



(12) **Veröffentlichung**

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2021/166663**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2
IntPatÜbkG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2021 001 177.4**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2021/004135**
(86) PCT-Anmeldetag: **04.02.2021**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **26.08.2021**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **08.12.2022**

(51) Int Cl.: **H01M 10/052 (2010.01)**

H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)

(30) Unionspriorität:
2020-026926 20.02.2020 JP
2020-127791 28.07.2020 JP

(71) Anmelder:
KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI,
Kariya-shi, Aichi, JP

(74) Vertreter:
TBK, 80336 München, DE

(72) Erfinder:
Kawai, Tomoyuki, Kariya-shi, Aichi, JP;
Yotsumoto, Kensuke, Kariya-shi, Aichi, JP;
Ichikawa, Yuki, Kariya-shi, Aichi, JP; Yokochi,

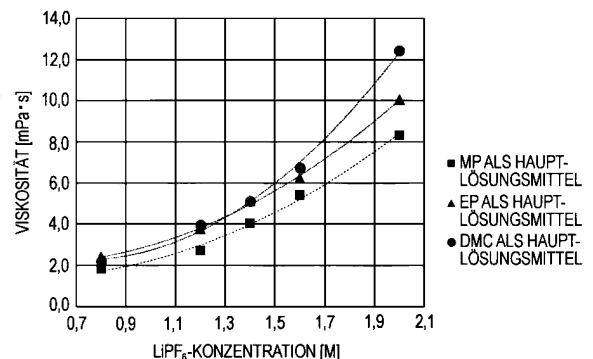
Satomi, Kariya-shi, Aichi, JP; Iwata, Hiroshi,
Kariya-shi, Aichi, JP; Sato, Yuya, Kariya-shi, Aichi,
JP; Mizutani, Eiji, Kariya-shi, Aichi, JP; Kondo,
Yushi, Kariya-shi, Aichi, JP; Maki, Takeshi, Kariya-
shi, Aichi, JP; Ogasawara, Yoshiyuki, Kariya-shi,
Aichi, JP; Kimijima, Takeshi, Kariya-shi, Aichi, JP;
Watanabe, Yusuke, Kariya-shi, Aichi, JP; Eguchi,
Tatsuya, Kariya-shi, Aichi, JP; Yamaoka, Shintaro,
Kariya-shi, Aichi, JP

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **LITHIUM-IONEN-SEKUNDÄRBATTERIE**

(57) Zusammenfassung: Bereitgestellt werden eine Elektrolytlösung, die für eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie geeignet ist, die eine positive Elektrode mit einem aktiven Material für die positive Elektrode mit einer Olivinstruktur und eine negative Elektrode mit Graphit als aktivem Material für die negative Elektrode enthält, und eine ausgezeichnete Lithium-Ionen-Sekundärbatterie mit der Elektrolytlösung. Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie umfasst: eine positive Elektrode, die ein aktives Material für die positive Elektrode mit einer Olivinstruktur enthält; eine negative Elektrode mit Graphit als aktivem Material für die negative Elektrode; und eine Elektrolytlösung. Die Elektrolytlösung enthält LiPF_6 , ein cyclisches Alkylencarbonat, ausgewählt aus Ethylencarbonat und Propylencarbonat, Methylpropionat, und ein Additiv, bei dem der reduktive Abbau bei einem Potential beginnt, das höher ist als das Potential, bei dem bei den oben erwähnten Komponenten der Elektrolytlösung der reduktive Abbau beginnt.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, die eine positive Elektrode, die ein aktives Material für die positive Elektrode mit einer Olivinstruktur aufweist, eine negative Elektrode, die Graphit als aktives Material für die negative Elektrode aufweist, und eine Elektrolytlösung beinhaltet.

Stand der Technik

[0002] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie mit einer hervorragenden Kapazität wurde als Stromversorgung für mobile Endgeräte, Personalcomputer, Elektrofahrzeuge und dergleichen verwendet. Um die Kapazität der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie weiter zu verbessern, müssen ein aktives Material für eine positive Elektrode mit hoher Kapazität und ein aktives Material für eine negative Elektrode mit hoher Kapazität verwendet werden.

[0003] Beispielsweise ist ein aktives Material für eine positive Elektrode, wie LiCoO_2 , LiNiO_2 und $\text{LiNi}_{1/3}\text{-Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, mit einer geschichteten Steinsalzstruktur als aktives Material für eine positive Elektrode mit hoher Kapazität bekannt. Ein Si-haltiges aktives Material für eine negative Elektrode hat eine hohe Lithiumeinlagerungsfähigkeit und wird daher als aktives Material für eine negative Elektrode mit hoher Kapazität bezeichnet.

[0004] Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, in der ein aktives Material für die positive Elektrode mit einer geschichteten Steinsalzstruktur verwendet wird, und die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, in der ein Si-haltiges aktives Material für die negative Elektrode verwendet wird, haben jedoch den Nachteil, dass eine große Menge an erzeugter Wärme entsteht, wenn eine Anomalie wie ein Kurzschluss auftritt.

[0005] Um einen derartigen Nachteil zu überwinden, ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein aktives Material für eine positive Elektrode mit Olivinstruktur, das eine ausgezeichnete thermische Stabilität aufweist, aber eine geringere Kapazität im Vergleich zu einem aktiven Material für eine positive Elektrode mit einer geschichteten Steinsalzstruktur hat, und Graphit, das eine ausgezeichnete thermische Stabilität aufweist, aber eine geringere Kapazität im Vergleich zu einem Si-haltigen aktiven Material für eine negative Elektrode hat, als ein aktives Material für eine negative Elektrode verwendet wird.

[0006] Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, die ein aktives Material für die positive Elektrode mit einer Olivinstruktur und Graphit als aktives Material für die negative Elektrode enthält, wird in Dokumenten beschrieben.

[0007] In der Patentliteratur 1 wird angegeben, dass eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, die ein aktives Material für die positive Elektrode mit einer Olivinstruktur enthält, eine ausgezeichnete Sicherheit bietet (siehe Absatz 0014), und insbesondere wird eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie beschrieben, die LiFePO_4 mit einer Olivinstruktur als ein aktives Material für die positive Elektrode und Graphit als ein aktives Material für die negative Elektrode enthält (siehe Versuchsbeispiele 1 bis 6).

[0008] Die in der Patentliteratur 1 verwendete Elektrolytlösung wird durch Auflösen von LiPF_6 in einem gemischten Lösungsmittel erhalten, in dem Ethylencarbonat und Ethylmethylcarbonat in einem Volumenverhältnis von 3:7 gemischt sind, so dass die LiPF_6 -Konzentration 1 mol/L beträgt.

[0009] In der Patentliteratur 2 wird angegeben, dass ein aktives Material für die positive Elektrode mit einer Olivinstruktur eine hohe thermische Stabilität aufweist (siehe Absatz 0011), und es wird insbesondere eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie beschrieben, die LiFePO_4 mit einer Olivinstruktur als ein aktives Material für die positive Elektrode und Graphit als ein aktives Material für die negative Elektrode enthält (siehe Beispiele 1 bis 3).

[0010] Die in der Patentliteratur 2 verwendete Elektrolytlösung wird durch Auflösen von LiPF_6 in einem gemischten Lösungsmittel erhalten, in dem Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat und Ethylmethylcarbonat in einem Volumenverhältnis von 3:2:5 gemischt werden, so dass die Konzentration von LiPF_6 1 mol/L beträgt.

[0011] Wie in Patentliteratur 1 und Patentliteratur 2 spezifisch beschrieben, wird eine nichtwässrige Elektrolytlösung, in der LiPF_6 in einem gemischten Lösungsmittel gelöst ist, in dem ein cyclisches Alkylencarbonat

wie Ethylencarbonat und ein lineares Carbonat wie Dimethylcarbonat und Ethylmethylcarbonat gemischt sind, so dass die LiPF_6 -Konzentration etwa 1 mol/L beträgt, im Allgemeinen als Elektrolytlösung der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie verwendet. Ein lineares Carbonat wird als ein Hauptlösungsmittel für die Elektrolytlösung verwendet.

Zitelliste

[Patentliteratur]

Patentliteratur 1: JP2010-123300(A)

Patentliteratur 2: JP2013-140734(A)

Zusammenfassung der Erfindung

Technisches Problem

[0012] Wie oben beschrieben, ist eine Elektrolytlösung, die in einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie verwendet wird, die ein aktives Material für die positive Elektrode mit einer Olivinstruktur und Graphit als ein aktives Material für die negative Elektrode enthält, eine nichtwässrige Elektrolytlösung, in der LiPF_6 in einem gemischten Lösungsmittel gelöst ist, das ein lineares Carbonat als Hauptlösungsmittel und ein cyclisches Alkylencarbonat als Unter- bzw. Nebenlösungsmittel enthält, so dass die LiPF_6 -Konzentration etwa 1 mol/L beträgt. Eine solche Elektrolytlösung wird normalerweise für die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie verwendet.

[0013] Industriell wird jedoch eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie mit weiter verbesserter Leistung benötigt.

[0014] Die vorliegende Erfindung wurde im Hinblick auf solche Umstände gemacht, und ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine Elektrolytlösung bereitzustellen, die für eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie geeignet ist, die ein aktives Material für die positive Elektrode mit einer Olivinstruktur und Graphit als aktives Material für die negative Elektrode enthält, und eine überlegene Lithium-Ionen-Sekundärbatterie bereitzustellen, die die Elektrolytlösung enthält.

Lösung des Problems

[0015] Der Erfinder der vorliegenden Erfindung hat als Ergebnis verschiedener Experimente, einschließlich grundlegender Untersuchungen, herausgefunden, dass Methylpropionat als ein Hauptlösungsmittel der Elektrolytlösung bevorzugt ist, und dass eine Elektrolytlösung, die ein spezifisches Additiv enthält, für eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie geeignet ist, die ein aktives Material der positiven Elektrode mit einer Olivinstruktur und Graphit als aktives Material der negativen Elektrode enthält. Der Erfinder der vorliegenden Erfindung hat die vorliegende Erfindung auf der Grundlage dieser Erkenntnisse abgeschlossen.

[0016] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung beinhaltet: eine positive Elektrode, die ein aktives Material der positiven Elektrode mit einer Olivinstruktur beinhaltet; eine negative Elektrode mit Graphit als ein aktives Material der negativen Elektrode; und eine Elektrolytlösung. Die Elektrolytlösung enthält LiPF_6 , ein cyclisches Alkylencarbonat, ausgewählt aus Ethylencarbonat und Propylencarbonat, Methylpropionat und ein Additiv, bei dem der reduktive Abbau bei einem Potential beginnt, das höher ist als das Potential, bei dem bei den oben erwähnten Komponenten der Elektrolytlösung der reduktive Abbau beginnt.

Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

[0017] Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung weist hervorragende Batterieeigenschaften und eine ausgezeichnete thermische Stabilität auf. Darüber hinaus wird als Reaktion auf eine Anforderung aus der Industrie zur Verbesserung der Kapazität der Batterie, auch in einem Fall, in dem die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung eine Batterie mit hoher Kapazität ist, die Verringerung der Lade-/Entladerateneigenschaften gehemmt.

Figurenliste

Fig. 1 zeigt ein Diagramm, das die Beziehung zwischen den LiPF_6 -Konzentrationen und den Viskositäten in den einzelnen Elektrolytlösungen in der Grunduntersuchung 1 darstellt;

Fig. 2 zeigt ein Diagramm, das die Beziehung zwischen den LiPF₆-Konzentrationen und den Viskositäten in den einzelnen Elektrolytlösungen der Grunduntersuchung 2 darstellt;

Fig. 3 zeigt ein Diagramm, das die Beziehung zwischen den LiPF₆-Konzentrationen und den Ionenleitfähigkeiten in jeder der Elektrolytlösungen in der Grunduntersuchung 2 darstellt;

Fig. 4 zeigt ein Diagramm für eine negative Elektrodenhalbzelle in jedem des Beispiels 1, Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 1 in Bewertungsbeispiel 2;

Fig. 5 zeigt ein Diagramm für eine negative Elektrodenhalbzelle in jedem von Vergleichsbeispiel 1 bis Vergleichsbeispiel 3 in Bewertungsbeispiel 2;

Fig. 6 zeigt C1s-Spektren, die durch XPS-Analyse einer negativen Elektrode in jedem des Beispiels 22 und Beispiel 23 in Bewertungsbeispiel 11 erhalten wurden;

Fig. 7 zeigt F1s-Spektren, die durch XPS-Analyse der negativen Elektrode in jedem des Beispiels 22 und Beispiel 23 in Bewertungsbeispiel 11 erhalten wurden;

Fig. 8 zeigt ein Diagramm, das ein Ergebnis eines Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklustests in Bewertungsbeispiel 15 darstellt; und

Fig. 9 zeigt ein Diagramm, das ein Ergebnis eines Speichertests in Bewertungsbeispiel 16 darstellt.

Beschreibung der Ausführungsformen

[0018] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird im Folgenden beschrieben. Sofern nicht anders angegeben, umfasst ein hierin beschriebener numerischer Wertebereich „x bis y“ in seinem Bereich eine untere Grenze x und eine obere Grenze y. Ein neuer numerischer Wertebereich kann durch optionale Kombination der oberen Grenzwerte und der unteren Grenzwerte sowie der in den Beispielen beschriebenen numerischen Werte gebildet werden. Als oberer und unterer Grenzwert in einem neuen Zahlenwertbereich können Zahlenwerte verwendet werden, die optional aus einem der Zahlenwertbereiche ausgewählt werden.

[0019] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung beinhaltet: eine positive Elektrode, die ein aktives Material der positiven Elektrode mit einer Olivinstruktur beinhaltet; eine negative Elektrode mit Graphit als ein aktives Material der negativen Elektrode; und eine Elektrolytlösung (im Folgenden auch als Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung bezeichnet).

[0020] Die Elektrolytlösung enthält LiPF₆, ein cyclisches Alkylencarbonat, das aus Ethylencarbonat und Propylencarbonat ausgewählt ist, Methylpropionat und ein Additiv (das im Folgenden auch als Additiv der vorliegenden Erfindung bezeichnet wird), bei dem der reduktive Abbau bei einem Potential beginnt, das höher ist als das Potential, bei dem bei den oben erwähnten Komponenten der Elektrolytlösung der reduktive Abbau beginnt.

[0021] In der vorliegenden Beschreibung steht das Potenzial für das Potenzial (vsLi/Li⁺) auf der Grundlage von Lithium als eine Referenz.

[0022] Als erstes wird die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung beschrieben.

[0023] In der erfindungsgemäßen Elektrolytlösung liegt die Lithium-Ionenkonzentration bevorzugt in einem Bereich von 0,8 bis 1,8 mol/L, noch bevorzugter in einem Bereich von 0,9 bis 1,5 mol/L, noch bevorzugter in einem Bereich von 1,0 bis 1,4 mol/L und besonders bevorzugt in einem Bereich von 1,1 bis 1,3 mol/L, bezogen auf die Ionenleitfähigkeit.

[0024] Die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung enthält LiPF₆ als ein Lithiumsalz. Ein anderes Lithiumsalz als LiPF₆ kann enthalten sein. Beispiele für ein anderes Lithiumsalz als LiPF₆ beinhalten LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, FSO₃Li, CF₃SO₃Li, C₂F₅SO₃Li, C₃F₇SO₃Li, C₄F₉SO₃Li, C₅F₁₁SO₃Li, C₆F₁₃SO₃Li, CH₃SO₃Li, C₂H₅SO₃Li, C₃H₇SO₃Li, CF₃CH₂SO₃Li, CF₃C₂H₄SO₃Li, (FSO₂)₂NLi, (CF₃SO₂)₂NLi, (C₂F₅SO₂)₂NLi, FSO₂(CF₃SO₂)NLi, FSO₂(C₂F₅SO₂)NLi, (SO₂CF₂CF₂SO₂)NLi, (SO₂CF₂CF₂CF₂SO₂)NLi, FSO₂(CH₃SO₂)NLi, FSO₂(C₂H₅SO₂)NLi, LiPO₂F₂, LiBF₂(C₂O₄), und LiB(C₂O₄)₂.

[0025] Der Anteil an LiPF₆ im Lithiumsalz, das in der Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung enthalten ist, liegt bevorzugt in einem Bereich von 60 bis 100 Mol-%, noch bevorzugter in einem Bereich von 70 bis 100 Mol-% und noch bevorzugter in einem Bereich von 80 bis 99,5 Mol-%. Andere bevorzugte Beispiele für

den Anteil von LiPF_6 umfassen einen Bereich von 90 bis 99 Mol%, einen Bereich von 95 bis 98,5 Mol-% und einen Bereich von 97 bis 98 Mol-%.

[0026] Das cyclische Alkylencarbonat, ausgewählt aus Ethylencarbonat und Propylencarbonat, ist ein nicht-wässriges Lösungsmittel mit einer hohen Permittivität und trägt zur ionischen Dissoziation und Auflösung des Lithiumsalzes bei.

[0027] Im Allgemeinen ist bekannt, dass sich auf der Oberfläche einer negativen Elektrode durch reduktiven Abbau eines cyclischen Alkylencarbonats während des Ladens einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie eine SEI-Beschichtung (Solid Electrolyte Interphase) bildet. Es wird davon ausgegangen, dass das Vorhandensein einer solchen SEI-Beschichtung es ermöglicht, Lithium-Ionen reversibel in die negative Elektrode, die Graphit enthält, einzubringen und aus ihr herauszuziehen.

[0028] Das cyclische Alkylencarbonat ist vorteilhaft als nichtwässriges Lösungsmittel einer Elektrolytlösung, hat aber eine hohe Viskosität. Daher beeinträchtigt ein zu hoher Anteil des cyclischen Alkylencarbonats in einigen Fällen die Ionenleitfähigkeit in der Elektrolytlösung und die Diffusion von Lithium-Ionen in der Elektrolytlösung. Der Schmelzpunkt des cyclischen Alkylencarbonats ist relativ hoch, so dass ein zu hoher Anteil des cyclischen Alkylencarbonats die Elektrolytlösung bei niedrigen Temperaturbedingungen verfestigen kann.

[0029] Methylpropionat ist ein nichtwässriges Lösungsmittel mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante, einer niedrigen Viskosität und einem niedrigen Schmelzpunkt.

[0030] In der Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung koexistieren das cyclische Alkylencarbonat und Methylpropionat, wobei das Methylpropionat den Nachteil des cyclischen Alkylencarbonats ausgleicht. Das heißt, Methylpropionat trägt zur Verringerung der Viskosität der Elektrolytlösung, zu einer angemessenen Ionenleitfähigkeit, zu einem angemessenen Diffusionskoeffizienten von Lithium-Ionen und zur Verhinderung der Verfestigung bei niedrigen Temperaturbedingungen bei.

[0031] Die Viskosität der Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung bei 25°C ist bevorzugt nicht größer als 7 mPa·s. Bevorzugte Beispiele für den Viskositätsbereich beinhalten einen Bereich von 0,8 bis 6 mPa·s, einen Bereich von 1,0 bis 4,5 mPa·s, einen Bereich von 1,1 bis 4,0 mPa·s, einen Bereich von 1,2 bis 3,0 mPa·s und einen Bereich von 1,3 bis 2,5 mPa·s. 1 mPa·s = 1 cP ist erfüllt.

[0032] Die Ionenleitfähigkeit der Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung bei 25°C beträgt bevorzugt nicht weniger als 5 mS/cm. Bevorzugte Beispiele für einen Bereich der Ionenleitfähigkeit umfassen einen Bereich von 6 bis 30 mS/cm, einen Bereich von 7 bis 25 mS/cm, einen Bereich von 10 bis 25 mS/cm, einen Bereich von 12 bis 25 mS/cm und einen Bereich von 13 bis 20 mS/cm.

[0033] Der Diffusionskoeffizient von Lithium-Ionen in der Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung bei 30°C ist bevorzugt nicht kleiner als 1×10^{-10} m²/s. Bevorzugte Beispiele für einen Bereich des Diffusionskoeffizienten von Lithium-Ionen umfassen einen Bereich von $1,5 \times 10^{-10}$ bis 10×10^{-10} m²/s, einen Bereich von $2,0 \times 10^{-10}$ bis $8,0 \times 10^{-10}$ m²/s, einen Bereich von $2,5 \times 10^{-10}$ bis $7,0 \times 10^{-10}$ m²/s, und einen Bereich von $3,0 \times 10^{-10}$ bis $6,0 \times 10^{-10}$ m²/s.

[0034] In der Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung liegt der Anteil des cyclischen Alkylencarbonats an der Summe der Volumina des cyclischen Alkylencarbonats und des Methylpropionats bevorzugt in einem Bereich von 5 bis 50 Volumen-%, bevorzugter in einem Bereich von 10 bis 40 Volumen-%, noch bevorzugter in einem Bereich von 12 bis 30 Volumen-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 14 bis 20 Volumen-% und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 15 bis 17 Volumen-%.

[0035] In ähnlicher Weise liegt in der Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung der Anteil des Methylpropionats an der Summe der Volumina des cyclischen Alkylencarbonats und des Methylpropionats bevorzugt in einem Bereich von 50 bis 95 Volumen-%, bevorzugter in einem Bereich von 60 bis 90 Volumen-%, noch bevorzugter in einem Bereich von 70 bis 88 Volumen-%, insbesondere bevorzugt in einem Bereich von 75 bis 86 Volumen-%, und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 80 bis 85 Volumen-%.

[0036] Der Anteil des cyclischen Alkylencarbonats am gesamten nichtwässrigen Lösungsmittel in der Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung liegt bevorzugt in einem Bereich von 5 bis 40 Volumen-%, bevorzugter in einem Bereich von 10 bis 35 Volumen-%, noch bevorzugter in einem Bereich von 12 bis 30 Volumen-%.

%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 14 bis 20 Volumen-%, und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 15 bis 17 Volumen-%.

[0037] Als das cyclische Alkylencarbonat wird nur Ethylencarbonat, nur Propylencarbonat oder sowohl Ethylencarbonat als auch Propylencarbonat ausgewählt.

[0038] Propylencarbonat, das in einem typischen nichtwässrigen Lösungsmittel enthalten ist, verhindert, dass Lithium-Ionen in einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, in der Graphit als negative Elektrode verwendet wird, in den Graphit eingebracht und aus ihm herausgelöst werden. Man geht davon aus, dass dies durch die gemeinsame Einlagerung von Propylencarbonat, das mit Lithium-Ionen koordiniert ist, in die Zwischenschichten des Graphits verursacht wird.

[0039] Wenn Lithium-Ionen daran gehindert werden, in den Graphit einzudringen und aus ihm herausgelöst zu werden, ist die Kapazität der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie nicht ausreichend gewährleistet, und die Batterieeigenschaften der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie verschlechtern sich wahrscheinlich. Daher wird eine Elektrolytlösung, die Propylencarbonat in einem nichtwässrigen Lösungsmittel enthält, nicht als geeignete Elektrolytlösung für die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie mit Graphit als aktivem Material für die negative Elektrode angesehen.

[0040] Wie jedoch in den unten beschriebenen Beispielen angegeben, wird auch in einem Fall, in dem die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung Propylencarbonat in dem nichtwässrigen Lösungsmittel enthält, keine Verringerung der Kapazität der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung festgestellt. Vielmehr wird der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung eine ausgezeichnete Haltbarkeit verliehen, die als von dem Propylencarbonat stammend angesehen wird. Daher enthält die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung bevorzugt Propylencarbonat als das cyclische Alkylencarbonat.

[0041] Die Haltbarkeit der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie wird insbesondere dann erheblich verbessert, wenn sowohl Ethylencarbonat als auch Propylencarbonat als cyclisches Alkylencarbonat in einem bestimmten Verhältnis in Kombination verwendet werden. Als das spezifische Verhältnis liegt das Volumenverhältnis zwischen dem Ethylencarbonat und dem Propylencarbonat beispielsweise im Bereich von 20:80 bis 80:20, im Bereich von 30:70 bis 70:30, im Bereich von 25:75 bis 50:50 oder im Bereich von 40:60 bis 60:40. In der Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt sowohl Ethylencarbonat als auch Propylencarbonat in Kombination als cyclisches Alkylencarbonat verwendet, und das Volumenverhältnis zwischen dem Ethylencarbonat und dem Propylencarbonat wird in einem der oben beschriebenen Bereiche als besonders bevorzugt angesehen.

[0042] Der Grund, warum eine Kapazitätsverringerung nicht gefunden wird, obwohl die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung Propylencarbonat in dem nichtwässrigen Lösungsmittel enthält, ist unklar. Es wird jedoch angenommen, dass die Zusammensetzung der Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung mit dem Grund verbunden ist. Insbesondere wird angenommen, dass der oben beschriebene Effekt auftritt, da die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung ein fluorhaltiges cyclisches Carbonat und/oder ein ungesättigtes cyclisches Carbonat zusätzlich zu Oxalatborat als Additiv enthält. Daher enthält in einem Fall, in dem die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung Graphit in der negativen Elektrode enthält, die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung bevorzugt Propylencarbonat in dem nicht-wässrigen Lösungsmittel, und enthält darüber hinaus bevorzugt ein fluorhaltiges cyclisches Carbonat und/oder ein ungesättigtes cyclisches Carbonat.

[0043] Der Anteil von Methylpropionat an dem gesamten nichtwässrigen Lösungsmittel in der Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung liegt bevorzugt im Bereich von 30 bis 95 Volumen-%, bevorzugter in einem Bereich von 40 bis 90 Volumen-%, noch bevorzugter in einem Bereich von 50 bis 89 Volumen-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 60 bis 88 Volumen-%, und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 70 bis 87 Volumen-%.

[0044] Als Ester mit einer chemischen Struktur, die der von Methylpropionat ähnelt, sind Methylacetat, Ethylacetat, Ethylpropionat, Methylbutyrat und Ethylbutyrat vorhanden. Ein spezifisches, weiter unten beschriebenes Versuchsergebnis zeigt, dass die physikalischen Eigenschaften der Elektrolytlösung und die Batterieeigenschaften bei Methylester besser sind als bei Ethylester. Daher wird Ethylester nicht als bevorzugt angesehen.

