

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7514150号
(P7514150)

(45)発行日 令和6年7月10日(2024.7.10)

(24)登録日 令和6年7月2日(2024.7.2)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	10/0569(2010.01)	H 0 1 M	10/0569
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M	10/0567(2010.01)	H 0 1 M	10/0567
H 0 1 M	10/0568(2010.01)	H 0 1 M	10/0568
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505

請求項の数 5 (全24頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-152976(P2020-152976)	(73)特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22)出願日	令和2年9月11日(2020.9.11)	(74)代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(65)公開番号	特開2022-47197(P2022-47197A)	(74)代理人	100123582 弁理士 三橋 真二
(43)公開日	令和4年3月24日(2022.3.24)	(74)代理人	100108903 弁理士 中村 和広
審査請求日	令和5年5月25日(2023.5.25)	(74)代理人	100142387 弁理士 齋藤 都子
		(74)代理人	100135895 弁理士 三間 俊介
		(72)発明者	松岡 直樹 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解液及び非水系二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水系溶媒とLiPF₆とを含有する非水系電解液であって、
前記非水系溶媒がアセトニトリルと、ビニレンカーボネートと、エチレンサルファイト
とを含み、かつ、ビニレンカーボネートの体積比が、エチレンサルファイトの体積比より
少なく、

さらに、ジフェニルジアルコキシシランを含有し、前記ジフェニルジアルコキシシラン
の含有量は、前記非水系溶媒の全量に対して0.01質量%以上、1.0質量%以下である、
非水系電解液。

【請求項2】

前記非水系溶媒におけるアセトニトリルの含有量は、前記非水系溶媒の全量に対して5
~97体積%である、請求項1に記載の非水系電解液。

【請求項3】

前記ジフェニルジアルコキシシランが、ジフェニルジメトキシシランである、請求項1
又は2に記載の非水系電解液。

【請求項4】

集電体の片面又は両面に正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に負極活
物質層を有する負極と、セパレータと、請求項1~3のいずれか1項に記載の非水系電解
液とを具備する非水系二次電池において、

前記正極活物質層が、下記一般式(1)：

$Li_pNi_qCo_rMn_sM_tO_u \cdots \cdots (1)$

{ 式中、Mは、アルミニウム (Al)、スズ (Sn)、インジウム (In)、鉄 (Fe)、バナジウム (V)、銅 (Cu)、マグネシウム (Mg)、チタン (Ti)、亜鉛 (Zn)、モリブデン (Mo)、ジルコニウム (Zr)、ストロンチウム (Sr)、及びバリウム (Ba) から成る群より選ばれる少なくとも1種の金属であり、且つ、 $0 < p < 1.3$ 、 $0 < q < 1.2$ 、 $0 < r < 1.2$ 、 $0 < s < 0.5$ 、 $0 < t < 0.3$ 、 $0.7 < q + r + s + t < 1.2$ 、 $1.8 < u < 2.2$ の範囲であり、そして p は、電池の充放電状態により決まる値である。 }

で表されるリチウム含有金属酸化物から成る群より選ばれる少なくとも1種を含有する、非水系二次電池。

10

【請求項5】

前記一般式 (1) で表されるリチウム含有金属酸化物のニッケル (Ni) 含有比 q が、 $0.5 < q < 1.2$ である、請求項4に記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解液及びそれを用いた非水系二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

モバイル・IT用では単セル利用だったリチウムイオン電池の使われ方が、自動車の電動化という世界的な潮流の中で大きく変化している。車載用電池にはコバルト使用量の削減とエネルギー密度向上の両方が求められており、化学的に不安定なニッケル (Ni) 系正極活物質を使いこなすための技術が幾つか報告されている。

20

【0003】

例えば、以下の非特許文献1では、正極に $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ を用いたリチウムイオン電池に対して、非水系電解液にジフェニルジメトキシシランを添加することにより、充放電サイクル性能が向上することが報告されている。また、以下の特許文献1では、負極活物質にアルコキシシラン化合物及びその加水分解物のうちの少なくとも一方を含むことにより、サイクル特性および初回充放電特性を向上させることが可能なリチウムイオン電池が報告されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2011-124047号公報

【非特許文献】

【0005】

【文献】Electrochimica Acta 236 (2017) 61-71

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、非特許文献1及び特許文献1においてリチウムイオンの伝導は拡散が律速となるところ、ジアルコキシシラン化合物のような抵抗成分を添加した従来の非水系電解液では電極層内での拡散が阻害され、高い電流密度で非水系二次電池を作動させる際の性能が犠牲となっていた。

40

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、ニッケル (Ni) 比率の高い正極活物質の劣化が抑制されるとともに、高い電流密度で作動させることが可能な非水系電解液及び非水系二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

50

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究し、実験を重ねた結果、特定のシラン化合物とアセトニトリルを含む非水系電解液では、非水系二次電池の正極側と負極側の課題がお互い干渉することなく解消され、高い電流密度で非水系二次電池を安定作動できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は下記のとおりのものである。

[1] 非水系溶媒と LiPF_6 とを含有する非水系電解液であって、

前記非水系溶媒がアセトニトリルと、ビニレンカーボネートと、エチレンサルファイトとを含み、かつ、ビニレンカーボネートの体積比が、エチレンサルファイトの体積比より少なく、

さらに、ジフェニルジアルコキシシランを含有する非水系電解液。

[2] 前記非水系溶媒におけるアセトニトリルの含有量は、前記非水系溶媒の全量に対して5～97体積%である、前記[1]に記載の非水系電解液。

[3] 前記ジフェニルジアルコキシシランの含有量は、前記非水系溶媒の全量に対して0.01質量%以上、10質量%以下であることを特徴とする、前記[1]又は[2]に記載の非水系電解液。

[4] 前記ジフェニルジアルコキシシランが、ジフェニルジメトキシシランである、前記[1]～[3]のいずれか1項に記載の非水系電解液。

[5] 集電体の片面又は両面に正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に負極活物質層を有する負極と、セパレータと、前記[1]～[4]のいずれか1項に記載の非水系電解液とを具備する非水系二次電池において、

前記正極活物質層が、下記一般式(1)：



{式中、Mは、アルミニウム(Al)、スズ(Sn)、インジウム(In)、鉄(Fe)、バナジウム(V)、銅(Cu)、マグネシウム(Mg)、チタン(Ti)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、ジルコニウム(Zr)、ストロンチウム(Sr)、及びバリウム(Ba)から成る群より選ばれる少なくとも1種の金属であり、且つ、 $0 < p < 1.3$ 、 $0 < q < 1.2$ 、 $0 < r < 1.2$ 、 $0 < s < 0.5$ 、 $0 < t < 0.3$ 、 $0.7 < q + r + s + t < 1.2$ 、 $1.8 < u < 2.2$ の範囲であり、そしてpは、電池の充放電状態により決まる値である。}

で表されるリチウム含有金属酸化物から成る群より選ばれる少なくとも1種を含有する、非水系二次電池。

[6] 前記一般式(1)で表されるリチウム含有金属酸化物のニッケル(Ni)含有比qが、 $0.5 < q < 1.2$ である、前記[5]に記載の非水系二次電池。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、ジフェニルジアルコキシシランのフッ化水素(HF)トラップ効果によって、ニッケル(Ni)比率の高い正極活物質の劣化が抑制されるとともに、 LiPF_6 に含まれる PF_5 のルイス酸触媒活性を下げ、高イオン伝導度化に寄与するアセトニトリル溶媒の分解を抑制することができる。また、本発明によれば、アセトニトリルおよびその分解物に対して耐久性の高い負極SEI(Solid Electrolyte Interface)の形成が促進されることにより、高い電流密度で安定作動させることが可能な非水系電解液及び非水系二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本実施形態の非水系二次電池の一例を概略的に示す平面図である。

【図2】図1のA-A線断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を実施するための形態(以下、単に「本実施形態」という。)について詳

細に説明する。なお、本明細書において「～」を用いて記載される数値範囲は、その前後に記載される数値を含むものである。

【0013】

<非水系二次電池>

本実施形態の非水系二次電池は、正極及び負極と共に上記非水系電解液を備える二次電池であり、例えば、リチウムイオン電池であってもよく、より具体的には、図1に概略的に平面図を、かつ図2に概略的に断面図を示すリチウムイオン電池であってもよい。図1、2に示されるリチウムイオン電池100は、セパレータ170と、そのセパレータ170を両側から挟む正極150と負極160と、さらにそれら（セパレータ170、正極150及び負極160）の積層体を挟む正極リード体130（正極150に接続）と、負極リード体140（負極160に接続）と、それらを収容する電池外装110とを備える。正極150とセパレータ170と負極160とを積層した積層体は、本実施形態に係る非水系電解液に含浸されている。

