含むようにしたので、電解液の分解反応を抑制することができ、サイクル特性を向上させることができる。また、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体を含むようにすれば、電解液の分解反応を更に抑制することができ、サイクル特性をより向上させることができる。40

【0062】

特に、負極22に、リチウムを吸蔵および放出することが可能であり、構成元素として金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を含む材料を用いる場合には、負極22の活性が高く電解液が分解されやすいので、より高い効果を得ることができる。

【0063】

また、電解液における環状のイミド塩の含有量を0.1質量%以上31質量%以下の範囲内にするようにすれば、より高い効果を得ることができる。

【0064】

10

20

30

40

50

更に、電解液に不飽和結合を有する環状の炭酸エステルおよびスルトンからなる群のうちの少なくとも1種を含むようにすれば、高温におけるサイクル特性も向上させることができる。

【0065】

(第2の二次電池)

第2の二次電池は、負極の構成が異なることを除き、他は第1の二次電池と同様の構成・作用および効果を有しており、同様にして製造することができる。よって、図1および図2を参照し、対応する構成要素には同一の符号を付して同一部分の説明は省略する。

【0066】

負極22は、第1の二次電池と同様に、負極集電体22Aの両面に負極活物質層22Bが設けられた構造を有している。負極活物質層22Bは、例えば、スズまたはケイ素を構成元素として含む負極活物質を含有している。具体的には、例えば、スズの単体、合金、あるいは化合物、またはケイ素の単体、合金、あるいは化合物を含有しており、それらの2種以上を含有していてもよい。

10

【0067】

また、負極活物質層22Bは、例えば、気相法、液相法、溶射法あるいは焼成法、またはそれらの2以上の方法を用いて形成されたものであり、負極活物質層22Bと負極集電体22Aとが界面の少なくとも一部において合金化していることが好ましい。具体的には、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、または負極活物質の構成元素が負極集電体22Aに、またはそれらが互いに拡散していることが好ましい。充放電に伴う負極活物質層22Bの膨張・収縮による破壊を抑制することができると共に、負極活物質層22Bと負極集電体22Aとの間の電子伝導性を向上させることができることからである。

20

【0068】

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を用いることができ、具体的には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱化学気相成長(CVD; Chemical Vapor Deposition)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、電気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。焼成法というのは、例えば、粒子状の負極活物質を結着材などと混合して溶剤に分散させ、塗布したのち、結着材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。

30

【0069】

(第3の二次電池)

第3の二次電池は、負極22の容量がリチウムの析出および溶解による容量成分により表される、いわゆるリチウム金属二次電池である。この二次電池は、負極活物質層22Bをリチウム金属により構成したことを除き、他は第1の二次電池と同様の構成を有しており、同様にして製造することができる。従って、図1および図2を参照し、対応する構成要素には同一の符号を付して同一部分の説明は省略する。

40

【0070】

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

【0071】

なお、この二次電池では、電解液に環状のイミド塩と共に、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体を含むことが好ましく、更に上述した他の構成成分を含んでいてもよい。これらを共に含むことにより、いずれか一方のみの場合に比べて、溶媒の分解反応を抑制する効果が飛躍的に向上するからである。この場合、溶媒におけるハロゲン原子を

50

有する環状の炭酸エステル誘導体の含有量は 50 体積%以下であることが好ましい。より高い効果を得ることができるからである。

【 0 0 7 2 】

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、電解液を介して、負極集電体 2 2 A の表面にリチウム金属となって析出する。放電を行うと、例えば、負極活物質層 2 2 B からリチウム金属がリチウムイオンとなって溶出し、電解液を介して正極 2 1 に吸蔵される。このように、充放電に伴い負極 2 2 ではリチウム金属の析出および溶解が繰り返され、負極 2 2 の活性が非常に高くなっているが、この二次電池では、電解液に環状のイミド塩とハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体とが含まれているので、負極 2 2 における電解液の分解反応が抑制される。よって、負極 2 2 におけるリチウムの充放電効率が向上する。10

【 0 0 7 3 】

このようにこの二次電池によれば、電解液に環状のイミド塩とハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体とを含むようにしたので、負極 2 2 における電解液の分解反応を抑制することができる。よって、負極 2 2 における充放電効率が向上し、サイクル特性を向上させることができる。

【 0 0 7 4 】

(第 4 の二次電池)

第 4 の二次電池は、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よる容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表されるものである。この二次電池は、負極活物質層 2 2 B の構成が異なることを除き、他は第 1 の二次電池と同様の構成を有しており、同様にして製造することができる。従って、図 1 および図 2 を参照し、対応する構成要素には同一の符号を付して同一部分の説明は省略する。20

【 0 0 7 5 】

負極活物質層 2 2 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 1 種または 2 種以上の負極材料を含んでおり、必要に応じて結着材を含んでいてもよい。このような負極材料としては、例えば、第 1 の実施の形態でも説明した炭素材料や、または、リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素を構成元素として含む材料が挙げられる。中でも、炭素材料を用いるようにすれば、優れたサイクル特性を得ることができるので好ましい。30

【 0 0 7 6 】

この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量は、この負極材料による充電容量が正極 2 1 の充電容量よりも小さくなるように調節されている。これにより、この二次電池では、充電の過程において、開回路電圧（すなわち電池電圧）が過充電電圧よりも低い時点で負極 2 2 にリチウム金属が析出し始めるようになっている。

【 0 0 7 7 】

なお、過充電電圧というのは、電池が過充電状態になった時の開回路電圧を指し、例えば、日本蓄電池工業会（電池工業会）の定めた指針の一つである「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン」（S B A G 1 1 0 1 ）に記載され定義される「完全充電」された電池の開回路電圧よりも高い電圧を指す。また換言すれば、各電池の公称容量を求める際に用いた充電方法、標準充電方法、もしくは推奨充電方法を用いて充電した後の開回路電圧よりも高い電圧を指す。例えば、開回路電圧が 4 . 2 V の時に完全充電となる場合には、開回路電圧が 0 V 以上 4 . 2 V 以下の範囲内の一部においてリチウムを吸蔵および放出可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出している。従って、この二次電池では、リチウムを吸蔵および放出可能な負極材料とリチウム金属との両方が負極活物質として機能し、リチウムを吸蔵および放出可能な負極材料はリチウム金属が析出する際の基材となっている。これによりこの二次電池では、高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性を向上させることができるようになっている。40

【 0 0 7 8 】

また、この二次電池では、第3の二次電池と同様に、電解液に環状のイミド塩と共に、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体を含むことが好ましく、更に上述した他の構成成分を含んでいてもよい。いずれか一方のみの場合に比べて、得られる効果が飛躍的に向上するからである。この場合、溶媒におけるハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体の含有量は50体積%以下であることが好ましい。より高い効果を得ることができるからである。

【0079】

この二次電池では、充電を行うと、正極21からリチウムイオンが放出され、電解液を介して、まず、負極22に含まれるリチウムを吸蔵および放出可能な負極材料に吸蔵される。更に充電を続けると、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において、リチウムを吸蔵および放出可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出し始める。その後、充電を終了するまで負極22にはリチウム金属が析出し続ける。次いで、放電を行うと、まず、負極22に析出したリチウム金属がイオンとなって溶出し、電解液を介して、正極21に吸蔵される。更に放電を続けると、負極22中のリチウムを吸蔵および放出可能な負極材料からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極21に吸蔵される。このようにこの二次電池でも、負極22においてリチウム金属の析出および溶解が繰り返されるので、負極22の活性が非常に高くなっているが、電解液に環状のイミド塩とハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体とを含んでいるので、負極22における電解液の分解反応が抑制される。よって、負極22におけるリチウムの充放電効率が向上する。

【0080】

このようにこの二次電池においても、電解液に環状のイミド塩とハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体とを含むようにしたので、負極22における電解液の分解反応を抑制することができる。よって、負極22における充放電効率が向上し、サイクル特性を向上させることができる。

【0081】

(第5の二次電池)

図3は、第5の二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、いわゆるラミネートフィルム型といわれるものであり、正極リード31および負極リード32が取り付けられた巻回電極体30をフィルム状の外装部材40の内部に収容したものである。

【0082】

正極リード31および負極リード32は、それぞれ、外装部材40の内部から外部に向かい例え同一方向に導出されている。正極リード31および負極リード32は、例え、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

【0083】

外装部材40は、例え、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をこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材40は、例え、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体30とが対向するよう配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材40と正極リード31および負極リード32との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム41が挿入されている。密着フィルム41は、正極リード31および負極リード32に対して密着性を有する材料、例え、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により構成されている。

【0084】

なお、外装部材40は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、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するようにしてもよい。

【0085】

図4は、図3に示した巻回電極体30のI-I線に沿った断面構造を表すものである。電極巻回体30は、正極33と負極34とをセパレータ35および電解質層36を介して

10

20

30

40

50

積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ37により保護されている。

【0086】

正極33は、正極集電体33Aの両面に正極活物質層33Bが設けられた構造を有している。負極34は、負極集電体34Aの両面に負極活物質層34Bが設けられた構造を有しており、負極活物質層34Bと正極活物質層33Bとが対向するように配置されている。正極集電体33A、正極活物質層33B、負極集電体34A、負極活物質層34Bおよびセパレータ35の構成は、上述した第1から第4の二次電池における正極集電体21A、正極活物質層21B、負極集電体22A、負極活物質層22Bおよびセパレータ23と同様である。

【0087】

電解質層36は、本実施の形態に係る電解液と、この電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。ゲル状の電解質は高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液を防止することができるので好ましい。高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物あるいはアクリレート系高分子化合物、またはポリフッ化ビニリデンあるいはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ化ビニリデンの重合体が挙げられ、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。特に、酸化還元安定性の観点からは、フッ化ビニリデンの重合体などのフッ素系高分子化合物を用いることが望ましい。

10

【0088】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0089】

まず、正極33および負極34のそれぞれに、電解液と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させて電解質層36を形成する。次いで、正極集電体33Aに正極リード31を取り付けると共に、負極集電体34Aに負極リード32を取り付ける。続いて、電解質層36が形成された正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ37を接着して巻回電極体30を形成する。そののち、例えば、外装部材40の間に巻回電極体30を挟み込み、外装部材40の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード31および負極リード32と外装部材40との間には密着フィルム41を挿入する。これにより、図3、4に示した二次電池が完成する。

20

【0090】

また、この二次電池は、次のようにして作製してもよい。まず、上述したようにして正極33および負極34を作製し、正極33および負極34に正極リード31および負極リード32を取り付けたのち、正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ37を接着して、巻回電極体30の前駆体である巻回体を形成する。次いで、この巻回体を外装部材40に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材40の内部に収納する。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用意し、外装部材40の内部に注入したのち、外装部材40の開口部を熱融着して密封する。そののち、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状の電解質層36を形成し、図3、4に示した二次電池を組み立てる。

30

【0091】

この二次電池の作用および効果は、上述した第1から第4の二次電池と同様である。

【0092】

(第6の二次電池)

第6の二次電池は、正極活物質と負極活物質との量を調節することにより、一対の正極および負極当たりの完全充電時における開回路電圧(すなわち電池電圧)を4.25V以上6.00V以下の範囲内としたことを除き、他は第1から第5の二次電池と同様の構成

40

50

を有しており、同様にして製造することができる。

【0093】

この二次電池では、完全充電時における開回路電圧が4.20Vの電池よりも、同じ正極活物質であっても、単位質量当たりのリチウムの放出量が多くなるので、それに応じて正極活物質と負極活物質との量が調整されており、これにより高いエネルギー密度が得られるようになっている。

【0094】

なお、負極活物質としては、リチウム金属、あるいはリチウムを吸蔵および放出することが可能な炭素材料が好ましい。これらは充放電電位が低いので電池のエネルギー密度を容易に向上させることができるからである。

10

【0095】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極21からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極22に吸蔵される。一方、放電を行うと、例えば、負極22からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極21に吸蔵される。ここでは、充電時の電池電圧が4.25V以上となっているので、電解液が分解されやすくなっているが、上述したように環状のイミド塩が含まれているので、電解液の分解反応が抑制される。

【0096】

この二次電池の効果は、第1から第5の二次電池と同様である。

【実施例】

【0097】

20

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0098】

(実験例1-1~1-5)

図5に示したコイン型の二次電池を作製した。この二次電池は、正極51と、負極52とを電解液を含浸させたセパレータ53を介して積層し、外装缶54と外装カップ55との間に挟み、ガスケット56を介してかしめたものである。まず、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物(LiCoO₂)94質量部と、導電材としてグラファイト3質量部と、接着材としてポリフッ化ビニリデン3質量部とを混合したのち、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを添加し正極合剤スラリーを得た。次いで、得られた正極合剤スラリーを、厚み20μmのアルミニウム箔よりなる正極集電体51Aに均一に塗布し乾燥させて厚み70μmの正極活物質層51Bを形成した。その後、正極活物質層51Bが形成された正極集電体51Aを直径15mmの円形に打ち抜き、正極51を作製した。

30

【0099】

また、負極活物質としてケイ素を用い、厚み15μmの銅箔よりなる負極集電体52Aの上にスパッタ法により厚み5μmのケイ素よりなる負極活物質層52Bを形成した。その後、負極活物質層52Bが形成された負極集電体52Aを直径16mmの円形に打ち抜き、負極52を作製した。その際、正極活物質と負極活物質との充填量を調節し、完全充電時における開回路電圧(すなわち、電池電圧)を4.20Vとなるようにすると共に、充電の途中で負極52にリチウム金属が析出しないようにして、負極52の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるようにした。

40

【0100】

次いで、正極51と負極52とを厚み25μmの微多孔性ポリプロピレンフィルムによるセパレータ53を介して積層したのち、セパレータ53に電解液0.1gを注液して、これらをステンレスよりなる外装カップ55と外装缶54の中に入れ、それらをかしめることにより、図5に示した二次電池を得た。電解液は、実験例1-1では、溶媒としての炭酸エチレン(EC)および炭酸ジメチル(DMC)と、電解質塩としての六フッ化リン酸リチウムとを、炭酸エチレン：炭酸ジメチル：六フッ化リン酸リチウム=42:42:15の質量比で混合し、更に、環状のイミド塩を1質量%となるように添加して調製した。また、実験例1-2では、溶媒としてハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体である4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(C1EC)と炭酸ジメチルと、

50

電解質塩として六フッ化リン酸リチウムとを、4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン：炭酸ジメチル：六フッ化リン酸リチウム=42:42:15の質量比で混合し、更に、環状のイミド塩を1質量%となるように添加して調製した。更に、実験例1-3~1-5では、溶媒としてハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体である4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)と炭酸ジメチルと、電解質塩として六フッ化リン酸リチウムとを、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン：炭酸ジメチル：六フッ化リン酸リチウム=42:42:15の質量比で混合し、更に、環状のイミド塩を1質量%となるように添加して調製した。環状のイミド塩は、実験例1-1~1-3では化6(1)に示した1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウムとし、実験例1-4では化6(2)に示した2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオログルタルイミドリチウムとし、実験例1-5では化6(3)に示したオルト-スルホベンズイミドリチウムとした。
10

【0101】

実験例1-1~1-5に対する比較例1-1~1-3として、環状のイミド塩を添加しなかったことを除き、他は実験例1-1~1-5と同様にして二次電池を作製した。具体的には、電解液は、比較例1-1では、炭酸エチレンと、炭酸ジメチルと、六フッ化リン酸リチウムとを、炭酸エチレン：炭酸ジメチル：六フッ化リン酸リチウム=42:42:15の質量比で混合したものとし、比較例1-2では、4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オンと、炭酸ジメチルと、六フッ化リン酸リチウムとを、4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン：炭酸ジメチル：六フッ化リン酸リチウム=42:42:15の質量比で混合したものとし、比較例1-3では、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンと、炭酸ジメチルと、六フッ化リン酸リチウムとを、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン：炭酸ジメチル：六フッ化リン酸リチウム=42:42:15の質量比で混合したものとした。
20