[0045] Als nächstes werden Methylpropionat, Methylacetat und Methylbutyrat als Methylester beschrieben. Die Schmelzpunkte und die Siedepunkte sind wie folgt.

[0046] Für Methylpropionat liegt der Schmelzpunkt bei -88°C und der Siedepunkt bei 80°C .

[0047] Für Methylacetat liegt der Schmelzpunkt bei -98°C und der Siedepunkt bei 57°C .

[0048] Für Methylbutyrat liegt der Schmelzpunkt bei -95°C und der Siedepunkt bei 102°C .

[0049] Es wird angenommen, dass die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie in einer Umgebung von etwa 60°C arbeitet. Daher hat das in der Elektrolytlösung enthaltene nichtwässrige Lösungsmittel bevorzugt einen Siedepunkt von nicht weniger als 60°C . Auch unter dem Gesichtspunkt der Produktionsumgebung ist der Siedepunkt des zu verwendenden nichtwässrigen Lösungsmittels bevorzugt hoch. Je größer die Anzahl der Kohlenstoffatome im Ester ist, desto höher ist die Lipophilie des Esters, was sich nachteilig auf die Dissoziation oder Auflösung des Lithiumsalzes auswirkt. Daher ist die Anzahl der Kohlenstoffatome im Ester bevorzugt gering.

[0050] Bei umfassender Betrachtung der oben beschriebenen Sachverhalte wird Methylpropionat als Ester als optimal angesehen.

[0051] Bei dem Additiv der vorliegenden Erfindung beginnt der reduktive Abbau bei einem Potential, das höher ist als das Potential, bei dem bei anderen Komponenten der Elektrolytlösung, insbesondere LiPF_6 , das cyclische Alkylencarbonat und Methylpropionat, der reduktive Abbau beginnt.

[0052] Wenn die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung geladen wird, wird daher davon ausgegangen, dass die SEI-Beschichtung, die aus dem reduktiven Abbau des Additivs der vorliegenden Erfindung stammt, bevorzugt auf einer Oberfläche der negativen Elektrode gebildet wird. Es wird davon ausgegangen, dass das Vorhandensein des erfindungsgemäßen Additivs verhindert, dass eine andere Komponente der Elektrolytlösung als das erfindungsgemäße Additiv übermäßig reduziert und abgebaut wird.

[0053] In Anbetracht des bevorzugten Betriebs der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung wird davon ausgegangen, dass Lithium-Ionen die SEI-Beschichtung, die aus dem reduktiven Abbau des Additivs der vorliegenden Erfindung stammt, unter Lade- und Entladebedingungen der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, die das aktive Material der positiven Elektrode mit einer Olivinstruktur und Graphit als aktives Material der negativen Elektrode beinhaltet, problemlos passieren.

[0054] Beispiele für das Additiv der vorliegenden Erfindung sind cyclischer Sulfatester, Oxalatborat und dihalogeniertes Phosphat. Als das Additiv der vorliegenden Erfindung wird eine Art der Additive verwendet oder eine Vielzahl von Arten der Additive werden in Kombination verwendet.

[0055] Der cyclische Sulfatester ist eine Verbindung, die durch die folgende chemische Formel dargestellt wird.

[0056] $\text{R-O-SO}_2\text{-O-R}$ (zwei Rs stellen jeweils eine Alkylgruppe dar und binden aneinander um zusammen mit $-\text{O-S-O}-$ einen Ring zu bilden).

[0057] Beispiele für den cyclischen Sulfatester sind 5- bis 8-gliedrige, 5- bis 7-gliedrige und 5- bis 6-gliedrige Sulfatester. Die Anzahl der Kohlenstoffatome im cyclischen Sulfatester beträgt, z.B., 2 bis 6, 2 bis 5 und 2 bis 4.

[0058] Als das Oxalatborat wird bevorzugt ein Lithiumsalz verwendet. Spezifische Beispiele für das Oxalatborat sind $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ und $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{X}_2$ (X stellt ein Halogen ausgewählt aus F, Cl, Br und I dar).

[0059] Das Oxalatborat ist bevorzugt $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, d.h. Lithiumbis(oxalato)borat, und/oder $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2$, d.h. Lithiumdifluor(oxalato)borat.

[0060] Als das dihalogenierte Phosphat ist ein Lithiumsalz bevorzugt. Spezifische Beispiele für das dihalogenierte Phosphat sind LiPO_2X_2 (X steht für ein Halogen, ausgewählt aus F, Cl, Br und I).

[0061] In der Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung liegt die zuzugebende Menge des Additivs der vorliegenden Erfindung beispielsweise in einem Bereich von 0,1 bis 5 Masse-%, einem Bereich von 0,3 bis 4 Masse-%, einem Bereich von 0,5 bis 3 Masse-%, einem Bereich von 1 bis 2 Masse-%, einem Bereich von 0,6 bis 2 Masse-%, einem Bereich von 0,6 bis 1,5 Masse-% oder einem Bereich von 0,6 bis 1,4 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse ausgenommen die Masse des erfindungsgemäßen Additivs.

[0062] Die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung kann ein anderes nichtwässriges Lösungsmittel als das cyclische Alkylencarbonat und Methylpropionat und ein anderes Additiv als das Additiv der vorliegenden Erfindung enthalten.

[0063] Insbesondere enthält die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung bevorzugt ein fluorhaltiges cyclisches Carbonat und/oder ein ungesättigtes cyclisches Carbonat. In einem Fall, in dem das Additiv der vorliegenden Erfindung und das fluorhaltige cyclische Carbonat und/oder das ungesättigte cyclische Carbonat nebeneinander vorhanden sind, wird die Leistung der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung verbessert.

[0064] Beispiele für das fluorhaltige cyclische Carbonat beinhalten Fluorethylencarbonat, 4-(Trifluormethyl)-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Difluor-1,3-dioxolan-2-on, 4-Fluor-4-methyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-(Fluormethyl)-1,3-dioxolan-2-on, 4,5-Difluor-1,3-dioxolan-2-on, 4-Fluor-5-methyl-1,3-dioxolan-2-on und 4,5-Difluor-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-on.

[0065] Beispiele für das ungesättigte cyclische Carbonat beinhalten Vinylencarbonat, Fluorvinylencarbonat, Methylvinylencarbonat, Fluormethylvinylencarbonat, Ethylvinylencarbonat, Propylvinylencarbonat, Butylvinylencarbonat, Dimethylvinylencarbonat, Diethylvinylencarbonat, Dipropylvinylencarbonat, Trifluormethylvinylencarbonat und Vinylethylencarbonat.

[0066] Die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung enthält besonders bevorzugt Fluorethylencarbonat und/oder Vinylencarbonat.

[0067] In der Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung liegt die zuzugebende Menge des fluorhaltigen cyclischen Carbonats und/oder des ungesättigten cyclischen Carbonats beispielsweise in einem Bereich von 0,1 bis 5 Masse-%, einem Bereich von 0,3 bis 4 Masse-%, einem Bereich von 0,5 bis 3 Masse-% und einem Bereich von 1 bis 2 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse ausgenommen die Massen des fluorhaltigen cyclischen Carbonats und des ungesättigten cyclischen Carbonats.

[0068] Der Erfinder der vorliegenden Erfindung hat durch gründliche Untersuchung herausgefunden, dass in einem Fall, in dem die positive Elektrode der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ enthält, das unten als aktives Material der positiven Elektrode mit einer Olivinstruktur beschrieben wird, die Haltbarkeit der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie im Vergleich zu einem Fall, in dem $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ nicht enthalten ist, reduziert ist. Es wird angenommen, dass dies darauf zurückzuführen ist, dass ein Übergangsmetall aus der positiven Elektrode je nach Ladungs-/Entladungsvorgang eluiert wird, was zu einer Verschlechterung der positiven Elektrode führt. Es wird angenommen, dass eine der Ursachen ein Additiv ist, das in der Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung enthalten ist, nämlich Lithiumdifluor(oxalato)borat als eine Form des Oxalatborats.

[0069] Der Erfinder der vorliegenden Erfindung hat versucht, die Verschlechterung der positiven Elektrode auf der Grundlage dieser Erkenntnis zu verhindern. Der Erfinder hat herausgefunden, dass in einem Fall, in dem die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung ein Nitril als zweites Additiv zusätzlich zu dem oben beschriebenen Additiv enthält, die oben beschriebene Verschlechterung der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie verhindert wird. Obwohl der Grund dafür unklar ist, wird der folgende Grund vermutet.

[0070] Eine Beschichtung bildet sich auch auf der Oberfläche der positiven Elektrode gemäß dem Laden-/Entladen der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie aufgrund der Oxidation der Elektrolytlösung. Es wird erwartet, dass die oben beschriebene Verschlechterung der positiven Elektrode durch die Trennung der positiven Elektrode und der Elektrolytlösung durch die Beschichtung gehemmt wird.

[0071] Es wird davon ausgegangen, dass die Beschichtung Stickstoff enthält. Daher wirkt in einem Fall, wo die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung ein Nitril enthält, das Nitril als ein Material der Beschichtung. Das heißt, in einem Fall, in dem die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung ein Nitril enthält, wird ange-

nommen, dass eine ausreichende Menge an Stickstoff auf die Oberfläche der positiven Elektrode zugeführt wird, um die Bildung der Beschichtung auf der Oberfläche der positiven Elektrode zu fördern.

[0072] Die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung, die ein Nitril als zweites Additiv enthält, ist auch für die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung verwendbar, die eine positive Elektrode hat, die kein $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ enthält. Auch in diesem Fall wird eine Verschlechterung der positiven Elektrode verhindert.

[0073] Das in der Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung enthaltene Nitril kann ein Nitril mit einer Cyano-Gruppe sein. Spezifische Beispiele für das Nitril umfassen Succinonitril, Adiponitril, 2-Ethylsuccinonitril, Acetonitril, Methylacetonitril, (Dimethylamino)acetonitril, Trimethylacetonitril, Phenylacetonitril, Dichloracetonitril, Propionnitril, Butyronitril, Isobutyronitril, Pentannitril, Hexandinitril, Oxalonitril, Glutaronitril, Acrylnitril, Cyclopropancarbonitril, Cyclopentancarbonitril, Cyclohexancarbonitril, Ethentetracarbonitril und 1,2,3-Propantricarbonitril.

[0074] Bevorzugte Beispiele für einen Bereich einer Menge des Nitrils in der Elektrolytlösung umfassen einen Bereich von 0,05 bis 10 Masse-%, einen Bereich von 0,08 bis 5 Masse-%, einen Bereich von 0,1 bis 2,0 Masse-% und einen Bereich von 0,25 bis 1,0 Masse-%, wenn die Gesamtmasse der Elektrolytlösung ausgenommen die oben beschriebenen Additive und das zweite Additiv (Nitril) 100 Masse-% beträgt.

[0075] Insbesondere beinhaltet die positive Elektrode, die das aktive Material der positiven Elektrode mit einer Olivinstruktur aufweist, einen Stromabnehmer und eine Schicht aus aktivem Material der positiven Elektrode, die auf der Oberfläche des Stromabnehmers ausgebildet ist und das aktive Material der positiven Elektrode enthält.

[0076] Der Stromabnehmer ist ein chemisch inerte Elektronenleiter, der während des Entladens oder Ladens der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie kontinuierlich einen Stromfluss an die Elektrode leitet. Beispiele für den Stromabnehmer sind mindestens eines der folgenden Materialien: Silber, Kupfer, Gold, Aluminium, Magnesium, Wolfram, Kobalt, Zink, Nickel, Eisen, Platin, Zinn, Indium, Titan, Ruthenium, Tantal, Chrom und Molybdän sowie metallische Werkstoffe wie rostfreier Stahl.

[0077] Der Stromabnehmer kann mit einer bekannten Schutzschicht überzogen sein. Als Stromabnehmer kann ein Stromabnehmer mit einer nach einem bekannten Verfahren behandelten Oberfläche verwendet werden.

[0078] Der Stromabnehmer hat z.B. die Form einer Folie, eines Blechs, eines Überzugs, einer Leitung, eines Stabs oder eines Netzes. Daher wird als Stromabnehmer bevorzugt eine Metallfolie, wie z.B. Kupferfolie, Nickelfolie, Aluminiumfolie oder Edelstahlfolie verwendet. Wenn der Stromabnehmer in Form einer Folie vorliegt (im Folgenden als Stromabnehmerfolie bezeichnet), liegt die Dicke der Stromabnehmerfolie bevorzugt in einem Bereich von 1 μm bis 100 μm .

[0079] Das aktive Material der positiven Elektrode mit einer Olivinstruktur hat eine geringere Elektronenleitfähigkeit im Vergleich zu einem aktiven Material der positiven Elektrode, wie LiCoO_2 , LiNiO_2 und $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, mit einer geschichteten Steinsalzstruktur. Daher wird der Widerstand zwischen der Stromabnehmerfolie und der Schicht aus dem aktiven Material der positiven Elektrode bevorzugt durch die Verwendung einer Stromabnehmerfolie mit einer rauen Oberfläche verringert, insbesondere einer Stromabnehmerfolie, bei der die arithmetische durchschnittliche Höhe S_a der Oberflächenrauheit $0,1 \mu\text{m} \leq S_a$ beträgt.

[0080] Die arithmetische Durchschnittshöhe S_a in der Oberflächenrauheit bezieht sich auf eine arithmetische Durchschnittshöhe in der Oberflächenrauheit, die in ISO 25178 definiert ist, und bezieht sich auf einen Durchschnittswert der absoluten Werte der Höhendifferenzen an den jeweiligen Punkten in Bezug auf die durchschnittliche Oberfläche in der Oberfläche der Stromabnehmerfolie.

[0081] Um eine Stromabnehmerfolie mit einer rauen Oberfläche herzustellen, kann die Stromabnehmerfolie in einem Verfahren hergestellt werden, bei dem die Metallstromabnehmerfolie mit Kohlenstoff beschichtet wird, oder in einem Verfahren, bei dem die Metallstromabnehmerfolie mit Säure oder Lauge behandelt wird, oder es kann eine handelsübliche Stromabnehmerfolie mit einer rauen Oberfläche erlangt werden.

[0082] Um das aktive Material für die positive Elektrode mit Olivinstruktur herzustellen, kann ein handelsübliches aktives Material für die positive Elektrode mit Olivinstruktur erhalten werden, oder das aktive Material für

die positive Elektrode mit Olivinstruktur kann unter Bezugnahme auf die in den folgenden Dokumenten beschriebene Methode oder ähnliches hergestellt werden. Als aktives Material der positiven Elektrode mit Olivinstruktur ist ein aktives Material der positiven Elektrode mit Olivinstruktur, das mit Kohlenstoff beschichtet ist, vorzuziehen.

[0083] JPH11-25983 (A)
JP2002-198050 (A)
JP2005-522009 (A)
JP2012-79554 (A)

[0084] Das aktive Material der positiven Elektrode mit einer Olivinstruktur ist beispielsweise $\text{Li}_a\text{M}_b\text{PO}_4$ (M steht für mindestens ein Element, das aus Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B, Te und Mo ausgewählt ist. a erfüllt $0,9 \leq a \leq 1,2$ und b erfüllt $0,6 \leq b \leq 1,1$), wenn es durch eine chemische Formel dargestellt wird.

[0085] Der Bereich von a ist z.B. $0,95 \leq a \leq 1,1$ oder $0,97 \leq a \leq 1,05$.

[0086] M in $\text{Li}_a\text{M}_b\text{PO}_4$ ist bevorzugt mindestens ein Element, das aus Mn, Fe, Co, Ni, Mg, V und Te ausgewählt ist, und M ist bevorzugter aus zwei oder mehr Elementen gebildet. M ist bevorzugter aus Mn, Fe und V ausgewählt. b erfüllt bevorzugt $0,95 \leq b \leq 1,05$.

[0087] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{PO}_4$ wird bevorzugt durch $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ dargestellt (x und y erfüllen $x+y=1$, $0 < x < 1$, und $0 < y < 1$) mit Mn und Fe als wesentliche Elemente. Die Bereiche von x und y sind z.B. $0,5 \leq x \leq 0,9$ und $0,1 \leq y \leq 0,5$ und $0,6 \leq x \leq 0,8$ und $0,2 \leq y \leq 0,4$, und sind außerdem $0,7 \leq x \leq 0,8$ und $0,2 \leq y \leq 0,3$.

[0088] Als aktives Material für die positive Elektrode, das eine Olivinstruktur aufweist, wird im Allgemeinen LiFePO_4 verwendet. Es ist jedoch bekannt, dass $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$, in dem Mn und Fe nebeneinander vorkommen, ein höheres Reaktionspotenzial als LiFePO_4 hat.

[0089] Die Schicht aus aktivem Material für die positive Elektrode kann neben dem aktiven Material für die positive Elektrode auch Zusätze wie ein leitfähiges Additiv, ein Bindemittel und ein Dispersionsmittel enthalten. Die Schicht des aktiven Materials für die positive Elektrode kann ein anderes bekanntes aktives Material der positiven Elektrode als das aktive Material der positiven Elektrode mit einer Olivinstruktur enthalten, ohne dass dies vom Kern der vorliegenden Erfindung abweicht.

[0090] Beispiele für einen Anteil des aktiven Materials der positiven Elektrode mit einer Olivinstruktur in der Schicht des aktiven Materials für die positive Elektrode umfassen einen Bereich von 70 bis 99 Masse-%, einen Bereich von 80 bis 98 Masse-% und einen Bereich von 90 bis 97 Masse-%.

[0091] Das leitfähige Additiv wird zur Verbesserung der Leitfähigkeit der Elektrode hinzugefügt. Daher wird das leitfähige Additiv optional hinzugefügt, wenn die Leitfähigkeit der Elektrode unzureichend ist, und muss nicht hinzugefügt werden, wenn die Leitfähigkeit der Elektrode ausreichend gut ist.

[0092] Das leitfähige Additiv kann ein chemisch inerte Elektronenleiter sein, und Beispiele für das leitfähige Additiv umfassen Ruß als kohlenstoffhaltige feine Teilchen, Graphit, aufgedampfte Kohlenstofffasern und Kohlenstoffnanoröhren sowie verschiedene Metallteilchen. Beispiele für Ruß sind Acetylschwarz, KET-JENBLACK (eingetragene Marke), Ofenruß und Kanalruß. Eine Art der leitfähigen Zusätze kann allein, oder zwei oder mehr Arten der leitfähigen Zusätze können in Kombination zu der aktiven Materialschicht der positiven Elektrode hinzugefügt werden.

[0093] Die Mischungsmenge des leitfähigen Additivs ist nicht besonders begrenzt. Der Anteil des leitfähigen Additivs in der aktiven Materialschicht der positiven Elektrode liegt bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 7 Masse-%, bevorzugter in einem Bereich von 2 bis 6 Masse-% und noch bevorzugter in einem Bereich von 3 bis 5 Masse-%.

[0094] Das Bindemittel wirkt so, dass das aktive Material der positiven Elektrode und das leitende Additiv an der Oberfläche des Stromabnehmers haften. Beispiele für das Bindemittel sind fluorhaltige Harze wie Polyvinylidenfluorid, Polytetrafluorethylen und Fluorkautschuk, thermoplastische Harze wie Polypropylen und Polyethylen, Harze auf Imidbasis wie Polyimid und Polyamidimid, Alkoxysilylgruppen enthaltende Harze, Harze

auf Poly(meth)acrylatbasis, Polyacrylsäure, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk.

[0095] Die Mischungsmenge des Bindemittels ist nicht besonders begrenzt. Der Anteil des Bindemittels in der aktiven Materialschicht der positiven Elektrode liegt bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 7 Masse-%, bevorzugter in einem Bereich von 1 bis 5 Masse-% und noch bevorzugter in einem Bereich von 2 bis 4 Masse-%.

[0096] Als das Additiv, wie z.B. ein Dispergiermittel, das nicht das leitfähige Additiv und das Bindemittel ist, wird ein bekanntes Additiv verwendet.

[0097] Die negative Elektrode, die Graphit als aktives Material für die negative Elektrode aufweist, beinhaltet insbesondere einen Stromabnehmer und eine Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode, die auf der Oberfläche des Stromabnehmers ausgebildet ist und das aktive Material für die negative Elektrode enthält. Als Stromabnehmer wird der für die positive Elektrode beschriebene Stromabnehmer in geeigneter Weise übernommen. Die Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode kann ein bekanntes aktives Material für die negative Elektrode enthalten, das kein Graphit ist, ohne dass dies vom Kern der vorliegenden Erfindung abweicht.

[0098] Der Graphit ist nicht begrenzt, solange der Graphit als aktives Material der negativen Elektrode der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie fungiert und beispielsweise natürlicher Graphit oder künstlicher Graphit ist.

[0099] Der Anteil des Graphits in der aktiven Materialschicht der negativen Elektrode liegt, zum Beispiel, im Bereich von 70 bis 99 Masse-%, im Bereich von 80 bis 98,5 Masse-%, im Bereich von 90 bis 98 Masse-% und im Bereich von 95 bis 97,5 Masse-%.

[0100] Die Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode kann neben dem aktiven Material für die negative Elektrode ein Additiv wie ein Bindemittel und ein Dispersionsmittel enthalten. Als Bindemittel wird das für die positive Elektrode beschriebene Bindemittel entsprechend verwendet. Als Additiv, wie etwa ein Dispergiermittel, wird ein bekanntes Additiv verwendet.

[0101] Die Mischungsmenge des Bindemittels ist nicht besonders begrenzt. Der Anteil des Bindemittels in der Schicht des aktiven Materials der negativen Elektrode liegt bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 7 Masse-%, bevorzugter in einem Bereich von 1 bis 5 Masse-% und noch bevorzugter in einem Bereich von 2 bis 4 Masse-%.

[0102] Um die Schicht aus aktivem Material auf der Oberfläche des Stromabnehmers zu bilden, wird das aktive Material auf die Oberfläche des Stromabnehmers aufgetragen, indem ein herkömmlich bekanntes Verfahren wie ein Walzenbeschichtungsverfahren, ein Düsenbeschichtungsverfahren, ein Tauchbeschichtungsverfahren, ein Rakelverfahren, ein Sprühbeschichtungsverfahren und ein Vorhangbeschichtungsverfahren verwendet wird. Insbesondere werden das aktive Material, ein Lösungsmittel und, falls erforderlich, das Bindemittel und das leitfähige Additiv gemischt, um eine schichtbildende Zusammensetzung aus aktivem Material in Form einer Aufschlämmung herzustellen, und die schichtbildende Zusammensetzung aus aktivem Material wird auf die Oberfläche des Stromabnehmers aufgetragen und anschließend getrocknet. Beispiele für das Lösungsmittel sind N-Methyl-2-pyrrolidon, Methanol, Methylisobutylketon und Wasser. Um die Elektrodendichte zu erhöhen, kann das getrocknete Produkt komprimiert werden.

[0103] Die Schicht aus aktivem Material kann mit Hilfe des in JP2015-201318(A) beschriebenen Herstellungsverfahrens oder ähnlichem hergestellt werden.

[0104] Insbesondere wird bei dem Verfahren ein Gemisch, das das aktive Material, das Bindemittel und das Lösungsmittel enthält, granuliert, um granuliert Produkte in einem nassen Zustand zu erhalten, das Aggregat der granulierten Produkte wird in eine vorbestimmte Form gegeben, um ein flaches, plattenförmiges geformtes Produkt zu erhalten, und das flache, plattenförmige geformte Produkt wird danach auf die Oberfläche des Stromabnehmers unter Verwendung einer Übertragungswalze angehaftet, um die aktive Materialschicht zu bilden.

[0105] Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, die die positive Elektrode mit dem aktiven Material der positiven Elektrode, das eine Olivinstruktur aufweist, und die negative Elektrode mit Graphit als aktivem Material der

negativen Elektrode enthält, hat eine ausgezeichnete thermische Stabilität, aber eine geringe Kapazität pro Volumeneinheit der Elektrode.

[0106] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie mit hoher Kapazität ist industriell erforderlich. Als ein Verfahren zur Erfüllung der Anforderung wird ein Verfahren in Betracht gezogen, bei dem die Mengen des aktiven Materials der positiven Elektrode und des aktiven Materials der negativen Elektrode pro Elektrode erhöht werden, insbesondere ein Verfahren, bei dem die Mengen der aktiven Materialschicht der positiven Elektrode und der aktiven Materialschicht der negativen Elektrode, die auf die Stromabnehmerfolie aufgebracht werden, erhöht werden. Durch das Verfahren, bei dem die Mengen der Schicht aus aktivem Material der positiven Elektrode und der Schicht aus aktivem Material der negativen Elektrode, die auf die Stromabnehmerfolie aufzubringen sind, erhöht werden, wird eine Masse (im Folgenden als „Gewicht pro Fläche der positiven Elektrode“ bezeichnet) der Schicht aus aktivem Material der positiven Elektrode auf einem Quadratzentimeter Fläche einer Oberfläche der Stromabnehmerfolie der positiven Elektrode und eine Masse (im Folgenden als „Gewicht pro Fläche der negativen Elektrode“ bezeichnet) der Schicht aus aktivem Material der negativen Elektrode auf einem Quadratzentimeter Fläche einer Oberfläche der Stromabnehmerfolie der negativen Elektrode erhöht.

[0107] Das Gewicht pro Fläche der positiven Elektrode beträgt bevorzugt nicht weniger als 20 mg/cm². Bevorzugte Beispiele für das Gewicht pro Fläche der positiven Elektrode umfassen einen Bereich von 30 bis 200 mg/cm², einen Bereich von 35 bis 150 mg/cm², einen Bereich von 40 bis 120 mg/cm² und einen Bereich von 50 bis 1000 mg/cm².