10

【0014】

<1.非水系電解液>

本実施形態における「非水系電解液」とは、非水系電解液の全量に対し、水が1質量%以下であり、かつ、非水系溶媒とLiPF₆とを含有する非水系電解液を指す。本実施形態に係る非水系電解液は、水分を極力含まないことが好ましいが、本発明の課題解決を阻害しない範囲であれば、ごく微量の水分を含有してよい。そのような水分の含有量は、非水系電解液の全量当たりの量として300質量ppm以下であり、好ましくは200質量ppm以下である。非水系電解液については、本発明の課題解決を達成するための構成を具備していれば、その他の構成要素については、リチウムイオン電池に用いられる既知の非水系電解液における構成材料を、適宜選択して適用することができる。

20

【0015】

<1-1.非水系溶媒>

本実施形態でいう「非水系溶媒」とは、非水系電解液中から、リチウム塩及び各種添加剤を除いた要素をいう。非水系電解液に電極保護用添加剤が含まれている場合、「非水系溶媒」とは、非水系電解液中から、リチウム塩と、電極保護用添加剤以外の添加剤とを除いた要素をいう。非水系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；非プロトン性溶媒等が挙げられる。中でも、非水系溶媒としては、非プロトン性溶媒が好ましい。本発明の課題解決を阻害しない範囲であれば、非水系溶媒は、非プロトン性溶媒以外の溶媒を含有してよい。

30

【0016】

本発明の非水系電解液に係る非水系溶媒は、非プロトン性溶媒としてアセトニトリルを含有する。非水系溶媒がアセトニトリルを含有することにより、非水系電解液のイオン伝導性が向上することから、電池内におけるリチウムイオンの拡散性を高めることができる。そのため、非水系電解液がアセトニトリルを含有する場合、特に正極活物質層を厚くして正極活物質の充填量を高めた正極においても、高負荷での放電時にはリチウムイオンが到達し難い集電体近傍の領域にまで、リチウムイオンが良好に拡散できるようになる。それにより、高負荷放電時にも十分な容量を引き出すことが可能となり、負荷特性に優れた非水系二次電池を得ることができる。

40

【0017】

また、非水系溶媒がアセトニトリルを含有することにより、非水系二次電池の急速充電特性を高めることができる。非水系二次電池の定電流（CC）-定電圧（CV）充電では、CV充電期間における単位時間当たりの充電容量よりも、CC充電期間における単位時間当たりの容量の方が大きい。非水系電解液の非水系溶媒にアセトニトリルを使用する場合、CC充電できる領域を大きく（CC充電の時間を長く）できる他、充電電流を高めることもできるため、非水系二次電池の充電開始から満充電状態にするまでの時間を大幅に短縮できる。

【0018】

50

なお、アセトニトリルは、電気化学的に還元分解され易い。そのため、アセトニトリルを用いる場合、非水系溶媒としてアセトニトリルとともに他の溶媒（例えば、アセトニトリル以外の非プロトン性溶媒）を併用すること、及び/又は、電極への保護被膜形成のための電極保護用添加剤を添加すること、を行うことが好ましい。

【0019】

非水系溶媒におけるアセトニトリルの含有量は、非水系溶媒の全量に対して、5～97体積%であることが好ましい。アセトニトリルの含有量の下限は、非水系溶媒の全量に対して、10体積%以上であることがより好ましく、20体積%以上であることが更に好ましい。アセトニトリルの含有量の上限は、非水系溶媒の全量に対して、85体積%以下であることがより好ましく、66体積%以下であることが更に好ましい。アセトニトリルの含有量が、非水系溶媒の全量に対して5体積%以上である場合、非水系電解液のイオン伝導度が増大して、非水系二次電池の高出力特性を発現できる傾向にあり、更に、リチウム塩の溶解を促進することができる。また、非水系溶媒中のアセトニトリルの含有量が上記の範囲内にある場合、アセトニトリルの優れた性能を維持しながら、非水系二次電池の高温サイクル特性及びその他の電池特性を一層良好なものとする傾向にある。

10

【0020】

アセトニトリル以外の非プロトン性溶媒としては、例えば、環状カーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ラクトン、硫黄原子を有する有機化合物、鎖状フッ素化カーボネート、環状エーテル、アセトニトリル以外のモノニトリル、アルコキシ基置換ニトリル、ジニトリル、環状ニトリル、短鎖脂肪酸エステル、鎖状エーテル、フッ素化エーテル、ケトン、前記非プロトン性溶媒のH原子の一部または全部をハロゲン原子で置換した化合物等が挙げられる。

20

【0021】

非水系溶媒の一成分であるアセトニトリルは電気化学的に還元分解され易いため、本実施形態に係る非水系電解液は、非水系溶媒において、アセトニトリルに加えて、ビニレンカーボネートとエチレンサルファイトを含有し、かつ、ビニレンカーボネートの体積比がエチレンサルファイトの体積比より少ないことを特徴とする。

【0022】

本実施形態に係る非水系溶媒が、アセトニトリルと、環状カーボネートとしてビニレンカーボネートと、硫黄原子を有する有機化合物としてエチレンサルファイトとを含むと、非水系電解液が非水系二次電池に使用されるときに、ニッケル(Ni)比率の高い正極活物質の劣化を抑制したり、高い電流密度で電池を作動させたりする。

30

【0023】

ビニレンカーボネート由来の負極保護被膜は抵抗が高いため、急速充電、低温環境下での性能低下及び分解時のガス発生による電池の膨れに繋がる傾向にある。エチレンサルファイトは、他の含酸素・硫黄化合物と比較して最低空軌道(LUMO)準位が低く、ビニレンカーボネートよりも低電位で還元分解して負極保護被膜を形成することができ、ビニレンカーボネートの添加量を低減してビニレンカーボネート由来の負極保護被膜による課題を解決することが可能である。また、エチレンサルファイト由来の負極保護被膜は、幅広い温度領域において抵抗が小さく、更に、アセトニトリルおよびその分解物に対して耐久性の高い負極SEI(Solid Electrolyte Interface)の形成が促進されることにより、高い電流密度で安定作動させることが可能な非水系電解液及び非水系二次電池を提供することができる。

40

【0024】

本実施形態における非水系電解液中のビニレンカーボネート及びエチレンサルファイトの合計含有量が、前記非水系溶媒の全量に対して0.1体積%以上10体積%未満であることが、内部抵抗の増加を抑制する観点から好ましい。

【0025】

環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、トランス-2,3-ブチレンカーボネート、シス-2

50

、 3 - ブチレンカーボネート、 1, 2 - ペンチレンカーボネート、 トランス - 2, 3 - ペンチレンカーボネート、 シス - 2, 3 - ペンチレンカーボネート、 ビニレンカーボネート、 4, 5 - ジメチルビニレンカーボネート、 及びビニルエチレンカーボネート；

【0026】

フルオロエチレンカーボネートとしては、例えば、 4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、 4, 4 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、 シス - 4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、 トランス - 4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、 4, 4, 5 - トリフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、 4, 4, 5, 5 - テトラフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、 及び 4, 4, 5 - トリフルオロ - 5 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン；

10

【0027】

ラクトンとしては、 - ブチロラクトン、 - メチル - - ブチロラクトン、 - パレロラクトン、 - カプロラクトン、 - バレロラクトン、 - カプロラクトン、 及び - カプロラクトン；

【0028】

硫黄原子を有する有機化合物としては、例えば、エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、ブチレンサルファイト、ペンテンサルファイト、スルホラン、 3 - スルホレン、 3 - メチルスルホラン、 1, 3 - プロパンスルトン、 1, 4 - ブタンスルトン、 1 - プロペン 1, 3 - スルトン、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、及びエチレングリコールサルファイト；

20

【0029】

鎖状カーボネートとしては、例えば、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジイソブチルカーボネート；

【0030】

環状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、 2 - メチルテトラヒドロフラン、 1, 4 - ジオキサソ、 及び 1, 3 - ジオキサソ；

【0031】

アセトニトリル以外のモノニトリルとしては、例えば、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、及びアクリロニトリル；

30

【0032】

アルコキシ基置換ニトリルとしては、例えば、メトキシアセトニトリル及び 3 - メトキシプロピオニトリル；

【0033】

ジニトリルとしては、例えば、マロニニトリル、スクシニニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、 1, 4 - ジシアノヘプタン、 1, 5 - ジシアノペンタン、 1, 6 - ジシアノヘキサソ、 1, 7 - ジシアノヘプタン、 2, 6 - ジシアノヘプタン、 1, 8 - ジシアノオクタン、 2, 7 - ジシアノオクタン、 1, 9 - ジシアノノナン、 2, 8 - ジシアノノナン、 1, 10 - ジシアノデカン、 1, 6 - ジシアノデカン、 及び 2, 4 - ジメチルグルタロニトリル；

40

【0034】

環状ニトリルとしては、例えば、ベンゾニトリル；

【0035】

短鎖脂肪酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、イソ酪酸メチル、酪酸メチル、イソ吉草酸メチル、吉草酸メチル、ピバル酸メチル、ヒドロアンゲリカ酸メチル、カプロン酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、イソ酪酸エチル、酪酸エチル、イソ吉草酸エチル、吉草酸エチル、ピバル酸エチル、ヒドロアンゲリカ酸エチル、カプロン酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸プロピル、イソ酪酸プロピル、酪酸プロピル、イソ吉草酸プロピル、吉草酸プロピル、ピバル酸プロピル、ヒドロアンゲリカ

