

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-125198  
(P2018-125198A)

(43) 公開日 平成30年8月9日(2018.8.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2017-17115 (P2017-17115)	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22) 出願日	平成29年2月1日(2017.2.1)	(71) 出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
		(74) 代理人	100117606 弁理士 安部 誠
		(74) 代理人	100136423 弁理士 大井 道子
		(74) 代理人	100142239 弁理士 福富 俊輔

最終頁に続く

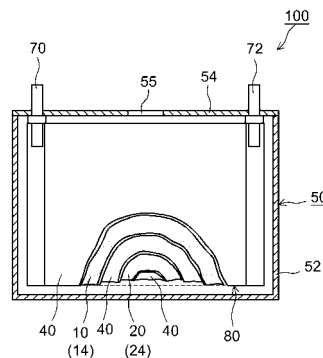
(54) 【発明の名称】 非水電解液および非水電解液二次電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐酸化性に優れ、かつ高い耐久性を実現し得る非水電解液を提供する。

【解決手段】本発明により、非水電解液二次電池に用いられる非水電解液が提供される。この非水電解液は、フッ素化溶媒と所定の添加剤Aと所定の添加剤Bとを含み、添加剤Aの濃度  $C_A$  [モル/L] と添加剤Bの濃度  $C_B$  [モル/L] との比 ( $C_A / C_B$ ) が、1 ~ 30 の範囲内である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

非水電解液二次電池に用いられる非水電解液であって、  
フッ素化溶媒と、下記一般式 (I) :

## 【化 1】



10

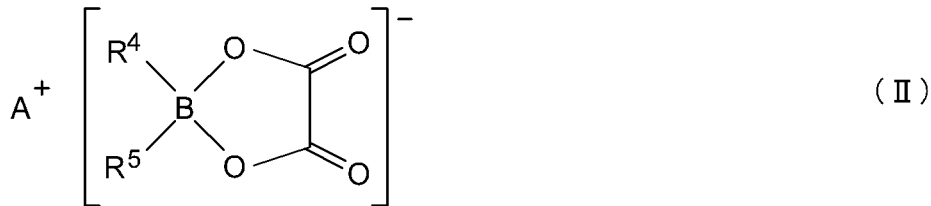
(式中、 $R^1 \sim R^3$  は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、メチル基、フルオロメチル基およびジフルオロメチル基からなる群から選択される。 $X^1$  および  $X^2$  は、それぞれ独立して、水素原子およびフッ素原子からなる群から選択される。ただし、 $R^1 \sim R^3$  ,  $X^1$  および  $X^2$  の少なくとも1つはフッ素原子またはフッ素原子を含む基である。)

;

で表される添加剤 A と、

下記一般式 (II) :

## 【化 2】



20

(式中、 $R^4$  および  $R^5$  は、それぞれ独立して、ハロゲン原子およびパーフルオロアルキル基から選択される。 $A^+$  はカチオンである。);

で表される添加剤 B と、を含み、

30

前記非水電解液における前記添加剤 A の濃度  $C_A$  [モル/L] と前記添加剤 B の濃度  $C_B$  [モル/L] との比 ( $C_A / C_B$ ) が、1 ~ 30 の範囲内である、非水電解液。

## 【請求項 2】

前記添加剤 A として、フルオロプロピレンカーボネートおよびジフルオロプロピレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも一種を含む、請求項 1 に記載の非水電解液。

## 【請求項 3】

前記添加剤 A として、リチウムジフルオロオキサトボレートを含む、請求項 1 または 2 に記載の非水電解液。

## 【請求項 4】

40

非水電解液二次電池の製造方法であって、

正極および負極を非水電解液とともに電池ケース内に収容し、電池組立体を構築する工程; および、

前記電池組立体に対して初期充電処理を行う初期充電工程;

を含み、

ここで、前記電池組立体に収容される前記非水電解液は、

フッ素化溶媒と、下記一般式 (I) :

## 【化 3】



(式中、 $R^1 \sim R^3$  は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、メチル基、フルオロメチル基およびジフルオロメチル基からなる群から選択される。 $X^1$  および  $X^2$  は、それぞれ独立して、水素原子およびフッ素原子からなる群から選択される。ただし、 $R^1 \sim R^3$  ,  $X^1$  および  $X^2$  の少なくとも1つはフッ素原子またはフッ素原子を含む基である。)

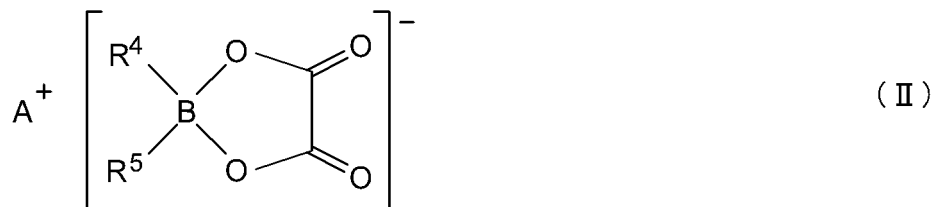
10

;

で表される添加剤 A と、

下記一般式 (II) :

## 【化 4】



20

(式中、 $R^4$  および  $R^5$  は、それぞれ独立して、ハロゲン原子およびパーフルオロアルキル基から選択される。 $A^+$  はカチオンである。);

で表される添加剤 B と、を含み、

前記非水電解液における前記添加剤 A の濃度  $C_A$  [モル/L] と前記添加剤 B の濃度  $C_B$  [モル/L] との比 ( $C_A / C_B$ ) が、1 ~ 30 の範囲内である、非水電解液二次電池の製造方法。

30

## 【請求項 5】

前記非水電解液は、前記添加剤 A として、フルオロプロピレンカーボネートおよびジフルオロプロピレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも一種を含む、請求項 4 に記載の非水電解液二次電池の製造方法。

## 【請求項 6】

前記非水電解液は、前記添加剤 B として、リチウムジフルオロオキサトボレートを含む、請求項 4 または 5 に記載の非水電解液二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、非水電解液および非水電解液二次電池の製造方法に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池その他の非水電解液二次電池は、既存の電池に比べ、小型、軽量かつ高エネルギー密度であって、出力密度に優れる。このため、近年、ハイブリッド車、電気自動車などの車両駆動用電源として好ましく用いられている。一般に、この種の非水電解液二次電池では、初期充電の際に非水電解液の一部が分解され、負極の表面にその分解物を含む保護皮膜 (Solid Electrolyte Interface 膜: SEI 膜) が形成される。かかる SEI 膜によって負極と非水電解液との界面が安定化され、電池の耐久性 (例えばサイクル特性) が向上し得る。これに関連する先行技術文献として特許文献 1 が挙げられる。例えば特許文献 1 には、非水電解液にリチウムジフルオロオキサトボレート (LiD

50

F O B ) を含ませることで負極の表面に L i D F O B 由来の成分を含んだ S E I 膜を形成し、電池の耐久性を向上し得ることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2007-165125号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、非水電解液二次電池に用いられる電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート系溶媒に支持塩（例えばリチウム塩）を溶解させたものが用いられているが、二次電池の更なる性能向上（例えば高エネルギー密度化）の観点から、かかるカーボネート系溶媒よりも酸化され難い溶媒を用いた電解液が望まれている。カーボネート系溶媒よりも酸化され難い溶媒として、フッ素化溶媒（分子中にフッ素原子が導入された溶媒）を用いることが検討されている。しかし、電解液溶媒としてフッ素化溶媒を用いた場合に、さらに、上述した L i D F O B 等の添加剤を使用すると、負極に良好な被膜を形成することができず、サイクル耐久性（例えばサイクル後容量維持率）が不十分になる事象が散見された。

10

【0005】

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、耐酸化性に優れ、かつ高い耐久性を実現し得る非水電解液を提供することである。また、そのような非水電解液を備えた非水電解液二次電池の製造方法を提供することを他の目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

この明細書によると、非水電解液二次電池に用いられる非水電解液が提供される。この非水電解液は、フッ素化溶媒と、下記一般式（I）で表される添加剤 A と、下記一般式（II）で表される添加剤 B とを含む。前記非水電解液における前記添加剤 A の濃度  $C_A$  [モル/L] と前記添加剤 B の濃度  $C_B$  [モル/L] との比（ $C_A / C_B$ ）が、1 ~ 30 の範囲内である。

