

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4022889号
(P4022889)

(45) 発行日 平成19年12月19日(2007.12.19)

(24) 登録日 平成19年10月12日(2007.10.12)

(51) Int. Cl.	F I		
HO 1 M 10/36 (2006.01)	HO 1 M 10/00	1 1 3	
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 10/00	1 1 4	
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/02	1 0 5	
	HO 1 M 4/38		Z

請求項の数 12 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2004-35294 (P2004-35294)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成16年2月12日(2004.2.12)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2005-228565 (P2005-228565A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成17年8月25日(2005.8.25)	(74) 代理人	100098785
審査請求日	平成17年3月18日(2005.3.18)		弁理士 藤島 洋一郎
		(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 ソニー福島株式会社内
		(72) 発明者	中嶋 薫
			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	藤重 祐介
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

最終頁に続く

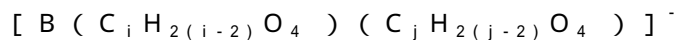
(54) 【発明の名称】 電解液および電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

4 - フルオロエチレンカーボネートを含む溶媒と、
化1で表される第1のアニオンと、
この第1のアニオン以外の第2のアニオンと
を含むことを特徴とする電解液。

(化1)



(式中、iおよびjはそれぞれ2以上の整数である。)

【請求項2】

前記溶媒における4 - フルオロエチレンカーボネートの含有量は、0.1体積%以上65体積%以下であることを特徴とする請求項1記載の電解液。

【請求項3】

前記第1のアニオンとして、 $B (C_2 O_4)_2^-$ を含むことを特徴とする請求項1記載の電解液。

【請求項4】

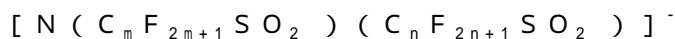
前記第1のアニオンの電解液における含有量は、 $0.01 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 以上 $0.5 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 未満であることを特徴とする請求項1記載の電解液。

【請求項5】

前記第2のアニオンとして、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、化2で表

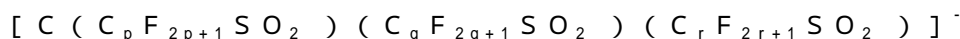
されるアニオン、および化3で表されるアニオンからなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1記載の電解液。

(化2)



(式中、mおよびnは1以上の整数である。)

(化3)



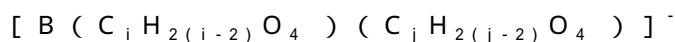
(式中、p, qおよびrは1以上の整数である。)

【請求項6】

正極および負極と共に電解液を備えた電池であって、
前記電解液は、4-フルオロエチレンカーボネートを含む溶媒と、化4で表される第1のアニオンと、この第1のアニオン以外の第2のアニオンとを含むことを特徴とする電池。

10

(化4)



(式中、iおよびjはそれぞれ2以上の整数である。)

【請求項7】

前記溶媒における4-フルオロエチレンカーボネートの含有量は、0.1体積%以上65体積%以下であることを特徴とする請求項6記載の電池。

【請求項8】

前記第1のアニオンとして、 $B(C_2 O_4)_2^-$ を含むことを特徴とする請求項6記載の電池。

20

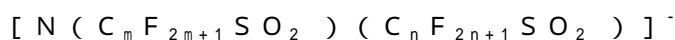
【請求項9】

前記第1のアニオンの電解液における含有量は、 $0.01 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 以上 $0.5 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 未満であることを特徴とする請求項6記載の電池。

【請求項10】

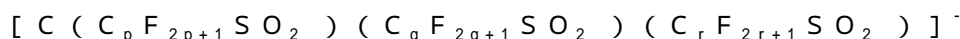
前記第2のアニオンとして、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、化5で表されるアニオン、および化6で表されるアニオンからなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項6記載の電池。

(化5)



(式中、mおよびnは1以上の整数である。)

(化6)



(式中、p, qおよびrは1以上の整数である。)

【請求項11】

前記負極は、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な負極活物質を含み、
前記負極活物質は、金属元素の単体、合金および化合物と、半金属元素の単体、合金および化合物とからなる群のうちの少なくとも1種を含む
ことを特徴とする請求項6記載の電池。

30

40

【請求項12】

前記負極は、ケイ素(Si)の単体、合金および化合物と、スズ(Sn)の単体、合金および化合物とからなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項6記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解液およびそれを用いた電池に係り、特に、負極活物質として、金属元素あるいは半金属元素の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を用いる場合に有効な電解液および電池に関する。

50

【背景技術】

【0002】

電子機器の小型化に伴い、高エネルギー密度を有する電池の開発が要求されている。この要求に応える電池として、リチウム二次電池がある。しかし、リチウム二次電池では充電時に負極上にリチウム(Li)がデンドライト析出し不活性化するため、サイクル寿命が短いという問題がある。

【0003】

このサイクル寿命を改善したものとしては、リチウムイオン二次電池が製品化されている。リチウムイオン二次電池の負極には、黒鉛層間へのリチウムのインターカレーション反応を利用した黒鉛材料、あるいは細孔中へのリチウムの吸蔵・放出作用を応用した炭素質材料などの負極活物質が用いられている。そのため、リチウムイオン二次電池では、リチウムがデンドライト析出せず、サイクル寿命が長い。また、黒鉛材料あるいは炭素質材料は空气中で安定であるので、工業的に生産する上でもメリットが大きい。

10

【0004】

しかし、インターカレーションによる負極容量は第1ステージ黒鉛層間化合物の組成C。Liに規定されるように上限が存在する。また、炭素質材料の微小な細孔構造を制御することは工業的に困難であると共に炭素質材料の比重の低下をもたらす、単位体積当たりの負極容量ひいては単位体積当たりの電池容量向上の有効な手段とはなり得ない。ある種の低温焼成炭素質材料では1000mAh/gを越える負極放電容量を示すことが知られているが、対リチウム金属において0.8V以上の貴な電位で大きな容量を有するため金属酸化物等を正極に用いた電池を構成した場合に放電電圧が低下する等の問題があった。

20

【0005】

このような理由から、現状の炭素質材料では、今後の更なる電子機器の使用時間の長時間化、電源の高エネルギー密度化に対応することが困難と考えられ、よりいっそうリチウムの吸蔵・放出能力の大きい負極活物質が望まれている。

【0006】

一方、より高容量を実現可能な負極活物質としては、ある種のリチウム合金が電気化学的かつ可逆的に生成および分解することを応用した材料が広く研究されてきた。例えば、リチウム-アルミニウム合金が広く研究され、特許文献1にはケイ素合金が報告されている。しかし、これらの合金は、電池の負極に用いた場合、サイクル特性を劣化させてしまうという問題があった。その原因の1つとしては、これらの合金は、充放電に伴い膨張収縮し、充放電を繰り返す度に微粉化することが挙げられる。

30

【0007】

そこで、このような合金の微粉化を抑制するために、例えば、リチウムの吸蔵および放出に伴う膨張収縮に関与しない元素で一部を置換することが検討されてきた。例えば、 $LiSi_aO_b$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$) (特許文献2参照)、 $Li_cSi_{1-d}M_dO_e$ (Mはアルカリ金属を除く金属元素もしくはケイ素を除く半金属元素を表し、 $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $0 < e < 2$ である) (特許文献3参照)、リチウム-アルミニウム-テルル系合金(特許文献4参照)などが提案されている。また、1種以上の非金属元素と、長周期型周期表における14族の金属元素または半金属元素とを含む化合物(特許文献5参照)も提案されている。