【0102】

得られた実験例1-1~1-5および比較例1-1~1-3の二次電池について、25の環境下において、1.77mAで4.2Vを上限として12時間充電し、その後10分間休止して1.77mAで2.5Vに達するまで放電するという充放電を繰り返し、50サイクル目の放電容量維持率を求めた。50サイクル目の放電容量維持率は、(50サイクル目の放電容量 / 初回放電容量) × 100(%)として計算した。結果を表1に示す。
30

【0103】

【表1】

電池形状;コイン型
充電上限電圧;4.20V

	負極活物質	溶媒	環状のイミド塩	放電容量維持率(%)
実験例 1-1	Si	EC+DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロブロパン-1,3-ジスルホンイミトリチウム	60.5
実験例 1-2		CIEC+DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロブロパン-1,3-ジスルホンイミトリチウム	79.4
実験例 1-3		FEC+DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロブロパン-1,3-ジスルホンイミトリチウム	87.8
実験例 1-4		FEC+DMC	2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオログリタルイミトリチウム	88.6
実験例 1-5			オルト-スルホベンズイミトリチウム	87.2
比較例 1-1	Si	EC+DMC	無	47.0
比較例 1-2		CIEC+DMC		68.4
比較例 1-3		FEC+DMC		75.6

EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジメチル

CIEC;4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

【0104】

表1から分かるように、環状のイミド塩を用いた実験例1-1, 1-2, 1-3~1-5によれば、これを用いていない比較例1-1, 1-2, 1-3よりも、放電容量維持率について、それぞれ高い値が得られた。また、4-クロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンまたは4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを用いた実験例1-2~1-5、特に4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを用いた実験例1-3~1-5において、高い効果が観られた。

【0105】

すなわち、電解液に環状のイミド塩を含むようにすれば、サイクル特性を向上させることができ、更に、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体を含むようにすれば好ましいことが分かった。

【0106】

(実験例2-1~2-5, 3-1~3-5)

実験例2-1~2-5として、負極活物質にスズを用い、厚み15μmの銅箔よりなる負極集電体52Aの上に蒸着法により厚み5μmのスズよりなる負極活物質層52Bを形成したことを除き、他は実験例1-1~1-5と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。その際、正極活物質と負極活物質との充填量を調節し、完全充電時における開回路電圧を4.20Vとなるようにすると共に、充電の途中で負極52にリチウム金属が析出しないようにして、負極52の容量がリチウムの吸藏および放出による容量成分により表されるようにした。

【0107】

実験例3-1~3-5として、負極活物質にインジウムとチタンとを含むCoS_nC含有材料粉末を用い、このCoS_nC含有材料粉末94質量部と、導電材である黒鉛3質量部と、結着材であるポリフッ化ビニリデン3質量部とを、溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドンに分散させたのち、厚み15μmの銅箔よりなる負極集電体52Aに均一に塗布し乾燥させて厚み70μmの負極活物質層52Bを形成したことを除き、他は実験例1-1~1-5と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。その際、正極活物質と負極活

10

20

30

40

50

物質との充填量を調節し、完全充電時における開回路電圧を4.20Vとなるようにすると共に、充電の途中で負極52にリチウム金属が析出しないようにして、負極52の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるようにした。

【0108】

なお、CoSnC含有材料粉末は、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、メカノケミカル反応を利用して合成した。得られたCoSnC含有材料について組成の分析を行ったところ、スズの含有量は48.0質量%、コバルトの含有量は23.0質量%、インジウムの含有量は5.0質量%、チタンの含有量は2.0質量%、炭素の含有量は20.0質量%、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合Co/(Sn+Co)は32質量%であった。なお、炭素の含有量は、炭素・硫黄分析装置により測定し、スズ、コバルト、インジウムおよびチタンの含有量は、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CoSnC含有材料についてX線回折を行ったところ、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。更に、このCoSnC含有材料についてXPSを行ったところ、図6に示したようにピークP1が得られた。ピークP1を解析すると、表面汚染炭素のピークP2と、ピークP2よりも低エネルギー側にCoSnC含有材料中におけるC1sのピークP3とが得られた。このピークP3は、284.5eVよりも低い領域に得られた。すなわち、CoSnC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。

【0109】

これらの実験例に対する比較例2-1~2-3, 3-1~3-3として、環状のイミド塩を添加しなかったことを除き、具体的には、比較例1-1~1-3と同様の電解液を用いたことを除き、他は実験例2-1~2-5, 3-1~3-5と同様にして二次電池を作製した。

【0110】

得られた実験例2-1~2-5, 3-1~3-5および比較例2-1~2-3, 3-1~3-3の二次電池についても、実験例1-1~1-5と同様にして50サイクル目の放電容量維持率を求めた。その際、充電は4.2Vを上限として行った。結果を表2, 3に示す。なお、負極活物質の欄に記載した括弧内において、スラッシュで区切って示した数字は、各構成元素の含有量(質量%)を順に対応して表したものである。

【0111】

【表2】

電池形状;コイン型
充電上限電圧;4.20V

	負極活物質	溶媒	環状のイミド塩	放電容量維持率(%)
実験例 2-1	Sn	EC + DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム	72.2
実験例 2-2		CIEC + DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム	81.5
実験例 2-3		FEC + DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム	90.1
実験例 2-4			2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオログリタルイミドリチウム	90.9
実験例 2-5			オルトースルホベンズイミドリチウム	89.5
比較例 2-1	Sn	EC + DMC	無	53.3
比較例 2-2		CIEC + DMC		69.8
比較例 2-3		FEC + DMC		77.1

EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジメチル
CIEC;4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン
FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

【0112】

【表3】

電池形状;コイン型
充電上限電圧;4.20V

	負極活物質(質量%)	溶媒	環状のイミド塩	放電容量維持率(%)
実験例 3-1	Sn-Co-In-Ti-C (48/23/5/2/20)	EC + DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム	77.8
実験例 3-2		CIEC + DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム	85.7
実験例 3-3		FEC + DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム	94.7
実験例 3-4			2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオログリタルイミドリチウム	95.5
実験例 3-5			オルトースルホベンズイミドリチウム	94.1
比較例 3-1	Sn-Co-In-Ti-C (48/23/5/2/20)	EC + DMC	無	57.5
比較例 3-2		CIEC + DMC		71.9
比較例 3-3		FEC + DMC		79.5

EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジメチル
CIEC;4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン
FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

【0113】

表2, 3から分かるように、実験例1-1~1-5と同様に、環状のイミド塩を用いた実験例2-1, 3-1、実験例2-2, 3-2、実験例2-3~2-5, 3-3~3-5によれば、これを用いていない比較例2-1, 3-1、比較例2-2, 3-2、比較例2

10

20

30

40

50

- 3 , 3 - 3 よりも、放電容量維持率について、それぞれ高い値が得られた。また、4 - クロロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンまたは4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンを用いた実験例 2 - 2 ~ 2 - 5 , 3 - 2 ~ 3 - 5 、特に4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンを用いた実験例 2 - 3 ~ 2 - 5 , 3 - 3 ~ 3 - 5 において、高い効果が観られた。

【0114】

すなわち、他の負極活物質を用いた場合にも、電解液に環状のイミド塩を含むようにすれば、サイクル特性を向上させることができ、更にハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体を含むようにすれば好ましいことが分かった。

【0115】

(実験例 4 - 1 ~ 4 - 4)

負極活物質に黒鉛を用い、この黒鉛 97 質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン 3 質量部とを混合し、N - メチル - 2 - ピロリドンを添加して、厚み 15 μm の銅箔よりもなる負極集電体 52 A に均一に塗布し乾燥させることにより厚み 70 μm の負極活物質層 52 B を形成したことを除き、他は実験例 1 - 1 と同様にして、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。その際、正極活物質はリチウム・マンガン・コバルト・ニッケル複合酸化物 ($\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$) とした。更に、正極活物質と負極活物質との充填量を調節し、完全充電時における開回路電圧を、実験例 4 - 1 では 4.60 V となるように、実験例 4 - 2 では 4.50 V となるように、実験例 4 - 3 では 4.35 V となるように、実験例 4 - 4 では 4.25 V となるようにした。また、充電の途中で負極 52 にリチウム金属が析出しないようにして、負極の容量 22 がリチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるようにした。

【0116】

実験例 4 - 1 ~ 4 - 4 に対する比較例 4 - 1 ~ 4 - 4 として、環状のイミド塩を添加しなかったことを除き、他は実験例 4 - 1 ~ 4 - 4 と同様にして二次電池を作製した。なお、完全充電時における開回路電圧は、比較例 4 - 1 では 4.60 V であり、比較例 4 - 2 では 4.50 V であり、比較例 4 - 3 では 4.35 V であり、比較例 4 - 4 では 4.25 V である。

【0117】

また、比較例 4 - 5 , 4 - 6 として、正極活物質と負極活物質との充填量を調節し、完全充電時における開回路電圧を 4.20 V となるようにしたことを除き、他は実験例 4 - 1 ~ 4 - 4 と同様にして二次電池を作製した。その際、比較例 4 - 6 では、電解液に環状のイミド塩を添加したが、比較例 4 - 5 では添加しなかった。

【0118】

得られた実験例 4 - 1 ~ 4 - 4 および比較例 4 - 1 ~ 4 - 6 の二次電池についても、実験例 1 - 1 ~ 1 - 5 と同様にして 50 サイクル目の放電容量維持率を求めた。その際、充電は、実験例 4 - 1 および比較例 4 - 1 では 4.60 V を上限とし、実験例 4 - 2 および比較例 4 - 2 では 4.50 V を上限とし、実験例 4 - 3 および比較例 4 - 3 では 4.35 V を上限とし、実験例 4 - 4 および比較例 4 - 4 では 4.25 V を上限とし、比較例 4 - 5 , 4 - 6 では 4.20 V を上限として行った。結果を表 4 および図 7 に示す。

【0119】

10

20

30

40

【表4】
電池形状;コイン型

	負極 活物質	充電上限 電圧(V)	溶媒	環状のイミド塩	放電容量 維持率(%)
実験例 4-1	黒鉛	4.60	EC+DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム	81.8
実験例 4-2		4.50			92.8
実験例 4-3		4.35			95.4
実験例 4-4		4.25			97.0
比較例 4-1	黒鉛	4.60	EC+DMC	無	77.8
比較例 4-2		4.50			88.2
比較例 4-3		4.35			93.3
比較例 4-4		4.25			96.6
比較例 4-5		4.20			97.3
比較例 4-6		4.20		1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム	97.5

EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジメチル

【0120】

表4および図7から分かるように、電解液に環状のイミド塩を添加した実験例4-1～4-4によれば、これらを添加していない比較例4-1～4-4よりも、放電容量維持率について、それぞれ高い値が得られた。また、比較例4-5，4-6によれば、環状のイミド塩を添加する効果が低かったが、充電電圧が4.25V以上である実験例4-1～4-4では高い効果が得られた。

【0121】

すなわち、完全充電時における開回路電圧を高くした場合にも、電解液に環状のイミド塩を含むようにすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

【0122】

(実験例5-1～5-4)

負極活物質に黒鉛を用い、この黒鉛97質量部と、接着材としてポリフッ化ビニリデン3質量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンを添加して、厚み15μmの銅箔となる負極集電体52Aに均一に塗布し乾燥させることにより厚み70μmの負極活物質層52Bを形成したことを除き、他は実験例1-2～1-5と同様にして、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。その際、正極活物質はリチウム・マンガン・コバルト・ニッケル複合酸化物(LiMn_{0.3}Co_{0.2}Ni_{0.5}O₂)とした。更に、正極活物質と負極活物質との充填量を調節し、完全充電時における開回路電圧を4.50Vとなるようにした。また、充電の途中で負極52にリチウム金属が析出しないようにして、負極の容量22がリチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるようにした。

【0123】

実験例5-1～5-4に対する比較例5-1，5-2として、環状のイミド塩を添加しなかったことを除き、すなわち、比較例1-2，1-3と同様の電解液を用いたことを除き、他は実験例5-1～5-4と同様にして二次電池を作製した。

【0124】

得られた実験例5-1～5-4および比較例5-1，5-2の二次電池についても、実験例1-1～1-5と同様にして50サイクル目の放電容量維持率を求めた。その際、充電は、4.50Vを上限として行った。結果を実験例4-2および比較例4-2の結果と共に表5に示す。

【0125】

10

20

30

40

50

【表5】

電池形状;コイン型
充電上限電圧;4.50V

	負極 活性物質	溶媒	環状のイミド塩	放電容量 維持率(%)
実験例 4-2	黒鉛	EC+DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム	92.8
実験例 5-1		CIEC+DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム	93.2
実験例 5-2			1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム	97.1
実験例 5-3		FEC+DMC	2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオログタルイミドリチウム	97.9
実験例 5-4			オルト-スルホベンズイミドリチウム	96.1
比較例 4-2	黒鉛	EC+DMC	無	88.2
比較例 5-1		CIEC+DMC		90.5
比較例 5-2		FEC+DMC		92.3

EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジメチル

CIEC;4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

【0126】

表5から分かるように、環状のイミド塩を用いた実験例5-1, 5-2~5-4によれば、これを用いていない比較例5-1, 5-2よりも、放電容量維持率について、それぞれ高い値が得られた。また、4-クロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンまたは4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを用いた実験例5-1~5-4によれば、これらを用いていない実験例4-2よりも放電容量維持率について高い値が得られ、特に4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを用いた実験例5-2~5-4において、高い効果が観られた。

【0127】

すなわち、完全充電時における開回路電圧を高くした場合にも、環状のイミド塩に加えて、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体を含むようにすれば好ましいことが分かった。

【0128】

(実験例6-1, 6-2, 7-1, 7-2, 8-1, 8-2, 9-1, 9-2)

電解液における1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホンイミドリチウムの含有量を10質量%または0.1質量%になるようにしたことを除き、他は実験例1-3, 2-3, 3-3, 4-2と同様にして二次電池を作製した。

【0129】

これら二次電池についても、実験例1-1~1-5と同様にして50サイクル目の放電容量維持率を求めた。その際、充電は、実験例9-1, 9-2では、4.50Vを上限として行い、その他の実験例では、4.20Vを上限として行った。結果を比較例1-3, 2-3, 3-3, 4-2の結果と共に表6~9に示す。

【0130】

10

20

30

40

【表6】

電池形状;コイン型
充電上限電圧;4.20V

	負極活物質	溶媒	環状のビド塩		放電容量維持率(%)
			種類	含有量(質量%)	
実験例 6-1	Si	FEC+DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミトリチウム	10	76.3
実験例 1-3				1.0	87.8
実験例 6-2				0.1	75.9
比較例 1-3	Si	FEC+DMC	無	0	75.6

DMC;炭酸ジメチル FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

【0131】

【表7】

電池形状;コイン型
充電上限電圧;4.20V

	負極活物質	溶媒	環状のビド塩		放電容量維持率(%)
			種類	含有量(質量%)	
実験例 7-1	Sn	FEC+DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミトリチウム	10	77.8
実験例 2-3				1.0	90.1
実験例 7-2				0.1	77.2
比較例 2-3	Sn	FEC+DMC	無	0	77.1