【0007】

30

【化1】

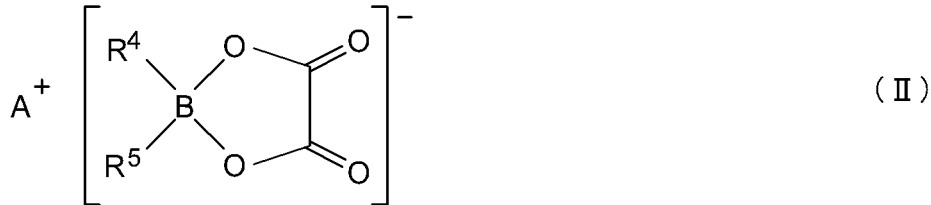


ここで、 $R^1 \sim R^3$  は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、メチル基、フルオロメチル基およびジフルオロメチル基からなる群から選択される。 $X^1$  および  $X^2$  は、それぞれ独立して、水素原子およびフッ素原子からなる群から選択される。ただし、 $R^1 \sim R^3$  ,  $X^1$  および  $X^2$  の少なくとも1つはフッ素原子またはフッ素原子を含む基である。

40

【0008】

## 【化 2】



ここで、式中の  $R^4$  および  $R^5$  は、それぞれ独立して、ハロゲン原子およびパーフルオロアルキル基から選択される。 $A^+$  はカチオンである。

10

## 【0009】

上記一般式 (I) で表される添加剤 A と上記一般式 (II) で表される添加剤 B とを特定の濃度比となるように組み合わせて用いることにより、非水電解液二次電池のサイクル耐久性 (例えばサイクル後容量維持率) を大きく向上させ得る。

## 【0010】

ここに開示される非水電解液の好ましい一態様では、前記添加剤 A として、フルオロプロピレンカーボネートおよびジフルオロプロピレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも一種を含む。このような構造の添加剤 A によると、サイクル耐久性を向上させる効果が発揮されやすい。

## 【0011】

20

ここに開示される非水電解液の好ましい一態様では、前記添加剤 B として、リチウムジフルオロオキサトボレートを含む。このような構造の添加剤 B によると、サイクル耐久性を向上させる効果が発揮されやすい。

## 【0012】

また、本発明によると、非水電解液二次電池の製造方法が提供される。この製造方法は、正極および負極を非水電解液とともに電池ケース内に収容し、電池組立体を構築する工程を包含する。また、前記電池組立体に対して初期充電処理を行う初期充電工程を包含する。ここで、前記電池組立体に収容される前記非水電解液は、フッ素化溶媒と、前記一般式 (I) で表される添加剤 A と、前記一般式 (II) で表される添加剤 B とを含み、前記非水電解液における前記添加剤 A の濃度  $C_A$  [モル/L] と前記添加剤 B の濃度  $C_B$  [モル/L] との比 ( $C_A / C_B$ ) が、1 ~ 30 の範囲内である。上記の製造方法によると、

30

## 【0013】

好ましい一態様では、前記非水電解液は、前記添加剤 A として、フルオロプロピレンカーボネートおよびジフルオロプロピレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも一種を含む。また好ましい一態様では、前記非水電解液は、前記添加剤 B として、リチウムジフルオロオキサトボレートを含む。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0014】

【図 1】一実施形態に係るリチウムイオン二次電池を模式的に示す図である。

40

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

以下、適宜図面を参照しながら本発明の実施形態を説明する。なお、各図における寸法関係 (長さ、幅、厚さ等) は実際の寸法関係を反映するものではない。また、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄 (例えば、正極および負極を備えた電極体の構成および製法、セパレータの構成および製法、電池 (ケース) の形状等、電池の構築に係る一般的技術等) は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

## 【0016】

50

なお、本明細書において「非水電解液二次電池」とは、非水電解液（典型的には、非水溶媒中に支持塩（支持電解質）を含む電解液）を備えた二次電池をいう。また、「リチウムイオン二次電池」とは、電解質イオンとしてリチウムイオンを利用し、正負極間のリチウムイオンの移動により充放電する二次電池をいう。また、電極活物質とは、電荷担体となる化学種（リチウムイオン二次電池においてはリチウムイオン）を可逆的に吸蔵および放出し得る材料をいう。なお、以下では、リチウムイオン二次電池に用いられる非水電解液を説明するが、本発明の適用対象を限定する意図ではない。

#### 【0017】

##### <非水電解液>

ここに開示される技術の好ましい一態様に係る非水電解液は、リチウムイオン二次電池に用いられる非水電解液であって、典型的には常温（例えば25）において液状を呈し、好ましくは使用温度域内（例えば-20～60）において常に液状を呈する。かかる非水電解液は、フッ素化溶媒と支持塩と添加剤Aと添加剤Bとを含む。

10

#### 【0018】

##### <支持塩>

支持塩としては、リチウムイオン二次電池の非水電解液に支持塩（リチウム塩）として使用し得ることが知られている各種の材料を特に限定なく使用することができる。支持塩の好適例としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiSiF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 等が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。上記支持塩の濃度は、0.5モル/L～3.0モル/Lの範囲内となるよう調製することが好ましく、0.5モル/L～2.0モル/Lがより好ましい。

20

#### 【0019】

##### <フッ素化溶媒>

フッ素化溶媒としては、リチウムイオン二次電池の非水電解液に非水溶媒として使用し得ることが知られている各種の材料であって、かつ、一部がフッ素（F）で置換されているものを特に限定なく使用することができる。例えば、フッ素化溶媒として、フッ素化環状カーボネートやフッ素化鎖状カーボネートが好ましく用いられる。フッ素化環状カーボネートの例としては、モノフルオロエチレンカーボネート（MFE C）、ジフルオロエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート、トリフルオロエチレンカーボネート（TFPC）、パーフルオロエチレンカーボネート等が例示される。フッ素化鎖状カーボネートの例としては、フルオロメチルメチルカーボネート、ジフルオロメチルメチルカーボネート、トリフルオロメチルメチルカーボネート、フルオロメチルジフルオロメチルカーボネート、ビス（フルオロメチル）カーボネート、ビス（ジフルオロメチル）カーボネート、ビス（トリフルオロメチル）カーボネート、（2フルオロエチル）メチルカーボネート、エチルフルオロメチルカーボネート、（2,2ジフルオロエチル）メチルカーボネート、（2フルオロエチル）フルオロメチルカーボネート、エチルジフルオロメチルカーボネート、（2,2,2トリフルオロエチル）メチルカーボネート、（2,2ジフルオロエチル）フルオロメチルカーボネート、（2フルオロエチル）ジフルオロメチルカーボネート、エチルトリフルオロメチルカーボネート、エチル（2フルオロエチル）カーボネート、エチル（2,2ジフルオロエチル）カーボネート、ビス（2フルオロエチル）カーボネート、エチル（2,2,2トリフルオロエチル）カーボネート、2,2ジフルオロエチル2'フルオロエチルカーボネート、ビス（2,2ジフルオロエチル）カーボネート、2,2,2トリフルオロエチル2'フルオロエチルカーボネート、2,2,2トリフルオロエチル2',2'ジフルオロエチルカーボネート、ビス（2,2,2トリフルオロエチル）カーボネート、ペンタフルオロエチルメチルカーボネート、ペンタフルオロエチルフルオロメチルカーボネート、ペンタフルオロエチルエチルカーボネート、ビス（ペンタフルオロエチル）カーボネート等が挙げられる。

30

40

#### 【0020】

50

フッ素化溶媒としては、上記フッ素化環状カーボネートと上記フッ素化鎖状カーボネートとの併用系であることが好ましい。例えば、フッ素化環状カーボネートとフッ素化鎖状カーボネートとの混合比は、体積基準で20：80～40：60の範囲内であり得る。

【0021】

ここに開示される非水電解液は、本発明の効果を損なわない範囲で、フッ素化溶媒以外の非水溶媒（以下、非フッ素化溶媒ともいう。）を含有してもよい。そのような非フッ素化溶媒の例として、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、1,2ジメトキシエタン、1,2ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2メチルテトラヒドロフラン、ジオキサソラン、1,3ジオキサソラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、N,Nジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ブチロラクトンが挙げられる。