50

酸プロピル、カブロン酸プロピル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸イソプロピル、イソ酪酸イソプロピル、酪酸イソプロピル、イソ吉草酸イソプロピル、吉草酸イソプロピル、ピバル酸イソプロピル、ヒドロアンゲリカ酸イソプロピル、カブロン酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸ブチル、酪酸ブチル、イソ吉草酸ブチル、吉草酸ブチル、ピバル酸ブチル、ヒドロアンゲリカ酸ブチル、カブロン酸ブチル、酢酸イソブチル、プロピオン酸イソブチル、イソ酪酸イソブチル、酪酸イソブチル、イソ吉草酸イソブチル、吉草酸イソブチル、ピバル酸イソブチル、ヒドロアンゲリカ酸イソブチル、カブロン酸イソブチル、酢酸 *tert*-ブチル、プロピオン酸 *tert*-ブチル、イソ酪酸 *tert*-ブチル、酪酸 *tert*-ブチル、イソ吉草酸 *tert*-ブチル、吉草酸 *tert*-ブチル、ピバル酸 *tert*-ブチル、ヒドロアンゲリカ酸 *tert*-ブチル、及びカブロン酸 *tert*-ブチル；

10

【0036】

鎖状エーテルとしては、例えば、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1,3-ジオキソラン、ジグリム、トリグリム、及びテトラグリム；

【0037】

フッ素化エーテルとしては、例えば、 $R^{f20} - OR^{21}$ （式中、 R^{f20} は、フッ素原子を含有するアルキル基を表し、かつ R^7 は、フッ素原子を含有してよい1価の有機基を表す。）；

【0038】

ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトン；

20

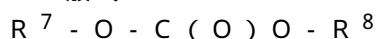
【0039】

前記非プロトン性溶媒のH原子の一部または全部をハロゲン原子で置換した化合物としては、例えば、ハロゲン原子がフッ素である化合物；
を挙げることができる。

【0040】

ここで、鎖状カーボネートのフッ素化物としては、例えば、メチルトリフルオロエチルカーボネート、トリフルオロジメチルカーボネート、トリフルオロジエチルカーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネート、メチル2,2-ジフルオロエチルカーボネート、メチル2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート、メチル2,2,3,3-テトラフルオロプロピルカーボネートが挙げられる。上記のフッ素化鎖状カーボネートは、下記の一般式：

30



{式中、 R^7 及び R^8 は、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、及び CH_2R^{f9} から成る群より選択される少なくとも一つであり、 R^{f9} は、少なくとも1つのフッ素原子で水素原子が置換された炭素数1~3のアルキル基であり、そして R^7 及び/又は R^8 は、少なくとも1つのフッ素原子を含有する。}

で表すことができる。

【0041】

また、短鎖脂肪酸エステルは、例えば、酢酸2,2-ジフルオロエチル、酢酸2,2,2-トリフルオロエチル、酢酸2,2,3,3-テトラフルオロプロピルに代表されるフッ素化短鎖脂肪酸エステルが挙げられる。フッ素化短鎖脂肪酸エステルは、下記の一般式：

40



{式中、 R^{10} は、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、 CF_3 、 CF_2H 、 CFH_2 、 CF_2R^{f12} 、 $CFHR^{f12}$ 、及び CH_2R^{f13} から成る群より選択される少なくとも一つであり、 R^{11} は、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、及び CH_2R^{f13} から成る群より選択される少なくとも一つであり、 R^{f12} は、少なくとも1つのフッ素原子で水素原子が置換されてよい炭素数1~3のアルキル基であり、 R^{f13} は、少なくとも1つのフッ素原子で水素原子が置換された

50

炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、そして R^{10} 及び / 又は R^{11} は、少なくとも 1 つのフッ素原子を含有し、 R^{10} が CF_2H である場合、 R^{11} は CH_3 ではない。} で表すことができる。

【0042】

本実施形態におけるアセトニトリル以外の非プロトン性溶媒は、1 種を単独で使用することができ、又は 2 種以上を組み合わせて使用してよい。

【0043】

本実施形態における非水系溶媒は、アセトニトリルとともに、環状カーボネート及び鎖状カーボネートのうちの 1 種以上を併用することが、非水系電解液の安定性向上の観点から好ましい。この観点から、本実施形態における非水系溶媒は、アセトニトリルとともに環状カーボネートを併用することがより好ましく、アセトニトリルとともに環状カーボネート及び鎖状カーボネートの双方を使用することが、更に好ましい。

10

【0044】

アセトニトリルとともにピニレンカーボネート以外の環状カーボネートを使用する場合、かかる環状カーボネートが、エチレンカーボネート、及び / 又はフルオロエチレンカーボネートを含むことが特に好ましい。

【0045】

< 1 - 2 . 電解質塩 >

本実施形態の非水系電解液は $LiPF_6$ を含んでいればよく、その他の電解質塩について特に限定するものではない。例えば、本実施形態では、リチウム塩として、 $LiPF_6$ 及びリチウム含有イミド塩を含む。

20

【0046】

リチウム含有イミド塩とは、 $LiN(SO_2C_mF_{2m+1})_2$ [式中、 m は 0 ~ 8 の整数である] で表されるリチウム塩であり、具体的には、 $LiN(SO_2F)_2$ 、及び $LiN(SO_2CF_3)_2$ のうち少なくとも 1 種を含むことが好ましい。これらイミド塩の一方のみ含んでも両方含んでもよい。又は、これらのイミド塩以外のイミド塩を含んでいてもよい。

【0047】

非水系溶媒にアセトニトリルが含まれる場合、アセトニトリルに対するリチウム含有イミド塩の飽和濃度が $LiPF_6$ の飽和濃度よりも高いことから、 $LiPF_6$ リチウム含有イミド塩となるモル濃度でリチウム含有イミド塩を含むことが、低温でのリチウム塩とアセトニトリルの会合及び析出を抑制できるため好ましい。また、リチウム含有イミド塩の含有量が、非水系溶媒 1 L に対して 0.5 mol 以上 3 mol 以下であることがイオン供給量の観点から好ましい。 $LiN(SO_2F)_2$ 、及び $LiN(SO_2CF_3)_2$ のうち少なくとも 1 種を含むアセトニトリル含有非水系電解液によれば、-10 又は -30 のような低温域でのイオン伝導率の低減を効果的に抑制でき、優れた低温特性を得ることができる。このように、含有量を限定することで、より効果的に、高温加熱時の抵抗増加を抑制することも可能となる。

30

【0048】

また、リチウム塩として、 $LiPF_6$ 以外のフッ素含有無機リチウム塩をさらに含んでもよく、例えば、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 Li_2SiF_6 、 $LiSbF_6$ 、 $Li_2B_{12}F_bH_{12-b}$ [式中、 b は 0 ~ 3 の整数である]、等のフッ素含有無機リチウム塩を含んでもよい。「無機リチウム塩」とは、炭素原子をアニオンに含まず、アセトニトリルに可溶性リチウム塩をいう。また、「フッ素含有無機リチウム塩」とは、炭素原子をアニオンに含まず、フッ素原子をアニオンに含み、アセトニトリルに可溶性リチウム塩をいう。フッ素含有無機リチウム塩は、正極集電体である金属箔の表面に不働態被膜を形成し、正極集電体の腐食を抑制する点で優れている。これらのフッ素含有無機リチウム塩は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いられる。フッ素含有無機リチウム塩として、 LiF とルイス酸との複塩である化合物が望ましく、中でも、リン原子を有するフッ素含有無機リチウム塩を用いると、遊離のフッ素原子を放出し易くなることからより好ましい。

40

50

代表的なフッ素含有無機リチウム塩は、溶解してPF₆アニオンを放出するLiPF₆である。フッ素含有無機リチウム塩として、ホウ素原子を有するフッ素含有無機リチウム塩を用いた場合には、電池劣化を招くおそれのある過剰な遊離酸成分を捕捉し易くなることから好ましく、このような観点からはLiBF₄が特に好ましい。

【0049】

本実施形態の非水系電解液におけるフッ素含有無機リチウム塩の含有量については、特に制限はないが、非水系溶媒1Lに対して0.01mol以上であることが好ましく、0.02mol以上であることがより好ましく、0.03mol以上であることが更に好ましい。フッ素含有無機リチウム塩の含有量が上述の0.01mol以上の範囲内にある場合、イオン伝導度が増大し、高出力特性を発現できる傾向にある。また、フッ素含有無機リチウム塩の含有量は、非水系溶媒1Lに対して1.5mol未満であることが好ましく、0.5mol未満であることがより好ましく、0.1mol未満であることが更に好ましい。フッ素含有無機リチウム塩の含有量が上述の1.5mol未満の範囲内にある場合、イオン伝導度が増大し、高出力特性を発現できると共に、低温での粘度上昇に伴うイオン伝導度の低下を抑制できる傾向にあり、非水系電解液の優れた性能を維持しながら、非水系二次電池の高温サイクル特性及びその他の電池特性を一層良好なものとする事ができる傾向にある。