DMC;炭酸ジメチル FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

【0132】

【表8】

電池形状;コイン型
充電上限電圧;4.20V

	負極活物質(質量%)	溶媒	環状のビド塩		放電容量維持率(%)
			種類	含有量(質量%)	
実験例 8-1	Sn-Co-In-Ti-C (48/23/5/2/20)	FEC+DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミトリチウム	10	80.2
実験例 3-3				1.0	94.7
実験例 8-2				0.1	79.8
比較例 3-3	Sn-Co-In-Ti-C (48/23/5/2/20)	FEC+DMC	無	0	79.5

DMC;炭酸ジメチル FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

【0133】

10

20

30

40

【表9】

電池；コイン型
充電電圧 4.50V

	負極 活物質	溶媒	環状のイミド塩		放電容量 維持率(%)
			種類	含有量 (質量%)	
実験例 9-1	黒鉛	EC + DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム	10	89.1
実験例 4-2				1.0	92.8
実験例 9-2				0.1	88.7
比較例 4-2	黒鉛	EC + DMC	無	0	88.2

EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジメチル

【0134】

表6～9から分かるように、放電容量維持率は、電解液における1，1，2，2，3，3-ヘキサフルオロプロパン-1，3-ジスルホンイミドリチウムの含有量が多くなるに伴い大きくなり、極大値を示したのち低下する傾向が観られた。

【0135】

すなわち、電解液における環状のイミド塩の含有量を0.1質量%以上10質量%以下とするようにすれば好ましいことが分かった。

【0136】

(実験例10-1～10-8, 11-1～11-8)

実験例10-1～10-4では、溶媒として炭酸エチレンおよび炭酸ジメチルに加え、化3(1)に示した1,3-ジオキソール-2-オン(VC), 化3(2)に示した4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン(VEC), 化4(1)に示した1,3-プロパンスルトン(PS)または化4(2)に示した1,3-プロペンスルトン(PRS)を用いたことを除き、他は実験例1-1と同様にして二次電池を作製した。具体的な溶媒の組成は、実験例10-1では、炭酸エチレン：炭酸ジメチル：1,3-ジオキソール-2-オン=40:42:2(質量比)とし、実験例10-2では、炭酸エチレン：炭酸ジメチル：4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン=40:42:2(質量比)とし、実験例10-3では、炭酸エチレン：炭酸ジメチル：1,3-プロパンスルトン=40:42:2(質量比)とし、実験例10-4では、炭酸エチレン：炭酸ジメチル：1,3-プロペンスルトン=40:42:2(質量比)とした。

【0137】

実験例10-5～10-8では、溶媒として4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンおよび炭酸ジメチルに加え、1,3-ジオキソール-2-オン, 4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン, 1,3-プロパンスルトンまたは1,3-プロペンスルトンを用いたことを除き、他は実験例1-3と同様にして二次電池を作製した。具体的な溶媒の組成は、実験例10-5では、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン：炭酸ジメチル：1,3-ジオキソール-2-オン=41:42:1(質量比)とし、実験例10-6では、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン：炭酸ジメチル：4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン=41:42:1(質量比)とし、実験例10-7では、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン：炭酸ジメチル：1,3-プロパンスルトン=41:42:1(質量比)とし、実験例10-8では、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン：炭酸ジメチル：1,3-プロペンスルトン=41:42:1(質量比)とした。

【0138】

実験例11-1～11-4では、溶媒として炭酸エチレンおよび炭酸ジメチルに加え、1,3-ジオキソール-2-オン, 4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン, 1,

10

20

30

40

50

3 - プロパンスルトンまたは1 , 3 - プロベンスルトンを用いたことを除き、他は実験例3 - 1と同様にして二次電池を作製した。具体的な溶媒の組成は、実験例11 - 1では、炭酸エチレン：炭酸ジメチル：1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン = 40 : 42 : 2 (質量比)とし、実験例11 - 2では、炭酸エチレン：炭酸ジメチル：4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン = 40 : 42 : 2 (質量比)とし、実験例11 - 3では、炭酸エチレン：炭酸ジメチル：1 , 3 - プロパンスルトン = 40 : 42 : 2 (質量比)とし、実験例11 - 4では、炭酸エチレン：炭酸ジメチル：1 , 3 - プロベンスルトン = 40 : 42 : 2 (質量比)とした。

【0139】

実験例11 - 5 ~ 11 - 8では、溶媒として4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンおよび炭酸ジメチルに加え、1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン , 4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン , 1 , 3 - プロパンスルトンまたは1 , 3 - プロベンスルトンを用いたことを除き、他は実験例3 - 3と同様にして二次電池を作製した。具体的な溶媒の組成は、実験例11 - 5では、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン : 炭酸ジメチル : 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン = 41 : 42 : 1 (質量比)とし、実験例11 - 6では、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン : 炭酸ジメチル : 4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン = 41 : 42 : 1 (質量比)とし、実験例11 - 7では、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン : 炭酸ジメチル : 1 , 3 - プロパンスルトン = 41 : 42 : 1 (質量比)とし、実験例11 - 8では、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン : 炭酸ジメチル : 1 , 3 - プロベンスルトン = 41 : 42 : 1 (質量比)とした。

【0140】

実験例10 - 1 ~ 10 - 8 , 11 - 1 ~ 11 - 8に対する比較例10 - 1 ~ 10 - 8 , 11 - 1 ~ 11 - 8として、環状のイミド塩を添加しなかったことを除き、他は実験例10 - 1 ~ 10 - 8 , 11 - 1 ~ 11 - 8と同様にして二次電池を作製した。

【0141】

得られた二次電池についても、実験例1 - 1 ~ 1 - 5と同様にして50サイクル目の放電容量維持率を求めた。その際、充電は、4 . 20 Vを上限として行った。結果を実験例1 - 1 , 1 - 3 , 3 - 1 , 3 - 3および比較例1 - 1 , 1 - 3 , 3 - 1 , 3 - 3の結果と共に表10 , 11に示す。

【0142】

10

20

30

【表10】

電池形状;コイン型

充電上限電圧;4.20V

	負極 活物質	溶媒	環状のイド'塩	放電容量 維持率(%)
実験例 1-1	Si	EC+DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロ プロパン-1,3-ジスルホン イミドリチウム	60.5
実験例 10-1		EC+DMC+VC		67.2
実験例 10-2		EC+DMC+VEC		67.8
実験例 10-3		EC+DMC+PS		63.2
実験例 10-4		EC+DMC+PRS		65.3
実験例 1-3	Si	FEC+DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロ プロパン-1,3-ジスルホン イミドリチウム	87.8
実験例 10-5		FEC+DMC+VC		90.1
実験例 10-6		FEC+DMC+VEC		90.3
実験例 10-7		FEC+DMC+PS		88.7
実験例 10-8		FEC+DMC+PRS		89.1
比較例 1-1	Si	EC+DMC	無	47.0
比較例 10-1		EC+DMC+VC		48.0
比較例 10-2		EC+DMC+VEC		48.8
比較例 10-3		EC+DMC+PS		47.6
比較例 10-4		EC+DMC+PRS		47.9
比較例 1-3	Si	FEC+DMC	無	75.6
比較例 10-5		FEC+DMC+VC		76.6
比較例 10-6		FEC+DMC+VEC		76.9
比較例 10-7		FEC+DMC+PS		75.9
比較例 10-8		FEC+DMC+PRS		76.4

EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジメチル FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

VC;1,3-ジオキソール-2-オン VEC;4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン

PS;1,3-プロパンスルトン PRS;1,3-プロペンスルトン

【0143】

【表 1 1】

電池形状;コイン型

充電上限電圧;4.20V

	負極活物質 (質量%)	溶媒	環状のイミド塩	放電容量 維持率(%)
実験例 3-1	Sn-Co-In-Ti-C (48/23/5/2/20)	EC + DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロ プロパン-1,3-ジスルホン イミドリチウム	77.8
実験例 11-1		EC+DMC+VC		79.8
実験例 11-2		EC + DMC + VEC		80.0
実験例 11-3		EC + DMC + PS		78.0
実験例 11-4		EC + DMC + PRS		78.3
実験例 3-3	Sn-Co-In-Ti-C (48/23/5/2/20)	FEC + DMC	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロ プロパン-1,3-ジスルホン イミドリチウム	94.7
実験例 11-5		FEC + DMC + VC		96.0
実験例 11-6		FEC + DMC + VEC		96.1
実験例 11-7		FEC + DMC + PS		95.2
実験例 11-8		FEC + DMC + PRS		95.7
比較例 3-1	Sn-Co-In-Ti-C (48/23/5/2/20)	EC + DMC	無	57.5
比較例 11-1		EC+DMC+VC		59.6
比較例 11-2		EC + DMC + VEC		60.0
比較例 11-3		EC + DMC + PS		58.0
比較例 11-4		EC + DMC + PRS		58.4
比較例 3-3	Sn-Co-In-Ti-C (48/23/5/2/20)	FEC + DMC	無	79.5
比較例 11-5		FEC + DMC + VC		83.0
比較例 11-6		FEC + DMC + VEC		83.7
比較例 11-7		FEC + DMC + PS		80.0
比較例 11-8		FEC + DMC + PRS		80.8

EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジメチル FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

VC;1,3-ジオキソール-2-オン VEC;4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン

PS; 1,3-プロパンスルトン PRS;1,3-プロベンスルトン

【0144】

表10, 11から分かるように、実験例1-1, 1-3, 3-1, 3-3と同様に、環状のイミド塩を用いた実験例10-1~10-8, 11-1~11-8によれば、これを用いていない比較例10-1~10-8, 11-1~11-8よりも、放電容量維持率について、それぞれ高い値が得られた。また、1, 3-ジオキソール-2-オン, 4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン, 1, 3-プロパンスルトンまたは1, 3-プロベンスルトンを用いた実験例10-1~10-4, 10-5~10-8, 11-1~11-4, 11-5~11-8によれば、これらを用いていない実験例1-1, 1-3, 3-1, 3-3よりも、放電容量維持率について、それぞれ高い値が得られた。

【0145】

すなわち、不飽和結合を有する環状の炭酸エステルあるいはスルトンを用いるようにすれば、サイクル特性をより向上させることができることが分かった。

【0146】

10

20

30

40

50

(実験例 12 - 1 - 1 , 12 - 1 - 2 ~ 12 - 27 - 1 , 12 - 27 - 2)

図 1 , 2 に示した円筒型の二次電池を作製した。まず、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、空気中において 890 度 5 時間焼成してリチウム・コバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を得た。得られた LiCoO_2 について X 線回折を行ったところ、JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standard) ファイルに登録された LiCoO_2 のピークとよく一致していた。続いて、このリチウム・コバルト複合酸化物を粉碎して平均粒子径が 10 μm の粉末状とし、正極活物質とした。

【0147】

次いで、この LiCoO_2 95 質量部と、 Li_2CO_3 粉末 5 質量部とを混合し、この混合物 91 質量部と、導電材として人造黒鉛 (ロンザ製 KS-15) 6 質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン 3 質量部とを混合し、溶剤としての N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとした。続いて、この正極合剤スラリーを厚み 20 μm の帯状のアルミニウム箔よりなる正極集電体 21 A の両面に均一に塗布して乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層 21 B を形成し正極 21 を作製した。その後、正極集電体 21 A の一端にアルミニウム製の正極リード 25 を取り付けた。

【0148】

また、メカノケミカル反応を利用してスズを第 1 の構成元素として含む負極活物質を合成し、その組成は、実験例 12 - 1 - 1 , 2 ~ 12 - 27 - 1 , 2 で表 12 ~ 17 に示したように変化させた。具体的には、実験例 12 - 1 - 1 , 2 ~ 12 - 21 - 1 , 2 では、第 2 の構成元素をコバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ジルコニアム、ニオブ、モリブデン、銀、インジウム、セリウム、ハフニウム、タンタル、タンゲステンまたはビスマスと変化させ、第 3 の構成元素は炭素とした。実験例 12 - 22 - 1 , 2 ~ 12 - 24 - 1 , 2 では、第 2 の構成元素はコバルトとし、第 3 の構成元素をホウ素、アルミニウムまたはリンと変化させた。実験例 12 - 25 - 1 , 2 ~ 12 - 27 - 1 , 2 では、第 2 の構成元素をコバルト、第 3 の構成元素を炭素とし、更にそれらに加えて、他の構成元素を添加した。

【0149】

得られた負極活物質粉末について組成分析を行った。炭素の含有量は、炭素・硫黄分析装置により測定し、他の元素の含有量は、ICP 発光分析により測定した。得られた結果を表 12 ~ 17 の負極活物質の欄に括弧書きで示す。なお、括弧内においてスラッシュで区切って示した数字は、上に記した元素の含有量 (質量%) を順に対応して表している。

【0150】

得られた負極活物質粉末 80 質量部と、導電材として人造黒鉛 (ロンザ製 KS-15) 14 質量部およびアセチレンブラック 1 質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン 5 質量部とを混合し、溶剤としての N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとしたのち、この負極合剤スラリーを負極集電体 22 A に塗布して乾燥させ負極活物質層 22 B を形成し、負極 22 を作製した。その際、正極活物質と負極活物質との充填量を調節し、完全充電時における開回路電圧を 4.20 V となるようにすると共に、充電の途中で負極 22 にリチウム金属が析出しないようにして、負極 22 の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるようにした。続いて、負極集電体 22 A の一端にニッケル製の負極リード 26 を取り付けた。

【0151】

正極 21 および負極 22 をそれぞれ作製したのち、厚み 25 μm のポリエチレン製のセパレータ 23 を用意し、負極 22 , セパレータ 23 , 正極 21 , セパレータ 23 の順に積層してこの積層体を渦巻状に多数回巻回し、粘着テープを用いて巻き終わり部分を固定して巻回電極体 20 を作製した。

【0152】

巻回電極体 20 を作製したのち、巻回電極体 20 を一対の絶縁板 12 , 13 で挟み、負極リード 26 を電池缶 11 に溶接すると共に、正極リード 25 を安全弁機構 15 に溶接し

10

20

30

40

50

て、巻回電極体 20 をニッケルめっきした鉄製の電池缶 11 の内部に収納した。その後、電池缶 11 の内部に電解液を減圧方式により注入して、直径 18 mm、高さ 65 mm の円筒型の二次電池を作製した。電解液には、溶媒として炭酸エチレンおよび炭酸ジメチルと、電解質塩として LiPF₆ および環状のイミド塩である化 6(1) に示した 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホンイミドリチウムとを、炭酸エチレン：炭酸ジメチル：LiPF₆ : 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホンイミドリチウム = 40 : 37.4 : 7.6 : 15 の質量比で混合したもの、または、溶媒として 4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、炭酸エチレンおよび炭酸ジメチルと、電解質塩として LiPF₆ および環状のイミド塩である 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホンイミドリチウムとを、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン：炭酸エチレン：炭酸ジメチル：LiPF₆ : 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホンイミドリチウム = 20 : 20 : 37.4 : 7.6 : 15 の質量比で混合したものを用いた。
10

【0153】

各実験例に対する各比較例として、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホンイミドリチウムを用いなかったことを除き、他は各実験例と同様にして二次電池を作製した。具体的には、電解液の組成を表 12 ~ 表 17 に示したようにした。

【0154】

得られた各実験例および各比較例の二次電池について、25 および 50 におけるサイクル特性を測定した。それらの結果を表 12 ~ 表 17 に示す。なお、サイクル特性は、25 または 50 において、それぞれ 2500 mA の定電流定電圧充電を上限電圧 4.2 V まで行ったのち、2000 mA の定電流放電を終止電圧 2.6 V まで行うという充放電を 150 サイクル行い、1 サイクル目の放電容量を 100 とした場合の 150 サイクル目の放電容量維持率 (%) を求めた。
20