40

【特許文献1】米国特許第4950566号明細書

【特許文献2】特開平6-325765号公報

【特許文献3】特開平7-230800号公報

【特許文献4】特開平7-288130号公報

【特許文献5】特開平11-102705号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、これらの負極活物質を用いても、膨張収縮に由来するサイクル特性の劣

50

化が大きく、高容量という特徴を活かしきれていないのが実状である。

【0009】

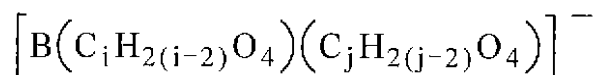
本発明はかかる問題に鑑みてなされたもので、その目的は、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる電池およびそれに用いる電解液を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明による電解液は、4 - フルオロエチレンカーボネートを含む溶媒と、化1で表される第1のアニオンと、この第1のアニオン以外の第2のアニオンとを含むものである。

【化1】



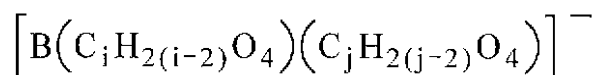
10

(式中、iおよびjはそれぞれ2以上の整数である。)

【0011】

本発明による電池は、正極および負極と共に電解液を備えたものであって、電解液は、4 - フルオロエチレンカーボネートを含む溶媒と、化2で表される第1のアニオンと、この第1のアニオン以外の第2のアニオンとを含むものである。

【化2】



20

(式中、iおよびjはそれぞれ2以上の整数である。)

【発明の効果】

【0012】

本発明の電解液によれば、4 - フルオロエチレンカーボネートを含む溶媒と、第1のアニオンと、第2のアニオンとを含むようにしたので、例えば電池に用いれば、高いイオン伝導率を保持しつつ、負極に安定な被膜を生成し、負極と電解液との間に生じる不可逆反応を抑制することができると共に、正極で起こる電解液の酸化分解反応を抑制することができる。よって、サイクル特性および低温特性などの電池特性を向上させることができる。

30

【0013】

特に、4 - フルオロエチレンカーボネートの溶媒における含有量を0.1体積%以上65体積%以下とするようにすれば、または、第1のアニオンの電解液における含有量を0.01mol/dm³以上0.5mol/dm³未満とするようにすれば、より高い効果を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

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。

40

【0015】

図1は本発明の一実施の形態に係る二次電池の断面構造を表すものである。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、帯状の正極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对の絶縁板12, 13がそれぞれ配置されている。

【0016】

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

50

機構 15 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient ; P T C 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 と電氣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 15 A が反転して電池蓋 14 と巻回電極体 20 との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子 16 は、温度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。

【 0017 】

10

巻回電極体 20 は、例えば巻回されており、中心にはセンターピン 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 (Al) 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 と電氣的に接続されており、負極リード 26 は電池缶 11 に溶接され電氣的に接続されている。

【 0018 】

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 21 A の両面に正極活物質層 21 B が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体 21 A の片面のみに正極活物質層 21 B を設けるようにしてもよい。正極集電体 21 A は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

20

【 0019 】

正極活物質層 21 B 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蔵および放出することが可能な正極材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んでおり、必要に応じて導電剤および結着剤を含んでいてもよい。すなわち、正極 21 の容量は、電極反応物質であるリチウムを吸蔵および放出することによる容量成分を含んでいる。リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、硫化チタン (TiS_2)、硫化モリブデン (MoS_2)、セレン化ニオブ ($NbSe_2$) あるいは酸化バナジウム (V_2O_5) などのリチウムを含有しない金属硫化物、金属セレン化物あるいは金属酸化物など、またはリチウムを含有するリチウム含有化合物が挙げられる。

30

【 0020 】

中でも、リチウム含有化合物は、高電圧および高エネルギー密度を得ることができるので好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、化学式 $Li_x MIO_2$ あるいは $Li_y MIIPO_4$ で表されるものが挙げられる。式中、MI および MII は 1 種類以上の遷移金属を表し、特にコバルト (Co)、ニッケルおよびマンガン (Mn) のうちの少なくとも 1 種を含むことが好ましい。より高い電圧を得ることができるからである。なお、式中、x および y の値は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 < x < 1.10$ 、 $0.05 < y < 1.10$ である。化学式 $Li_x MIO_2$ で表されるリチウム含有化合物の具体例としては、リチウムコバルト複合酸化物 ($LiCoO_2$)、リチウムニッケル複合酸化物 ($LiNiO_2$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($Li_z Ni_v Co_{1-v} O_2$ (式中、z および v は電池の充放電状態によって異なり、通常 $0 < z < 1$ 、 $0.7 < v < 1.02$ である))、あるいはスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物 ($LiMn_2 O_4$) などが挙げられる。

40

【 0021 】

負極 22 は、例えば、対向する一対の面を有する負極集電体 22 A の両面に負極活物質層 22 B が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、負極集電体 22 A の片面のみに負極活物質層 22 B を設けるようにしてもよい。負極集電体 22 A は、例えば、銅 (Cu) 箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

【 0022 】

負極活物質層 22 B は、例えば、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出するこ

50

とが可能な金属元素の単体，合金および化合物と、リチウムを吸蔵および放出することが可能な半金属元素の単体，合金および化合物とからなる群のうちの少なくとも1種を含むことが好ましい。すなわち、負極22の容量は、この負極活物質が電極反応物質であるリチウムを吸蔵および放出することによる容量成分を含むようにすることが好ましい。高容量を得ることができるからである。なお、本明細書において、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からなるものも含める。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。

【0023】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、マグネシウム（Mg），ホウ素（B），アルミニウム，ガリウム（Ga），インジウム（In），ケイ素（Si），ゲルマニウム（Ge），スズ（Sn），鉛（Pb），アンチモン（Sb），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）あるいはイットリウム（Y）が挙げられる。これらの合金あるいは化合物としては、例えば化学式 $M a_s M b_t$ で表されるものが挙げられる。この化学式において、Maはリチウムを吸蔵および放出することが可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、MbはMa以外の元素のうちの少なくとも1種を表す。sおよびtの値はそれぞれ $s > 0$ 、 $t \geq 0$ である。

10

【0024】

中でも長周期型周期表における14族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素あるいはスズ、またはこれらの合金あるいは化合物である。より高い容量を得ることができるからである。なお、これらは結晶質のものでもアモルファスのものでよい。

20

【0025】

このような合金あるいは化合物について具体的に例を挙げれば、 $S i B_4$ 、 $S i B_6$ 、 $M g_2 S i$ 、 $M g_2 S n$ 、 $N i_2 S i$ 、 $T i S i_2$ 、 $M o S i_2$ 、 $C o S i_2$ 、 $N i S i_2$ 、 $C a S i_2$ 、 $C r S i_2$ 、 $C u_5 S i$ 、 $F e S i_2$ 、 $M n S i_2$ 、 $N b S i_2$ 、 $T a S i_2$ 、 $V S i_2$ 、 $W S i_2$ あるいは $Z n S i_2$ などの $M c M d u$ （Mcはケイ素またはスズを表し、Mdは1種以上の金属元素を表し、 $u \geq 0$ である）で表される合金あるいは化合物、または $S i C$ 、 $S i_3 N_4$ 、 $S i_2 N_2 O$ 、 $G e_2 N_2 O$ 、 $S i O q$ （ $0 < q \leq 2$ ）、 $S n O r$ （ $0 < r \leq 2$ ）、 $L i S i O$ あるいは $L i S n O$ などがある。