10

【0022】

上記非フッ素化溶媒の量は、非水電解液に含まれる非水溶媒の全体積のうち、例えば30体積%以下とすることが適当であり、好ましくは20体積%以下、より好ましくは10体積%以下である。ここに開示される技術は、非水電解液に含まれる非水溶媒の全体積のうちフッ素化溶媒の割合が90体積%よりも大きい態様で好ましく実施され得る。上記フッ素化溶媒の割合は、耐酸化性を向上させる等の観点から、好ましくは95体積%以上、さらに好ましくは98体積%以上、特に好ましくは99体積%以上である。なかでも、非水電解液に含まれる非水溶媒の100体積%がフッ素化溶媒で構成される非水電解液が特に好ましい。

20

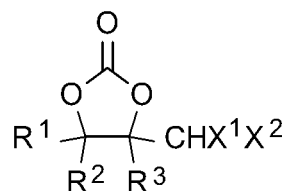
【0023】

<添加剤A>

ここに開示される非水電解液は、添加剤Aとして、下記一般式（I）により表されるプロピレンカーボネート誘導体を含有する。

【0024】

【化3】



30

ここで、上記一般式（I）中のR<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、メチル基、フルオロメチル基およびジフルオロメチル基からなる群から選択される。X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子およびフッ素原子からなる群から選択される。ただし、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>の少なくとも1つはフッ素原子またはフッ素原子を含む基である。なお、本明細書において、上記一般式（I）で表されるプロピレンカーボネート誘導体は、その各幾何異性体を包含する概念である。また、プロピレンカーボネート誘導体のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の置換位置は1位とし、R<sup>3</sup>の置換位置は2位とし、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>の置換位置は3位とする。

40

【0025】

上記添加剤Aの一好適例として、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>がいずれも水素原子またはフッ素原子であるものが挙げられる。そのような添加剤Aの例として、3フルオロプロピレンカーボネート、3,3ジフルオロプロピレンカーボネート、1フルオロプロピレンカーボネート、1,3ジフルオロプロピレンカーボネート、1,3,3トリフルオロプロピレンカーボネート、1,1ジフルオロプロピレンカーボネート、1,2ジフルオロプロピレンカーボネート、1,1,3トリフルオロプロピレンカーボネート

50

ト、1, 2, 3 トリフルオロプロピレンカーボネート、1, 1, 2 トリフルオロプロピレンカーボネート、1, 1, 2, 3 テトラフルオロプロピレンカーボネート、1, 1, 3, 3 テトラフルオロプロピレンカーボネート、1, 2, 3, 3 テトラフルオロプロピレンカーボネート、1, 1, 2, 3, 3 ペンタフルオロプロピレンカーボネート、2 フルオロプロピレンカーボネート、2, 3 ジフルオロプロピレンカーボネート、2, 3, 3 トリフルオロプロピレンカーボネート等が挙げられる。なかでも、3 フルオロプロピレンカーボネート、3, 3 ジフルオロプロピレンカーボネートが、サイクル耐久性向上の観点からは好ましい。

【0026】

上記添加剤Aの他の例として、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $X^1$ ,  $X^2$  がいずれも水素原子またはフッ素原子であり、かつ、 $R^3$  がメチル基、フルオロメチル基またはジフルオロメチル基であるものが挙げられる。そのような添加剤Aの例として、3 フルオロ 2 メチルプロピレンカーボネート、3, 3 ジフルオロ 2 メチルプロピレンカーボネート、1 フルオロ 2 メチルプロピレンカーボネート、1, 3 ジフルオロ 2 メチルプロピレンカーボネート、1, 3, 3 トリフルオロ 2 メチルプロピレンカーボネート、1, 1 ジフルオロ 2 メチルプロピレンカーボネート、1, 1, 3 トリフルオロ 2 メチルプロピレンカーボネート、1, 1, 3, 3 テトラフルオロ 2 メチルプロピレンカーボネート、3 フルオロ 2 (フルオロメチル)プロピレンカーボネート、3, 3 ジフルオロ 2 (フルオロメチル)プロピレンカーボネート、1 フルオロ 2 (フルオロメチル)プロピレンカーボネート、1, 3 ジフルオロ 2 (フルオロメチル)プロピレンカーボネート、3 フルオロ 2 (ジフルオロメチル)プロピレンカーボネート、3, 3 ジフルオロ 2 (ジフルオロメチル)プロピレンカーボネート、1 フルオロ 2 (ジフルオロメチル)プロピレンカーボネート、1, 3 ジフルオロ 2 (ジフルオロメチル)プロピレンカーボネート等が挙げられる。

【0027】

上記添加剤Aの他の例として、 $R^1$  がメチル基、フルオロメチル基またはジフルオロメチル基であり、かつ、 $R^2$ ,  $R^3$ ,  $X^1$ ,  $X^2$  がいずれも水素原子またはフッ素原子であるものが挙げられる。そのような添加剤Aの例として、3 フルオロ 1 メチルプロピレンカーボネート、3, 3 ジフルオロ 1 メチルプロピレンカーボネート、1 フルオロ 1 メチルプロピレンカーボネート、1, 3 ジフルオロ 1 メチルプロピレンカーボネート、1, 3, 3 トリフルオロ 1 メチルプロピレンカーボネート、2 フルオロ 1 メチルプロピレンカーボネート、2, 3 ジフルオロ 1 メチルプロピレンカーボネート、2, 3, 3 トリフルオロ 1 メチルプロピレンカーボネート、3 フルオロ 1 (フルオロメチル)プロピレンカーボネート、3, 3 ジフルオロ 1 (フルオロメチル)プロピレンカーボネート、1 フルオロ 1 (フルオロメチル)プロピレンカーボネート、1, 3 ジフルオロ 1 (フルオロメチル)プロピレンカーボネート、2 フルオロ 1 (フルオロメチル)プロピレンカーボネート、2, 3 ジフルオロ 1 (フルオロメチル)プロピレンカーボネート、3 フルオロ 1 (ジフルオロメチル)プロピレンカーボネート、3, 3 ジフルオロ 1 (ジフルオロメチル)プロピレンカーボネート、1 フルオロ 1 (ジフルオロメチル)プロピレンカーボネート、1, 3 ジフルオロ 1 (ジフルオロメチル)プロピレンカーボネート、2 フルオロ 1 (ジフルオロメチル)プロピレンカーボネート、2, 3 ジフルオロ 1 (ジフルオロメチル)プロピレンカーボネート等が挙げられる。

【0028】

上記添加剤Aの他の例として、 $R^1$ ,  $R^2$  がメチル基、フルオロメチル基またはジフルオロメチル基であり、かつ、 $R^3$ ,  $X^1$ ,  $X^2$  がいずれも水素原子またはフッ素原子であるものが挙げられる。そのような添加剤Aの例として、3 フルオロ 1, 1 ジメチルプロピレンカーボネート、3, 3 ジフルオロ 1, 1 ジメチルプロピレンカーボネート、2 フルオロ 1, 1 ジメチルプロピレンカーボネート、2, 3 ジフルオロ 1, 1 ジメチルプロピレンカーボネート、2, 3, 3 トリフルオロ 1, 1 ジメチル

10

20

30

40

50



プロピレンカーボネート、3 フルオロ 1, 1 ビス(フルオロメチル)プロピレンカーボネート、3, 3 ジフルオロ 1, 1 ビス(フルオロメチル)プロピレンカーボネート、2 フルオロ 1, 1 ビス(フルオロメチル)プロピレンカーボネート、2, 3 ジフルオロ 1, 1 ビス(フルオロメチル)プロピレンカーボネート、3 フルオロ 1, 1 ビス(ジフルオロメチル)プロピレンカーボネート、3, 3 ジフルオロ 1, 1 ビス(ジフルオロメチル)プロピレンカーボネート、2 フルオロ 1, 1 ビス(ジフルオロメチル)プロピレンカーボネート、2, 3 ジフルオロ 1, 1 ビス(ジフルオロメチル)プロピレンカーボネート、3 フルオロ 1 フルオロメチル 1 メチルプロピレンカーボネート、3 フルオロ 1 ジフルオロメチル 1 メチルプロピレンカーボネート等が挙げられる。