【0155】

【表12】

電池形状;円筒型

充電上限電圧;4.20V

	負極活物質 (質量%)	電解液の組成 (質量%)					放電容量 維持率(%)	
		FEC	EC	DMC	LiPF ₆	化6(1)	25°C	50°C
実験例 12-1-1	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	61	55
実験例 12-1-2		20	20	37.4	7.6	15	90	88
比較例 12-1-1		—	40	52.4	7.6	—	60	52
比較例 12-1-2		20	20	52.4	7.6	—	90	84
実験例 12-2-1	Sn-Fe-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	58	54
実験例 12-2-2		20	20	37.4	7.6	15	80	78
比較例 12-2-1		—	40	52.4	7.6	—	50	42
比較例 12-2-2		20	20	52.4	7.6	—	78	71
実験例 12-3-1	Sn-Mg-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	52	47
実験例 12-3-2		20	20	37.4	7.6	15	82	79
比較例 12-3-1		—	40	52.4	7.6	—	51	43
比較例 12-3-2		20	20	52.4	7.6	—	80	74
実験例 12-4-1	Sn-Ti-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	65	56
実験例 12-4-2		20	20	37.4	7.6	15	90	87
比較例 12-4-1		—	40	52.4	7.6	—	60	52
比較例 12-4-2		20	20	52.4	7.6	—	90	84
実験例 12-5-1	Sn-V-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	54	46
実験例 12-5-2		20	20	37.4	7.6	15	79	75
比較例 12-5-1		—	40	52.4	7.6	—	50	42
比較例 12-5-2		20	20	52.4	7.6	—	78	72

FEC ; 4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン EC ; 炭酸エチレン DMC ; 炭酸ジメチル
化6(1);1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

【表13】

電池形状;円筒型

充電上限電圧;4.20V

	負極活物質 (質量%)	電解液の組成 (質量%)					放電容量 維持率(%)	
		FEC	EC	DMC	LiPF ₆	化6(1)	25°C	50°C
実験例 12-6-1	Sn-Cr-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	56	46
実験例 12-6-2		20	20	37.4	7.6	15	80	78
比較例 12-6-1		—	40	52.4	7.6	—	52	44
比較例 12-6-2		20	20	52.4	7.6	—	78	71
実験例 12-7-1	Sn-Mn-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	51	47
実験例 12-7-2		20	20	37.4	7.6	15	76	74
比較例 12-7-1		—	40	52.4	7.6	—	49	42
比較例 12-7-2		20	20	52.4	7.6	—	75	69
実験例 12-8-1	Sn-Ni-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	54	46
実験例 12-8-2		20	20	37.4	7.6	15	80	77
比較例 12-8-1		—	40	52.4	7.6	—	52	43
比較例 12-8-2		20	20	52.4	7.6	—	79	73
実験例 12-9-1	Sn-Cu-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	56	49
実験例 12-9-2		20	20	37.4	7.6	15	85	81
比較例 12-9-1		—	40	52.4	7.6	—	54	46
比較例 12-9-2		20	20	52.4	7.6	—	84	78
実験例 12-10-1	Sn-Zn-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	53	49
実験例 12-10-2		20	20	37.4	7.6	15	78	75
比較例 12-10-1		—	40	52.4	7.6	—	51	43
比較例 12-10-2		20	20	52.4	7.6	—	77	71

FEC ; 4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン EC ; 炭酸エチレン DMC ; 炭酸ジメチル
 化6(1);1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

【0157】

10

20

30

【表14】

電池形状;円筒型
充電上限電圧;4.20V

	負極活物質 (質量%)	電解液の組成 (質量%)					放電容量 維持率(%)	
		FEC	EC	DMC	LiPF ₆	化6(1)	25°C	50°C
実験例 12-11-1	Sn-Ga-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	52	48
実験例 12-11-2		20	20	37.4	7.6	15	78	74
比較例 12-11-1		—	40	52.4	7.6	—	50	42
比較例 12-11-2		20	20	52.4	7.6	—	77	71
実験例 12-12-1	Sn-Zr-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	53	48
実験例 12-12-2		20	20	37.4	7.6	15	80	78
比較例 12-12-1		—	40	52.4	7.6	—	52	43
比較例 12-12-2		20	20	52.4	7.6	—	78	72
実験例 12-13-1	Sn-Nb-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	54	49
実験例 12-13-2		20	20	37.4	7.6	15	80	78
比較例 12-13-1		—	40	52.4	7.6	—	52	44
比較例 12-13-2		20	20	52.4	7.6	—	78	71
実験例 12-14-1	Sn-Mo-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	53	48
実験例 12-14-2		20	20	37.4	7.6	15	79	76
比較例 12-14-1		—	40	52.4	7.6	—	50	42
比較例 12-14-2		20	20	52.4	7.6	—	77	72
実験例 12-15-1	Sn-Ag-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	54	49
実験例 12-15-2		20	20	37.4	7.6	15	79	76
比較例 12-15-1		—	40	52.4	7.6	—	52	43
比較例 12-15-2		20	20	52.4	7.6	—	78	72

FEC ; 4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン EC ; 炭酸エチレン DMC ; 炭酸ジメチル
化6(1);1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミトリウム

【0158】

10

20

30

【表 15】

電池形状;円筒型
充電上限電圧;4.20V

	負極活物質 (質量%)	電解液の組成 (質量%)					放電容量 維持率(%)	
		FEC	EC	DMC	LiPF ₆	化6(1)	25°C	50°C
実験例 12-16-1	Sn-In-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	55	51
実験例 12-16-2		20	20	37.4	7.6	15	87	85
比較例 12-16-1		—	40	52.4	7.6	—	55	46
比較例 12-16-2		20	20	52.4	7.6	—	85	79
実験例 12-17-1	Sn-Ce-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	52	48
実験例 12-17-2		20	20	37.4	7.6	15	79	75
比較例 12-17-1		—	40	52.4	7.6	—	49	42
比較例 12-17-2		20	20	52.4	7.6	—	77	71
実験例 12-18-1	Sn-Hf-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	51	47
実験例 12-18-2		20	20	37.4	7.6	15	78	74
比較例 12-18-1		—	40	52.4	7.6	—	50	42
比較例 12-18-2		20	20	52.4	7.6	—	76	70
実験例 12-19-1	Sn-Ta-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	50	45
実験例 12-19-2		20	20	37.4	7.6	15	77	73
比較例 12-19-1		—	40	52.4	7.6	—	48	41
比較例 12-19-2		20	20	52.4	7.6	—	76	70
実験例 12-20-1	Sn-W-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	50	44
実験例 12-20-2		20	20	37.4	7.6	15	77	73
比較例 12-20-1		—	40	52.4	7.6	—	48	40
比較例 12-20-2		20	20	52.4	7.6	—	75	70

FEC ; 4-フルオロ-1, 3-ジ'オキソラン-2-オン EC ; 炭酸エチレン DMC ; 炭酸ジメチル
化6(1);1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジ'スルホンイミトリチウム

【0159】

10

20

30

【表16】

電池形状;円筒型

充電上限電圧;4.20V

	負極活物質 (質量%)	電解液の組成 (質量%)					放電容量 維持率(%)	
		FEC	EC	DMC	LiPF ₆	化6(1)	25°C	50°C
実験例 12-21-1	Sn-Bi-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	51	46
実験例 12-21-2		20	20	37.4	7.6	15	77	74
比較例 12-21-1		—	40	52.4	7.6	—	49	41
比較例 12-21-2		20	20	52.4	7.6	—	76	71
実験例 12-22-1	Sn-Co-B (50/29.4/19.6)	20	20	37.4	7.6	15	72	67
比較例 12-22-1		20	20	52.4	7.6	—	71	64
実験例 12-23-1	Sn-Co-Al (50/29.4/19.6)	20	20	37.4	7.6	15	75	73
比較例 12-23-1		20	20	52.4	7.6	—	73	67
実験例 12-24-1	Sn-Co-P (50/29.4/19.6)	20	20	37.4	7.6	15	75	75
比較例 12-24-1		20	20	52.4	7.6	—	74	68

FEC ; 4-フルオロ-1, 3-ジオキサン-2-オン EC ; 炭酸エチレン DMC ; 炭酸ジメチル
 化6(1);1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

【0160】

【表17】

電池形状;円筒型

充電上限電圧;4.20V

	負極活物質 (質量%)	電解液の組成 (質量%)					放電容量 維持率(%)	
		FEC	EC	DMC	LiPF ₆	化6(1)	25°C	50°C
実験例 12-25-1	Sn-Co-In-C (50/24.4/5/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	67	61
実験例 12-25-2		20	20	37.4	7.6	15	94	91
比較例 12-25-1		—	40	52.4	7.6	—	64	56
比較例 12-25-2		20	20	52.4	7.6	—	92	86
実験例 12-26-1	Sn-Co-In-Ti-C (49/23.4/5/2/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	74	73
実験例 12-26-2		20	20	37.4	7.6	15	95	92
比較例 12-26-1		—	40	52.4	7.6	—	70	62
比較例 12-26-2		20	20	52.4	7.6	—	94	88
実験例 12-27-1	Sn-Si-Co-C (48/3.9/27.5/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	60	55
実験例 12-27-2		20	20	37.4	7.6	15	86	83
比較例 12-27-1		—	40	52.4	7.6	—	55	46
比較例 12-27-2		20	20	52.4	7.6	—	85	79

FEC ; 4-フルオロ-1, 3-ジオキサン-2-オン EC ; 炭酸エチレン DMC ; 炭酸ジメチル
 化6(1);1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

【0161】

10

20

30

40

50

表12～表17から分かるように、各実験例によれば、環状のイミド塩を用いていない各比較例に比べて放電容量維持率を向上させることができ、特に、50においてより高い効果が見られた。また、溶媒に4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを用いた場合により高い特性を得ることができた。すなわち、電解液に環状のイミド塩を含有させようすれば、負極活物質としてスズを含む負極材料を用いる場合においても、サイクル特性を向上させることができ、特に高温におけるサイクル特性を効果的に向上させることができることが分かった。また、溶媒に4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを用いるようすれば、より高い効果を得られることも分かった。

【0162】

(実験例13-1～13-6)

10

SnCoC 含有材料の組成を変化させたことを除き、他は実験例12-1-2と同様にして二次電池を作製した。作製した実験例13-1～13-6の CoSnC 含有材料についても、実験例5-1-2と同様にして組成の分析を行った。それらの結果を表18, 19に示す。また、実験例12-1-2および実験例13-1～13-6の CoSnC 含有材料についてX線回折を行ったところ、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。更に、これらの CoSnC 含有材料についてXPSを行ったところ、図6に示したようにピークP1が得られた。ピークP1を解析すると、表面汚染炭素のピークP2と、ピークP2よりも低エネルギー側に SnCoC 含有材料中におけるC1sのピークP3とが得られた。このピーク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。

20

【0163】

また、作製した実験例13-1～13-6の二次電池についても、実験例12-1-2と同様にしてサイクル特性を測定した。それらの結果を実験例12-1-2の結果と共に表18, 19に示す。また、表19には25における1サイクル目の放電容量も合わせて示した。

【0164】

【表18】

電池形状；円筒型

30

充電上限電圧；4.20V

	負極活物質			放電容量維持率 (%)	
	組成(質量%)			Co Sn+Co (質量%)	25°C
	Sn	Co	C		
実験例13-1	56.1	33.0	9.9	37	79
実験例12-1-2	50.0	29.4	19.6		90
実験例13-2	43.7	25.6	29.7		81
					81

【0165】

40

【表19】

電池形状;円筒型

充電上限電圧;4.20V

	負極活物質			放電容量 (mAh)	放電容量維持率 (%)		
	組成(質量%)				Co Sn+Co (質量%)	25°C	
	Sn	Co	C			50°C	
実験例 13-3	55.4	23.8	19.8	30	3480	82	
実験例 13-4	53.1	26.1	19.8	33	3420	85	
実験例 12-1-2	50.0	29.4	19.6	37	3350	90	
実験例 13-5	31.7	47.5	19.8	60	2990	92	
実験例 13-6	23.8	55.4	19.8	70	2860	93	
						92	

【0166】

表18に示したように、炭素の含有量を増加させるに従い、放電容量維持率は向上し、極大値を示したのち低下する傾向が見られた。また、表19に示したように、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)を増加させるに従い、放電容量維持率は向上するものの、放電容量は低下する傾向が見られた。すなわち、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下の範囲内であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合Co/(Sn+Co)が30質量%以上70質量%以下のS n C o C含有材料を用いるようにすれば、高い容量を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができ、好ましいことが分かった。

【0167】

(実験例14-1~14-7)

電解液における1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウムの含有量を表20に示したように変化させたことを除き、他は12-1-2と同様にして二次電池を作製した。電解液の各組成は、表20に示したようにした。

【0168】

10

20

30

【表20】

電池形状;円筒型
充電上限電圧;4.2V

	負極活物質 (質量%)	電解液の組成 (質量%)					放電容量 維持率(%)	
		FEC	EC	DMC	LiPF ₆	化6(1)	25°C	50°C
実験例 14-1	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	20	29.6	0	30.4	90	85
実験例 14-2		20	20	44.8	0	15.2	90	85
実験例 14-3		20	20	40.4	9.0	10.6	91	87
実験例 14-4		20	20	40.4	10.6	9.0	91	92
実験例 14-5		20	20	37.4	15.0	7.6	91	90
実験例 14-6		20	20	44.7	15.0	0.3	91	88
実験例 14-7		20	20	44.8	15.1	0.1	90	87
比較例 14-1	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	20	44.8	15.2	—	90	84

FEC ; 4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン EC ; 炭酸エチレン

DMC ; 炭酸ジメチル

化6(1);1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

【0169】

実験例 14-1 ~ 14-7 に対する比較例 14-1 として、電解液に、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホンイミドリチウムを添加しなかつたことを除き、他は実験例 14-1 ~ 14-7 と同様にして二次電池を作製した。電解液の各組成は、表20に示したようにした。

【0170】

得られた実験例 14-1 ~ 14-7 および比較例 14-1 の二次電池について、実験例 12-1-2 と同様にしてサイクル特性を調べた。結果を表20に示す。

【0171】

表20から分かるように、放電容量維持率は、電解液における1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホンイミドリチウムの含有量が多くなるに伴い上昇し、極大値を示したのち、低下する傾向が観られた。また、環状のイミド塩に加えて LiPF₆ を混合した実験例 14-3 ~ 14-7 によれば、LiPF₆ を混合していない比較例 14-1 よりも、放電容量維持率が高い値を示した。

【0172】

すなわち、電解液における環状のイミド塩の含有量を0.1質量%以上31質量%以下とするようにすれば好ましく、0.2質量%以上15質量%以下とすればより好ましいことが分かった。また、環状のイミド塩に加えて、LiPF₆ を混合するようにすれば好ましいことも分かった。

【0173】

(実験例 15-1-1, 15-1-2, 15-1-3, 15-1-4 ~ 15-27-1, 15-27-2, 15-27-3, 15-27-4)

溶媒として4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、炭酸エチレンおよび炭酸ジメチルに加え、化3(1)に示した1, 3-ジオキソール-2-オン、化3(2)に示した4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、化4(1)に示した1, 3-プロパンスルトンまたは化4(2)に示した1, 3-プロベンスルトンを用いたことを除き、他は実験例 12-1-2 ~ 12-27-2 と同様にして二次電池を作製した。電解液の各組成は、表21 ~ 表25に示したようにした。