[0108] Das Gewicht pro Fläche der negativen Elektrode beträgt bevorzugt nicht weniger als 10 mg/cm². Bevorzugte Beispiele für das Gewicht pro Fläche der negativen Elektrode umfassen einen Bereich von 15 bis 100 mg/cm², einen Bereich von 17 bis 75 mg/cm², einen Bereich von 20 bis 60 mg/cm² und einen Bereich von 25 bis 50 mg/cm².

[0109] Im Allgemeinen tritt in einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie mit einer dick beschichteten Elektrode, bei der das Gewicht pro Fläche groß ist und die Schicht aus aktivem Material eine große Dicke aufweist, ein Phänomen der Verschlechterung der Ratencharakteristik auf, bei dem die Lade-/Entladungskapazität bei einer hohen Rate im Vergleich zur Lade-/Entladungskapazität bei einer niedrigen Rate unzureichend wird. Es wird davon ausgegangen, dass das Phänomen der Verschlechterung der Rateneigenschaften mit dem Diffusionswiderstand von Lithium-Ionen in der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie zusammenhängt, und es wird davon ausgegangen, dass der Diffusionswiderstand von Lithium-Ionen mit der Viskosität einer Elektrolytlösung und dem Diffusionskoeffizienten von Lithium-Ionen in der Elektrolytlösung zusammenhängt.

[0110] Die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung hat eine niedrige Viskosität aufgrund des Vorhandenseins von Methylpropionat und wurde unter Berücksichtigung des Diffusionskoeffizienten von Lithium-Ionen entwickelt. Daher wird in der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung das Phänomen der Verschlechterung der Rateneigenschaften bis zu einem gewissen Grad gehemmt.

[0111] Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung kann eine bipolare Elektrode enthalten, bei der die aktive Materialschicht der positiven Elektrode auf einer Oberfläche der Stromabnehmerfolie und die aktive Materialschicht der negativen Elektrode auf der anderen Oberfläche ausgebildet ist.

[0112] Bei der bipolaren Elektrode kann für die Stromabnehmerfolie eine mehrschichtige Struktur aus einer Vielzahl verschiedener Metalle verwendet werden.

[0113] Beispiele für eine Mehrschichtstruktur sind eine Struktur, bei der ein Basismetall mit einer anderen Art von Metall beschichtet wird, eine Struktur, bei der eine andere Art von Metall gewalzt und mit einem Basismetall verbunden wird, und eine Struktur, bei der verschiedene Arten von Metallen durch einen leitfähigen Klebstoff miteinander verbunden werden. Spezifisch handelt es sich bei der Mehrschichtstruktur zum Beispiel um eine Metallfolie, bei der Aluminiumfolie mit Nickel beschichtet ist.

[0114] Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung enthält einen Separator, um die positive Elektrode und die negative Elektrode voneinander zu isolieren und den Durchgang von Lithium-Ionen zu ermöglichen, während ein Kurzschluss, der durch den Kontakt zwischen den beiden Elektroden verursacht wird, verhindert wird.

[0115] Als Separator wird ein bekannter Separator verwendet. Beispiele für den Separator sind poröse Materialien, Vliesstoffe und Gewebe, die eine oder mehrere Arten von Materialien mit elektrischen Isolationseigenschaften verwenden, wie: synthetische Harze wie Polytetrafluorethylen, Polypropylen, Polyethylen, Polyimid, Polyamid, Polyaramid (aromatisches Polyamid), Polyester und Polyacrylnitril; Polysaccharide wie Cellulose und Amylose; natürliche Polymere wie Fibroin, Keratin, Lignin und Suberin; und Keramiken. Es wird auch ein Separator mit einer mehrschichtigen Struktur verwendet. Um eine hohe Adhäsion zwischen der Elektrode und dem Separator zu erreichen, werden beispielsweise ein adhäsiver Separator, bei dem eine adhäsive Schicht auf einem Separator gebildet wird, und ein anwendungsspezifischer Separator, bei dem die Hitzebeständigkeit bei hohen Temperaturen durch die Bildung eines Beschichtungsüberzugs, der einen anorganischen Füllstoff oder ähnliches enthält, auf einem Separator verbessert wird, spezifisch verwendet.

[0116] Es wird ein spezielles Verfahren zur Herstellung der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie beschrieben. Zum Beispiel wird der Separator zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode gehalten, um eine Elektrodenanordnung herzustellen. Die Elektrodenanordnung kann entweder laminiert sein, indem die positive Elektrode, der Separator und die negative Elektrode gestapelt werden, oder gewickelt, indem ein laminiertes Körper aus der positiven Elektrode, dem Separator und der negativen Elektrode gewickelt wird. Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie wird bevorzugt dadurch gebildet, dass der Stromabnehmer der positiven Elektrode unter Verwendung von Stromabnahmekabeln oder ähnlichem mit einer externen Anschlussklemme der positiven Elektrode und der Stromabnehmer der negativen Elektrode mit einer externen Anschlussklemme der negativen Elektrode verbunden wird und dann die Elektrolytlösung zur Elektrodenanordnung hinzugefügt wird.

[0117] Ein spezielles Herstellungsverfahren für den Fall, dass eine bipolare Elektrode als Elektrode der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie verwendet wird, wird beschrieben. Zum Beispiel werden die aktive Materialschicht der positiven Elektrode einer bipolaren Elektrode und die aktive Materialschicht der negativen Elektrode einer bipolaren Elektrode, die an die eine bipolare Elektrode angrenzt, so gestapelt, dass sie einander über dem Separator gegenüberliegen, um eine Elektrodenanordnung zu erzeugen. Der Umfangsrand der Elektrodenanordnung ist mit Harz oder ähnlichem beschichtet, wodurch ein Zwischenraum zwischen der einen bipolaren Elektrode und der an die eine bipolare Elektrode angrenzenden bipolaren Elektrode gebildet wird, und die Elektrolytlösung wird in den Zwischenraum gegeben, um die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie herzustellen.

[0118] Die Form der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung ist nicht besonders begrenzt, und verschiedene Formen wie eine zylindrische Form, eine quadratische Form, eine münzartige Form und eine laminierte Form werden eingesetzt.

[0119] Im Allgemeinen umfasst ein Zustand der positiven Elektrode, des Separators und der negativen Elektrode in der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie einen laminierten Zustand, in dem eine flache plattenartige positive Elektrode, ein flacher plattenartiger Separator und eine flache plattenartige negative Elektrode gestapelt sind, und einen gewickelten Zustand, in dem die positive Elektrode, der Separator und die negative Elektrode gewickelt sind. In der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie im gewickelten Zustand wird eine Biegekräft auf eine aktive Materialschicht der Elektrode ausgeübt und in der aktiven Materialschicht wird eine Biegespannung erzeugt.

[0120] Eine aktive Materialschicht einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, die eine dick beschichtete Elektrode mit einem hohen Gewicht pro Fläche enthält, wird nicht als so flexibel angesehen, dass sie der im gewickelten Zustand erzeugten Biegekräft folgen kann.

[0121] Daher ist unter den Lithium-Ionen-Sekundärbatterien der vorliegenden Erfindung eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie mit einer dick beschichteten Elektrode bevorzugt von einem laminierten Typ, bei dem die flache, plattenförmige positive Elektrode, der flache, plattenförmige Separator und die flache, plattenförmige negative Elektrode gestapelt sind. Darüber hinaus werden in der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung bevorzugt mehrere Schichten gestapelt, indem die positive Elektrode mit der aktiven Materialschicht der positiven Elektrode, die auf beiden Oberflächen der Stromabnehmerfolie ausgebildet ist, der Separator und die negative Elektrode mit der aktiven Materialschicht der negativen Elektrode, die auf beiden Oberflächen der Stromabnehmerfolie ausgebildet ist, in der Reihenfolge positive Elektrode, Separator, negative Elektrode, Separator, positive Elektrode, Separator und negative Elektrode wiederholt gestapelt werden. Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung weist bevorzugt mehrere Schichten auf, die durch Stapeln eines Separators und einer bipolaren Elektrode gebildet werden, wobei die aktive Material-

schicht der positiven Elektrode auf einer Oberfläche der Stromabnehmerfolie und die aktive Materialschicht der negativen Elektrode auf der anderen Oberfläche gebildet wird.

[0122] Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung kann in ein Fahrzeug eingebaut werden. Das Fahrzeug kann ein Fahrzeug sein, das als gesamte oder einen Teil der Energiequelle elektrische Energie verwendet, die aus der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie gewonnen wird, und Beispiele dafür sind Elektrofahrzeuge und Hybridfahrzeuge. Wenn die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie in das Fahrzeug eingebaut werden soll, kann eine Vielzahl von Lithium-Ionen-Sekundärbatterien in Reihe geschaltet werden, um eine zusammengesetzte Batterie zu bilden. Außer in Fahrzeugen kann die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie auch in verschiedenen Haushaltsgeräten, Bürogeräten und batteriebetriebenen Industriegeräten, wie Personalcomputern und tragbaren Kommunikationsgeräten, eingesetzt werden. Darüber hinaus kann die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung als Stromspeicher und Stromglättungsvorrichtung für die Stromerzeugung aus Windkraft, Fotovoltaik, Wasserkraft und anderen Stromsystemen, als Stromversorgungsquelle für Hilfsmaschinen und/oder Strom für Schiffe usw., als Stromversorgungsquelle für Hilfsmaschinen und/oder Strom für Luft- und Raumfahrzeuge usw. verwendet werden, Hilfsstromversorgung für Fahrzeuge, die keine Elektrizität als Stromquelle nutzen, Stromversorgung für bewegliche Haushaltsroboter, Stromversorgung für System-Backup, Stromversorgung für unterbrechungsfreie Stromversorgungseinrichtungen und Stromspeichereinrichtungen für die Zwischenspeicherung von Strom, der zum Aufladen an Lade-Stationen für Elektrofahrzeuge benötigt wird.

[0123] Obwohl die vorliegende Erfindung oben beschrieben wurde, ist die vorliegende Erfindung nicht auf diese Ausführungsformen beschränkt. Ohne vom Kern der vorliegenden Erfindung abzuweichen, kann die vorliegende Erfindung auf verschiedene Weise mit Modifikationen und Verbesserungen usw. umgesetzt werden, die von einer Person, die auf dem Technikgebiet erfahren ist, vorgenommen werden können.

Beispiele

[0124] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden anhand des Beispiels, Vergleichsbeispielen und dergleichen näher beschrieben. Die vorliegende Erfindung ist nicht auf diese Beispiele beschränkt.

<Grundlegende Untersuchung 1: Vergleich der Viskosität zwischen Esterlösungsmittel und linearem Carbonatlösungsmittel>

[0125] LiPF_6 wurde in einem Lösungsmittel gelöst, das durch Mischen in einem in Tabelle 1 angegebenen Volumenverhältnis erhalten wurde, um Elektrolytlösungen Nr. 1 bis Nr. 15 herzustellen. Die Viskosität jeder Elektrolytlösung wurde bei 25°C mit einem Viskosimeter Typ B (Brookfield, DV2T) unter Verwendung einer Kegelspindel gemessen. Die Drehgeschwindigkeit der Kegelspindel war wie in Tabelle 1 angegeben.

[0126] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und **Fig. 1** dargestellt.

[0127] EC ist eine Abkürzung für Ethylencarbonat. MP ist eine Abkürzung für Methylpropionat. EP ist eine Abkürzung für Ethylpropionat. DMC ist eine Abkürzung für Dimethylcarbonat.

[Tabelle 1]

	LiPF_6 Konzentration (mol/L)	EC	MP	EP	DMC	Viskosität (mPa · s)	Rotationsgeschwindigkeit (U/min)
Nr. 1	0,8	30	70	0	0	1,8	60
Nr. 2	1,2	30	70	0	0	2,7	60
Nr. 3	1,4	30	70	0	0	4,0	50
Nr. 4	1,6	30	70	0	0	5,4	30
Nr. 5	2,0	30	70	0	0	8,3	20
Nr. 6	0,8	30	0	70	0	2,4	60
Nr. 7	1,2	30	0	70	0	3,8	50
Nr. 8	1,4	30	0	70	0	5,1	30
Nr. 9	1,6	30	0	70	0	6,2	20

	LiPF ₆ Konzentration (mol/L)	EC	MP	EP	DMC	Viskosität (mPa · s)	Rotationsgeschwindigkeit (U/min)
Nr. 10	2,0	30	0	70	0	10,1	20
Nr. 11	0,8	30	0	0	70	2,2	60
Nr. 12	1,2	30	0	0	70	3,9	50
Nr. 13	1,4	30	0	0	70	5,1	30
Nr. 14	1,6	30	0	0	70	6,7	20
Nr. 15	2,0	30	0	0	70	12,4	12

[0128] Die Ergebnisse in Tabelle 1 und **Fig. 1** zeigen, dass die Elektrolytlösung, die Ester als Hauptlösungsmittel enthält, tendenziell eine niedrigere Viskosität aufweist als die Elektrolytlösung, in der Dimethylcarbonat als lineares Carbonat als Hauptlösungsmittel enthalten war. Die Ergebnisse von Nr. 1 bis Nr. 10 zeigen, dass die Elektrolytlösung, die Methylpropionat als Hauptlösungsmittel enthält, eine niedrigere Viskosität aufweist als die Elektrolytlösung, die Ethylpropionat als Hauptlösungsmittel enthält.

[0129] Unter dem Gesichtspunkt der Viskosität wird Methylpropionat als Hauptlösungsmittel der Elektrolytlösung bevorzugt.

[0130] LiPF₆ wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem Lösungsmittel gelöst, das durch Mischen in einem Volumenverhältnis, wie unten in Tabelle 2 angegeben, erhalten wurde, um Elektrolytlösungen Nr. 16 bis Nr. 23 herzustellen. Die Viskosität jeder Elektrolytlösung bei 25°C wurde auf die gleiche Weise wie bei der oben beschriebenen Viskositätsmessung gemessen. Die Rotationsgeschwindigkeit der Kegelspindel war wie in Tabelle 2 angegeben. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 angegeben.

[Tabelle 2]

	EC	MP	EP	DMC	Viskosität (mPa · s)	Rotationsgeschwindigkeit (U/min)
Nr. 16	30	0	0	70	3,9	50
Nr. 17	30	15	0	55	3,9	50
Nr. 18	30	30	0	40	3,8	50
Nr. 19	30	50	0	20	3,5	50
Nr. 20	30	70	0	0	2,7	60
Nr. 21	30 \	0	15	55	4,0	50
Nr. 22	30	0	50	20	4,0	50
Nr. 23	30	0	70	0	3,8	50

[0131] Das Ergebnis in Tabelle 2 zeigt, dass die Viskosität der Elektrolytlösung durch den Ersatz von Dimethylcarbonat durch Methylpropionat als lineares Carbonat verringert wurde. Auch wenn Dimethylcarbonat durch Ethylpropionat als lineares Carbonat ersetzt wurde, wurde die Viskosität der Elektrolytlösung kaum verändert.

[0132] Die Ergebnisse von Nr. 17 bis Nr. 20 zeigen, dass in einem Fall, in dem das Volumen von Methylpropionat nicht geringer war als das Volumen von Ethylencarbonat, oder in einem Fall, in dem das Volumen von Methylpropionat nicht weniger als 30 Volumenprozent in Bezug auf das Gesamtvolumen des nichtwässrigen Lösungsmittels betrug, die Viskosität der Elektrolytlösung als signifikant reduziert angesehen wurde.

<Grundlegende Untersuchung 2: Beziehung zwischen der LiPF₆ Konzentration und den Anteilen von Ethylencarbonat und Methylpropionat, und Viskosität und Ionenleitfähigkeit>

[0133] LiPF₆ wurde in einem Lösungsmittel aufgelöst, das durch Mischen in dem in Tabelle 3 angegebenen Volumenverhältnis erhalten wurde, um Elektrolytlösungen Nr. 1 bis Nr. 12 herzustellen. Die Viskosität und die Ionenleitfähigkeit jeder Elektrolytlösung wurden unter den folgenden Bedingungen gemessen.

[0134] Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 sowie in **Fig. 2** und **Fig. 3** dargestellt.

<Viskosität>

[0135] Die Viskosität jeder Elektrolytlösung bei 25°C wurde mit dem Typ B Viskosimeter (Brookfield, DV2T) unter Verwendung einer Kegelspindel gemessen. Die Drehgeschwindigkeit der Kegelspindel war wie in Tabelle 3 angegeben.

<Ionenleitfähigkeit>

[0136] Die Elektrolytlösung wurde in einer Zelle mit einer Platinelektrode versiegelt, und der Widerstand wurde durch ein Impedanzverfahren in einer Umgebung von 25°C gemessen. Die Ionenleitfähigkeit wurde aus dem Ergebnis der Widerstandsmessung berechnet. Als Messgerät wurde das Solartron 147055BEC (Solartron Analytical) verwendet.

[Tabelle 3]

	LiPF ₆ Konzentration (mol/L)	EC	MP	Viskosität (cP)	Rotationsgeschwindigkeit (U/min)	Ionenleitfähigkeit (mS/cm)
Nr. 1	0,8	0	100	0,79	100	6,96
Nr. 2	1,2	0	100	1,34	100	11,53
Nr. 3	2,0	0	100	3,40	50	13,45
Nr. 4	3,0	0	100	8,54	20	7,52
Nr. 5	0,8	15	85	1,29	100	12,72
Nr. 6	1,2	15	85	1,91	50	14,33
Nr. 7	2,0	15	85	4,89	50	12,55
Nr. 8	3,0	15	85	16,72	10	6,55
Nr. 9	0,8	30	70	2,41	50	14,12
Nr. 10	1,2	30	70	2,80	50	14,89
Nr. 11	2,0	30	70	7,54	30	11,61
Nr. 12	3,0	30	70	24,83	6	5,16

[0137] Zunächst wird die Viskosität überprüft.

[0138] Die Tabelle zeigt, dass die Viskosität der Elektrolytlösung mit zunehmender Konzentration von LiPF₆ zunahm. Je geringer der Anteil an Ethylencarbonat war, d.h. je größer der Anteil an Methylpropionat war, desto geringer war der Grad der Zunahme der Viskosität mit der Erhöhung der LiPF₆ Konzentration. Umgekehrt wurde in der Elektrolytlösung, in der der Anteil an Ethylencarbonat groß und der Anteil an Methylpropionat klein war, eine Erhöhung der Konzentration von LiPF₆ als Ursache für einen abrupten Anstieg der Viskosität angesehen.

[0139] Bei der Elektrolytlösung, die für eine dick beschichtete Elektrode verwendet wird, wird davon ausgegangen, dass sich die Lithiumsalzkonzentration während des Ladens/Entladens ändert. Daher wird eine Elektrolytlösung, die eine Änderung der Viskosität bei einer Änderung der Lithiumsalzkonzentration verhindert, als vorteilhaft angesehen. Unter diesem Gesichtspunkt wird die Elektrolytlösung, in der der Anteil an Ethylencarbonat gering und der Anteil an Methylpropionat groß ist, als vorteilhaft angesehen.

[0140] Als nächstes wird die Ionenleitfähigkeit untersucht.

[0141] Das Diagramm in **Fig. 3** zeigt, dass eine Änderung der Zusammensetzung des Lösungsmittels zu einer Änderung des Maximalwertes der Ionenleitfähigkeit führt.

[0142] Das Diagramm zeigt, dass im Falle der Elektrolytlösung, die kein Ethylencarbonat enthält, der Maximalwert der Ionenleitfähigkeit bei einer LiPF₆ Konzentration von etwa 2 mol/L auftrat und die Lithium-Ionen

in der Elektrolytlösung mit einer LiPF₆ Konzentration von nicht weniger als 2 mol/L nicht ausreichend dissoziiert waren. Im Falle der Elektrolytlösung, die kein Ethylencarbonat enthält, wurde die Änderung der Ionenleitfähigkeit in Bezug auf die Änderung der LiPF₆ Konzentration als groß angesehen.

[0143] Wie oben beschrieben, wird bei der Elektrolytlösung für eine dick beschichtete Elektrode davon ausgegangen, dass sich die Lithiumsalzkonzentration während des Ladens/Entladens ändert. Daher wird eine Elektrolytlösung, die eine Änderung der Ionenleitfähigkeit bei Änderung der Lithiumsalzkonzentration verhindert, als vorteilhaft angesehen. Unter diesem Gesichtspunkt ist eine Elektrolytlösung, die kein Ethylencarbonat enthält, nicht zu bevorzugen.

[0144] Bei der Elektrolytlösung mit 15 Volumen-% Ethylencarbonat wurde davon ausgegangen, dass der Maximalwert der Ionenleitfähigkeit in einem Bereich der Konzentration von LiPF₆ von 1,1 bis 1,6 mol/L auftritt. Die Änderung der Ionenleitfähigkeit in Bezug auf die Änderung der LiPF₆ Konzentration wurde als relativ gering angesehen.

[0145] Bei der Elektrolytlösung, die 30 Volumen-% Ethylencarbonat enthält, wurde davon ausgegangen, dass der Maximalwert der Ionenleitfähigkeit in einem Bereich der LiPF₆ Konzentration von 0,9 bis 1,4 mol/L auftritt. Die Änderung der Ionenleitfähigkeit in Bezug auf die Änderung der LiPF₆ Konzentration wurde als relativ gering angesehen.

[0146] Bei der Elektrolytlösung, die Ethylencarbonat in einem bestimmten Anteil enthält, ist die Änderung der Ionenleitfähigkeit in Bezug auf die Änderung der LiPF-Konzentration₆ relativ gering. Daher wird die Elektrolytlösung, die Ethylencarbonat in einem bestimmten Verhältnis enthält, als geeignete Elektrolytlösung für die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie mit einer dick beschichteten Elektrode angesehen.

[0147] Nach den Ergebnissen in Tabelle 3 und **Fig. 2** und **Fig. 3** konnte keine eindeutige Korrelation zwischen der Viskosität und der Ionenleitfähigkeit gefunden werden.

[0148] Eine umfassende Überprüfung der Ergebnisse bezüglich der Viskosität und der Ionenleitfähigkeit zeigt, dass der Anteil an Ethylencarbonat bevorzugt in einem Bereich von 5 bis 25 Volumen-% liegt.

<Grundlegende Untersuchung 3: Beziehung zwischen LiPF₆ Konzentration und Anteilen von Ethylencarbonat und Methylpropionat sowie Diffusionskoeffizient und Übertragungszahl von Lithium-Ionen>

[0149] LiPF₆ wurde in einem Lösungsmittel gelöst, das durch Mischen in einem in Tabelle 4 angegebenen Volumenverhältnis erhalten wurde, um Elektrolytlösungen Nr. 1 bis Nr. 9 herzustellen. Der Diffusionskoeffizient und die Übertragungszahl jeder Elektrolytlösung wurden durch eine gepulste Feldgradienten-NMR-Methode unter einer Bedingung von 30°C gemessen. Spezifisch wurde ein NMR-Rohr mit der Elektrolytlösung darin in einem PFG-NMR-Gerät (ECA-500, JEOL Ltd.) angeordnet, und die Analyse, bei der ⁷Li und ¹⁹F Targets waren, wurde durchgeführt, während eine Magnetfeldpulsbreite geändert wurde, und die Diffusionskoeffizienten von Li⁺ und PF₆⁻ in der Elektrolytlösung wurden aus dem Ergebnis berechnet.

[0150] Die Übertragungszahl der Lithium-Ionen wurde nach der folgenden Gleichung berechnet.

$$\text{Übertragungszahl} = \left(\frac{\text{Diffusionskoeffizient von Li}^+}{\text{Diffusionskoeffizient von Li}^+ + \text{Diffusionskoeffizient von PF}_6^-} \right)$$

[0151] Die Ergebnisse für das vorhergehende sind in Tabelle 4 aufgeführt.

[Tabelle 4]

	LiPF ₆ Konzentration (mol/L)	EC	MP	Diffusionskoeffizient von Li ⁺ + (×10 ⁻¹⁰ m ² /s)	Diffusionskoeffizient von PF ₆ ⁻ (×10 ⁻¹⁰ m ² /s)	Übertragungszahl
Nr. 1	1,2	0	100	6,54	7,52	0,47
Nr. 2	2,0	0	100	3,16	3,35	0,49
Nr. 3	3,0	0	100	1,06	1,09	0,49

	LiPF ₆ Konzentration (mol/L)	EC	MP	Diffusionskoeffizient von Li ⁺ ($\times 10^{-10}$ m ² /s)	Diffusionskoeffizient von PF ₆ ⁻ ($\times 10^{-10}$ m ² /s)	Übertragungszahl
Nr. 4	1,2	15	85	4,43	4,99	0,47
Nr. 5	2,0	15	85	2,13	2,58	0,45
Nr. 6	3,0	15	85	0,716	0,807	0,47
Nr. 7	1,2	30	70	4,20	4,81	0,47
Nr. 8	2,0	30	70	1,59	2,00	0,44
Nr. 9	3,0	30	70	0,413	0,619	0,40

[0152] Tabelle 4 zeigt, dass in der Elektrolytlösung, in der die LiPF₆ Konzentration 1,2 mol/L betrug, sowohl der Diffusionskoeffizient von Li⁺ als auch der Diffusionskoeffizient von PF₆⁻ groß waren. Tabelle 4 zeigt auch, dass in der Elektrolytlösung, in der der Anteil von Ethylencarbonat klein und der Anteil von Methylpropionat groß war, beide Diffusionskoeffizienten groß waren.

[0153] Nach den oben beschriebenen Ergebnissen ist aus der Sicht des Diffusionskoeffizienten von Lithiumionen die Elektrolytlösung zu bevorzugen, in der die Konzentration von LiPF₆ etwa 1,2 mol/L beträgt, der Anteil von Ethylencarbonat gering und der Anteil von Methylpropionat groß ist.

<Grundlegende Untersuchung 4: Laden/Entladen der Halbzelle>

[0154] LiPF₆ wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem Lösungsmittel gelöst, das durch Mischen in dem unten in Tabelle 5 angegebenen Volumenverhältnis erhalten wurde, um Elektrolytlösungen Nr. 1 bis Nr. 4 herzustellen.