30

【0026】

なお、他の合金あるいは化合物としては、例えば、リチウム - アルミニウム合金、LiAlMe合金（Meは長周期型周期表における2～11族の元素および14族の元素からなる群のうちの少なくとも1種を表す）、アルミニウム - アンチモン合金あるいは銅 - マグネシウム - アンチモン合金が挙げられる。

【0027】

このような合金あるいは化合物は、例えば、メカニカルアロイング法、または原料を混合して不活性雰囲気下あるいは還元性雰囲気下で加熱処理する方法により得られる。

【0028】

負極活物質層22Bは、また、他の負極活物質，結着剤，導電剤あるいは充電に寄与しない他の材料を含んでもよい。他の負極活物質としては、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挙げられる。この炭素材料は、サイクル特性に優れており、上記リチウムを吸蔵および放出することが可能な金属元素あるいは半金属元素の単体，合金および化合物のいずれか1種または2種以上と共に用いるようにすれば、高容量を得ることができると共に、サイクル特性を向上させることができるので好ましい。また、導電剤の役割を果たすこともできるので好ましい。炭素材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素，易黒鉛化性炭素，黒鉛，カーボンブラック，繊維状炭素あるいは熱分解性炭素等が挙げられる。

40

【0029】

50

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。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不織布などの無機材料よりなる多孔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。

【0030】

セパレータ23には、液状の電解質である電解液が含浸されている。電解液は、電解質塩と、この電解質塩を溶解する有機溶媒などの溶媒とを含んでいる。

【0031】

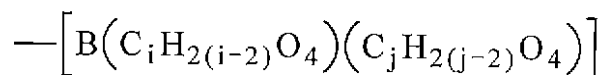
電解質塩は、化3で表される構造を有する金属塩の少なくとも1種よりなる第1の電解質塩と、他の第2の電解質塩の少なくとも1種とを含んでいる。第2の電解質塩としては、例えば、 PF_6^- で表される構造を有する金属塩、 BF_4^- で表される構造を有する金属塩、 ClO_4^- で表される構造を有する金属塩、 AsF_6^- で表される構造を有する金属塩、化4で表される構造を有する金属塩、および化5で表される構造を有する金属塩が挙げられる。この電解質塩は、電解液において少なくとも一部が電離しており、すなわち電解液は、 $[B(C_i H_{2(i-2)} O_4)(C_j H_{2(j-2)} O_4)]^-$ で表される第1のアニオンと、他の例えば PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $[N(C_m F_{2m+1} SO_2)(C_n F_{2n+1} SO_2)]^-$, $[C(C_p F_{2p+1} SO_2)(C_q F_{2q+1} SO_2)(C_r F_{2r+1} SO_2)]^-$ で表されるアニオンのうちの少なくとも1種の第2のアニオンとを含んでいる。

10

20

【0032】

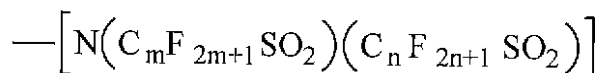
【化3】



(式中、i および j はそれぞれ2以上の整数である。)

【0033】

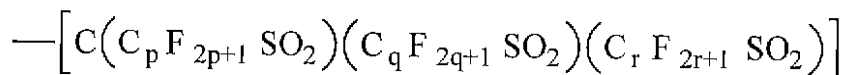
【化4】



(式中、m および n は1以上の整数である。)

【0034】

【化5】



(式中、p , q および r は1以上の整数である。)

【0035】

これにより、この二次電池ではサイクル特性を向上させることができると共に、イオン伝導率を高くすることができるようになってきている。第1のアニオンを含むことにより、負極22に安定な被膜が生成され、負極22と電解液との間に生じる不可逆反応を抑制することができると共に、第1のアニオンだけでは十分なイオン伝導率を得ることができないので、第2のアニオンを共に含むことにより、イオン伝導率を高くすることができるものと考えられるからである。

【0036】

なお、電解質塩としてはリチウム塩が好ましいが、必ずしもリチウム塩である必要はな

30

40

50

く、ナトリウム塩，カリウム塩，マグネシウム塩，カルシウム塩あるいはアルミニウム塩などの他の金属塩を用いてもよい。充放電反応に寄与するリチウムは正極 2 1 から供給されればよいからである。

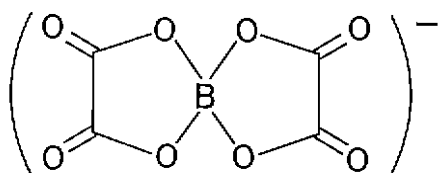
【 0 0 3 7 】

第 1 のアニオンとしては、化 3 における i および j がそれぞれ 7 以下の整数であるものが好ましく、6 以下の整数のものであればより好ましい。これ以上の分子量のものを用いると、電解液の粘度が高くなり、イオン伝導率が低下してしまう虞があるからである。第 1 のアニオンとしては、具体的には、化 6 に示した構造式で表される $B(C_2O_4)_2^-$ 、化 7 に示した構造式で表される $B(C_2O_4)(C_4H_4O_4)^-$ 、化 8 に示した構造式で表される $B(C_3H_2O_4)(C_4H_4O_4)^-$ 、化 9 に示した構造式で表される $B(C_4H_4O_4)_2^-$ 、化 10 に示した構造式で表される $B(C_6H_8O_4)(C_7H_{10}O_4)^-$ 、あるいは化 11 に示した構造式で表される $B(C_7H_{10}O_4)(C_8H_{12}O_4)^-$ などが挙げられ、中でも、 $B(C_2O_4)_2^-$ が好ましい。