10

20

30

40

50

【0174】

得られた各実験例の二次電池について、実験例12-1-2～12-2-2と同様にしてサイクル特性を調べた。結果を表21～表25に示す。

【0175】

【表21】

電池形状；円筒型

充電上限電圧；4.20V

	負極活物質 (質量%)	電解液の組成 (質量%)								放電容量 維持率(%)	
		FEC	EC	VC	VEC	PS	PRS	DMC	LiPF ₆	化6(1)	25°C
実験例 12-1-2	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	90 88
実験例 15-1-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	92 93
実験例 15-1-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	92 95
実験例 15-1-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	90 90
実験例 15-1-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	90 91
実験例 12-2-2	Sn-Fe-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	80 78
実験例 15-2-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	87 90
実験例 15-2-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	86 90
実験例 15-2-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	86 86
実験例 15-2-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	86 87
実験例 12-3-2	Sn-Mg-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	82 79
実験例 15-3-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	83 86
実験例 15-3-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	83 86
実験例 15-3-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	82 83
実験例 15-3-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	82 85
実験例 12-4-2	Sn-Ti-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	90 87
実験例 15-4-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	90 92
実験例 15-4-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	90 91
実験例 15-4-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	90 90
実験例 15-4-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	90 90
実験例 12-5-2	Sn-V-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	79 75
実験例 15-5-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	80 82
実験例 15-5-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	80 82
実験例 15-5-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	79 77
実験例 15-5-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	79 79

FEC ; 4-フルオロ-1, 3-ジ'オキソラン-2-オン EC ; 炭酸エチレン DMC ; 炭酸ジ'メチル
 VC ; 1,3-ジ'オキソール-2-オン VEC ; 4-ビニル-1, 3-ジ'オキソラン-2-オン PS ; 1,3-プロパンスルトン
 PRS ; 1,3-プロパンスルトン 化6(1) ; 1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジ'スルホンイミドリチウム

【0176】

【表22】

電池形状;円筒型

充電上限電圧;4.20V

	負極活物質 (質量%)	電解液の組成 (質量%)									放電容量 維持率(%)	
		FEC	EC	VC	VEC	PS	PRS	DMC	LiPF ₆	化6(1)	25°C	50°C
実験例 12-6-2	Sn-Cr-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	80	78
実験例 15-6-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	82	90
実験例 15-6-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	82	91
実験例 15-6-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	80	88
実験例 15-6-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	80	87
実験例 12-7-2	Sn-Mn-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	76	74
実験例 15-7-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	77	80
実験例 15-7-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	77	80
実験例 15-7-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	76	77
実験例 15-7-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	76	77
実験例 12-8-2	Sn-Ni-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	80	77
実験例 15-8-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	81	84
実験例 15-8-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	81	84
実験例 15-8-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	80	79
実験例 15-8-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	80	81
実験例 12-9-2	Sn-Cu-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	85	81
実験例 15-9-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	86	88
実験例 15-9-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	86	88
実験例 15-9-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	85	83
実験例 15-9-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	85	85
実験例 12-10-2	Sn-Zn-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	78	75
実験例 15-10-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	80	83
実験例 15-10-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	80	83
実験例 15-10-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	78	77
実験例 15-10-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	78	79

FEC ; 4-フルオロ-1, 3-ジ'オキソラン-2-オン EC ; 炭酸エチレン DMC ; 炭酸ジメチル
 VC; 1,3-ジ'オキソール-2-オン VEC; 4-ビニル-1, 3-ジ'オキソラン-2-オン PS; 1,3-プロパンスルトン
 PRS; 1,3-プロパンスルトン 化6(1); 1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジ'スルホンイミトリチウム

【表23】

電池形状;円筒型

充電上限電圧;4.20V

	負極活物質 (質量%)	電解液の組成 (質量%)									放電容量 維持率(%)	
		FEC	EC	VC	VEC	PS	PRS	DMC	LiPF ₆	化6(1)	25°C	50°C
実験例 12-11-2	Sn-Ga-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	78	74
実験例 15-11-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	79	80
実験例 15-11-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	80	80
実験例 15-11-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	78	76
実験例 15-11-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	78	78
実験例 12-12-2	Sn-Zr-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	80	78
実験例 15-12-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	82	90
実験例 15-12-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	82	90
実験例 15-12-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	80	88
実験例 15-12-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	80	87
実験例 12-13-2	Sn-Nb-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	80	78
実験例 15-13-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	81	84
実験例 15-13-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	81	84
実験例 15-13-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	80	80
実験例 15-13-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	80	81
実験例 12-14-2	Sn-Mo-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	79	76
実験例 15-14-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	80	82
実験例 15-14-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	80	82
実験例 15-14-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	79	78
実験例 15-14-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	79	79
実験例 12-15-2	Sn-Ag-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	79	76
実験例 15-15-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	80	82
実験例 15-15-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	80	82
実験例 15-15-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	79	78
実験例 15-15-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	79	79

FEC ; 4-フルオロ-1, 3-ジ'オキソラン-2-オン EC ; 炭酸エチレン DMC ; 炭酸ジメチル
 VC; 1,3-ジ'オキソール-2-オン VEC; 4-ビニル-1, 3-ジ'オキソラン-2-オン PS; 1,3-プロパンスルトン
 PRS; 1,3-プロベンスルトン 化6(1); 1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジ'スルホニアミドリチウム

【表24】

電池形状;円筒型
充電上限電圧;4.20V

	負極活物質 (質量%)	電解液の組成 (質量%)									放電容量 維持率(%)	
		FEC	EC	VC	VEC	PS	PRS	DMC	LiPF ₆	化6(1)	25°C	50°C
実験例 12-16-2	Sn-In-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	87	85
実験例 15-16-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	88	90
実験例 15-16-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	88	90
実験例 15-16-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	87	87
実験例 15-16-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	87	88
実験例 12-17-2	Sn-Ce-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	79	75
実験例 15-17-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	80	80
実験例 15-17-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	80	80
実験例 15-17-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	79	77
実験例 15-17-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	79	78
実験例 12-18-2	Sn-Hf-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	78	74
実験例 15-18-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	79	80
実験例 15-18-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	79	80
実験例 15-18-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	78	76
実験例 15-18-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	78	78
実験例 12-19-2	Sn-Ta-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	77	73
実験例 15-19-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	78	79
実験例 15-19-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	78	79
実験例 15-19-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	77	78
実験例 15-19-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	77	76
実験例 12-20-2	Sn-W-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	77	73
実験例 15-20-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	78	79
実験例 15-20-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	78	79
実験例 15-20-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	77	75
実験例 15-20-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	77	76

FEC ; 4-フルオロ-1, 3-ジ'オキソラン-2-オン EC ; 炭酸エチレン DMC ; 炭酸ジメチル
 VC;1,3-ジ'オキソール-2-オン VEC;4-ビニル-1, 3-ジ'オキソラン-2-オン PS; 1,3-プロパンスルトン
 PRS;1,3-プロペンスルトン 化6(1);1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジ'スルホンイミドリチウム

【表25】

電池形状;円筒型
充電上限電圧;4.20V

	負極活物質 (質量%)	電解液の組成 (質量%)									放電容量 維持率(%)	
		FEC	EC	VC	VEC	PS	PRS	DMC	LiPF ₆	化6(1)	25°C	50°C
実験例 12-21-2	Sn-Bi-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	77	74
実験例 15-21-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	78	80
実験例 15-21-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	78	80
実験例 15-21-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	77	76
実験例 15-21-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	77	77
実験例 12-25-2	Sn-Co-In-C (50/24.4/5/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	94	91
実験例 15-25-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	95	96
実験例 15-25-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	94	96
実験例 15-25-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	94	93
実験例 15-25-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	94	93
実験例 12-26-2	Sn-Co-In-Ti-C (49/23.4/5/2/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	95	92
実験例 15-26-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	96	96
実験例 15-26-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	96	96
実験例 15-26-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	95	95
実験例 15-26-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	95	95
実験例 12-27-2	Sn-Si-Co-C (48/3.9/27.5/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	86	83
実験例 15-27-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	87	89
実験例 15-27-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	87	89
実験例 15-27-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	86	85
実験例 15-27-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	86	85

FEC ; 4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン EC ; 炭酸エチレン DMC ; 炭酸ジメチル
VC ; 1,3-ジオキソール-2-オン VEC ; 4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン PS ; 1,3-プロパンスルトン
PRS ; 1,3-プロペンスルトン 化6(1) ; 1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

【0180】

表21～表25から分かるように、1, 3-ジオキソール-2-オン, 4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン, 1, 3-プロパンスルトンまたは1, 3-プロペンスルトンを混合することにより、放電容量維持率が向上し、特に、50においてより高い効果が見られた。

【0181】

すなわち、溶媒として、不飽和結合を有する環状の炭酸エステルあるいはスルトンを用いるようにすれば、サイクル特性をより向上させることができ、特に高温におけるサイクル特性を効果的に向上させることができることが分かった。

【0182】

(実験例 16-1-1～16-1-8, 16-2-1～16-2-8, 17-1-1～17-1-8, 17-2-1～17-2-7)

実験例 16-1-1～16-1-8では、電解液における1, 3-ジオキソール-2-

10

20

30

40

50

オンの含有量を0.05質量%～20質量%の範囲内で変化させたことを除き、他は実験例15-1-1と同様にして二次電池を作製した。実験例16-2-1～16-2-8では、電解液における4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オンの含有量を0.05質量%～20質量%の範囲内で変化させたことを除き、他は実験例15-1-2と同様にして二次電池を作製した。実験例17-1-1～17-1-8では、電解液における1,3-プロパンスルトンの含有量を0.01質量%～5質量%の範囲内で変化させたことを除き、他は実験例15-1-3と同様にして二次電池を作製した。実験例17-2-1～17-2-7では、電解液における1,3-プロペンスルトンの含有量を0.05質量%～5質量%の範囲内で変化させたことを除き、他は実験例15-1-4と同様にして二次電池を作製した。電解液の各組成は、表26, 27に示したようにした。

10

【0183】

得られた各実験例の二次電池について、実験例15-1-1～15-1-4と同様にしてサイクル特性を調べた。結果を実験例12-1-2の結果と共に表26, 27に示す。

【0184】

【表26】

電池形状；円筒型

充電上限電圧；4.20V

	負極活物質 (質量%)	電解液の組成 (質量%)							放電容量 維持率(%)	
		FEC	EC	VC	VEC	DMC	LiPF ₆	化6(1)	25°C	50°C
実験例 16-1-1	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	—	20	—	37.4	7.6	15	92	86
実験例 16-1-2		20	10	10	—	37.4	7.6	15	92	93
実験例 16-1-3		20	12	8	—	37.4	7.6	15	93	94
実験例 16-1-4		20	15	5	—	37.4	7.6	15	93	96
実験例 15-1-1		20	18	2	—	37.4	7.6	15	92	93
実験例 16-1-5		20	19	1	—	37.4	7.6	15	92	93
実験例 16-1-6		20	19.5	0.5	—	37.4	7.6	15	92	92
実験例 16-1-7		20	19.9	0.1	—	37.4	7.6	15	91	91
実験例 16-1-8		20	19.95	0.05	—	37.4	7.6	15	90	90
実験例 16-2-1	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	—	—	20	37.4	7.6	15	92	87
実験例 16-2-2		20	10	—	10	37.4	7.6	15	92	94
実験例 16-2-3		20	12	—	8	37.4	7.6	15	93	95
実験例 16-2-4		20	15	—	5	37.4	7.6	15	93	97
実験例 15-1-2		20	18	—	2	37.4	7.6	15	92	95
実験例 16-2-5		20	19	—	1	37.4	7.6	15	92	94
実験例 16-2-6		20	19.5	—	0.5	37.4	7.6	15	92	93
実験例 16-2-7		20	19.9	—	0.1	37.4	7.6	15	92	91
実験例 16-2-8		20	19.95	—	0.05	37.4	7.6	15	90	90
実験例 12-1-2	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	37.4	7.6	15	90	88

FEC ; 4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン EC ; 炭酸エチレン DMC ; 炭酸ジメチル

VC ; 1,3-ジオキソール-2-オン VEC ; 4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン

化6(1) ; 1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイドリチウム

20

30

40

50

【0185】

【表27】

電池形状;円筒型

充電上限電圧;4.20V

	負極活物質 (質量%)	電解液の組成 (質量%)							放電容量 維持率(%)	
		FEC	EC	PS	PRS	DMC	LiPF ₆	化6(1)	25°C	50°C
実験例 17-1-1	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	15	5	—	37.4	7.6	15	90	89
実験例 17-1-2		20	17	3	—	37.4	7.6	15	90	90
実験例 15-1-3		20	18	2	—	37.4	7.6	15	90	90
実験例 17-1-3		20	19	1	—	37.4	7.6	15	91	91
実験例 17-1-4		20	19.5	0.5	—	37.4	7.6	15	91	91
実験例 17-1-5		20	19.7	0.3	—	37.4	7.6	15	91	91
実験例 17-1-6		20	19.9	0.1	—	37.4	7.6	15	91	91
実験例 17-1-7		20	19.95	0.05	—	37.4	7.6	15	90	91
実験例 17-1-8		20	19.99	0.01	—	37.4	7.6	15	90	89
実験例 17-2-1	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	15	—	5	37.4	7.6	15	90	89
実験例 17-2-2		20	17	—	3	37.4	7.6	15	90	90
実験例 15-1-4		20	18	—	2	37.4	7.6	15	90	91
実験例 17-2-3		20	19	—	1	37.4	7.6	15	92	92
実験例 17-2-4		20	19.5	—	0.5	37.4	7.6	15	91	91
実験例 17-2-5		20	19.7	—	0.3	37.4	7.6	15	91	91
実験例 17-2-6		20	19.9	—	0.1	37.4	7.6	15	90	90
実験例 17-2-7		20	19.95	—	0.05	37.4	7.6	15	90	89
実験例 12-1-2	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	37.4	7.6	15	90	88

FEC ; 4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン EC ; 炭酸エチレン DMC ; 炭酸ジメチル

PS; 1,3-プロパンスルトン PRS; 1,3-プロペンスルトン

化6(1); 1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイドリチウム

【0186】

表26, 27からわかるように、放電容量維持率は、電解液における1, 3-ジオキソール-2-オン, 4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン, 1, 3-プロパンスルトンまたは1, 3-プロペンスルトンの含有量が多くなるに伴い上昇し、極大値を示したのち低下する傾向が観られた。

【0187】

すなわち、電解液における不飽和結合を有する環状の炭酸エステルの含有量を0.05質量%以上2.0質量%以下とするようにすれば、好ましいことが分かった。また、電解液におけるスルトンの含有量を0.01質量%以上5質量%以下とするようにすれば、好ましいことが分かった。

【0188】

(実験例18-1)

図3および図4に示した二次電池を作製した。まず、実験例12-1-1と同様にして正極33および負極34を作製し、正極リード31および負極リード32を取り付けた。なお、負極活物質は、実験例12-1-1と同様のSnCoC含有材料を用いた。

10

20

30

40

50

【0189】

続いて、高分子化合物として、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体のうち重量平均分子量が70万のもの(A)と、31万のもの(B)とを、(A):(B)=9:1の質量比で混合したものを用意した。共重合体におけるヘキサフルオロプロピレンの割合は7質量%とした。そのうち、この高分子化合物と、電解液とを、混合溶剤を用いて混合して前駆溶液を作製した。電解液には、溶媒として4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンと炭酸エチレンとを混合した溶媒に、電解質としてLiPF₆と環状のイミド塩である1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウムを混合したものを用いた。電解液の各組成は表28に示したようにした。