10

## 【0029】

上記添加剤 A の他の例として、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  がいずれもメチル基、フルオロメチル基またはジフルオロメチル基であり、かつ、 $X^1$ ,  $X^2$  がいずれも水素原子またはフッ素原子であるものが挙げられる。そのような添加剤 A の例として、3 フルオロ 1, 1, 2 トリメチルプロピレンカーボネート、3, 3 ジフルオロ 1, 1, 2 トリメチルプロピレンカーボネート、3 フルオロ 1, 1, 2 トリス(フルオロメチル)プロピレンカーボネート、3, 3 ジフルオロ 1, 1, 2 トリス(フルオロメチル)プロピレンカーボネート、3 フルオロ 1, 1, 2 トリス(ジフルオロメチル)プロピレンカーボネート、3, 3 ジフルオロ 1, 1, 2 トリス(ジフルオロメチル)プロピレンカーボネート、3 フルオロ 1 フルオロメチル 1, 2 ジメチルプロピレンカーボネート、3 フルオロ 1 ジフルオロメチル 1, 2 ジメチルプロピレンカーボネート、3 フルオロ 1, 2 ビス(フルオロメチル) 1 メチルプロピレンカーボネート等が挙げられる。

20

## 【0030】

特に限定するものではないが、添加剤 A の濃度(含有量)  $C_A$  は、0.0001 モル/L 以上とすることができる。サイクル耐久性向上の観点から、添加剤 A の濃度  $C_A$  を 0.0005 モル/L 以上とすることが好ましく、0.001 モル/L 以上とすることがより好ましく、0.002 モル/L 以上とすることが特に好ましい。上記濃度  $C_A$  は、例えば 0.1 モル/L 以上であってもよく、典型的には 1 モル/L 以上であってもよい。非水電解液 1 L 当たりの添加剤 A の濃度  $C_A$  の上限は特に限定されないが、抵抗上昇を抑制する等の観点からは、通常は、15 モル/L 以下とすることが適当であり、10 モル/L 以下とすることが好ましく、5 モル/L 以下とすることがより好ましい。好ましい一態様において、非水電解液 1 L 当たりの添加物 A の濃度  $C_A$  を 0.001 ~ 3 モル/L とすることができ、例えば 0.025 ~ 2.5 モル/L (典型的には 0.025 ~ 1 モル/L) とすることができる。

30

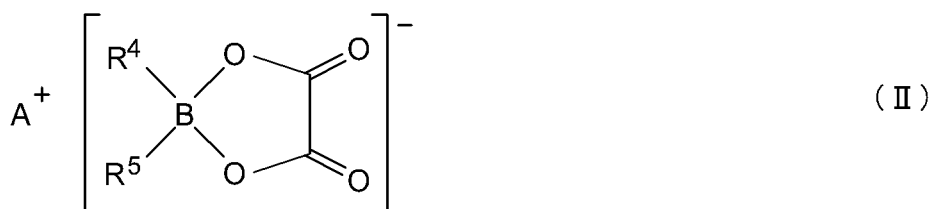
## 【0031】

< 添加剤 B >

ここに開示される非水電解液は、さらに下記一般式 (II) により表される添加剤 B を含有する。

## 【0032】

## 【化 4】



40

ここで、一般式 (II) 中の  $R^4$  および  $R^5$  は、それぞれ独立して、ハロゲン原子およびパーフルオロアルキル基から選択される。また  $A^+$  はカチオンである。

50

## 【 0 0 3 3 】

上記添加物 B におけるカチオン ( $A^+$ ) の種類は特に限定されず、有機カチオンであっても無機カチオンであってもよい。無機カチオンの具体例としては、Li, Na, K 等のアルカリ金属のカチオン；Li, Na, K 等のアルカリ金属のカチオン；Be, Mg, Ca 等のアルカリ土類金属のカチオン；その他、Ag, Zn, Cu, Co, Fe, Ni, Mn, Ti, Pb, Cr, V, Ru, Y、ランタノイド、アクチノイド等の金属のカチオン；プロトン；等が挙げられる。有機カチオンの具体例としては、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン等のテトラアルキルアンモニウムイオン；トリエチルメチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン等のトリアルキルアンモニウムイオン；その他、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン、テトラフェニルホスホニウムイオン、トリフェニルスルホニウムイオン、トリエチルスルホニウムイオン；等が挙げられる。なかでも、Li イオン、テトラアルキルアンモニウムイオンおよびプロトンが好ましい。

10

## 【 0 0 3 4 】

上記添加剤 B において、ホウ素原子上の置換基  $R^4$ ,  $R^5$  は、ハロゲン原子もしくは炭素原子数 1 ~ 10 (例えば 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 3) のパーフルオロアルキル基であり得る。 $R^4$ ,  $R^5$  は直鎖状でもよく分岐状でもよい。 $R^4$ ,  $R^5$  は同じであってもよく異なってもよい。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子 (F)、塩素原子 (Cl)、臭素原子 (Br) が挙げられ、好ましくはフッ素原子である。炭素原子数 1 ~ 10 のパーフルオロアルキル基としては、例えば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、n パーフルオロプロピル基、パーフルオロイソプロピル基、n パーフルオロブチル基、パーフルオロイソブチル基、sec パーフルオロブチル基、t パーフルオロブチル基、n パーフルオロペンチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基等が例示される。

20

## 【 0 0 3 5 】

添加剤 B の一好適例として、 $R^4$ ,  $R^5$  がいずれもハロゲン原子であり、かつ、カチオン ( $A^+$ ) が Li イオンであるものが挙げられる。そのような添加剤 B の例として、リチウムジフルオロオキサレートボレート (Li D F O B)、リチウムジフルオロオキサレートボレート、リチウムジクロロオキサレートボレート、リチウムジブromoオキサレートボレート等が例示される。なかでも、リチウムジフルオロオキサレートボレートがサイクル耐久性向上の観点からは好ましい。

30

## 【 0 0 3 6 】

添加剤 B の他の例として、 $R^4$ ,  $R^5$  がいずれも炭素原子数 1 ~ 10 のパーフルオロアルキル基であり、かつ、カチオン ( $A^+$ ) が Li イオンであるものが挙げられる。そのような添加剤 B の例として、リチウムジ (パーフルオロメチル) オキサレートボレート、リチウムジ (パーフルオロエチル) オキサレートボレート、リチウムジ (パーフルオロプロピル) オキサレートボレート、リチウムジ (パーフルオロブチル) オキサレートボレート等が例示される。

40

## 【 0 0 3 7 】

添加剤 B の他の例として、 $R^4$ ,  $R^5$  のうち一方がハロゲン原子であり、他方が炭素原子数 1 ~ 10 のパーフルオロアルキル基であり、かつ、カチオン ( $A^+$ ) が Li イオンであるものが挙げられる。そのような添加剤 B の例として、リチウムフルオロ (パーフルオロメチル) オキサレートボレート、リチウムフルオロ (パーフルオロエチル) オキサレートボレート、リチウムフルオロ (パーフルオロプロピル) オキサレートボレート、リチウムフルオロ (パーフルオロブチル) オキサレートボレート等が挙げられる。

## 【 0 0 3 8 】

特に限定するものではないが、添加剤 B の濃度 (含有量)  $C_B$  は、0.0001 モル/L 以上とすることができる。サイクル耐久性向上の観点から、添加剤 B の濃度  $C_B$  を 0.0005 モル/L 以上とすることが好ましく、0.001 モル/L 以上とすることがより

50

好ましく、0.002モル/L以上とすることが特に好ましい。上記濃度 $C_B$ は、例えば0.003モル/L以上であってもよく、典型的には0.005モル/L以上であってもよい。非水電解液1L当たりの添加剤Bの濃度 $C_B$ の上限は特に限定されないが、抵抗上昇を抑制する等の観点からは、通常は、3モル/L以下とすることが適当であり、1モル/L以下とすることが好ましく、0.5モル/L以下とすることがより好ましい。好ましい一態様において、非水電解液1L当たりの添加物Bの濃度 $C_B$ を0.001~0.5モル/Lとすることができ、例えば0.025~0.1モル/Lとすることができる。