10

【0050】

本実施形態の非水系電解液は、更に、有機リチウム塩を含んでいてもよい。「有機リチウム塩」とは、炭素原子をアニオンに含み、アセトニトリルに可溶性リチウム塩をいう。

20

【0051】

有機リチウム塩としては、シュウ酸基を有する有機リチウム塩を挙げることができる。シュウ酸基を有する有機リチウム塩の具体例としては、例えば、LiB(C₂O₄)₂、LiBF₂(C₂O₄)、LiPF₄(C₂O₄)、及びLiPF₂(C₂O₄)₂のそれぞれで表される有機リチウム塩等が挙げられ、中でもLiB(C₂O₄)₂及びLiBF₂(C₂O₄)で表されるリチウム塩から選ばれる少なくとも1種のリチウム塩が好ましい。また、これらのうちの1種又は2種以上を、フッ素含有無機リチウム塩と共に使用することがより好ましい。このシュウ酸基を有する有機リチウム塩は、非水系電解液に添加する他、負極(負極活物質層)に含有させてもよい。

【0052】

シュウ酸基を有する有機リチウム塩の非水系電解液への添加量は、その使用による効果をより良好に確保する観点から、非水系電解液の非水系溶媒1L当たりの量として、0.005mol以上であることが好ましく、0.02mol以上であることがより好ましく、0.05mol以上であることが更に好ましい。ただし、上記シュウ酸基を有する有機リチウム塩の非水系電解液中の量が多すぎると析出する恐れがある。よって、上記シュウ酸基を有する有機リチウム塩の非水系電解液への添加量は、非水系電解液の非水系溶媒1L当たりの量で、1.0mol未満であることが好ましく、0.5mol未満であることがより好ましく、0.2mol未満であることが更に好ましい。

30

【0053】

シュウ酸基を有する有機リチウム塩は、極性の低い有機溶媒、特に鎖状カーボネートに対して難溶性であることが知られている。シュウ酸基を有する有機リチウム塩は、微量のシュウ酸リチウムを含有している場合があり、更に、非水系電解液として混合するときにも、他の原料に含まれる微量の水分と反応して、シュウ酸リチウムの白色沈殿を新たに発生させる場合がある。従って、本実施形態の非水系電解液におけるシュウ酸リチウムの含有量は、特に限定するものでないが、0~500ppmであることが好ましい。

40

【0054】

本実施形態におけるリチウム塩として、上記で列挙されたもの以外に、一般に非水系二次電池用に用いられているリチウム塩を補助的に添加してもよい。その他のリチウム塩の具体例としては、例えば、LiClO₄、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiB₁₀Cl₁₀、クロロボランLi等のフッ素原子をアニオンに含まない無機リチウム塩；LiCF₃

50

SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{(2n+1)}\text{SO}_3$ 〔式中、 $n \geq 2$ 〕、低級脂肪族カルボン酸 Li 、四フェニルホウ酸 Li 、 $\text{LiB}(\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_2)_2$ 等の有機リチウム塩； $\text{LiPF}_5(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiPF}_n(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})_{6-n}$ 〔式中、 n は1～5の整数であり、かつ p は1～8の整数である〕で表される有機リチウム塩； $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiBF}_q(\text{C}_s\text{F}_{2s+1})_{4-q}$ 〔式中、 q は1～3の整数であり、かつ s は1～8の整数である〕で表される有機リチウム塩；多価アニオンと結合されたリチウム塩；

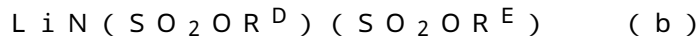
下記式(a)：



〔式中、 R^A 、 R^B 、及び R^C は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を示す。〕、

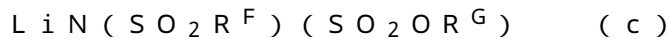
10

下記式(b)：



〔式中、 R^D 、及び R^E は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を示す。〕、及び

下記式(c)



〔式中、 R^F 、及び R^G は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を示す。〕

のそれぞれで表される有機リチウム塩等が挙げられ、これらのうちの1種又は2種以上を、フッ素含有無機リチウム塩と共に使用することができる。

20

【0055】

<1-3. 添加剤>

本実施形態に係る非水系電解液は、上記で説明された非水系溶媒及び電解質塩以外に添加剤を含むことができる。

【0056】

<ジフェニルジアルコキシシラン>

本実施形態における非水系電解液は、ジフェニルジアルコキシシランを含有する。ジフェニルジアルコキシシランは、非水系電解液を非水系二次電池に使用するとき、電極保護用添加剤として働くことができる。電極保護用ジフェニルジアルコキシシラン系添加剤の具体例としては、例えば、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジプロポキシシラン、ジフェニルジブトキシシランが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。中でも、分子量が最も小さいジフェニルジメトキシシランを用いると、単位重量当たりのモル数が増えることからより好ましい。

30

【0057】

本実施形態におけるジフェニルジアルコキシシランの含有量については、特に制限はないが、非水系溶媒の全量に対して、0.01質量%以上10質量%以下の範囲内であることが好ましい。ジフェニルジアルコキシシラン含有量の下限は、非水系溶媒の全量に対して、より好ましくは、0.02質量%以上であり、更に好ましくは0.05質量%以上である。また、ジフェニルジアルコキシシラン含有量の上限は、非水系溶媒の全量に対して、5質量%以下であることがより好ましく、3質量%以下であることが更に好ましい。ジフェニルジアルコキシシランの含有量を上述の範囲内に調整することによって、非水系二次電池としての基本的な機能を損なうことなく、より一層良好な電池特性を付加することができる傾向にある。

40

【0058】

<その他の電極保護用添加剤>

その他の電極保護用添加剤としては、本発明による課題解決を阻害しないものであれば特に制限はなく、リチウム塩を溶解する溶媒としての役割を担う物質(すなわち上述の非水系溶媒)と実質的に重複してもよい(但し、アセトニトリル、ピニレンカーボネート、

50

エチレンサルファイト、及びジフェニルジアルコキシシランを除く)。電極保護用添加剤は、本実施形態における非水系電解液及び非水系二次電池の性能向上に寄与する物質であることが好ましいが、電気化学的な反応には直接関与しない物質をも包含する。

【0059】

その他の電極保護用添加剤の具体例としては、例えば、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、シス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、トランス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4,5-トリフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4,5,5-テトラフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、及び4,4,5-トリフルオロ-5-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オンに代表されるフルオロエチレンカーボネート；4,5-ジメチルピニレンカーボネート、及びビニルエチレンカーボネートに代表される不飽和結合含有環状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、及び ϵ -カプロラクトンに代表されるラクトン；1,4-ジオキサンに代表される環状エーテル；プロピレンサルファイト、ブチレンサルファイト、ペンテンサルファイト、スルホラン、3-スルホレン、3-メチルスルホラン、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンズルトン、1-プロペン1,3-ズルトン、及びテトラメチレンスルホキシドに代表される環状硫黄化合物；無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸に代表される鎖状酸無水物；マロン酸無水物、無水コハク酸、グルタル酸無水物、無水マレイン酸、無水フタル酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物、又は、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物に代表される環状酸無水物；異なる2種類のカルボン酸、又はカルボン酸とスルホン酸等、違う種類の酸が脱水縮合した構造の混合酸無水物が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0060】

本実施形態における非水系電解液中の電極保護用添加剤の含有量については、特に制限はないが、非水系溶媒の全量に対する電極保護用添加剤の含有量として、0.1~30体積%であることが好ましく、0.3~15体積%であることがより好ましく、0.5~4体積%であることが更に好ましい。

【0061】

本実施形態においては、電極保護用添加剤の含有量が多いほど非水系電解液の劣化が抑えられる。しかし、電極保護用添加剤の含有量が少ないほど非水系二次電池の低温環境下における高出力特性が向上することになる。従って、電極保護用添加剤の含有量を上述の範囲内に調整することによって、非水系二次電池としての基本的な機能を損なうことなく、非水系電解液の高イオン伝導度に基づく優れた性能を最大限に発揮することができる傾向にある。このような組成で非水系電解液を調製することにより、非水系二次電池のサイクル性能、低温環境下における高出力性能及びその他の電池特性の全てを一層良好なものとするすることができる傾向にある。

【0062】

<その他の任意的添加剤>

本実施形態においては、非水系二次電池の充放電サイクル特性の改善、高温貯蔵性、安全性の向上（例えば過充電防止等）等の目的で、非水系電解液に、例えば、スルホン酸エステル、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキシルベンゼン、ピフェニル、フルオロベンゼン、tert-ブチルベンゼン、リン酸エステル〔エチルジエチルホスホノアセテート（EDPA）： $(C_2H_5O)_2(P=O)-CH_2(C=O)OC_2H_5$ 、リン酸トリス（トリフルオロエチル）（TFEP）： $(CF_3CH_2O)_3P=O$ 、リン酸トリフェニル（TPP）： $(C_6H_5O)_3P=O$ ； $(CH_2=CHCH_2O)_3P=O$ 、リン酸トリアリル等〕、非共有電子対周辺に立体障害のない窒素含有環状化合物〔ピリジン、1-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、1-メチルピラゾール等〕等、及びこれらの化合物の誘導体等から選択される任意的添加剤を、適宜含有させることもできる。特にリン酸エステ