10

【0190】

次いで、作製した前駆溶液を、正極33および負極34のそれぞれにバーコーターを用いて塗布したのち、混合溶剤を揮発させてゲル状の電解質層36を形成した。その後、正極33と負極34とを厚み16μmのポリエチレンからなるセパレータ35(東燃化学製E16MMS)を介して積層し、平たく巻回して巻回電極体30を形成した。続いて、この巻回電極体30をラミネートフィルムよりなる外装部材40に減圧封入することにより二次電池を得た。

【0191】

実験例18-1に対する比較例18-1として、電解質塩に環状のイミド塩を用いなかつことを除き、他は実験例18-1と同様にして二次電池を作製した。電解液の各組成は表28に示したようにした。

20

【0192】

得られた実験例18-1および比較例18-1の二次電池について、25および50におけるサイクル特性を測定した。それらの結果を表18に示す。なお、サイクル特性は、25または50において、830mAの定電流定電圧充電を上限電圧4.2Vまで行ったのち、660mAの定電流放電を終止電圧2.6Vまで行うという充放電を150サイクル行い、1サイクル目の放電容量を100とした場合の150サイクル目の放電容量維持率(%)を求めた。

【0193】

【表28】

電池形状;ラミネートフィルム型

30

充電上限電圧;4.20V

	負極活物質 (質量%)	電解液の組成 (質量%)				放電容量 維持率(%)	
		FEC	EC	LiPF ₆	化6(1)	25°C	50°C
実験例18-1	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	43.2	43.2	4.6	9.0	92	91
比較例18-1		45.45	45.45	9.1	—	92	86

FEC ; 4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン
化6(1);1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム
EC ; 炭酸エチレン

40

【0194】

表28に示したように、本実験例においても、上述した他の実験例と同様に、50において比較例に比べて放電容量維持率を向上させることができた。すなわち、電解液を高分子化合物に保持させるようにしても、同様の効果を得られることが分かった。

【0195】

(実験例19-1)

アルミニウムよりなる中空角柱状の電池缶を用いたことを除き、他は実験例12-1-1と同様にして二次電池を作製した。その際、電解液には、溶媒として4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンと炭酸エチレンと炭酸ジメチルとを混合した溶媒に、電解

50

質塩として LiPF₆ と環状のイミド塩である 1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウムを混合したものを用いた。電解液の各組成は表 29 に示したようにした。なお、負極活物質は、実験例 12-1-1 と同様の Sn-Co-C 含有材料を用いた。

【0196】

【表 29】

電池形状；中空角柱

充電上限電圧；4.20V

	負極活物質 (質量%)	電解液の組成 (質量%)					放電容量 維持率(%)	
		FEC	EC	DMC	LiPF ₆	化 6(1)	25°C	50°C
実験例 19-1	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	20	37.4	7.6	15	90	88
比較例 19-1		20	20	44.8	15.2	—	90	84

FEC ; 4-フルオロ-1,3-ジオキサン-2-オン
EC ; 炭酸エチレン
DMC ; 炭酸ジメチル
化 6(1) ; 1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

【0197】

実験例 19-1 に対する比較例 19-1 として、電解質塩に環状のイミド塩を用いなかったことを除き、他は実験例 19-1 と同様にして二次電池を作製した。電解液の各組成は表 29 に示したようにした。

【0198】

得られた実験例 19-1 および比較例 19-1 の二次電池について、実験例 12-1-1 と同様にしてサイクル特性を調べた。結果を表 29 に示す。

【0199】

表 29 から分かるように、実験例 19-1 においても、実験例 12-1-1 と同様の結果が得られた。すなわち、電池缶の形状を変えても、同様の効果を得られることが分かった。

【0200】

(実験例 20-1 ~ 20-9)

負極 22 の容量が、リチウムの析出および溶解による容量成分により表される電池、いわゆるリチウム金属二次電池を作製した。その際、電池は、図 1 に示したものとした。

【0201】

まず、炭酸リチウム (Li₂CO₃) と炭酸コバルト (CoCO₃) とを、Li₂CO₃ : CoCO₃ = 0.5 : 1 (モル比) の割合で混合し、空気中において 900°C で 5 時間焼成して、正極材料としてのリチウム・コバルト複合酸化物 (LiCoO₂) を得た。次いで、このリチウム・コバルト複合酸化物 91 質量部と、導電材としてグラファイト 6 質量部と、結着材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を調製した。続いて、この正極合剤を溶剤としての N-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとし、厚み 20 μm の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体 21A の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層 21B を形成し正極 21 を作製した。その後、正極集電体 21A の一端にアルミニウム製の正極リード 25 を取り付けた。

【0202】

また、厚み 10 μm の帯状銅箔よりなる負極集電体 22A に、厚み 30 μm のリチウム金属箔を貼り付けて負極活物質層 22B を形成し、負極 22 を作製した。

【0203】

正極 21 および負極 22 をそれぞれ作製したのち、厚み 25 μm の微孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ 23 を用意し、負極 22, セパレータ 23, 正極 21, セパレータ 23 の順に積層してこの積層体を渦巻状に多数回巻回し、巻回電極体 20 を作製

10

20

30

40

50

した。

【0204】

巻回電極体20を作製したのち、巻回電極体20を一対の絶縁板12、13で挟み、負極リード26を電池缶11に溶接すると共に、正極リード25を安全弁機構15に溶接して、巻回電極体20をニッケルめっきした鉄製の電池缶11の内部に収納した。その後、電池缶11の内部に電解液を減圧方式により注入した。

【0205】

電解液には、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体と、炭酸ジメチルとを、環式炭酸エステル誘導体：炭酸ジメチル=30:70の体積比で混合した溶媒に、電解質塩を1.0mol/kgとなるように溶解させたものを用いた。その際、環式炭酸エステル誘導体は、実験例20-1~20-5では4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、実験例20-6では4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、実験例20-7では4-ブロモ-1,3-ジオキソラン-2-オン(BrEC)、実験例20-8では4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン(FPC)、実験例20-9では4-クロロ-4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン(C1PC)とした。電解質塩は、実験例20-1では、化6(4)に示した1,1,2,2-テトラフルオロエタン-1,3-ジスルホンイミドリチウム[1,2-パーフルオロエタンジスルホニルイミドリチウム]とした。実験例20-2では、LiPF₆と化6(4)に示した1,1,2,2-テトラフルオロエタン-1,3-ジスルホンイミドリチウムとを用い、電解液における濃度をそれぞれ0.8mol/kg、0.2mol/kgとなるようにした。実験例20-3,20-6~20-9では、LiPF₆と化6(1)に示した1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム[1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミドリチウム]とを用い、電解液における濃度をそれぞれ0.8mol/kg、0.2mol/kgとなるようにした。実験例20-4では、LiPF₆と化6(6)に示した1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブチル-1,3-ジスルホンイミドリチウム[1,4-パーフルオロブタンジスルホニルイミドリチウム]とを用い、電解液における濃度をそれぞれ0.8mol/kg、0.2mol/kgとなるようにした。実験例20-5では、LiPF₆と化6(2)に示した2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオログルタルイミドリチウム[パーフルオロヘプタン二酸イミドリチウム]とを用い、電解液における濃度をそれぞれ0.8mol/kg、0.2mol/kgとなるようにした。

【0206】

電池缶11の内部に電解液を注入したのち、表面にアスファルトを塗布したガスケット17を介して電池蓋14を電池缶11にかしめることにより、実験例20-1~20-9について直径14mm、高さ65mmの円筒型二次電池を得た。

【0207】

実験例20-1~20-9に対する比較例20-1,20-2として、炭酸エチレンと、炭酸ジメチルとを、炭酸エチレン：炭酸ジメチル=30:70の体積比で混合した溶媒に、電解質塩としてLiPF₆を0.8mol/kg、化6(4)に示した1,1,2,2-テトラフルオロエタン-1,3-ジスルホンイミドリチウムを0.2mol/kgとなるように溶解した電解液、または4-フルオロ-1,3-ジオキシラン-2-オンと、炭酸ジメチルとを、4-フルオロ-1,3-ジオキシラン-2-オン：炭酸ジメチル=30:70の体積比で混合した溶媒に、電解質塩としてLiPF₆を1.0mol/kgとなるように溶解した電解液を用いたことを除き、他は実験例20-1~20-9と同様にして二次電池を作製した。

【0208】

更にまた、比較例20-3~20-6として、負極材料に人造黒鉛を用い、電解液の組成を変えたことを除き、他は実験例20-1~20-9と同様にして二次電池を作製した。その際、負極は、人造黒鉛粉末90質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン10質量部とを混合し、溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドンを添加して厚み15μmの

10

20

30

40

50

帯状銅箔よりなる負極集電体 22A の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層 22B を形成することにより作製した。また、電解液には、炭酸エチレンと、炭酸ジメチルとを、炭酸エチレン：炭酸ジメチル = 30 : 70 の体積比で混合した溶媒に、電解質塩として LiPF₆ を 1.0 mol / kg となるように溶解させたもの、または炭酸エチレンと、炭酸ジメチルとを、炭酸エチレン：炭酸ジメチル = 30 : 70 の体積比で混合した溶媒に、電解質塩として LiPF₆ を 0.8 mol / kg、化 6(4) に示した 1,1,2,2-テトラフルオロエタン - 1,3-ジスルホンイミドリチウムを 0.2 mol / kg となるように溶解したもの、または 4-フルオロ - 1,3-ジオキソラン - 2-オンと、炭酸ジメチルとを、4-フルオロ - 1,3-ジオキソラン - 2-オン : 炭酸ジメチル = 30 : 70 の体積比で混合した溶媒に、電解質塩として LiPF₆ を 1.0 mol / kg となるように溶解したもの、または 4-フルオロ - 1,3-ジオキソラン - 2-オンと、炭酸ジメチルとを、4-フルオロ - 1,3-ジオキソラン - 2-オン : 炭酸ジメチル = 30 : 70 の体積比で混合した溶媒に、電解質塩として LiPF₆ を 0.8 mol / kg、化 6(4) に示した 1,1,2,2-テトラフルオロエタン - 1,3-ジスルホンイミドリチウムを 0.2 mol / kg となるように溶解したものを用いた。なお、負極 22 の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるように、正極 21 と負極 22 との面積密度比を設計した。
10

【0209】

得られた実験例 20-1 ~ 20-9 および比較例 20-1 ~ 20-6 の二次電池について、次のようにしてサイクル特性を測定した。
20

【0210】

まず、100 mA の定電流で電池電圧が 4.2 V に達するまで定電流充電を行ったのち、4.2 V の定電圧で電流が 1 mA に達するまで定電圧充電を行い、引き続き、300 mA の定電流で電池電圧が 3.0 V に達するまで定電流放電を行った。この充放電を繰返し、サイクル特性は、初回放電容量（1サイクル目の放電容量）に対する 100 サイクル目の放電容量維持率（100 サイクル目の放電容量 / 初回放電容量）× 100 (%) として求めた。得られた結果を表 30 に示す。

【0211】

【表30】

電池形状;円筒型
充電上限電圧;4.20V

	負極活物質	溶媒	電解質塩	放電容量維持率(%)
実験例 20-1	リチウム金属	FEC+DMC	化6(4)	60
実験例 20-2		FEC+DMC	LiPF ₆ +化6(4)	65
実験例 20-3		FEC+DMC	LiPF ₆ +化6(1)	68
実験例 20-4		FEC+DMC	LiPF ₆ +化6(6)	62
実験例 20-5		FEC+DMC	LiPF ₆ +化6(2)	60
実験例 20-6		ClEC+DMC	LiPF ₆ +化6(1)	64
実験例 20-7		BrEC+DMC	LiPF ₆ +化6(1)	60
実験例 20-8		FPC+DMC	LiPF ₆ +化6(1)	62
実験例 20-9		ClPC+DMC	LiPF ₆ +化6(1)	60
比較例 20-1	リチウム金属	EC+DMC	LiPF ₆ +化6(4)	40
比較例 20-2		FEC+DMC	LiPF ₆	53
比較例 20-3	炭素	EC+DMC	LiPF ₆	91
比較例 20-4		EC+DMC	LiPF ₆ +化6(4)	94
比較例 20-5		FEC+DMC	LiPF ₆	89
比較例 20-6		FEC+DMC	LiPF ₆ +化6(4)	92

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン ClEC;4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン
 BrEC;4-ブロモ-1,3-ジオキソラン-2-オン FPC;4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン
 ClPC;4-クロロ-4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジメチル
 化6(1);1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム
 化6(2);2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオログリタルイミドリチウム
 化6(4);1,1,2,2-テトラフルオロエタン-1,3-ジスルホンイミドリチウム
 化6(6);1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブチル-1,3-ジスルホンイミドリチウム

【0212】

表30から分かるように、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンと、1,1,2,2-テトラフルオロエタン-1,3-ジスルホンイミドリチウムとを用いた実験例20-2によれば、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを用いていない比較例20-1、あるいは1,1,2,2-テトラフルオロエタン-1,3-ジスルホンイミドリチウムを用いていない比較例20-2よりも、放電容量維持率が飛躍的に向上した。また、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンに代えて他のハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体、あるいは1,1,2,2-テトラフルオロエタン-1,3-ジスルホンイミドリチウムに代えて他の環状のイミド塩を用いた実験例20-3~20-9についても、同様に高い放電容量維持率が得られた。更に、環状のイミド塩を単独で用いた実験例20-1よりも、他の軽金属塩を加えた実験例20-2の方が放電容量維持率が向上した。加えて、負極材料に人造黒鉛を用いた比較例20-3~20-6によれば、ハロゲン原子を有する環状炭酸エステル誘導体と、環状のイミド塩とを混合しても、放電容量維持率は向上しなかった。

【0213】

すなわち、負極活物質にリチウム金属を用いた場合に、ハロゲン原子を有する環式炭酸

10

20

30

40

50

エステル誘導体と、環状のイミド塩とを用いるようにすれば、サイクル特性を向上させることができ、環状のイミド塩に加えて他の軽金属塩を混合するようになれば、好ましいことが分かった。

【0214】

(実験例21-1～21-4)

溶媒における4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンの含有量を1体積%，5体積%，20体積%または50体積%としたことを除き、他は実験例20-3と同様にして二次電池を作製した。その際、溶媒は、実験例21-1では4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンと炭酸ジメチルとを、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン：炭酸ジメチル=50：50の体積比で混合した。また、実験例21-2～21-4では、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンと炭酸エチレンと炭酸ジメチルとを、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン：炭酸エチレン：炭酸ジメチル=20：10：70、5：25：70、または1：29：70の体積比で混合した。

10

【0215】

得られた実験例21-1～21-4の二次電池について、実験例20-1～20-9と同様にしてサイクル特性を測定した。結果を実験例20-3の結果と共に表31に示す。

【0216】

【表31】

電池形状；円筒型

充電上限電圧；4.20V

20

	負極 活物質	溶媒(体積%)			電解質塩	放電容量 維持率(%)
		FEC	EC	DMC		
実験例21-1	リチウム 金属	50	0	50	LiPF ₆ +化6(1)	62
実験例20-3		30	0	70		68
実験例21-2		20	10	70		65
実験例21-3		5	25	70		60
実験例21-4		1	29	70		57

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジメチル
化6(1);1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

30

【0217】

表31から分かるように、放電容量維持率は、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンの含有量が大きくなるに伴い上昇し、極大値を示したのち低下する傾向が観られた。

【0218】

すなわち、溶媒におけるハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体の含有量は50体積%以下とすることが好ましいことが分かった。