10

【 0 0 3 8 】

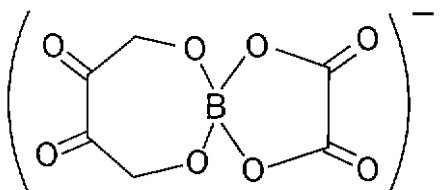
【化 6】



20

【 0 0 3 9 】

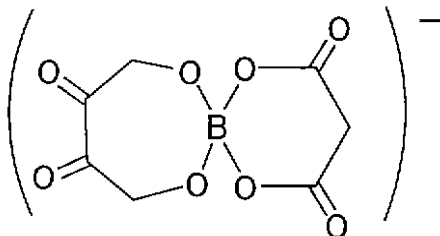
【化 7】



30

【 0 0 4 0 】

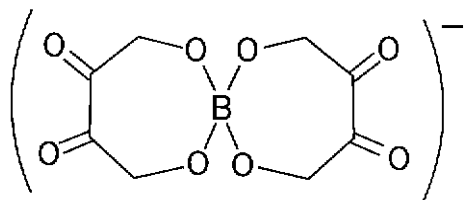
【化 8】



40

【 0 0 4 1 】

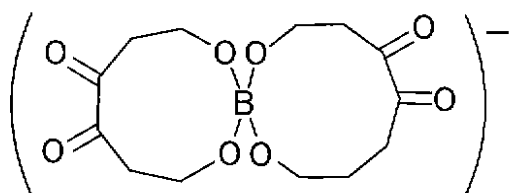
【化9】



【0042】

10

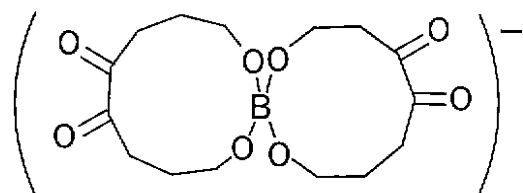
【化10】



【0043】

20

【化11】



【0044】

30

電解液における第1の電解質塩の含有量、または第1のアニオンの含有量は、 0.01 mol/l 以上 0.5 mol/l 未満であることが好ましく、 0.05 mol/l 以上 0.45 mol/l 以下であればより好ましい。含有量が少ないと負極22に生成される被膜の厚みが十分ではない虞があり、逆に、多すぎると被膜の厚みが厚くなりすぎて、負極22での電極反応が妨げられる虞があるからである。

【0045】

電解質塩は、また、第1の電解質塩および第2の電解質塩に加えて、これら以外の第3の電解質塩のいずれか1種または2種以上を含んでもよい。第3の電解質塩としては、例えば、 $B(C_6H_5)_4$ で表される構造を有する金属塩、 CH_3SO_3 で表される構造を有する金属塩、 CF_3SO_3 で表される構造を有する金属塩、金属の塩化物、あるいは金属の臭化物が挙げられる。

40

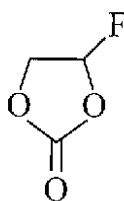
【0046】

溶媒は、ハロゲン原子を有する炭酸エステルの誘導体を少なくとも含有している。電解液の酸化電位を高くすることができ、正極21における電解液の酸化分解反応を抑制することができるからである。ハロゲン原子を有する炭酸エステルの誘導体としては、モノフルオロエチレンカーボネート、モノクロロエチレンカーボネート、モノプロモエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、あるいは4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン 2-オンなどが挙げられ、中でも化12に示した4-フルオロエチレンカーボネート(4-フルオロ-1,3-ジオキソラン 2-オン)が好ましい。

【0047】

50

【化 1 2】



【 0 0 4 8 】

図 3 に電解液の組成を変えて電流 - 電位測定を行った結果を示す。図 3 において、Y 1 はエチレンカーボネート (E C) 7 5 体積 % とジメチルカーボネート (D M C) 2 5 体積 % との混合溶媒に 1 . 0 m o l / l の L i P F ₆ を加えた電解液 1 の電流 - 電位曲線であり、Y 2 は電解液 1 と同一組成の混合溶媒に 1 . 0 m o l / l の L i B (C ₂ O ₄) ₂ を加えた電解液 2 の電流 - 電位曲線であり、Y 3 は 4 - フルオロエチレンカーボネート (F E C) 7 5 体積 % とジメチルカーボネート 2 5 体積 % との混合溶媒に 1 . 0 m o l / l の L i P F ₆ を加えた電解液 3 の電流 - 電位曲線である。電流 - 電位測定は、電気化学測定装置として株式会社東陽テクニカ製 (S I 1 2 8 0 B) のものを使用し、作用極には白金、対極および参照極にはリチウム箔を用いた。また、作用極電位の掃引速度は 1 m V / s e c とした。

10

20

【 0 0 4 9 】

図 3 に示したように、L i B (C ₂ O ₄) ₂ を用いると酸化電位が低くなり、4 - フルオロエチレンカーボネートを用いると酸化電位が高くなるのが分かる。すなわち、第 1 の電解質塩を添加すると、負極 2 2 に被膜を形成することによりサイクル特性を向上させることができる一方で、酸化電位が低くなり、正極 2 1 において電解液の酸化分解反応が起こるので、大幅にサイクル特性を向上させることが難しいが、ハロゲン原子を有する炭酸エステルの誘導体を添加すれば電解液の酸化電位が上昇し、正極 2 1 における電解液の酸化分解反応を抑制することができるので、互いの良特性を合わせた相乗効果により、飛躍的にサイクル特性を向上させることができると考えられる。

【 0 0 5 0 】

溶媒は、ハロゲン原子を有する炭酸エステルの誘導体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 種以上の溶媒と混合して用いることが好ましい。より高い特性を得ることができるからである。他の溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン、
- ブチロラクトン、
- バレロラクトン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキソラン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステルあるいはフルオロベンゼンが挙げられる。

30

【 0 0 5 1 】

ハロゲン原子を有する炭酸エステルの誘導体と他の溶媒とを混合して用いる場合には、ハロゲン原子を有する炭酸エステルの誘導体の溶媒における含有量を、0 . 1 体積 % 以上 6 5 体積 % 以下とすることが好ましく、0 . 2 体積 % 以上 6 0 体積 % 以下とすればより好ましい。この範囲内においてより高い特性を得ることができるからである。

40

【 0 0 5 2 】

なお、電解液に代えて、ゲル状の電解質を用いてもよい。ゲル状の電解質は、例えば、高分子化合物に電解液を保持させたものである。電解液 (すなわち、溶媒および電解質塩等) については、上述のとおりである。高分子化合物としては、例えば、電解液を吸収してゲル化するものであればよく、そのような高分子化合物としては、例えば、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

50

フッ素系高分子化合物、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、またはポリアクリロニトリルなどが挙げられる。特に、酸化還元安定性の点からは、フッ素系高分子化合物が望ましい。このゲル状の電解質における第1の電解質塩の濃度は、電解液と同様である。すなわち、第1の電解質塩の濃度はゲル電解質中の電解液において、 0.01 mol/dm^3 以上 0.5 mol/dm^3 未満であることが好ましく、 0.05 mol/dm^3 以上 0.45 mol/dm^3 以下であればより好ましい。

【0053】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極活物質層21Bからリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極活物質層22Bに吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極活物質層22Bからリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極活物質層21Bに吸蔵される。その際、負極22に第1の電解質塩に基づく安定な被膜が生成され、負極22と電解液との間に生じる不可逆反応が抑制されると共に、ハロゲン原子を有する炭酸エステルの誘導体に基づく電解液の酸化電位の上昇により、正極21で起こる電解液の酸化分解反応が抑制される。

10

【0054】

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。

【0055】

まず、例えば、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、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する。続いて、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極活物質層21Bを形成し、正極21を作製する。

20

【0056】

次いで、例えば、負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を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負極合剤スラリーとする。続いて、この負極合剤スラリーを負極集電体22Aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して負極活物質層22Bを形成し、負極22を作製する。

【0057】

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。そののち、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を一对の絶縁板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に示した二次電池が完成する。

30

【0058】

このように本実施の形態では、電解液が、 $[B(C_i H_{2(i-2)} O_4)(C_j H_{2(j-2)} O_4)]^-$ で表される第1のアニオンと、他の第2のアニオンと、ハロゲン原子を有する炭酸エステルの誘導体とを含むようにしたので、高いイオン伝導率を保持しつつ、負極22に安定な被膜を生成することができ、負極22と電解液との間に生じる不可逆反応を抑制することができると共に、電解液の酸化電位を向上させて、正極21で起こる電解液の酸化分解反応を抑制することができる。よって、サイクル特性および低温特性などの電池特性を向上させることができる。