[Tabelle 5]

	EC	MP	EP	DMC
Nr. 1	30	70	0	0
Nr. 2	30	30	0	40
Nr. 3	30	0	70	0
Nr. 4	30	0	30	40

[0155] Eine Halbzelle mit positiver Elektrode und eine Halbzelle mit negativer Elektrode wurden unter Verwendung jeder der Elektrolytlösungen mit dem folgenden Vorgehen hergestellt.

[0156] LiFePO₄ als aktives Material für die positive Elektrode, das eine Olivinstruktur aufweist und mit Kohlenstoff beschichtet ist, Acetylschwarz als leitfähiges Additiv und Polyvinylidenfluorid als Bindemittel wurden so gemischt, dass das Massenverhältnis zwischen dem aktiven Material für die positive Elektrode, dem leitfähigen Additiv und dem Bindemittel 85:7,5:7,5 betrug, und N-Methyl-2-pyrrolidon wurde als Lösungsmittel hinzugefügt, um eine Zusammensetzung zur Bildung einer Schicht aus aktivem Material für die positive Elektrode in Form einer Aufschlämmung herzustellen. Aluminiumfolie wurde als Stromabnehmer für die positive Elektrode hergerichtet. Die schichtbildende Zusammensetzung für das aktive Material der positiven Elektrode wurde auf die Oberfläche der Aluminiumfolie in einer überzugähnlichen Form aufgetragen, und das Lösungsmittel wurde danach entfernt, um einen Vorläufer der positiven Elektrode herzustellen. Der hergestellte Vorläufer der positiven Elektrode wurde in der Dickenrichtung gepresst, um eine positive Elektrode mit der auf der Oberfläche der Aluminiumfolie gebildeten positiven Elektrodenaktivmaterialschicht herzustellen.

[0157] Das Gewicht pro Fläche der positiven Elektrode betrug 15 mg/cm².

[0158] Als Gegenelektrode wurde eine Kupferfolie hergerichtet, auf die eine Lithiumfolie mit einer Dicke von 0,2 µm aufgeklebt wurde.

[0159] Als Separator wurde eine poröse Polyolefinfolie hergerichtet. Die positive Elektrode, der Separator und die Gegenelektrode wurden in der Reihenfolge gestapelt, um eine Elektrodenanordnung zu bilden. Die Elektrodenanordnung wurde mit einem Satz von zwei Laminatfolien bedeckt, die Laminatfolien wurden an drei Seiten versiegelt, und die Elektrolytlösung wurde anschließend in die beutelartige Laminatfolie injiziert. Danach wurden die Laminatfolien an der verbleibenden Seite versiegelt und somit an den vier Seiten luftdicht versiegelt, um eine laminatartige Batterie zu erhalten, in der die Elektrodenanordnung und die Elektrolytlösung versiegelt waren. Diese Batterie wurde als positive Elektrodenhalbzelle verwendet.

[0160] Graphit als aktives Material für die negative Elektrode und Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk als Bindemittel wurden so gemischt, dass das Massenverhältnis zwischen Graphit, Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk 97:0,8:2,2 betrug, und Wasser wurde als Lösungsmittel hinzugefügt, um eine Zusammensetzung zur Bildung einer Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode in Form einer Aufschlämmung herzustellen. Eine Kupferfolie wurde als Stromabnehmer für die negative Elektrode hergerichtet. Die Zusammensetzung, die eine Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode bildet, wurde auf die Oberfläche der Kupferfolie in einer überzugähnlichen Form aufgetragen, und das Lösungsmittel wurde danach entfernt, um einen Vorläufer für die negative Elektrode herzustellen. Der hergestellte negative Elektrodenvorläufer wurde in der Dickenrichtung gepresst, um eine negative Elektrode mit der auf der Oberfläche der Kupferfolie gebildeten negativen Elektrodenaktivmaterialschicht herzustellen.

[0161] Das Gewicht pro Fläche der negativen Elektrode betrug 6,15 mg/cm².

[0162] Als Gegenelektrode wurde eine Kupferfolie hergerichtet, auf die eine Lithiumfolie mit einer Dicke von 0,2 µm aufgeklebt wurde.

[0163] Als Separator wurde eine poröse Polyolefinfolie hergerichtet. Die negative Elektrode, der Separator und die Gegenelektrode wurden in der Reihenfolge gestapelt, um eine Elektrodenanordnung zu bilden. Die Elektrodenanordnung wurde mit einem Satz von zwei Laminatfolien bedeckt, die Laminatfolien wurden an den drei Seiten versiegelt, und die Elektrolytlösung wurde anschließend in die Laminatfolie mit einer beutelartigen Form injiziert. Danach wurden die Laminatfolien an der verbleibenden Seite versiegelt und somit an den vier Seiten luftdicht versiegelt, um eine laminatartige Batterie zu erhalten, in der die Elektrodenanordnung und die Elektrolytlösung versiegelt waren. Diese Batterie wurde als negative Elektrodenhalbzelle verwendet.

[0164] Die Halbzelle mit der positiven Elektrode wurde auf 4,1 V geladen und bei einem konstanten Strom von 0,05 C auf 2,5 V entladen (n=2).

[0165] Die Halbzelle mit der negativen Elektrode wurde auf 0,01 V geladen und bei einem konstanten Strom von 0,05 C auf 2,0 V entladen (n=2).

[0166] Die Entladungskapazität und der coulombsche Wirkungsgrad (=100x(Entladungskapazität) / (Ladungskapazität)), die bei dem oben beschriebenen Test ermittelt wurden, sind in Tabelle 6 und Tabelle 7 angegeben.

[Tabelle 6]

Positive Elektrode Halbzelle	Volumen-% des Lösungsmittels in der Elektrolytlösung	Entladungskapazität	Coulombscher Wirkungsgrad
Nr. 1	EC30%, MP70%	156,53 mAh/g	97,75%
		156,28 mAh/g	97,27%
Nr. 2	EC30%, MP30%, DMC40%	156,46 mAh/g	97,51%
		156,84 mAh/g	97,85%
Nr. 3	EC30%, EP70%	131,55 mAh/g	81,41%
		134,96 mAh/g	83,98%
Nr. 4	EC30%, EP30%, DMC40%	155,75 mAh/g	97,14%
		154,92 mAh/g	97,27%

[Tabelle 7]

Negative Elektrode Halbzelle	Volumen-% des Lösungsmittels in der Elektrolytlösung	Entladungskapazität	Coulombscher Wirkungsgrad
Nr. 1	EC30%, MP70%	259,91 mAh/g	95,40%
		209,89 mAh/g	93,48%
Nr. 2	EC30%, MP30%, DMC40%	296,50 mAh/g	95,97%
		266,05 mAh/g	94,98%
Nr. 3	EC30%, EP70%	147,42 mAh/g	86,44%
		156,44 mAh/g	88,16%
Nr. 4	EC30%, EP30%, DMC40%	211,94 mAh/g	93,85%
		219,82 mAh/g	94,03%

[0167] Bei jeder der Halbzelle mit der positiven Elektrode und der Halbzelle mit der negativen Elektrode wurde davon ausgegangen, dass die Halbzelle mit der Elektrolytlösung, die Methylpropionat enthält, im Vergleich zu der Halbzelle mit der Elektrolytlösung, die Ethylpropionat in einem entsprechenden Verhältnis enthält, eine ausgezeichnete Entladungskapazität und coulombsche Effizienz aufweist.

[0168] In den Halbzellen Nr. 3 und Nr. 4 mit der Elektrolytlösung, die Ethylpropionat enthält, verschlechterte sich die Leistung der Halbzelle signifikant mit der Zunahme des Ethylpropionats. Bei den Halbzellen Nr. 1 und Nr. 2 mit der Elektrolytlösung, die Methylpropionat enthält, wurde die Verschlechterung der Leistung der Halbzelle mit zunehmender Menge an Methylpropionat jedoch als gehemmt angesehen.

[0169] Neben dem Ergebnis der Viskosität der Elektrolytlösung in der grundlegenden Untersuchung 1 wurde die Nützlichkeit von Methylpropionat auch anhand des Ergebnisses der Ladung/Entladung der positiven Elektrodenhalbzelle, die das aktive Material der positiven Elektrode mit einer Olivinstruktur und die negative Elektrodenhalbzelle mit Graphit als aktivem Material der negativen Elektrode enthielt, als belegt angesehen.

(Beispiel 1)

[0170] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 30:70 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. 1,3,2-Dioxathiolan-2,2-dioxid (kann im Folgenden als DTD abgekürzt werden. DTD ist eine Form des cyclischen Sulfatesters.) wurde zugegeben und in einer Menge gelöst, die 0,5 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 1 herzustellen.

[0171] Graphit als aktives Material für die negative Elektrode und Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk als Bindemittel wurden so gemischt, dass das Massenverhältnis zwischen Graphit, Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk 97:0,8:2,2 betrug, und Wasser wurde als Lösungsmittel hinzugefügt, um eine Zusammensetzung zur Bildung einer Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode in Form einer Aufschlämmung herzustellen. Eine Kupferfolie wurde als Stromabnehmer für die negative Elektrode hergerichtet. Die Zusammensetzung, die eine Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode bildet, wurde auf die Oberfläche der Kupferfolie in einer überzugähnlichen Form aufgetragen, und das Lösungsmittel wurde danach entfernt, um einen Vorläufer für die negative Elektrode herzustellen. Der hergestellte negative Elektrodenvorläufer wurde in der Dickenrichtung gepresst, um eine negative Elektrode mit der auf der Oberfläche der Kupferfolie gebildeten negativen Elektrodenaktivmaterialschicht herzustellen.

[0172] Das Gewicht pro Fläche der negativen Elektrode betrug 6,15 mg/cm², und die Dichte der aktiven Materialschicht der negativen Elektrode betrug 1,5 g/cm³.

[0173] Als Gegenelektrode wurde eine Kupferfolie hergerichtet, auf die eine Lithiumfolie aufgeklebt wurde.

[0174] Als Separator wurden ein Glasfilter (Hoechst Celanese) und Celgard 2400 (Polypore Inc.) als einlagiges Polypropylen hergestellt. Der Separator wurde zwischen der negativen Elektrode und der Gegenelektrode gehalten, um eine Elektrodenanordnung zu bilden. Die Elektrodenanordnung wurde in einem Münzzel-

lengehäuse CR2032 (Hohsen Corp.) aufbewahrt, und die Elektrolytlösung des Beispiels 1 wurde weiter injiziert, um eine Zelle vom Münztyp zu erhalten. Die Zelle vom Münztyp wurde als negative Elektrodenhalbzelle des Beispiels 1 verwendet.

[0175] LiFePO_4 als aktives Material für die positive Elektrode, das eine Olivinstruktur aufweist und mit Kohlenstoff beschichtet ist, Acetylschwarz als leitfähiges Additiv und Polyvinylidenfluorid als Bindemittel wurden so gemischt, dass das Massenverhältnis zwischen dem aktiven Material für die positive Elektrode, dem leitfähigen Additiv und dem Bindemittel 85:7,5:7,5 betrug, und N-Methyl-2-pyrrolidon wurde als Lösungsmittel hinzugefügt, um eine Zusammensetzung zur Bildung einer Schicht aus aktivem Material für die positive Elektrode in Form einer Aufschlämmung herzustellen. Aluminiumfolie wurde als Stromabnehmer für die positive Elektrode hergerichtet. Die schichtbildende Zusammensetzung für das aktive Material der positiven Elektrode wurde auf die Oberfläche der Aluminiumfolie in einer überzugähnlichen Form aufgetragen, und das Lösungsmittel wurde danach entfernt, um einen Vorläufer der positiven Elektrode herzustellen. Der hergestellte positive Elektrodenvorläufer wurde in der Dickenrichtung gepresst, um eine positive Elektrode mit der auf der Oberfläche der Aluminiumfolie gebildeten positiven Elektrodenaktivmaterialschicht herzustellen.

[0176] Das Gewicht pro Fläche der positiven Elektrode betrug 15 mg/cm^2 , und die Dichte der aktiven Materialschicht der positiven Elektrode betrug $2,2 \text{ g/cm}^3$.

[0177] Als Gegenelektrode wurde eine Kupferfolie hergerichtet, auf die eine Lithiumfolie aufgeklebt wurde.

[0178] Als Separator wurden ein Glasfilter (Hoechst Celanese) und Celgard 2400 (Polypore Inc.) als einlagiges Polypropylen hergestellt. Der Separator wurde zwischen der positiven Elektrode und der Gegenelektrode gehalten, um eine Elektrodenanordnung zu bilden. Die Elektrodenanordnung wurde in einem Münzzellengehäuse CR2032 (Hohsen Corp.) aufbewahrt, und die Elektrolytlösung des Beispiels 1 wurde weiter injiziert, um eine Zelle vom Münztyp zu erhalten. Die Zelle vom Münztyp wurde als positive Elektrodenhalbzelle des Beispiels 1 verwendet.

(Beispiel 2)

[0179] Eine Elektrolytlösung, eine Halbzelle mit negativer Elektrode und eine Halbzelle mit positiver Elektrode des Beispiels 2 wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Lithiumbis(oxalato)borat (im Folgenden als LiBOB abgekürzt. LiBOB ist eine Form von Oxalatborat) anstelle von DTD verwendet wurde.

(Vergleichsbeispiel 1)

[0180] Eine Elektrolytlösung und eine negative Elektrodenhalbzelle des Vergleichsbeispiels 1 wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass DTD nicht verwendet wurde.

(Vergleichsbeispiel 2)

[0181] Eine Elektrolytlösung und eine negative Elektrodenhalbzelle des Vergleichsbeispiels 2 wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Vinylencarbonat (im Folgenden mit VC abgekürzt) anstelle von DTD verwendet wurde.

(Vergleichsbeispiel 3)

[0182] Eine Elektrolytlösung und eine negative Elektrodenhalbzelle des Vergleichsbeispiels 3 wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Lithiumbis(floursulfonyl)imid (im Folgenden als LiFSI abgekürzt) anstelle von DTD verwendet wurde.

(Vergleichsbeispiel 4)

[0183] Eine Elektrolytlösung und eine negative Elektrodenhalbzelle des Vergleichsbeispiels 4 wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 1,3-Propansulton (im Folgenden als PS abgekürzt) anstelle von DTD verwendet wurde.

(Vergleichsbeispiel 5)

[0184] Eine Elektrolytlösung und eine negative Elektrodenhalbzelle des Vergleichsbeispiels 5 wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Triphenylphosphinoxid (kann im Folgenden als TPPO abgekürzt werden) anstelle von DTD verwendet wurde.

(Bewertungsbeispiel 1: Erste Kapazitätsmessung)

[0185] Die negativen Elektrodenhalbzellen der Beispiele 1 bis 2 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 5 wurden bei einem konstanten Strom von 0,05 C (n=2) auf 0,01 V geladen und auf 2,0 V entladen.

[0186] Das Ergebnis ist in Tabelle 8 dargestellt.

[Tabelle 8]

	Additiv	Anfängliche Entladungskapazität
Beispiel 1	DTD	323,7 mAh/g
		321,3 mAh/g
Beispiel 2	LiBOB	317,6 mAh/g
		319,2 mAh/g
Vergleichsbeispiel 1	Abwesend	259,9 mAh/g
		209,9 mAh/g
Vergleichsbeispiel 2	VC	288,7 mAh/g
		280,1 mAh/g
Vergleichsbeispiel 3	LiFSI	293,3 mAh/g
		294,5 mAh/g
Vergleichsbeispiel 4	PS	241,3 mAh/g
		239,1 mAh/g
Vergleichsbeispiel 5	TPPO	234,5 mAh/g
		272,5 mAh/g

[0187] Das Ergebnis in Tabelle 8 zeigt, dass die Entladungskapazität der negativen Elektrodenhalbzelle des Beispiels 1 und Beispiel 2 signifikant größer war als die Entladungskapazität der negativen Elektrodenhalbzelle von Vergleichsbeispiel 1 bis Vergleichsbeispiel 5. DTD als cyclischer Sulfatester und LiBOB als Oxalatborat wurden als Additiv der Elektrolytlösung der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie mit Graphit als aktivem Material der negativen Elektrode als vorteilhaft angesehen.

(Bewertungsbeispiel 2: Messung des reduktiven Abbaupotenzials)

[0188] Die negative Elektrodenhalbzelle jedes der Beispiele 1 bis 2 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 wurde bei einem konstanten Strom von 0,05 C auf 0,01 V aufgeladen. Auf der Grundlage der erhaltenen Ladekurve jeder der negativen Elektrodenhalbzellen wurde eine Grafik erstellt, in dem die horizontale Achse die Werte eines Potentials V (vsLi/Li⁺) und die vertikale Achse die Werte darstellt, die durch Differenzierung einer Ladungskapazität Q mit dem Potential V erhalten wurden.

[0189] In **Fig. 4** überschneiden sich die Graphen für die negativen Elektrodenhalbzellen des Beispiels 1, Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 1. In **Fig. 5** überschneiden sich die Graphen für die negativen Elektrodenhalbzellen von Vergleichsbeispiel 1 bis Vergleichsbeispiel 3.

[0190] Gemäß dem Diagramm für die negative Elektrodenhalbzelle des Vergleichsbeispiels 1 in **Fig. 4** wurde das Potential, bei dem bei einer der Komponenten LiPF₆, Ethylencarbonat und Methylpropionat der reduktive Abbau begann, als etwa 1,52 V angesehen. Gemäß den LUMO-Niveaus und den reduktiven Abbaupotenzialen der Komponenten und dem Zustand in der Elektrolytlösung wurde angenommen, dass ein Teil des Ethyl-

lencarbonats, das mit Lithium-Ionen in einem Zustand koordiniert ist, in dem das LUMO-Niveau reduziert ist, der reduktive Abbau bevorzugt bei etwa 1,52 V beginnt.

[0191] Die Graphen für die negativen Elektrodenhalbzellen des Beispiels 1 und Beispiel 2 zeigen, dass ein nach unten vorspringender Scheitelpunkt bei einem Potenzial von mehr als 1,52 V auftritt. Der Scheitelpunkt der negativen Elektrodenhalbzelle des Beispiels 1 wurde als durch den reduktiven Abbau von DTD verursacht angesehen, und der Scheitelpunkt der negativen Elektrodenhalbzelle des Beispiels 2 wurde als durch den reduktiven Abbau von LiBOB verursacht angesehen. Daher wurde davon ausgegangen, dass in den negativen Elektrodenhalbzellen des Beispiels 1 und Beispiel 2 der reduktive Abbau von DTD und LiBOB früher eintritt als der reduktive Abbau der anderen Komponenten.

[0192] Derweil waren die Graphen für die negativen Elektrodenhalbzellen von Vergleichsbeispiel 1 bis Vergleichsbeispiel 3 ähnlich zueinander. Dem Ergebnis zufolge wurde in den negativen Elektrodenhalbzellen von Vergleichsbeispiel 2 und Vergleichsbeispiel 3 zuerst ein reduktiver Abbau einer anderen Komponente als Vinylencarbonat, die in der Elektrolytlösung enthalten ist, oder einer anderen Komponente als LiFSI, die in der Elektrolytlösung enthalten ist, festgestellt. Daher wurde davon ausgegangen, dass eine SEI-Beschichtung, die aus einer anderen Komponente als Vinylencarbonat und LiFSI, die in der Elektrolytlösung enthalten ist, stammt, bevorzugt auf der Oberfläche der negativen Elektrode gebildet wird.

[0193] Der Unterschied im reduktiven Abbauverhalten der Komponente der Elektrolytlösung, wie oben beschrieben, wurde als Einfluss auf den Wert der Entladungskapazität der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie mit Graphit als aktivem Material der negativen Elektrode angesehen. Das heißt, die SEI-Beschichtung, die aus dem reduktiven Abbau von DTD und LiBOB stammt, war ausgezeichnet, so dass die Entladungskapazität der negativen Elektrodenhalbzelle des Beispiels 1 und Beispiel 2 als groß angesehen wurde.

(Bewertungsbeispiel 3: Messung der anfänglichen Kapazität der positiven Elektrodenhalbzelle)

[0194] Die positiven Elektroden-Halbzellen des Beispiels 1 und Beispiel 2 wurden bei einem konstanten Strom von 0,05 C (n=2) auf 4,1 V geladen und auf 3,0 V entladen.

[0195] Das Ergebnis ist in Tabelle 9 dargestellt.

[Tabelle 9]

	Additiv	Kapazität der Anfangsladung	Anfängliche Entladungskapazität
Beispiel 1	DTD	159,7 mAh/g	159,5 mAh/g
		159,9 mAh/g	159,7 mAh/g
Beispiel 2	LiBOB	159,8 mAh/g	159,7 mAh/g
		159,7 mAh/g	159,4 mAh/g

[0196] Das Ergebnis in Tabelle 9 zeigt, dass sowohl die anfänglichen Ladungskapazitäten als auch die anfänglichen Entladungskapazitäten der positiven Elektrodenhalbzellen des Beispiels 1 und Beispiel 2 groß und fast gleich waren. Die positiven Elektrodenhalbzellen des Beispiels 1 und Beispiel 2 wurden als vorteilhaft geladen/entladen angesehen.

[0197] Die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung wird als eine Elektrolytlösung der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie betrachtet, die das aktive Material der positiven Elektrode mit einer Olivinstruktur enthält.

(Beispiel 3)

[0198] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. DTD wurde zugegeben und in einer Menge gelöst, die 0,5 Masse-%, bezogen auf die Mutterlauge, entspricht, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 3 herzustellen.

[0199] Eine Halbzelle mit positiver Elektrode und eine Halbzelle mit negativer Elektrode des Beispiels 3 wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 3 verwendet wurde.

(Vergleichsbeispiel 6)

[0200] LiPF₆ wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in Methylpropionat aufgelöst, um eine Mutterlauge zu erhalten. DTD wurde zugegeben und in einer Menge gelöst, die 0,5 Masse-%, bezogen auf die Mutterlauge, entspricht, um eine Elektrolytlösung von Vergleichsbeispiel 6 herzustellen.

[0201] Eine Halbzelle mit positiver Elektrode und eine Halbzelle mit negativer Elektrode des Vergleichsbeispiels 6 wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Vergleichsbeispiels 6 verwendet wurde.

(Bewertungsbeispiel 4: Ladungs-/Entladungstest in jeder Halbzelle)

[0202] Die Halbzellen mit positiver Elektrode des Beispiels 1, Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 6 wurden bei einem konstanten Strom von 0,05 C auf 4,1 V geladen und auf 2,5 V entladen.

[0203] Die Halbzellen mit negativer Elektrode des Beispiels 1, Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 6 wurden bei einem konstanten Strom von 0,05 C auf 0,01 V geladen und auf 2,0 V entladen.

[0204] Das Ergebnis des oben beschriebenen Tests ist in Tabelle 10 dargestellt.

[Tabelle 10]

	Volumen-% des Lösungsmittels der Elektrolytlösung	Halbzelle mit positiver Elektrode Oberer Teil: Ladungskapazität Unterer Teil: Entladungskapazität	Halbzelle mit negativer Elektrode Oberer Teil: Ladungskapazität Unterer Teil: Entladungskapazität
Beispiel 1	EC30%, MP70%	160 mAh/g 159 mAh/g	304 mAh/g 301 mAh/g
Beispiel 3	EC15%, MP85%	163 mAh/g 160 mAh/g	295 mAh/g 291 mAh/g
Vergleichsbeispiel 6	MP100%	168 mAh/g 158 mAh/g	20 mAh/g 30 mAh/g

[0205] Die Die Halbzellen mit positiver Elektrode des Beispiels 1 und Beispiel 3 wurden als reversibel geladen/entladen betrachtet, entsprechend den numerischen Werten der Ladungskapazität und der Entladungskapazität für die Halbzelle mit positiver Elektrode, die in Tabelle 10 angegeben sind. Die Halbzelle mit positiver Elektrode des Vergleichsbeispiels 6, die die Elektrolytlösung ohne Ethylencarbonat enthielt, wurde ebenfalls als reversibel geladen/entladen angesehen, obwohl das Verhältnis der Entladungskapazität zur Ladungskapazität reduziert war.

[0206] Die Halbzellen mit negativer Elektrode des Beispiels 1 und Beispiel 3 wurden als reversibel geladen/entladen angesehen, entsprechend den numerischen Werten der Ladungskapazität und der Entladungskapazität für die Halbzelle mit negativer Elektrode, die in Tabelle 10 angegeben sind. Währenddessen wurde die Halbzellen mit negativer Elektrode des Vergleichsbeispiels 6, die die Elektrolytlösung ohne Ethylencarbonat enthielt, als kaum geladen angesehen.

[0207] Das oben beschriebene Ergebnis zeigt, dass ein cyclisches Carbonat wie Ethylencarbonat sowie das Additiv der vorliegenden Erfindung als für die Elektrolytlösung der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie mit Graphit als aktivem Material der negativen Elektrode notwendig erachtet wurde.

(Beispiel 4)

[0208] Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 4 wurde unter Verwendung der Elektrolytlösung des Beispiels 1 wie folgt hergestellt.

[0209] LiFePO₄ als aktives Material für die positive Elektrode, das eine Olivinstruktur aufweist und mit Kohlenstoff beschichtet ist, Acetylschwarz als leitfähiges Additiv und Polyvinylidenfluorid als Bindemittel wurden so gemischt, dass das Massenverhältnis zwischen dem aktiven Material für die positive Elektrode, dem

leitfähigen Additiv und dem Bindemittel 90:5:5 betrug, und N-Methyl-2-pyrrolidon wurde als Lösungsmittel hinzugefügt, um eine Zusammensetzung zur Bildung einer Schicht aus aktivem Material für die positive Elektrode in Form einer Aufschlammung herzustellen. Aluminiumfolie wurde als Stromabnehmer für die positive Elektrode hergerichtet. Die Zusammensetzung, die eine Schicht aus aktivem Material für die positive Elektrode bildet, wurde auf die Oberfläche der Aluminiumfolie in einer überzugähnlichen Form aufgetragen, und das Lösungsmittel wurde danach entfernt, um einen Vorläufer der positiven Elektrode herzustellen. Der hergestellte positive Elektrodenvorläufer wurde in der Dickenrichtung gepresst, um eine positive Elektrode mit der auf der Oberfläche der Aluminiumfolie gebildeten positiven Elektrodenaktivmaterialschicht herzustellen.