ルは、貯蔵時の副反応を抑制する作用があり、効果的である。

【0063】

本実施形態におけるその他の任意的添加剤の含有量は、非水系電解液を構成する全ての成分の合計質量に対する質量百分率にて算出される。その他の任意的添加剤の含有量について、特に制限はないが、非水系電解液の全量に対し、0.01質量%以上10質量%以下の範囲であることが好ましく、0.02質量%以上5質量%以下であることがより好ましく、0.05質量%以上3質量%以下であることが更に好ましい。その他の任意的添加剤の含有量を上述の範囲内に調整することによって、非水系二次電池としての基本的な機能を損なうことなく、より一層良好な電池特性を付加することができる傾向にある。

【0064】

< 2. 正極及び正極集電体 >

図1, 2に示される正極150は、正極合剤から作製した正極活物質層と、正極集電体とから構成される。正極150は、非水系二次電池の正極として作用するものであれば特に限定されず、公知のものであってもよい。本発明における正極は、Feが含まれるリチウム含有化合物を含有し、好ましくはニッケル(Ni)も相対的に高い比率で含有する。

【0065】

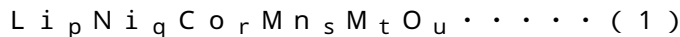
正極活物質層は、正極活物質を含有し、必要に応じて導電助剤及びバインダーを更に含有することが好ましい。

【0066】

正極活物質層は、正極活物質として、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料を含有することが好ましい。このような材料を用いる場合、高電圧及び高エネルギー密度を得ることができる傾向にあるので好ましい。

【0067】

正極活物質としては、例えば、Ni、Mn、及びCoから成る群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を含有する正極活物質が挙げられ、下記一般式(a)：



{式中、Mはアルミニウム(Al)、スズ(Sn)、インジウム(In)、鉄(Fe)、バナジウム(V)、銅(Cu)、マグネシウム(Mg)、チタン(Ti)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、ジルコニウム(Zr)、ストロンチウム(Sr)、及びバリウム(Ba)から成る群から選ばれる少なくとも1種の金属であり、且つ、 $0 < p < 1.3$ 、 $0 < q < 1.2$ 、 $0 < r < 1.2$ 、 $0 < s < 0.5$ 、 $0 < t < 0.3$ 、 $0.7 < q + r + s + t < 1.2$ 、 $1.8 < u < 2.2$ の範囲であり、そしてpは、電池の充放電状態により決まる値である。}

で表されるリチウム(Li)含有金属酸化物から選ばれる少なくとも1種のLi含有金属酸化物が好適である。

【0068】

正極活物質の具体例としては、例えば、LiCoO₂に代表されるリチウムコバルト酸化物；LiMnO₂、LiMn₂O₄、及びLi₂Mn₂O₄に代表されるリチウムマンガン酸化物；LiNiO₂に代表されるリチウムニッケル酸化物；LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂、LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂に代表されるLi_zMO₂(式中、Mは、Ni、Mn、及びCoから成る群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を含み、且つ、Ni、Mn、Co、Al、及びMgから成る群より選ばれる2種以上の金属元素を示し、zは0.9超1.2未満の数を示す)で表されるリチウム含有複合金属酸化物等が挙げられる。

【0069】

特に、一般式(1)で表されるLi含有金属酸化物のNi含有比qが、 $0.5 < q < 1.2$ である場合には、レアメタルであるCoの使用量削減と、高エネルギー密度化の両方が達成されるため好ましい。そのような正極活物質としては、例えば、LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂、LiNi_{0.75}Co_{0.15}Mn_{0.1}O₂、LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂、LiNi_{0.85}Co_{0.075}Mn_{0.075}O₂、LiNi_{0.8}C

10

20

30

40

50

$0.15\text{Al}_0.05\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、等に代表されるリチウム含有複合金属酸化物が挙げられる。

【0070】

他方、正極活物質層においてNi含有比が高まるほど、低電圧で劣化が進行する傾向にある。一般式(1)で表されるLi含有金属酸化物の正極活物質には非水系電解液を酸化劣化させる活性点が本質的に存在するが、この活性点は、負極を保護するために添加した化合物を正極側で意図せず消費してしまうことがある。中でも、酸無水物はその影響を受け易い傾向にある。特に、非水系溶媒としてアセトニトリルを含有する場合には、酸無水物の添加効果は絶大であるが故に、正極側で酸無水物が消費されてしまうことは致命的な課題である。

10

【0071】

また、正極側に取り込まれ堆積したこれらの添加剤分解物は非水系二次電池の内部抵抗増加要因となるだけでなく、リチウム塩の劣化も加速させる。更に、本来の目的であった負極表面の保護も不十分となってしまう。非水系電解液を本質的に酸化劣化させる活性点を失活させるには、ヤーンテラー歪みの制御又は中和剂的な役割を担う成分の共存が重要である。そのため、正極活物質にはAl、Sn、In、Fe、V、Cu、Mg、Ti、Zn、Mo、Zr、Sr、Baから成る群より選ばれる少なくとも1種の金属を含有することが好ましい。

【0072】

同様の理由により、正極活物質の表面が、Zr、Ti、Al、及びNbから成る群より選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有する化合物で被覆されていることが好ましい。また、正極活物質の表面が、Zr、Ti、Al、及びNbから成る群より選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有する酸化物で被覆されていることがより好ましい。更に、正極活物質の表面が、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 NbO_3 、及び LiNbO_2 から成る群より選ばれる少なくとも1種の酸化物で被覆されていることが、リチウムイオンの透過を阻害しないため特に好ましい。

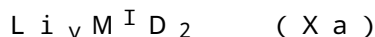
20

【0073】

正極活物質は、式(1)で表されるLi含有金属酸化物以外のリチウム含有化合物でもよく、リチウムを含有するものであれば特に限定されない。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物、リチウムを有する金属カルコゲン化物、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸金属化合物、及びリチウムと遷移金属元素とを含むケイ酸金属化合物が挙げられる。より高い電圧を得る観点から、リチウム含有化合物としては、特に、リチウムと、Co、Ni、Mn、Fe、Cu、Zn、Cr、V、及びTiから成る群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素と、を含むリン酸金属化合物が好ましい。

30

リチウム含有化合物として、より具体的には、以下の式(Xa)：



{式中、Dはカルコゲン元素を示し、 M^{I} は少なくとも1種の遷移金属元素を含む1種以上の遷移金属元素を示し、vの値は、電池の充放電状態により決まり、0.05~1.10の数を示す。}

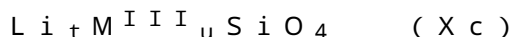
40

以下の式(Xb)：



{式中、 M^{II} は、少なくとも1種の遷移金属元素を含む1種以上の遷移金属元素を示し、wの値は、電池の充放電状態により決まり、0.05~1.10の数を示す。}、及び

以下の式(Xc)：



{式中、 M^{III} は、少なくとも1種の遷移金属元素を含む1種以上の遷移金属元素を示し、tの値は、電池の充放電状態により決まり、0.05~1.10の数を示し、そしてuは0~2の数を示す。}

のそれぞれで表される化合物が挙げられる。

50

【 0 0 7 4 】

上述の式 (X a) で表されるリチウム含有化合物は層状構造を有し、上述の式 (X b) 及び (X c) で表される化合物はオリビン構造を有する。これらのリチウム含有化合物は、構造を安定化させる等の目的から、Al、Mg、又はその他の遷移金属元素により遷移金属元素の一部を置換したもの、これらの金属元素を結晶粒界に含ませたもの、酸素原子の一部をフッ素原子等で置換したもの、正極活物質表面の少なくとも一部に他の正極活物質を被覆したもの等であってもよい。

【 0 0 7 5 】

本実施形態における正極活物質としては、上記のようなリチウム含有化合物のみを用いてもよいし、該リチウム含有化合物と共にその他の正極活物質を併用してもよい。

10

【 0 0 7 6 】

このようなその他の正極活物質としては、例えば、トンネル構造及び層状構造を有する金属酸化物又は金属カルコゲン化物；イオウ；導電性高分子等が挙げられる。トンネル構造及び層状構造を有する金属酸化物、又は金属カルコゲン化物としては、例えば、MnO₂、FeO₂、FeS₂、V₂O₅、V₆O₁₃、TiO₂、TiS₂、MoS₂、及びNbSe₂に代表されるリチウム以外の金属の酸化物、硫化物、セレン化物等が挙げられる。導電性高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、及びポリピロールに代表される導電性高分子が挙げられる。