40

【0059】

特に、溶媒におけるハロゲン原子を有する炭酸エステルの誘導体の含有量を、0.1体積%以上6.5体積%以下、更には0.2体積%以上6.0体積%以下とするようにすれば、

50

または、第1のアニオンの電解液における含有量を $0.01 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 以上 $0.5 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 未満、更には $0.05 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 以上 $0.45 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 以下とするようにすれば、より高い効果を得ることができる。

【実施例】

【0060】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0061】

(実施例 1 - 1 ~ 1 - 10)

図4に示したようなコイン型の二次電池を作製した。

【0062】

まず、正極活物質であるリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) 91質量部と、導電剤であるグラファイト(ロンザ製KS-6)6質量部と、結着剤である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のち、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを作製した。次いで、正極合剤スラリーを厚み $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔よりなる正極集電体31Aに塗布し乾燥させたのち圧縮成型して正極活物質層31Bを形成した。そののち、直径 15.2 mm のペレットに打ち抜き、正極31を作製した。

【0063】

一方、銅粉末10gとスズ粉末90gとを混合し、この混合物を石英ポートに入れ、アルゴンガス雰囲気中において1000に加熱し、室温まで放冷した。これにより得られた塊を、アルゴンガス雰囲気中でボールミルにて粉碎し、銅-スズ(Cu-Sn)合金粉末を得た。次いで、この銅-スズ合金粉末を負極活物質として用い、銅-スズ合金粉末80質量部と、導電剤および負極活物質であるグラファイト(ロンザ製KS-6)11質量部およびアセチレンブラック1質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン8質量部とを混合して負極合剤を調製したのち、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーを作製した。次いで、銅箔よりなる負極集電体32Aに塗布し乾燥させたのち圧縮成型して負極活物質層32Bを形成した。そののち、直径 15.5 mm のペレットに打ち抜き、負極32を作製した。

【0064】

更に、4-フルオロエチレンカーボネート(FEC)10体積%とエチレンカーボネート(EC)40体積%とジメチルカーボネート(DMC)50体積%との混合溶媒に、第1の電解質塩である $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ と、第2の電解質塩として LiPF_6 とを加えて電解液を調製した。その際、第1の電解質塩である $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ の含有量は実施例 1 - 1 ~ 1 - 10 で表1に示したように変化させ、第2の電解質塩である LiPF_6 の含有量はいずれも $1.0 \text{ mol} / \text{dm}^3$ とした。

【0065】

次いで、外装カップ33に負極32および厚み $30 \mu\text{m}$ の微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ34をこの順で積層し、この上から電解液を注入し、正極31を入れた外装缶35を被せたのち、外装カップ33および外装缶35の周縁部をガスケット36を介してかしめることにより、直径 20 mm 、高さ 2.5 mm のコイン型の二次電池を作製した。

【0066】

また、実施例 1 - 1 ~ 1 - 10 に対する比較例 1 - 1 ~ 1 - 6 として、電解液における溶媒、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ および LiPF_6 の濃度を表1に示したように変えたことを除き、他は実施例 1 - 1 ~ 1 - 10 と同様にして二次電池を作製した。

【0067】

作製した実施例 1 - 1 ~ 1 - 10 および比較例 1 - 1 ~ 1 - 6 の二次電池について、サイクル特性および低温特性を次のようにして評価した。その結果を表1に示す。

【0068】

サイクル特性

10

20

30

40

50

25 の環境中において、2 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、2 mA の定電流放電を終止電圧 2.5 V まで行い、同一の充放電条件で充放電を 100 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 100 サイクル目の容量維持率 (%) を求めた。

【0069】

低温特性

25 の環境中において、1 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、1 mA の定電流放電を終止電圧 2.5 V まで行い、次に、25 の環境中において、1 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、-20 の環境中において、1 mA の定電流放電を終止電圧 2.5 V まで行い、後述する算出方法により求まる相対的な容量維持率を低温特性として評価した。すなわち、低温特性は、-20 の環境中における 1 mA での放電容量 (mAh) \div 25 の環境中における 1 mA での放電容量 (mAh) \times 100 により求めた。なお、放電容量は、放電容量 (mAh) \div 1 mA \times 放電時間 (h) により求めた。

【0070】

【表 1】

	負極活物質	LiB(C ₂ O ₄) ₂ (mol/dm ³)	LiPF ₆ (mol/dm ³)	溶媒 (体積%)			サイクル特性 (容量維持率) (%)	低温特性 (容量維持率) (%)
				FEC	EC	DMC		
実施例 1-1	10Cu-90Sn	0.005	1	10	40	50	20	24
実施例 1-2	10Cu-90Sn	0.01	1	10	40	50	26	24
実施例 1-3	10Cu-90Sn	0.05	1	10	40	50	35	22
実施例 1-4	10Cu-90Sn	0.1	1	10	40	50	40	20
実施例 1-5	10Cu-90Sn	0.2	1	10	40	50	40	20
実施例 1-6	10Cu-90Sn	0.3	1	10	40	50	42	18
実施例 1-7	10Cu-90Sn	0.4	1	10	40	50	40	16
実施例 1-8	10Cu-90Sn	0.45	1	10	40	50	38	14
実施例 1-9	10Cu-90Sn	0.49	1	10	40	50	35	14
実施例 1-10	10Cu-90Sn	0.66	1	10	40	50	30	11
比較例 1-1	10Cu-90Sn	—	1	—	50	50	1	15
比較例 1-2	10Cu-90Sn	1	—	—	50	50	2	3
比較例 1-3	10Cu-90Sn	0.2	1	—	50	50	15	10
比較例 1-4	10Cu-90Sn	0.4	1	—	50	50	14	7
比較例 1-5	10Cu-90Sn	—	1	10	40	50	10	24
比較例 1-6	10Cu-90Sn	—	1	20	30	50	13	29

【0071】

表 1 から明らかなように、第 1 の電解質塩と、第 2 の電解質塩と、4 - フルオロエチレンカーボネートとを混合して用いた実施例 1 - 1 ~ 1 - 10 によれば、これらのいずれか 1 種または 2 種のみを用いた比較例 1 - 1 ~ 1 - 6 に比べて、サイクル特性を向上させることができた。この原因は明らかでないが、第 1 の電解質塩の添加により負極 32 の上に LiB(C₂O₄)₂ に由来する被膜が生成されたためと考えられる。また、実施例 1 - 1 ~ 1 - 10 から明らかなように、電解液における第 1 の電解質塩の濃度を増加させると、サイクル特性は向上し、極大値を示したのち低下する傾向が見られ、低温特性は低下する傾向が見られた。更に、実施例 1 - 5, 1 - 7 と比較例 1 - 3, 1 - 4 とを比較すれば明らかなように、4 - フルオロエチレンカーボネートを添加した方が低温特性が向上した。