[0210] Bei der Herstellung der positiven Elektrode betrug das angestrebte Gewicht pro Fläche der positiven Elektrode 13,87 mg/cm², und die angestrebte Dichte der aktiven Materialschicht der positiven Elektrode betrug 2 g/cm³.

[0211] Graphit als aktives Material für die negative Elektrode und Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk als Bindemittel wurden so gemischt, dass das Massenverhältnis zwischen Graphit, Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk 97:0,8:2,2 betrug, und Wasser wurde als Lösungsmittel hinzugefügt, um eine Zusammensetzung zur Bildung einer Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode in Form einer Aufschlammung herzustellen. Eine Kupferfolie wurde als Stromabnehmer für die negative Elektrode hergerichtet. Die Zusammensetzung, die eine Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode bildet, wurde in überzugähnlicher Form auf die Oberfläche der Kupferfolie aufgetragen, und das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt, um einen Vorläufer der negativen Elektrode herzustellen. Der hergestellte negative Elektrodenvorläufer wurde in der Dickenrichtung gepresst, um eine negative Elektrode mit der auf der Oberfläche der Kupferfolie gebildeten negativen Elektrodenaktivmaterialschicht herzustellen.

[0212] Bei der Herstellung der negativen Elektrode betrug das Zielgewicht pro Fläche der negativen Elektrode 6,27 mg/cm² und die Zieldichte der aktiven Materialschicht der negativen Elektrode 1,55 g/cm³.

[0213] Als ein Separator wurde eine poröse Polypropylenfolie hergerichtet. Der Separator wurde zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode gehalten, um eine Elektrodenanordnung herzustellen. Die Elektrodenanordnung wurde zusammen mit der Elektrolytlösung des Beispiels 1 in eine Laminatfolie in einerbeutelartigen Form gegeben und versiegelt, um eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 4 herzustellen.

(Beispiel 5)

[0214] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 5 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 2 verwendet wurde.

(Vergleichsbeispiel 7)

[0215] Ethylencarbonat, Ethylmethylcarbonat und Dimethylcarbonat wurden in einem Volumenverhältnis von 30:30:40 gemischt, um ein gemischtes Lösungsmittel herzustellen. LiPF₆ und LiFSI wurden in dem gemischten Lösungsmittel gelöst, um eine Mutterlauge herzustellen, in der die LiPF₆ Konzentration 1 mol/L und die LiFSI Konzentration 0,1 mol/L betrug. Vinylencarbonat wurde in einer Menge zugesetzt, die 0,2 Masse-%, bezogen auf die Mutterlauge, entspricht, um eine Elektrolytlösung des Vergleichsbeispiels 7 herzustellen.

[0216] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 7 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Vergleichsbeispiels 7 verwendet wurde.

(Bewertungsbeispiel 5: Anfänglicher Kapazitäts- und Leistungstest)

[0217] Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterien des Beispiels 4, des Beispiels 5 und des Vergleichsbeispiels 7 wurden bei einem konstanten Strom von 0,4 C auf 4,0 V aufgeladen und dann zur Aufrechterhaltung der Spannung einer Ladung mit konstanter Spannung unterzogen; anschließend wurden sie bei einem konstanten Strom von 1 C auf 2,5 V entladen und dann zur Aufrechterhaltung der Spannung einer Entladung mit konstanter Spannung unterzogen. Die beobachtete Entladungskapazität für jedes aktive Material der positiven Elektrode wurde als anfängliche Kapazität definiert. Die Prüfung der anfänglichen Kapazität wurde mehrmals durchgeführt.

[0218] Der Betrag der Spannungsänderung wurde gemessen, wenn die Lithium-Ionen-Sekundärbatterien aus Beispiel 4, Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel 7, bei denen der SOC auf 60% eingestellt war, bei einer konstanten Stromrate für 10 Sekunden unter einer Bedingung von 25°C entladen wurden. Die Messung wurde unter einer Vielzahl von Bedingungen durchgeführt, die durch Änderung der Stromstärke erzeugt wurden. Für jede Lithium-Ionen-Sekundärbatterie mit einem SOC von 60% wurde anhand der erhaltenen Ergebnisse ein konstanter Strom (mA) berechnet, bei dem die Zeit für die Entladung auf eine Spannung von 2,5 V 10 Sekunden betrug. Ein Wert, der sich aus der Multiplikation des Spannungsänderungsbetrags beim Übergang vom SOC von 60% auf 2,5 V mit dem berechneten konstanten Strom ergibt, wurde als Ausgangsleistung definiert. Der Test für die Ausgangsleistung wurde ebenfalls mehrere Male durchgeführt.

[0219] Der Durchschnittswert der Ergebnisse ist in Tabelle 11 angegeben.

[Tabelle 11]

	Elektrolytlösung	Anfängliche Kapazität	Anfängliche Ausgabe
Beispiel 4	Hauptlösungsmittel: MP Additiv: DTD	142,8 mAh/g	1100,5 mW
Beispiel 5	Hauptlösungsmittel: MP Additiv: LiBOB	142,2 mAh/g	987,7 mW
Vergleichsbeispiel 7	Hauptlösungsmittel: Dimethylcarbonat Additiv: LiFSI und VC	143,0 mAh/g	996,8 mW

[0220] Das Ergebnis in Tabelle 11 zeigt, dass die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, die das aktive Material der positiven Elektrode mit einer Olivinstruktur, Graphit als aktives Material der negativen Elektrode und die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung enthält, eine anfängliche Kapazität und eine anfängliche Ausgabe aufweist, die denen der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie mit einer herkömmlichen Elektrolytlösung entsprechen. Die anfängliche Ausgabe der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie wurde durch Beinhaltens der Elektrolytlösung, die als Additiv DTD als cyclischer Sulfatester enthält, als deutlich erhöht angesehen.

(Beispiel 6)

[0221] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 6 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 3 verwendet wurde.

(Beispiel 7)

[0222] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. DTD in einer Menge, die 0,5 Masse-% bezogen auf die Mutterlauge entspricht, und Lithiumdifluor(oxalato)borat (im Folgenden abgekürzt als LiDFOB. LiDFOB ist eine Art von Oxalatborat.) in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden hinzugefügt und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 7 herzustellen.

[0223] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 7 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung aus Beispiel 7 verwendet wurde.

(Beispiel 8)

[0224] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. DTD in einer Menge, die 0,5 Masse-% bezogen auf die Mutterlauge entspricht, und LiFSI in einer Menge, die 1 Masse-% bezogen auf die Mutterlauge entspricht, wurden zugegeben und aufgelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 8 herzustellen.

[0225] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 8 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 8 verwendet wurde.

(Beispiel 9)

[0226] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. DTD in einer Menge, die 0,5 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und Fluorethylencarbonat (kann im Folgenden als FEC abgekürzt werden) in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 9 herzustellen.

[0227] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 9 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 9 verwendet wurde.

(Beispiel 10)

[0228] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. LiDFOB in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 10 herzustellen.

[0229] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 10 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 10 verwendet wurde.

(Beispiel 11)

[0230] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. LiDFOB in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und Fluorethylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden hinzugefügt und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 11 herzustellen.

[0231] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 11 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 11 verwendet wurde.

(Bewertungsbeispiel 6: Anfänglicher Kapazitäts- und Leistungstest)

[0232] Der Test für die Lithium-Ionen-Sekundärbatterien der Beispiele 6 bis 11 wurde nach der gleichen Methode wie in Bewertungsbeispiel 5 durchgeführt. Der Durchschnittswert der Ergebnisse ist in Tabelle 12 angegeben.

[Tabelle 12]

	Additiv	Anfängliche Kapazität	Anfängliche Ausgabe
Beispiel 6	DTD	135,8 mAh/g	757,3 mW
Beispiel 7	DTD und LiDFOB	138,3 mAh/g	790,2 mW
Beispiel 8	DTD und LiFSI	137,4 mAh/g	765,7 mW
Beispiel 9	DTD und FEC	136,8 mAh/g	920,4 mW
Beispiel 10	LiDFOB und VC	139,2 mAh/g	982,1 mW
Beispiel 11	LiDFOB und FEC	137,7 mAh/g	931,7 mW

[0233] Das Ergebnis in Tabelle 12 zeigt, dass durch die Verwendung von DTD als cyclischer Sulfatester und LiDFOB als Oxalatborat in Kombination oder durch die Zugabe eines weiteren Additivs zu der Elektrolytlösung zusätzlich zu DTD als cyclischer Sulfatester oder LiDFOB als Oxalatborat die Leistung der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, die das aktive Material der positiven Elektrode mit Olivinstruktur und Graphit als aktives Material der negativen Elektrode enthält, als weiter verbessert angesehen wurde.

(Beispiel 12)

[0234] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 30:70 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Fluorethylencarbonat in einer Menge, die 2 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und DTD in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 12 herzustellen.

[0235] Graphit als aktives Material für die negative Elektrode und Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk als Bindemittel wurden so gemischt, dass das Massenverhältnis zwischen Graphit, Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk 97:0,8:2,2 betrug, und Wasser wurde als Lösungsmittel hinzugefügt, um eine Zusammensetzung zur Bildung einer Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode in Form einer Aufschlämmung herzustellen. Eine Kupferfolie wurde als Stromabnehmer für die negative Elektrode hergerichtet. Die Zusammensetzung, die eine Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode bildet, wurde in überzugähnlicher Form auf die Oberfläche der Kupferfolie aufgetragen, und das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt, um einen Vorläufer der negativen Elektrode herzustellen. Der hergestellte negative Elektrodenvorläufer wurde in der Dickenrichtung gepresst, um eine negative Elektrode mit der auf der Oberfläche der Kupferfolie gebildeten negativen Elektrodenaktivmaterialschicht herzustellen.

[0236] Das Gewicht pro Fläche der negativen Elektrode betrug 9 mg/cm².

[0237] Als Gegenelektrode wurde eine Lithiumfolie hergestellt.

[0238] Als Separator wurden ein Glasfilter (Hoechst Celanese) und Celgard 2400 (Polypore Inc.) als einlagiges Polypropylen hergerichtet. Der Separator wurde zwischen der negativen Elektrode und der Gegenelektrode gehalten, um eine Elektrodenanordnung zu bilden. Die Elektrodenanordnung wurde in einem Münzzellengehäuse CR2032 (Hohsen Corp.) aufbewahrt, und die Elektrolytlösung des Beispiels 12 wurde weiter injiziert, um eine Zelle vom Münztyp zu erhalten. Die Zelle vom Münztyp wurde als negative Elektrodenhalbzelle des Beispiels 12 verwendet.

(Beispiel 13)

[0239] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 30:70 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Vinylencarbonat in einer Menge, die 2 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und DTD in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 13 herzustellen.

[0240] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 13 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 12 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 13 verwendet wurde.

(Beispiel 14)

[0241] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 30:70 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. DTD in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurde hinzugefügt und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 14 herzustellen.

[0242] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 14 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 12 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 14 verwendet wurde.

(Beispiel 15)

[0243] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 30:70 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. LiDFOB in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurde hinzugefügt und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 15 herzustellen.

[0244] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 15 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 12 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 15 verwendet wurde.

(Vergleichsbeispiel 8)

[0245] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 8 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 12 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Mutterlauge als Elektrolytlösung verwendet wurde.

(Bewertungsbeispiel 7: Lade-/Entladezyklustest und Widerstand beim Laden)

[0246] Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterien der Beispiele 12 bis 15 und des Vergleichsbeispiels 8 wurden bei einer Stromstärke von 0,065 C auf 0,01 V aufgeladen und auf 1 V entladen. Danach wurde ein Lade- und Entladezyklus, bei dem die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie bei einer Stromstärke von 0,16 C auf 0,01 V aufgeladen, das Anlegen der Spannung anschließend 10 Sekunden lang unterbrochen und die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie kontinuierlich auf 1 V entladen wurde, 50-mal wiederholt.

[0247] Der prozentuale Anteil der Entladungskapazität im 50. Lade- und Entladezyklus an der Entladungskapazität im ersten Lade- und Entladezyklus wurde als Kapazitätserhaltungsrate definiert.

[0248] Der Widerstand wurde aus dem Stromwert und dem Betrag der Spannungsänderung berechnet, der sich ergibt, wenn die Spannung 10 Sekunden lang bei 0,01 V für jeden Lade- und Entladezyklus angehalten wird. Der prozentuale Anteil des Widerstands beim 50. Lade- und Entladezyklus im Vergleich zum Widerstand beim ersten Lade- und Entladezyklus wurde als Widerstandserhöhungsrage definiert.

[0249] Die Ergebnisse der Kapazitätserhaltungsrate und der Widerstandssteigerungsrate sind in Tabelle 13 aufgeführt.

[Tabelle 13]

	Additiv	Kapazitätserhaltungsrate	Widerstandssteigerungsrate
Beispiel 12	DTD und FEC	100.6%	107%
Beispiel 13	DTD und VC	98.0%	116%
Beispiel 14	DTD	9.2%	115%
Beispiel 15	LiDFOB	24.3%	130%
Vergleichsbeispiel 8	Abwesend	8.9%	140%

[0250] Das Ergebnis in Tabelle 13 zeigt, dass in der Elektrolytlösung, in der sowohl DTD als cyclischer Sulfatester und Fluorethylencarbonat als fluorhaltiges cyclisches Carbonat in Kombination verwendet wurden, als auch in der Elektrolytlösung, in der sowohl DTD als cyclischer Sulfatester als auch Vinylencarbonat als ungesättigtes cyclisches Carbonat in Kombination verwendet wurden, die Kapazität der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, die Graphit als aktives Material der negativen Elektrode hat, vorteilhaft beibehalten wurde und der Anstieg des Widerstands verhindert wurde.

[0251] Die Ergebnisse des Beispiels 14, des Beispiels 15 und des Vergleichsbeispiels 8 zeigen, dass ein Effekt, der durch die alleinige Zugabe von DTD, das ein cyclischer Sulfatester war, oder LiDFOB, das ein Oxalatborat war, als Additiv erzielt wurde, bis zu einem gewissen Grad bestätigt wurde, obwohl der Grad niedrig war, verglichen mit der Elektrolytlösung ohne Additiv.

(Beispiel 16)

[0252] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,0 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. DTD in einer Menge, die 0,5 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurde zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 16 herzustellen.

[0253] LiFePO_4 als aktives Material für die positive Elektrode, das eine Olivinstruktur aufweist und mit Kohlenstoff beschichtet ist, Acetylschwarz als leitfähiges Additiv und Polyvinylidenfluorid als Bindemittel wurden so gemischt, dass das Massenverhältnis zwischen dem aktiven Material für die positive Elektrode, dem leitfähigen Additiv und dem Bindemittel 90:5:5 betrug, und N-Methyl-2-pyrrolidon wurde als Lösungsmittel hinzugefügt, um eine Zusammensetzung zur Bildung einer Schicht aus aktivem Material für die positive Elektrode in Form einer Aufschlämmung herzustellen. Aluminiumfolie wurde als Stromabnehmer für die positive Elektrode hergerichtet. Die schichtbildende Zusammensetzung für das aktive Material der positiven Elektrode wurde in überzugartiger Form auf die Oberfläche der Aluminiumfolie aufgetragen, und das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt, um einen Vorläufer der positiven Elektrode herzustellen. Der hergestellte positive Elektrodenvorläufer wurde in der Dickenrichtung gepresst, um eine positive Elektrode herzustellen, die die auf der Oberfläche der Aluminiumfolie gebildete aktive Materialschicht der positiven Elektrode aufweist.

[0254] Das Gewicht pro Fläche der positiven Elektrode betrug 92 mg/cm^2 .

[0255] Graphit als aktives Material für die negative Elektrode und Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk als Bindemittel wurden so gemischt, dass das Massenverhältnis zwischen dem Graphit, der Carboxymethylcellulose und dem Styrol-Butadien-Kautschuk 97:0,8:2,2 betrug, und Wasser wurde als Lösungsmittel hinzugefügt, um eine Zusammensetzung zur Bildung einer Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode in Form einer Aufschlämmung herzustellen. Kupferfolie wurde als Stromabnehmer für die negative Elektrode hergerichtet. Die Zusammensetzung, die eine Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode bildet, wurde in überzugähnlicher Form auf die Oberfläche der Kupferfolie aufgetragen, und das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt, um einen Vorläufer der negativen Elektrode herzustellen. Der hergestellte negative Elektrodenvorläufer wurde in der Dickenrichtung gepresst, um eine negative Elektrode mit der auf der Oberfläche der Kupferfolie gebildeten negativen Elektrodenaktivmaterialschicht herzustellen.

[0256] Das Gewicht pro Fläche der negativen Elektrode betrug 43 mg/cm^2 .

[0257] Eine poröse Polypropylenfolie wurde als ein Separator hergerichtet. Der Separator wurde zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode gehalten, um eine Elektrodenanordnung herzustellen. Die Elektrodenanordnung wurde zusammen mit der Elektrolytlösung des Beispiels 16 in eine Laminatfolie in einer beutelartigen Form gelegt und versiegelt, um eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 16 herzustellen.

(Vergleichsbeispiel 9)

[0258] Ethylencarbonat, Fluorethylencarbonat, Ethylmethylcarbonat und Dimethylcarbonat wurden in einem Volumenverhältnis von 20:5:35:40 gemischt, um ein gemischtes Lösungsmittel herzustellen. LiPF_6 wurde in dem gemischten Lösungsmittel gelöst, um eine Elektrolytlösung des Vergleichsbeispiels 9 herzustellen, in der die Konzentration von LiPF_6 $1,2 \text{ mol/L}$ betrug.

[0259] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 9 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 16 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Vergleichsbeispiels 9 verwendet wurde.

(Bewertungsbeispiel 8: Ladungs-/Entladungstest für dick beschichtete Elektrode)

[0260] Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterien des Beispiels 16 und Vergleichsbeispiel 9 wurden bei $0,05 \text{ C}$ auf $3,75 \text{ V}$ geladen und bei $0,33 \text{ C}$ auf $3,0 \text{ V}$ entladen. Die erhaltene Entladungskapazität wird in Tabelle 14 angegeben.

[0261] Der Betrag der Spannungsänderung wurde gemessen, als die Lithium-Ionen-Sekundärbatterien des Beispiels 16 und Vergleichsbeispiel 9, bei denen der SOC auf 5% eingestellt wurde, bei einer konstanten Stromrate für 5 Sekunden unter einer Bedingung von 25°C entladen wurden. Die Messung wurde unter einer Vielzahl von Bedingungen durchgeführt, die durch Änderung der Stromstärke erzeugt wurden. Für jede Lithium-Ionen-Sekundärbatterie mit einem SOC von 5% wurde anhand der erhaltenen Ergebnisse ein konstanter Strom berechnet, bei dem die Zeit für die Entladung auf eine Spannung von $2,23 \text{ V}$ 5 Sekunden betrug. Ein Wert, der sich aus der Multiplikation des Spannungsänderungsbetrags beim Wechsel vom SOC von 5% auf $2,23 \text{ V}$ mit dem berechneten konstanten Strom ergibt, wurde als Leistung beim SOC von 5% definiert. Die Leistung bei einem SOC von 5% ist in Tabelle 14 angegeben.

[0262] Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterien des Beispiels 16 und Vergleichsbeispiel 9, bei denen der SOC auf 95% eingestellt wurde, wurden bei einer Spannung von 2,23 V und einem Strom von 1,1 C unter einer Bedingung von 25°C oder 40°C entladen. Die gemessene Entladungskapazität (High-Rate-Entladungskapazität) und der Prozentsatz der Entladungskapazität in Bezug auf den SOC sind in Tabelle 14 für jede Temperaturbedingung angegeben.

[Tabelle 14]

	Entladungskapazität	Leistung bei SOC von 5%	Hohe Entladungskapazität bei 25°C	% in Bezug auf den SOC bei 25°C	Hohe Entladungskapazität bei 40°C	% in Bezug auf den SOC bei 40°C
Beispiel 16	87,39 mAh	956,3 mW	19,34 mAh	22,13%	25,46 mAh	29,13%
Vergleichsbeispiel 9	89,09 mAh	851,3 mW	14,33 mAh	16,09%	22,65 mAh	25,42%

[0263] Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 16 und die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 9 waren jeweils eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, in der eine dick beschichtete Elektrode mit einem großen Gewicht pro Fläche als positive und negative Elektrode verwendet wurde.

[0264] Das Ergebnis in Tabelle 14 zeigt, dass die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 16 im Vergleich zur Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 9 mit einer herkömmlichen Elektrolytlösung eine ausgezeichnete Leistungscharakteristik bei einer hohen Rate aufweist.

[0265] In der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, die sowohl die dick beschichtete positive Elektrode mit dem aktiven Material der positiven Elektrode mit Olivinstruktur als auch die dick beschichtete negative Elektrode mit Graphit als aktivem Material der negativen Elektrode enthielt, wurde davon ausgegangen, dass die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung in der Lage ist, die Verringerung der Kapazität aufgrund von Entladungen mit hoher Rate bis zu einem gewissen Grad zu hemmen.

(Beispiel 17)

[0266] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. DTD in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurde hinzugefügt und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 17 herzustellen.

[0267] LiFePO_4 als aktives Material für die positive Elektrode, das eine Olivinstruktur aufweist und mit Kohlenstoff beschichtet ist, Acetylschwarz als leitfähiges Additiv und Polyvinylidenfluorid als Bindemittel wurden so gemischt, dass das Massenverhältnis zwischen dem aktiven Material für die positive Elektrode, dem leitfähigen Additiv und dem Bindemittel 90:5:5 betrug, und N-Methyl-2-pyrrolidon wurde als Lösungsmittel hinzugefügt, um eine Zusammensetzung zur Bildung einer Schicht aus aktivem Material für die positive Elektrode in Form einer Aufschlämmung herzustellen. Aluminiumfolie wurde als Stromabnehmer für die positive Elektrode hergerichtet. Die Zusammensetzung, die eine Schicht aus aktivem Material für die positive Elektrode bildet, wurde auf die Oberfläche der Aluminiumfolie in einer überzugähnlichen Form aufgetragen, und das Lösungsmittel wurde danach entfernt, um einen Vorläufer der positiven Elektrode herzustellen. Der hergestellte positive Elektrodenvorläufer wurde in der Dickenrichtung gepresst, um eine positive Elektrode mit der auf der Oberfläche der Aluminiumfolie gebildeten positiven Elektrodenaktivmaterialschicht herzustellen.

[0268] Das Gewicht pro Fläche der positiven Elektrode betrug etwa 13,9 mg/cm².

[0269] Graphit als aktives Material für die negative Elektrode und Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk als Bindemittel wurden so gemischt, dass das Massenverhältnis zwischen Graphit, Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk 97:0,8:2,2 betrug, und Wasser wurde als Lösungsmittel hinzugefügt, um eine Zusammensetzung zur Bildung einer Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode in Form einer Aufschlämmung herzustellen. Kupferfolie wurde als Stromabnehmer für die negative Elektrode hergerichtet. Die Zusammensetzung, die eine Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode bildet, wurde in überzugähnlicher Form auf die Oberfläche der Kupferfolie aufgetragen, und das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt, um einen Vorläufer der negativen Elektrode herzustellen. Der

hergestellte negative Elektrodenvorläufer wurde in der Dickenrichtung gepresst, um eine negative Elektrode mit der auf der Oberfläche der Kupferfolie gebildeten negativen Elektrodenaktivmaterialschicht herzustellen.

[0270] Das Gewicht pro Fläche der negativen Elektrode betrug etwa 6,2 mg/cm².

[0271] Eine poröse Polypropylenfolie wurde als Separator hergerichtet. Der Separator wurde zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode gehalten, um eine Elektrodenanordnung herzustellen. Die Elektrodenanordnung wurde zusammen mit der Elektrolytlösung des Beispiels 17 in eine Laminatfolie in einer beutelartigen Form gelegt und versiegelt, um eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 17 herzustellen.

(Beispiel 18)

[0272] LiPF₆ wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. DTD in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und Fluorethylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 18 herzustellen.

[0273] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 18 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 17 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 18 verwendet wurde.

(Beispiel 19)

[0274] LiPF₆ wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. LiDFOB in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurde zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 19 herzustellen.

[0275] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 19 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 17 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 19 verwendet wurde.

(Beispiel 20)

[0276] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 20 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 17 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 11 verwendet wurde.

(Beispiel 21)

[0277] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 21 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 17 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 10 verwendet wurde.

(Vergleichsbeispiel 10)

[0278] Ethylencarbonat, Ethylmethylcarbonat und Dimethylcarbonat wurden in einem Volumenverhältnis von 30:30:40 gemischt, um ein gemischtes Lösungsmittel herzustellen. LiPF₆, LiFSI und LiDFOB wurden in dem gemischten Lösungsmittel gelöst, um eine Mutterlauge herzustellen, in der die Konzentration von LiPF₆ 1 mol/L, die Konzentration von LiFSI 0,1 mol/L und die Konzentration von LiDFOB 0,2 mol/L betrug. Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurde hinzugefügt und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Vergleichsbeispiels 10 herzustellen.

[0279] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 10 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 17 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Vergleichsbeispiels 10 verwendet wurde.

(Bewertungsbeispiel 9:

Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklustest)

[0280] Für die Lithium-Ionen-Sekundärbatterien der Beispiele 17 bis 21 und des Vergleichsbeispiels 10 wurde ein Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklus-Test durchgeführt.

[Bestätigung der Kapazität]

[0281] Vor dem Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklustest wurde zunächst eine CC-CV-Ladung auf 4,0 V mit einer Rate von 0,4 C durchgeführt. Anschließend wurde eine CC-CV-Entladung auf 2,5 V mit einer Rate von 1 C durchgeführt. Auf diese Weise wurde die Entladungskapazität jeder der Lithium-Ionen-Sekundärbatterien bestätigt.

[Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklus]

[0282] Danach wurde ein Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklus, bei dem eine CC-CV-Ladung auf 4,0 V bei 60°C mit einer Rate von 0,4 C und eine CC-Entladung auf 2,5 V oder auf die SOD von 90% mit einer Rate von 1 C durchgeführt wurde, 50-mal wiederholt. In der vorliegenden Beschreibung bedeutet das Laden, dass Lithium-Ionen von der negativen Elektrode zur positiven Elektrode bewegt werden und eine Potenzialdifferenz zwischen der positiven und der negativen Elektrode erhöht wird.

[0283] Nach Beendigung des 50. Ladungs-/Entladungszyklus wurde die Kapazität jeder Lithium-Ionen-Sekundärbatterie in ähnlicher Weise bestätigt wie die oben beschriebene Bestätigung der Kapazität. Ein Prozentsatz der Entladungskapazität nach dem Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklus im Verhältnis zur Entladungskapazität vor dem Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklus wurde als Kapazitätserhaltungsrate jeder Lithium-Ionen-Sekundärbatterie definiert. Das Ergebnis des Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklustests ist in Tabelle 15 angegeben. Der Test wurde mit n=2 durchgeführt, und der Durchschnittswert der Tests ist in Tabelle 15 angegeben.

[Tabelle 15]

	Nichtwässriges Lösungsmittel	Additiv	Kapazitätserhaltungsrate
Beispiel 17	EC und MP	DTD	87,2%
Beispiel 18	EC und MP	DTD und FEC	87,3%
Beispiel 19	EC und MP	LiDFOB	89,2%
Beispiel 20	EC und MP	LiDFOB und FEC	93,5%
Beispiel 21	EC und MP	LiDFOB und VC	94,3%
Vergleichsbeispiel 10	EC, EMC und DMC	LiDFOB und VC	94,3%

[0284] Wie in Tabelle 15 angegeben, wurde die Kapazitätserhaltungsrate der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie bei einer hohen Temperatur in einem Fall, in dem LiDFOB als Oxalatborat als Additiv der Elektrolytlösung verwendet wurde, im Vergleich zu einem Fall, in dem DTD als cyclischer Sulfatester als Additiv verwendet wurde, verbessert. Die Tabelle zeigt, dass in dem Fall, in dem Fluorethylencarbonat als fluorhaltiges cyclisches Carbonat oder Vinylencarbonat als ungesättigtes cyclisches Carbonat in Kombination mit LiDFOB verwendet wurde, die Kapazitätserhaltungsrate der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie bei einer hohen Temperatur weiter verbessert wurde.

[0285] Insbesondere in einem Fall, in dem Vinylencarbonat in Kombination mit LiDFOB verwendet wurde, wurde die Kapazitätserhaltungsrate der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie bei einer hohen Temperatur in gleichem oder höherem Maße verbessert als im Vergleichsbeispiel 10, in dem ein nichtwässriges Lösungsmittel auf Carbonatbasis anstelle von Methylpropionat als nichtwässriges Lösungsmittel verwendet wurde.

(Bewertungsbeispiel 10: Lagerungstest)

[0286] Für die Lithium-Ionen-Sekundärbatterien der Beispiele 17 bis 21 und des Vergleichsbeispiels 10 wurde eine CC-CV-Ladung auf 4,0 V mit einer Rate von 0,4 C durchgeführt, und eine Ladungskapazität zu diesem Zeitpunkt wurde als Referenz definiert (SOC von 100%). Es wurde ein Lagerungstest durchgeführt, bei dem jede der Lithium-Ionen-Sekundärbatterien mit einem SOC von 100 14 Tage lang bei 40°C gelagert wurde.

[0287] Vor und nach dem Lagerungstest wurde, ähnlich wie in Bewertungsbeispiel 9, die Kapazität bestätigt, und ein Prozentsatz der Entladungskapazität nach dem Lagerungstest zur Entladungskapazität vor dem Lagerungstest wurde als Kapazitätserhaltungsrate jeder Lithium-Ionen-Sekundärbatterie definiert. Das Ergebnis des Lagerungstests ist in Tabelle 16 angegeben. Der Test wurde mit n=2 durchgeführt, und der Durchschnittswert der Tests ist in Tabelle 16 angegeben.

[Tabelle 16]

	Nichtwässriges Lösungsmittel	Additiv	Kapazitätserhaltungsrate
Beispiel 17	EC und MP	DTD	94,3%
Beispiel 18	EC und MP	DTD und FEC	93,5%
Beispiel 19	EC und MP	LiDFOB	93,9%
Beispiel 20	EC und MP	LiDFOB und FEC	95,0%
Beispiel 21	EC und MP	LiDFOB und VC	96,1%
Vergleichsbeispiel 10	EC, EMC und DMC	LiDFOB und VC	95,9%

[0288] Wie in Tabelle 16 angegeben, wurde auch im Lagerungstest, ähnlich wie im Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklustest, in einem Fall, in dem LiDFOB als Oxalatborat als das Additiv der Elektrolytlösung verwendet wurde, die Kapazitätserhaltungsrate der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie nach Lagerung bei 40°C verbessert, und, in einem Fall, in dem Fluorethylencarbonat oder Vinylencarbonat in Kombination mit LiDFOB verwendet wurde, wurde die Kapazitätserhaltungsrate weiter verbessert. Insbesondere in einem Fall, in dem Vinylencarbonat in Kombination mit LiDFOB verwendet wurde, wurde die Kapazitätserhaltungsrate der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie nach Lagerung bei 40°C in gleichem oder höherem Maße verbessert als im Vergleichsbeispiel 10, in dem ein nicht-wässriges Lösungsmittel auf Carbonatbasis als nicht-wässriges Lösungsmittel verwendet wurde.

(Beispiel 22)

[0289] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. DTD in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden zugegeben und aufgelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 22 herzustellen.

[0290] Graphit als aktives Material für die negative Elektrode und Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk als Bindemittel wurden so gemischt, dass das Massenverhältnis zwischen Graphit, Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk 97:0,8:2,2 betrug, und Wasser wurde als Lösungsmittel hinzugefügt, um eine Zusammensetzung zur Bildung einer Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode in Form einer Aufschlämmung herzustellen. Eine Kupferfolie wurde als Stromabnehmer für die negative Elektrode hergerichtet. Die Zusammensetzung, die eine Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode bildet, wurde auf die Oberfläche der Kupferfolie in einer überzugähnlichen Form aufgetragen, und das Lösungsmittel wurde danach entfernt, um einen Vorläufer der negativen Elektrode herzustellen. Der hergestellte negative Elektrodenvorläufer wurde in der Dickenrichtung gepresst, um eine negative Elektrode mit der auf der Oberfläche der Kupferfolie gebildeten Schicht aus aktivem Elektrodenmaterial herzustellen.

[0291] Das Gewicht pro Fläche der negativen Elektrode betrug 6,3 mg/cm², und die Dichte der aktiven Materialschicht der negativen Elektrode betrug 1,5 g/cm³.

[0292] Als Gegenelektrode wurde eine Kupferfolie hergestellt, auf die eine Lithiumfolie mit einer Dicke von 0,2 µm aufgeklebt wurde.

[0293] Als Separator wurde eine poröse Polyolefinfolie hergerichtet. Die negative Elektrode, der Separator und die Gegenelektrode wurden in der Reihenfolge gestapelt, um eine Elektrodenanordnung zu bilden. Die Elektrodenanordnung wurde mit einem Satz von zwei Laminatfolien bedeckt, die Laminatfolien wurden an den drei Seiten versiegelt, und die Elektrolytlösung wurde anschließend in die Laminatfolie in einer beutelartigen Form injiziert. Danach wurden die Laminatfolien an der verbleibenden einen Seite versiegelt und somit an den vier Seiten luftdicht versiegelt, um eine laminatartige Batterie zu erhalten, in der die Elektrodenanordnung und die Elektrolytlösung versiegelt waren. Diese Batterie wurde als negative Elektrodenhalbzelle des Beispiels 22 verwendet.

(Beispiel 23)

[0294] Eine negative Elektrodenhalbzelle des Beispiels 23 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 22 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 10 verwendet wurde.

(Bewertungsbeispiel 11:

Analyse der negativen Elektrodenbeschichtung)

[0295] Bei den Halbzellen mit negativer Elektrode aus den Beispielen 22 und 23 wurde das Potenzial schrittweise durch eine lineare Sweep-Voltammetrie-Methode verändert und eine negative Elektrodenkomponente, die sich daraufhin an der negativen Elektrode bildete, analysiert.

[0296] Zunächst wurde jede Halbzelle mit negativer Elektrode schrittweise mit 0,054 mV/Sekunde von einem offenen Stromkreispotential auf 0,01 V aufgeladen. Anschließend wurde jede Halbzelle mit negativer Elektrode eine Stunde lang bei einer konstanten Spannung von 0,01 V gehalten und danach schrittweise mit 0,054 mV/Sekunde von 0,01 V auf 1,0 V entladen.

[0297] Nach der linearen Sweep-Voltammetrie wurde jede negative Elektrodenhalbzelle in einer Glovebox in Ar-Atmosphäre zerlegt und die negative Elektrode entnommen. Die entnommene negative Elektrode wurde gereinigt und mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert. Das Ergebnis ist in **Fig. 6** und **Fig. 7** dargestellt. Im Folgenden wird, falls nötig, die negative Elektrode in der negativen Elektrodenhalbzelle des Beispiels 22 als negative Elektrode des Beispiels 22 und die negative Elektrode in der negativen Elektrodenhalbzelle des Beispiels 23 als negative Elektrode des Beispiels 23 bezeichnet.

[0298] Wie in **Fig. 6** gezeigt, wurden in den C1s-Spektren der negativen Elektrode des Beispiels 22 und der negativen Elektrode des Beispiels 23 eine Vielzahl von Scheitelpunkten gefunden, die von Kohlenstoff stammen. Unter den Scheitelpunkten waren ein Scheitelpunkt in der Nähe von 291 bis 294 eV und ein Scheitelpunkt in der Nähe von 287 bis 290 eV, von denen angenommen wird, dass sie von einem Abbauprodukt des nichtwässrigen Lösungsmittels der Elektrolytlösung stammen, relativ groß in der negativen Elektrode des Beispiels 22 und relativ klein in der negativen Elektrode des Beispiels 23.

[0299] Ein Scheitelpunkt in der Nähe von 285 eV, der als von Graphit stammend angesehen wird, war bei der negativen Elektrode des Beispiels 22 relativ klein und bei der negativen Elektrode des Beispiels 23 relativ groß. Dies bedeutet, dass die in der negativen Elektrode des Beispiels 22 gebildete Beschichtung relativ dick und die in der negativen Elektrode des Beispiels 23 gebildete Beschichtung relativ dünn war.

[0300] In Anbetracht dieser Ergebnisse wurde in der negativen Elektrodenhalbzelle des Beispiels 23, in der LiDFOB als Additiv der Elektrolytlösung verwendet wurde, der Abbau des in der Elektrolytlösung enthaltenen nichtwässrigen Lösungsmittels gehemmt, so dass davon ausgegangen wurde, dass sich in der negativen Elektrode eine dünne Beschichtung bildet, im Vergleich zu der negativen Elektrodenhalbzelle des Beispiels 22, in der DTD als Additiv der Elektrolytlösung verwendet wurde.

[0301] Wie in **Fig. 7** gezeigt, wurden in den F1s-Spektren der negativen Elektrode des Beispiels 22 und der negativen Elektrode des Beispiels 23 eine Vielzahl von Scheitelpunkten gefunden, die von Fluor stammen. Unter den Scheitelpunkten war ein Scheitelpunkt in der Nähe von 687 bis 690 eV, von dem angenommen wird, dass er von einem Abbauprodukt von LiPF₆ als Salz der Elektrolytlösung stammt, relativ groß bei der negativen Elektrode des Beispiels 22 und relativ klein bei der negativen Elektrode des Beispiels 23.

[0302] Ein Scheitelpunkt in der Nähe von 685 eV, der als von LiF stammend angesehen wird, war bei der negativen Elektrode des Beispiels 22 relativ klein und bei der negativen Elektrode des Beispiels 23 relativ groß.

[0303] In Anbetracht dieser Ergebnisse wurde in der negativen Elektrodenhalbzelle des Beispiels 23, in der LiDFOB als Additiv der Elektrolytlösung verwendet wurde, der Abbau von LiPF_6 , das in der Elektrolytlösung enthalten war, gehemmt, und darüber hinaus wurde eine Beschichtung, die eine große Menge an LiF enthielt, als gebildet angesehen, verglichen mit der negativen Elektrodenhalbzelle des Beispiels 22, in der DTD als Additiv der Elektrolytlösung verwendet wurde.

[0304] Wie oben beschrieben, wird, wenn die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung geladen wird, eine SEI-Beschichtung, die aus dem reduktiven Abbau des Additivs der vorliegenden Erfindung stammt, bevorzugt auf der Oberfläche der negativen Elektrode gebildet. Die SEI-Beschichtung, die eine große Menge an LiF enthält, wird als vorteilhaft für die Hemmung des Abbaus einer Komponente der Elektrolytlösung angesehen. Daher wird durch die Verwendung von LiDFOB als Additiv für die Elektrolytlösung eine weitere Verbesserung der Leistung der in der negativen Elektrode gebildeten SEI-Beschichtung erwartet.

(Beispiel 24)

[0305] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. LiBOB in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden hinzugefügt und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 24 herzustellen.

[0306] LiFePO_4 als aktives Material für die positive Elektrode, das eine Olivinstruktur aufweist und mit Kohlenstoff beschichtet ist, Acetylschwarz als leitfähiges Additiv und Polyvinylidenfluorid als Bindemittel wurden so gemischt, dass das Massenverhältnis zwischen dem aktiven Material für die positive Elektrode, dem leitfähigen Additiv und dem Bindemittel 90:5:5 betrug, und N-Methyl-2-pyrrolidon wurde als Lösungsmittel hinzugefügt, um eine Zusammensetzung zur Bildung einer Schicht aus aktivem Material für die positive Elektrode in Form einer Aufschlämmung herzustellen. Aluminiumfolie wurde als Stromabnehmer für die positive Elektrode hergerichtet. Die Zusammensetzung, die eine Schicht aus aktivem Material für die positive Elektrode bildet, wurde auf die Oberfläche der Aluminiumfolie in einer überzugähnlichen Form aufgetragen, und das Lösungsmittel wurde danach entfernt, um einen Vorläufer für die positive Elektrode herzustellen. Der hergestellte positive Elektrodenvorläufer wurde in der Dickenrichtung gepresst, um eine positive Elektrode mit der auf der Oberfläche der Aluminiumfolie gebildeten positiven Elektrodenaktivmaterialschicht herzustellen.

[0307] Bei der Herstellung der positiven Elektrode betrug das Zielgewicht pro Fläche der positiven Elektrode 13,9 mg/cm², und die Zieldichte der aktiven Materialschicht der positiven Elektrode betrug 2 g/cm³.

[0308] Graphit als aktives Material für die negative Elektrode und Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk als Bindemittel wurden so gemischt, dass das Massenverhältnis zwischen Graphit, Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk 97:0,8:2,2 betrug, und Wasser wurde als Lösungsmittel hinzugefügt, um eine Zusammensetzung zur Bildung einer Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode in Form einer Aufschlämmung herzustellen. Eine Kupferfolie wurde als Stromabnehmer für die negative Elektrode hergerichtet. Die Zusammensetzung, die eine Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode bildet, wurde in überzugähnlicher Form auf die Oberfläche der Kupferfolie aufgetragen, und das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt, um einen Vorläufer der negativen Elektrode herzustellen. Der hergestellte negative Elektrodenvorläufer wurde in der Dickenrichtung gepresst, um eine negative Elektrode mit der auf der Oberfläche der Kupferfolie gebildeten negativen Elektrodenaktivmaterialschicht herzustellen.

[0309] Bei der Herstellung der negativen Elektrode betrug das angestrebte Gewicht pro Fläche der negativen Elektrode 6,3 mg/cm², und die angestrebte Dichte der aktiven Materialschicht der negativen Elektrode betrug 1,3 g/cm³.

[0310] Eine poröse Polypropylenfolie wurde als Separator hergerichtet. Der Separator wurde zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode gehalten, um eine Elektrodenanordnung herzustellen. Die Elektrodenanordnung wurde zusammen mit der Elektrolytlösung des Beispiels 24 in eine Laminatfolie in

einer beutelartigen Form gelegt und versiegelt, um eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 24 herzustellen.

(Beispiel 25)

[0311] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. LiBOB in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und Fluorethylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden hinzugefügt und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 25 herzustellen.

[0312] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 25 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 24 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 25 verwendet wurde.

(Beispiel 26)

[0313] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurde zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 26 herzustellen.

[0314] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 26 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 24 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 26 verwendet wurde.

(Beispiel 27)

[0315] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 27 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 24 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 10 verwendet wurde.

(Bewertungsbeispiel 12: Lagerungstest)

[0316] Für die Lithium-Ionen-Sekundärbatterien der Beispiele 24 bis 27 wurde der Lagerungstest auf die gleiche Weise durchgeführt wie in Bewertungsbeispiel 10.

[0317] Auch in Bewertungsbeispiel 12 wurde die Kapazität vor und nach dem Lagerungstest wie in Bewertungsbeispiel 9 bestätigt, und ein Prozentsatz der Entladungskapazität nach dem Lagerungstest zur Entladungskapazität vor dem Lagerungstest wurde als Kapazitätserhaltungsrate jeder Lithium-Ionen-Sekundärbatterie definiert. Das Ergebnis des Lagerungstests ist in Tabelle 17 angegeben. Der Test wurde mit $n=2$ durchgeführt, und der Durchschnittswert der Tests ist in Tabelle 17 angegeben.

[Tabelle 17]

	Nichtwässriges Lösungsmittel	Additiv	Kapazitätserhaltungsrate
Beispiel 24	EC und MP	LiBOB und VC	96,5%
Beispiel 25	EC und MP	LiBOB und FEC	96,5%
Beispiel 26	EC und MP	VC	96,0%
Beispiel 27	EC und MP	LiDFOB und VC	96,4%
Vergleichsbeispiel 10	EC, EMC und DMC	LiDFOB und VC	95,9%

[0318] Wie in Tabelle 17 angegeben, wurde auch in einem Fall, in dem LiBOB als Oxalatborat als Zusatz der Elektrolytlösung verwendet wurde, die Kapazitätserhaltungsrate der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie nach der Lagerung bei 40°C ähnlich verbessert wie in einem Fall, in dem LiDFOB als Oxalatborat als Zusatz der Elektrolytlösung verwendet wurde. In einem Fall, in dem Fluorethylencarbonat in Kombination mit LiBOB verwendet wurde, und in einem Fall, in dem Vinylencarbonat in Kombination mit LiBOB verwendet wurde, zeigten die Kapazitätserhaltungsraten fast gleiche Werte. Die Kapazitätserhaltungsrate der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie aus Vergleichsbeispiel 10 betrug 95,9%. Daher wurde durch die Verwendung von LiBOB und

LiDFOB als Zusatz zur Elektrolytlösung die Kapazitätserhaltungsrate der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie nach der Lagerung bei 40°C als in gleichem oder höherem Maße verbessert als im Vergleichsbeispiel 10, in dem ein nichtwässriges Lösungsmittel auf Carbonatbasis als nichtwässriges Lösungsmittel verwendet wurde.

(Beispiel 28)

[0319] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 28 wurde unter Verwendung der Elektrolytlösung des Beispiels 10 wie folgt hergestellt.

[0320] LiFePO_4 als aktives Material für die positive Elektrode, das eine Olivinstruktur aufweist und mit Kohlenstoff beschichtet ist, Acetylschwarz als leitfähiges Additiv und Polyvinylidenfluorid als Bindemittel wurden so gemischt, dass das Massenverhältnis zwischen dem aktiven Material für die positive Elektrode, dem leitfähigen Additiv und dem Bindemittel 90:5:5 betrug, und N-Methyl-2-pyrrolidon wurde als Lösungsmittel hinzugefügt, um eine Zusammensetzung zur Bildung einer Schicht aus aktivem Material für die positive Elektrode in Form einer Aufschlämmung herzustellen. Aluminiumfolie wurde als Stromabnehmer für die positive Elektrode hergerichtet. Die Zusammensetzung, die eine Schicht aus aktivem Material für die positive Elektrode bildet, wurde auf die Oberfläche der Aluminiumfolie in einer überzugähnlichen Form aufgetragen, und das Lösungsmittel wurde danach entfernt, um einen Vorläufer der positiven Elektrode herzustellen. Der hergestellte positive Elektrodenvorläufer wurde in der Dickenrichtung gepresst, um eine positive Elektrode mit der auf der Oberfläche der Aluminiumfolie gebildeten positiven Elektrodenaktivmaterialschicht herzustellen.

[0321] Bei der Herstellung der positiven Elektrode betrug das Zielgewicht pro Fläche der positiven Elektrode 40 g/cm^2 , und die Zieldichte der aktiven Materialschicht der positiven Elektrode betrug 2 g/cm^3 .

[0322] Graphit als aktives Material für die negative Elektrode und Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk als Bindemittel wurden so gemischt, dass das Massenverhältnis zwischen Graphit, Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk 97:0,8:2,2 betrug, und Wasser wurde als Lösungsmittel hinzugefügt, um eine Zusammensetzung zur Bildung einer Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode in Form einer Aufschlämmung herzustellen. Eine Kupferfolie wurde als Stromabnehmer für die negative Elektrode hergerichtet. Die Zusammensetzung, die eine Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode bildet, wurde in überzugähnlicher Form auf die Oberfläche der Kupferfolie aufgetragen, und das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt, um einen Vorläufer der negativen Elektrode herzustellen. Der hergestellte negative Elektrodenvorläufer wurde in der Dickenrichtung gepresst, um eine negative Elektrode mit der auf der Oberfläche der Kupferfolie gebildeten negativen Elektrodenaktivmaterialschicht herzustellen.

[0323] Bei der Herstellung der negativen Elektrode betrug das Zielgewicht pro Fläche der negativen Elektrode 18 g/cm^2 , und die Zieldichte der aktiven Materialschicht der negativen Elektrode betrug $1,3 \text{ g/cm}^3$.

[0324] Eine poröse Polypropylenfolie wurde als Separator hergerichtet. Der Separator wurde zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode gehalten, um eine Elektrodenanordnung herzustellen. Die Elektrodenanordnung wurde zusammen mit der Elektrolytlösung des Beispiels 10 in eine Laminatfolie in einer beutelartigen Form gelegt und versiegelt, um eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 28 herzustellen.

(Vergleichsbeispiel 11)

[0325] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 11 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 28 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Vergleichsbeispiels 9 verwendet wurde.

(Bewertungsbeispiel 13:

Test zur Bewertung der Rateneigenschaften)

[0326] Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterien des Beispiels 28 und des Vergleichsbeispiels 11 wurden mit vier Entladeraten von 1 C, 2 C, 3 C und 4 C bis zu einer Spannung von 2,29 V bei einem SOC von 95% entladen. Ein Vergleich der Kapazität, d.h. der Kapazität zu einem Zeitpunkt, an dem die Entladung jeder Lithium-Ionen-Sekundärbatterie beendet war, wurde für jede Entladerate durchgeführt, um die Rateneigenschaften der Lithium-Ionen-Sekundärbatterien des Beispiels 28 und Vergleichsbeispiel 11 zu bewerten. Der Test zur

Bewertung der Rateneigenschaften wurde mit $n=3$ bei jeder der C-Raten durchgeführt, und der Durchschnittswert der Tests wurde für den Vergleich verwendet.

[0327] Für jede Lithium-Ionen-Sekundärbatterie wurde eine durch CC-CV-Laden auf 4,0 V bei einer Rate von 0,4 C erhaltene Ladungskapazität als SOC von 100% definiert. Die Ratenkapazität wurde als Prozentsatz relativ zum SOC von 100% angegeben.

[0328] Die Kapazität der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 28 im Vergleich zur Kapazität der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie aus Vergleichsbeispiel 11 wurde für jede Entladungsrate in Prozent angegeben, und die Differenz zwischen beiden wurde als Steigerungsrate (%) der Kapazität definiert.

[0329] Das Ergebnis ist in Tabelle 18 dargestellt.

[Tabelle 18]

	Nichtwässriges Lösungsmittel	Additiv	Ratenkapazität (%)			
			1C	2C	3C	4C
Beispiel 28	EC und MP	LiDFOB und VC	101	91	71	55
Vergleichsbeispiel 11	EC, FEC, EMC und DMC	Abwesend	97	67	47	37
Steigerungsrate (%) der Ratenkapazität			4	35	52	50

[0330] Wie in Tabelle 18 angegeben, hatte die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 28, in der Methylpropionat als nichtwässriges Lösungsmittel der Elektrolytlösung verwendet wurde, im Vergleich zu der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie von Vergleichsbeispiel 11, in der nur ein nichtwässriges Lösungsmittel auf Carbonatbasis als nichtwässriges Lösungsmittel der Elektrolytlösung verwendet wurde, ausgezeichnete Entladungseigenschaften. Insbesondere bei einer hohen Entladerate, wie z.B. 3C Rate und 4C Rate, erreichte die Kapazität der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 28 das 1,5-fache der Kapazität der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie von Vergleichsbeispiel 11.

[0331] Das Ergebnis zeigt, dass die Entladungseigenschaften der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie durch die Verwendung von Methylpropionat anstelle von Carbonat als nichtwässriges Lösungsmittel der Elektrolytlösung erheblich verbessert wurden.

(Beispiel 29)

[0332] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 29 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 24 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 10 verwendet wurde.

(Vergleichsbeispiel 12)

[0333] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Propylpropionat (kann im Folgenden als PP abgekürzt werden) in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge zu erhalten. LiDFOB in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Vergleichsbeispiels 12 herzustellen.

[0334] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 12 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 24 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Vergleichsbeispiels 12 verwendet wurde.