#### 【0039】

添加剤Aと添加剤Bとを併用することによる効果をより良く発揮させる観点から、添加剤Aのモル濃度 $C_A$ は、添加剤Bのモル濃度 $C_B$ よりも大きい(すなわち $C_A > C_B$ )。添加剤Bのモル濃度 $C_B$ に対する添加剤Aのモル濃度 $C_A$ の比( $C_A / C_B$ )は、概ね1以上にすることが適当であり、例えば2以上であってもよく、典型的には5以上であってもよい。また、低い抵抗を維持する等の観点から、上記モル濃度比 $C_A / C_B$ は、概ね30以下にすることが適当であり、好ましくは25以下であり、より好ましくは20以下であり、さらに好ましくは15以下であり、特に好ましくは10以下である。例えば、上記モル濃度比 $C_A / C_B$ が1~30(特に1~5)である非水電解液が、サイクル耐久性の向上と低抵抗とを両立するという観点から適当である。

#### 【0040】

ここで開示される非水電解液は、上記添加剤Aと上記添加剤Bとを特定の濃度比で含有する。このように非水電解液に添加剤Aと添加剤Bとを特定の濃度比で組み合わせるにより、フッ素化溶媒を含む非水電解液を用いて構築された電池のサイクル耐久性を効果的に向上させることができる。このような効果が得られる理由としては、特に限定的に解釈されるものではないが、例えば以下のように考えられる。すなわち、フッ素化溶媒は耐還元性が低いため、電子絶縁性が高く、かつ、劣化を抑制し得る緻密な被膜を形成することが求められる一方で、上記添加剤Bは、フッ素化溶媒に溶けにくく、負極表面上に十分な被膜が形成されにくい。また、上記添加剤A単独では、良好な被膜(電子絶縁性が高く、劣化を抑制し得る被膜)が形成されにくい。これに対して、上記添加剤Aと上記添加剤Bとを特定の濃度比で組み合わせ使用した電池は、初期充電等の際に上記添加剤Aと上記添加剤Bとが電解液成分(フッ素化溶媒、支持塩等)とともに分解し、それらの分解生成物からなる混合被膜、すなわち上記添加剤Aと上記添加剤Bとの混合被膜が電極(典型的には負極)表面を覆うことにより、電解液成分のさらなる分解を抑制し、電池の性能向上に寄与し得る。かかる混合被膜は、上記添加剤Aあるいは上記添加剤Bを単独で用いたときに形成される被膜に比べて、電子絶縁性が高く、かつ、より緻密であるため、電解液成分のさらなる分解を効果的に抑制し得る。そのため、該電池の耐久後における容量劣化や抵抗増加が効果的に改善されるものと考えられる。

#### 【0041】

なお、本発明者らの検討によれば、添加剤Aおよび添加剤Bをそれぞれ単独で使用するよりも、それらを特定の濃度比で組み合わせ使用する場合の方がより高い性能向上効果が発揮されることが後述する試験例により確認された。換言すると、添加剤Aと添加剤Bとを特定の濃度比で組み合わせ使用することにより、かかる組み合わせによる相乗効果として、サイクル耐久性を大きく向上させ得る非水電解液が提供され得る。

#### 【0042】

ここに開示される非水電解液は、添加剤Aおよび添加剤B以外の被膜形成剤(以下、第3の添加剤)を含有してもよい。そのような第3の添加剤の例として、ビニレンカーボネート(VC)、モノフルオロエチレンカーボネート(MFEC)、1,3-プロパンスルホン(PS)が挙げられる。上記第3の添加剤の量は、非水電解液に含まれる被膜形成剤の全質量のうち、例えば50質量%以下(例えば0質量%~50質量%)とすることが適当であり、好ましくは35質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。ここに開示される技術は、上記第3の添加剤を実質的に含まない態様で好ましく実施され得る。

10

20

30

40

50

## 【0043】

以上のように、ここに開示される非水電解液は、上記のように耐酸化性に優れ、なおかつ良好なサイクル耐久性を有するものであることから、種々の形態のリチウムイオン二次電池の構成要素として好ましく利用され得る。フッ素系溶媒を非水溶媒として使用し、かつ、ここで開示される添加剤Aおよび添加剤Bを使用すること以外は、従来と同様のプロセスを採用してリチウムイオン二次電池を構築することができる。特に限定することを意図したものではないが、本実施形態に係る非水電解液を備えた二次電池の概略構成として、図1に模式的に示すリチウムイオン二次電池を例として説明するが、本発明の適用対象を限定する意図ではない。

## 【0044】

図1に示すリチウムイオン二次電池100は、正極シート10と負極シート20とがセパレータシート40を介して扁平に巻回された形態の巻回電極体80が、図示しない非水電解液とともに扁平な箱型形状の電池ケース50内に収容された構成を有する。

## 【0045】

電池ケース50は、上端が開放された扁平な直方体形状（箱型）の電池ケース本体52と、その開口部を塞ぐ蓋体54とを備えている。電池ケース50の材質としては、比較的軽量の金属（例えば、アルミニウムやアルミニウム合金）を好ましく採用し得る。電池ケース50の上面（すなわち蓋体54）には、巻回電極体80の正極と電氣的に接続する外部接続用の正極端子70、および巻回電極体80の負極と電氣的に接続する負極端子72が設けられている。蓋体54にはまた、従来のリチウムイオン二次電池の電池ケースと同様に、電池ケース50の内部で発生したガスをケース50の外部に排出するための安全弁55が備えられている。

## 【0046】

電池ケース50の内部には、扁平形状の巻回電極体80が前述した非水電解液（図示せず）とともに収容されている。巻回電極体80は、長尺シート状の正極（正極シート）10と、長尺シート状の負極（負極シート）20とを備えている。

## 【0047】

## &lt; 正極 &gt;

正極シート10は、長尺状の正極集電体と、その少なくとも一方の表面（典型的には両面）に長手方向に沿って形成された正極活物質層14とを備えている。このような正極シート10は、例えば正極活物質層の形成成分を適当な溶媒（例えばN-メチル-2-ピロリドン）に分散させてなる組成物を正極集電体の表面に付与し、乾燥することによって作製し得る。上記正極活物質層の形成成分は、正極活物質と必要に応じて用いられる導電材やバインダ（結着剤）等を含み得る。また、正極集電体としては、導電性の良好な金属（例えばアルミニウム、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等）からなる導電性部材を好適に採用し得る。

## 【0048】

ここに開示されるリチウムイオン二次電池の正極は、SOC（State Of Charge）0%～100%の範囲における作動上限電位が金属リチウム基準で4.3V以上（好ましくは4.35V以上、より好ましくは4.6V、さらには4.7V以上）であることが好ましい。一般にSOC0%～100%の間で作動電位が最も高くなるのはSOC100%のときであるため、通常はSOC100%（すなわち満充電状態）における正極の作動電位を通じて、正極の作動上限電位を把握することができる。なお、ここに開示される技術は、典型的にはSOC0%～100%の範囲における正極の作動上限電位が金属リチウム基準で4.3V以上5.5V以下（例えば4.7V以上5.2V以下）のリチウムイオン二次電池に好ましく適用され得る。

## 【0049】

このような作動上限電位を示す正極は、SOCが0%～100%の範囲における作動電位の最高値が4.3V（対Li/Li<sup>+</sup>）以上の正極活物質を使用することによって好適に実現することができる。なかでも、SOC100%における作動電位が金属リチウム基

10

20

30

40

50

準で4.3Vを超え、好ましくは4.5V以上、より好ましくは4.6V以上、さらには4.9V以上の正極活物質の使用が好ましい。上記作動電位を有する正極活物質を用いることによって、より高いエネルギー密度が実現され得る。また、このような高電位の正極においても、前記フッ素化溶媒を非水電解液に用いることで、正極との副反応を好適に抑制し得る。