【0072】

10

20

30

40

50

すなわち、電解液に $B(C_2O_4)_2^-$ で表される第1のアニオンと、他の第2のアニオンと、ハロゲン原子を有する炭酸エステルの誘導体とを含むようにすれば、サイクル特性および低温特性を向上させることができることが分かった。また、電解液における第1の電解質塩の含有量、または第1のアニオンの含有量は、 0.01 mol/dm^3 以上 0.5 mol/dm^3 未満とすることが好ましく、 0.05 mol/dm^3 以上 0.45 mol/dm^3 以下とすればより好ましいことが分かった。

【0073】

(実施例2-1)

第1の電解質塩として、 $LiB(C_2O_4)_2$ に代えて、 $LiB(C_2O_4)(C_4H_4O_4)$ を用いたことを除き、他は実施例1-5と同様にして二次電池を作製した。実施例2-1の二次電池についても、実施例1-5と同様にしてサイクル特性および低温特性を評価した。その結果を実施例1-5および比較例1-1, 1-5, 1-6の結果と共に表2に示す。

【0074】

【表2】

	負極 活物質	第1の電解質塩		$LiPF_6$ (mol/dm^3)	溶媒 (体積%)			サイクル 特性 (容量 維持率) (%)	低温特性 (容量 維持率) (%)
		種類	濃度 (mol/dm^3)		FEC	EC	DMC		
実施例 2-1	10Cu-90Sn	$LiB(C_2O_4)(C_4H_4O_4)$	0.2	1	10	40	50	38	18
実施例 1-5	10Cu-90Sn	$LiB(C_2O_4)_2$	0.2	1	10	40	50	40	20
比較例 1-1	10Cu-90Sn	—	—	1	—	50	50	1	15
比較例 1-5	10Cu-90Sn	—	—	1	10	40	50	10	24
比較例 1-6	10Cu-90Sn	—	—	1	20	30	50	13	29

【0075】

表2から明らかのように、実施例2-1によれば、実施例1-5と同様に、比較例1-1, 1-5, 1-6に比べて、サイクル特性を向上させることができた。なお、本実施例では、第1の電解質塩として $LiB(C_2O_4)_2$ および $LiB(C_2O_4)(C_4H_4O_4)$ を具体的に挙げて説明したが、 $[B(C_iH_{2(i-2)}O_4)(C_jH_{2(j-2)}O_4)]$ で表される構造を有する他の電解質塩を用いても同様の効果を得ることができる。すなわち、第1のアニオンとして、 $[B(C_iH_{2(i-2)}O_4)(C_jH_{2(j-2)}O_4)]^-$ 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。

【0076】

(実施例3-1~3-9)

第2の電解質塩の種類および含有量を表3に示したように変えたことを除き、他は実施例1-5, 1-7と同様にして二次電池を作製した。実施例3-1~3-9の二次電池についても、実施例1-5, 1-7と同様にしてサイクル特性および低温特性を評価した。その結果を実施例1-5, 1-7および比較例1-5の結果と共に表3に示す。

【0077】

【表3】

	負極 活物質	LiB(C ₂ O ₄) ₂ (mol/dm ³)	第2の電解質塩		溶媒 (体積%)			サイクル特性 (容量 維持率) (%)	低温特性 (容量 維持率) (%)
			種類	濃度 (mol/dm ³)	FEC	EC	DMC		
実施例 1-5	10Cu-90Sn	0.2	LiPF ₆	1	10	40	50	40	20
実施例 3-1	10Cu-90Sn	0.2	LiPF ₆	0.8	10	40	50	41	19
			LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0.2					
実施例 3-2	10Cu-90Sn	0.2	LiPF ₆	0.5	10	40	50	43	19
			LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	0.5					
実施例 3-3	10Cu-90Sn	0.2	LiPF ₆	0.5	10	40	50	37	17
			LiBF ₄	0.5					
実施例 1-7	10Cu-90Sn	0.4	LiPF ₆	1	10	40	50	40	16
実施例 3-4	10Cu-90Sn	0.4	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0.4	10	40	50	38	15
実施例 3-5	10Cu-90Sn	0.4	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	1	10	40	50	39	11
実施例 3-6	10Cu-90Sn	0.4	LiBF ₄	1	10	40	50	32	10
実施例 3-7	10Cu-90Sn	0.4	LiClO ₄	1	10	40	50	30	13
実施例 3-8	10Cu-90Sn	0.4	LiAsF ₆	1	10	40	50	26	10
実施例 3-9	10Cu-90Sn	0.4	LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	1	10	40	50	25	10
比較例 1-5	10Cu-90Sn	—	LiPF ₆	1	10	40	50	10	24

【0078】

表3から明らかなように、実施例3-1～3-9によれば、実施例1-5、1-7と同様に、比較例1-5に比べて、サイクル特性を向上させることができた。すなわち、第2のアニオンとして、PF₆⁻、BF₄⁻、N(CF₃SO₂)₂⁻、N(C₂F₅SO₂)₂⁻、ClO₄⁻、AsF₆⁻で表されるアニオンのうちの少なくとも1種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。

【0079】

(実施例4-1)

ハロゲン原子を有する炭酸エステルの誘導体として、4-フルオロエチレンカーボネートに代えて、化13に示した4-クロロエチレンカーボネートを用いたことを除き、他は実施例1-5と同様にして二次電池を作製した。実施例4-1の二次電池についても、実施例1-5と同様にしてサイクル特性および低温特性を評価した。その結果を実施例1-5および比較例1-3の結果と共に表4に示す。

【0080】

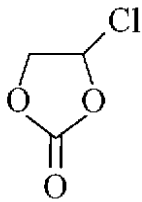
10

20

30

40

【化 1 3】



【 0 0 8 1 】

10

【表 4】

	負極 活物質	LiB(C ₂ O ₄) ₂ (mol/dm ³)	LiPF ₆ (mol/dm ³)	溶媒 (体積%)				サイクル特性 (容量維持率) (%)	低温特性 (容量維持率) (%)
				FEC	CIEC	EC	DMC		
実施例 4-1	10Cu-90Sn	0.2	1	0	10	40	50	35	19
実施例 1-5	10Cu-90Sn	0.2	1	10	0	40	50	40	20
比較例 1-3	10Cu-90Sn	0.2	1	0	0	50	50	15	10

20

【 0 0 8 2 】

表 4 から明らかなように、実施例 4 - 1 によれば、実施例 1 - 5 と同様に、比較例 1 - 3 に比べてサイクル特性を向上させることができた。すなわち、ハロゲン原子を有する炭酸エステルの誘導体として他のものを用いても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。

【 0 0 8 3 】

30

(実施例 5 - 1 ~ 5 - 10)

4 - フルオロエチレンカーボネートの含有量を表 5 に示したように変えたことを除き、他は実施例 1 - 5 と同様にして二次電池を作製した。実施例 5 - 1 ~ 5 - 10 の二次電池についても、実施例 1 - 5 と同様にしてサイクル特性および低温特性を評価した。その結果を実施例 1 - 5 および比較例 1 - 3 の結果と共に表 5 に示す。