(Vergleichsbeispiel 13)

[0335] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylbutyrat (im Folgenden als MB abgekürzt) in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. LiDFOB in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf

die Mutterlauge entspricht, und Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Vergleichsbeispiels 13 herzustellen.

[0336] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 13 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 24 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Vergleichsbeispiels 13 verwendet wurde.

(Vergleichsbeispiel 14)

[0337] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Ethylbutyrat (kann im Folgenden als EB abgekürzt werden) in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. LiDFOB in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Vergleichsbeispiels 14 herzustellen.

[0338] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 14 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 24 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Vergleichsbeispiels 14 verwendet wurde.

(Vergleichsbeispiel 15)

[0339] Ethylencarbonat, Ethylmethylcarbonat und Dimethylcarbonat wurden in einem Volumenverhältnis von 30:30:40 gemischt, um ein gemischtes Lösungsmittel herzustellen. LiPF_6 wurde in dem gemischten Lösungsmittel gelöst, um eine Mutterlauge herzustellen, in der die LiPF_6 Konzentration 1 mol/L betrug. LiDFOB in einer Menge, die 0,2 mol/L, bezogen auf die Mutterlauge, entspricht, und Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-%, bezogen auf die Mutterlauge, entspricht, wurden hinzugefügt und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Vergleichsbeispiels 15 herzustellen.

[0340] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 15 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 24 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Vergleichsbeispiels 15 verwendet wurde.

(Bewertungsbeispiel 14: Lagerungstest)

[0341] Für die Lithium-Ionen-Sekundärbatterien des Beispiels 29 und den Vergleichsbeispielen 12 bis 15 wurde eine CC-CV-Ladung auf 4,0 V mit einer Rate von 0,4 C durchgeführt, und eine Ladungskapazität zu diesem Zeitpunkt wurde als Referenz definiert (SOC von 100%). Es wurde ein Lagerungstest durchgeführt, bei dem jede der Lithium-Ionen-Sekundärbatterien mit einem SOC von 100 für 11 Tage bei 40°C gelagert wurde.

[0342] Vor und nach dem Lagerungstest wurde, ähnlich wie in Bewertungsbeispiel 9, die Kapazität bestätigt, und ein Prozentsatz der Entladungskapazität nach dem Lagerungstest zur Entladungskapazität vor dem Lagerungstest wurde als Kapazitätserhaltungsrate jeder Lithium-Ionen-Sekundärbatterie definiert.

[0343] Nach dem Lagerungstest wurde eine Spannungsänderung gemessen, wenn jede Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, deren SOC auf 60% eingestellt war, fünf Sekunden lang bei einer konstanten Stromrate und einer Temperatur von 25°C entladen wurde. Die Messung wurde unter einer Vielzahl von Bedingungen durchgeführt, die durch Änderung der Stromstärke erzeugt wurden. Für jede Lithium-Ionen-Sekundärbatterie mit einem SOC von 60% wurde anhand des erhaltenen Ergebnisses ein konstanter Strom (mA) berechnet, bei dem die Zeit für die Entladung auf eine Spannung von 2,5 V 10 Sekunden betrug. Ein Wert, der sich aus der Multiplikation des Spannungsänderungsbetrags beim Übergang vom SOC von 60% auf 2,5 V mit dem berechneten konstanten Strom ergibt, wurde als Ausgabe definiert.

[0344] Das Ergebnis des oben beschriebenen Lagerungstests ist in Tabelle 19 angegeben.

[Tabelle 19]

	Nichtwässriges Lösungsmittel	Additiv	Kapazitätserhaltungsrate	Ausgabe
Beispiel 29	EC und MP	LiDFOB und VC	95,6%	1649 mW
Vergleichsbeispiel 12	EC und PP	LiDFOB und VC	96,2%	1137 mW
Vergleichsbeispiel 13	EC und MB	LiDFOB und VC	95,8%	1328 mW
Vergleichsbeispiel 14	EC und EB	LiDFOB und VC	95,8%	1052 mW
Vergleichsbeispiel 15	EC, EMC und DMC	LiDFOB und VC	95,6%	1405 mW

[0345] Wie in Tabelle 19 angegeben, war die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 29, in der Methylpropionat als nichtwässriges Lösungsmittel der Elektrolytlösung verwendet wurde, sowohl bei der Kapazitätserhaltungsrate als auch bei der Leistung ausgezeichnet und wies insbesondere eine Leistung auf, die viel größer war als die des Vergleichsbeispiels 15, in dem das nichtwässrige Lösungsmittel auf Carbonatbasis als nichtwässriges Lösungsmittel verwendet wurde. Entsprechend dem Ergebnis wurde die Nützlichkeit der Auswahl von Methylpropionat als nichtwässriges Lösungsmittel unterstützt.

(Beispiel 30)

[0346] Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 30 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 10 hergestellt, mit der Ausnahme, dass das Zielgewicht pro Fläche der negativen Elektrode 6,2 mg/cm² betrug und die Zieldichte der aktiven Materialschicht der negativen Elektrode 1,5 g/cm³ bei der Herstellung der negativen Elektrode. Die Elektrolytlösung der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 30 war die gleiche wie die Elektrolytlösung des Beispiels 10. Das heißt, die Elektrolytlösung wurde durch Lösen von LiPF₆ in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge zu erzeugen, und Hinzufügen und Lösen von LiDFOB in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, erhalten.

(Beispiel 31)

[0347] Eine Elektrolytlösung des Beispiels 31 wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 10 hergestellt, mit der Ausnahme, dass LiPF₆ in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst wurde, in dem Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 10:5:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 31 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 30 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 31 verwendet wurde.

(Beispiel 32)

[0348] Eine Elektrolytlösung des Beispiels 32 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 10 hergestellt, mit der Ausnahme, dass LiPF₆ in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst wurde, in dem Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 5:10:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 32 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 30 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 32 verwendet wurde.

(Beispiel 33)

[0349] Eine Elektrolytlösung des Beispiels 33 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 10 hergestellt, mit der Ausnahme, dass LiPF₆ in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst wurde, in dem Propylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 33 wurde auf die

gleiche Weise wie in Beispiel 30 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 33 verwendet wurde.

(Bewertungsbeispiel 15:

Hochtemperatur-Ladungs/Entladungszyklustest)

[0350] Für die Lithium-Ionen-Sekundärbatterien der Beispiele 30 bis 33 wurde ein Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklustest durchgeführt.

[Bestätigung der Kapazität]

[0351] Vor dem Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklustest wurde zunächst eine CC-CV-Ladung auf 4,0 V mit einer Rate von 0,4 C durchgeführt. Anschließend wurde eine CC-CV-Entladung auf 2,5 V mit einer Rate von 1 C über zwei Stunden durchgeführt. Auf diese Weise wurde die Entladungskapazität der einzelnen Lithium-Ionen-Sekundärbatterien bestätigt.

[Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklus]

[0352] Danach wurde ein Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklus, bei dem eine CC-CV-Ladung auf 4,0 V bei 60°C mit einer Rate von 1 C durchgeführt wurde, und eine CC-Entladung mit einer Rate von 1 C, bis die SOD 90% erreicht hatte, 300 Mal wiederholt. In der vorliegenden Beschreibung bedeutet das Laden, dass Lithium-Ionen von der positiven Elektrode zur negativen Elektrode bewegt werden und eine Potenzialdifferenz zwischen der positiven und der negativen Elektrode erhöht wird.

[0353] Nach Beendigung des 300. Lade-/Entladezyklus wurde die Kapazität jeder Lithium-Ionen-Sekundärbatterie in ähnlicher Weise bestätigt wie die oben beschriebene Bestätigung der Kapazität. Ein Prozentsatz der Entladungskapazität nach dem Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklus zur Entladungskapazität vor dem Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklus wurde als Kapazitätserhaltungsrate jeder Lithium-Ionen-Sekundärbatterie definiert. Die anfängliche Kapazität jeder Lithium-Ionen-Sekundärbatterie ist in Tabelle 20 angegeben, und das Ergebnis des Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklustests ist in Tabelle 21 und **Fig. 8** dargestellt. Der Test wurde mit n=3 durchgeführt, und der Durchschnittswert der Tests ist in den Tabellen 20 und 21 angegeben. Die PC-Mischungsrate in **Fig. 8** stellt den prozentualen Anteil des Volumens von Propylencarbonat im Verhältnis zur Summe des Volumens von Ethylencarbonat und des Volumens von Propylencarbonat in der Mutterlauge dar.

[Tabelle 20]

	Mutterlauge	Additiv	Anfängliche Kapazität (mAh)
Beispiel 30	1,2M LiPF ₆ EC:PC:MP=15:0:85	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiDFOB	13,5
Beispiel 31	1,2M LiPF ₆ EC:PC:MP=10:5:85	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiDFOB	13,5
Beispiel 32	1,2M LiPF ₆ EC:PC:MP=5:10:85	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiDFOB	13,6
Beispiel 33	1,2M LiPF ₆ EC:PC:MP=0:15:85	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiDFOB	13,5

EC: Ethylencarbonat, PC: Propylencarbonat,
MP: Methylpropionat, LiDFOB: Lithiumdifluor(oxalato)borat

[Tabelle 21]

	Mutterlauge	Additiv	Kapazitätserhaltungsrate (%)
Beispiel 30	1,2M LiPF ₆ EC:PC:MP=15:0:85 EC: PC=100:0	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiD-FOB	72,5

	Mutterlauge	Additiv	Kapazitätserhaltungsrate (%)
Beispiel 31	1,2M LiPF ₆ EC:PC: MP=10:5:85 EC: PC=67:33	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiD- FOB	76,6
Beispiel 32	1,2M LiPF ₆ EC:PC: MP=5:10:85 EC: PC=33:67	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiD- FOB	77,5
Beispiel 33	1,2M LiPF ₆ EC:PC: MP=0:15:85 EC: PC=0:100	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiD- FOB	75,6

EC: Ethylencarbonat, PC: Propylencarbonat,
MP: Methylpropionat, LiDFOB: Lithiumdifluor(oxalato)borat

[0354] In jeder der Lithium-Ionen-Sekundärbatterien der Beispiele 30 bis 33 wurde Graphit als negative Elektrode verwendet. Wie jedoch in Tabelle 20 angegeben, waren die anfänglichen Kapazitäten der Lithium-Ionen-Sekundärbatterien in einem Fall, in dem nur Ethylencarbonat als nichtwässriges Lösungsmittel verwendet wurde, und in einem Fall, in dem Propylencarbonat anstelle von Ethylencarbonat als nichtwässriges Lösungsmittel verwendet wurde, nicht wesentlich unterschiedlich, und eine nachteilige Auswirkung auf die Batterieeigenschaften aufgrund von Propylencarbonat wurde nicht festgestellt. Es wurde angenommen, dass dies auf das Zusammenwirken anderer Komponenten in den Elektrolytlösungen der Beispiele 10 und 31 bis 33 zurückzuführen ist, die für die Lithium-Ionen-Sekundärbatterien der Beispiele 30 bis 33 verwendet wurden.

[0355] Wie in Tabelle 21 angegeben, wurde die Kapazitätserhaltungsrate der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie erhöht, wenn Propylencarbonat als nichtwässriges Lösungsmittel verwendet wurde. Die Wirkung der Verbesserung der Kapazitätserhaltungsrate wurde größer, wenn sowohl das Ethylencarbonat als auch das Propylencarbonat in Kombination verwendet wurden, und war besonders signifikant in einem Fall, in dem ein Volumenverhältnis zwischen dem Ethylencarbonat und dem Propylencarbonat in einem Bereich von 33:67 bis 67:33 oder einem Bereich von 50:50 bis 25:75 lag, wie in Tabelle 21 und **Fig. 8** angegeben.

(Bewertungsbeispiel 16: Lagerungstest)

[0356] Für die Lithium-Ionen-Sekundärbatterien der Beispiele 30 bis 33 wurde eine CC-CV-Ladung auf 4,0 V mit einer Rate von 0,4 C durchgeführt, und eine Ladungskapazität zu diesem Zeitpunkt wurde als Referenz definiert (SOC von 100%). Es wurde ein Lagerungstest durchgeführt, bei dem jede der Lithium-Ionen-Sekundärbatterien mit einem SOC von 100 bei 40°C für 40 Tage gelagert wurde.

[0357] Vor und nach dem Lagerungstest wurde, ähnlich wie in Bewertungsbeispiel 15, die Kapazität bestätigt, und ein Prozentsatz der Entladungskapazität nach dem Lagerungstest zur Entladungskapazität vor dem Lagerungstest wurde als Kapazitätserhaltungsrate jeder Lithium-Ionen-Sekundärbatterie definiert. Das Ergebnis des Lagerungstests ist in Tabelle 22 und **Fig. 9** dargestellt. Der Test wurde mit n=2 durchgeführt, und der Durchschnittswert der Tests ist in Tabelle 22 angegeben. Die PC-Mischungsrate in **Fig. 9** stellt den prozentualen Anteil des Volumens von Propylencarbonat im Verhältnis zur Summe des Volumens von Ethylencarbonat und des Volumens von Propylencarbonat in der Mutterlauge dar.

[Tabelle 22]

	Mutterlauge	Additiv	Kapazitätserhaltungsrate (%)
Beispiel 30	1,2M LiPF ₆ EC:PC: MP=15:0:85 EC: PC= 100:0	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiD- FOB	93,3
Beispiel 31	1,2M LiPF ₆ EC:PC: MP=10:5:85 EC:PC=67:33	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiD- FOB	93,8
Beispiel 32	1,2M LiPF ₆ EC:PC: MP=5:10:85 EC:PC=33:67	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiD- FOB	93,6

	Mutterlauge	Additiv	Kapazitätserhaltungsrate (%)
Beispiel 33	1,2M LiPF ₆ EC:PC: MP=0:15:85 EC:PC=0:100	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiD- FOB	93,5

EC: Ethylencarbonat, PC: Propylencarbonat,
MP: Methylpropionat, LiDFOB: Lithiumdifluor(oxalato)borat

[0358] Wie in Tabelle 22 angegeben, wurde auch im Lagerungstest, ähnlich wie beim Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklustest, durch die Verwendung von Propylencarbonat als nichtwässriges Lösungsmittel die Kapazitätserhaltungsrate der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie nach der Lagerung bei 40°C verbessert. Die Wirkung der Verbesserung der Kapazitätserhaltungsrate wurde größer, wenn sowohl das Ethylencarbonat als auch das Propylencarbonat in Kombination verwendet wurden, und war besonders signifikant in einem Fall, in dem ein Volumenverhältnis zwischen dem Ethylencarbonat und dem Propylencarbonat in einem Bereich von 33:67 bis 67:33 oder einem Bereich von 75:25 bis 25:75 lag.

(Beispiel 34)

[0359] LiPF₆ wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. LiDFOB in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 34 herzustellen. Die Zusammensetzung der Elektrolytlösung des Beispiels 34 war die gleiche wie die Zusammensetzung der Elektrolytlösung des Beispiels 10.

[0360] LiMn_{0,75}Fe_{0,25}PO₄ als aktives Material der positiven Elektrode, das eine Olivinstruktur aufweist und mit Kohlenstoff beschichtet ist, ein leitfähiges Additiv auf Kohlenstoffbasis als leitfähiges Additiv und Polyvinylidenfluorid als Bindemittel wurden so gemischt, dass das Massenverhältnis zwischen dem aktiven Material der positiven Elektrode, dem leitfähigen Additiv und dem Bindemittel 94.6:0,4:5,0 war, und N-Methyl-2-Pyrrolidon wurde als Lösungsmittel hinzugefügt, um eine positive Elektrodenaktivmaterialschicht bildende Zusammensetzung in einer Aufschlammungsform herzustellen. Aluminiumfolie wurde als Stromabnehmer für die positive Elektrode hergerichtet. Die Zusammensetzung, die eine Schicht aus aktivem Material für die positive Elektrode bildet, wurde auf die Oberfläche der Aluminiumfolie in einer überzugähnlichen Form aufgetragen, und das Lösungsmittel wurde danach entfernt, um einen Vorläufer der positiven Elektrode herzustellen. Der hergestellte positive Elektrodenvorläufer wurde in der Dickenrichtung gepresst, um eine positive Elektrode mit der auf der Oberfläche der Aluminiumfolie gebildeten positiven Elektrodenaktivmaterialschicht herzustellen.

[0361] Bei der Herstellung der positiven Elektrode betrug das Zielgewicht pro Fläche der positiven Elektrode 13,9 mg/cm², und die Zieldichte der aktiven Materialschicht der positiven Elektrode betrug 1,8 g/cm³.

[0362] Graphit als aktives Material für die negative Elektrode und Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk als Bindemittel wurden so gemischt, dass das Massenverhältnis zwischen Graphit, Carboxymethylcellulose und Styrol-Butadien-Kautschuk 97:0,8:2,2 betrug, und Wasser wurde als Lösungsmittel hinzugefügt, um eine Zusammensetzung zur Bildung einer Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode in Aufschlammungsform herzustellen. Eine Kupferfolie wurde als Stromabnehmer für die negative Elektrode hergerichtet. Die Zusammensetzung, die eine Schicht aus aktivem Material für die negative Elektrode bildet, wurde in einer überzugartigen Form auf die Oberfläche der Kupferfolie aufgetragen, und das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt, um einen Vorläufer der negativen Elektrode herzustellen. Der hergestellte negative Elektrodenvorläufer wurde in der Dickenrichtung gepresst, um eine negative Elektrode mit der auf der Oberfläche der Kupferfolie gebildeten negativen Elektrodenaktivmaterialschicht herzustellen.

[0363] Bei der Herstellung der negativen Elektrode betrug das angestrebte Gewicht pro Fläche der negativen Elektrode 6,3 mg/cm², und die angestrebte Dichte der aktiven Materialschicht der negativen Elektrode betrug 1,3 bis 1,35 g/cm³.

[0364] Eine poröse Polypropylenfolie wurde als Separator hergerichtet. Der Separator wurde zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode gehalten, um eine Elektrodenanordnung herzustellen. Die Elektrodenanordnung wurde zusammen mit der Elektrolytlösung des Beispiels 34 in eine Laminatfolie in

einer beutelartigen Form gegeben und versiegelt, um eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 34 herzustellen.

(Referenzbeispiel 1)

[0365] Eine Elektrolytlösung des Referenzbeispiels 1 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass LiPF_6 in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst wurde, in dem Ethylencarbonat und Ethylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Referenzbeispiels 1 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Referenzbeispiels 1 verwendet wurde.

(Referenzbeispiel 2)

[0366] Eine Elektrolytlösung des Referenzbeispiels 2 wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass LiPF_6 in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst wurde, in dem Ethylencarbonat und Propylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Referenzbeispiels 2 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Referenzbeispiels 2 verwendet wurde.

(Beispiel 35)

[0367] Eine Elektrolytlösung des Beispiels 35 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass LiPF_6 in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst wurde, in dem Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:15:70 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 35 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 35 verwendet wurde.

(Beispiel 36)

[0368] Eine Elektrolytlösung des Beispiels 36 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass LiPF_6 in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst wurde, in dem Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:30:55 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 36 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 36 verwendet wurde.

(Vergleichsbeispiel 16)

[0369] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Elektrolytlösung von Vergleichsbeispiel 16 herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 16 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Vergleichsbeispiels 16 verwendet wurde.

(Beispiel 37)

[0370] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurde hinzugefügt und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 37 herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 37 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 37 verwendet wurde.

(Beispiel 38)

[0371] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mut-

terlauge herzustellen. Fluorethylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurde hinzugefügt und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 38 herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 38 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 38 verwendet wurde.

(Beispiel 39)

[0372] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-%, bezogen auf die Mutterlauge, entspricht, und 1,3-Propansulton in einer Menge, die 0,5 Masse-%, bezogen auf die Mutterlauge, entspricht, wurden zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 39 herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 39 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 39 verwendet wurde.

(Beispiel 40)

[0373] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und Succinonitril in einer Menge, die 0,5 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 40 herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 40 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 40 verwendet wurde.

(Beispiel 41)

[0374] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und Lithiumdifluorophosphat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 41 herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 41 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 41 verwendet wurde.

(Beispiel 42)

[0375] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und LiDFOB in einer Menge, die 0,5 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 42 herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 42 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 42 verwendet wurde.

(Beispiel 43)

[0376] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und LiDFOB in einer Menge, die 1,5 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden hinzugefügt und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 43 herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 43 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 43 verwendet wurde.

(Beispiel 44)

[0377] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:85 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge ent-

spricht, LiDFOB in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und Succinonitril in einer Menge, die 0,5 Masse% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 44 herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 44 wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 44 verwendet wurde.

(Beispiel 45)

[0378] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:15:70 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, LiDFOB in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und Succinonitril in einer Menge, die 0,5 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden zugegeben und aufgelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 45 herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 45 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 45 verwendet wurde.

(Beispiel 46)

[0379] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:15:70 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, LiDFOB in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, Succinonitril in einer Menge, die 0,5 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und Fluorethylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 46 herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 46 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 46 verwendet wurde.

(Beispiel 47)

[0380] LiPF_6 wurde in einer Konzentration von 1,2 mol/L in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, in dem Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Methylpropionat in einem Volumenverhältnis von 15:15:70 gemischt wurden, um eine Mutterlauge herzustellen. Vinylencarbonat in einer Menge, die 1 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, LiDFOB in einer Menge, die 0,5 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, und Succinonitril in einer Menge, die 0,5 Masse-% in Bezug auf die Mutterlauge entspricht, wurden zugegeben und gelöst, um eine Elektrolytlösung des Beispiels 47 herzustellen. Eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 47 wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 34 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Elektrolytlösung des Beispiels 47 verwendet wurde.

(Bewertungsbeispiel 16:

Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklustest)

[0381] Für die Lithium-Ionen-Sekundärbatterien der Beispiele 34 bis 47, der Referenzbeispiele 1 und 2 und des Vergleichsbeispiels 16 wurde ein Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklus-Test durchgeführt.

[Bestätigung der Kapazität]

[0382] Zunächst wurde vor dem Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklustest eine CC-CV-Ladung auf 4,3 V mit einer Rate von 0,4 C durchgeführt. Danach wurde eine CC-CV-Entladung auf 3 V mit einer Rate von 0,33 C durchgeführt. Auf diese Weise wurde die Entladungskapazität jeder der Lithium-Ionen-Sekundärbatterien bestätigt

[Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklus]

[0383] Danach wurde ein Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklus, bei dem eine CC-CV-Ladung auf 4,3 V bei 60°C mit einer Rate von 1 C durchgeführt wurde, und eine CC-Entladung mit einer Rate von 1 C, bis die SOD 90% betrug, 100 Mal wiederholt. In der vorliegenden Beschreibung bedeutet das Laden, dass Lithium-

Ionen von der negativen Elektrode zur positiven Elektrode bewegt werden und eine Potenzialdifferenz zwischen der positiven und der negativen Elektrode erhöht wird.

[0384] Nach Beendigung des 100. Lade-/Entladezyklus wurde die Kapazität jeder Lithium-Ionen-Sekundärbatterie in ähnlicher Weise wie bei der oben beschriebenen Bestätigung der Kapazität bestätigt. Ein Prozentsatz der Entladungskapazität nach dem Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklus im Vergleich zur Entladungskapazität vor dem Hochtemperatur-Ladungs-/Entladungszyklus wurde als Kapazitätserhaltungsrate jeder Lithium-Ionen-Sekundärbatterie definiert. Die anfängliche Kapazität der einzelnen Lithium-Ionen-Sekundärbatterien ist in den Tabellen 23 bis 27 angegeben. Der Test wurde mit $n=2$ durchgeführt, und der Durchschnittswert der Tests ist in den Tabellen 20 und 21 angegeben.

[Tabelle 23]

	Mutterlauge	Additiv	Kapazitätserhaltungsrate (%)
Beispiel 34	1,2M LiPF ₆ EC:MP=15:85	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiDFOB	81,1
Referenzbeispiel 1	1,2M LiPF ₆ EC:EP=15:85	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiDFOB	76,6
Referenzbeispiel 2	1,2M LiPF ₆ EC:PP=15:85	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiDFOB	74,7

EC: Ethylencarbonat, MP: Methylpropionat, EP: Ethylpropionat, PP: Propylpropionat, VC: Vinylencarbonat, LiDFOB: Lithiumdifluor(oxalato)borat

[0385] Wie in Tabelle 23 angegeben, hatte die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie des Beispiels 34, in der Methylpropionat als Hauptlösungsmittel der Elektrolytlösung verwendet wurde, eine größere Kapazitätserhaltungsrate und eine bessere Haltbarkeit im Vergleich zu der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie von Referenzbeispiel 1, in der Ethylpropionat als Hauptlösungsmittel der Elektrolytlösung verwendet wurde, und der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie von Referenzbeispiel 2, in der Propylpropionat als Hauptlösungsmittel der Elektrolytlösung verwendet wurde. Somit wurde auch für die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, in der LiMn_{0.75}Fe_{0.25}PO₄ als eine Art von LiMn_xFe_yPO₄ für das aktive Material der positiven Elektrode verwendet wurde, die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung, in der Methylpropionat als Hauptlösungsmittel verwendet wurde, als geeignet angesehen.

[Tabelle 24]

	Mutterlauge	Additiv	Kapazitätserhaltungsrate (%)
Beispiel 34	1,2M LiPF ₆ EC:MP=15:85	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiDFOB	81,1
Beispiel 35	1,2M LiPF ₆ EC:PC:MP=15:15:70	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiDFOB	81,9
Beispiel 36	1,2M LiPF ₆ EC:PC:MP=15:30:55	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiDFOB	81,3

EC: Ethylencarbonat, MP: Methylpropionat, PC: Propylencarbonat, VC: Vinylencarbonat, LiDFOB: Lithiumdifluor(oxalato)borat

[0386] Wie in Tabelle 24 angegeben, hatte die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie in einem Fall, in dem sowohl Ethylencarbonat als auch Propylencarbonat in Kombination als Sublösungsmittel der Elektrolytlösung wie in den Beispielen 35 und 36 verwendet wurden, eine verbesserte Kapazitätserhaltungsrate und eine ausgezeichnete Haltbarkeit, verglichen mit einem Fall, in dem nur Ethylencarbonat als Sublösungsmittel wie in Beispiel 34 verwendet wurde. Diesem Ergebnis zufolge wurde die Verwendung von Propylencarbonat als nicht-wässriges Lösungsmittel auch in dem Fall als nützlich angesehen, in dem LiMn_xFe_yPO₄ als aktives Material für die positive Elektrode verwendet wurde.