【 0 0 7 7 】

上述のその他の正極活物質は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられ、特に制限はない。しかしながら、リチウムイオンを可逆安定的に吸蔵及び放出することが可能であり、且つ、高エネルギー密度を達成できることから、正極活物質層がNi、Mn、及びCoから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を含有することが好ましい。

20

【 0 0 7 8 】

正極活物質として、リチウム含有化合物とその他の正極活物質とを併用する場合、両者の使用割合としては、正極活物質の全部に対するリチウム含有化合物の使用割合として、80質量%以上が好ましく、85質量%以上がより好ましい。

【 0 0 7 9 】

導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、及びケッチェンブラックに代表されるカーボンブラック、並びに炭素繊維が挙げられる。導電助剤の含有割合は、正極活物質100質量部に対して、10質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは1～5質量部である。

30

【 0 0 8 0 】

バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、及びフッ素ゴムが挙げられる。バインダーの含有割合は、正極活物質100質量部に対して、6質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは0.5～4質量部である。

【 0 0 8 1 】

正極活物質層は、正極活物質と、必要に応じて導電助剤及びバインダーとを混合した正極合剤を溶剤に分散した正極合剤含有スラリーを、正極集電体に塗布及び乾燥 (溶媒除去) し、必要に応じてプレスすることにより形成される。このような溶剤としては、特に制限はなく、従来公知のものを用いることができる。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、水等が挙げられる。

40

【 0 0 8 2 】

正極集電体は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔、ステンレス箔等の金属箔により構成される。正極集電体は、表面にカーボンコートが施されていてもよく、メッシュ状に加工されていてもよい。正極集電体の厚みは、5～40μmであることが好ましく、7～35μmであることがより好ましく、9～30μmであることが更に好ましい。

【 0 0 8 3 】

< 3 . 負極及び負極集電体 >

50

図1, 2に示される負極160は、負極合剤から作製した負極活物質層と、負極集電体とから構成される。負極160は、非水系二次電池の負極として作用することができる。

【0084】

負極活物質層は、負極活物質を含有し、必要に応じて導電助剤及びバインダーを含有することが好ましい。

【0085】

負極活物質としては、例えば、アモルファスカーボン（ハードカーボン）、黒鉛（例えば、人造黒鉛、天然黒鉛など）、熱分解炭素、コークス、ガラス状炭素、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭、炭素コロイド、及びカーボンブラックに代表される炭素材料の他、金属リチウム、金属酸化物、金属窒化物、リチウム合金、スズ合金、シリコン合金、金属間化合物、有機化合物、無機化合物、金属錯体、有機高分子化合物等が挙げられる。負極活物質は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

10

【0086】

負極活物質層は、電池電圧を高められるという観点から、負極活物質としてリチウムイオンを0.4V vs. Li/Li⁺よりも卑な電位で吸蔵することが可能な材料を含有することが好ましい。

【0087】

導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、及びケッチェンブラックに代表されるカーボンブラック、並びに炭素繊維が挙げられる。導電助剤の含有割合は、負極活物質100質量部に対して、20質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは0.1~10質量部である。

20

【0088】

バインダーとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース、PVDF、PTFE、ポリアクリル酸、及びフッ素ゴムが挙げられる。また、ジエン系ゴム、例えばスチレンブタジエンゴム等も挙げられる。バインダーの含有割合は、負極活物質100質量部に対して、10質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは0.5~6質量部である。

【0089】

負極活物質層は、負極活物質と必要に応じて導電助剤及びバインダーとを混合した負極合剤を溶剤に分散した負極合剤含有スラリーを、負極集電体に塗布及び乾燥（溶媒除去）し、必要に応じてプレスすることにより形成される。このような溶剤としては、特に制限はなく、従来公知のものを用いることができる。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、水等が挙げられる。

30

【0090】

負極集電体は、例えば、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔等の金属箔により構成される。また、負極集電体は、表面にカーボンコートが施されていてもよいし、メッシュ状に加工されていてもよい。負極集電体の厚みは、5~40μmであることが好ましく、6~35μmであることがより好ましく、7~30μmであることが更に好ましい。

【0091】

<4. セパレータ>

40

図2に示されるとおり、本実施形態における非水系二次電池100は、正極150及び負極160の短絡防止、シャットダウン等の安全性付与の観点から、正極150と負極160との間にセパレータ170を備えることが好ましい。セパレータ170としては、限定されるものではないが、公知の非水系二次電池に備えられるものと同様のものを用いてもよく、イオン透過性が大きく、機械的強度に優れる絶縁性の薄膜が好ましい。セパレータ170としては、例えば、織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜等が挙げられ、これらの中でも、合成樹脂製微多孔膜が好ましい。

【0092】

合成樹脂製微多孔膜としては、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンを主成分として含有する微多孔膜、又は、これらのポリオレフィンの双方を含有する微多孔膜等のポリ

50

オレフィン系微多孔膜が好適に用いられる。不織布としては、例えば、ガラス製、セラミック製、ポリオレフィン製、ポリエステル製、ポリアミド製、液晶ポリエステル製、アラミド製等の耐熱樹脂製の多孔膜が挙げられる。

【0093】

セパレータ170は、1種の微多孔膜を単層又は複数積層した構成であってもよく、2種以上の微多孔膜を積層したものであってもよい。セパレータ170は、2種以上の樹脂材料を溶融混練した混合樹脂材料を用いて単層又は複数層に積層した構成であってもよい。

【0094】

機能付与を目的として、セパレータの表層又は内部に無機粒子を存在させてもよく、その他の有機層を更に塗工又は積層してもよい。また、架橋構造を含むものであってもよい。非水系二次電池の安全性能を高めるため、これらの手法は必要に応じ組み合わせてもよい。

10

【0095】

このようなセパレータ170を用いることで、特に上記の高出力用途のリチウムイオン電池に求められる良好な入出力特性、低い自己放電特性を実現することができる。

【0096】

セパレータとして使用可能な微多孔膜の膜厚は、特に限定はないが、膜強度の観点から1 μ m以上であることが好ましく、透過性の観点より500 μ m以下であることが好ましい。微多孔膜の膜厚は、安全性試験など、発熱量が比較的高く、従来以上の自己放電特性を求められる高出力用途に使用されるといふ観点および、大型の電池捲回機での捲回性の観点から、5 μ m以上30 μ m以下であることが好ましく、10 μ m以上25 μ m以下であることがより好ましい。なお、微多孔膜の膜厚は、耐ショート性能と出力性能の両立を重視する場合には、15 μ m以上25 μ m以下であることが更に好ましいが、高エネルギー密度化と出力性能の両立を重視する場合には、10 μ m以上15 μ m未満であることが更に好ましい。

20

【0097】

セパレータとして使用可能な微多孔膜の気孔率は、高出力時のリチウムイオンの急速な移動に追従する観点から、30%以上90%以下が好ましく、35%以上80%以下がより好ましく、40%以上70%以下が更に好ましい。なお、安全性を確保しつつ出力性能の向上を優先に考えた場合には、微多孔膜の気孔率としては、50%以上70%以下が特に好ましく、耐ショート性能と出力性能の両立を重視する場合には、40%以上50%未満が特に好ましい。

30

【0098】

セパレータとして使用可能な微多孔膜の透気度としては、膜厚及び気孔率とのバランスの観点から、1秒/100 cm^3 以上400秒/100 cm^3 以下が好ましく、100秒/100 cm^3 以上350/100 cm^3 以下がより好ましい。なお、耐ショート性能と出力性能の両立を重視する場合には、微多孔膜の透気度としては、150秒/100 cm^3 以上350秒/100 cm^3 以下が特に好ましく、安全性を確保しつつ出力性能の向上を優先に考えた場合には、100/100 cm^3 秒以上150秒/100 cm^3 未満が特に好ましい。一方で、イオン伝導度の低い非水系電解液と上記範囲内のセパレータを組み合わせる場合、リチウムイオンの移動速度については、セパレータの構造ではなく、非水系電解液のイオン伝導度の高さが律速となり、期待したような入出力特性が得られない傾向がある。そのため、非水系電解液のイオン伝導度は、10 mS/cm 以上が好ましく、15 mS/cm がより好ましく、20 mS/cm が更に好ましい。ただし、セパレータの膜厚、透気度及び気孔率、並びに非水系電解液のイオン伝導度は上記の例に限定されない。

40

【0099】

<5.電池外装>

図1, 2に示される非水系二次電池100の電池外装110の構成は、特に限定されないが、例えば、電池缶及びラミネートフィルム外装体のいずれかの電池外装を用いることができる。電池缶としては、例えば、スチール、ステンレス、アルミニウム、又はクラッ

50

ド材等から成る角型、角筒型、円筒型、楕円型、扁平型、コイン型、又はボタン型等の金属缶を用いることができる。ラミネートフィルム外装体としては、例えば、熱溶融樹脂 / 金属フィルム / 樹脂の 3 層構成から成るラミネートフィルムを用いることができる。