40

【0219】

(実験例22-1～22-4)

電解質塩として更にLiBF₄またはLiB(OOCF₃)₄を0.2mol/kgとなるように溶解した電解液を用いたことを除き、他は実験例20-2と同様にして二次電池を作製した。その際、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体は、実験例22-1,22-2では4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンとし、実験例22-3,22-4では4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オンとした。

【0220】

得られた実験例22-1～22-4の二次電池について、実験例20-1～20-9と同様にしてサイクル特性を測定した。結果を実験例20-2の結果と共に表32に示す。

50

【0221】

【表32】

電池形状;円筒型

充電上限電圧;4.20V

	負極 活性物質	溶媒	電解質塩	放電容量 維持率(%)
実験例 20-2	リチウム 金属	FEC+DMC	LiPF ₆ +化6(4)	65
実験例 22-1			LiPF ₆ +化6(4)+LiBF ₄	72
実験例 22-2			LiPF ₆ +化6(4)+LiB(OCOCF ₃) ₄	74
実験例 22-3		ClEC+DMC	LiPF ₆ +化6(4)+LiBF ₄	71
実験例 22-4			LiPF ₆ +化6(4)+LiB(OCOCF ₃) ₄	70

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン ClEC;4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

DMC;炭酸ジメチル

化6(4);1,1,2,2-テトラフルオロエタン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

【0222】

表32から分かるように、LiBF₄あるいはLiB(OCOCF₃)₄を更に混合した実験例22-1～22-4によれば、これらを混合していない実験例20-2よりも放電容量維持率が向上した。

【0223】

すなわち、環状のイミド塩に加えて、LiPF₆と他の軽金属塩とを混合するようすれば、より好ましいことが分かった。

【0224】

(実験例23-1～23-20)

溶媒として4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンおよび炭酸ジメチルに加え、化3(1)に示した1,3-ジオキソール-2-オン、化3(2)に示した4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン、化4(1)に示した1,3-プロパンスルトンまたは化4(2)に示した1,3-プロペンスルトンを用いたことを除き、他は実験例20-3と同様にして二次電池を作製した。溶媒の組成は、表33に示したように変化させた。

【0225】

得られた各実験例の二次電池について、実験例20-3と同様の充放電条件により25と50において充放電を行い、100サイクル目のサイクル特性を調べた。結果を表33に示す。

【0226】

10

20

30

【表33】

電池形状;円筒型
充電上限電圧;4.20V

	負極 活物質	溶媒(体積%)						電解質塩	放電容量 維持率(%)	
		FEC	DMC	VC	VEC	PS	PRS		25°C	50°C
実験例 20-3	リチウム 金属	30	70	—	—	—	—	LiPF ₆ + 化 6(1)	68	65
実験例 23-1		30	69.95	0.05	—	—	—		68	66
実験例 23-2		30	69.9	0.1	—	—	—		69	69
実験例 23-3		30	68	2	—	—	—		70	72
実験例 23-4		30	60	10	—	—	—		70	70
実験例 23-5		30	50	20	—	—	—		68	68
実験例 23-6		30	69.95	—	0.05	—	—		68	67
実験例 23-7		30	69.9	—	0.1	—	—		69	70
実験例 23-8		30	68	—	2	—	—		70	73
実験例 23-9		30	60	—	10	—	—		70	71
実験例 23-10		30	50	—	20	—	—		68	69
実験例 23-11		30	69.99	—	—	0.01	—		68	66
実験例 23-12		30	69.95	—	—	0.05	—		68	68
実験例 23-13		30	69	—	—	1	—		69	70
実験例 23-14		30	67	—	—	3	—		69	68
実験例 23-15		30	65	—	—	5	—		68	66
実験例 23-16		30	69.99	—	—	—	0.01		68	67
実験例 23-17		30	69.95	—	—	—	0.05		68	69
実験例 23-18		30	69	—	—	—	1		70	71
実験例 23-19		30	67	—	—	—	3		69	69
実験例 23-20		30	65	—	—	—	5		68	67

FEC ; 4-フルオロ-1, 3-ジ'オキソラン-2-オン DMC ; 炭酸ジメチル
 VC;1,3-ジ'オキソール-2-オン VEC;4-ビニル-1, 3-ジ'オキソラン-2-オン
 PS; 1,3-プロパンスルトン PRS;1,3-プロベンスルトン
 化 6(1);1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジ'スルホンイミトリチウム

【0227】

40

表33から分かるように、1, 3 - ジオキソール - 2 - オン, 4 - ビニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン, 1, 3 - プロパンスルトンまたは1, 3 - プロベンスルトンを混合することにより、放電容量維持率が向上し、特に、50 °においてより高い効果が見られた。

【0228】

すなわち、溶媒として、不飽和結合を有する環状の炭酸エステルあるいはスルトンを用いるようにすれば、サイクル特性をより向上させることができ、特に高温におけるサイクル特性を効果的に向上させることができることが分かった。

【0229】

(実験例 24 - 1 ~ 24 - 5)

50

リチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表される二次電池を作製した。その際、負極材料に人造黒鉛を用い、比較例 20 - 3 ~ 20 - 6 と同様にして負極 22 を作製したことを除き、他は実験例 20 - 1 ~ 20 - 9 と同様にして二次電池を作製した。また、負極 22 の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表されるように、正極材料と負極材料との充填量を設計した。更に、電解液には、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンと、炭酸エチレンと、炭酸ジメチルとを表 34 に示した割合で混合した溶媒に、化 6(1) に示した 1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウムを 0.2 mol/kg となるように、また LiPF₆ を 0.8 mol/kg となるように溶解したもの 10 を用いた。

【0230】

【表 34】

電池形状；円筒型

充電上限電圧；4.20V

	負極 活物質	溶媒(体積%)			電解質塩	放電容量 維持率(%)
		FEC	EC	DMC		
実験例 24-1	リチウム金属 + 炭素	50	0	50	LiPF ₆ +化 6(1)	80
実験例 24-2		30	0	70		84
実験例 24-3		20	10	70		82
実験例 24-4		5	25	70		81
実験例 24-5		1	29	70		77
比較例 24-1	リチウム金属 + 炭素	0	30	70	LiPF ₆ +化 6(1)	68
比較例 24-2		30	0	70	LiPF ₆	74

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジメチル

化 6(1);1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

【0231】

実験例 24 - 1 ~ 24 - 5 に対する比較例 24 - 1 として、電解液に、炭酸エチレンと、炭酸ジメチルとを、炭酸エチレン：炭酸ジメチル = 30 : 70 の体積比で混合した溶媒に、電解質塩として化 6(1) に示した 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を 0.2 mol/kg となるように、また LiPF₆ を 0.8 mol/kg となるように溶解したものを用いたことを除き、他は実験例 24 - 1 ~ 24 - 5 と同様にして二次電池を作製した。また比較例 24 - 2 として、電解液に 4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンと、炭酸ジメチルとを、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン：炭酸ジメチル = 30 : 70 の体積比で混合した溶媒に、電解質塩として LiPF₆ を 1.0 mol/kg となるように溶解させたものを用いたことを除き、他は実験例 24 - 1 ~ 24 - 5 と同様にして二次電池を作製した。

【0232】

得られた実験例 24 - 1 ~ 24 - 5 および比較例 24 - 1, 24 - 2 の二次電池について、実験例 20 - 1 ~ 20 - 9 と同様にしてサイクル特性を測定した。それらの結果を表 34 に示す。

【0233】

また、実験例 24 - 1 ~ 24 - 5 および比較例 24 - 1, 24 - 2 の二次電池について、目視および⁷ Li 核磁気共鳴分光法により負極 22 にリチウム金属およびリチウムイオンが存在しているか否かを調べた。

10

20

30

40

50

【0234】

⁷ L i 核磁気共鳴分光法による結果、実験例 24-1 ~ 24-5 および比較例 24-1, 24-2 の二次電池では、完全充電状態において 265 ppm 付近にリチウム金属に帰属されるピークが確認され、また、44 ppm 付近にリチウムイオンに帰属されるピークが確認された。これらのピーク位置は外部標準塩化リチウムに対する数値である。一方、完全放電状態においては、リチウム金属に帰属されるピークが確認されなかった。また、目視によても、完全充電状態においてのみリチウム金属が確認された。すなわち、負極 22 の容量は、リチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表されることが確認された。

【0235】

10

表 34 から分かるように、実験例 20-1 ~ 20-9 と同様に、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体と、環状のイミド塩とを用いた実験例 24-1 ~ 24-5 によれば、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体を用いていない比較例 24-1、あるいは環状のイミド塩を用いていない比較例 24-2 よりも放電容量維持率が向上した。また、放電容量維持率はハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体の含有量が大きくなるに伴い上昇し、極大値を示したのち低下する傾向が観られた。

【0236】

すなわち、負極 22 の容量が、リチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和で表される二次電池の場合にも、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体と、環状のイミド塩とを用いるようにすれば、サイクル特性を向上させることができ、溶媒におけるハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体の含有量は 50 体積% 以下とすることが好ましいことが分かった。

20

【0237】

(実験例 25-1 ~ 25-20)

溶媒として 4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンおよび炭酸ジメチルに加え、化 3(1) に示した 1,3-ジオキソール-2-オン、化 3(2) に示した 4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン、化 4(1) に示した 1,3-プロパンスルトンまたは化 4(2) に示した 1,3-プロペンスルトンを用いたことを除き、他は実験例 24-2 と同様にして二次電池を作製した。溶媒の組成は、表 35 に示したように変化させた。

【0238】

30

得られた各実験例の二次電池について、実験例 24-2 と同様の充放電条件により 25 と 50 において充放電を行い、100 サイクル目のサイクル特性を調べた。結果を表 35 に示す。

【0239】

【表35】

電池形状;円筒型
充電上限電圧;4.20V

	負極 活物質	溶媒(体積%)						電解質塩	放電容量 維持率(%)	
		FEC	DMC	VC	VEC	PS	PRS		25°C	50°C
実験例 24-2	リチウム 金属 + 炭素	30	70	—	—	—	—	LiPF ₆ + 化 6(1)	84	82
実験例 25-1		30	69.95	0.05	—	—	—		84	83
実験例 25-2		30	69.9	0.1	—	—	—		86	85
実験例 25-3		30	68	2	—	—	—		87	88
実験例 25-4		30	60	10	—	—	—		86	85
実験例 25-5		30	50	20	—	—	—		84	84
実験例 25-6		30	69.95	—	0.05	—	—		85	83
実験例 25-7		30	69.9	—	0.1	—	—		87	86
実験例 25-8		30	68	—	2	—	—		88	90
実験例 25-9		30	60	—	10	—	—		86	87
実験例 25-10		30	50	—	20	—	—		84	85
実験例 25-11		30	69.99	—	—	0.01	—		84	83
実験例 25-12		30	69.95	—	—	0.05	—		85	84
実験例 25-13		30	69	—	—	1	—		86	86
実験例 25-14		30	67	—	—	3	—		85	84
実験例 25-15		30	65	—	—	5	—		84	83
実験例 25-16		30	69.99	—	—	—	0.01		85	84
実験例 25-17		30	69.95	—	—	—	0.05		86	86
実験例 25-18		30	69	—	—	—	1		87	88
実験例 25-19		30	67	—	—	—	3		85	86
実験例 25-20		30	65	—	—	—	5		84	85

FEC ; 4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン DMC ; 炭酸ジメチル
 VC;1,3-ジオキソール-2-オン VEC;4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン
 PS; 1,3-プロパンスルトン PRS;1,3-プロベンスルトン
 化 6(1);1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

【0240】

40

表35から分かるように、1, 3 - ジオキソール - 2 - オン, 4 - ビニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン, 1, 3 - プロパンスルトンまたは1, 3 - プロベンスルトンを混合することにより、放電容量維持率が向上し、特に、50 °においてより高い効果が見られた。

【0241】

すなわち、溶媒として、不飽和結合を有する環状の炭酸エステルあるいはスルトンを用いるようにすれば、サイクル特性をより向上させることができ、特に高温におけるサイクル特性を効果的に向上させることができることが分かった。

【0242】

(実験例 26-1 ~ 26-4, 27-1 ~ 27-4)

50

負極 2 2 の容量が、リチウムの析出および溶解による容量成分により表される電池、すなわちリチウム金属二次電池を作製した。

【 0 2 4 3 】

実験例 2 6 - 1 ~ 2 6 - 4 では、実験例 2 0 - 1 ~ 2 0 - 9 と同様にして作製した正極 3 3 および負極 3 4 に、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 を取り付け、これらをセパレータ 3 5 を介して積層し巻回したのち、ラミネートフィルムよりなる外装部材 4 0 に挟み込み、電解液を注入して密封することにより二次電池を作製した。ラミネートフィルムは、外側からナイロン - アルミニウム - 無延伸ポリプロピレンからなり、厚みをそれぞれ 3 0 μm 、4 0 μm 、3 0 μm とした合計 1 0 0 μm のものとした。正極集電体 3 3 A は、厚み 1 2 μm の帯状アルミニウム箔とした。

10

【 0 2 4 4 】

また、実験例 2 7 - 1 ~ 2 7 - 4 では、幅 3 0 mm × 高さ 4 8 mm × 厚み 5 mm の中空角柱状の容器を用いたことを除き、他は実験例 2 0 - 1 ~ 2 0 - 9 と同様にして二次電池を作製した。正極集電体は、厚み 1 2 μm の帯状アルミニウム箔とした。

【 0 2 4 5 】

これらの実験例では、電解液に、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体として 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンと、炭酸ジメチルとを、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン : 炭酸ジメチル = 3 0 : 7 0 の体積比で混合した溶媒、または 4 - クロロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンと、炭酸ジメチルとを、4 - クロロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン : 炭酸ジメチル = 5 0 : 5 0 の体積比で混合した溶媒に、化 6 (4) に示した 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタン - 1 , 3 - ジスルホンイミドリチウムまたは化 6 (1) に示した 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 1 , 3 - ジスルホンイミドリチウムを 0 . 2 mol / kg となるように溶解すると共に、LiPF₆ を 0 . 8 mol / kg となるように溶解したものを用いた。

20

【 0 2 4 6 】

これらの実験例に対する比較例 2 6 - 1 , 2 6 - 2 , 2 7 - 1 , 2 7 - 2 として、電解液に、炭酸エチレンと、炭酸ジメチルとを、炭酸エチレン : 炭酸ジメチル = 3 0 : 7 0 の体積比で混合した溶媒に、電解質塩として LiPF₆ を 0 . 8 mol / kg 、化 6 (4) に示した 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタン - 1 , 3 - ジスルホンイミドリチウムを 0 . 2 mol / kg となるように溶解したもの、または 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンと、炭酸ジメチルとを、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン : 炭酸ジメチル = 3 0 : 7 0 の体積比で混合した溶媒に、電解質塩として LiPF₆ を 1 . 0 mol / kg となるように溶解したものを用いたことを除き、他は実験例 2 6 - 1 ~ 2 6 - 4 , 2 7 - 1 ~ 2 7 - 4 と同様にして二次電池を作製した。

30

【 0 2 4 7 】

得られた実験例 2 6 - 1 ~ 2 6 - 4 , 2 7 - 1 ~ 2 7 - 4 および比較例 2 6 - 1 , 2 6 - 2 , 2 7 - 1 , 2 7 - 2 の二次電池について、実験例 2 0 - 1 ~ 2 0 - 9 と同様にしてサイクル特性を測定した。それらの結果を表 3 6 , 3 7 に示す。