#### 【0050】

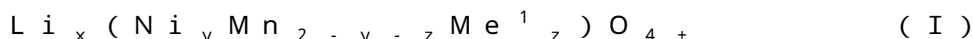
ここで、正極活物質の作動電位は、例えば以下のように測定することができる。すなわち、先ず、測定対象としての正極活物質を含む正極を作用極(WE)として、かかる作用極と、対極(CE)および参照極(RE)としての金属リチウムと、非水電解液とを用いて三極式セルを構築する。次に、このセルのSOCを、当該セルの理論容量に基づいて0~100%まで5%刻みで調整する。かかるSOCの調整は、例えば一般的な充放電装置やポテンショスタット等を用いて、WE-CE間で定電流充電することによって行うことができる。そして、各SOC状態に調整したセルを1時間放置した後、WE-RE間の電位を測定し、当該電位をそのSOC状態における正極活物質の作動電位(対Li/Li<sup>+</sup>)とする。

10

#### 【0051】

このような高電位を好適に実現し得る正極活物質の一例としては、スピネル構造のリチウムマンガ複合酸化物が挙げられる。なかでも好ましい一態様として、LiとNiとMnとを構成金属元素とするスピネル構造のリチウムニッケルマンガ複合酸化物が挙げられる。より具体的には、以下の一般式(I)：

20



で表されるスピネル構造のリチウムニッケルマンガ複合酸化物が例示される。ここで、Me<sup>1</sup>は、Ni、Mn以外の任意の遷移金属元素または典型金属元素(例えば、Fe、Ti、Co、Cu、Cr、ZnおよびAlから選択される1種または2種以上)であり得る。あるいは、半金属元素(例えば、B、SiおよびGeから選択される1種または2種以上)や非金属元素であってもよい。また、xは0.8 < x < 1.2であり；yは0 < y < 1.0であり；zは0 < z < 1.0であり；y + z < 2(典型的にはy + z = 1)であり；は-0.2

30

0.2で電荷中性条件を満たすように定まる値である。好ましい一態様では、yは0.2 < y < 1.0(より好ましくは0.4 < y < 0.6、例えば0.45 < y < 0.55)であり；zは0 < z < 1.0(例えば0 < z < 0.3)である。上記一般式で表されるリチウムニッケルマンガ複合酸化物の具体例としては、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>などが挙げられる。かかるスピネル構造のリチウムニッケルマンガ複合酸化物は電池の高エネルギー密度化に寄与し得る。なお、化合物(酸化物)がスピネル構造を有しているか否かについては、例えばX線構造解析(好ましくは単結晶X線構造解析)によって判別することができる。具体的には、CuK $\alpha$ 線を使用したX線回折測定によって判別することができる。

30

#### 【0052】

ここで開示される正極活物質の他の例として、一般式LiMe<sup>2</sup>O<sub>2</sub>で表される、典型的には層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。ここで、Me<sup>2</sup>は、Ni、Co、Mnなどの遷移金属元素の少なくとも1種を含み、他の金属元素または非金属元素をさらに含み得る。かかる層状構造リチウム遷移金属複合酸化物は電池の高容量化に寄与し得る。

40

#### 【0053】

ここで開示される正極活物質の他の例として、一般式：LiMe<sup>3</sup>PO<sub>4</sub>；で表されるオリビン型構造のリチウム遷移金属化合物(リン酸塩)が挙げられる。ここで、Me<sup>3</sup>は、Mn、Fe、Co等の遷移金属元素の少なくとも1種を含み、他の金属元素または非金属元素をさらに含み得る。具体例としては、LiMnPO<sub>4</sub>、LiFePO<sub>4</sub>、LiCoPO<sub>4</sub>等が挙げられる。

#### 【0054】

ここで開示される正極活物質の他の例として、LiMe<sup>2</sup>O<sub>2</sub>とLi<sub>2</sub>Me<sup>4</sup>O<sub>3</sub>との

50

固溶体が挙げられる。ここで、 $\text{LiMe}^2\text{O}_2$  は上記記載の一般式で表される組成を表す。また、 $\text{Li}_2\text{Me}^4\text{O}_3$  の  $\text{Me}^4$  は、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$  等の遷移金属元素の少なくとも1種を含み、他の金属元素または非金属元素をさらに含み得る。具体例としては、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  等が挙げられる。上記固溶体の具体例としては、 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$  で表される固溶体が挙げられる。

#### 【0055】

上述した正極活物質は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。なかでも、正極活物質は、上記一般式(I)で表わされるスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を、使用する全正極活物質のうち50質量%以上(典型的には50~100質量%、例えば70~100質量%、好ましくは80~100質量%)の割合で含有することが好ましく、実質的にスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物のみからなる正極活物質がより好ましい。

10

#### 【0056】

ここに開示される技術において、正極活物質は平均粒径 $1\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ (典型的には $2\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ )の粒子状であることが好ましい。なお、本明細書において「平均粒径」とは、特に限定しない限り、レーザー回折・光散乱法に基づく体積基準の粒度分布において、粒径が小さい微粒子側からの累積頻度50体積%に相当する粒径( $D_{50}$ 、メジアン径ともいう。)をいう。

#### 【0057】

<その他の正極活物質層構成成分>

20

正極活物質層は、正極活物質の他に、必要に応じて導電材、バインダ(結着材)などの添加材を含有し得る。導電材としては、カーボン粉末やカーボンファイバーなどの導電性粉末材料が好ましく用いられる。カーボン粉末としては、種々のカーボンブラック(CB)、例えばアセチレンブラック(AB)が好ましい。

#### 【0058】

バインダとしては、各種のポリマー材料が挙げられる。例えば、水系の組成物(分散媒が水または水を主成分とする混合溶媒である組成物)を用いて正極活物質層を形成する場合には、水溶性または水分散性のポリマー材料を用いることができる。水溶性または水分散性のポリマー材料としては、カルボキシメチルセルロース(CMC)などのセルロース系ポリマー;ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などのフッ素系樹脂;スチレンブタジエンゴム(SBR)などのゴム類;が例示される。あるいは、溶剤系の組成物(分散媒が主として有機溶媒である組成物)を用いて正極活物質層を形成する場合には、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)などのハロゲン化ビニル樹脂;ポリエチレンオキサイド(PEO)などのポリアルキレンオキサイド;などのポリマー材料を用いることができる。このようなバインダは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。なお、上記で例示したポリマー材料は、バインダとして用いられる他に増粘材、分散材その他の添加材として使用されることもあり得る。

30

#### 【0059】

正極活物質層全体に占める正極活物質の割合は凡そ50質量%以上(典型的には50質量%~95質量%)とすることが適当であり、通常は70質量%~97質量%(例えば75質量%~95質量%)であることが好ましい。また、導電材を使用する場合、正極活物質層全体に占める導電材の割合は、凡そ2質量%~20質量%とすることができ、通常は凡そ2質量%~15質量%とすることが好ましい。また、バインダを使用する場合、正極活物質層全体に占めるバインダの割合は、凡そ0.5質量%~10質量%とすることができ、通常は凡そ1質量%~5質量%とすることが好ましい。

40

#### 【0060】

<負極>

負極シート20は、長尺状の負極集電体と、その少なくとも一方の表面(典型的には両面)に長手方向に沿って形成された負極活物質層24とを備えている。このような負極シート20は、例えば、負極活物質層の形成成分を適当な溶媒(例えば水)に分散させてな

50

る組成物を負極集電体の表面に付与し、乾燥することによって作製し得る。上記負極活物質層の形成成分は、負極活物質と必要に応じて用いられるバインダ等を含み得る。また、負極集電体としては、導電性の良好な金属（例えば、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等）からなる導電性材料を好適に採用し得る。

#### 【0061】

負極活物質としては、従来からリチウムイオン二次電池に用いられる物質の一種または二種以上を特に限定なく使用することができる。負極活物質の一例としては、例えば炭素材料が挙げられる。炭素材料の代表例としては、グラファイトカーボン（黒鉛）、アモルファスカーボン等が挙げられる。少なくとも一部にグラファイト構造（層状構造）を含む粒子状の炭素材料（カーボン粒子）が好ましく用いられる。なかでも天然黒鉛を主成分とする炭素材料の使用が好ましい。上記天然黒鉛は鱗片状の黒鉛を球形化したものであり得る。また、黒鉛の表面にアモルファスカーボンがコートされた炭素質粉末を用いてもよい。その他、負極活物質として、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化バナジウム、リチウムチタン複合酸化物（Lithium Titanium Composite Oxide：LTO）などの金属酸化物材料、窒化リチウム、リチウムコバルト複合窒化物、リチウムニッケル複合窒化物などの金属窒化物材料、ケイ素材料、スズ材料等の単体、合金、化合物、上記材料を併用した複合材料を用いることも可能である。なかでも、還元電位（対Li/Li<sup>+</sup>）が凡そ0.5V以下（例えば0.2V以下、典型的には0.1V以下）の負極活物質を用いることが好ましい。上記還元電位を有する負極活物質を用いることによって、より高いエネルギー密度が実現され得る。そのような低電位となり得る材料としては、天然黒鉛系の炭素材料が挙げられる。ここに開示される技術において、負極活物質は平均粒径10μm～30μm（典型的には15μm～25μm）であることが好ましい。