【 0 1 0 0 】

ラミネートフィルム外装体は、熱溶融樹脂側を内側に向けた状態で 2 枚重ねて、又は熱溶融樹脂側を内側に向けた状態となるように折り曲げて、端部をヒートシールにより封止した状態で外装体として用いることができる。ラミネートフィルム外装体を用いる場合、正極集電体に正極リード体 1 3 0 (又は正極端子及び正極端子と接続するリードタブ) を接続し、負極集電体に負極リード体 1 4 0 (又は負極端子及び負極端子と接続するリードタブ) を接続してもよい。この場合、正極リード体 1 3 0 及び負極リード体 1 4 0 (又は正極端子及び負極端子のそれぞれに接続されたリードタブ) の端部が外装体の外部に引き出された状態でラミネートフィルム外装体を封止してもよい。

10

【 0 1 0 1 】

< 6 . 電池の作製方法 >

本実施形態における非水系二次電池 1 0 0 は、上述の非水系電解液、集電体の片面又は両面に正極活物質層を有する正極 1 5 0、集電体の片面又は両面に負極活物質層を有する負極 1 6 0、及び電池外装 1 1 0、並びに必要に応じてセパレータ 1 7 0 を用いて、公知の方法により作製される。

【 0 1 0 2 】

まず、正極 1 5 0 及び負極 1 6 0、並びに必要に応じてセパレータ 1 7 0 から成る積層体を形成する。例えば：

20

長尺の正極 1 5 0 と負極 1 6 0 とを、正極 1 5 0 と負極 1 6 0 との間に該長尺のセパレータを介在させた積層状態で巻回して巻回構造の積層体を形成する態様；

正極 1 5 0 及び負極 1 6 0 を一定の面積と形状とを有する複数枚のシートに切断して得た正極シートと負極シートとを、セパレータシートを介して交互に積層した積層構造の積層体を形成する態様；

長尺のセパレータをつづら折りにして、該つづら折りになったセパレータ同士の間交互に正極体シートと負極体シートとを挿入した積層構造の積層体を形成する態様；
等が可能である。

【 0 1 0 3 】

30

次いで、電池外装 1 1 0 (電池ケース) 内に上述の積層体を収容して、本実施形態に係る非水系電解液を電池ケース内部に注液し、積層体を非水系電解液に浸漬して封印することによって、本実施形態における非水系二次電池を作製することができる。

【 0 1 0 4 】

代替的には、非水系電解液を高分子材料から成る基材に含浸させることによって、ゲル状態の電解質膜を予め作製しておき、シート状の正極 1 5 0、負極 1 6 0、及び電解質膜、並びに必要に応じてセパレータ 1 7 0 を用いて積層構造の積層体を形成した後、電池外装 1 1 0 内に収容して非水系二次電池 1 0 0 を作製することもできる。

【 0 1 0 5 】

なお、電極の配置が、負極活物質層の外周端と正極活物質層の外周端とが重なる部分が存在するように、又は負極活物質層の非対向部分に幅が小さすぎる箇所が存在するように設計されている場合、電池組み立て時に電極の位置ずれが生じることにより、非水系二次電池における充放電サイクル特性が低下するおそれがある。よって、該非水系二次電池に使用する電極体は、電極の位置を予めポリイミドテープ、ポリフェニレンスルフィドテープ、ポリプロピレン (P P) テープ等のテープ類、接着剤等により、固定しておくことが好ましい。

40

【 0 1 0 6 】

本実施形態において、アセトニトリルを使用した非水系電解液を用いた場合、その高いイオン伝導性に起因して、非水系二次電池の初回充電時に正極から放出されたりチウムイオンが負極の全体に拡散してしまう可能性がある。非水系二次電池では、正極活物質層よ

50

りも負極活物質層の面積を大きくすることが一般的である。しかしながら、負極活物質層のうち正極活物質層と対向していない箇所までリチウムイオンが拡散して吸蔵されてしまうと、このリチウムイオンが初回放電時に放出されずに負極に留まることとなる。そのため、該放出されないリチウムイオンの寄与分が不可逆容量となってしまふ。こうした理由から、アセトニトリルを含有する非水系電解液を用いた非水系二次電池では、初回充放電効率が低くなってしまふ場合がある。

【0107】

他方、負極活物質層よりも正極活物質層の面積が大きいか、又は両者が同じである場合には、充電時に負極活物質層のエッジ部分で電流の集中が起こり易く、リチウムデンドライトが生成し易くなる。

【0108】

上記の理由により、正極活物質層と負極活物質層とが対向する部分の面積に対する、負極活物質層全体の面積の比について、特に制限はないが、1.0より大きく1.1未満であることが好ましく、1.002より大きく1.09未満であることがより好ましく、1.005より大きく1.08未満であることが更に好ましく、1.01より大きく1.08未満であることが特に好ましい。アセトニトリルを含む非水系電解液を用いた非水系二次電池では、正極活物質層と負極活物質層とが対向する部分の面積に対する、負極活物質層全体の面積の比を小さくすることにより、初回充放電効率を改善できる。

【0109】

正極活物質層と負極活物質層とが対向する部分の面積に対する、負極活物質層全体の面積の比を小さくするという事は、負極活物質層のうち、正極活物質層と対向していない部分の面積の割合を制限することを意味している。これにより、初回充電時に正極から放出されたリチウムイオンのうち、正極活物質層とは対向していない負極活物質層の部分に吸蔵されるリチウムイオンの量（すなわち、初回放電時に負極から放出されずに不可逆容量となるリチウムイオンの量）を可及的に低減することが可能となる。よって、正極活物質層と負極活物質層とが対向する部分の面積に対する、負極活物質層全体の面積の比を上記の範囲内に設計することによって、アセトニトリルを使用することによる電池の負荷特性向上を図りつつ、電池の初回充放電効率を高め、更にリチウムデンドライトの生成も抑えることができるのである。

【0110】

本実施形態における非水系二次電池100は、初回充電により電池として機能し得るが、初回充電のときに非水系電解液の一部が分解することにより安定化する。初回充電の方法について特に制限はないが、初回充電は0.001~0.3Cで行われることが好ましく、0.002~0.25Cで行われることがより好ましく、0.003~0.2Cで行われることが更に好ましい。初回充電が、途中で定電圧充電を経由して行われることも好ましい。設計容量を1時間で放電する定電流が1Cである。リチウム塩が電気化学的な反応に参与する電圧範囲を長く設定することによって、安定強固なSEIが電極（負極160）表面に形成され、内部抵抗の増加を抑制する効果があることその他、反応生成物が負極160のみに強固に固定化されることなく、何らかの形で、正極150、セパレータ170等の、負極160以外の部材にも良好な効果を与える。このため、非水系電解液に溶解したリチウム塩の電気化学的な反応を考慮して初回充電を行うことは、非常に有効である。

【0111】

本実施形態における非水系二次電池100は、複数個の非水系二次電池100を直列又は並列に接続した電池パックとして使用することもできる。電池パックの充放電状態を管理する観点から、1個当たりの使用電圧範囲は2~5Vであることが好ましく、2.5~5Vであることがより好ましく、2.75V~5Vであることが特に好ましい。

【0112】

以上、本発明を実施するための形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0113】

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明する。本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0114】

(1) 非水系電解液の調製

不活性雰囲気下、各種非水系溶媒、及び各種添加剤を、それぞれが所定の濃度になるよう混合し、更に、各種リチウム塩をそれぞれ所定の濃度になるよう添加することにより、非水系電解液(S01)~(S04)を調製した。表1における非水系溶媒、リチウム塩、及び添加剤の略称は、それぞれ以下の意味である。また、表1における添加剤の質量%は、添加剤を除く非水系電解液100質量部に対する質量部の割合を示している。

10

(リチウム塩)

LiPF₆ : ヘキサフルオロリン酸リチウム

LiFSI : リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド

(非水系溶媒)

AcN : アセトニトリル

EMC : エチルメチルカーボネート

EC : エチレンカーボネート

VC : ビニレンカーボネート

(添加剤:その他)

DPDMS : ジフェニルジメトキシシラン

20

【0115】

【表1】

電解液 No.	リチウム塩		非水系溶媒の組成 [体積%]					添加剤 [質量%]
	LiPF ₆ [mol/L]	LiFSI [mol/L]	AcN	EMC	EC	VC	エチレン サルファイト	DPDMS
S01	1	0.3	10	62.5	20	2	5.5	1
S02	1	0.3	10	66.5	21	2.5	-	-
S03	1	0.3	10	66.5	21	2.5	-	1
S04	1	0.3	10	66.5	21	2.5	-	0.5

30

【0116】

(2) 非水系二次電池の作製

(2-1) 正極の作製

(A) 正極活物質としてリチウム、ニッケル、マンガン、及びコバルトの複合酸化物(LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂)と、(B) 導電助剤として、アセチレンブラック粉末と、(C) バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを、95:3:2の質量比で混合し、正極合剤を得た。