【 0 2 4 8 】

【表36】

電池形状;ラミネート型

	負極 活物質	溶媒	電解質塩	放電容量 維持率(%)
実験例 26-1	リチウム 金属	FEC+DMC	LiPF ₆ +化 6(4)	64
実験例 26-2		CIEC+DMC		60
実験例 26-3		FEC+DMC	LiPF ₆ +化 6(1)	68
実験例 26-4		CIEC+DMC		63
比較例 26-1	リチウム 金属	EC+DMC	LiPF ₆ +化 6(4)	38
比較例 26-2		FEC+DMC	LiPF ₆	45

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン CIEC;4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジメチル

化 6(1);1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

化 6(4);1,1,2,2-テトラフルオロエタン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

【0249】

【表37】

電池形状;中空角柱

	負極 活物質	溶媒	電解質塩	放電容量 維持率(%)
実験例 27-1	リチウム 金属	FEC+DMC	LiPF ₆ +化 6(4)	62
実験例 27-2		CIEC+DMC		58
実験例 27-3		FEC+DMC	LiPF ₆ +化 6(1)	67
実験例 27-4		CIEC+DMC		64
比較例 27-1	リチウム 金属	EC+DMC	LiPF ₆ +化 6(4)	42
比較例 27-2		FEC+DMC	LiPF ₆	48

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン CIEC;4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジメチル

化 6(1);1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

化 6(4);1,1,2,2-テトラフルオロエタン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

【0250】

表36, 37から分かるように、実験例20-1~20-9と同様に、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体と、環状のイミド塩とを用いた実験例26-1~26-4, 27-1~27-4によれば、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体を用いていない比較例26-1, 27-1、あるいは環状のイミド塩を用いていない比較例26-2, 27-2よりも高い容量維持率が得られた。

【0251】

すなわち、他の形状の外装部材を用いた場合にも、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体と、環状のイミド塩とを用いるようにすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

【0252】

(実験例28-1~28-4, 29-1~29-4)

溶媒における4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンの含有量を1体積%， 5

10

20

30

40

50

体積%、20体積%または50体積%としたことを除き、すなわち、実験例21-1~21-4と同様の電解液を用いたことを除き、他は実験例26-3、27-3と同様にして二次電池を作製した。

【0253】

得られた実験例28-1~28-4、29-1~29-4の二次電池について、実験例20-1~20-9と同様にしてサイクル特性を測定した。結果を実験例26-3、27-3の結果と共に表38、39に示す。

【0254】

【表38】

電池形状；ラミネート型

	負極 活物質	溶媒(体積%)			電解質塩	放電容量 維持率(%)
		FEC	EC	DMC		
実験例28-1	リチウム 金属	50	0	50	LiPF ₆ +化6(1)	65
実験例26-3		30	0	70		68
実験例28-2		20	10	70		67
実験例28-3		5	25	70		62
実験例28-4		1	29	70		61

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジメチル化6(1);1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

【0255】

【表39】

電池形状；中空角柱

	負極 活物質	溶媒(体積%)			電解質塩	放電容量 維持率(%)
		FEC	EC	DMC		
実験例29-1	リチウム 金属	50	0	50	LiPF ₆ +化6(1)	64
実験例27-3		30	0	70		67
実験例29-2		20	10	70		66
実験例29-3		5	25	70		60
実験例29-4		1	29	70		59

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン EC;炭酸エチレン DMC;炭酸ジメチル化6(1);1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

【0256】

表38、39から分かるように、実験例21-1~21-4と同様に、放電容量維持率は、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンの含有量が大きくなるに伴い上昇し、極大値を示したのち低下する傾向が観られた。

【0257】

すなわち、他の外装部材を用いた場合にも、溶媒におけるハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体の含有量は50体積%以下とすることが好ましいことが分かった。

【0258】

(実験例30-1~30-4、31-1~31-4)

10

20

30

40

50

電解質塩として更に LiBF_4 または $\text{LiB}(\text{OCOCF}_3)_4$ を 0.2 mol/kg となるように溶解した電解液を用いたことを除き、すなわち、実験例 22-1 ~ 22-4 と同様の電解液を用いたことを除き、他は実験例 26-1, 27-1 と同様にして二次電池を作製した。

【0259】

得られた実験例 30-1 ~ 30-4, 31-1 ~ 31-4 の二次電池について、実験例 20-1 ~ 20-9 と同様にしてサイクル特性を測定した。結果を実験例 26-1, 27-1 の結果と共に表 40, 41 に示す。

【0260】

【表 40】

電池形状；ラミネートフィルム型

	負極 活性物質	溶媒	電解質塩	放電容量 維持率(%)
実験例 26-1	リチウム 金属	FEC+DMC	LiPF_6 +化 6(4)	64
実験例 30-1			LiPF_6 +化 6(4)+ LiBF_4	68
実験例 30-2			LiPF_6 +化 6(4)+ $\text{LiB}(\text{OCOCF}_3)_4$	70
実験例 30-3		ClEC+DMC	LiPF_6 +化 6(4)+ LiBF_4	65
実験例 30-4			LiPF_6 +化 6(4)+ $\text{LiB}(\text{OCOCF}_3)_4$	68

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン ClEC;4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

DMC;炭酸ジメチル

化 6(4);1,1,2,2-テトラフルオロエタン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

【0261】

【表 41】

電池形状；中空角柱

	負極 活性物質	溶媒	電解質塩	放電容量 維持率(%)
実験例 27-1	リチウム 金属	FEC+DMC	LiPF_6 +化 6(4)	62
実験例 31-1			LiPF_6 +化 6(4)+ LiBF_4	69
実験例 31-2			LiPF_6 +化 6(4)+ $\text{LiB}(\text{OCOCF}_3)_4$	75
実験例 31-3		ClEC+DMC	LiPF_6 +化 6(4)+ LiBF_4	66
実験例 31-4			LiPF_6 +化 6(4)+ $\text{LiB}(\text{OCOCF}_3)_4$	72

FEC;4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン ClEC;4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

DMC;炭酸ジメチル

化 6(4);1,1,2,2-テトラフルオロエタン-1,3-ジスルホンイミドリチウム

30

【0262】

表 40, 41 から分かるように、実験例 22-1 ~ 22-4 と同様に、 LiBF_4 あるいは $\text{LiB}(\text{OCOCF}_3)_4$ を更に混合した実験例 30-1 ~ 30-4, 31-1 ~ 31-4 によれば、これらを混合していない実験例 26-1, 27-1 よりも放電容量維持率が向上した。

【0263】

すなわち、他の外装部材を用いた場合にも、環状のイミド塩に加えて、 LiPF_6 と他の軽金属塩とを混合するようにすれば、より好ましいことが分かった。

【0264】

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、本発明は実施の形態およ

10

20

40

50

50

び実施例に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、電解質として電解液を用いる場合、および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、または他の無機化合物と電解液とを混合したもの、またはこれらの無機化合物とゲル状電解質とを混合したものが挙げられる。

【0265】

また、上記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電池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アルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウム(Ca)などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属を用いる場合についても、本発明を適用することができる。10

【0266】

更に、上記実施の形態または実施例では、円筒型、ラミネートフィルム型、角型あるいはコイン型の二次電池を具体的に挙げて説明したが、本発明はボタン型などの他の形状を有する二次電池、または積層構造などの他の構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。_____

【図面の簡単な説明】

【0267】

【図1】本発明の一実施の形態に係る電解液を用いた第1の二次電池の構成を表す断面図である。20

【図2】図1に示した二次電池における巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図3】本発明の一実施の形態に係る電解液を用いた第5の二次電池の構成を表す分解斜視図である。

【図4】図3に示した巻回電極体のI-I線に沿った構成を表す断面図である。

【図5】実施例において作製した二次電池の構成を表す断面図である。

【図6】実施例で作製したC_oS_nC含有材料に係るX線光電子分光法により得られたピークの一例を表すものである。

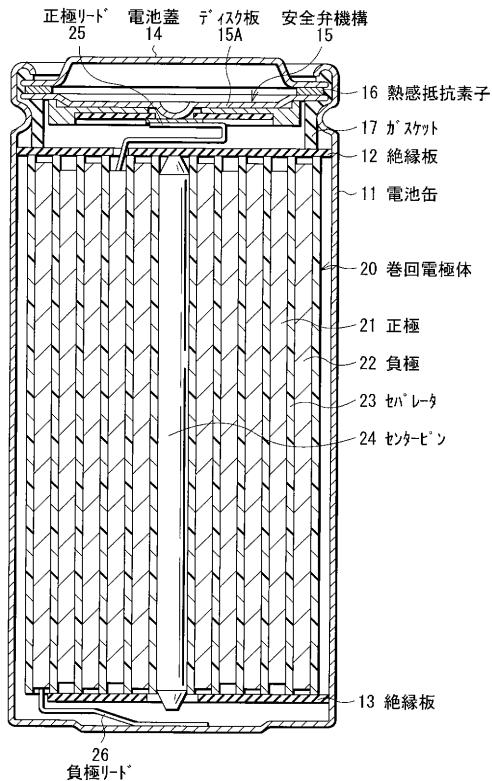
【図7】充電上限電圧と、放電容量維持率との関係を表す特性図である。30

【符号の説明】

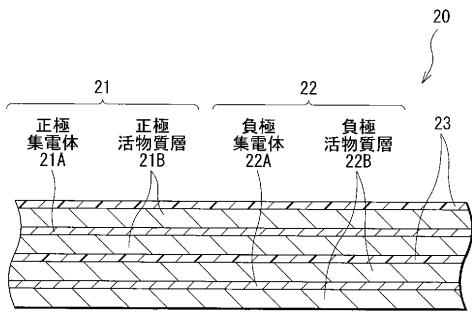
【0268】

11...電池缶、12, 13...絶縁板、14...電池蓋、15...安全弁機構、15A...ディスク板、16...熱感抵抗素子、17...ガスケット、20, 30...巻回電極体、21, 33, 51...正極、21A, 33A, 51A...正極集電体、21B, 33B, 51B...正極活物質層、22, 34, 52...負極、22A, 34A, 52A...負極集電体、22B, 34B, 52B...負極活物質層、23, 35, 53...セパレータ、24...センターピン、25, 31...正極リード、26, 32...負極リード、36...電解質層、37...保護テープ、40...外装部材、41...密着フィルム。

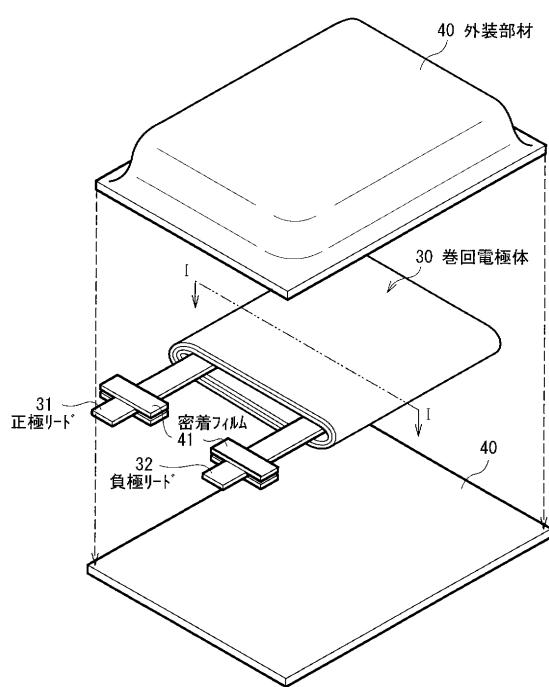
【図1】



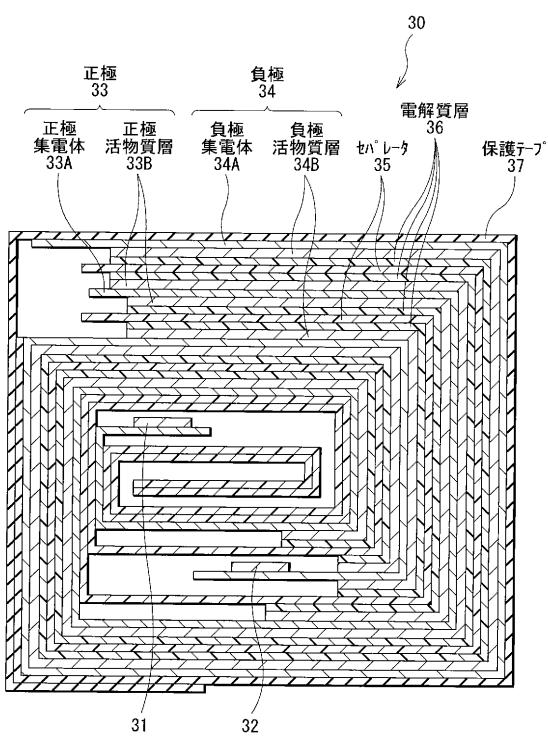
【図2】



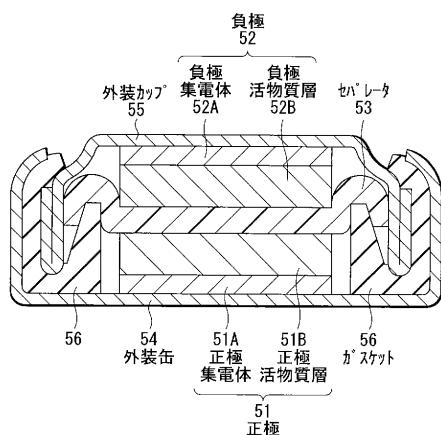
【図3】



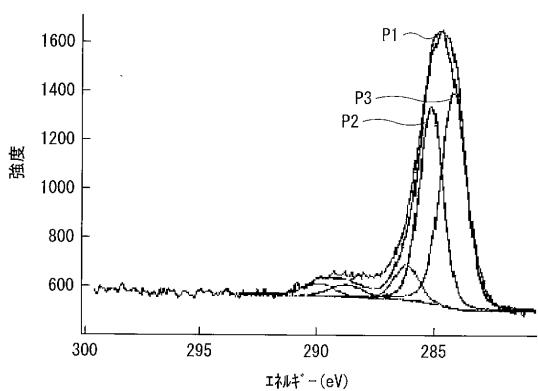
【図4】



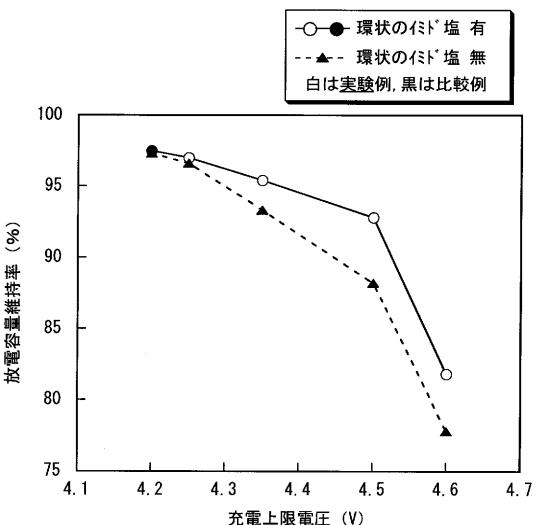
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 井原 将之
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 山口 裕之
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 堀内 博志
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 窪田 忠彦
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 高木 久美子
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特開2004-363086 (JP, A)
特開2004-253296 (JP, A)
特表2003-532619 (JP, A)
国際公開第01/041248 (WO, A1)
特表平11-512563 (JP, A)
特開平08-241733 (JP, A)
特表平01-501822 (JP, A)
特開2006-077107 (JP, A)
特開2006-261092 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/052
H01M 10/0567
H01M 10/0568
H01M 10/0569