#### 【0062】

<その他の負極活物質層構成成分>

負極活物質層は、負極活物質の他に、必要に応じてバインダ（結着材）、増粘剤などの添加材を含有し得る。負極活物質層に用いられるバインダおよび増粘剤としては、正極活物質層について説明したバインダと同様のものを用いることができる。

#### 【0063】

負極活物質層全体に占める負極活物質の割合は凡そ50質量%を超え、凡そ80～99.5質量%（例えば90～99質量%）であることが好ましい。また、負極活物質層全体に占めるバインダの割合は、凡そ0.5～5質量%（例えば1～2質量%）であることが好ましい。また、負極活物質層全体に占める増粘剤の割合は、凡そ0.5～5質量%（例えば1～2質量%）であることが好ましい。

#### 【0064】

正極活物質層14と負極活物質層24との間には、両者の直接接触を防ぐ絶縁層として2枚の長尺シート状のセパレータ（セパレータシート）40が配置されている。セパレータシート40としては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエステル、セルロース、ポリアミド等の樹脂からなる多孔質シート、不織布等を用いることができる。

#### 【0065】

巻回電極体80は、例えば、正極シート10、セパレータシート40、負極シート20、セパレータシート40の順に重ね合わせた積層体を長手方向に巻回し、得られた巻回体を側面方向から押圧して拉げさせることによって扁平形状に成形することで作製し得る。

#### 【0066】

巻回電極体80の巻回軸方向の一の端部から他の一の端部に向かう方向として規定される幅方向において、その中央部分には、正極集電体の表面に形成された正極活物質層14と負極集電体の表面に形成された負極活物質層24とが重なり合って密に積層された巻回コア部分が形成されている。また、巻回電極体80の巻回軸方向の両端部では、正極シート10の正極活物質層非形成部および負極シート20の負極活物質層非形成部が、それぞれ巻回コア部分から外方にはみ出ている。そして、正極側はみ出し部分には正極集電板が

10

20

30

40

50

、負極側はみ出し部分には負極集電板が、それぞれ付設され、正極端子 7 0 および負極端子 7 2 とそれぞれ電氣的に接続されている。

【 0 0 6 7 】

< リチウムイオン二次電池の製造方法 >

かかる構成のリチウムイオン二次電池 1 0 0 は、電池組立体構築工程と初期充電工程とを経て製造され得る。

【 0 0 6 8 】

< 電池組立体構築工程 >

電池組立体構築工程では、正極シート 1 0 および負極シート 2 0 を備えた捲回電極体 8 0 を非水電解液とともに電池ケース内に収容し、電池組立体を構築する。ここで、電池組立体とは、電池の製造工程において、初期充電工程を行う前の形態にまで組み立てられた電池をいう。電池組立体は、例えば、電池ケース 5 0 の開口部から捲回電極体 8 0 をその内部に収容し、該ケース 5 0 の開口部に蓋体 5 4 を取り付けた後、蓋体 5 4 に設けられた図示しない注入孔から非水電解質を注入し、次いでかかる注入孔を溶接等により封止することによって構築することができる。この実施形態では、電池組立体に収容される非水電解液は、非水溶媒として前記フッ素化溶媒を含んでいる。また、上記非水電解液は、前記一般式 ( I ) で表される添加剤 A と前記一般式 ( I I ) で表される添加剤 B とを含んでいる。

10

【 0 0 6 9 】

< 初期充電工程 >

初期充電工程では、上記電池組立体に対して初期充電を行う。典型的には、該電池組立体の正極 ( 正極端子 ) と負極 ( 負極端子 ) の間に外部電源を接続し、所定の電圧範囲まで充電 ( 典型的には定電流充電 ) を行う。これによって、負極表面に前記化合物 C および前記化合物 D 由来の成分を含んだ良質な被膜が形成される。

20

【 0 0 7 0 】

初期充電の電圧は、例えば前記添加剤 A および前記添加剤 B が電氣的に分解されるよう設定するとよい。一例として、負極活物質が炭素材料である場合、正負極端子間の電圧が概ね 3 V 以上 ( 典型的には 3 . 5 V 以上、例えば 4 . 7 V 以上 )、例えば 4 V ~ 5 V となるまで充電するとよい。かかる充電は、充電開始から電池電圧が所定の値に達するまで定電流充電する方式 ( C C 充電 ) で行ってもよく、上記所定の電圧に達した後に定電圧充電する方式 ( C C - C V 充電 ) で行ってもよい。また、定電流充電時の充電レートは、通常 1 C 以下、好ましくは 0 . 1 C ~ 0 . 2 C とするとよい。本発明者の知見によれば、1 C 以下の低レートで充電すると、前記添加剤 A および前記添加剤 B が比較的穏やかに分解される。そして、前記添加剤 A および前記添加剤 B の成分を含んだ被膜が、好適な緻密性で ( 例えば低抵抗且つ非水電解液との反応性を十分に抑制可能となるよう ) 負極の表面に形成される。したがって、本構成の効果をより高いレベルで発揮することができる。なお、充電は 1 回でもよく、例えば放電を挟んで 2 回以上繰り返し行うこともできる。

30

【 0 0 7 1 】

このようにして、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池 1 0 0 が製造され得る。

【 0 0 7 2 】

ここに開示されるリチウムイオン二次電池は各種用途に利用可能であるが、サイクル耐久性に優れることを特徴とする。したがって、このような特徴を活かして、高性能 ( 例えば長寿命 ) が要求される用途で好ましく用いることができる。かかる用途としては、例えば、プラグインハイブリッド自動車、ハイブリッド自動車、電気自動車等の車両に搭載される駆動用電源が挙げられる。なお、かかる二次電池は、典型的には複数個を直列および / または並列に接続してなる組電池の形態で使用され得る。

40

【 0 0 7 3 】

以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかる実施例に限定することを意図したものではない。

【 0 0 7 4 】

50



## 非水電解液

## &lt; 例 1 &gt;

フッ素化溶媒としてのトリフルオロプロピレンカーボネート (TFPC) とメチルトリフルオロエチルカーボネート (MTFEC) との混合溶媒 (体積比 30 : 70) 中に  $\text{LiPF}_6$  を 1 モル / L の濃度で含む溶液を基準電解液 NA とし、これを例 1 の電解液サンプルとした。

【 0 0 7 5 】

## &lt; 例 2 &gt;

基準電解液 NA に、添加剤 A としての 3-フルオロプロピレンカーボネート (FPC : 前記一般式 (I) において、 $R_1, R_2, R_3 = H, R_4 = CFH_2$  に相当する化合物) を濃度  $C_A$  が 0.5 モル / L となるように添加し、これを例 2 の電解液サンプルとした。

【 0 0 7 6 】

## &lt; 例 3 &gt;

基準電解液 NA に、添加剤 B としてのリチウムジフルオロオキサレートボレート (LiDFOB : 前記一般式 (II) において、 $R_5, R_6 = F, A = Li$  に相当する化合物) を濃度  $C_B$  が 0.05 モル / L となるように添加し、これを例 3 の電解液サンプルとした。

【 0 0 7 7 】

## &lt; 例 4 ~ 例 1 4 &gt;

基準電解液 NA に、添加剤 A としての FPC と添加剤 B としての LiDFOB とを所定の濃度  $C_A, C_B$  となるように添加し、これを例 4 ~ 例 1 4 の電解液サンプルとした。

【 0 0 7 8 】

各例に係る電解液サンプルについて、使用した添加剤 A の種類および濃度  $C_A$ 、添加剤 B の種類および濃度  $C_B$ 、濃度比  $C_A / C_B$  を表 1 に纏めて示す。