40

【0117】

得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン(固形分68質量%)となるように投入して更に混合して、正極合剤含有スラリーを調製した。正極集電体となる厚さ15µm、幅280mmのアルミニウム箔の片面に、この正極合剤含有スラリーの目付量を調節しながら、塗工幅240~250mm、塗工長125mm、無塗工長20mmの塗布パターンになるよう3本ロール式転写コーターを用いて塗布し、熱風乾燥炉で溶剤を乾燥除去した。得られた電極ロールは、両サイドをトリミングカットし、130、8時間の減圧乾燥を実施した。その後、ロールプレスで正極活物質層の密度が3.3g/cm³になるように圧延することにより、正極活物質層と正極集電体とからなる正極を得た。正

50

極集電体を除く目付量は 15.5 mg/cm^2 であった。

【0118】

(2-2) 負極の作製

(a) 負極活物質として、数平均粒子径 $12.7 \mu\text{m}$ の人造黒鉛粉末 (密度 2.23 g/cm^3) と、(b) 導電助剤として、数平均粒子径 48 nm のアセチレンブラック粉末 (密度 1.95 g/cm^3) と、(c) バインダーとして、カルボキシメチルセルロース (密度 1.60 g/cm^3) 溶液 (固形分濃度 1.83 質量%) 及びジエン系ゴム (ガラス転移温度: -5 、乾燥時の数平均粒子径: 120 nm 、密度 1.00 g/cm^3 、分散媒: 水、固形分濃度 40 質量%) とを、(a) 95.7 : (b) 0.5 : (c) 3.8 の固形分質量比で混合し、負極合剤を得た。

10

【0119】

得られた負極合剤に溶剤として水を固形分 45 質量% となるように投入して更に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。負極集電体となる厚さ $8 \mu\text{m}$ 、幅 280 mm の銅箔の片面に、この負極合剤含有スラリーの目付量を調節しながら、塗工幅 $240 \sim 250 \text{ mm}$ 、塗工長 125 mm 、無塗工長 20 mm の塗布パターンになるよう 3 本ロール式転写コーターを用いて塗布し、熱風乾燥炉で溶剤を乾燥除去した。得られた電極ロールは、両サイドをトリミングカットし、 $80 \sim 12$ 時間の減圧乾燥を実施した。その後、ロールプレスで負極活物質層の密度が 1.5 g/cm^3 になるよう圧延して、負極活物質層と負極集電体から成る負極 (N1) を得た。負極活物質層の目付量は 11.9 mg/cm^2 であった。

20

【0120】

(2-3) 非水系二次電池の組み立て

非水系二次電池は、EL-Cell 社製の試験セル「PAT-cell」を用いた。上記(2-1)で得られた正極を直径 18 mm の円盤状に打ち抜き、セパレータ (EL-Cell 製の「FS-5P」: ポリプロピレン (PP) / ポリエチレン (PE) の 2 層、厚み $220 \mu\text{m}$) の片側に重ね合わせて積層体を得た。その積層体をセルケースに挿入し、ピペットを用いて電解液 $120 \mu\text{l}$ をセパレータ上に均一に滴下した。次に、上記(2-2)で得られた負極を直径 18 mm の円盤状に打ち抜き、上記積層体のセパレータ側に重ね合わせ、上部ブラジジャーを取り付け、スクリューキャップをセルベースに取り付け、蝶ナットを締めてセルを密封した。

30

【0121】

(3) 非水系二次電池の評価

上述のようにして得られた非水系二次電池について、先ず、下記(3-1)の手順に従って初回充電処理及び初回充放電容量測定を行った。次に、下記(3-2)の手順に従ってそれぞれのコイン型非水系二次電池を評価した。なお、充放電は Biologic 製の充放電装置 BCS-805 (商品名) 及び Binder 製のプログラム恒温槽 MK115 (商品名) を用いて行った。充放電装置と PAT-Cell の接続部には、EL-Cell 製の試験セル用スタンド「PAT-Stand」を使用した。

【0122】

ここで、 1 C とは満充電状態の電池を定電流で放電して 1 時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

40

【0123】

(3-1) 非水系二次電池の初回充放電処理

非水系二次電池の周囲温度を 25 に設定し、 0.025 C に相当する 0.185 mA の定電流で充電して 3.1 V に到達した後、 0.05 C に相当する 0.37 mA の定電流で充電して 4.2 V に到達した後、 4.2 V の定電圧で電流が 0.025 C に減衰するまで充電を行った。その後、 0.15 C に相当する 1.11 mA の定電流で 3.0 V まで電池を放電した。

【0124】

次に、 0.2 C に相当する 1.48 mA の定電流で 4.2 V に到達した後、 4.2 V の

50

定電圧で電流が 0.025 C に減衰するまで充電を行った。その後、0.2 C に相当する 1.48 mA の電流値で 3 V まで電池を放電した。その後、上記と同様の充放電を 1 サイクル行った。

【0125】

(3-2) サイクル試験

上記(3-1)に記載の方法で初回充放電処理を行った非水系二次電池について、周囲温度を 55 に設定し、1.5 C に相当する 11.1 mA の定電流で 4.2 V に到達した後、4.2 V の定電圧で電流が 0.025 C に減衰するまで充電を行った。その後、1.5 C に相当する 11.1 mA の電流値で 3 V まで電池を放電した。その後、上記と同様の充放電を 100 サイクル行った。

10

【0126】

サイクル試験時の 1 サイクル目の放電容量を 100 % としたときのサイクル試験時の 100 サイクル目の放電容量を、容量維持率として算出した。

【0127】

(3-3) 非水系二次電池

[実施例 1 及び比較例 1 ~ 3]

表 2 に示される各電解液を用いて、上記のとおり、非水系二次電池を組み立てて初回充放電処理とサイクル試験を行なった。ここで、各試験結果の解釈について述べる。

【0128】

容量維持率は、1 サイクル目の放電容量に対する 100 サイクル目の放電容量の割合を示す指標である。上記サイクル試験は、一般的なサイクル試験と比べて高い電流密度で充放電を繰り返しており、値が大きいほど、充放電を繰り返し使用した際の容量劣化が少ない。容量維持率は、85 % 以上が好ましく、86 % 以上がより好ましく、88 % 以上であることが更に好ましい。

20

【0129】

【表 2】

	電解液 No.	容量維持率 [%]
実施例 1	S 0 1	88.4
比較例 1	S 0 2	81.3
比較例 2	S 0 3	83.1
比較例 3	S 0 4	81.6

30

40

【0130】

実施例 1 では、1.5 C 充放電を繰り返した際の容量維持率の低下が少なく、サイクル性能が向上することが確認された。即ち、高い電流密度で安定作動させることが確認された。他方、エチレンサルファイトと DPDM S を含有しない電解液を用いた比較例 1、及び DPDM S を含有するが、エチレンサルファイトを含有しない電解液を用いた比較例 2 ~ 3 では、実施例 1 と比べて、サイクル試験の容量維持率が大きく低下した。

【0131】

50

上述の結果から、本実施形態では、非水系溶媒にビニレンカーボネートとエチレンサルファイトを含有し、ジフェニルジアルコキシシランとしてDPDM Sを適切な割合で配合して非水系電解液を調製することで、高い電流密度で非水系二次電池の充放電を繰り返した際も、容量劣化が少なく、安定作動を示すことが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0132】

本発明の非水系二次電池は、例えば、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車等の自動車用蓄電池に加え、電動工具、ドローン、電動バイク等の産業用蓄電池、さらには住宅用蓄電システムとしての利用も期待される。

【符号の説明】

【0133】

- 100 非水系二次電池
- 110 電池外装
- 120 電池外装の空間
- 130 正極リード体
- 140 負極リード体
- 150 正極
- 160 負極
- 170 セパレータ

10

20

30

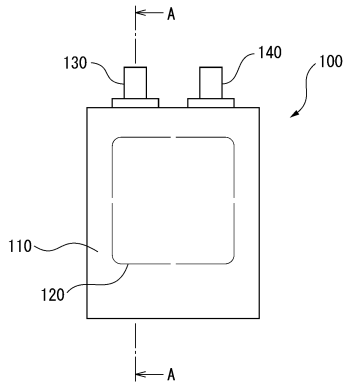
40

50

【 図面 】

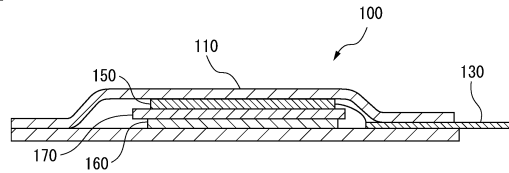
【 図 1 】

図1



【 図 2 】

図2



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 1 M 4/525(2010.01)

F I

H 0 1 M 4/525

旭化成株式会社内

(72)発明者

加味根 丈主

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

(72)発明者

リーデル オルガ

ドイツ連邦共和国, ドルマーゲン 4 1 5 3 8, ケムパーク ドルマーゲン E 4 棟, 旭化成ヨーロッパ R & Dセンター 旭化成ヨーロッパ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング内

審査官 梅野 太朗

(56)参考文献

特開2002-343423(JP, A)

国際公開第2016/159117(WO, A1)

米国特許出願公開第2019/0207270(US, A1)

中国特許出願公開第107069088(CN, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7 ; 1 0 / 3 6 - 1 0 / 3 9

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2