[0387] Für die Haltbarkeit wurde Beispiel 35>Beispiel 36>Beispiel 34 erfüllt. Daher lag in einem Fall, in dem $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ als aktives Material für die positive Elektrode verwendet wurde, das Verhältnis zwischen Ethylencarbonat und Propylencarbonat bevorzugt in einem Bereich von 30:70 bis 70:30 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 60:40 bis 40:60.

[Tabelle 25]

	Mutterlauge	Additiv	Kapazitätserhaltungsrate (%)
Vergleichsbeispiel 16	1,2M LiPF_6 EC:MP=15:85	Abwesend	72,7
Beispiel 37	1,2M LiPF_6 EC:MP=15:85	1 Gew.-% VC	75,9
Beispiel 38	1,2M LiPF_6 EC:MP=15:85	1 Gew.-% FEC	75,8
Beispiel 39	1,2M LiPF_6 EC:MP=15:85	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% PS	76,8
Beispiel 40	1,2M LiPF_6 EC:MP=15:85	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% SN	80,0
Beispiel 41	1,2M LiPF_6 EC:MP=15:85	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiPO_2F_2	76,0
Beispiel 34	1,2M LiPF_6 EC:MP=15:85	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiDFOB	81,1

EC: Ethylencarbonat, MP: Methylpropionat, VC: Vinylencarbonat, FEC: Fluorethylencarbonat, PS: 1,3-Propan sulfon, SN: Succinonitril, LiPO_2F_2 : Lithiumdifluorophosphat, LiDFOB: Lithiumdifluor(oxalato)borat

[0388] Wie in Tabelle 25 angegeben, hatte die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie von jedem der Beispiele 34 und 37 bis 41 eine größere Kapazitätserhaltungsrate und eine ausgezeichnete Haltbarkeit im Vergleich zur Lithium-Ionen-Sekundärbatterie von Vergleichsbeispiel 16. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Elektrolytlösung der vorliegenden Erfindung, die das Additiv in der Elektrolytlösung enthält, auch in einem Fall als nützlich angesehen wurde, in dem $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ für das aktive Material der positiven Elektrode verwendet wurde. Da die Haltbarkeit in Beispiel 34, Beispiel 39 und Beispiel 40 besonders gut war, wurden sowohl Vinylencarbonat als auch LiDFOB als Additiv besonders bevorzugt in Kombination verwendet, oder ein Nitril zusätzlich zu Vinylencarbonat als Additiv wurde als zweites Additiv besonders bevorzugt verwendet.

[Tabelle 26]

	Mutterlauge	Additiv	Kapazitätserhaltungsrate (%)
Beispiel 42	1,2M LiPF_6 EC:MP=15:85	1 Gew.-% VC 0,5 Gew.-% LiDFOB	72,7
Beispiel 34	1,2M LiPF_6 EC:MP=15:85	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiDFOB	81,1
Beispiel 43	1,2M LiPF_6 EC:MP=15:85	1 Gew.-% VC 1,5 Gew.-% LiDFOB	76,3

EC: Ethylencarbonat, MP: Methylpropionat, VC: Vinylencarbonat, LiDFOB: Lithiumdifluor(oxalato)borat

[0389] Wie in Tabelle 26 angegeben, wurde für die Kapazitätserhaltungsrate der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie Beispiel 34>Beispiel 43>Beispiel 42 erfüllt. Dieses Ergebnis zeigt, dass der Gehalt an LiDFOB als besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,6 bis 2 Masse-%, einem Bereich von 0,6 bis 1,5 Masse-% oder einem Bereich von 0,6 bis 1,4 Masse-% in Bezug auf die Gesamtmasse der Mutterlauge, d.h. die Gesamtmasse ohne die Masse des Additivs der vorliegenden Erfindung, in einem Fall betrachtet wurde, in dem $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ für das aktive Material der positiven Elektrode verwendet wurde.

[Tabelle 27]

	Mutterlauge	Additiv	Kapazitätserhaltungsrate (%)
Beispiel 34	1,2M LiPF ₆ EC:MP=15:85	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiDFOB	81,1
Beispiel 44	1,2M LiPF ₆ EC:MP=15:85	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiDFOB 0,5 Gew.-% SN	82,7
Beispiel 45	1,2M LiPF ₆ EC:PC:MP=15:15:70	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiDFOB 0,5 Gew.-% SN	81,4
Beispiel 46	1,2M LiPF ₆ EC:PC:MP=15:15:70	1 Gew.-% VC 1 Gew.-% LiDFOB 0,5 Gew.-% SN 1 Gew.-% FEC	81,4
Beispiel 47	1,2M LiPF ₆ EC:PC:MP=15:15:70	1 Gew.-% VC 0,5 Gew.-% LiDFOB 0,5 Gew.-% SN	81,8

EC: Ethylencarbonat, PC: Propylencarbonat, MP: Methylpropionat, VC: Vinylencarbonat, FEC: Fluorethylencarbonat, SN: Succinonitril, LiDFOB: Lithiumdifluor(oxalato)borat

[0390] Wie in Tabelle 27 angegeben, wurde die Kapazitätserhaltungsrate der Lithium-Ionen-Sekundäratterie, in der LiMn_x Fe_y PO₄ als aktives Material für die positive Elektrode und LiDFOB als Additiv in der Elektrolytlösung verwendet wurde, durch die Zugabe eines Nitrils als zweites Additiv zur Elektrolytlösung verbessert.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 2010123300 A [0011]
- JP 2013140734 A [0011]
- JP H1125983 A [0083]
- JP 201279554 A [0083]
- JP 2015201318 A [0103]

Patentansprüche

1. Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, umfassend:
eine positive Elektrode, die ein aktives Material für die positive Elektrode mit einer Olivinstruktur beinhaltet;
eine negative Elektrode, die Graphit als ein aktives Material für die negative Elektrode aufweist; und
eine Elektrolytlösung, wobei
die Elektrolytlösung LiPF_6 , ein cyclisches Alkylencarbonat, das aus Ethylencarbonat und Propylencarbonat ausgewählt ist, Methylpropionat, und ein Additiv enthält, bei dem der reduktive Abbau bei einem Potential beginnt, das höher ist als das Potential, bei dem bei den oben erwähnten Komponenten der Elektrolytlösung der reduktive Abbau beginnt.
2. Lithium-Ionen-Sekundärbatterie nach Anspruch 1, wobei das Additiv ein cyclischer Sulfatester und/oder ein Oxalatborat ist.
3. Lithium-Ionen-Sekundärbatterie nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Elektrolytlösung ein fluorhaltiges cyclisches Carbonat und/oder ein ungesättigtes cyclisches Carbonat enthält.
4. Lithium-Ionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Additiv Lithiumdifluor (oxalato)borat und/oder Lithiumbis(oxalato)borat ist, und die Elektrolytlösung Fluorethylencarbonat und/oder Vinylencarbonat enthält.
5. Lithium-Ionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Lithium-Ionenkonzentration in der Elektrolytlösung in einem Bereich von 0,8 bis 1,8 mol/L liegt.
6. Lithium-Ionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Anteil des Methylpropionats in der Elektrolytlösung 50 bis 95 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des cyclischen Alkylencarbonats und des Methylpropionats, beträgt.
7. Lithium-Ionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Verhältnis des cyclischen Alkylencarbonats zu einem gesamten nichtwässrigen Lösungsmittel in der Elektrolytlösung 5 bis 30 Volumen-% beträgt.
8. Lithium-Ionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Menge einer aktiven Materialschicht der positiven Elektrode, die auf einer Oberfläche der Stromabnehmerfolie der positiven Elektrode gebildet ist, nicht weniger als 20 mg/cm² ist, und die Menge einer aktiven Materialschicht der negativen Elektrode, die auf einer Oberfläche der Stromabnehmerfolie der negativen Elektrode gebildet ist, nicht weniger als 10 mg/cm² ist.
9. Lithium-Ionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, die eine bipolare Elektrode umfasst, bei der eine aktive Materialschicht der positiven Elektrode auf einer Oberfläche der Stromabnehmerfolie und eine aktive Materialschicht der negativen Elektrode auf einer anderen Oberfläche gebildet ist.
10. Lithium-Ionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Elektrolytlösung das Propylencarbonat enthält.
11. Lithium-Ionen-Sekundärbatterie nach Anspruch 10, wobei der Anteil des Propylencarbonats an dem cyclischen Alkylencarbonat in der Elektrolytlösung 20 bis 80 Volumen-% beträgt.
12. Lithium-Ionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die positive Elektrode $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ (x und y erfüllen $x+y=1$, $0<x<1$ und $0<y<1$) als aktives Material der positiven Elektrode enthält, und die Elektrolytlösung ein Nitril als zweites Additiv enthält.

Es folgen 6 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

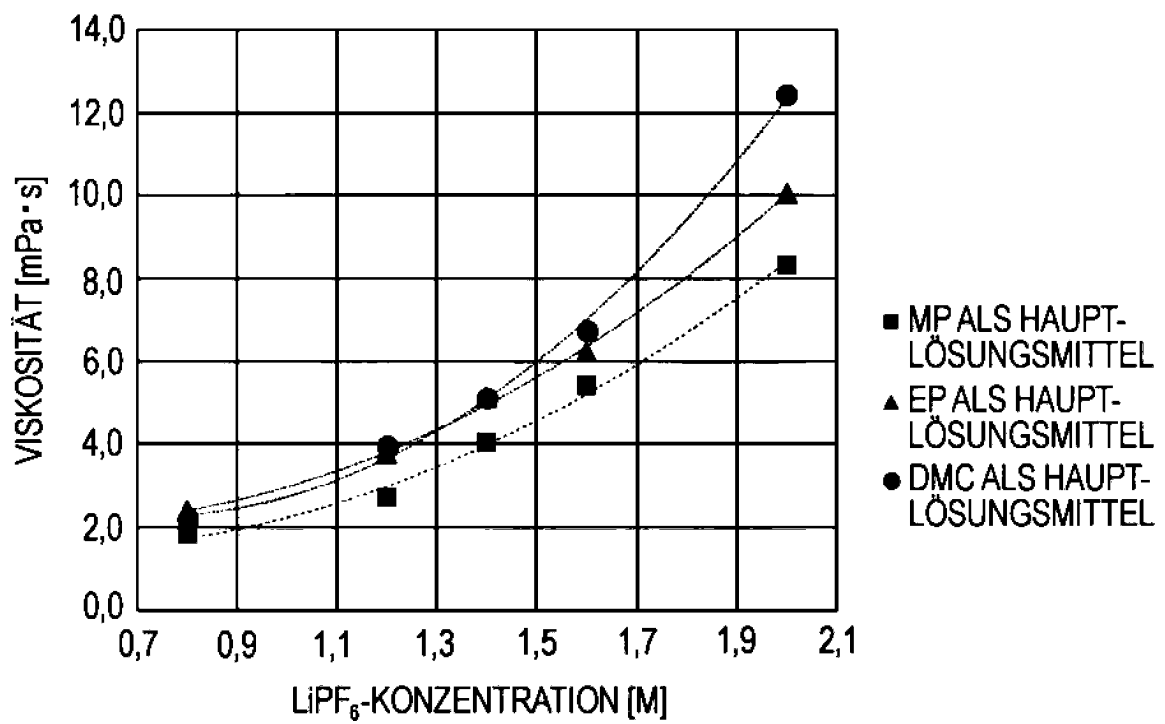


Fig. 2

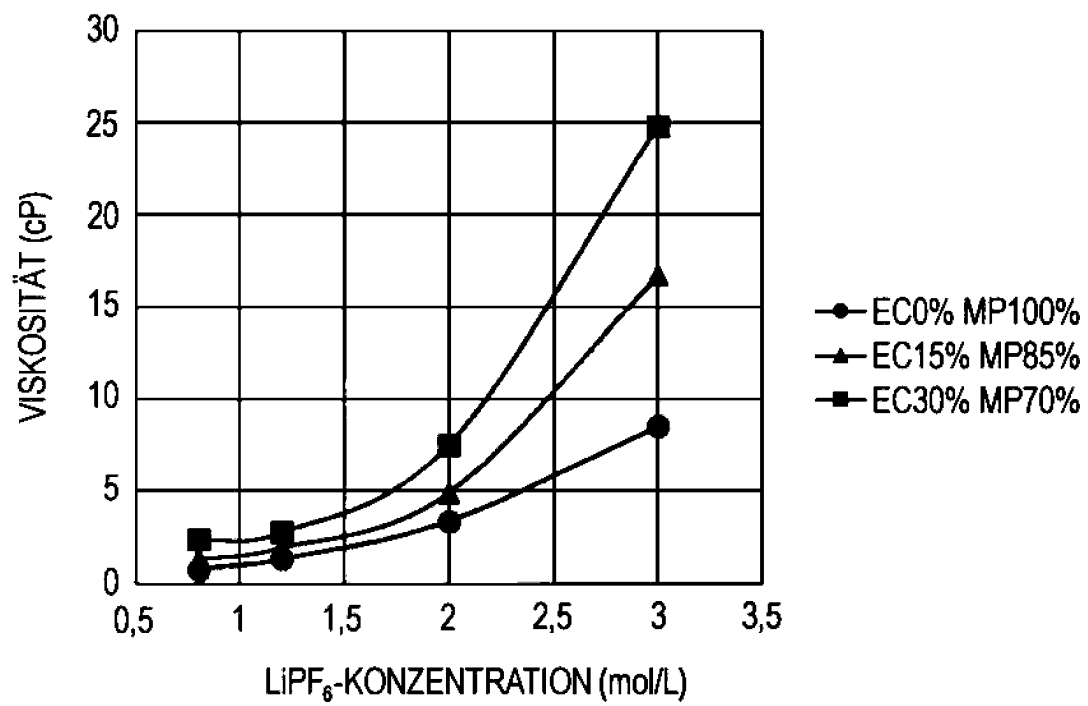


Fig. 3

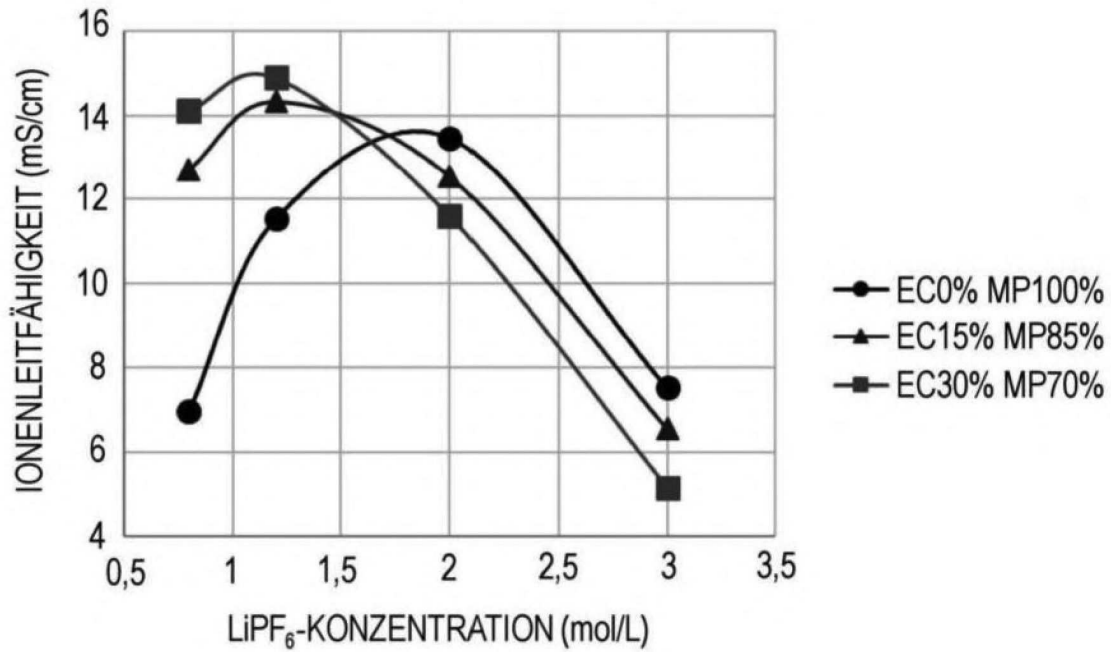


Fig. 4

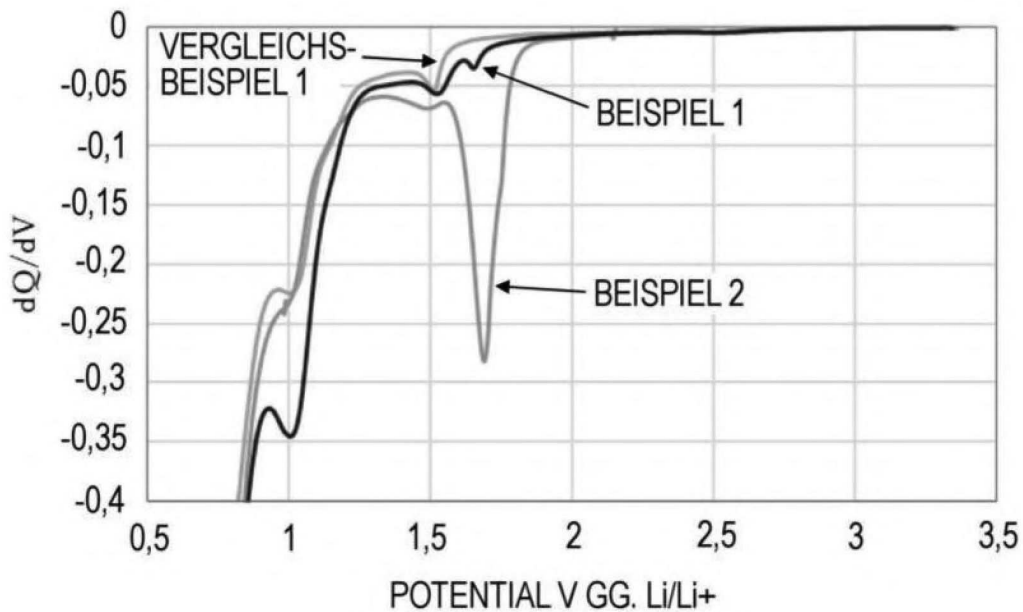


Fig. 5

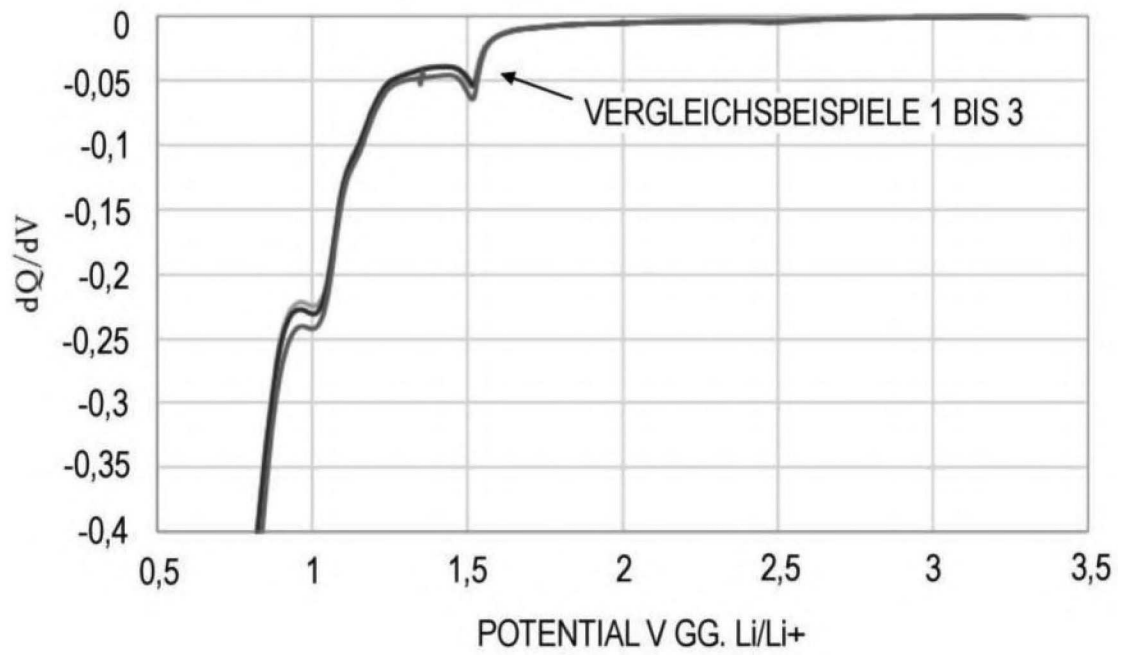


Fig. 6

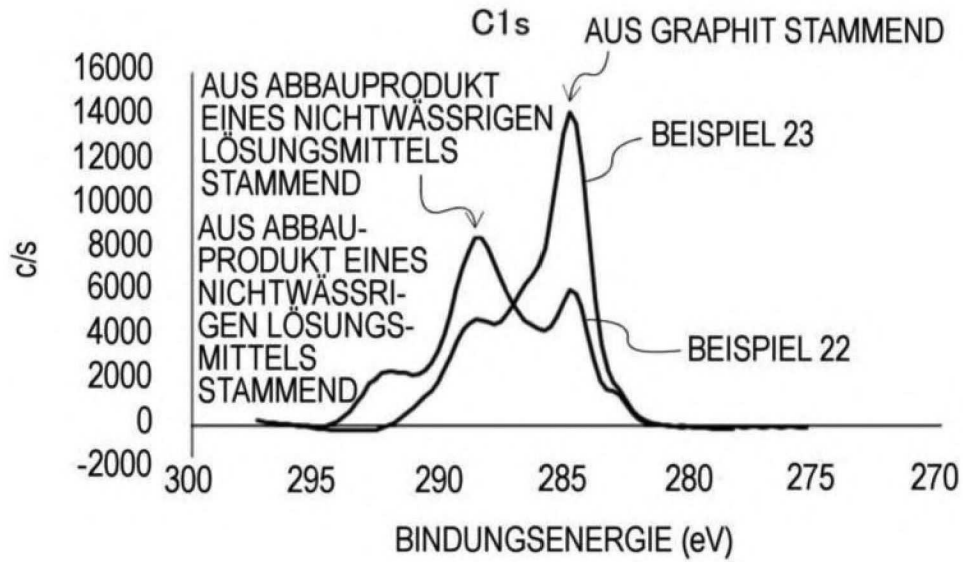


Fig. 7

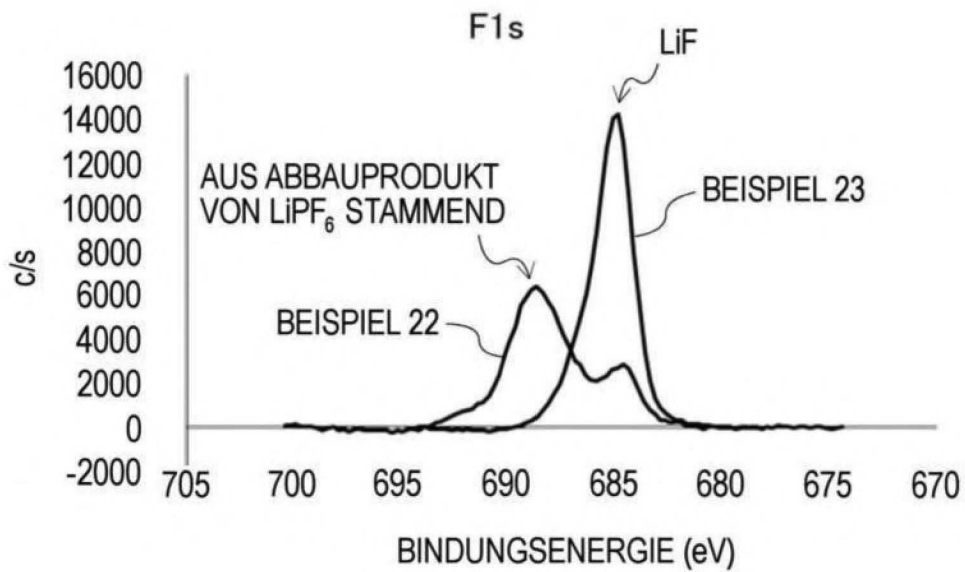


Fig. 8

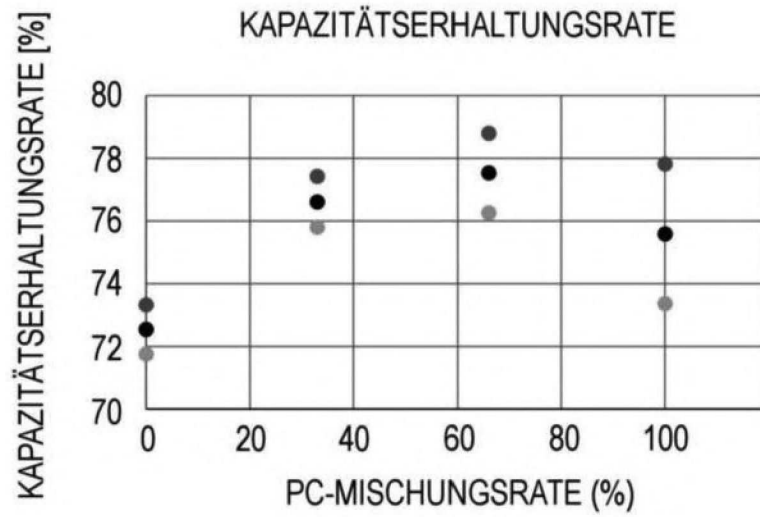


Fig. 9