【 0 0 7 9 】

【 表 1 】

表1

	添加剤A		添加剤B		濃度比 $C_A / C_B$	容量維持率 (%)	抵抗 ( $\Omega$ )
	種類	濃度 $C_A$ (モル/L)	種類	濃度 $C_B$ (モル/L)			
例1	-	-	-	-	-	68	1.4
例2	FPC	0.5	-	-	-	63	1.6
例3	-	-	LiDFOB	0.05	-	77	1.3
例4	FPC	0.025	LiDFOB	0.05	0.5	76	1.3
例5	FPC	0.5	LiDFOB	0.01	50	70	1.6
例6	FPC	3	LiDFOB	0.1	30	88	2
例7	FPC	0.05	LiDFOB	0.05	1	91	1.3
例8	FPC	0.1	LiDFOB	0.05	2	91	1.3
例9	FPC	0.025	LiDFOB	0.025	1	87	1.4
例10	FPC	0.5	LiDFOB	0.025	20	88	1.5
例11	FPC	0.5	LiDFOB	0.05	10	90	1.4
例12	FPC	0.5	LiDFOB	0.1	5	89	1.4
例13	FPC	1	LiDFOB	0.1	10	89	1.5
例14	FPC	2.5	LiDFOB	0.1	25	90	1.7

【 0 0 8 0 】

## リチウムイオン二次電池の作製

例 1 ~ 例 1 4 で作製した各電解液を用いて、以下のようにして評価用のリチウムイオン二次電池を作製した。

このリチウムイオン二次電池用の正極は、次のようにして作製した。すなわち、正極活物質としてのスピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物 ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ) と、導電材としてのアセチレンブラック (AB) と、結着材としての PVdF とを、それらの材料の質量比が 87 : 10 : 3 となるように NMP 中で混合して正極活物

10

20

30

40

50

質層形成用組成物を調製した。この組成物をアルミニウム箔（正極集電体）の片面に塗布し乾燥した後、正極活物質層の密度が  $2.3 \text{ g/cm}^3$  となるようにロールプレスすることにより、正極集電体上に正極活物質層が形成された正極シートを得た。

#### 【0081】

上記リチウムイオン二次電池用の負極は、次のようにして作製した。すなわち、負極活物質としての天然黒鉛（平均粒子径  $10 \mu\text{m}$ 、表面積  $D50 = 4.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ）と、結着材としての SBR と、増粘材としての CMC とを、それらの材料の質量比が  $98:1:1$  となるように水中で混合して負極活物質層形成用組成物を調製した。この組成物を銅箔（負極集電体）の片面に塗布し乾燥した後、ロールプレスすることにより、負極集電体上に負極活物質層が形成された負極シートを得た。なお、正極活物質層形成用組成物および負極活物質層形成用組成物の塗布量は、正極活物質と負極活物質との重量比が  $2:1$  となるように調整した。

10

#### 【0082】

セパレータとしては、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンの三層構造の微多孔質フィルム（PP/PE/PPフィルム）の基材からなるセパレータを用意した。

#### 【0083】

上記で用意した正極、負極およびセパレータを用いて、ラミネートセルを構築した。すなわち、セパレータを間に介して、上記で作製した正極と負極とを、両電極の互いの活物質層が対向するように積層して電極体を作製した。次いで、この電極体を各例の電解液サンプルとともにラミネート製の袋状電池容器に収容し、電池組立体を構築した。

20

#### 【0084】

上記電池組立体に対し、 $25$  の温度下において、 $C/3$  の定電流にて  $4.9 \text{ V}$  に到達するまで充電した後、 $10$  分間休止し、次いで、 $C/3$  の定電流にて  $3.5 \text{ V}$  まで放電した後、 $10$  分間休止する操作を  $3$  回繰り返すことで、コンディショニング処理を行った。このようにして、例  $1 \sim 14$  に係る評価用セル（ラミネートセル）を構築した。

#### 【0085】

##### 定格容量の測定

各評価用セルに対し、 $25$  の温度下において、 $C/3$  の定電流にて  $4.9 \text{ V}$  に到達するまで充電し、次いで同電圧で  $2.5$  時間充電した。 $10$  分休止後、 $C/3$  のレートで  $3 \text{ V}$  となるまで放電させ、次いで同電圧で  $2$  時間放電させ、この放電時に測定された放電容量を初期容量（定格容量）とした。

30

#### 【0086】

##### 初期抵抗の測定

SOc  $60\%$ （定格容量の凡そ  $60\%$  の充電状態）に調整した各例の評価用セルに対し、 $1C$ 、 $3C$ 、 $5C$ 、 $10C$  の各レートで  $10$  秒間の放電を行い、その間の電圧降下を測定した。測定された電圧降下量を放電時の電流値で除して内部抵抗を算出し、初期抵抗とした。結果を表  $1$  の「抵抗」欄に示す。

#### 【0087】

##### サイクル耐久試験

各例の評価用セルのそれぞれに対し、約  $60$  の恒温槽中において、 $2C$  の定電流で  $4.9 \text{ V}$  に到達するまで充電した後、 $2C$  の定電流で  $3.5 \text{ V}$  に到達するまで放電を行う充放電サイクルを  $200$  回連続して繰り返すサイクル耐久試験を行った。

40

そして、上記サイクル耐久試験前における初期容量と、サイクル耐久試験後における電池容量とから容量維持率を算出した。ここで、サイクル耐久試験後における電池容量は、前述した初期容量と同じ手順で測定した。また、上記容量維持率は、「サイクル耐久試験後の電池容量 / サイクル耐久試験前の初期容量」 $\times 100$  により求めた。結果を表  $1$  の「容量維持率」欄に示す。

#### 【0088】

表  $1$  に示されるように、FPCのみを添加した非水電解液を用いた例  $2$  の評価用セルは、添加剤なしの非水電解液を用いた例  $1$  に比べて、耐久試験後における容量維持率が反っ

50

て低下した。また、LiDFOBのみを添加した非水電解液を用いた例3の評価用セルは、例1に比べて容量維持率が若干改善したものの、その値は80%を下回った。また、FPCとLiDFOBとを併用し、かつ濃度比 $C_A / C_B$ を0.05、50とした例4、5の評価用セルは、例1に比べて容量維持率が若干改善したものの、その値は80%を下回った。これに対して、FPCとLiDFOBとを併用し、かつ濃度比 $C_A / C_B$ を1~30とした例6~14の評価用セルは、耐久試験後において88%以上の容量維持率を達成でき、耐久性が良好であった。このことから、前記添加剤Aと前記添加剤Bとを併用し、かつ濃度比 $C_A / C_B$ を1~30とすることにより、高い耐久性向上効果を実現され得ることが確認された。なお、FPCとLiDFOBとを併用し、かつ濃度比 $C_A / C_B$ を1~25とした例5~14の評価用セルは、FPCとLiDFOBとを併用し、かつ濃度比 $C_A / C_B$ を30とした例6に比べて、より低い抵抗を達成できた。低抵抗を維持する観点からは、濃度比 $C_A / C_B$ は25以下にすることが好ましい。

10

【0089】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。ここに開示される発明には上述の具体例を様々に変形、変更したものが含まれ得る。

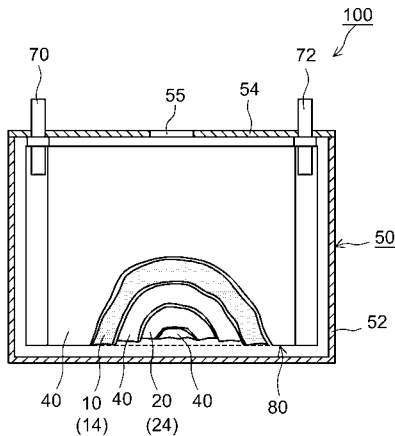
【符号の説明】

【0090】

- 10 正極シート
- 14 正極活物質層
- 20 負極シート
- 24 負極活物質層
- 40 セパレータシート
- 50 電池ケース
- 100 リチウムイオン二次電池

20

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 河合 利幸

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 浅野 洋人

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 山崎 穰輝

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

(72)発明者 木下 信一

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ07 AK01 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL08

AL11 AM01 AM02 AM03 AM06 AM07 BJ02 BJ14 CJ16 HJ02

HJ10