【 0 0 8 4 】

【表 5】

	負極活物質	LiB(C ₂ O ₄) ₂ (mol/dm ³)	LiPF ₆ (mol/dm ³)	溶媒 (体積%)			サイクル特性 (容量維持率) (%)	低温特性 (容量維持率) (%)
				FEC	EC	DMC		
実施例 5-1	10Cu-90Sn	0.2	1	0.03	49.97	50	16	10
実施例 5-2	10Cu-90Sn	0.2	1	0.1	49.9	50	20	15
実施例 5-3	10Cu-90Sn	0.2	1	0.2	49.8	50	23	16
実施例 5-4	10Cu-90Sn	0.2	1	1	49	50	30	16
実施例 5-5	10Cu-90Sn	0.2	1	5	45	50	37	18
実施例 1-5	10Cu-90Sn	0.2	1	10	40	50	40	20
実施例 5-6	10Cu-90Sn	0.2	1	20	30	50	50	28
実施例 5-7	10Cu-90Sn	0.2	1	40	10	50	60	28
実施例 5-8	10Cu-90Sn	0.2	1	60	0	40	59	26
実施例 5-9	10Cu-90Sn	0.2	1	65	0	35	50	21
実施例 5-10	10Cu-90Sn	0.2	1	80	0	20	18	5
比較例 1-3	10Cu-90Sn	0.2	1	0	50	50	15	10

【0085】

表 5 から明らかなように、実施例 5 - 1 ~ 5 - 10 によれば、実施例 1 - 5 と同様に、比較例 1 - 3 に比べてサイクル特性を向上させることができた。また、実施例 5 - 1 ~ 5 - 10 から明らかなように、サイクル特性および低温特性は 4 - フルオロエチレンカーボネートの濃度が増加すると向上し、極大値を示したのち低下する傾向が見られた。すなわち、ハロゲン原子を有する炭酸エステルの誘導体の溶媒における濃度は 0.1 体積%以上 65 体積%以下とすることが好ましく、0.2 体積%以上 60 体積%以下とすればより好ましいことが分かった。

【0086】

(実施例 6 - 1)

負極活物質として、銅 - スズ合金粉末に代えて銅 - ケイ素 (Cu - Si) 合金粉末を用いたことを除き、他は実施例 1 - 5 と同様にして二次電池を作製した。なお、銅 - ケイ素合金粉末は、原料に銅粉末 20 g とケイ素粉末 80 g とを混合し、この混合物を石英ポートに入れ、アルゴンガス雰囲気中において 1000 に加熱し、室温まで放冷して得られた塊を、アルゴンガス雰囲気中でボールミルにて粉碎することにより作製した。また、実施例 6 - 1 に対する比較例 6 - 1 ~ 6 - 5 として、電解液における LiB(C₂O₄)₂ および溶媒の含有量を表 6 に示したように変えたことを除き、他は実施例 6 - 1 と同様にして二次電池を作製した。実施例 6 - 1 および比較例 6 - 1 ~ 6 - 5 の二次電池についても、実施例 1 - 5 と同様にしてサイクル特性および低温特性を評価した。その結果を表 6 に示す。

【0087】

【表 6】

	負極活物質	LiB(C ₂ O ₄) ₂ (mol/dm ³)	LiPF ₆ (mol/dm ³)	溶媒 (体積%)			サイクル特性 (容量維持率) (%)	低温特性 (容量維持率) (%)
				FEC	EC	DMC		
実施例 6-1	20Cu-80Si	0.2	1	10	40	50	40	21
比較例 6-1	20Cu-80Si	—	1	—	50	50	3	17
比較例 6-2	20Cu-80Si	0.2	1	—	50	50	16	15
比較例 6-3	20Cu-80Si	0.4	1	—	50	50	14	8
比較例 6-4	20Cu-80Si	—	1	10	40	50	11	7
比較例 6-5	20Cu-80Si	—	1	20	30	50	13	30

10

【0088】

表 6 から明らかなように、実施例 6 - 1 によれば、第 1 の電解質塩および 4 - フルオロエチレンカーボネートのいずれをも用いなかった比較例 6 - 1、ならびに第 1 の電解質塩および 4 - フルオロエチレンカーボネートのいずれか一方を用いた比較例 6 - 2 ~ 6 - 5 に比べてサイクル特性および低温特性の双方において良好な結果が得られた。すなわち、負極 2 2 がケイ素の合金を含む場合においても、電解液に第 1 のアニオンと、第 2 のアニオンと、ハロゲン原子を有する炭酸エステルの誘導体と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。

20

【0089】

(実施例 7 - 1)

実施例 1 - 1 ~ 1 - 10, 2 - 1, 3 - 1 ~ 3 - 9, 4 - 1, 5 - 1 ~ 5 - 10 で得られた結果を踏まえた上で、コイン型の二次電池よりも容量が大きい図 1 に示したような円筒型の二次電池について、サイクル特性および低温特性の評価を行った。なお、実施例 7 - 1 における二次電池の構成要素および製造方法の説明には、上記実施の形態において用いた符号および記号をそのまま対応させて用いる。

30

【0090】

まず、正極集電体 2 1 A として厚み 20 μm の帯状のアルミニウム箔を用い、実施例 1 - 5 で用いた正極合剤スラリーを正極集電体 2 1 A の両面に均一に塗布し、更に乾燥させた後、一定圧力で圧縮成型して、帯状の正極 2 1 を作製した。

【0091】

一方、負極集電体 2 2 A として厚み 10 μm の帯状の銅箔を用い、実施例 1 - 5 で用いた負極合剤スラリーをこの集電体の両面に塗布し、更に乾燥させた後、一定圧力で圧縮成型して、帯状の負極 2 2 を作製した。

40

【0092】

以上のように作製した正極 2 1 と極 2 2 とを、厚み 30 μm の微多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ 2 3 を介して、負極 2 2、セパレータ 2 3、正極 2 1 およびセパレータ 2 3 の順に積層してから多数回巻回し、外径 18 mm の巻回電極体 2 0 を作製した。また、巻回電極体 2 0 は図示しない粘着テープで固定した。

【0093】

この巻回電極体 2 0 を、ニッケルめっきを施した鉄製の電池缶 1 1 に収納した。そして、巻回電極体 2 0 の上下両面には絶縁板 1 2, 1 3 を配設し、アルミニウム製の正極リード 2 5 を正極集電体 2 1 A から導出して電池蓋 1 4 に、一方ニッケル製の負極リード 2 6

50

を負極集電体 2 2 A から導出して電池缶 1 1 にそれぞれ溶接した。

【 0 0 9 4 】

次に、実施例 1 - 5 と同一組成の電解液を電池缶 1 1 の中に注入した。そののち、アスファルトで表面を塗布したガスケット 1 7 を介して電池缶 1 1 をかしめることにより、電流遮断機構を有する安全弁機構 1 5、熱感抵抗素子 1 6 および電池蓋 1 4 を固定し、電池内の気密性を保持させ、直径 1 8 m m、高さ 6 5 m m の円筒型の二次電池を作製した。

【 0 0 9 5 】

また、実施例 7 - 1 に対する比較例 7 - 1、7 - 2 として、電解液における溶媒、LiB(C₂O₄)₂ および LiPF₆ の濃度を表 7 に示したように変えたことを除き、他は実施例 7 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

10

【 0 0 9 6 】

作製した実施例 7 - 1 および比較例 7 - 1、7 - 2 の二次電池について、充放電時の電流値を 1 0 0 0 m A としたことを除き、他は実施例 1 - 5 と同様にして充放電試験を行い、サイクル特性および低温特性を評価した。これらの結果を表 7 に示す。

【 0 0 9 7 】

【表 7】

	負極活物質	LiB(C ₂ O ₄) ₂ (mol/dm ³)	LiPF ₆ (mol/dm ³)	溶媒 (体積%)			サイクル特性 (容量維持率) (%)	低温特性 (容量維持率) (%)
				FEC	EC	DMC		
実施例 7-1	10Cu-90Sn	0.2	1	10	40	50	41	23
比較例 7-1	10Cu-90Sn	—	1	—	50	50	1	17
比較例 7-2	10Cu-90Sn	1	—	—	50	50	2	5

20

【 0 0 9 8 】

表 7 から明らかなように、第 1 の電解質塩と、第 2 の電解質塩と、ハロゲン原子を有する炭酸エステルの誘導体とを混合して用いた実施例 7 - 1 によれば、これらのいずれか 1 種のみを用いた比較例 7 - 1、7 - 2 に比べて、高い容量維持率が得られた。すなわち、円筒型の二次電池についても、コイン型と同様の結果が得られることが分かった。

30

【 0 0 9 9 】

また、第 1 の電解質塩およびハロゲン原子を有する炭酸エステルの誘導体の添加量は電池の形態にとらわれるものではなく、円筒型の二次電池においても、コイン型の二次電池と同様であり、電解液における第 1 の電解質塩の濃度は 0 . 0 1 m o l / d m³ 以上 0 . 5 m o l / d m³ 未満とすることが好ましく、0 . 0 5 m o l / d m³ 以上 0 . 4 5 m o l / d m³ 以下とすればより好ましく、また、全溶媒量に対するハロゲン原子を有する炭酸エステルの誘導体の濃度は、0 . 1 体積%以上 6 5 体積%以下とすることが好ましく、0 . 2 体積%以上 6 0 体積%以下とすればより好ましい。

40

【 0 1 0 0 】

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について説明し、更に上記実施の形態では、電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質を用いる場合についても説明したが、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の電解質とを混合したものが挙げられる。

50

【0101】

また、上記実施の形態および実施例では、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金属元素あるいは半金属元素の単体、合金および化合物を用いる場合について説明したが、これらに代えて、負極活物質として炭素材料、あるいはリチウム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。

【0102】

更に、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(Na)あるいはカリウム(K)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。その際、負極は、例えば上記実施の形態で説明したように、負極活物質としてその軽金属を吸蔵および放出することが可能な金属元素の単体、合金および化合物と、その軽金属を吸蔵および放出することが可能な半金属元素の単体、合金および化合物とからなる群のうち少なくとも1種を用い、負極の容量は負極活物質がその軽金属を吸蔵および放出することによる容量成分を含むように構成することができる。また、負極活物質として炭素材料、あるいはその軽金属を用いてもよい。

10

【0103】

加えて、上記実施の形態および実施例では、円筒型の二次電池を具体的に挙げて説明し、更に上記実施例では、コイン型の二次電池についても説明したが、本発明は、ボタン型、角型あるいはラミネートフィルムなどの外装部材を用いた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。また、本発明は、二次電池に限らず、一次電池などの他の電池についても同様に適用することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0104】

【図1】本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【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】電解液の組成による電流 - 電位曲線を表す特性図である。

【図4】本発明の実施例に係る二次電池の構成を表す断面図である。

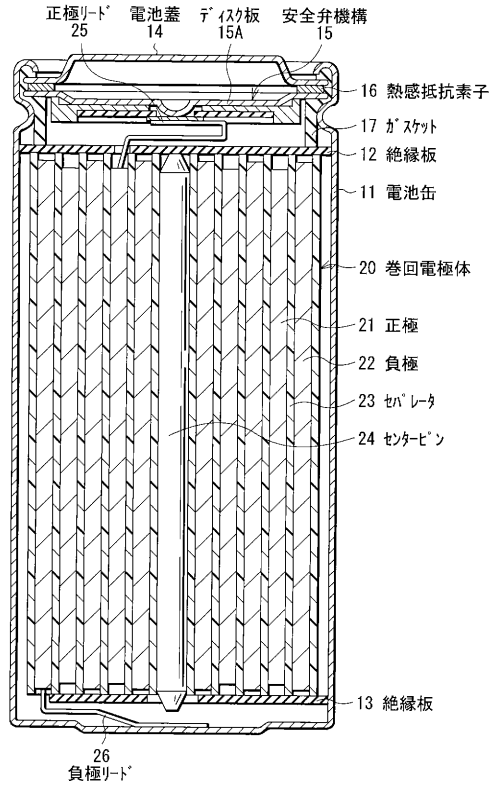
【符号の説明】

30

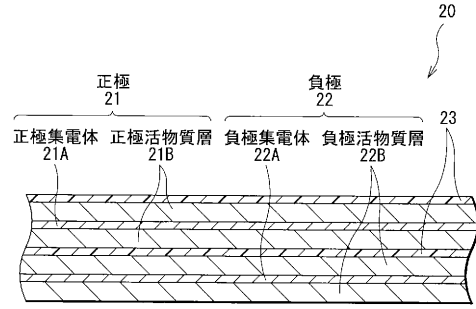
【0105】

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, 36...ガスケット、20...巻回電極体、21, 31...正極、21A, 31A...正極集電体、21B, 31B...正極活物質層、22, 32...負極、22A, 32A...負極集電体、22B, 32B...負極活物質層、23, 34...セパレータ、24...センターピン、25...正極リード、26...負極リード、33...外装カップ、35...外装缶。

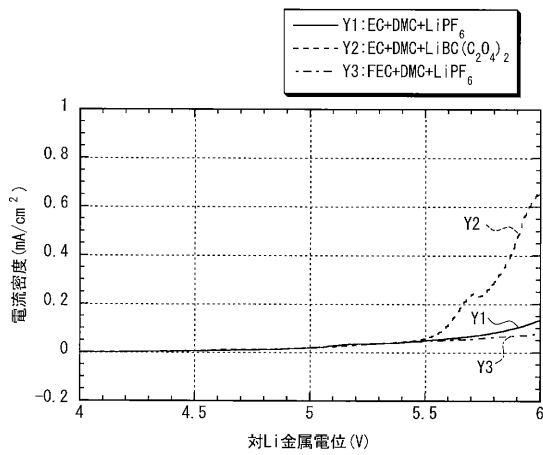
【 図 1 】



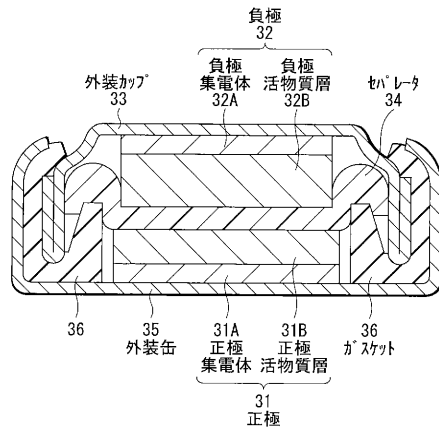
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 福嶋 弦

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 永峰 政幸

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニー福島株式会社内

審査官 新居田 知生

(56)参考文献 特開2004-152753(JP,A)

特開平10-177814(JP,A)

特開2003-051336(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/40

H01M 4/02